

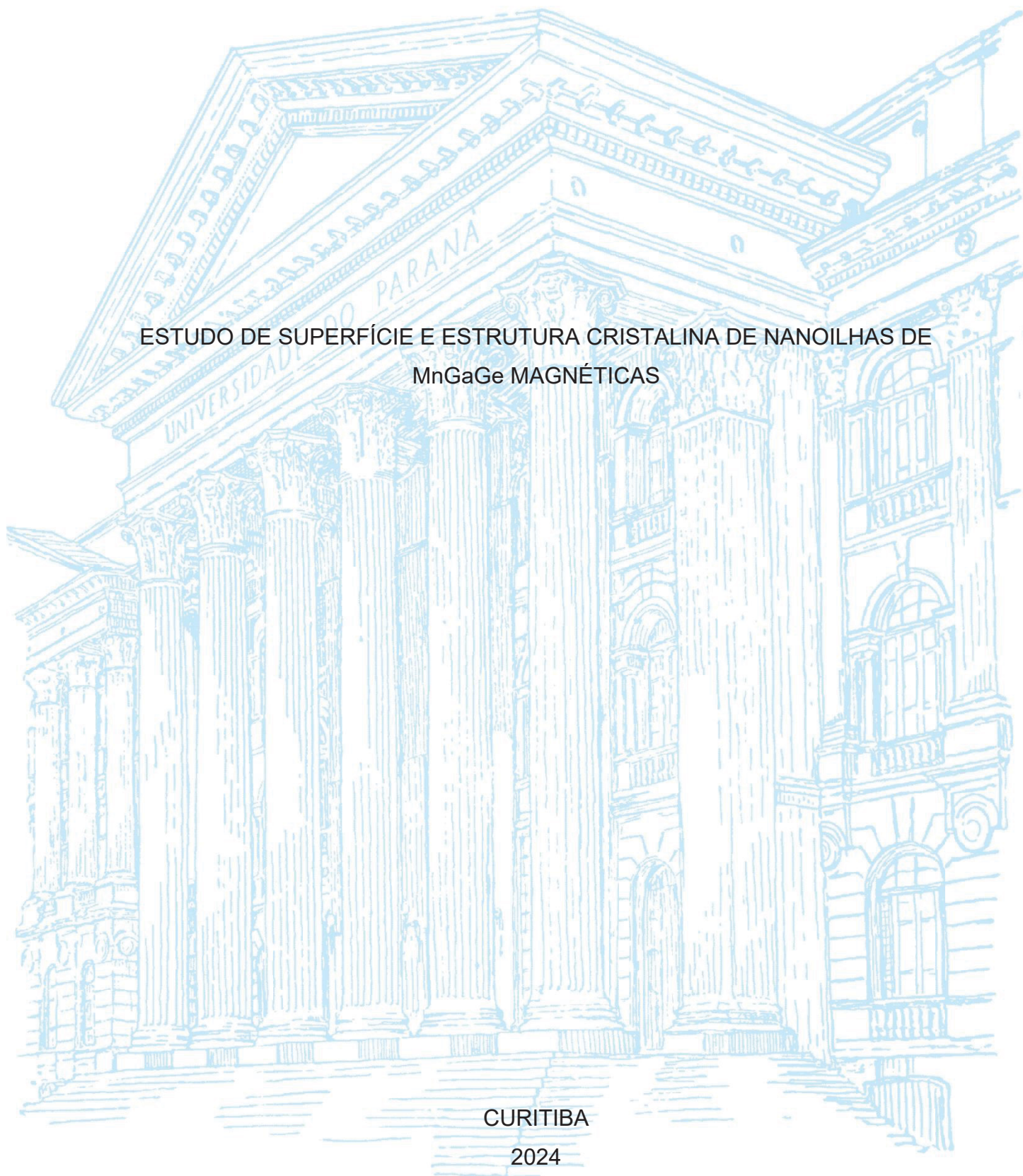
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAVEL DE MORAES TELLES ARAUJO

ESTUDO DE SUPERFÍCIE E ESTRUTURA CRISTALINA DE NANOILHAS DE
MnGaGe MAGNÉTICAS

CURITIBA

2024



RAVEL DE MORAES TELLES ARAUJO

ESTUDO DE SUPERFÍCIE E ESTRUTURA CRISTALINA DE NANOILHAS DE
MnGaGe MAGNÉTICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, no
Setor de Tecnologia, na Universidade Federal do
Paraná como requisito parcial à obtenção de título
de Doutor em Engenharia e Ciência dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.
Coorientador: Dr. Itamar Tomio Neckel

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Araujo, Ravel de Moraes Telles

Estudo de superfície e estrutura cristalina de nanoilhas de MnGaGe magnéticas / Ravel de Moraes Telles Araujo. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Dante Homero Mosca Junior

Coorientador: Itamar Tomio Neckel

1. Superfícies (Física). 2. Compostos intermetálicos. 3. Nucleação. 4. Microscopia. 5. Raman, Espectroscopia de. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III. Mosca Junior, Dante Homero. IV. Neckel, Itamar Tomio. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAVEL DE MORAES TELLES ARAUJO** intitulada: **Estudo de superfície e estrutura cristalina de nanoilhas de MnGaGe magnéticas**, sob orientação do Prof. Dr. DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada 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, 28 de Junho de 2024.

Assinatura Eletrônica

05/07/2024 14:15:13.0

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

10/07/2024 10:24:13.0

MAXIMILIANO DELANY MARTINS

Avaliador Externo (CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA
TECNOLOGIA NUCLEAR)

Assinatura Eletrônica

02/07/2024 20:44:24.0

FABIANO YOKAICHIYA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/07/2024 16:23:34.0

EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

10/07/2024 17:30:05.0

RICARDO DONIZETH DOS REIS

Avaliador Externo (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA
E MATERIAIS)

Assinatura Eletrônica

12/07/2024 14:02:58.0

ITAMAR TOMIO NECKEL

Coorientador(a) (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E
MATERIAIS)

Dedico esta tese ao meu Pai, pelo seu amor e apoio incondicionais, ainda que nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Até o presente momento da minha vida, este foi o trabalho que mais me demandou fé e determinação para que pudesse ser completado. Agradeço a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho. Em especial:

À Deus e seus anjos da guarda que, nos permitem vivenciar momentos únicos para que sempre possamos aprender e crescer em busca da felicidade verdadeira;

À minha mãe Tânia Regina, pelo seu amor incondicional e dedicação imensa a família, mesmo quando suportando os momentos mais incompreensíveis;

Ao meu pai Antonio Carlos que, sempre me incentivou a ir atrás dos meus sonhos, me apoiando em todas as situações;

À minha amada esposa Priscilla, por todo suporte, paciência, cuidado, companheirismo e carinho que entrega a mim diariamente, amor da minha vida;

Aos meus amigos-irmãos de batalha Leonardo e Barros, por contribuírem diariamente para o meu crescimento pessoal. Em todas as horas são o braço forte, mão amiga de que necessito;

Aos meus amigos de longa data, Marcelo, Vinicius, Carlos, Sergio, Eduardo, Rodrigo, Camila, Daiana que sempre estiveram ao meu lado na caminhada da vida;

Aos familiares por acreditarem em mim e me apoiarem com palavras e gestos de incentivo e orgulho pela obtenção deste título;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dante que topou executarmos este trabalho de doutorado, a despeito de todas as dificuldades impostas no meio do percurso. A sua experiência, resiliência e paciência foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Tenho muito orgulho e respeito por ter sido seu orientado neste período;

Ao meu co-orientador, Dr. Itamar que incansavelmente buscou por soluções importantíssimas para a continuidade deste trabalho. Sempre muito acolhedor, seja em sua casa ou no CNPEM. Serei eternamente grato pela essencial ajuda neste trabalho de doutorado;

Aos professores e estudantes do grupo LSI/LANSEN que sempre foram muito solícitos. Em especial o Prof. Dr. José Varalda, pela colaboração com os dados de DFT;

Aos laboratórios LORXI e CME por possibilitarem a obtenção dos dados experimentais deste trabalho. Em especial ao Prof. Dr. Guinther Kellermann e o Dr. Daniel Costa por colaborarem com os dados das medidas estruturais;

Aos pesquisadores e técnicos do CNPEM, especificamente dos laboratórios pertencentes ao LNLS e LNNano por nos ajudarem a obter dados importantíssimos para esta tese. Em especial ao Dr. Carlos Pérez por me incluir como pesquisador colaborador do grupo Carnaúba e por permitir realizar medidas de instrumentação na linha de luz Carnaúba. Aos pesquisadores Dr. Carlos Costa e Dr. Francisco, por colaborarem com tratamento/análise de dados para esta tese. A pesquisadora Dra. Ingrid e a técnica Dra. Cilene do grupo LAM pelas medidas realizadas no PFIB. E ao pesquisador Dr. Angelo pela importantíssima contribuição na obtenção de amostras;

Aos professores e pesquisadores Profa. Dra. Camilla de Oliveira, Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya, Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, Dr. Ricardo Reis, Dr. Maximiliano Martins, Prof. Dr. César Dartora, Prof. Dra. Lucimara Roman, Prof. Dr. Kleber Pirota, Dr. Julio Cezar, pelas valiosas contribuições nos exames de qualificação e final desta tese;

Ao CNPq, CAPES e INCT-SpinNanoMag pelas bolsas e auxílios durante graduação, mestrado e doutorado, fundamentais para o meu desenvolvimento acadêmico;

Aos professores do Departamento de Física e do PIPE da UFPR pela formação acadêmica.

RESUMO

O composto intermetálico ternário MnGaGe foi usado na década de 70 em memórias magneto-ópticas de alta densidade. Atualmente, suas propriedades físicas tais como alta temperatura de Curie, alta polarização de spin no nível de Fermi e alta anisotropia magnetocristalina despertam interesse para uso em nanodispositivos spintrônicos. No presente trabalho é apresentado um estudo abrangente de revestimento de nanoilhas de MnGaGe crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre a superfície orientada (001) de substratos comerciais de GaAs. O crescimento foi otimizado usando feixes atômicos de gálio (Ga), germânio (Ge) e manganês (Mn) através da superposição sucessiva de camadas de Ga/Ge e Mn com tempos de 1 minuto para cada camada por cerca de 40 minutos no total, enquanto a amostra é mantida à temperatura de 220 °C e em ambiente de ultra-alto vácuo de 9×10^{-8} mBar. Procedimentos de recozimento da amostra a 500 °C foram realizados. Temos indicações que transformações de fase peritéticas lentas governam o crescimento das ilhas nanométricas. Análise de mapeamento topográfico de superfície pela técnica de microscopia de força atômica, indicam que a altura e a área das nanoilhas crescem de forma covariante, seguindo uma estatística do tipo log-normal bidimensional, condizente com algoritmos estatísticos de reconstrução da função densidade de probabilidade bidimensional que revelam as medianas de área e de altura com valores de 0,0597 μm^2 e 28,04 nm, respectivamente. A microscopia de força magnética revela nanoilhas com três tipos de contrastes de domínios magnéticos associados ao crescimento adotando orientações cristalográficas preferenciais nas direções [001] e [110] com parâmetros de rede $a = 3,9357 \text{ \AA}$ e $c = 5,9045 \text{ \AA}$, segundo análise de difração de raios X. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta foi utilizada para obter a função trabalho do MnGaGe no valor de 4,11 eV. Análises da varredura por microscopia de força por sonda Kelvin auxiliaram para realçar os contrastes das nanoilhas em relação ao substrato. Relativo ao potencial eletrostático medido, as bordas das nanoilhas possuem uma diferença na intensidade de aproximadamente 25% menor do que seus centros. Paralelamente, o mapeamento de nanodifração identificou possíveis variações dos parâmetros de rede nesta direção radial das nanoilhas, o que altera os limites da estrutura eletrônica relativo ao nível de Fermi do material. Mapeamentos microquímicos da superfície por espectroscopia de raios X por dispersão em energia e fluorescência de raios X identificam que a presença dos átomos de Mn nas nanoilhas, enquanto uma metodologia permitiu também diferenciar o Ga das nanoilhas relativo ao substrato. Análises superficiais de sondagem local indicam a formação do composto com proporções estequiométricas próximas a 1:1:1 para diferentes nanoilhas. Simulações *ab initio* em conjunto com mapeamento e medidas de espectroscopia Raman obtidas no intervalo de temperaturas entre 20 e 200 °C, revelaram um possível modo vibracional do MnGaGe por volta de 270,4 cm^{-1} , ainda não descrito na literatura. Globalmente, os resultados deste trabalho demonstram que o sistema MnGaGe/GaAs (001) apresenta um grande potencial para aplicações no desenvolvimento de nanodispositivos spintrônicos.

Palavras-chaves: Nucleação e crescimento. Composto MnGaGe. Nanodifração de raios X. Microscopias de força magnética e por sonda Kelvin. Espectroscopia Raman. Física de superfície.

ABSTRACT

The ternary intermetallic compound MnGaGe was used in the 1970s in high-density magneto-optical memories. Currently, its physical properties such as high Curie temperature, high spin polarization at the Fermi level and high magnetocrystalline anisotropy arouse interest for use in spintronic nanodevices. In the present work, a comprehensive study of the coating of MnGaGe nanoislands grown by the molecular beam epitaxy technique on the (001) oriented surface of commercial GaAs substrates is presented. Growth was optimized using atomic beams of gallium (Ga), germanium (Ge) and manganese (Mn) through successive superposition of layers of Ga/Ge and Mn with times of 1 minute for each layer for about 40 minutes in total, while the sample is maintained at a temperature of 220 °C and in an ultra-high vacuum environment of 9×10^{-8} mBar. Sample annealing procedures at 500 °C were performed. We have indications that slow peritectic phase transformations govern the growth of nanosized islands. Analysis of surface topographic mapping using the atomic force microscopy technique indicates that the height and area of the nanoislands grow covariable, following a two-dimensional log-normal type of statistics, consistent with statistical algorithms for reconstructing the two-dimensional probability density function which reveals the area and height medians with values of 0.0597 μm^2 and 28.04 nm, respectively. Magnetic force microscopy reveals nanoislands with three types of magnetic domain contrasts associated with growth adopting preferential crystallographic orientations in the [001] and [110] directions with lattice parameters $a = 3.9357 \text{ \AA}$ and $c = 5.9045 \text{ \AA}$, according to analysis X-ray diffraction. Ultraviolet photoelectron spectroscopy was used to obtain the work function of MnGaGe at a value of 4.11 eV. Scanned area analysis using Kelvin probe force microscopy helped to highlight the contrasts of the nanoislands in relation to the substrate. Relative to the measured electrostatic potential, the edges of the nanoislands have an intensity difference of approximately 25% smaller than their centers. In parallel, nanodiffraction mapping identified possible variations in the lattice parameters in this radial direction of the nanoislands, which alters the limits of the electronic structure relative to the Fermi level of the material. Microchemical mapping of the surface using energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray fluorescence identified the presence of Mn atoms in the nanoislands, while a methodology also allowed differentiating the Ga of the nanoislands relative to the substrate. Local probing surface analyses indicate the formation of the compound with stoichiometric proportions close to 1:1:1 for different nanoislands. *Ab initio* simulations in conjunction with Raman mapping and spectroscopy measurements obtained in the temperature range between 20 and 200 °C, revealed a possible vibrational mode of MnGaGe around 270.4 cm^{-1} , not yet described in the literature. Overall, the results of this work demonstrate that the MnGaGe/GaAs (001) system has great potential for applications in the development of spintronic nanodevices.

Keywords: Nucleation and growth. MnGaGe compound. X-ray nanoprobe. Magnetic and Kelvin probe microscopies. Raman spectroscopy. Surface physics.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – MATERIAIS DE VAN DER WAALS SUBDIVIDIDOS EM: GRAFENOS, DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO, FAMÍLIA III-VI E FÓSFOROS NEGROS.....	24
FIGURA 1.2 – (A) TAMANHO CARACTERÍSTICO DE UMA NANOPARTÍCULA SUPERPARAMAGNÉTICA E (B) COMPARATIVO DO PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO COM MATERIAL FERROMAGNÉTICO	25
FIGURA 1.3 – CÉLULAS CONVENCIONAL E PRIMITIVA DA ESTRUTURA CRISTALINA TETRAGONAL DE UM MATERIAL MLI. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DA ANISOTROPIA DE ESTRUTURA CRISTALINA CUJOS ÁTOMOS DE MANGANÊS (ESFERAS ROXAS) FORMAM PLANOS BASAIS (LAMELAS MAGNÉTICAS) PERPENDICULARES À DIREÇÃO CRISTALOGRAFICA c . OS SPINS DOS ÁTOMOS DE Mn POSSUEM UM ÂNGULO α COM c . OS ÁTOMOS M E X (ESFERAS VERDES E AMARELAS, RESPECTIVAMENTE) ENCONTRAM-SE EM PLANOS SECUNDÁRIOS ESPAÇADOS PELAS DISTÂNCIAS u E v EM RELAÇÃO AOS PLANOS BASAIS	28
FIGURA 1.4 – SIMULAÇÃO POR MONTE CARLO DO MAGNETISMO LAMELAR EM ROCHAS	30
FIGURA 1.5 – LISTAS DOS NÚMEROS DE ÁTOMOS RELATIVOS À SEQUÊNCIA DE COORDENAÇÃO DO SISTEMA $P4/nmm$ EM RELAÇÃO A UM ÁTOMO DE Mn CENTRAL, LOCALIZADO NO PLANO BASAL. SÃO CONSIDERADOS COMPOSTOS DE ORDENAMENTOS FERROMAGNÉTICOS (FM) MLI E O FERRIMAGNÉTICO (FRM) Mn_2Sb . TAMBÉM ESTÃO MARCADOS COM CORES A SEQUÊNCIA DE COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS DE Mn VIZINHOS NO PLANO BASAL (VNP) E ÁTOMOS DE Mn VIZINHOS NO PLANO BASAL VIZINHO (VPV)	31
FIGURA 1.6 – CÉLULA CONVENCIONAL DA ESTRUTURA TETRAGONAL $P4/nmm$. PARA O $MnGaGe$ A ORIENTAÇÃO RELATIVA DOS SPINS É PARALELA AO EIXO c	35

FIGURA 1.7 – ESTRUTURAS DE EMPILHAMENTO USADAS NA DEPOSIÇÃO DO COMPOSTO MnAlGe , COMO DEPOSITADO E A DIFERENTES TEMPERATURAS DE RECOZIMENTO (300, 400 E 500 °C), QUE LEVAM A DIFERENTES ORDENAMENTOS ESTRUTURAIS E TEXTURAS DE ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA PREFERENCIAL	37
FIGURA 1.8 – ESTRUTURA CÚBICA DE FACES CENTRADAS DO GaAs	39
FIGURA 3.1 – ILUSTRAÇÕES DOS ORDENAMENTOS MAGNÉTICOS COLINEARES E NÃO COLINEARES E GRÁFICOS DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE (P) EM FUNÇÃO DO ÂNGULO REFERENTE AOS POSSÍVEIS ORIENTAÇÕES ESPACIAIS DOS SPINS.....	45
FIGURA 3.2 – PAREDES DE DOMÍNIO DO TIPO NÉEL, MISTAS E BLOCH POR ESPESSURA DA AMOSTRA, A FIM DE MINIMIZAR A ENERGIA DA PAREDE	48
FIGURA 3.3 – ILUSTRAÇÃO DOS MODELOS DE SISTEMAS DE SPIN PERPENDICULARES AO PLANO (ISING), NO PLANO (XY) E OBLÍQUOS AO PLANO (HEISENBERG)	51
FIGURA 3.4 – ILUSTRAÇÃO DOS MODOS COMUNS DE CRESCIMENTO CRISTALINO: MODOS FM (FRANK-VAN DER MERWE), VW (VOMER-WEBER) E SK (STRANSKY-KRASTANOV). SÃO REPRESENTADOS OS NÚMERO DE LAMELAS OU MONOCAMADAS DEPOSITADAS.....	55
FIGURA 3.5 – ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE UM NÚCLEO NA FASE β LÍQUIDA (EM TRANSIÇÃO DE FASE) A PARTIR DE UMA FASE α VAPOR SOB UM SUBSTRATO S SÓLIDO. UM BALANÇO DE FORÇAS (FLECHAS) INTERFACIAIS DETERMINADO PELAS RESPECTIVAS ENERGIAS LIVRES DE SUPERFÍCIE Γ_{ij} DEFINEM UM ÂNGULO DE CONTATO θ	56
FIGURA 3.6 – REPRESENTAÇÃO DE EVENTOS SIMULTÂNEOS (EIXO $t-t_i$) DE CRESCIMENTO DE NÚCLEOS CRISTALINOS COM TEMPOS INICIAIS (EIXO t_i) DISTINTOS, APÓS VENCIDO O TEMPO DE INCUBAÇÃO. O DIÂMETRO $2R$ DOS NÚCLEOS COMO FUNÇÃO	

	DO TEMPO DEMONSTRA O CRESCIMENTO DE CADA NÚCLEO APÓS PASSAGEM DE UM CERTO TEMPO t	58
FIGURA 4.1 –	ESQUEMA DE UMA CÂMARA DE CRESCIMENTOS USADA EM MBE	59
FIGURA 4.2 –	ILUSTRAÇÃO COM ALGUNS DOS POSSÍVEIS PROCESSOS CINÉTICOS DURANTE O CRESCIMENTO DE UM FILME POR MBE	61
FIGURA 4.3 –	CURVAS DE ENERGIAS POTENCIAIS TOTAIS DE INTERAÇÃO PARA TRÊS SITUAÇÕES FÍSICAS. LINHAS TRACEJADAS INDICAM OS TERMOS DE ENERGIA POTENCIAL ATRATIVO E REPULSIVO DA INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS	63
FIGURA 4.4 –	MODOS USUAIS DE TRABALHO DE SISTEMAS PONTA-CANTILÉVER EM EQUIPAMENTOS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	64
FIGURA 4.5 –	ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA AFM	65
FIGURA 4.6 –	ESQUEMA QUE REPRESENTA O FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA DE UPS.....	69
FIGURA 4.7 –	EMIÇÃO DE RADIAÇÃO CONTÍNUA PELA INTERAÇÃO DOS ELÉTRONS INCIDENTES E NÚVENS ELETRÔNICAS DOS ÁTOMOS, ALTERANDO A ENERGIA DOS ELÉTRONS INCIDENTES. NO DETALHE, EMISSÃO DA RADIAÇÃO CARACTERÍSTICA ATRAVÉS DO PROCESSO DE RELAXAÇÃO RELATIVA À LACUNA DO ELÉTRON EJETADO	70
FIGURA 4.8 –	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA AMOSTRA ONDE OCORRE A PRODUÇÃO DE RAIOS X CARATERÍSTICOS QUE POSSIBILITA IDENTIFICAR O ESPÉCIME QUÍMICO ANALISADO	71
FIGURA 4.9 –	ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE ESPALHAMENTO A PARTIR DA CONSTRUÇÃO GEOMETRICA DA ESFERA DE EWALD NO ESPAÇO RECÍPROCO	75
FIGURA 4.10 –	RELAÇÕES DE DISPERSÃO DAS FREQUÊNCIAS DE FÓTONS DOS RAMOS ÓPTICO E ACÚSTICO EM FUNÇÃO DO VETOR DE ONDA NA PRIMEIRA ZB REDUZIDA.....	78
FIGURA 4.11 –	DIAGRAMA DOS PROCESSOS DE ESPALHAMENTO STOKES, RAYLEIGH E ANTI-STOKES. ESTADOS VIRTUAIS SÃO	

	MOMENTÂNEOS E SUA ENERGIA DEPENDE DA ENERGIA DO FÓTON INCIDENTE	80
FIGURA 5.1 –	SISTEMA MBE INSTALADO NO LSI NA UFPR.....	81
FIGURA 5.2 –	SUBSTRATO DE GaAs FIXO NO MOLYBLOCK E AMBOS FIXOS NO BRAÇO MANIPULADOR DE 5 EIXOS DE MOVIMENTO DENTRO DA CÂMARA DE CRESCIMENTOS (ESQUERDA). FACE DO PAINEL DE CÉULAS DO TIPO KNUDSEN (DIREITA) MOSTRANDO A ABERTURA DOS CADINHOS DAS FONTES EM FUNCIONAMENTO COM OS RESPECTIVOS SHUTTERS (FOLHAS DE TÂNTALO) ENTREABERTOS	83
FIGURA 5.3 –	EQUIPAMENTO PARK SYSTEMS NX10 UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE MICROSCOPIAS DE FORÇA	85
FIGURA 5.4 –	EQUIPAMENTO XPS-UPS SPECS (ESQUERDA) E AMOSTRA IRRADIADA POR ULTRAVIOLETA POSICIONADA NO PORTA-AMOSTRAS DURANTE A MEDIÇÃO (DIREITA)	87
FIGURA 5.5 –	DIFRATÔMETRO DE RAIOS X BRUKER D8 DISCOVER (ESQUERDA) E LOCAL DE POSICIONAMENTO DA AMOSTRA NO GONIÔMETRO DO EQUIPAMENTO (DIREITA).....	89
FIGURA 5.6 –	CONFIGURAÇÃO TARUMÃ DA LINHA DE LUZ CARNAÚBA: LOCAL DE POSICIONAMENTO DA AMOSTRA E VISÃO AMPLIADA DO SETUP EXPERIMENTAL (ESQUERDA) E O DETECTOR PIMEGA (ROXO) PARA NANODIFRAÇÃO (DIREITA)	90
FIGURA 5.7 –	MICROSCÓPIO RAMAN CONFOCAL (ESQUERDA) E SEU PORTA-AMOSTRA VEDÁVEL (DIREITA)	91
FIGURA 6.1 –	(a) IMAGEM REPRESENTATIVA DE AFM DE UM REVESTIMENTO DESCONTÍNUO DE MnGaGe E A CORRESPONDENTE (b) RECONSTRUÇÃO TRIDIMENSIONAL MOSTRANDO A TOPOGRAFIA DA AMOSTRA.....	93
FIGURA 6.2 –	REPRESENTAÇÃO EM GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO ORIGINAL DE ALTURA POR ÁREA DAS NANOILHAS	95
FIGURA 6.3 –	REPRESENTAÇÃO EM GRÁFICO LOG-LOG DA DISTRIBUIÇÃO DAS NANOILHAS, INCLUINDO AS MEDIANAS INDIVIDUAIS E BIVARIADAS CALCULADAS. NA INSERÇÃO É MOSTRADO UM	

	MAPA DE NÍVEL DA DISTRIBUIÇÃO 2D-PDF NORMALIZADO A PARTIR DOS DADOS SIMULADOS	96
FIGURA 6.4 –	ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO OU RESFRIAMENTO PERITÉTICO COM EVOLUÇÃO TEMPORAL LENTA, VISTO DE CIMA (ESQUERDA). ESQUEMA DO CRESCIMENTO DE UMA NANOILHA COM A CHEGADA DE ÁTOMOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA (DIREITA).....	97
FIGURA 6.5 –	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA METODOLOGIA AVRAMI DEMOSTRATIVA DE UMA CORRELAÇÃO EXPERIMENTAL INDICATIVA DA FORMAÇÃO DE NANOILHAS CRISTALINAS AUTODELIMITADAS. CADA PONTO INDICA UM TEMPO DIFERENTE A PARTIR DO INÍCIO DO CRESCIMENTO	98
FIGURA 6.6 –	(a) IMAGEAMENTO MFM SOBRE A MESMA REGIÃO DO IMAGEAMENTO AFM ANTERIOR E CORRESPONDENTE (b) RECONSTRUÇÃO 3D DO MAPA TOPOGRÁFICO AFM SOBREPOSTO À IMAGEM MFM DE UMA REGIÃO REPRESENTATIVA DA AMOSTRA	99
FIGURA 6.7 –	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA LOG-LOG DA DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA DAS NANOILHAS CONSIDERANDO AS DIREÇÕES DE MAGNETIZAÇÃO TIPOS A (VERMELHO), B (AZUL), C (VERDE) E NÃO-MAGNÉTICAS (NM) (PRETO)	101
FIGURA 6.8 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POSSÍVEL DISTRIBUIÇÃO MAGNÉTICA EM MONODOMÍNIOS DAS NANOILHAS DOS TIPOS A, B E C. A MORFOLOGIA DAS NANOILHAS INTERVÉM NO LIMITE DE RESOLUÇÃO DA PONTA TORNANDO A INTERPRETAÇÃO REPRESENTATIVA DO SINAL MÉDIO DO TOPO DAS NANOILHAS. AS TEXTURIZAÇÕES CRISTALINAS NAS NANOILHAS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÃO USADAS	102
FIGURA 6.9 –	IMAGEAMENTOS POR (a) AFM E (b) KPFM DE UMA REGIÃO REPRESENTATIVA DA AMOSTRA. MARCADOS EXEMPLARES DOS DOIS POSSÍVEIS CONTRASTES DOS POTENCIAIS ELETROSTÁTICOS OBSERVADOS NAS NANOILHAS.....	103

FIGURA 6.10 – ESPECTROS DE UPS COM DESLOCAMENTOS CONDIZENTES COM AS TENSÕES DO MATERIAL DEPOSITADO E DA REFERÊNCIA.....	105
FIGURA 6.11 – MICROGRAFIA DE UMA ÁREA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA	106
FIGURA 6.12 – MICROGRAFIA E MAPEAMENTO MICROQUÍMICO DOS ELEMENTOS Mn, Ge E Ga NA MESMA ÁREA DA AMOSTRA....	108
FIGURA 6.13 – MAPEAMENTO XRF. O CONTRASTE DA AMOSTRA CORRESPONDE A EMISSÃO DO Mn EM 5900 EV, SELECIONADO DO ESPECTRO TOTAL	109
FIGURA 6.14 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM GEOMETRIA DE BRAGG-BRENTANO INDICANDO A FORMAÇÃO DE NANOILHAS DE MnGaGe TETRAGONAIS SOBRE SUPERFÍCIES DE GaAs (001)	110
FIGURA 6.15 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EMPILHAMENTOS DE PLANOS NAS DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS [110] E [001] DO COMPOSTO MnGaGe QUE CONTÊM OS ESPAÇAMENTOS INTERATÔMICOS NO PLANO MAIS FAVORÁVEIS PARA UM CRESCIMENTO EPITAXIAL NA SUPERFÍCIE DE GaAs (001)....	113
FIGURA 6.16 – VARREDURA TIPO ROCKING CURVE MEDIDA A PARTIR DAS REFLEXÕES [003] DE BRAGG PARA UM DEPÓSITO DE MnGaGe NO SUBSTRATO DE GaAs.....	113
FIGURA 6.17 – DADO BRUTO DO MAPEAMENTO DE NANODIFRAÇÃO COM RESOLUÇÃO NANOMÉTRICA DA AMOSTRA POSICIONADA EM CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO REFERENTE A REFLEXÃO DE BRAGG (003) DO MnGaGe.....	114
FIGURA 6.18 – MAPEAMENTO DA INTENSIDADE DIFRATADA COM RESOLUÇÃO NANOMÉTRICA DA AMOSTRA POSICIONADA EM CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO REFERENTE A REFLEXÃO DE BRAGG (110) DO MnGaGe	115
FIGURA 6.19 – (a) ESPECTROS RAMAN DO SISTEMA MnGaGe/GaAs A DIFERENTES TEMPERATURAS E (b) ESPECTRO RAMAN DO SUBSTRATO GaAs (001) A TEMPERATURA AMBIENTE	117

FIGURA 6.20 – VARIAÇÃO COM AUMENTO DA TEMPERATURA DOS MODOS VIBRACIONAIS CE E GaAs – LO OBTIDOS DOS ESPECTROS RAMAN.....	118
FIGURA 6.21 – MAPEAMENTO DOS MODOS VIBRACIONAIS (a) CE E (b) GaAs – LO. AMBOS OS MAPEAMENTOS CORRESPONDEM A MESMA REGIÃO DA AMOSTRA QUE É MANTIDA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	119
FIGURA 6.22 – VISUALIZAÇÃO DO MODO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O SISTEMA CRISTALINO TETRAGONAL DO MnGaGe. AS DUAS VISUALIZAÇÕES (DIREITA E ESQUERDA) CORRESPONDEM A DOIS INSTANTES QUE RETRATAM OS DESLOCAMENTOS ATÔMICOS MÁXIMOS (SETAS VERDES) CARACTERÍSTICOS DA DINÂMICA VIBRACIONAL DA REDE TETRAGONAL, INDICADA PELOS RETÂNGULOS DELINEADOS PELAS LINHAS PRETAS	120

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 –	COMPOSTOS MAGNETO-LAMELARES INTERMETÁLICOS (MLI) M_nMX , COM DIFERENTES PROTÓTIPOS DO GRUPO ESPACIAL $P4/nmm$ ORGANIZADOS EM ORDEM ASCENDENTE DAS RAZÕES c/a DOS PARÂMETROS DE REDE SEGUIDOS PELAS RAZÕES u/v REFERENTE AS DISTÂNCIAS ENTRE OS PLANOS ATÔMICOS M E X , DAS RAZÕES CALCULADAS (c) $b_{\perp}/b_{\parallel}$ CORRESPONDENTES AOS MÓDULOS DOS VETORES PRIMITIVOS PARALELOS E PERPENDICULARES AOS PLANOS DE M_n NA REDE RECÍPROCA, DO ORDENAMENTO MAGNÉTICO DIVIDIDO EM FERROMAGNÉTICO (FM), FERRIMAGNÉTICO (FRM) E ANTIFERROMAGNÉTICO (AFM), DAS TEMPERATURAS DE CURIE OU NÉEL EM KELVIN (K) E NÚMERO DE N VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS (TODOS ÁTOMOS DE M_n) NO PLANO CUJA DISTÂNCIA É MENOR QUE A DISTÂNCIA DE UM VIZINHO POSICIONADO EM OUTRO PLANO.	32
TABELA 3.1 –	PARÂMETROS E INTERVALOS DE VALORES PARA O EXPOENTE DE AVRAMI	58
TABELA 4.1 –	CONJUNTO DOS SETE SISTEMAS CRISTALINOS POSSÍVEIS PARA FORMAÇÃO DAS REDES DE BRAVAIS. SÃO APRESENTADOS OS EIXOS E OS ÂNGULOS ENTRE EIXOS DE CADA SISTEMA	73
TABELA 5.1 –	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO E RECOZIMENTO DA AMOSTRA MAIS OTIMIZADA PRODUZIDA.....	84
TABELA 6.1 –	PARÂMETROS ESTATÍSTICOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE ÁREA DO MAPEAMENTO TOPOGRÁFICO, INCLUINDO MÉDIA, MEDIANA, VALORES MÁXIMOS/MÍNIMOS, DESVIO PADRÃO (DP) E ASSIMETRIA, INDIVIDUAIS E BIVARIADAS. OS DADOS PARA O DIÂMETRO FORAM CALCULADOS DE FORMA ESTIMATIVA.....	94
TABELA 6.2 –	PARÂMETROS ESTATÍSTICOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE ALTURA DO MAPEAMENTO TOPOGRÁFICO, INCLUINDO MÉDIA, MEDIANA, VALORES MÁXIMOS/MÍNIMOS, DESVIO PADRÃO (DP) E ASSIMETRIA, INDIVIDUAIS E BIVARIADAS.....	94
TABELA 6.3 –	DADOS BRUTOS DA ANÁLISE ELEMENTAR EM REGIÕES REPRESENTATIVAS DA AMOSTRA.....	107
TABELA 6.4 –	ANÁLISE ELEMENTAR APÓS PROCEDIMENTO DE CORREÇÃO E REDIMENSIONAMENTO	107
TABELA 6.5 –	VALORES DA LITERATURA PARA OS PARÂMETROS DE REDE DA ESTRUTURA TETRAGONAL	112
TABELA 6.6 –	REFLEXÕES DE BRAGG EXTRAÍDAS DO DIFRATOGRAMA MEDIDO.....	112
TABELA 6.7 –	DESLOCAMENTOS RAMAN DOS MODOS VIBRACIONAIS IDENTIFICADOS COMO CE E GaAs - LO DOS ESPECTRO RAMAN MEDIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Bidimensional
2D-PDF	Função de densidade de probabilidade bivariada
3D	Tridimensional
AFM	Antiferromagnético
AFM	Microscopia de força atômica
APW	Onda plana aumentada
CARNAÚBA	Linha de luz de nanofeixes de raios X coerentes
CCP	Condições de contorno periódicas
CE	Caso de estudo
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CP	Coeficiente de correlação de Pearson
DFT	Teoria do funcional da densidade
DP	Desvio padrão
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EFM	Microscopia de força elétrica
EXAFS	Espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina estendida
FC	Resfriamento com campo
FCC	Cúbico de faces centradas
FM	Ferromagnético
FM	Frank-van der Merwe
FRM	Ferrimagnético
FWHM	Largura a meia altura
KJMA	Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami
KPFM	Microscopia de força de sonda Kelvin
LA	Longitudinal acústico
LAM	Laboratório de Amostras Microscópicas
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia

LO	Longitudinal óptico
LORXI	Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação
LSI	Laboratório de Superfícies e Interfaces
MBE	Epitaxia por feixe molecular
MFM	Microscopia de força magnética
MLI	Magneto-lamelares intermetálicos
MW	Mermin-Wagner
PM	Paramagnético
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
RMS	Raiz do valor quadrático médio
ROI	Região de interesse
SABIÁ	Espectroscopia de absorção de raios X moles e imageamento
SE	Elétrons secundários
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SK	Stransky-Krastanov
SNOM	Microscopia óptica de varredura por campo próximo
SQUID	Dispositivo supercondutor de interferência quântica
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
STM	Microscopia de varredura por tunelamento
TA	Transversal acústico
TARUMÃ	Raios X macios-a-duros para análise submicro
TO	Transversal óptico
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UHV	Ultra-alto vácuo
UPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta
UV	Ultravioleta
vdW	van der Waals
VNP	Vizinho no plano basal
VPV	Vizinho no plano basal vizinho
VW	Volmer-Weber

XMCD	Dicroísmo circular magnético de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
XRD	Difração de raios X
XRF	Fluorescência de raios X
ZB	Zona de Brillouin
ZFC	Resfriamento a campo zero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	MAGNETO-LAMELARES INTERMETÁLICOS (MLI)	28
1.2	ESTADO DA ARTE DO COMPOSTO MnGaGe	35
1.3	SUBSTRATO DE GaAs	38
2	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	41
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
2.2	RELEVÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	43
2.3	ESTRUTURA DA TESE	44
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	45
3.1	MAGNETISMO NOS MATERIAIS	45
3.1.1	Domínios magnéticos	47
3.1.2	Redução de dimensionalidade	49
3.2	MAGNETISMO BIDIMENSIONAL	50
3.2.1	O papel da anisotropia magnética	52
3.3	CRESCIMENTO CRISTALINO	53
3.3.1	Dinâmica de nucleação: Teoria KJMA	56
4	FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	59
4.1	EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR	59
4.1.1	Conceitos físicos	60
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS	62
4.2.1	Microscopia de varredura por sonda	62
4.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta	68
4.2.3	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	70
4.2.4	Difração de raios X	72
4.2.5	Espectroscopia Raman	76

5	METODOLOGIA	81
5.1	PRODUÇÃO DE AMOSTRAS	81
5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE	85
5.2.1	Microscopias de força	85
5.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta	87
5.2.3	Microscopia eletrônica	88
5.2.4	Difração de raios X	89
5.2.5	Linha de luz Carnaúba: <i>setup</i> Tarumã	90
5.2.6	Espectroscopia Raman	91
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	93
6.1.1	Mapeamentos topográfico e magnético	93
6.1.2	Mapeamento de potencial eletrostático e função trabalho	103
6.1.3	Mapeamento microquímico	105
6.1.4	Mapeamento de nanodifração e difração de raios X	110
6.1.5	Mapeamento dos modos vibracionais e simulação	116
7	CONCLUSÕES	122
7.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	124
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE A – METODOLOGIA DE CALCULOS <i>AB INITIO</i>	140
	APÊNDICE B – AMOSTRAS PRODUZIDAS	141
	APÊNDICE C – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	142

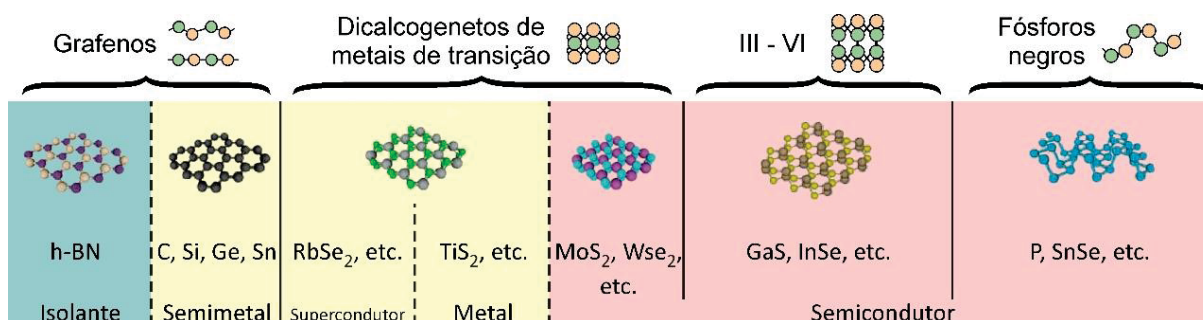
1 INTRODUÇÃO

Nas das décadas de 60 até 90, importantes desenvolvimentos ocorreram no ramo referente ao processo de leitura e escrita em sistemas magnetoópticos (GAU, 1989; SUITS, 1972), incluindo filmes dos compostos MnAlGe e MnGaGe, que são tema de discussão nesta tese. Neste período, demonstrou-se ser viável a gravação de padrões de bits magnéticos usando do efeito termomagnético a partir de um laser de GaAs ou HeNe para o aquecimento do filme, ao mesmo tempo que se aplicava um campo magnético. No caso do MnGaGe, mostrou-se capaz de armazenar uma densidade areal de 8×10^6 bits/cm² numa taxa de 10 MHz. Nesse ínterim, além do MnGaGe e MnAlGe, materiais como MnBi, EuO, GdCo, dentre outros, também chamaram a atenção dos pesquisadores por suas propriedades estruturais e magnéticas (SHELTON, 1973; SHERWOOD et al., 1971; TAKEDA et al., 1996; WIEDER; BURN, 1973).

Atualmente há um grande interesse da comunidade científica em materiais chamados bidimensionais (2D) naturais, tais como, os compostos lamelares como grafite, disulfeto de molibdênio, dentre outros, ou artificialmente produzidos na geometria de filmes finos e ultrafinos. Devido aos efeitos quânticos decorrentes da redução de dimensionalidade, novas propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas e magnéticas emergem nestes materiais 2D.

O grafeno não foi o primeiro material 2D, mas certamente fez com que o interesse tanto científico quanto de aplicação tecnológica desse tipo de material aumentasse. Há uma classe de materiais, que inclui o grafeno, conhecidos como materiais de van der Waals (vdW) ou lamelares, caracterizados por uma estrutura cristalina lamelar extensa, mantidas ligadas por fortes ligações do tipo covalente no plano e fracas ligações do tipo de van der Waals fora do plano (AJAYAN; KIM; BANERJEE, 2016). São compostos que representam o estado da arte no que tange o desenvolvimento de novas tecnologias 2D. Nessa classe há algumas subdivisões, resumidas na FIGURA 1.1. Por exemplo, a família dos fósforos negros, que possuem estrutura cristalina ortorrômbica e são semicondutores, família III-VI, família dos dicalcogenetos de metais de transição além da família dos grafenos com estrutura cristalina hexagonal em sua maioria e que apresentam uma diversidade de características de condução elétrica (AJAYAN; KIM; BANERJEE, 2016).

FIGURA 1.1 – MATERIAIS DE VAN DER WAALS SUBDIVIDIDOS EM: GRAFENOS, DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO, FAMÍLIA III-VI E FÓSFOROS NEGROS

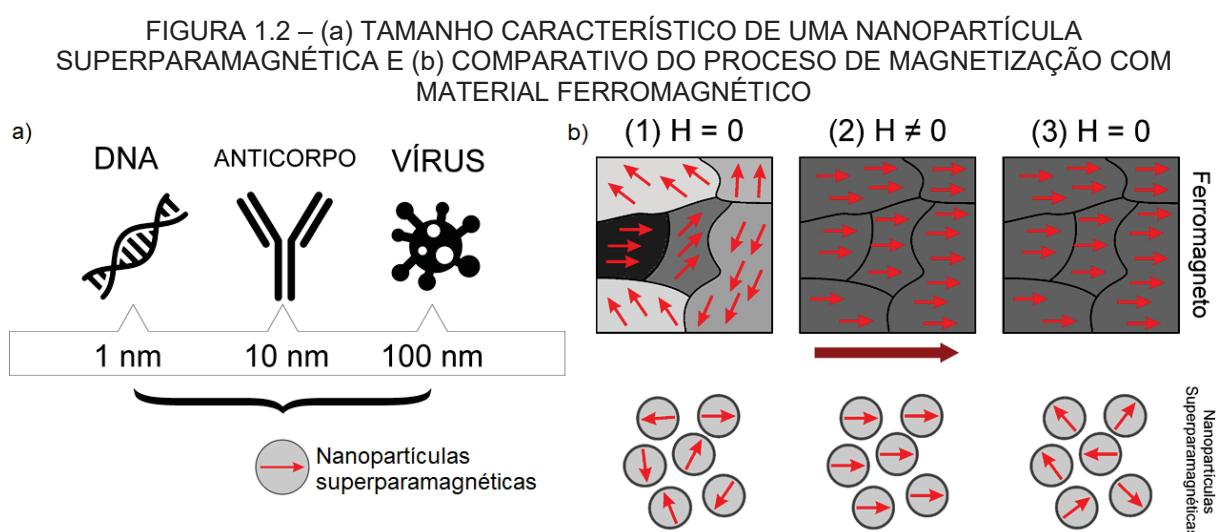


FONTE: O autor (2024).

Esses materiais tem demonstrado grande potencial tecnológico para diversas aplicações, como transistores e emissores e detectores ópticos (RADISAVLJEVIC et al., 2011; LOPEZ-SANCHEZ et al., 2013; SPLENDIANI et al., 2010), dispositivos geradores de correntes eletrônicas polarizadas em spin (HUSAIN et al., 2018), aplicações biomédicas que envolvam biocompatibilidade (JIE et al., 2018; SETHULAKSHMI et al., 2019), dispositivos termoelétricos (SIQUEIRA et al., 2014; WAN et al., 2015) e optoeletrônicos (ARAUJO et al., 2022), bem como heteroestruturas com interessantes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas (VEDMEDENKO et al., 2020; BURCH; MANDRUS; PARK, 2018), entre diversas outras.

Em relação ao magnetismo em materiais de dimensão reduzida, a redução das dimensões tende a desestabilizar o estado ferromagnético. No caso de nanopartículas, a minimização da energia magnética inibe a formação de paredes de domínio magnéticos devido ao custo energético. Assim, um campo magnético externo é capaz de magnetizar as nanopartículas em monodomínios, dando origem ao superparamagnetismo, vide FIGURA 1.2 (b). Neste caso, seu momento magnético é gigante e a suscetibilidade magnética é muito maior que a observada em paramagnetos. Assim, nanopartículas biocompatíveis (até 100 nm, mostradas na FIGURA 1.2 a) podem ser introduzidas em tecidos biológicos, onde podem ser colocadas a vibrar por campos magnéticos externos oscilantes no tempo com propósitos terapêuticos e de diagnóstico. Por exemplo, o aquecimento localizado pode ser usado para destruir células vivas defeituosas no interior de tumores ou liberar fármacos, intencionalmente funcionalizados na grande superfície de aglomerados de nanopartículas. Este processo é usado em terapia de hipertermia magnética

(BELYANINA et al., 2017; GUBERT, 2020). Nanopartículas podem igualmente ser usadas em diagnósticos e imageamento quando funcionalizadas com anticorpos e fluoróforos especializados. Neste caso, gradientes de campo magnético são usados para carregar, separar e capturar as nanopartículas expostas a sangue ou fluido biológico contendo antígenos. Os fluoróforos são usados tanto para a visualização como para a separação e posterior quantificação dos antígenos agora concentrados na superfície das nanopartículas coletadas (GUBERT, 2020).



FONTE: O autor (2024).

Existem também alguns trabalhos demonstrando a viabilidade e potencial tecnológico de estruturas magnéticas filamentosas unidimensionais como nanofios organizados por empilhamento a fim de se construir circuitos integrados (AJAYAN; KIM; BANERJEE, 2016; SETHULAKSHMI et al., 2019), bem como indutores de grafeno na forma espiral (AJAYAN; KIM; BANERJEE, 2016).

Em sistemas 2D, quando o número de átomos presentes na superfície se torna comparável ou preponderante ao número de átomos com vizinhança característica do volume, a redução de uma única dimensão conduz ao magnetismo bidimensional que é confrontado com o teorema de Mermin–Wagner (MW) da mecânica estatística (MERMIN; WAGNER, 1966). Este teorema, prevê a impossibilidade da existência de ordenamentos magnéticos de longo alcance em sistemas de baixa dimensionalidade. Uma consequência imediata desse teorema é inviabilidade da magnetização espontânea e dos ordenamentos ferromagnético e

antiferromagnético. Entretanto, existem condições especiais que viabilizam exceções. No caso particular dos materiais vdW, são viabilizados os ordenamentos magnéticos de longo alcance mediante a presença de anisotropia magnetocristalina (controlável por dopagem química, por exemplo) podendo apresentar fases topológicas que viabilizam a formação de pares vórtices-antivórtices e até mesmo skyrmions magnéticos que são defeitos topológicos turbilhonares na textura de magnetização (BURCH; MANDRUS; PARK, 2018).

Os materiais vdW também podem apresentar ordenamentos magnéticos mediante a mecanismos de proteção topológica que despertam grande interesse atualmente (LI et al., 2019). No entanto, a manutenção da proteção topológica do ordenamento magnético é delicada e fortemente dependente da formação de interfaces e contato com substratos usados como suportes desses materiais em investigações de pesquisa básica e aplicada. Cientes dessas dificuldades, neste trabalho investigamos filmes finos de compostos e ligas baseados em manganês que exibem estruturas cristalinas onde o ordenamento magnético é do tipo quasi-bidimensional. Ou seja, é exibido por planos constituídos exclusivamente por átomos de manganês que são magneticamente fracamente interagentes entre si.

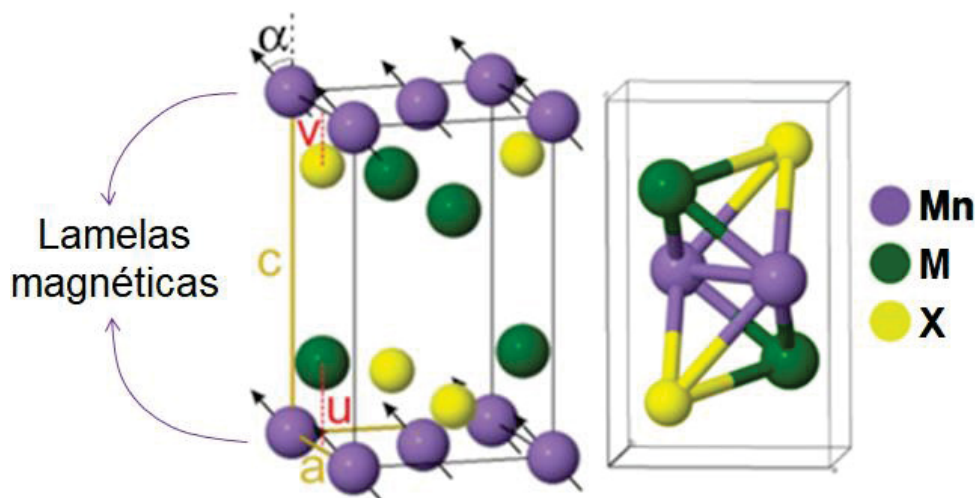
Vários destes compostos e ligas, entre elas MnGaGe e MnAlGe, despertam a atenção da comunidade de nanomagnetismo devido a apresentarem diversas propriedades com um grande potencial de aplicação para a próxima geração de memórias de alta densidade e dispositivos nanoeletrônicos baseados em spin ou nanospintrônicos (ETO et al., 2019; UMETSU et al., 2014; KUBOTA et al., 2021). Os compostos ternários intermetálicos formados pela ligação entre manganês e outros elementos metálicos s, p, d ou f da tabela periódica, sejam eles metais de transição, metais de pós-transição, terras raras, semimetais, ou ainda, não-metálico, como fósforo, apresentam uma grande variedade de ordenamentos magnéticos. Em especial, os compostos intermetálicos ternários que podem ser descritos pela fórmula química MnMX, sendo M os diferentes espécimes metálicos s, p, d ou f da tabela periódica e X espécimes dos grupos do carbono e nitrogênio, formam os materiais magneto-lamelares intermetálicos (MLI) (ARAUJO; ZARPELLON; MOSCA, 2022).

Os materiais MLI podem ser agrupados baseados nas características magnéticas intra-planares que estão fortemente correlacionadas com a estrutura atômica tetragonal desses materiais. A maior parte dos MLI apresentam ordenamento

antiferromagnético, com diferentes direções e sentidos para os dos átomos de Mn localizados dentro de seus planos, que formam os planos basais das células cristalinas tetragonais, conforme mostram medidas de difração de nêutrons (WELTER; VENTURINI; MALAMAN, 1994; WELTER et al., 1995; DASCOULIDOU; MÜLLER; BRONGER, 1998; BRONGER et al., 1986; SCHUCHT et al., 1999; MÜLLER et al., 1991). Entretanto há também os materiais MLI ferromagnéticos MnZnSb (JOHNSON; JEITSCHKO, 1977), MnAlGe, MnGaGe (UMETSU et al., 2014) e, também, o ferrimagnético Mn₂Sb (WILKINSON; GINGRICH; SHULL, 1957).

Em relação às estruturas de bandas eletrônicas destes materiais, os que possuem metais alcalinos em sua estrutura atômica tendem a ser semicondutores, conforme estudos teórico-computacionais (ZHU et al., 2020; ZHOU; WU; LI, 2016; KAMIYA et al., 2010). Já aqueles que possuem metais alcalinos terrosos são fracamente metálicos, ou seja, não há uma grande interpenetração das bandas de valência e de condução, o que inclusive faz com que a densidade de estados ao nível de Fermi do MnSrGe praticamente desapareça. Isso leva a um comportamento muito próximo de uma transição metal-semicondutor (KLOSEK et al., 2004). Os demais materiais MLI são considerados metálicos, com grande interpenetração das bandas ao nível de Fermi (MOTIZUKI; KORENARI; SHIRAI, 1992; MURGATROYD et al., 2021; JIN; LEE, 2007). Em todos os casos, nos materiais MLI há uma forte polarização de spins ao nível de Fermi. Uma grande anisotropia magnetocristalina é outra característica marcante desta classe de materiais, em parte devida a própria estrutura lamelar magnética, representada na FIGURA 1.3, que não mostra os átomos desprovidos de momento magnético existentes a fim de evidenciar a estrutura lamelar dos planos basais destas estruturas cristalinas tetragonais, ocupados pelos átomos de Mn. Ambas as propriedades são essenciais para construção de dispositivos spintrônicos. Em particular, estes materiais viabilizam a estabilização de filmes finos com camadas onde a magnetização é perpendicular ao plano, que é a configuração magnética mais adequada para tecnologias aplicadas à indústria de gravação e leitura magnética de ultra-alta densidade.

FIGURA 1.3 – CÉLULAS CONVENCIONAL E PRIMITIVA DA ESTRUTURA CRISTALINA TETRAGONAL DE UM MATERIAL MLI. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DA ANISOTROPIA DE ESTRUTURA CRISTALINA CUJOS ÁTOMOS DE MANGANÊS (ESFERAS ROXAS) FORMAM PLANOS BASAIS (LAMELAS MAGNÉTICAS) PERPENDICULARES À DIREÇÃO CRISTALOGRAFICA c . OS SPINS DOS ÁTOMOS DE Mn POSSUEM UM ÂNGULO α COM c . OS ÁTOMOS M E X (ESFERAS VERDES E AMARELAS, RESPECTIVAMENTE) ENCONTRAM-SE EM PLANOS SECUNDÁRIOS ESPAÇADOS PELAS DISTÂNCIAS u E v EM RELAÇÃO AOS PLANOS BASAIS



FONTE: O autor (2024).

Estas propriedades magnéticas se devem, em grande parte, a formação de momento magnético localizado nos átomos de Mn que podem ter diferentes estados de valência devido ao forte efeito de hibridização eletrônica dos orbitais 3d e também à itinerância dos elétrons de condução de caráter sd polarizados em spin que promovem acoplamento magnético indireto de longa distância do tipo RKKY (RUDERMAN; KITTEL, 1954; KASUYA, 1956; YOSIDA, 1957). As interações de troca têm grande influência no ordenamento magnético dos átomos de Mn. Isto é notável pelo fato de que pode haver mudança do acoplamento antiferromagnético dos momentos magnéticos de seus átomos, preferencial em razões c/a grandes, para o acoplamento ferromagnético, em razões c/a pequenas, onde c e a são os parâmetros de rede perpendicular e paralelo aos planos atômicos de manganês respectivamente.

1.1 MAGNETO-LAMELARES INTERMETÁLICOS (MLI)

Nesta tese serão investigadas compostos de estado sólido ordenados contendo dois ou mais elementos metálicos, podendo ser classificados como estequiométricos ou não, formando compostos ou ligas intermetálicas através de

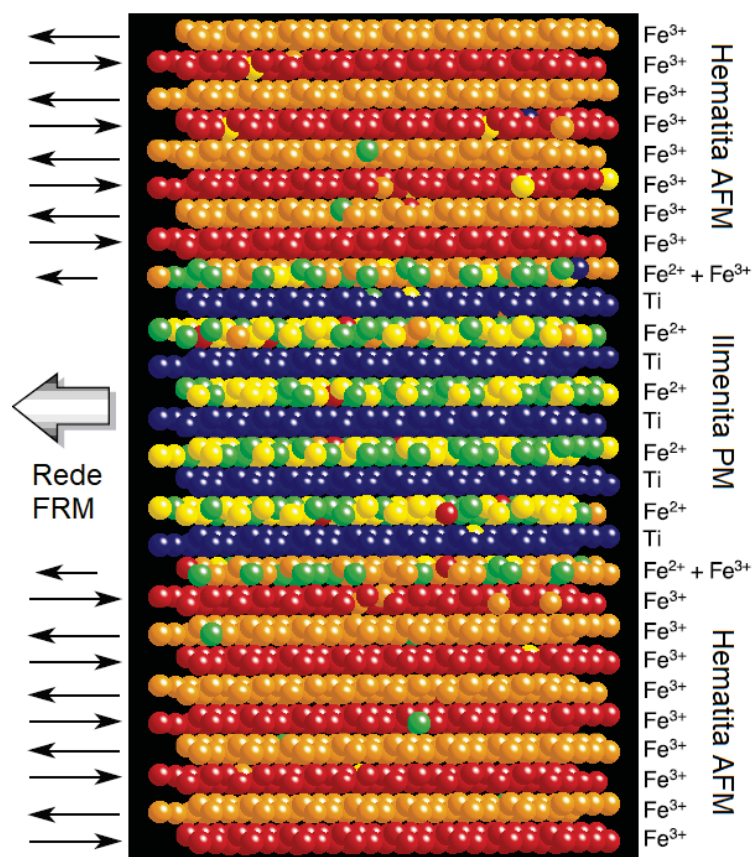
ligações mistas de caráter covalente-metálica, cujo magnetismo provém prioritariamente da estrutura eletrônica de átomos de Manganês (Mn) através de suas ligações químicas com os espécimes atômicos gálio (Ga) e germânio (Ge). O composto intermetálico estequiométrico MnGaGe possui ordenamento cristalino do tipo tetragonal (semelhante a estrutura do Cu₂Sb) com três pares de átomos no interior da célula unitária. O MnGaGe foi descoberto por Street, Sawatzky e Lee em 1973, ou seja, há 50 anos da descoberta daquele que seria o primeiro material classificado neste trabalho como MLI.

O ferromagnetismo do composto MnGaGe é originado pela forte interação de troca dentro dos planos que contém exclusivamente átomos de Mn relativamente àquele entre estes planos. Em conjunto com o MnAlGe e o MnZnSb, este trio de compostos ferromagnéticos foram historicamente chamados de materiais ferromagnéticos pseudo-bidimensionais (KANOMATA; KANEKO, 1993). Ou seja, neles predomina o magnetismo de caráter 2D pois a distância perpendicular entre planos adjacentes de Mn (usualmente representada pelo parâmetro de rede *c*) é muito maior que a distância entre vizinhos próximos de Mn pertencentes aos planos basais (com parâmetro de rede *a*), enfraquecendo os acoplamentos magnéticos interplanares comparativamente. Esses compostos exibem uma grande anisotropia magnética uniaxial intrínseca (WERNICK; HASZKO; ROMANOW, 1961) que é também associada a valores elevados de campos coercitivos (VELGE; DE VOS, 1963; MURTHY et al., 1969).

Na literatura há outros materiais com estruturas tetragonais semelhantes ao tipo Cu₂Sb (grupo espacial P4/nmm). Por exemplo, há os tipos PbClF¹ e PrOI que também contém o manganês como espécime central referente às propriedades magnéticas dos materiais em questão. Nesses casos específicos, essas configurações geram compostos intermetálicos antiferromagnéticos. Desta forma, ampliando o conceito “pseudo-bidimensional” original, toma-se emprestado o termo “magnetismo lamelar” (ROBINSON et al., 2021) que é usado na literatura para descrever a magnetização remanente estável em rochas que aparentemente ocorre entre interfaces entre precipitados finos de ilmenita e hematita (FIGURA 1.4). Uma estrutura de camadas formadas de forma completamente natural a bilhões de anos.

¹ Curiosidade: o tetragonal PbFCl é encontrado na natureza na forma da rocha Matlockita.

FIGURA 1.4 – SIMULAÇÃO POR MONTE CARLO DO MAGNETISMO LAMELAR EM ROCHAS



FONTE: Adaptado de ROBINSON *et al.* (2002).

Em materiais MLI o parâmetro de rede c é maior que a . A fim de entender qualitativamente essa diferença, a FIGURA 1.5 e a TABELA 1.1 apresentam listas das sequências de coordenação de vizinhos próximos a um átomo central de Mn em um plano basal, referentes aos MLI com ordenamentos ferromagnéticos e ao Mn_2Sb , material de referência com ordenamento ferrimagnético. Nos materiais ferromagnéticos, um átomo de Mn vizinho no plano basal vizinho (VPV) está mais longe do que outros 44 átomos em relação a coordenação do sistema tetragonal, em especial, mais distante que átomos de Mn 3^{os} vizinhos no plano basal (VNP) que o Mn central considerado. Já no caso do Mn_2Sb , o número de átomos relativo à coordenação sobe para 64 e a comparação com a distância entre Mn vizinhos no mesmo plano é superior aos 4^{os} VNP do Mn central. As razões c/a apresentadas na TABELA 1.1 demonstram que em todos os casos o parâmetro de rede c possui tamanho superior à sua própria célula unitária no plano nos materiais MLI².

² Mais detalhes da definição em Araujo, Zarpellon e Mosca (2022).

FIGURA 1.5 – LISTAS DOS NÚMEROS DE ÁTOMOS RELATIVOS À SEQUÊNCIA DE COORDENAÇÃO DO SISTEMA P4/nmm EM RELAÇÃO A UM ÁTOMO DE Mn CENTRAL, LOCALIZADO NO PLANO BASAL. SÃO CONSIDERADOS COMPOSTOS DE ORDENAMENTOS FERROMAGNÉTICOS (FM) MLI E O FERRIMAGNÉTICO (FRM) Mn_2Sb . TAMBÉM ESTÃO MARCADOS COM CORES A SEQUÊNCIA DE COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS DE Mn VIZINHOS NO PLANO BASAL (VNP) E ÁTOMOS DE Mn VIZINHOS NO PLANO BASAL VIZINHO (VPV)

Sequência de coordenação do sistema P4/nmm				
	Compostos MLI [FM]			Ref. [FRM]
Vizinhança:	MnGaGe	MnZnSb	MnAlGe	Mn_2Sb
1º	Ga - 4	Zn - 4	Al - 4	Sb - 4
2º	Ge - 4	Sb - 4	Ge - 4	Mn(II) - 4
3º	Mn - 4	Mn - 4	Mn - 4	Mn(I) - 4
4º	Mn - 4	Mn - 4	Mn - 4	Mn(I) - 4
5º	Ge - 4	Sb - 4	Al - 8	Sb - 8
6º	Ga - 8	Zn - 4	Ge - 8	Mn(II) - 8
7º	Ge - 8	Zn - 8	Ge - 4	Mn(II) - 4
8º	Ga - 4	Sb - 8	Al - 4	Sb - 4
9º	Mn - 4	Mn - 4	Mn - 4	Mn(I) - 4
10º	Mn - 2	Mn - 2	Mn - 2	Sb - 2
11º	-	-	-	Mn(II) - 2
12º	-	-	-	Mn(I) - 8
13º	-	-	-	Mn(II) - 8
14º	-	-	-	Mn(I) - 2
Soma:	46			66

Legenda cor:
1º VNP - Mn
2º VNP - Mn
3º VNP - Mn
4º VNP - Mn
1º VPV - Mn

FONTE: O autor (2024).

Note que essas comparações são relevantes pois existem exemplos de compostos intermetálicos baseados em Mn, como MnRuAs, MnRuP, MnRhAs, MnRhP, MnPdAs e MnPdP (KANEKO et al., 1992) que possuem diferentes tipos de ordenamentos magnéticos e as razões c/a de suas estruturas hexagonais são praticamente idênticas. Nestes compostos, a razão c/a é 0,567 na média, demonstrando que o magnetismo parece se comportar de maneira independente da parte estrutural, que não é o caso dos materiais MLI.

Outra possibilidade de análise é estabelecer a razão entre os módulos dos vetores primitivos recíprocos $b_{\perp}$ e $b_{\parallel}$ utilizados na representação do espaço recíproco, conforme os valores apresentados na TABELA 1.1. Esses valores traduzem quanto achatada está a primeira zona de Brillouin, uma vez que a razão $b_{\perp}/b_{\parallel}$ é equivalente à razão entre seus limites.

TABELA 1.1 – COMPOSTOS MAGNETO-LAMELARES INTERMETÁLICOS (MLI) $MnMX$, COM DIFERENTES PROTÓTIPOS DO GRUPO ESPACIAL $P4/nmm$ ORGANIZADOS EM ORDEM ASCENDENTE DAS RAZÕES c/a DOS PARÂMETROS DE REDE SEGUIDOS PELAS RAZÕES u/v REFERENTE AS DISTÂNCIAS ENTRE OS PLANOS ATÔMICOS M E X , DAS RAZÕES CALCULADAS (c) $b_{\perp}/b_{\parallel}$ CORRESPONDENTES AOS MÓDULOS DOS VETORES PRIMITIVOS PARALELOS E PERPENDICULARES AOS PLANOS DE Mn NA REDE RECÍPROCA, DO ORDENAMENTO MAGNÉTICO DIVIDIDO EM FERROMAGNÉTICO (FM), FERRIMAGNÉTICO (FRM) E ANTIFERROMAGNÉTICO (AFM), DAS TEMPERATURAS DE CURIE OU NÉEL EM KELVIN (K) E NÚMERO DE N VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS (TODOS ÁTOMOS DE Mn) NO PLANO CUJA DISTÂNCIA É MENOR QUE A DISTÂNCIA DE UM VIZINHO POSICIONADO EM OUTRO PLANO.

Compostos	c/a	u/v	$b_{\perp}/b_{\parallel}^c$	Ord. Mag.	$T_{C,N}$ (K)	$>N$	Referência*
MnGaGe	1,484	1,037 ^c	0,477	FM	458	$>3^{\circ}$	Street
MnZnSb	1,4938	1,0114	0,473		320	$>3^{\circ}$	Johnson
MnAlGe	1,516	1,026	0,466		503	$>3^{\circ}$	Satia Murthy
Mn ₂ Sb	1,608	1,053	0,440	FRM	565	$\sim 4^{\circ}$	Heaton
MnMgGe	1,653	1,660	0,428	AFM	—	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnSrSn	1,662	1,617	0,425		—	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnCaSn	1,674	1,606	0,422		250	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnNaP	1,682	1,752	0,420		—	$>4^{\circ}$	Bronger
MnNaAs	1,684	1,692	0,420		—	$>4^{\circ}$	Bronger
MnNaSb	1,689	1,605	0,419		—	$>4^{\circ}$	Bronger
MnNaBi	1,695	1,557	0,417		340	$>4^{\circ}$	Bronger
MnCaGe	1,699	1,691	0,416		420	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnSrGe	1,709	1,738	0,414		—	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnCaSi	1,713	1,740	0,413		360	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnBaGe	1,749	1,857	0,404		500	$>4^{\circ}$	Dascoulidou
MnKSb	1,749	1,829	0,404		—	$>4^{\circ}$	Schucht
MnKBi	1,751	1,741	0,404		—	$>4^{\circ}$	Schucht
MnPrGe	1,752	1,5510	0,404		415	$>4^{\circ}$	Welter (1 e 2)
MnLaGe	1,754	1,6001	0,403		420	$>4^{\circ}$	Welter (1 e 2)
MnCeGe	1,755	1,5761	0,403		415	$>4^{\circ}$	Welter (1 e 2)
MnNdGe	1,757	1,5439	0,402		410	$>4^{\circ}$	Welter (2)
MnCeSi	1,768	1,6482	0,400		240	$>4^{\circ}$	Welter (1 e 3)
MnPrSi	1,772	1,639	0,399		265	$>4^{\circ}$	Welter (3)
MnNdSi	1,773	1,6170	0,399		280	$>4^{\circ}$	Welter (1 e 3)
MnLaSi	1,773	1,6764	0,399		310	$>4^{\circ}$	Welter (1 e 3)
MnKAs	1,774	1,930	0,399		—	$>4^{\circ}$	Bronger
MnRbSb	1,7884	1,989	0,395		270	$>4^{\circ}$	Müller
MnKP	1,7949	2,011	0,394		—	$>4^{\circ}$	Schucht
MnRbBi	1,801	1,843 ^c	0,393		—	$>4^{\circ}$	Müller
MnRbAs	1,832	1,8496	0,386		—	$>4^{\circ}$	Schucht
MnCsBi	1,845	2,1823	0,383		—	$>4^{\circ}$	Schucht
MnCsSb	1,8628	1,945	0,379		268	$>4^{\circ}$	Müller
MnRbP	1,865	1,976	0,379		—	$>4^{\circ}$	Schucht
MnCsAs	1,9480	2,000	0,363		—	$>4^{\circ}$	Müller
MnCsP	2,042	2,239	0,346		—	$\sim 5^{\circ}$	Schucht

FONTE: O autor (2024).

NOTA: *Apenas primeiro autor. Com numeração, quando necessário, para diferenciar o artigo.

De acordo com a TABELA 1.1 o ordenamento magnético específico dos átomos de Mn depende do quão grande é a razão c/a e quão pequena é a razão $b_{\perp}/b_{\parallel}$, cujo momento magnético resultante é preponderante em comparação aos dos elementos químicos situados nos planos não basais de Mn, ou seja, pelo menos uma ordem de grandeza superior. É também listado as razões u/v dos distanciamentos dos átomos em planos não basais em relação aos basais. Temperaturas de transição da fase ferromagnética (Curie) e antiferromagnética (Néel) medidas experimentalmente para estes materiais também estão apresentados na TABELA 1.1.

Através das técnicas de microscopia eletrônica e difração de elétrons, Strzeszewski (1980) estudou o processo de cristalização a partir de estruturas amorfas (mediante o recozimento desde a temperatura ambiente até uma temperatura crítica entre 250 e 450 °C) de filmes dos compostos ternários de MnGaGe e MnAlGe depositadas por evaporação sobre monocristais de NaCl. Ele verificou que apenas as regiões cristalinas tetragonais demonstraram ter domínios magnéticos ao final do recozimento. Outros métodos de síntese destes materiais também já foram estudados. No trabalho de Velge e de Vos (1963) é feita uma comparação da síntese do composto similar MnAlGe por moagem por vibração com recozimento térmico e têmpera do material.

Em relação a temperatura de Curie (T_C), temperatura crítica na qual há o desaparecimento do ordenamento ferromagnético de longo alcance, não há relato de sua alteração nos diferentes processos de síntese. Entretanto, propriedades como magnetização de saturação, coercitividade e as constantes de anisotropia magnética do material, revelam diferenças significativas conforme os processos de produção e procedimentos de tratamento térmico empregados. Recentemente, Mizukami et al. (2013) relatou a síntese de filmes de MnAlGe pela técnica de crescimento epitaxial (CHO; ARTHUR, 1975) sobre substratos de MgO obtendo parâmetros estruturais e comportamentos magnéticos semelhantes aos discutidos anteriormente. Este trabalho demonstra que a técnica de crescimento por epitaxia de feixe molecular é adequada para a produção e reprodução de filmes finos desta classe de compostos.

O composto MnGaGe possui T_C na faixa entre 430 e 460 K (ENDO et al., 1995; KAMIMURA; IDO; SHIRAKAWA, 1985; KANOMATA et al., 1993; KANOMATA et al., 1995; MITSUI; UMETSU, 2019; UMETSU et al., 2014) na forma volumétrica. A redução dimensionalidade, que é comumente observada em filmes finos, tende a

alterar T_C (JENSEN; DREYSSÉ; BENNEMANN, 1992). Kanomata et al. (1993) relataram uma variação linear da T_C com a variação da pressão para o MnGaGe ($\partial T_C / \partial p = 17,2 \text{ K/GPa}$). Entretanto, Endo et al. (1995) demonstraram que há uma diferença da variação de T_C com a pressão, sendo que em altas pressões ($\sim 7,5 \text{ GPa}$) há uma tendência de saturação desse efeito. O mesmo trabalho ainda apresenta dados que explicitam que a temperatura de Curie determina um ponto de inflexão no comportamento da resistividade elétrica do material. Esse comportamento também é verificado nas medidas realizadas por Kamimura, Ido e Shirakawa (1985). Mais recentemente, Umetsu et al. (2014), verificaram que a substituição de Manganês por Cromo ou Ferro gera alterações no distanciamento entre os planos, assim modificando as propriedades magnéticas dos compostos.

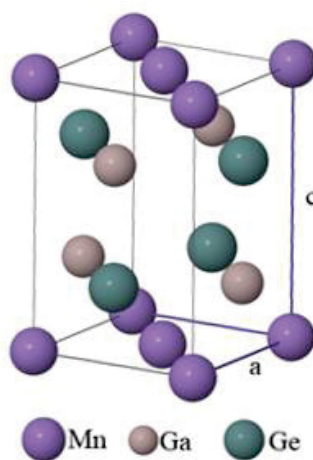
No que se trata dos cálculos e modelagens teóricas das propriedades magnéticas e eletrônicas dos compostos, alguns artigos (KANOMATA et al., 1995; MOHN; SCHWARZ, 1996; MOTIZUKI; KORENARI; SHIRAI, 1992) destacam a aplicação do método teórico APW (*Augmented Plane Wave*) para cálculos de estrutura de bandas eletrônicas. Nestes trabalhos foi verificado que a banda 3d de Mn está ao nível de Fermi. Além disso, como a largura dessa banda é ampla, sugere que os elétrons d desses compostos devem ser tratados como itinerantes. Kamimura, Ido e Shirakawa (1985) investigaram a variação de susceptibilidade magnética em função da temperatura, encontrando que tanto o MnGaGe quanto o MnAlGe não obedecem a lei de Curie-Weiss, mas sim, uma equação do tipo $C/(T - \theta_a)^\gamma$, em que γ variaria de 1,3 a 1,5. Mais especificamente, $\gamma = 1,49$ para MnAlGe e $\gamma = 1,26$ para MnGaGe.

O MnGaGe é um composto intermetálico do tipo MLI formado a partir da interpenetração de subredes cristalinas dos elementos químicos Mn, Ga e Ge constituintes. Como os demais MLI, o MnGaGe possui anisotropia em sua estrutura cristalina (ou razão $c/a \neq 1$) com espaçamento considerável entre os planos basais (superior as distâncias dos 3^{os} VNP), bem como, momento magnético diferente de zero apenas nos planos basais de Mn e zero nos demais planos de Ga e Ge. Tanto em compostos como em ligas da família de materiais MLI há uma conexão direta da estrutura cristalina e as propriedades magnéticas.

1.2 ESTADO DA ARTE DO COMPOSTO MnGaGe

O MnGaGe, material alvo desta tese, é formado pelos elementos manganês ($Z_{\text{Mn}} = 25$ e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$), gálio ($Z_{\text{Ga}} = 31$ e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$) e germânio ($Z_{\text{Ge}} = 32$ e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$), formando o composto intermetálico MnGaGe. Este composto, na forma isoestequiométrica (ou seja, elementos constituintes na proporção 1:1:1), possui ordenamento estrutural do tipo tetragonal (grupo espacial $P4/nmm$, No.129) com 6 átomos por célula unitária, similar ao Cu_2Sb cujas posições atômicas Wyckoff são: $2a$ (000), $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$; $2c$ $(0 \frac{1}{2} v)$; e $2c$ $(0 \frac{1}{2} u)$ para Mn, Ga e Ge, respectivamente. A estrutura cristalina, cujos parâmetros de rede para *bulk* na literatura (STREET; SAWATZKY; LEE, 1973) são 3,966 Å para a e 5,885 Å para c , está representada na FIGURA 1.6.

FIGURA 1.6 – CÉLULA CONVENCIONAL DA ESTRUTURA TETRAGONAL $P4/nmm$. PARA O MnGaGe A ORIENTAÇÃO RELATIVA DOS SPINS É PARALELA AO EIXO C



FONTE: O autor (2024).

A temperatura de 616 °C é reportado (STREET; SAWATZKY; LEE, 1973) a transição de fase peritética deste material, sendo termicamente estável abaixo desta temperatura. A estabilidade do composto MnGaGe é ideal (sem tensões residuais, desordem antisítio ou sítios vacantes), propiciando que os átomos de Mn formem estruturas lamelares intrínsecas com distâncias inter-planares superiores às distâncias intra-planares de terceiros vizinhos entre átomos de Mn. A interação de troca Mn-Mn entre os planos é fundamental para as propriedades magnéticas deste

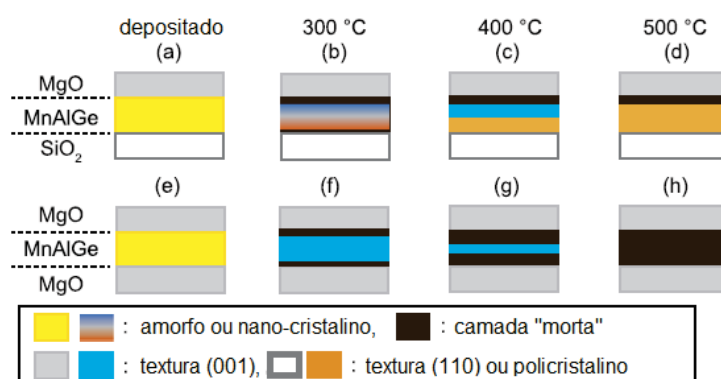
composto e suas ligas quase isoestequiométricas. Esses materiais possuem anisotropia magnética uniaxial intrínseca ao longo do eixo cristalográfico c que é perpendicular aos planos basais que contém os átomos de Mn. O ordenamento ferromagnético que emerge exclusivamente nos planos basais de Mn devido ao acoplamento de troca interplanar (teorizado pelo acoplamento RKKY na literatura), resulta em momentos magnéticos de spin localizados sobre os sítios de átomos de Mn perpendiculares aos planos.

Em relação ao estado da arte referente aos compostos MLI ferromagnéticos, Kubota *et alii* (2020) inicialmente ponderam que apesar de suas propriedades estruturais e magnéticas terem sido amplamente investigadas, ainda não há um estudo sistemático correlacionando propriedades magnéticas e ordenamento químico destes compostos. Mesmo o detalhamento sobre estruturas cristalinas e magnéticas de filmes de MnAlGe e MnGaGe policristalinos ainda não são claros na literatura. Mais recentemente os autores Kubota *et alii* (2021) realizaram estudos sobre o MnAlGe, bem como Sun *et alii* (2020) sobre o MnGaGe. Ambos os compostos foram depositados, através de um sistema de *magnetron sputtering* em ultra-alto-vácuo (pressão inferior a 10^{-7} Pa), em geometria de filmes finos com diferentes estequiometrias à temperatura ambiente, sobre substratos de silício oxidado e MgO. Germânio foi escolhido como elemento de concentração variável (desde nulo a 41,4% da liga) e diferentes espessuras foram investigadas no caso do MnAlGe. Em todos os casos, as amostras foram produzidas através do empilhamento de camadas depositadas. Ou seja, promoveram o empilhamento de camadas sucessivas em heteroestruturas do tipo: substrato | composto (5 a 100 nm) | MgO (1,5 ou 2 nm) | Ta (3 ou 5 nm). Kubota *et alii* (2021) também estudaram a influência da texturização cristalina ao longo de duas orientações cristalográficas. Em especial, filmes constituídos por empilhamento preferencial de planos (110) da camada de MnAlGe sobre substratos de silício oxidado e planos (100) para substratos de MgO. Ambos os sistemas tiveram suas propriedades estruturais e magnéticas analisadas em função de diferentes temperaturas de recozimento (300 a 500 °C). Em ambos os casos, há uma mudança no ciclo de histerese conforme o recozimento e no caso sem recozimento não há ciclo de histerese. Conforme as amostras são submetidas a processo de recozimento, há o aparecimento de reflexões de Bragg (00l) (com $l = 1, \dots, 4$), indicando que é favorecida uma textura cristalina onde os planos cristalinos

(001) se dispõem preferencialmente paralelos ao plano. O aumento das intensidades difratadas são diretamente relacionadas aos aumentos da anisotropia magnética, campo coercitivo e magnetização de saturação das amostras.

Em relação ao MnAlGe, Kubota *et alii* (2020) afirmam haver a possibilidade de diferentes fases, talvez metaestáveis, tanto por conta do recozimento quanto pela concentração de germânio, uma vez que medidas de difração de raios X e magnetometria de amostra vibrante demonstraram haver alguns comportamentos aparentemente fora do usual. Há também uma dependência com a orientação da camada em contato com o substrato, ou seja, há o aparecimento de texturas cristalinas (110) ou (001) da estrutura da camada de MnAlGe, conforme ilustrado pela FIGURA 1.7. Ainda assim, a orientação perpendicular ao plano dos momentos magnéticos de spin é prioritária. Entretanto, no recozimento à 500 °C de filmes de MnAlGe com espessura de 5 nm sobre o substrato de silício oxidado ocorre o predomínio preferencial da texturização cristalina (110), bem como a modificação da orientação preferencial magnética dos momentos magnéticos de spin, que passam a ter orientação preferencial no plano.

FIGURA 1.7 – ESTRUTURAS DE EMPILHAMENTO USADAS NA DEPOSIÇÃO DO COMPOSTO MnAlGe, COMO DEPOSITADO E A DIFERENTES TEMPERATURAS DE RECOZIMENTO (300, 400 E 500 °C), QUE LEVAM A DIFERENTES ORDENAMENTOS ESTRUTURAIS E TEXTURAS DE ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA PREFERENCIAL



FONTE: Adaptado de KUBOTA *et alii* (2021).

Há também o aparecimento de uma camada "morta" ao longo da região de contato (camada interfacial) com a camada superior de MgO. Esta camada é dependente da espessura e da temperatura de recozimento, devido a oxidação das camadas de contato. A anisotropia magnética cresce com a espessura do MnAlGe

para as diferentes amostras até a atingir uma saturação. É importante ressaltar que neste trabalho ambas as texturas cristalinas (110) e (001) foram observadas.

Em relação aos cálculos teóricos e computacionais referentes ao MnGaGe, Sun *et alii* (2020) realizaram cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica. O efeito de hibridização dos orbitais 3d é considerado possivelmente o responsável pela anisotropia magnetocristalina do material. O mais recente estudo da área, publicado por Anusree, Pradhan e Kanchana (2024), consiste em cálculos por primeiros princípios, tanto para *bulk* quanto para monocamadas, ambos a partir de parâmetros puramente teóricos. Neste trabalho, demonstram que a partir da consideração de acoplamento spin-orbita na estrutura eletrônica, o material demonstra ter linhas nodais e de Weyl tanto em sua estrutura de banda eletrônica quanto fonônica. Como consequência do efeito de curvatura de Berry, é previsto tanto o aparecimento de condutividade eletrônica dependente do spin com medidas acessíveis por efeito Hall anômalo, como também o efeito Hall de fônons anômalo. Entende-se que estes efeitos são possíveis graças a uma combinação de simetrias de reversão-temporal e de rotações não-simórficas, que estabiliza a superfície nodal no espaço recíproco. Estes resultados teóricos demonstram que o material possui propriedades de transporte quântico relevantes com efeitos topológicos que favorecem a observação de transporte eletrônico dependente do spin em escalas nanométricas.

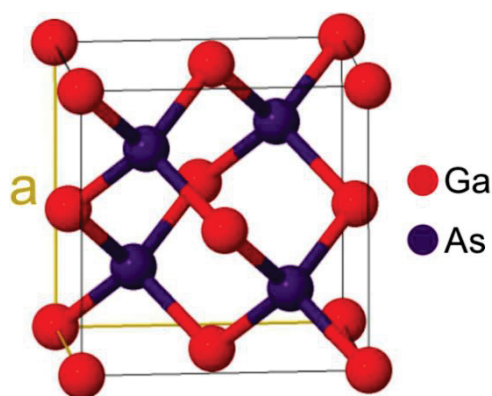
1.3 SUBSTRATO DE GaAs

O arseneto de gálio (GaAs) é um semicondutor III-V, assim como silício, sendo comumente usados como substratos para o crescimento de camadas cristalinas de metais e isolantes pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Alguns exemplos de sucesso de crescimento de epicamadas de compostos a base de manganês são MnAl (SANDS et al., 1990), MnGa (TANAKA et al., 1993), MnSb (AKINAGA; MIYANISHI, 1998), entre outros.

O GaAs é formado pelos elementos gálio ($Z_{\text{Ga}} = 31$ e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$) e arsênio ($Z_{\text{As}} = 33$ e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$) que ocupam sítios em duas estruturas cúbicas de faces centradas (FCC, grupo espacial

F-43m, No. 216) interpenetradas. É similar a esfalerita ou blenda de zinco (ZnS). Esta estrutura constituída por duas sub-redes de face cúbica centrada (fcc) deslocadas entre si pela metade da diagonal do cubo FCC é mostrada na FIGURA 1.8. A célula unitária possui 8 átomos cujas posições atômicas Wyckoff são: 4a (000) e 4c ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) para Ga e As (STEVENSON, 1994), respectivamente.

FIGURA 1.8 – ESTRUTURA CÚBICA DE FACES CENTRADAS DO GaAs



FONTE: O autor (2024).

Do ponto de vista de materiais semicondutores, o GaAs possui algumas vantagens interessantes em comparação com o silício, sendo amplamente utilizado na indústria eletrônica, em especial, para uso em dispositivos emissores de luz optoeletrônicos. Este material possui maior mobilidade dos portadores de carga, maior saturação da velocidade dos portadores (máxima velocidade que um portador de carga pode ter em um semicondutor), possui transição eletrônica direta, ou seja, sendo apenas excitações ópticas suficientes para transições entre bandas dos elétrons. Sua gama de aplicações é ampla, sendo usado em transistores, células e detectores solares, sensores de luz e aplicações em spintrônica como de controle de correntes de spin (OKAMOTO et al., 2014). Experimentalmente já foram realizadas injeções de correntes de spin em semicondutores, inclusive utilizando GaAs, sendo injeções tanto ópticas (KIKKAWA; AWSCHALOM, 1999) quanto por contato magnético (RAMSTEINER et al., 2002). Ademais, é interessante observar que aplicando um campo elétrico moderado neste semicondutor, é possível preservar a polarização do spin durante o transporte desses elétrons (MIAH, 2007), demonstrando

total capacidade de ser aplicado em dispositivos spintrônicos adaptáveis a diferentes características que sejam esperadas do mesmo.

Os substratos comerciais de GaAs são comumente do tipo *epi-ready*, isto é, possuem superfícies cristalinas orientadas cristalograficamente e com grau de polimento atômico protegidas com uma camada de revestimento de óxidos (GaO-Ga₂O₂-As₂O₃). Esta camada de óxidos protetora é removida por dessorção térmica que é ativada a partir de temperaturas próximas de 570 °C (GUILLÉN-CERVANTES et al., 2000) em ambiente de ultra-alto vácuo. Via de regra, é utilizando um porta-amostras aquecível em uma câmara de crescimentos, previamente ao crescimento dos filmes. Este procedimento expõe as superfícies dos substratos de GaAs a apresentarem reconstruções superficiais distintas, por exemplo, nos casos dos planos (001) e (110). Após o procedimento de dessorção e dependendo da superfície do GaAs, é comum obter reconstruções superficiais decoradas com dímeros ou trímeros de As, bem como, fileiras de átomos de As ou mesmo terminações ricas em Ga, dependendo as condições utilizadas.

Especificamente em relação dessorção térmica em substratos de GaAs, é importante salientar que na literatura (GUILLÉN-CERVANTES et al., 2000) são também descritas situações em que há o aparecimento de poços rasos que alteram a rugosidade de superfície, bem como, uma mudança da proporção estequiométrica de superfície da liga, de 50/50% em Ga/As para 60/40%. Outro fato interessante, é que pode ocorrer o surgimento de gotículas de Ga, com diâmetros da ordem de unidade de micrômetros, na superfície do GaAs. Esta situação ocorre mediante o uso de temperaturas de dessorção mais elevadas que usuais para dessorção lenta e menos comprometedora da topografia que são recomendadas nos procedimentos microeletrônicos. Em casos extremos, a superfície do GaAs numa certa temperatura pode promover a formação e movimentação de gotículas de Ga que, por onde passam, tendem a deixar um rastro de alteração topográfica e, possivelmente de modificação químico-estrutural na superfície (TERSOFF; JESSON; TANG, 2009).

2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Há campos de pesquisa interessantes e atuais que motivam o domínio da produção e investigação do material alvo da tese. Do ponto de vista da originalidade, não encontramos na literatura relato do crescimento de amostras de MnGaGe em geometria de ilhas de tamanhos nanométricos isoladas sobre qualquer substrato. Em especial, utilizamos o arseneto de gálio (GaAs) que é amplamente usado em dispositivos eletrônicos e magnetoópticos e tem um alto potencial de despertar o interesse de centros de pesquisa fundamental e aplicada. Desta forma, não é conhecido se há algum tipo de efeito de proximidade ou acoplamento na interface ferromagnético-semicondutor referente às propriedades de estruturais, eletrônicas, formação de barreira de potencial elétrico, modos vibracionais, transporte eletrônico e magnetismo. Algumas destas propriedades supracitadas são investigadas nesta tese e inserem-se em diferentes frentes de pesquisa deste material ainda em fase de crescimento para aplicações na nova geração de nanodispositivos das áreas de spintrônica e gravação magnética de ultra-alta densidade e baixa dissipação. Focalizamos na otimização do processo de crescimento no que se refere ao controle de estequiometria, ordenamentos estrutural e químico, bem como propriedades magnéticas deste material na escala nanométrica. Além disso, a variação dessas características certamente influencia a polarização de spin dos elétrons próximos ao nível de Fermi (a rigor, o potencial químico) à temperatura ambiente que é fundamental para aplicações na área de spintrônica. Estudos específicos sobre tensionamento mecânico, modificações estruturais, efeitos de desordem química bem como, análises microquímicas e morfológicas de superfície mais detalhadas deste material também são também naturalmente desejados.

Diante destas motivações e desafios, o presente estudo no projeto desta pesquisa da tese de doutorado tem por objetivo crescer filmes revestimentos ultrafinos descontínuos cristalinos utilizando a técnica de epitaxia por feixe molecular do composto intermetálico ternário MnGaGe integrado a substratos comerciais de GaAs (001) do tipo *epi-ready*.

Quanto as investigações experimentais e análises, caracterizou-se a morfologia de superfície, bem como a estequiometria e microquímica de superfície. Também apresentamos caracterizações e análises magnéticas e potenciais eletrostáticas usando sondas locais para imageamento baseadas nas técnicas de

microscopia de campo próximo e espectroscopia de estados eletrônicos e vibracionais de superfície. Para alcançar os objetivos propostos, técnicas avançadas de imageamento e mapeamento foram utilizadas com apoio do CNPEM em Campinas - SP onde atua o co-orientador desta tese Dr. Itamar Tomio Neckel.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Otimização da qualidade cristalina dos revestimentos das ligas ternárias através do controle das temperaturas de crescimento e tratamentos térmicos *in situ*;
- II. Caracterizações iniciais das estruturas cristalinas e ordenamento químico de amostras crescidas sobre superfícies GaAs (001) dos substratos monocristalinos comerciais, usando como técnicas de análise como difração de raios X (XRD³) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) conjuntamente com a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) em espectros pontuais;
- III. Após o procedimento criterioso de crescimento e seleção de amostras por otimização de suas propriedades físicas de interesse, investigações aprofundadas dos ordenamentos químico-estruturais através de técnicas avançadas de imageamento tais como mapeamento EDS, mapeamento de fluorescência de raios X (XRF) e mapeamento de nanodifração, sendo estes dois últimos em linha de luz acoplada a acelerador do tipo síncrotron;
- IV. Caracterizações e análises comparativas robustas das propriedades de superfície por imageamento através das microscopias de força atômica (AFM), magnética (MFM) e de sonda Kelvin (KPFM), obtendo assim mapeamentos topográficos, de contrastes magnéticos e potenciais eletrostáticos de superfície;
- V. Obtenção da função trabalho do material alvo através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) permitindo o aprofundamento das análises do imageamento obtido pela técnica de KPFM.
- VI. Investigação de propriedades eletrônicas e vibracionais através de espectroscopia Raman, a partir de uma série de medidas em temperaturas

³ Todos os acrônimos referentes as técnicas utilizadas nesse trabalho são os usados em língua inglesa.

distintas, e, mapeamento dos modos vibracionais de interesse em região fixa das amostras, inclusive com apoio de cálculos de primeiros princípios.

Ademais, os resultados experimentais das propriedades vibracionais serão confrontados com resultados computacionais de simulações da estrutura eletrônica baseada na teoria do funcional da densidade (DFT) com o auxílio de códigos livres como Quantum Espresso e ELK, com apoio do Prof. Dr. José Varalda do Departamento de Física da UFPR.

2.2 RELEVÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

A área de pesquisa do magnetismo em baixa dimensionalidade hoje referida como nanomagnetismo se mantém como uma das áreas de pesquisa do estado sólido que mais progride ao longo das últimas cinco décadas (VEDMEDENKO et al., 2020). O teorema de Mermin-Wagner (MERMIN; WAGNER, 1966) serviu de paradigma e plataforma de lançamento de estudos experimentais que resultaram na indústria de gravação magnética de ultra-alta densidade e spintrônica. Do final da década de 80 do século XX para cá as metodologias experimentais foram sendo fortemente impulsionadas graças ao aprimoramento da capacidade de produzirmos amostras em baixa dimensionalidade. Desta forma, ciência dos materiais tem se tornado cada vez mais uma área de exemplos bem-sucedidos de superação engenhosa de limitações e impossibilidades previstas em antigas teorias. Portanto, um cenário de inovações que pontuam um crescimento exponencial de diversos caminhos de desenvolvimento tecnológico importantes para a sociedade moderna e futuro da humanidade.

Há um grande potencial para aplicações nanotecnológicas em dispositivos de baixa dimensionalidade e, em especial, nanomagnetos, eletrodos injetores de correntes de spin e de excitação de correntes de spin por processo de precessão da magnetização por polarização de laser incidente ou micro-ondas, dentre outros. Consequentemente, é esperado que a área de dispositivos spintrônicos continue seu crescimento no âmbito da produção acadêmico-científica que fundamenta-se no nanomagnetismo e na manipulação do spin eletrônico, inclusive sem a necessidade da passagem de uma corrente elétrica, reduzindo significativamente as perdas por

dissipação térmica decorrentes de colisões e espalhamentos dos elétrons com a rede cristalina (SETHULAKSHMI et al., 2019).

Como foi evidenciado acima com base na revisão bibliográfica, o composto MnGaGe é um antigo material que retornou a pauta atual como candidato a aplicações em spintrônica. Além disso, insere-se na classe dos materiais 2D aprimorando o conhecimento relativo à classe dos materiais MLI (ARAUJO; ZARPELLON; MOSCA, 2022). Sendo assim, a partir dos objetivos traçados com base naquilo que ainda falta de informação robusta na literatura, é possível sim considerar que as pesquisas na presente tese são de interesse tecnológico e situam-se na fronteira do conhecimento.

O domínio de produção de amostras bem-sucedidas da forma proposta e da coleta de dados e análises das caracterizações feitas das mesmas possuem grande potencial de fornecimento de informações relevantes para o meio acadêmico-científico, enquadrando na linha de pesquisa Tecnologia de Superfícies, Filmes e Interfaces deste programa de pós-graduação.

2.3 ESTRUTURA DA TESE

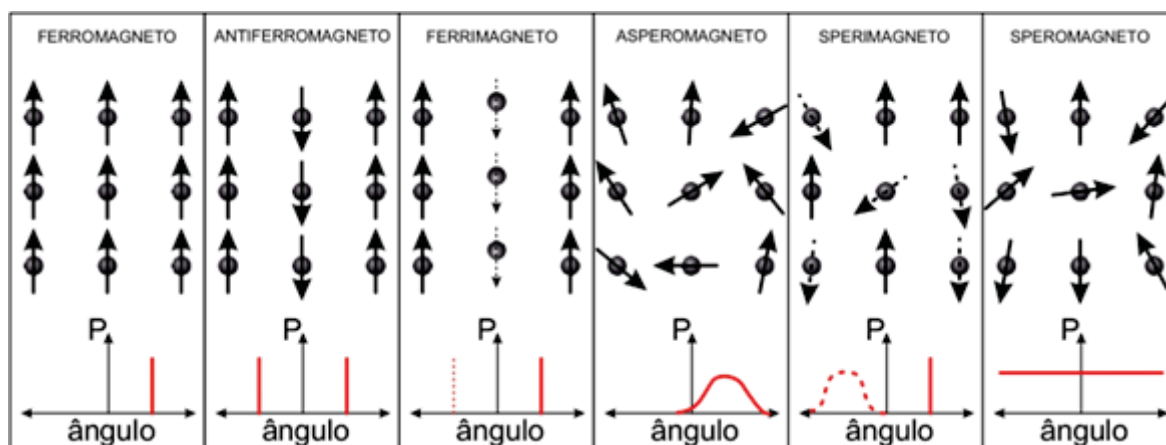
Introduzidos os estudos prévios bem como as motivações e objetivos de pesquisa acadêmico-científica, esta tese está estruturada na seguinte sequência de capítulos. No Capítulo III são apresentadas fundamentações teóricas dos principais tópicos e fenômenos físicos relacionados ao sistema estudado. O Capítulo IV reúne descritivos relevantes para as análises e interpretações das técnicas de síntese e caracterização utilizadas nesta tese. A metodologia utilizada relativa aos procedimentos experimentais e análises adotadas é apresentada pelo Capítulo V. O Capítulo VI exhibe os resultados obtidos em conjunto com as respectivas análises fazendo, sempre que possível, comparativos e interrelacionamentos entre elas. Por fim, no Capítulo VII são apresentadas as conclusões gerais mais importantes do trabalho desta tese e, ao final, são explicitadas perspectivas de trabalhos futuros envolvendo os materiais estudados.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 MAGNETISMO NOS MATERIAIS

Existem duas condições para haver ordenamento magnético de longo alcance em estado sólido, a existência de momentos magnéticos associados a um número não nulo de elétrons desemparelhados e a manutenção de interações que permitam o acoplamento dos mesmos. Desta forma, variados tipos de ordenamentos magnéticos (mostrados na FIGURA 3.1) podem ocorrer tanto em materiais cristalinos quanto em amorfos (COEY, 1985). Serão destacados apenas aqueles mais relevantes no âmbito dos estudos apresentados nesta tese.

FIGURA 3.1 – ILUSTRAÇÕES DOS ORDENAMENTOS MAGNÉTICOS COLINEARES E NÃO COLINEARES E GRÁFICOS DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE (P) EM FUNÇÃO DO ÂNGULO REFERENTE AOS POSSÍVEIS ORIENTAÇÕES ESPACIAIS DOS SPINS



FONTE: O autor (2024).

O diamagnetismo caracteriza a resposta magneticamente repulsiva de elétrons de um material, que possuem momento angular orbital e intrínseco, reagindo a campos magnéticos externos aplicados. O diamagnetismo é uma resposta comum a todos os materiais devido às contribuições provenientes tanto dos orbitais atômicos (diamagnetismo orbital) quanto dos elétrons itinerantes [diamagnetismo de Landau (LANDAU, 1930)]. O diamagnetismo é um fenômeno considerado fraco diante do paramagnetismo e ferromagnetismo sendo raramente considerado diante dos fenômenos supracitados.

Semelhantemente ao diamagnetismo, o paramagnetismo possui uma susceptibilidade magnética com magnitude pequena. No entanto, a susceptibilidade paramagnética é positiva consistindo na tendência que os momentos de dipolo magnéticos atômicos não interagentes tendem a se alinhar paralelamente com um campo magnético externo. A susceptibilidade magnética comumente varia com inverso da temperatura em sua contribuição principal. A resposta paramagnética dos materiais envolve o acoplamento Russel-Saunders (ou interação spin-órbita) (RUSSEL; SAUNDERS, 1925) e o efeito de alinhamento com o campo magnético compete com a agitação térmica. Assim, o momento magnético total local que precessiona em torno do campo magnético aplicado permite tanto orientar como reorientar os momentos magnéticos de um material.

O ferromagnetismo se manifesta através da espontaneidade do ordenamento de momentos magnéticos interagentes a curta e longa distâncias. O ordenamento paralelo entre os momentos magnéticos é mantido mesmo na ausência de campo magnético externo devido aos spins eletrônicos no interior da amostra interagirem fortemente entre si através do material estabelecendo um campo magnético local, chamado de campo molecular na teoria de Weiss (1907). O ordenamento magnético de longo alcance do estado ferromagnético transiciona para o estado paramagnético, em que os momentos magnéticos são magneticamente desacoplados e sujeitos individualmente às flutuações térmicas. A temperatura de transição entre estes estados é a temperatura de Curie, que comumente depende de outras quantidades termodinâmicas como a pressão. Na temperatura Curie, o material perde propriedades como a magnetização remanente e a estrutura de domínios magnéticos com o desaparecimento do ordenamento magnético de curto e longo alcance (CURIE, 1894; 1895). É possível comparar por estimativa a intensidade do campo molecular em materiais com campos gerados por dipolos magnéticos, verificando que o campo molecular tem um valor muito mais alto (cerca de 10000 vezes para o ferro) (O'HANDLEY, 1999). A origem física deste campo, como demonstrado por Heisenberg (1928), advém de interações de natureza quântica sem análogo clássico, sendo uma manifestação do princípio de exclusão de Pauli (1940) mediante a sobreposição das funções de onda dos elétrons indistinguíveis. Tal interação é denominada de interação de troca ou intercâmbio (em inglês, *exchange*). A interação de troca surge da combinação da simetria de troca e da interação de Coulomb.

Comumente ela é expressa, através da introdução dos momentos de spins eletrônicos $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ dos primeiros vizinhos, como: $J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2$, onde J_{12} é a constante de troca definida como a metade da diferença entre os dois autovalores da energia dos estados de spin possíveis, conforme a formulação originalmente desenvolvida por Heisenberg e Dirac (O'HANDLEY, 1999).

O modelo de Stoner formulado em 1938 em termos de relações de dispersão, expressa através da EQUAÇÃO 3.1, para elétrons de spin $\uparrow$ (*up*) e spin $\downarrow$ (*down*) é a aproximação mais simples e conveniente para descrever o ferromagnetismo de elétrons itinerantes em sistemas metálicos. Nele temos os estados de energia eletrônica para elétrons com momentum k e spins $\uparrow$ e $\downarrow$:

$$E_{\uparrow}(k) = \epsilon(k) - I \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}, \quad E_{\downarrow}(k) = \epsilon(k) + I \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}, \quad (3.1)$$

onde $\epsilon(k)$ é a energia de dispersão dos elétrons desconsiderando o spin, e os segundos termos são as energias de interação de troca expressas em termos do parâmetro de Stoner, I , enquanto $N_{\uparrow}$ e $N_{\downarrow}$ são as densidades de estados de spin $\uparrow$ e $\downarrow$ relativas à densidade eletrônica total N . Ademais, a polarização de spin no nível de Fermi, E_F , é simplesmente dada como $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}$, sendo a energia total mais baixa encontrada para $P = 0$, quando o sistema eletrônico prefere permanecer paramagnético. No entanto, podem ocorrer estados fundamentais polarizados em spin dependendo dos valores I , sendo isto estabelecido pela condição de Stoner:

$$ID(E_F) > 1, \quad (3.2)$$

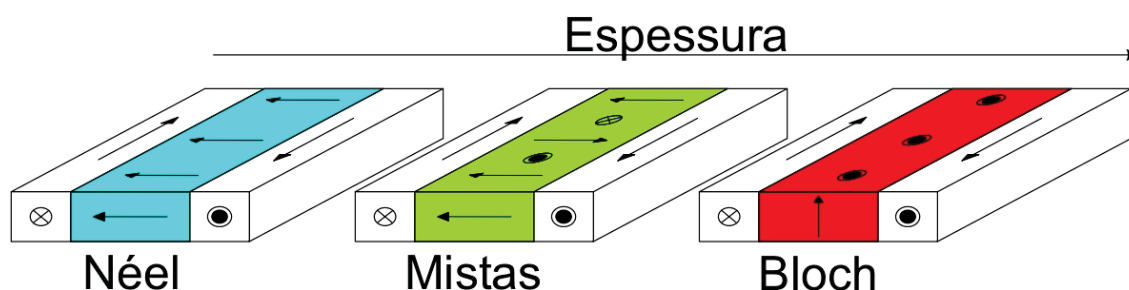
onde $D(E_F)$ é a densidades de estados eletrônicos na energia de Fermi.

3.1.1 Domínios magnéticos

Os materiais ferromagnéticos em saturação magnética apresentam uma configuração de domínios magnéticos que são regiões macroscópicas onde todos os momentos magnéticos encontram-se alinhados numa mesma direção. Quando parcialmente ou totalmente desmagnetizados abaixo da temperatura Curie, naturalmente possuem configurações de domínios magnéticos separados por paredes de domínio magnético, apresentadas na FIGURA 3.2. As paredes de domínio

magnético possuem estruturas envolvendo momentos magnéticos elementares distribuídos sobre vários planos atômicos. Quando a magnetização total do material é nula, tem-se uma distribuição completamente aleatória no espaço das orientações da magnetização específica de cada domínio magnético.

FIGURA 3.2 – PAREDES DE DOMÍNIO DO TIPO NÉEL, MISTAS E BLOCH POR ESPESSURA DA AMOSTRA, A FIM DE MINIMIZAR A ENERGIA DA PAREDE



FONTE: O autor (2024).

Sob a ação de campo magnético externo, as paredes de domínio magnético se deslocam, promovendo o aumento dos domínios magnéticos cuja magnetização já se encontra alinhada com a direção do campo aplicado. Eventualmente, domínios magnéticos podem também rotacionar coerentemente ou incoerentemente ou ainda reverter abruptamente de modo a promover um maior alinhamento dos momentos magnéticos com o campo externo aplicado. A partir de uma certa magnitude do campo magnético aplicado, ocorre a saturação com um completo alinhamento dos momentos magnéticos com o campo magnético, resultando na formação de um monodomínio magnético englobando todo o volume da amostra.

Os domínios magnéticos surgem nestes materiais pela necessidade de minimizar a energia magnetostática. Nas superfícies, a magnetização é também reduzida com a formação dos domínios magnéticos de fechamento. A espessura das regiões intermediárias na fronteira entre as diferentes direções de magnetização, as paredes de domínio, depende diretamente da interação de troca entre os spins vizinhos e inversamente da magnitude da constante de anisotropia magnética. Portanto, os momentos magnéticos na região das paredes ordenam-se em certas direções (algumas delas desfavoráveis em relação a um eixo fácil de magnetização) de modo a gradualmente se deslocarem, rotacionarem ou subitamente reverterem

para realizar a transição da direção dos momentos magnéticos de cada domínio em contato. Os mecanismos específicos envolvidos do processo de magnetização minimizam o custo energético de tal transição.

Existem três tipos principais de paredes de domínio Néel, mistas e Bloch, conforme apresenta a FIGURA 3.2. Estas configurações se diferenciam pela maneira com que os spins localizados nessa região rotacionam, dependendo da espessura da amostra. Nas paredes de Néel os momentos magnéticos rotacionam no plano das magnetizações, costumando serem as mais finas. Nas paredes de Bloch os momentos magnéticos rotacionam fora do plano das magnetizações. Nas paredes mistas ou híbridas ocorre uma combinação das situações anteriores.

3.1.2 Redução de dimensionalidade

Em sistemas de baixa dimensionalidade na geometria de filmes finos as propriedades magnéticas tendem a apresentar redução na temperatura de Curie e a manifestação de uma anisotropia magnética de superfície ou interface. Esta contribuição é adicional às contribuições usuais de anisotropia magnetocristalina e magnetostática, geralmente, predominantes em materiais massivos (O'HANDLEY, 1999).

A diminuição da espessura de um filme determina o aumento da contribuição de spins de superfície, devido à quebra de simetria em ambos os lados da superfície. Isto tende a originar efeitos de proximidade magnética com a intervenção de mecanismos de interação de troca entre os spins presentes nas superfícies livre e interfaces (O'HANDLEY, 1999). É bastante comum que ligações químicas pendentes e hibridizações orbitais nas interfaces também levem a formação de camada interfacial. Tanto modificações por mecanismos de reconstrução superficial, como reações químicas interfaciais, podem eventualmente destruir completamente o ordenamento magnético.

O teorema de MW (1966) da mecânica estatística, especificamente aplicado ao magnetismo, em sistemas bidimensionais, é outro ponto importante a ser discutido. Este teorema estabelece que simetrias contínuas não podem ser quebradas espontaneamente em temperatura finita em sistemas com interações de alcance

suficientemente curto em dimensões iguais ou inferiores a 2. Em outras palavras, que flutuações de longo alcance podem ser criadas com baixo custo de energia. Elas são favorecidas pois promovem um ganho de entropia. Uma consequência imediata desse teorema é a impossibilidade de magnetização espontânea e dos ordenamentos de longo alcance, ferromagnético ou antiferromagnético em um sistema bidimensional idealmente plano e infinito.

O magnetismo não é o único fenômeno afetado pela redução da dimensionalidade. Existe uma complementação ao teorema MW (1966), publicada por Hohenberg (1967), que leva em conta a inviabilidade da superfluidez e supercondutividade convencionais (que envolvam ordenamento de longo alcance) em uma ou duas dimensões. Outra complementação, relativa à parte estrutural de sistemas bidimensionais, foi publicada posteriormente por Mermin (1968). Do ponto de vista entrópico (PEIERLS, 1935; LANDAU, 1965), é esperado fundamentalmente que não haja ordenamento perfeito de longo alcance em materiais bidimensionais, haverá ao menos a contribuição das flutuações MW com impactos relevantes na dinâmica dos átomos.

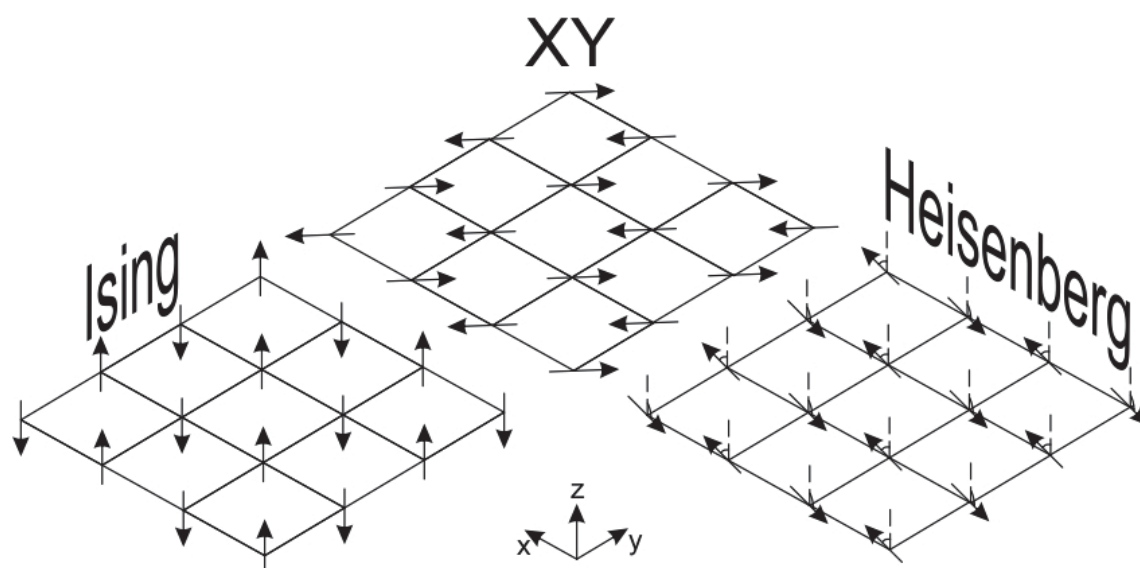
3.2 MAGNETISMO BIDIMENSIONAL

Na tentativa de explicar a origem intrínseca do ferromagnetismo, a partir de um modelo, à primeira vista simples, Ising (1925) sugeriu uma cadeia unidimensional de spins, dispostos ao longo de uma linha no plano xy e orientados na direção z , que interagem com seus vizinhos próximos de forma a minimizar a energia potencial quando estivessem configurados paralelamente. O resultado encontrado por Ising era de que para qualquer temperatura diferente do zero absoluto, a cadeia de spins não apresenta ordenamento magnético de longo alcance. Apesar do resultado, o modelo foi de fundamental importância pois abriu um novo ramo de estudos teóricos em sua época que era o magnetismo em diferentes dimensionalidades.

Durante as décadas de 30 a 50 do século XX houve uma grande busca por modelos de magnetismo bi e tridimensionais, estendendo o trabalho de Ising. Advieram demonstrações da possibilidade de haver fase ferromagnética em sistemas bidimensionais, como por exemplo a análise de Peierls (1936), e, posteriormente

complementado por Griffiths (1964), sobre a distribuição de fronteiras entre spin opostos. A solução do modelo de Ising em duas dimensões, dada por Onsager (1944), no qual a direção dos spins varia apenas no eixo perpendicular a um plano xy na ausência de campo magnético externo, que inclusive obteve uma relação matemática para temperatura de transição. Há também o modelo XY (ou planar), em que a direção dos spins ocorre apenas no plano superficial. Este modelo é bastante utilizado no estudo de estruturas de vórtices com magnetizações no plano. O caso geral que não tem uma solução exata conhecida é o modelo de Heisenberg bidimensional, onde a direção dos spins é livre. Tais sistemas de spin estão ilustrados na FIGURA 3.3.

FIGURA 3.3 – ILUSTRAÇÃO DOS MODELOS DE SISTEMAS DE SPIN PERPENDICULARES AO PLANO (ISING), NO PLANO (XY) E OBLÍQUOS AO PLANO (HEISENBERG)



FONTE: O autor (2024).

No modelo n-vetorial de Stanley (1968) que considera redes infinitas e spins localizados nos sítios das redes, considerada em geral quadrada, tem-se $n = 1$ (Ising), 2 (XY) ou 3 (Heisenberg). A solução analítica para campo magnético não nulo permanece ainda não encontrada. Ao longo das últimas décadas, tem-se utilizado diversas técnicas para entendermos melhor a dinâmica desses modelos como, métodos numéricos computacionais, método de Monte Carlo, Grupo de Renormalização, entre outros.

3.2.1 O papel da anisotropia magnética

Transições de fase em sistemas que possuam anisotropia magnética, foi demonstrado primeiramente por Khokhlachev (1976), com uma teoria de campo médio e posteriormente por Bander e Mills (1988), com análise por grupo de renormalização. Neste caso, haverá transição de fase para ordenamento magnético de longo alcance quando há anisotropia magnética no modelo de Heisenberg para sistema magnético com geometria de filmes, não importando quão fraca seja. No trabalho de Bander e Mills (1988), é discutido também a diminuição proporcional da anisotropia magnética efetiva com o aumento da espessura do filme quando o eixo fácil é normal à superfície. Neste caso, é prevista a passagem do ferromagneto de Heisenberg para o comportamento de spins distribuídos no plano (modelo XY), a baixas temperaturas.

Trabalhos experimentais (DHO; HUR, 2007; STEENBECK et al., 2002; RIGUE et al., 2012; SILVA et al., 2017; XIANG et al., 2020) demonstram que a anisotropia magnética, que coloca a magnetização preferencialmente seja no plano ou fora dele, varia com a alteração da espessura dos filmes finos. Com isso, a partir de uma espessura crítica característica de cada material, uma mudança profunda na estrutura de domínios magnéticos ocorre em relação ao material massivo. Outro comportamento interessante é a variação da anisotropia uniaxial (fora do plano) e aumento da magnitude de outras componentes anisotrópicas com a diminuição da temperatura ou espessuras. Medidas de magnetometria de torque sugerem que os materiais ferromagnéticos bidimensionais se tornam isotrópicos na transição para a fase paramagnética. Erickson e Mills (1991) utilizando o método de Monte Carlo para simular o comportamento anisotrópico de filmes ultrafinos ferromagnéticos do tipo de Heisenberg, demonstraram haver uma relação de proporcionalidade direta entre a temperatura de Curie e a anisotropia magnética normal ao plano, que também indicam a tendência de isotropia com a transição de fase.

Outro papel importante da anisotropia magnética ocorre na configuração de domínios de um material ferromagnético. Ou seja, a orientação e o tamanho das regiões dentro de um material magnético nas quais a magnetização (decorrente dos momentos magnéticos individuais dos átomos que permanecem alinhados entre si) se mantém uma direção uniforme. Um domínio magnético muito grande é instável e

se dividirá em domínios menores. Ao passo que um domínio pequeno o suficiente será estável. Este tamanho depende do equilíbrio de diversas energias dentro do material (O'HANDLEY, 1999). Cada região de magnetização uniforme se divide em dois domínios através de uma parede de domínio entre os domínios com magnetização apontando em direções diferentes. A interação de troca que cria a magnetização espontânea tende a alinhar momentos magnéticos próximos de modo que apontem na mesma direção e mudar a orientação para direções diferentes requer energia. Portanto, uma parede de domínio requer energia extra, chamada energia da parede de domínio, que é proporcional à área da parede. Em materiais magnéticos cristalinos a anisotropia magnética determina a direção de "fácil" da magnetização, paralela a um dos eixos do cristal. Mudar a magnetização espontânea do material para qualquer outra direção requer energia adicional, chamada de energia de anisotropia magnetocristalina. Assim, reduzir a dimensionalidade de um material ferromagnético a um certo limite tende a torná-lo um monodomínio magnético e, para além deste limite, em partículas superparamagnéticas (MAJETICH; WEN; MEFFORD, 2013).

3.3 CRESCIMENTO CRISTALINO

No contexto da nucleação e do crescimento de filmes cristalinos, a nucleação marca o início da formação de um sólido cristalino a partir de suas partículas constituintes em uma solução ou vapor supersaturado. Nela, átomos, íons ou moléculas se unem para formar um núcleo ou uma semente estável. É uma etapa crítica que determina o crescimento e a estrutura atômica subsequente. Há uma dinâmica intrínseca ao processo de nucleação, ou seja, há uma escala de tempo até que a nova fase ou estrutura apareça. Desta forma, o tempo é um parâmetro relevante a ser considerado nos experimentos de crescimento de cristais. Usualmente, o mecanismo de nucleação gera transições de fase de primeira ordem, as quais envolvem absorção ou relaxação de uma quantidade fixa de energia por volume do núcleo envolvido. Consequentemente, se considerarmos o tempo nesse mecanismo, haverá partes do sistema cujas transições de fase estão completas e partes incompletas. Isto ocorre seja por terem iniciado em momentos distintos, seja por uma diferença de densidade de partículas aglomeradas. Além disso, taxas defasadas das

dimensões do núcleo comumente ocorrem devido a presença de defeitos pontuais, ou mesmo impurezas, entre outros (SEAR, 2007).

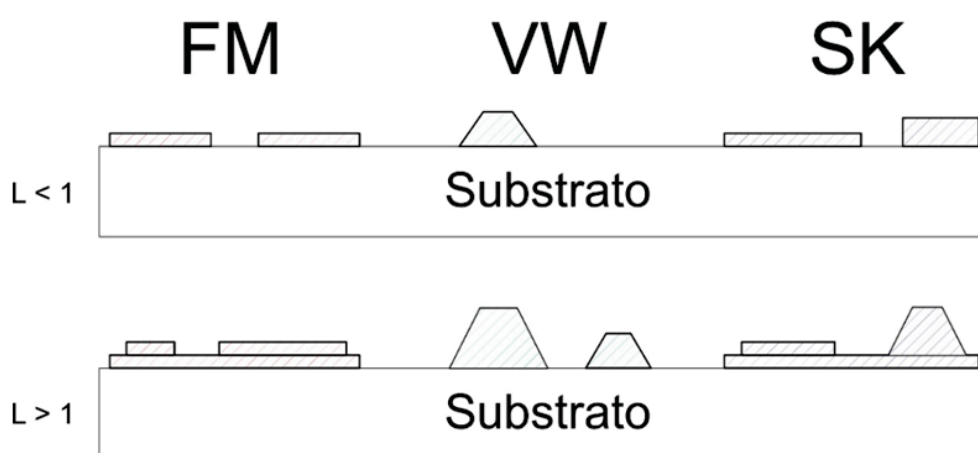
O crescimento cristalino, especialmente em filmes, pode ocorrer através de diferentes modos, cada um caracterizado por um certo mecanismo pelo qual átomos, íons ou moléculas são adicionados à rede cristalina em crescimento. A FIGURA 3.4 ilustra alguns dos modos comuns de crescimento de cristais, os quais estão descritos a seguir (FORNARI, et al. 2018):

- I. **Camada-a-camada (Frank-van der Merwe - FM):** Neste modo, átomos ou moléculas são adsorvidos à superfície do cristal, camada por camada. Isso resulta em uma superfície cristalina plana e uniforme com orientações cristalográficas bem definidas. Este modo é frequentemente observado em sistemas onde a força de adesão da superfície do substrato é mais intensa do que a força de coesão entre adátomos do cristal em crescimento.
- II. **Ilhas (Volmer-Weber - VW):** Neste modo, pequenos aglomerados tridimensionais ou ilhas de átomos ou moléculas se formam na superfície do substrato. Mediante a coalescência eles crescem independentemente em domínios cristalinos maiores. Este modo é característico de sistemas onde a força de coesão dos adátomos é maior do que a força de adesão a superfície onde o crescimento ocorre. Em geral, a dinâmica de crescimento deste modo leva ilhas possuírem alturas muito superiores a espessuras de uma monocamada. Os crescimentos simultâneos de diversas e variadas camadas atômicas resultam numa superfície bastante rugosa.
- III. **Camada-mais-ilha (Stransky–Krastanov - SK):** Como dito no modo anterior, as ilhas tendem a apresentar alturas que excedem o tamanho característico de uma monocamada. Desta forma, este modo consiste de uma mistura intermediária dos dois modos anteriores, ou seja, os adátomos iniciam seu crescimento similarmente ao modo FM, porém, ao atingir uma certa espessura crítica, a energia elástica acumulada no crescimento relaxa. O resultado é a formação de ilhas similarmente ao modo VW.

Os diferentes modos de nucleação e crescimento dependem das propriedades físicas específicas de cada composto. Um recobrimento de material químico-estruturalmente idêntico ao substrato é chamado de homoepitaxia. No caso de materiais química e/ou estruturalmente distintos tem-se a heteroepitaxia. Assim,

um filme epitaxial refere-se a uma fina camada cristalina crescida sobre um substrato de forma que a orientação cristalográfica do filme reproduz a do substrato. No caso da formação de domínios cristalinos com orientações de crescimento diversas, tem-se as camadas de revestimento contínuas ou descontínuas com texturização cristalina ou mesmo policristalinas.

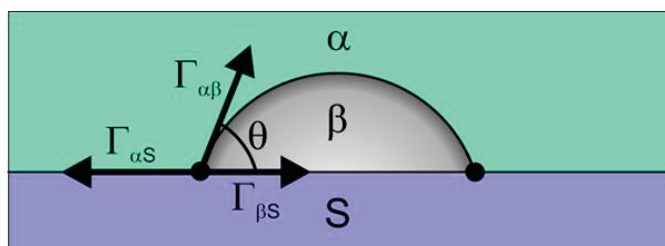
FIGURA 3.4 – ILUSTRAÇÃO DOS MODOS COMUNS DE CRESCIMENTO CRISTALINO: MODOS FM (FRANK-VAN DER MERWE), VW (VOMER-WEBER) E SK (STRANSKY-KRASTANOV). SÃO REPRESENTADOS OS NÚMERO DE LAMELAS OU MONOCAMADAS DEPOSITADAS



FONTE: O autor (2024).

Em nucleações do tipo homogênea, os núcleos são gerados aleatoriamente e espontaneamente sem haver sítios preferenciais de crescimento, sendo um processo irreversível quando se atinge tamanhos macroscópicos, rumo a formação da nova fase. Neste caso, a distribuição de energias livres de superfície gera um formato esférico do material na superfície do substrato. Nucleações heterogêneas são processos de maior probabilidade de ocorrência, uma vez que decorrem a partir de sítios preferenciais de crescimento nas superfícies e interfaces que, consequentemente, facilitam este processo, reduzindo a energia livre de barreira. Esta energia deve ser transpassada de forma que a nucleação inicial evolua para um crescimento cristalino de fato (VVEDENSKY, 2019). Desta forma, em nucleações heterogêneas ocorrem formações de calotas esféricas, uma vez que haverá uma competição entre as energias livres de superfície distribuídas como forças ao redor da superfície de crescimento, como apresenta a FIGURA 3.5.

FIGURA 3.5 – ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE UM NÚCLEO NA FASE β LÍQUIDA (EM TRANSIÇÃO DE FASE) A PARTIR DE UMA FASE α VAPOR SOB UM SUBSTRATO S SÓLIDO. UM BALANÇO DE FORÇAS (FLECHAS) INTERFACIAIS DETERMINADO PELAS RESPECTIVAS ENERGIAS LIVRES DE SUPERFÍCIE Γ_{ij} DEFINEM UM ÂNGULO DE CONTATO θ



FONTE: O autor (2024).

Por fim, estes modos também podem ser influenciados por fatores externos como temperatura, pressão residual (que introduz impurezas), pressão de supersaturação, dopagem intencional e interações superficiais entre os elementos de liga. A entalpia de formação favorável a formação de compostos e ligas é sujeita a desordens estruturais, químicas ou ambas.

3.3.1 Dinâmica de nucleação: Teoria KJMA

O intervalo de tempo entre o início da aglomeração dos primeiros átomos, formação de núcleos de uma fase líquida seguido da transformação para uma nova fase, é definido como tempo de incubação. Este regime inicial da dinâmica de crescimento cristalino é caracterizado por uma taxa temporal lenta. Após o tempo de incubação, inicia-se o regime de crescimento do cristal, ocasionado pela diminuição do potencial químico relativo ao regime inicial, além dos núcleos terem transpassado a barreira de energia livre. Em geral, esse novo regime caracteriza-se por taxas temporais rápidas, crescimento da nova fase com a captura de átomos da fase anterior.

A teoria KJMA (VVEDENSKY, 2019) advém dos nomes de seus desenvolvedores, Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, sendo usualmente citada como teoria de Avrami, que foi quem a popularizou para além da área de ciência dos materiais. Ela foi criada com o intuito de estudar a progressão da nucleação e crescimento cristalino, levando em conta apenas as frações volumétricas f da nova fase, definido pela EQUAÇÃO 3.10:

$$f = 1 - e^{-\frac{V_{ex}}{V_S}}, \quad (3.10)$$

onde V_{ex} é denominado de volume estendido, ou, o volume dos núcleos que podem crescer sem impedimentos e V_S é o volume do sistema de núcleos. Para obter a dependência temporal t , supõe-se que há uma probabilidade $w(r)dr$ de encontrar um dado núcleo, de raio $R(t)$, de uma origem arbitrária a uma distância $r + dr$. Então, se $f(t)$ representa a probabilidade desta origem estar contida em um núcleo, isso equivale a calculá-lo como a probabilidade de um núcleo ser encontrado a uma distância $R(t)$ da origem, assim, as frações volumétricas ainda não transformadas, ou, que estão na eminência de sofrerem uma transformação de fase (dado pelo complementar de $f(t)$), são descritas pela EQUAÇÃO 3.11:

$$1 - f(t) = \int_{R(t)}^{\infty} w(r)dr. \quad (3.11)$$

Essa suposição é apenas para um único evento instantâneo de crescimento. Podemos considerar N eventos simultâneos, como ilustrado pela FIGURA 3.6. Neste caso, cada evento é iniciado a partir de um dado tempo t_i . O fenômeno de forma mais completa é descrito com a EQUAÇÃO 3.12:

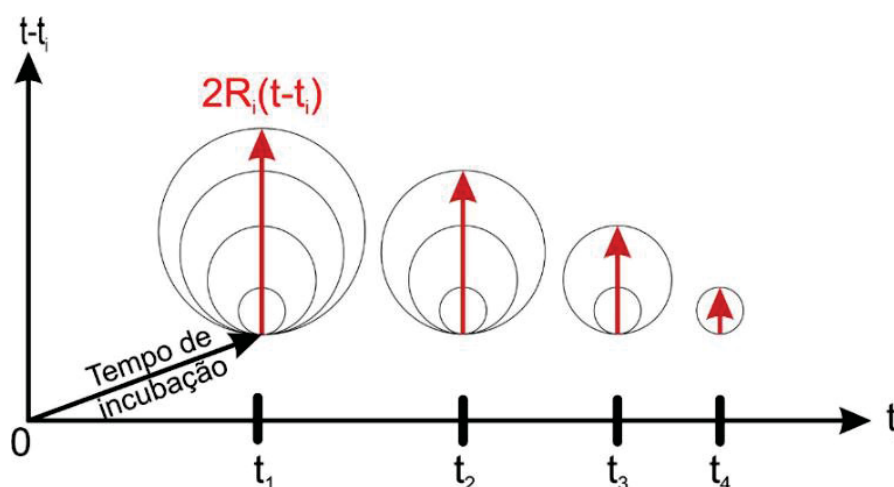
$$1 - f(t) = \prod_{i=1}^N [1 - f_i(t - t_i)]. \quad (3.12)$$

O equacionamento genérico da função $f(t)$, leva em conta uma taxa de crescimento $G = R(t)/t$, constante no tempo e usualmente tratada como uma razão da dimensão de interesse (normalmente a espessura) pelo tempo total de crescimento, que é inserida numa taxa arbitrária K . Há também de se considerar o expoente n do intervalo de tempo de crescimento, chamado expoente de Avrami. Portanto, a forma mais geral e usual da equação que caracteriza a dinâmica de crescimento é definida pela EQUAÇÃO 3.13:

$$\ln[-\ln(1 - f)] = \ln K + n \ln t. \quad (3.13)$$

Note que traçar graficamente a EQUAÇÃO 3.13, leva a uma relação linear, cujo coeficiente angular é o expoente de Avrami e a exponencial do coeficiente linear será a taxa K . O expoente de Avrami possui alguns valores pré-definidos de acordo com a taxa e geometria do problema, estes valores estão resumidos na TABELA 3.1.

FIGURA 3.6 – REPRESENTAÇÃO DE EVENTOS SIMULTÂNEOS (EIXO $t-t_i$) DE CRESCIMENTO DE NÚCLEOS CRISTALINOS COM TEMPOS INICIAIS (EIXO t_i) DISTINTOS, APÓS VENCIDO O TEMPO DE INCUBAÇÃO. O DIÂMETRO $2R$ DOS NÚCLEOS COMO FUNÇÃO DO TEMPO DEMONSTRA O CRESCIMENTO DE CADA NÚCLEO APÓS PASSAGEM DE UM CERTO TEMPO t



FONTE: O autor (2024).

A teoria KJMA descreve a evolução temporal do crescimento cristalino isotrópico de núcleos estáveis, sem adotar um mecanismo específico. À medida que o cristal cresce, ele encontrará com outros cristais, até o ponto de não haver, na superfície, espaços que não sofreram transformação de fase. Neste ponto, a taxa de crescimento cai, uma vez que a teoria considera que cristais limitados por uma fronteira não podem mais crescer no entorno desta. Este é definido como o regime final de crescimento.

TABELA 3.1 – PARÂMETROS E INTERVALOS DE VALORES PARA O EXPOENTE DE AVRAMI

Taxa de nucleação		Geometria	Intervalo n
Esporádica			
Instantânea		3D – Esférico	1,5 a 4,0
Aumenta com tempo	+	2D – Platô	1,0 a 3,0
Diminui com tempo		1D - Agulha	0,5 a 2,0

FONTE: Adaptado de Shirzad e Viney (2023).

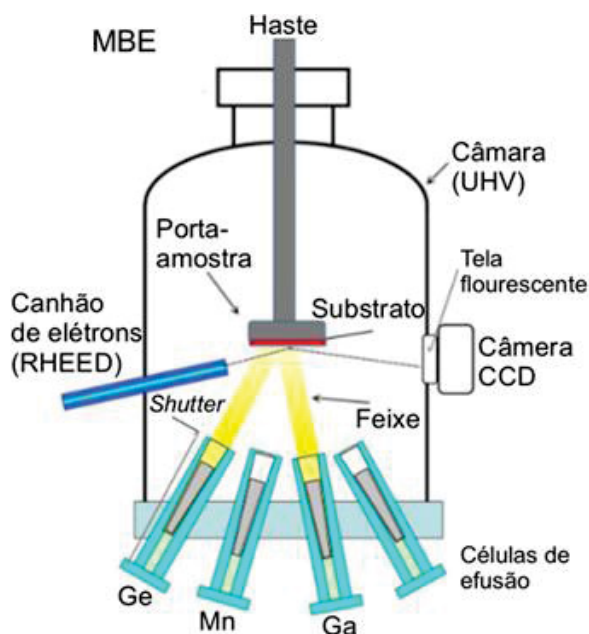
Tais considerações são importantes para a descrição da formação de camadas de revestimento ultrafinas descontínuas tipo ilhas investigadas neste trabalho. Ademais, permite descrever a formação de fases com a retenção de fases intermediárias em camada contínuas de compostos e ligas intermetálicas.

4 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

4.1 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

As amostras investigadas foram produzidas através da epitaxia por feixe molecular (MBE) (CHO; ARTHUR, 1975). Esta é uma técnica de deposição do tipo deposição física de vapor na forma de filmes finos de materiais metálicos, isolantes ou semicondutores de camada sobre camada atômica em substratos que podem ser comerciais, como os sugeridos neste trabalho. Um esquema montagem da técnica está representado pela FIGURA 4.1.

FIGURA 4.1 – ESQUEMA DE UMA CÂMARA DE CRESCIMENTOS USADA EM MBE



FONTE: O autor (2024).

O funcionamento da técnica dá-se através de sistema multicâmaras de ultra-alto vácuo. Em especial, a câmara de crescimentos das amostras é configurada para operar em um ambiente de ultra-alto vácuo (pressões abaixo de 10^{-8} torr ou 10^{-6} Pa) e monitoramento por medidores do tipo de ionização do gás residual. A fim de reduzir ao máximo gases residuais na câmara e alcançar elevados níveis de pureza no crescimento dos materiais, a câmara de crescimento comumente mantém-se em vácuo estático controlado apenas por uma bomba iônica (operação contínua) e sublimadora de titânio (operação intermitente).

4.1.1 Conceitos físicos

A deposição ocorre a partir do direcionamento de feixes condensados de átomos ou moléculas (partículas) dos materiais de interesse, no ambiente de ultra-alto vácuo, provocando processos cinéticos das partículas do feixe molecular com a superfície do substrato. Os processos cinéticos envolvidos, como adsorção, migração, dissociação, entre outros, ocorrem numa velocidade diretamente relacionada a temperatura do substrato, fluxo de material incidente, tipo de substrato e relação entre o parâmetro de rede do substrato e do filme envolvidos no processo. Células de efusão tipo Knudsen, constituídas por um forno tubular com filamentos de aquecimento e um sistema de refrigeração a água ou nitrogênio líquido, operam para produzir a saída dos vapores pela abertura de um cadinho contendo o material evaporante.

O feixe em questão surge pelo processo de efusão com o gás escapando de um compartimento, mantido a uma temperatura T (dependente do material), por uma abertura cujo diâmetro é muito menor que o livre caminho médio das partículas dentro do compartimento e da câmara de crescimento onde se posiciona o substrato. Há então uma diferença de pressão relevante entre o ambiente da câmara de crescimentos (p_{UHV}) e o interior do compartimento da célula (p_g), características estas fundamentais para a formação do feixe molecular. O fluxo total de partículas j_e que produz o feixe em regime molecular é dado pela EQUAÇÃO 4.1, de Hertz-Knudsen (FRIGERI et al., 2011):

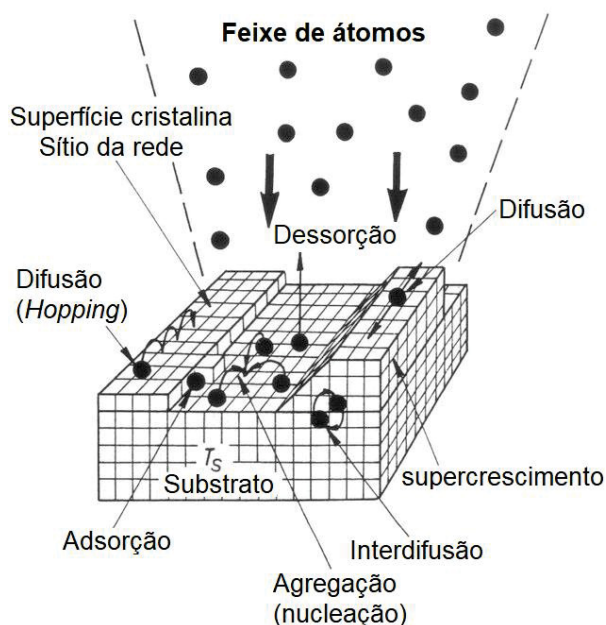
$$j_e = \frac{1}{A_e} \frac{dN_e}{dt} = a(p_g - p_{UHV}) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M_m k_B T}}, \quad (4.1)$$

onde A_e é a área do orifício da célula de efusão, $\frac{dN_e}{dt}$ é a taxa temporal do número de partículas expelidas pela célula de efusão, a o coeficiente de evaporação, N_A é a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$), M_m a massa molar do material em questão e k_B é a constante de Boltzmann. Em geral, as células de efusão (células de Knudsen) são construídas de forma que o coeficiente de evaporação (a) vale 1, pelo fato da grande diferença de pressão entre ambiente externo e o compartimento do gás de partículas bem como pelo diâmetro do orifício ser muito menor que o livre caminho médio das partículas do gás.

Crescimentos epitaxiais dependem de processos cinéticos das reações atômicas (ou moleculares) do feixe com a superfície cristalina, onde ocorre a

nucleação e crescimento. Alguns dos mais importantes processos, ilustrados pela FIGURA 4.2, são: adsorção (física e/ou química), adesão de moléculas ou adátomos à superfície sólida; Dessorção, liberação ou remoção de substâncias de uma superfície sólida do substrato; dissociação ou reevaporação, separação ou divisão de moléculas ou compostos iônicos em partículas menores; migração superficial, transferência de um grupo de átomos durante um rearranjo molecular; incorporação aos núcleos ou frentes de crescimento, união de uma substância com outras formando um composto via reação química; reação química, transformação química de uma substância em outra. Globalmente, o processo corresponde a termodinâmica de não-equilíbrio com modelagens computacionais bastantes complexas.

FIGURA 4.2 – ILUSTRAÇÃO COM ALGUNS DOS POSSÍVEIS PROCESSOS CINÉTICOS DURANTE O CRESCIMENTO DE UM FILME POR MBE



FONTE: Adaptado de BROWN, BROWN e MAY (2002).

No caso de ligas e compostos multielementares é possível crescer as amostras a partir de vários feixes moleculares, que são produzidos através das células de efusão de cada material sempre com alto grau de pureza de, tipicamente superior a 99,99%. Os controles devem ser simultâneos, unidirecionais e a uma taxa de evaporação bastante baixa além do controle da temperatura do substrato. São estes os principais fatores que permitem obter boa precisão na espessura do filme fino.

Fixadas as temperaturas de operação, estabelece-se os fluxos de vapor com as devidas porcentagens atômicas a serem otimizadas mediante ensaios, até atingirem o substrato e crescerem revestimentos na estequiometria da liga desejada. A temperatura do substrato adequadamente escolhido e os tempos de tratamento térmico pós-crescimento, permitem a otimização da qualidade cristalina da camada crescida em uma dada direção cristalográfica.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

4.2.1 Microscopia de varredura por sonda

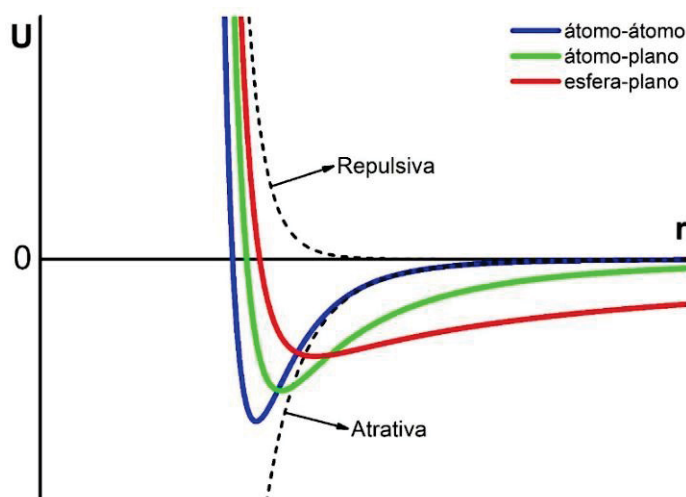
O conjunto de técnicas de microscopias de varredura por sonda é bastante amplo. Em geral, baseiam-se nas análises em varreduras das superfícies de amostras reais a partir de materiais de referência cujas propriedades podem ser conhecidas. Esses materiais de referência são construídos em forma de pontas muito finas em escalas atômicas. Sua altura de trabalho em relação a superfície da amostra costuma estar pré-configurada em escalas nanométricas, em média. Algumas das técnicas mais conhecidas deste conjunto de microscopias estão embasadas nos fenômenos de tunelamento de elétrons, também chamada de microscopia de varredura por tunelamento (STM), fenômeno da óptica de campo próximo a fim de alcançar resolução espacial em escalas nanométricas para além do limite de difração da microscopia óptica convencional, conhecida como microscopia óptica de varredura por campo próximo (SNOM), dentre diversas outras. Neste trabalho, serão utilizadas técnicas que se baseiam em fenômenos de interação por forças atrativas e repulsivas.

A distâncias típicas da ordem de $10 \text{ \AA}$, forças de van der Waals são bastante intensas capazes de atrair ou repelir objetos em escala atômica como as pontas dos cantilêveres de equipamentos de microscopia por sonda. Forças de van der Waals baseiam-se em forças entre momentos de dipolo elétricos, considerando pequenas agitações térmicas do sistema. Podem ser divididas em três componentes, a saber: polarização, indução e dispersão (BONNELL, 2001). A polarização (forças de Keesom) ocorre devido a dipolos permanentes ocasionados pela estrutura e distribuição de cargas das moléculas de certos materiais. Quando um dipolo

permanente de uma molécula interage com outra de forma a criar um dipolo induzido, denomina-se força por indução (forças de Debye). Forças de dispersão (forças de London) ocorrem por flutuações das distribuições de elétrons das moléculas que geram campos elétricos instantâneos sentidos por outras moléculas próximas que, por sua vez, ajustam a distribuição espacial de seus próprios elétrons.

É razoável assumir para sistemas complexos que a componente de força de dispersão é dominante de forma isotrópica. A partir desta consideração, a energia potencial relativa a forças atrativas entre átomos separados por uma distância r será proporcional a uma relação do tipo $-c/r^6$, onde c é o coeficiente de London. Em geral, as forças repulsivas ocorrem por efeitos relacionados aos caroços dos átomos, por origem eletrostática e de repulsão de Pauli, promovendo um potencial repulsivo do tipo c/r^{12} . Neste caso, a energia potencial total U de interação é chamada de potencial de Lennard-Jones. Há muitas outras formas de atração entre corpos distintos fundamentadas em torno de suas geometrias como, por exemplo, entre um átomo e uma superfície plana, cujo potencial é do tipo $-c/r^3$, ou entre uma esfera de raio R e uma superfície plana, potencial do tipo $-AR/6r$, sendo A a constante de Hamaker que caracteriza propriedades coletivas dos materiais (BONNELL, 2001). O último caso exprime a descrição ideal para a interação de uma ponta com uma superfície. Os potenciais totais U citados estão ilustrados pela FIGURA 4.3 abaixo.

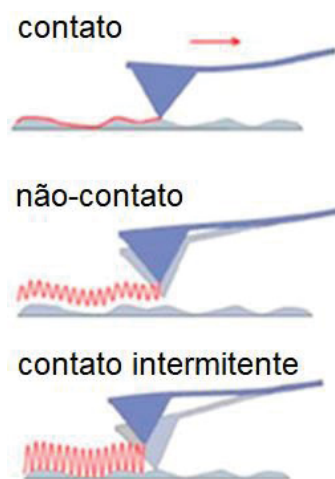
FIGURA 4.3 – CURVAS DE ENERGIAS POTENCIAIS TOTAIS DE INTERAÇÃO PARA TRÊS SITUAÇÕES FÍSICAS. LINHAS TRACEJADAS INDICAM OS TERMOS DE ENERGIA POTENCIAL ATRATIVO E REPULSIVO DA INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS



FONTE: O autor (2024).

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que utiliza estes conceitos apresentados para realizar mapeamentos topográficos na superfície de amostras. Especificamente, a ponta da sonda utilizada em um equipamento AFM é montada em um cantiléver flexível, que atua como uma pequena mola. Quando a ponta encontra forças da superfície da amostra (como forças de van der Waals, neste caso), a deflexão do cantiléver é medida. A fim de obter uma melhor relação sinal-ruído, este sistema ponta-cantiléver é posto a oscilar forçadamente em sua frequência de ressonância, usualmente nos modos de contato intermitente (ou *tapping*) ou não-contato na qual interações atrativas e repulsivas ocorrem simultaneamente, conforme ilustrado pela FIGURA 4.4. A partir da utilização de um amplificador do tipo *lock-in*, é possível obter um sinal de realimentação (*feedback*) da fase ou frequência de ressonância do cantiléver oscilante. À medida que a sonda varre a superfície, a deflexão do cantiléver é monitorada continuamente. Este sistema de *feedback* ajusta a altura da ponta da sonda para manter uma deflexão ou força constante, permitindo com que esta ponta siga os contornos da superfície da amostra.

FIGURA 4.4 – MODOS USUAIS DE TRABALHO DE SISTEMAS PONTA-CANTILÉVER EM EQUIPAMENTOS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

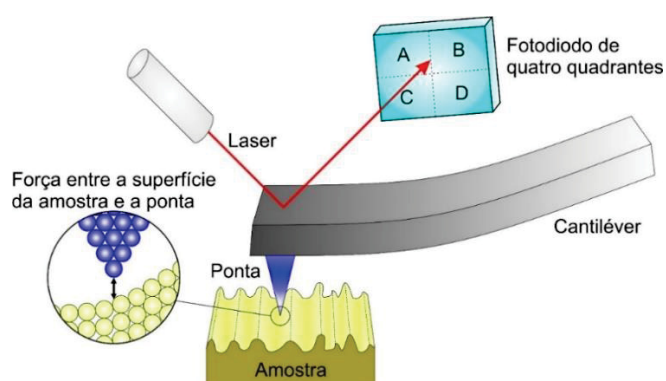


FONTE: Adaptado de ASMATULU e KHAN.

A sonda realiza varreduras através da superfície da amostra em um padrão *raster*, semelhante à forma como um microscópio tradicional escaneia uma amostra. À medida que a sonda faz a varredura, as variações em altura da sonda são registradas, gerando um mapa da topografia da superfície da amostra. Para que tal

registro seja possível, equipamentos modernos de AFM costumam utilizar um sistema de reflexão óptica. Neste sistema óptico, um laser é direcionado através de espelhos para ser refletido pela parte de trás do cantiléver e, então, o laser refletido é novamente direcionado por espelhos de forma a atingir e manter este contato com a superfície de um fotodiodo sensível a posição. Um esquema do funcionamento da técnica está apresentado na FIGURA 4.5.

FIGURA 4.5 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA AFM



FONTE: O autor (2024).

O AFM pode operar em vários modos, incluindo modo de contato, modo de contato intermitente e modo não-contato. Cada modo tem suas vantagens e é adequado para diferentes tipos de amostras e condições de imagem.

A microscopia de força magnética (MFM) funciona semelhantemente a AFM, pois nela também se obtém seus dados a partir de varreduras da superfície onde um laser também é usado para detectar deflexões da ponta. Porém, no MFM a interação é de origem magnetostática entre o revestimento uniformemente magnetizado da ponta com a superfície do material com proporções magnetizadas. Usualmente, a direção de magnetização do revestimento tende a ser axial em relação a ponta, por causa de sua geometria. A ponta magnética é geralmente mantida a uma altura superior àquela usada em medidas AFM, justamente a fim de evitar eventuais efeitos de atração ou repulsão eletrostáticos. A força $\vec{F}$ que mede esta interação é dada por (BONNELL, 2001):

$$\vec{F} = \mu_0(\vec{m} \cdot \nabla)\vec{H}, \quad (4.2)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do meio, $\vec{m}$ é o momento magnético da ponta, geralmente aproximado para o caso de um dipolo magnético pontual e $\vec{H}$ é o campo magnético advindo da superfície da amostra. Note que a força depende do gradiente do campo $\vec{H}$, ou seja, não da sua intensidade absoluta, mas sim da sua curvatura. Como o campo magnético disperso de fuga da amostra pode afetar o estado magnético da ponta e vice-versa, a interpretação da medição MFM não é simples.

Em especial, o imageamento pela fase no MFM é sensível a variações das propriedades magnéticas da superfície da amostra. Esta sensibilidade permite a detecção de características magnéticas sutis e contrastes que podem não ser aparentes apenas nas imagens de amplitude de vibração. A sondagem pela fase de vibração evita eventuais artefatos de origem eletrostática que costumam serem captados por imagens de amplitude. Portanto, uma medida de MFM padrão pode nos dar informações interessantes do ponto de vista de domínios magnéticos em materiais ferromagnéticos. É possível obter mapeamentos de estruturas de domínio. Dependendo da resolução do imageamento, é possível até mesmo discernir entre o comportamento de parede de domínio relativo ao vetor magnetização nas proximidades do limite das paredes de domínios, que possuem uma largura típica da ordem de até 100 nm (BONNELL, 2001).

Forças de origem exclusivamente eletrostáticas também podem ser usadas para medição de potenciais eletrostáticos de superfície. Em geral, utiliza-se nesse caso pontas com revestimentos condutores, pois pode ser interessante a aplicação de um potencial eletrostático fixo ou variável V_p na ponta dependendo da distância z que, por sua vez, criará uma diferença de potencial com V_s da superfície. A equação geral para esta força F descrita é dada pela EQUAÇÃO 4.3:

$$F(V_p, z) = \frac{1}{2} (V_p - V_s)^2 \frac{\partial C_{ps}}{\partial z}, \quad (4.3)$$

onde C_{ps} é a capacitância característica da interação ponta-superfície. A fim de evitar forças de van der Waals, costuma-se manter a ponta em um regime de longa distância, superior a faixa de 10 a 50 nm (BONNELL, 2001). Nesse regime a amplitude de oscilação é muito menor que a distância entre ponta e superfície e, além disso, não há a possibilidade de injeções de carga ou flexão de banda em semicondutores. Dada a dinâmica oscilatória da ponta em conjunto com a aplicação de um certo valor de

potencial alternado de frequência ω na forma $V_p = V_c + V_a \sin \omega t$ (onde V_c e V_a são as intensidades dos potenciais constante e alternado, respectivamente) surge três componentes para a força F entre a ponta e a superfície, ocasionados por: cargas efetivas da superfície, ou potencial de superfície V_s ; deslocamento em potencial a partir da aplicação do potencial elétrico constante na ponta (F_c); deslocamento periódico em potencial entre a ponta e a superfície ($F_{1\omega}$ e $F_{2\omega}$). Equacionando essas componentes obtém-se a EQUAÇÃO 4.4:

$$F(V_p, z) = [F_c] + [F_{1\omega}] + [F_{2\omega}] \\ = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ps}}{\partial z} \left\{ \left[(V_c - V_s)^2 + \frac{1}{2} V_a^2 \right] + [(V_c - V_s) V_a \sin \omega t] + \left[\frac{1}{2} V_a^2 \cos(2\omega t) \right] \right\}, \quad (4.4)$$

onde F_c é o componente estático, $F_{1\omega}$ e $F_{2\omega}$ são os componentes dos 1º e 2º harmônicos da interação ponta-superfície em um certo tempo t .

A fim de obter varreduras sobre o potencial eletrostático real da superfície de uma amostra, a microscopia de força por sonda Kelvin (KPFM) foi desenvolvida de forma com que seja aplicado através da ponta um certo valor de potencial eletrostático de maneira localizada. O valor de potencial desejado será tal que minimize a diferença de potencial de origem estática com a superfície da amostra. Ou seja, é forçada a diferença $V_c - V_s$ tender a zero o que elimina $F_{1\omega}$ e acopla a soma $F_{2\omega}$ e F_c a parte alternada do potencial aplicado na ponta, de acordo com a EQUAÇÃO 4.4.

Na prática, uma superfície constitui-se de uma distribuição não-uniforme de cargas elétricas cujas interações vão ser localmente distintas, desta forma, uma interpretação local do potencial V_s reflete a diferença de função trabalho Φ_s entre regiões e até mesmo entre materiais dissimilares. Essas interações locais levam a formação de um potencial de contato V_{sp} entre a ponta, que possui sua própria função trabalho Φ_p , e a superfície da amostra, descrita matematicamente pela EQUAÇÃO 4.5:

$$\Phi_s = \Phi_p - eV_{sp}, \quad (4.5)$$

onde e é a carga fundamental do elétron. A função trabalho representa a energia necessária para remover um elétron da superfície de um material relativo ao vácuo. Assim, o potencial de contato influencia as forças eletrostáticas entre a ponta da sonda KPFM e a superfície da amostra, fornecendo um meio para medir e caracterizar o potencial superficial, então relacionado com a função trabalho da amostra.

4.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta

Esta técnica que utiliza uma fonte de radiação ultravioleta (UV) tem por princípio físico o efeito fotoelétrico, em que radiação eletromagnética de frequência ν incide sobre a amostra excitando os elétrons da superfície ejetando-os da mesma, conforme a energia desta radiação interagente. Os elétrons ejetados possuem uma certa quantidade de energia cinética E_K que é dada pela EQUAÇÃO 4.6 (WAGNER et al., 1979):

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (4.6)$$

onde h é a constante de Planck, E_B é a energia de ligação característica para cada estado eletrônico. Neste caso, Φ_s é o custo energético para um elétron excitado pela energia da radiação ultravioleta vencer a barreira de potencial da superfície da amostra sendo assim ejetado (fotoelétron), também conhecido como função trabalho.

A radiação UV possui uma energia característica que ejeta os elétrons mais próximos da banda de valência, ou seja, aqueles com a menor energia de ligação. Há uma contagem dos fotoelétrons que alcançam o detector e, também, há uma identificação, ou mapeamento, de acordo com suas energias cinéticas. Ambos os dados fornecem propriedades características importantes produzidas pela amostra. Metais em geral possuem suas bandas de valência e condução sobrepostas, o que torna aplicável a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS). É possível obter da técnica informações como o espectro da banda de valência, energia de ionização e função trabalho destes materiais.

Analisando o espectro da banda de valência de metais surgem duas informações importantes. Uma delas é a borda de Fermi E_F , onde se localiza os elétrons com menor energia possível para serem ejetados. Outra, é a borda de emissão de elétrons secundários E_S referente aos elétrons ejetados que sofrem eventos de espalhamento inelástico. Estas informações obtidas pelo espectro não necessariamente são valores absolutos. Entretanto, destas duas se obtém a função trabalho Φ_s do material dada através da EQUAÇÃO 4.7 (HELANDER et al., 2010):

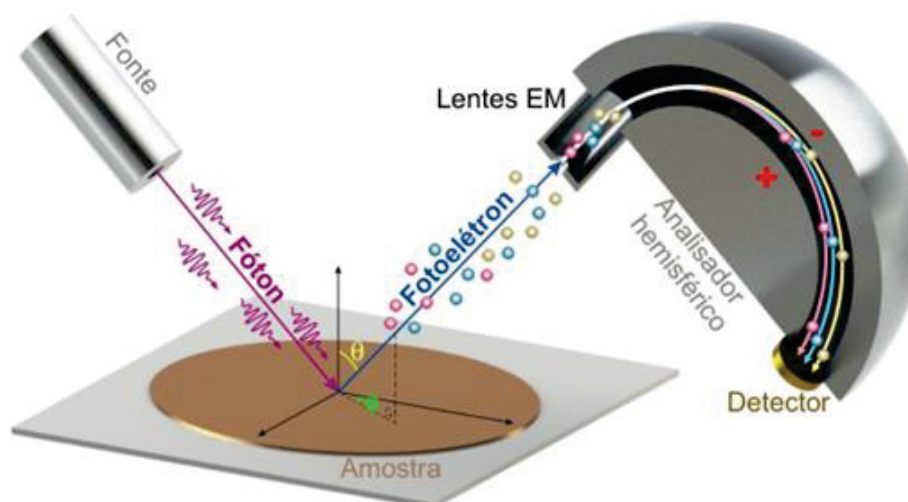
$$\Phi_s = h\nu - E_S - E_F. \quad (4.7)$$

Pode acontecer de que não seja possível observar na medida a borda E_S em termos de energia de ligação devido ao detector não estar calibrado para sua própria função trabalho (ou seja, E_S pode ser dado pela diferença entre as funções trabalho da

amostra e do detector). Nesse caso, aplica-se uma diferença de potencial elétrico na amostra a fim de causar um deslocamento no espectro, conseguindo então observar E_S .

Algumas montagens experimentais possuem um analisador hemisférico, que fornece alta resolução em energia e alta sensibilidade. A partir de uma diferença de potencial elétrico aplicada entre os dois hemisférios concêntricos há uma diferenciação das trajetórias de acordo com a energia cinética dos elétrons que entram neste equipamento, conforme esquematizado na FIGURA 4.6. É importante lembrar que a técnica de UPS possui a necessidade de ambientes com de ultra-alto vácuo, para que os fotoelétrons não sofram colisões e mudanças de energia ao longo de suas trajetórias até o detector.

FIGURA 4.6 – ESQUEMA QUE REPRESENTA O FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA DE UPS



FONTE: O autor (2024).

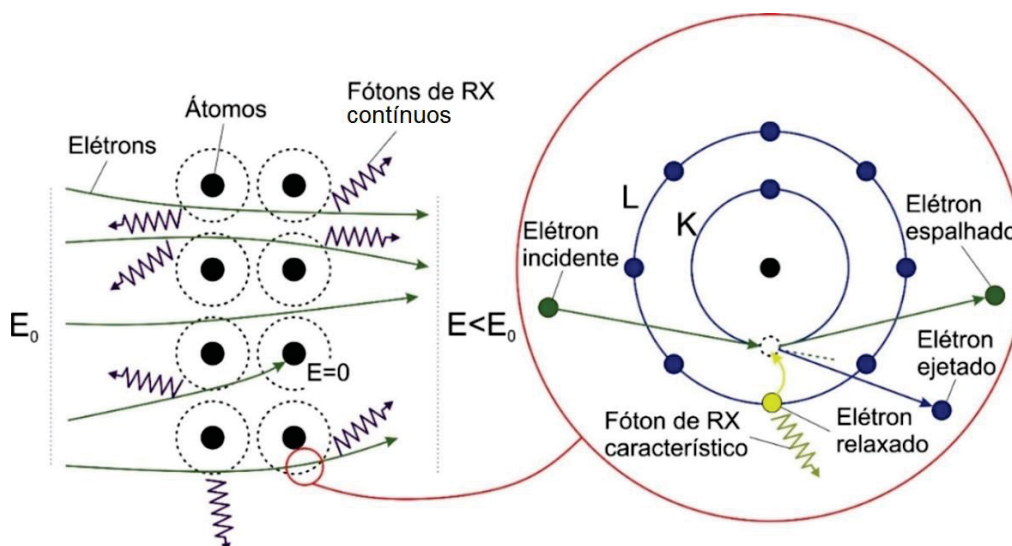
A partir da distribuição de energia dos fotoelétrons, podem ser deduzidas informações sobre a estrutura eletrônica da amostra. Isto inclui a densidade dos estados eletrônicos, os níveis de energia dos elétrons e, às vezes, até mesmo a estrutura da banda de valência dos sólidos. Estudos destes resultados fornecem indícios sobre as propriedades eletrônicas e ligações químicas dentro do material. Neste trabalho, o UPS será usado para obter a função trabalho do material depositado, valor ainda desconhecido na literatura.

4.2.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é uma técnica usada para análise elementar em ciência de materiais e microscopia. Fornece informações sobre a composição química de amostras com alta sensibilidade e resolução espacial. Fundamenta-se na detecção e análise a partir de espectros de raios X característicos emitidos por uma amostra quando ela é bombardeada com elétrons de alta energia ou raios X (GOLDSTEIN et al., 2003).

Comumente, a excitação por feixe de elétrons é usada em microscópios eletrônicos, como o de varredura (SEM) e o de transmissão por varredura (STEM). Quando o feixe de elétrons com alta energia atinge a superfície da amostra, interagem com a nuvem eletrônica dos átomos locais sendo frenados emitindo raios X contínuos (ou radiação de frenagem, *Bremsstrahlung*), conforme apresentado na FIGURA 4.7.

FIGURA 4.7 – EMISSÃO DE RADIAÇÃO CONTÍNUA PELA INTERAÇÃO DOS ELÉTRONS INCIDENTES E NÚVENS ELETRÔNICAS DOS ÁTOMOS, ALTERANDO A ENERGIA DOS ELÉTRONS INCIDENTES. NO DETALHE, EMISSÃO DA RADIAÇÃO CARACTERÍSTICA ATRAVÉS DO PROCESSO DE RELAXAÇÃO RELATIVA À LACUNA DO ELÉTRON EJETADO



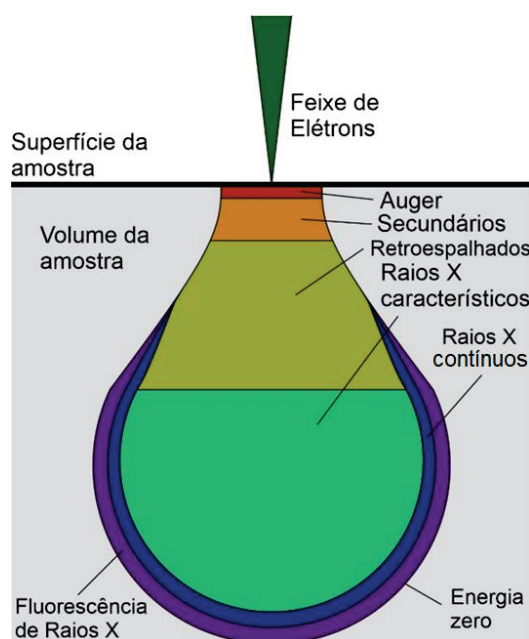
FONTE: O autor (2024).

Além disso, um átomo dentro da amostra contém elétrons do estado fundamental (ou não excitados) em níveis de energia discretos ou camadas de elétrons ligados ao núcleo. O feixe de elétrons incidente pode excitar um elétron em uma camada interna

(como a K) ejetando-o da camada enquanto cria um buraco de elétron onde o elétron ejetado estava. Elétrons de camadas energeticamente superiores (como L ou M) tendem a transicionar para posição do buraco emitindo neste processo uma radiação específica chamada de raio X característico ou linha de emissão característica. Este processo está ilustrado na FIGURA 4.7. As radiações intensas das linhas características $K\alpha$, $K\beta$ ou até $L\alpha$ dependem do número atômico do elemento. Como a distribuição eletrônica das camadas é uma particularidade de cada elemento químico, portanto, o valor em energia deste raio X característico emitido é único de cada elemento. Este princípio possibilita realizar a caracterização elementar dos componentes químicos numa amostra.

A produção de raios X característicos se dá em uma fração volumétrica substancial da amostra, conforme ilustrado pela FIGURA 4.8.

FIGURA 4.8 – FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA AMOSTRA ONDE OCORRE A PRODUÇÃO DE RAIOS X CARATERÍSTICOS QUE POSSIBILITA IDENTIFICAR O ESPÉCIME QUÍMICO ANALISADO



FONTE: O autor (2024).

O feixe de elétrons incidentes penetra em uma certa profundidade e largura da amostra de maneira que os elétrons perdem toda sua energia enquanto vão sofrendo espalhamentos ao longo da amostra. Nesse intervalo, os raios X contínuos vão sendo produzidos até que a energia dos elétrons espalhados finde. Os raios X característicos

serão produzidos dentro da porção das trajetórias dos elétrons na qual a energia excede uma determinada energia da linha de emissão. Esta região de interação estabelece uma fração volumétrica que define o limite de profundidade e resolução espacial dos raios X emitidos, dependendo de parâmetros como número atômico e densidade do material, energia de ionização da linha de emissão e energia do feixe incidente. Este fenômeno é conhecido como “garrafão”. Como apresentado pela FIGURA 4.8, zonas distintas do “garrafão” contribuem com diferentes tipos de emissão, como os elétrons, elétrons Auger (utilizados em espectroscopia Auger), elétrons secundários e retroespalhados (utilizados em imageamento SEM).

O detector que é comumente a base de silício cristalino absorve os raios X recebidos e gera sinais elétricos proporcionais à suas energias. A quantificação elementar da intensidade de raio X característico nas análises de EDS é normalmente realizada comparando as intensidades relativas dos picos característicos de raios X no espectro com amostras padrões de composição conhecida ou materiais de referência. Como equipamentos de EDS costumam estar acoplados a microscópios eletrônicos como o de varredura (SEM) é comum obter a combinação do imageamento junto da análise microquímica de superfície.

4.2.4 Difração de raios X

A difração de raios X ocorre devido ao fenômeno de espalhamento tipo elástico, ou espalhamento Thomson, dos fótons de raios X na rede cristalina da amostra. O comprimento de onda característico da radiação eletromagnética na faixa dos raios X usualmente varia na ordem de 10^{-1} a 10^1 Å (ou energia na ordem de 1 a 10 keV) (KITTEL, 1996) em equipamentos de bancada, também chamados de raios X duros. O espalhamento Thomson ocorre quando a radiação incidente interage com a parte eletrônica dos átomos dentro da rede cristalina. Os elétrons então passam a se comportar como dipolos elétricos devido as oscilações induzidas pela radiação incidente. Com isso, emitem radiação com mesmo comprimento de onda radiação incidente, ou seja, a energia dos fótons espalhadas permanece inalterada durante a interação com os átomos da rede cristalina, cujo distanciamento típico dos átomos é da ordem de 1 Å. Cada átomo dá sua contribuição para o espalhamento resultante e

tais contribuições podem resultar em interferências do tipo construtivas ou destrutivas relativas as ondas emitidas.

O conjunto de átomos posicionados regularmente em uma rede de pontos das células unitárias de uma estrutura cristalina pode ser descrito através de sete sistemas cristalinos descritos na TABELA 4.1 (KITTEL, 1996). A ocupação dos pontos de cada uma das células unitárias de uma estrutura cristalina leva as 14 redes de Bravais. Uma vez que as operações de simetria de cada um dos 32 grupos pontuais cristalográficos são aplicadas as 14 redes de Bravais, resultam em 230 grupos espaciais que descrevem de maneira unívoca, todos arranjos idênticos dispostos num retículo periódico infinito. Ou seja, a combinação da simetria translacional de uma célula unitária incluindo a centragem da rede, as operações de simetria de grupo pontual de reflexão, rotação e rotação imprópria e as operações de simetria de eixo e plano, resulta num total de 230 grupos espaciais únicos que descrevem todas as simetrias de cristal possíveis.

TABELA 4.1 – CONJUNTO DOS SETE SISTEMAS CRISTALINOS POSSÍVEIS PARA FORMAÇÃO DAS REDES DE BRAVAIS. SÃO APRESENTADOS OS EIXOS E OS ÂNGULOS ENTRE EIXOS DE CADA SISTEMA

Sistemas cristalinos	Eixos	Ângulos entre eixos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

FONTE: O autor (2024).

Pontos de uma rede de Bravais podem ser agrupados em diferentes conjuntos de planos com orientações distintas, chamados de planos cristalinos. Os planos cristalinos possuem a periodicidade da rede cristalina e costuma-se apresentá-los através dos índices de Miller (hkl), que indicam os pontos de intersecção entre os planos e os eixos da célula unitária. Podemos então descrever um conjunto de planos

paralelos, espaçados por uma distância fixa d , como uma onda plana com vetor de propagação $\vec{G}$ do tipo $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ a uma distância $\vec{r}$ de uma origem arbitrária. Se a rede cristalina possui um conjunto de átomos cujas posições definidas por um vetor $\vec{R}$ estão localizados em sítios de uma rede de Bravais, então temos a EQUAÇÃO 4.8:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (4.8)$$

Portanto, para que essa relação seja verdadeira, a periodicidade desta rede cristalina define um conjunto de vetores $\vec{G}$, chamados vetores recíprocos que por sua vez definem uma rede num espaço vetorial complementar chamada de rede recíproca, de forma que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}$ seja igual a unidade. Assim, os módulos dos vetores da rede recíproca serão múltiplos n inteiros de $2\pi/d$. Sobre o prisma desta discussão apresentada relativa à periodicidade da rede cristalina, a EQUAÇÃO 4.8 também pode ser chamada de condição de contorno periódica (CCP).

Como descrito anteriormente, cada átomo terá sua própria contribuição para o espalhamento global. Desta forma, de acordo com a formulação de von Laue (ASHCROFT; MERMIN, 1976) interferências construtivas apenas ocorrerão se atenderem a condição de Laue dada pela EQUAÇÃO 4.9:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f) = 2\pi m, \quad (4.9)$$

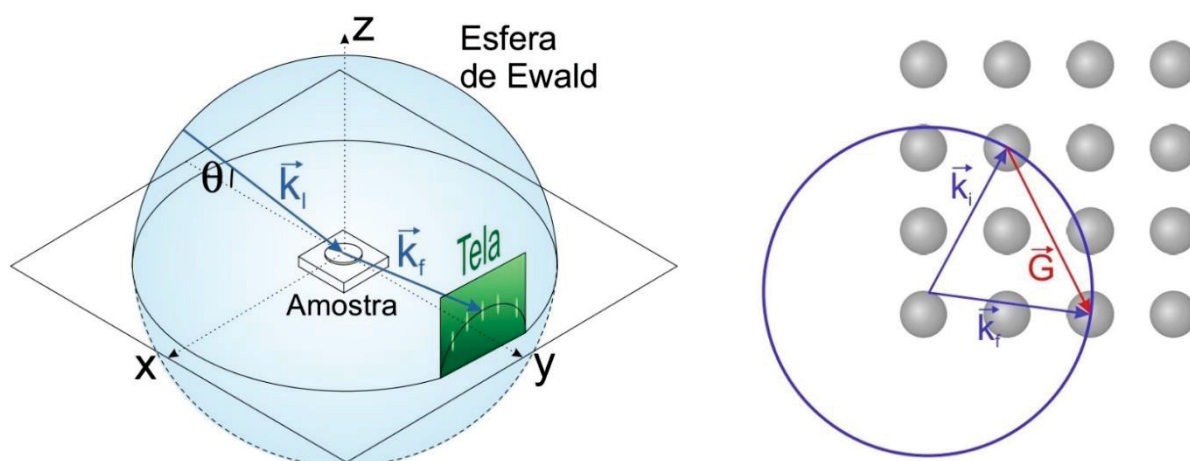
onde $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_f$ são os vetores de onda da radiação incidente e emitida, respectivamente com um comprimento de onda λ característico e m é um número inteiro. Como $\vec{R}$ é um vetor da rede de Bravais então a diferença entre os vetores de onda incidente e emitido representa, na verdade, um vetor $\vec{G}$ da rede recíproca. Geometricamente, esta última afirmação é melhor ilustrada através da esfera de Ewald, apresentada pela FIGURA 4.9. $\vec{G}$ é perpendicular ao plano de incidência que define um ângulo θ com o vetor de onda da radiação incidente, sendo o mesmo ângulo da radiação emitida por causa do espalhamento elástico.

Aplicando a Lei dos cossenos ao triângulo formado por $\vec{k}_i$, $\vec{k}_f$ e $\vec{G}$, bem como, lembrando que o módulo dos vetores de onda é $2\pi/\lambda$, chega-se na relação dada pela EQUAÇÃO 4.10:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.10)$$

que é chamada de Lei de Bragg. Na realidade esta Lei representa uma condição para que haja difração relativa ao vetor de onda $\vec{k}_i$, que atravessa os planos da rede cristalina sendo espalhado, como descrito por $\vec{k}_f$. Durante esse processo de espalhamento, há uma diferença de caminho $2d \sin \theta$ de maneira que quando igual a um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ gera o padrão de interferência construtiva.

FIGURA 4.9 – ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE ESPALHAMENTO A PARTIR DA CONSTRUÇÃO GEOMÉTRICA DA ESFERA DE EWALD NO ESPAÇO RECÍPROCO



FONTE: O autor (2024).

A identificação de fases cristalinas é comumente obtida através de difratogramas efetivamente obtidos em varreduras com geometrias θ - 2θ (Bragg-Brentano). Nestes experimentos, a fonte de raios X e o detector varrem a superfície da amostra estando acoplados. Os difratogramas de amostras cristalinas apresentam os picos de difração (ou reflexões de Bragg) que obedecem a Lei de Bragg. Nestas medidas, temos os picos em ângulos 2θ com as intensidades referentes ao fator de estrutura atômica da rede cristalina do material. Instrumentalmente, a intensidade geralmente é dada através de contagens por segundo de fótons no detector.

Quanto as análises estruturais, o composto intermetálico MnGaGe e o substrato GaAs já foram analisados na literatura por difração de raios X, sendo relatado estruturas do tipo tetragonal e cúbica, respectivamente. A partir das relações

geométricas destes sistemas cristalinos (CULLITY, 1956) obtém-se as distâncias interplanares d_{hkl} , com os parâmetros de rede a e c e índices de Miller (h , k e l), dadas pela EQUAÇÃO 4.11:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}, \quad (4.11)$$

em que esta equação aplica-se no caso do composto intermetálico MnGaGe. No caso da estrutura cúbica do GaAs, tem-se EQUAÇÃO 4.12:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (4.12)$$

Portanto, a partir dessas relações em conjunto com a Lei de Bragg é possível realizar a identificação dos picos de difração presentes nos difratogramas de raios X e obter os parâmetros de rede dos sistemas cristalinos estudados.

Também é possível fazer varreduras desacoplando o detector (mantendo-o numa posição fixa) da fonte de raios X, com este último fazendo varreduras em torno de um plano cristalino específico da amostra. Esta medição, chamada de curvas de giração (em inglês, *Rocking curve*), revela o alargamento dos picos de difração que podem ser causados por desalinhamento dos cristalitos (mosaicidade), tensionamentos da rede cristalina e espessura das camadas depositadas. Normalmente, a largura do pico da reflexão de Bragg de estudo é quantitativamente descrita por uma largura a meia altura, denotada por FWHM (em inglês, *Full Width at Half Maximum*).

4.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica usada para estudar modos vibracionais de ligações químicas na estrutura cristalina. Baseia-se na interação de uma radiação eletromagnética monocromática com a matéria. Geralmente, a radiação de excitação está compreendida entre a região do infravermelho ao ultravioleta.

Vibrações na rede cristalina caracterizam-se através da mudança da oscilação das posições atômicas em torno de suas posições centrais, ao longo da estrutura cristalina. Estas vibrações são intermediadas pelas quase-partículas

conhecidas por fônon, na forma de modos vibracionais da rede. Portanto, considera-se a existência de um potencial elástico inerente a rede cristalina. Matematicamente, este potencial costuma ser representado por um tensor constante de força $\Psi_{\alpha\beta}$, em que os termos da diagonal principal são responsáveis pela parte harmônica do fenômeno de vibrações. Há também os termos fora da diagonal principal ou, parte anarmônica do potencial, responsável principalmente pela dilatação térmica dos materiais e suas deformações.

Se desconsiderarmos efeitos anarmônicos do potencial (aproximação harmônica), a fim de construir o Hamiltoniano do sistema (ASHCROFT; MERMIN, 1976) devemos considerar que as forças atuantes estarão atreladas externamente a célula unitária, onde estão inseridos os i espécimes atômicos de massa m_i e momentum $p_{i,\alpha}$. Portanto, numa forma generalizada, o Hamiltoniano H deste problema pode ser descrito pela EQUAÇÃO 4.13:

$$H = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}(\vec{R}) \cdot \Psi_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot u_{\beta}(\vec{R}'), \quad (4.13)$$

onde $u_{\alpha}(\vec{R})$ é o deslocamento inicial (cuja posição central l_i está a uma distância $\vec{R}$ da origem) do espécime atômico i relativo à direção α , e $u_{\beta}(\vec{R}')$ é o deslocamento final (agora a uma distância $\vec{R}'$) do mesmo espécime atômico, em uma direção β diferente da anterior. Além disso, α representa as direções X, Y, Z do espaço. Na aproximação harmônica, apenas os termos da diagonal principal serão considerados, portanto $\alpha = \beta$, conseqüentemente $\Psi_{\alpha\beta}$ pode ser representado por uma constante K_0 , a constante elástica do sistema.

Obtendo as equações de movimento a partir das equações de Hamilton, a solução geral da pode ser descrita na forma de $u_i = Ae^{i(ql_i - \omega t)}$, que representa uma onda que se propaga pela rede cristalina, com vetor de onda de módulo q em um tempo t . É importante ressaltar que a resolução passa por considerar CCP, onde o período está delimitado na primeira zona de Brillouin (ZB) do espaço recíproco. Assim, podemos considerar que a posição central l_i se repete ao longo da rede cristalina por um parâmetro de rede a .

A obtenção da frequência ω de oscilação dos átomos, dependerá do tipo de problema a ser considerado. Por exemplo, se considerarmos cadeias diatômicas

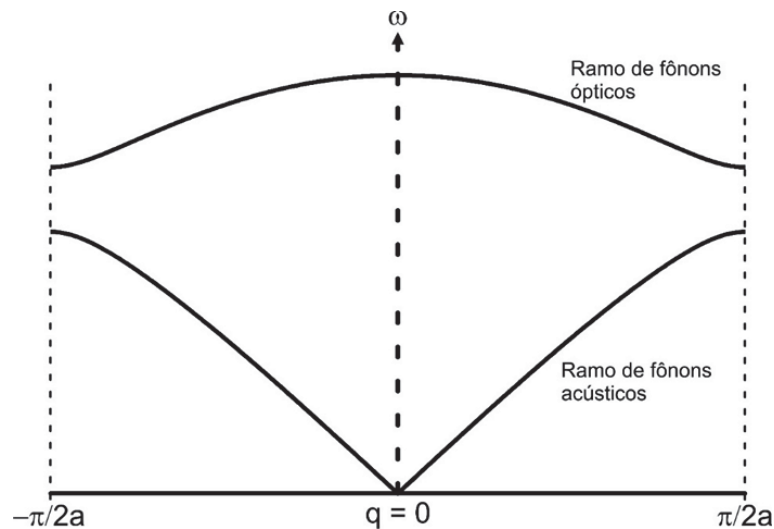
unidimensionais, ou seja, uma dupla de átomos distintos de diferentes massas obtém-se a EQUAÇÃO 4.14:

$$\omega_{\pm}^2 = K_0 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm K_0 \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{m_1 m_2}}. \quad (4.14)$$

Está é chamada relação de dispersão. Desta relação podemos obter as frequências de vibração do sistema cristalino em função do vetor de onda q que, por sua vez, está intimamente ligado a primeira ZB deste sistema por conta das CCP.

As frequências ω_+ recebem a denominação de ramo de fônons ópticos. Para serem excitadas, as frequências do ramo óptico necessitam de energias maiores, usualmente na faixa do infravermelho ao visível, uma vez que a vibram em anti-fase. Já as frequências ω_- são chamadas de ramo de fônons acústicos. Este nome vem do fato de que nas proximidades do centro da primeira ZB, há um comportamento linear determinado pela dispersão do som na rede cristalina. Desta forma, o ramo acústico necessita de menores energias para excitação das frequências, que vibram em fase. A FIGURA 4.10 mostra a relação de dispersão.

FIGURA 4.10 – RELAÇÕES DE DISPERSÃO DAS FREQUÊNCIAS DE FÓTONS DOS RAMOS ÓPTICO E ACÚSTICO EM FUNÇÃO DO VETOR DE ONDA NA PRIMEIRA ZB REDUZIDA



FONTE: O autor (2024).

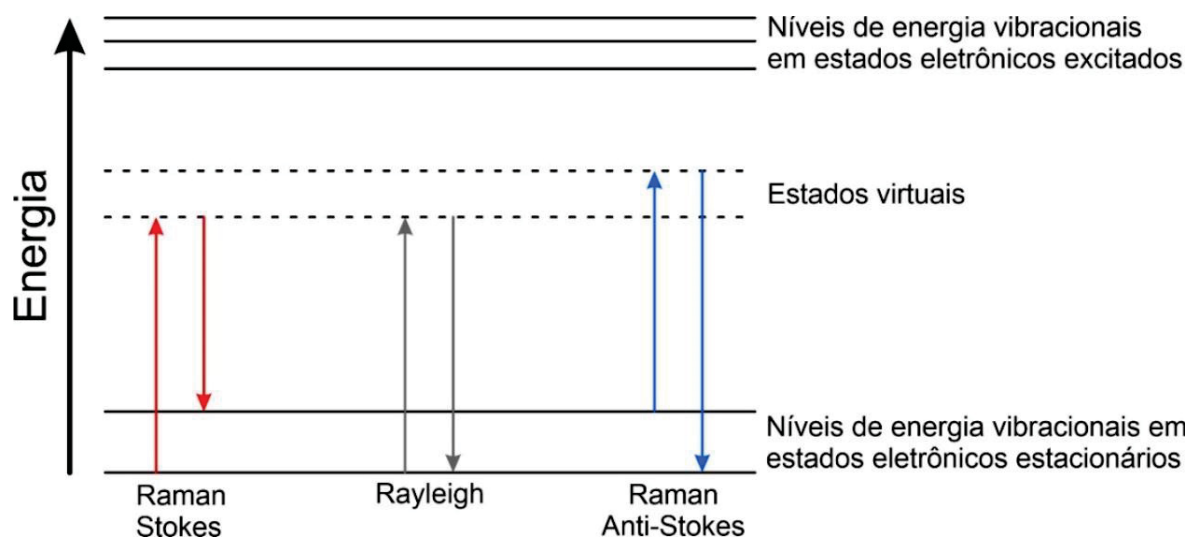
Cada dimensão está associada a uma componente cartesiana do vetor deslocamento. Em três dimensões, a frequência de vibração será extraída de uma

equação cúbica relacionada com $\omega_{\pm}^2$. Neste caso, haverá um vetor de polarização $\vec{\epsilon}$, referente aos íons da nuvem eletrônica que se movem relativamente à direção do vetor de onda $\vec{q}$. Se considerarmos sistemas isotrópicos, quando estes vetores são paralelos um par de ramos óptico e acústico ocorrem, chamados de modos longitudinais. Agora, quando perpendiculares temos dois pares de ramos denominados modos transversais. Comumente, buscando definir os modos vibracionais do sistema estudado, combinam-se as nomenclaturas como: longitudinal óptico (LO), transversal óptico (TO), longitudinal acústico (LA) e transversal acústico (TA).

Quanto à interação da luz com a matéria, o fenômeno de espalhamento inelástico da luz é fundamental. Quando a luz monocromática usualmente gerada por um laser interage com uma amostra, a maior parte da luz espalhada retém a mesma energia ou mesma frequência (espalhamento Rayleigh). No entanto, uma pequena fração da luz espalhada sofre uma alteração na energia, um deslocamento na frequência, devido a interações com as vibrações moleculares dentro da amostra através da relativa polarização elétrica do meio e da luz incidente. Portanto, há uma polarização induzida da nuvem eletrônica que geram estados eletrônicos virtuais temporários. Este fenômeno é chamado de espalhamento Raman (SMITH; DENT, 2005).

O espalhamento Raman, por definição, é considerado um espalhamento inelástico. Há duas formas possíveis de se deslocar a frequência da radiação eletromagnética incidente, ocorrendo trocas energéticas que provocam transições eletrônicas em dois processos distintos. Os processos de absorção, chamam-se espalhamento Stokes. Neste, os elétrons em estados de mais baixas energias interagem com a luz incidente, transacionam para um estado virtual, momentaneamente. Então, relaxam para estados de energias mais altas que as anteriores, absorvendo energia no processo. O espalhamento anti-Stokes se caracteriza pela transição momentânea dos elétrons a partir de estados de mais altas energias para um estado virtual. Então, há relaxação para estados de energias mais baixas, reemitindo fótons em energias mais altas do que a incidente. O segundo caso é menos provável de ocorrer devido aos níveis mais baixos serem mais populados que os mais altos. Estes processos de espalhamento estão demonstrados pela FIGURA 4.11.

FIGURA 4.11 – DIAGRAMA DOS PROCESSOS DE ESPALHAMENTO STOKES, RAYLEIGH E ANTI-STOKES. ESTADOS VIRTUAIS SÃO MOMENTÂNEOS E SUA ENERGIA DEPENDE DA ENERGIA DO FÓTON INCIDENTE



FONTE: O autor (2024).

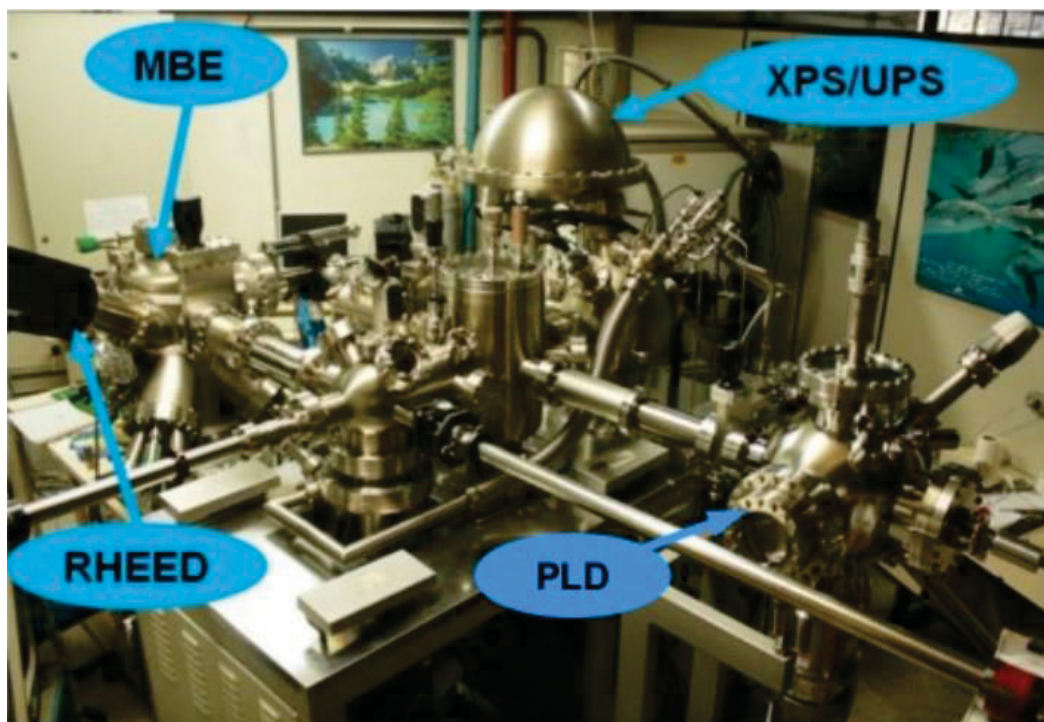
O deslocamento em energia para uma frequência específica do espectro Raman, corresponde a um determinado modo vibracional dos átomos ou moléculas que formam a estrutura cristalina dentro da amostra. Estas interações podem mudar conforme a variação de temperatura do sistema. Alguns fenômenos mais importantes dependentes da temperatura com potencial de gerar contribuições no espectro Raman são: dilatação da rede cristalina, que alteraria a geometria das ligações químicas, como distâncias e ângulos; excitação térmica, em que os estados vibracionais de energias mais altas ficariam mais populados; transições de fase, alterando propriedades químico-estruturais do material.

5 METODOLOGIA

5.1 PRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Nanoilhas de MnGaGe foram crescidas usando a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) sobre substratos comerciais⁴ de GaAs do tipo *epi-ready*, cuja superfície possui planos cristalográficos orientados em $(001) \pm 0,5^\circ$. Na FIGURA 5.1 é mostrado o sistema multicâmaras de ultra-alto vácuo (RIBER-MECA 2000 híbrido customizado) localizado nas instalações do LSI. Os substratos GaAs usados nos procedimentos de crescimento são fixos à superfície do porta-amstras de molibdênio (*molyblock*) mediante a fusão de três esferas de índio. O *molyblock* é previamente limpo em uma solução com 1% de bromo solubilizado em álcool isopropílico, cujo volume total de 40,4 mL, medido conforme a demarcação do copo Becker. Este conjunto foi colocado no ultrassom por 1,5 horas, adicionando-se mais 10 mL de álcool isopropílico neste intervalo.

FIGURA 5.1 – SISTEMA MBE INSTALADO NO LSI NA UFPR



FONTE: O autor (2024).

⁴ Substratos fornecidos pela AXT Inc (www.axt.com).

Após o carregamento dos porta-amstras com os substratos na pré-câmara de alto-vácuo do sistema MBE, eles são ali mantidos durante um turno de trabalho para dessorção de solventes. Mediante a manipulação de válvulas tipo gaveta intercâmaras e acionamento de transferidores magnéticos em ambiente de ultra-alto vácuo (UHV), os *molyblocks* carregados com os substratos são então transladados e posicionados no braço do porta-amstras da câmara de crescimento MBE. Neste estágio com controle de movimentos de translação XYZ e rotações sagital (φ) e azimutal (θ) é possível promover aquecimentos até 1000 °C com um mini-forno resistivo integrado à parte interna do *molyblock*.

O crescimento dos filmes de MnGaGe foram realizados em superfícies de substrato de GaAs após um processo de dessorção térmica a 580 °C (GUILLÉN-CERVANTES et al., 2000; SPRINGTHORPE et al., 1987) da camada de óxido nativa que determina reconstruções da superfície de GaAs (001) com deficiência de As (OHTAKE, 2008). O procedimento de crescimento da camada é iniciado abrindo os obturadores (*shutters*) das células Knudsen de gálio (Ga) e germânio (Ge) simultaneamente por um minuto que, subsequentemente são fechados. Então, o *shutter* da célula de manganês (Mn) é aberto pelo período de um minuto e fechado em seguida. Este procedimento de crescimento equivalente a camadas sucessivas de GaGe/Mn é então repetido durante aproximadamente 40 minutos a uma pressão de operação de 9×10^{-8} mBar. As células Knudsen (refrigeradas à água corrente) foram mantidas a temperaturas de 800 °C (célula Mn), 800 °C (célula Ga) e 1100 °C (célula Ge). Durante o crescimento, o substrato com a amostra é mantido a 220 °C, no procedimento denominado otimizado. Termopares tipo C (ligas de tungstênio e rênio projetadas para temperaturas extremamente altas) para operação em UHV estão estrategicamente posicionados próximos ao fundo dos cadinhos das células Knudsen, bem como, no interior do forno de resistência de tântalo ao centro do porta-*molyblock*. Estes termopares são usados para o monitoramento e controle das temperaturas.

A FIGURA 5.2 mostra duas fotos tiradas a partir de flanges com visor transparente da extremidade do braço manipulador de amostras onde se destaca uma amostra de formato triangular fixa a superfície do *molyblock*. Ambos estão fixos ao porta-*molyblock* rotatório no interior da câmara de crescimentos com as células de Knudsen em funcionamento.

FIGURA 5.2 – SUBSTRATO DE GaAs FIXO NO *MOLYBLOCK* E AMBOS FIXOS NO BRAÇO MANIPULADOR DE 5 EIXOS DE MOVIMENTO DENTRO DA CÂMARA DE CRESCIMENTOS (ESQUERDA). FACE DO PAINEL DE CÉULAS DO TIPO KNUDSEN (DIREITA) MOSTRANDO A ABERTURA DOS CADINHOS DAS FONTES EM FUNCIONAMENTO COM OS RESPECTIVOS SHUTTERS (FOLHAS DE TÂNTALO) ENTREABERTOS



FONTE: O autor (2024).

As temperaturas e tempos foram estabelecidos através de procedimentos prévios de crescimento para calibração da estequiometria e otimização da cristalinidade das camadas utilizando técnicas de EDS e DRX, respectivamente. Após finalizar o crescimento dos revestimentos ultrafinos de MnGaGe, a amostra foi recozida a 500°C por 90 minutos a uma pressão de 7×10^{-8} mbar. Neste procedimento foram escolhidas rampas de aquecimento lentas com uma taxa aproximada de $\pm 11^\circ\text{C}/\text{min}$, levando-se 45 minutos para aumento da temperatura ambiente até o recozimento. Após isto, outros 45 minutos são dispendidos para a diminuição controlada até a temperatura ambiente. Os parâmetros termodinâmicos mais relevantes descritos para esta amostra estão apresentados na TABELA 5.1.

É importante ressaltar que uma série de 18 amostras foram produzidas pela técnica de MBE. Utilizou-se substratos monocristalinos comerciais de GaAs com superfícies cujos planos cristalográficos estão orientados em (001) e (111) $\pm 0,5^\circ$. Variando a temperatura de crescimento e de recozimento criteriosamente foi otimizada a cristalinidade, por medidas de difração de raios X, bem como a

estquiometria, através das contagens microquímicas elementares nos imageamentos SEM/EDS, das amostras obtidas nos procedimentos de crescimento. Estas amostras, com seus respectivos parâmetros de produção, estarão listadas na seção APÊNDICE B. É importante relatar que em condições termodinâmicas similares as apresentadas, outras duas amostras foram depositadas, por períodos maiores de 2,5 e 5 horas, onde os shutters abriram por 5 e 10 minutos cada respectivamente, ao invés de 1 minuto. Em ambos os casos, uma fase interdifundida de Mn_3As com textura (00n) apareceu além da presença de MnGaGe com textura (00n). Também foi realizado um crescimento de 2 horas com três shutters abertos simultaneamente, apresentando as possíveis fases anteriores, mas desta vez sem MnGaGe . Outros casos de crescimento à temperatura ambiente também foram feitos, com os shutters parcialmente (por 5 minutos cada em 2,5 horas) ou simultaneamente (2,5 horas de crescimento) abertas, obteve-se MnGaGe com textura (00n), bem como algumas fases policristalinas persistentes de $\text{Ga}_{1,3}\text{Ge}_{98,7}$. As demais amostras cresceram em fases policristalinas de MnGaGe e outras em sua maioria.

TABELA 5.1 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO E RECOZIMENTO DA AMOSTRA MAIS OTIMIZADA PRODUZIDA

Processo	Temperaturas amostra (°C)	Temperaturas evaporadoras (°C)	Tempo parcial (min)	Tempo total (min)	Pressão (mBar)
Deposição	220	Mn, Ga: 800 Ge: 1100	Mn: 1 Ga+Ge: 1	~40	9×10^{-8}
Recozimento	~500	-	-	90	7×10^{-8}

FONTE: O autor (2024).

Baseado nestes procedimentos de calibração e otimização, amostra que apresentou as condições mais otimizadas do revestimento de MnGaGe , cujos parâmetros termodinâmicos mais relevantes foram apresentados na TABELA 5.1, foi a escolhida para o desenvolvimento dos estudos detalhados de análise de superfície. Além disso, durante estes estudos foi monitorada a evolução dos revestimentos expostos ao ar. O monitoramento de análises indicou boa reprodutibilidade no período superior a um ano, indicativa da estabilidade dos revestimentos de MnGaGe em contato com ar.

5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

Nesta seção são apresentadas as técnicas e respectivas metodologias empregadas na caracterização e análise da amostra de MnGaGe mais otimizada produzida.

5.2.1 Microscopias de força

O equipamento Park Systems NX10 mostrado na FIGURA 5.3, pertence ao Laboratório AFM dentro do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – CNPEM – Campinas – SP.

FIGURA 5.3 – EQUIPAMENTO PARK SYSTEMS NX10 UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE MICROSCOPIAS DE FORÇA



FONTE: O autor (2024).

Este equipamento foi utilizado operando em modo dinâmico de não-contato verdadeiro⁵ foi utilizado para realizar medições de microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força magnética (MFM) e microscopia de força por sonda Kelvin (KPFM). Permitiu também análises em modo de varredura dupla, ou seja, medições sobre uma mesma região de AFM-MFM e AFM-KPFM. Áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ foram escaneadas com pontas silício recobertas ou com cobalto (Co) para MFM ou

⁵ Mais informações em: parksystems.com/index.php/park-spm-modes/217-true-non-contact-mode

com liga de platina-irídio (Pt-Ir) para KPFM. Ambas as pontas com frequência nominal de 75 kHz e constante de mola de 2,8 N/m. No caso da ponta com cobalto, foi utilizado um ímã de bancada para preparar a magnetização tanto da ponta quanto da amostra. As imagens gravadas foram processadas pelo software Gwyddion. É importante destacar que as imagens AFM foram escolhidas em regiões da amostra com a melhor representação global e que permitiam extrair com precisão todos os dados relevantes.

A partir das imagens obtidas pelas medidas de AFM, foram escolhidas nanoilhas cujos perfis e topografia pudessem ser vistos por completo, bem como, a uma altura mínima comparada à região próxima mais alta possível fora da ilha (tipicamente cerca de aproximadamente 5 nm). Esta metodologia foi a mesma adotada para obtenção das alturas consideradas nas contagens, sendo também feitas medições das áreas separadamente. A partir destes resultados foram realizados tratamentos estatísticos que verificaram o comportamento da distribuição log-normal com covariância entre a altura h e a área A (distribuição 2D). Portanto, optou-se por reconstruir a distribuição 2D-Gaussiana, após mudança de variáveis, aplicando $Y = \ln(h)$ para altura e $X = \ln(A)$ para área, além de utilizar a função de densidade de probabilidade bivariada (2D-PDF) (WASSERMAN, 2003), expressa na EQUAÇÃO 5.1 abaixo:

$$PDF(X,Y) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2(1-\rho^2)}\left[\left(\frac{X-\mu_x}{\sigma_x}\right)^2 + \left(\frac{Y-\mu_y}{\sigma_y}\right)^2 - 2\rho\left(\frac{X-\mu_x}{\sigma_x}\right)\left(\frac{Y-\mu_y}{\sigma_y}\right)\right]\right\}, \quad (5.1)$$

sendo μ_x e μ_y as médias, σ_x e σ_y os desvios padrões, calculados a partir dos valores medidos do logaritmo natural da área e altura, respectivamente, e ρ é o coeficiente de correlação de Pearson (CP).

O coeficiente CP, avalia e estabelece uma correlação linear entre dois conjuntos de dados distintos, sendo definido a partir da razão do parâmetro covariância das duas variáveis de interesse pelo produto dos desvios padrões individuais de cada variável, cujo valor estará dentro do intervalo de -1 a 1, sendo nulo quando não houver correlação entre as variáveis de interesse. Matematicamente calculado pela EQUAÇÃO 5.2:

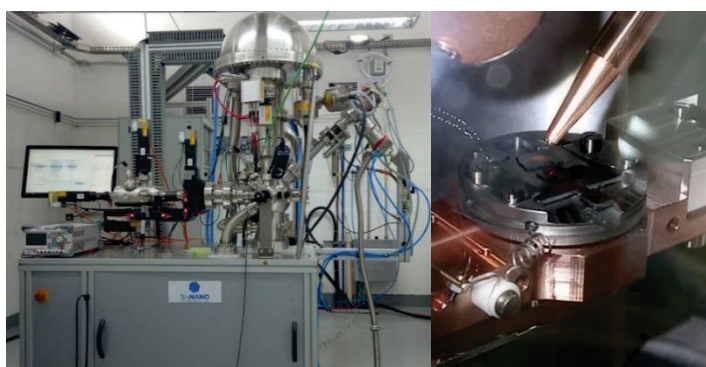
$$\rho = \frac{\sum(x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y)}{\sqrt{\sum(x_i - \mu_x)^2} \sqrt{\sum(y_i - \mu_y)^2}}. \quad (5.2)$$

Um algoritmo de *gridding* Renka-Cline (CLINE; RENKA, 1984) também foi usado para aprimorar a reconstrução da distribuição 2D-PDF simulada. O algoritmo Renka-Cline é usado para estimar valores em locais desconhecidos dentro de um conjunto de dados de variáveis X e Y com base nos valores conhecidos em locais próximos. É um método de interpolação que calcula o valor em um local de destino considerando os valores circunjacentes ou em locais vizinhos.

5.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta

As medições de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) foram realizadas em um sistema XPS-UPS Specs, mostrado na FIGURA 5.4, instalado em um laboratório multiusuários dentro do LNNano – CNPEM – Campinas – SP. Este equipamento utiliza uma lâmpada de Hélio com bombardeamento diferencial que opera com energia de excitação He-I α (21,22 eV) em um ambiente de pressão de ultra-alto vácuo na ordem de 10^{-10} mBar. Os dados obtidos por esta técnica têm como objetivo complementar as medidas de KPFM. Portanto, as análises da função trabalho envolvem além da técnica KPFM também a técnica de UPS.

FIGURA 5.4 – EQUIPAMENTO XPS-UPS SPECS (ESQUERDA) E AMOSTRA IRRADIADA POR ULTRAVIOLETA POSICIONADA NO PORTA-AMOSTRAS DURANTE A MEDIÇÃO (DIREITA)



FONTE: O autor (2024).

A fim de interpretar os resultados obtidos pela KPFM, as funções trabalho Φ_s foram calculadas de acordo com a EQUAÇÃO 5.3:

$$\Phi_s = \Phi_p - eV_{sp}R, \quad (5.3)$$

onde Φ_s é uma variável relacionada à superfície específica medida, que pode ser o substrato ou o depósito. Φ_p é a função trabalho da ponta Pt-Ir, e a carga do elétron, V_{sp} a diferença de potencial eletrostático medido pela ponta em relação a superfície e R a razão entre os potenciais eletrostáticos esperado pelo medido. Este último parâmetro foi introduzido na equação, uma vez que a amostra esteve em contato direto com o ar durante a medição de KPFM, portanto, é entendido como um fator de correção para quaisquer cargas absorvidas das moléculas de ar circundantes, cargas estas que não são contabilizadas durante a estimativa do sinal do potencial eletrostático pelo equipamento.

5.2.3 Microscopia eletrônica

Dois microscópios eletrônicos de varredura, Tescan Vega 3 LMU (Centro de Microscopia Eletrônica, CME – UFPR – Curitiba) e FEI PFIB Helios 600 (Laboratório de Amostras Microscópicas, LAM – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS – CNPEM – Campinas – SP), foram utilizados para obtenção de imagens das amostras em análises pontuais e de mapeamento, respectivamente. Nestas análises foram utilizadas ampliações variando entre 10.000x e 50.000x no modo de elétrons secundários (SE). Também foram realizadas medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), a partir de equipamentos acessórios acoplados aos microscópios supracitados. O software ImageJ foi empregado para processar as imagens.

Como o gálio é um elemento comum na composição tanto do substrato quanto da liga depositada, é necessário utilizar uma metodologia para separar as contribuições na determinação das quantidades dos elementos constituintes. Desta forma, foram realizadas medições de EDS em regiões aleatórias das amostras, em que o contraste mais claro continha os três materiais depositados e outras regiões, de contraste oposto, com excesso de gálio sem os demais elementos Ge e Mn. Além disso, também foram realizadas medidas de referência do substrato GaAs *epi-ready* imediatamente após a dessorção térmica dos óxidos da superfície. As quantificações elementares obtidas foram separadas em diferentes grupos e redimensionados utilizando a EQUAÇÃO 5.4, que representa uma correção da quantificação elementar

que separa as contribuições do gálio do substrato nos cálculos da composição elementar relativa da camada depositada,

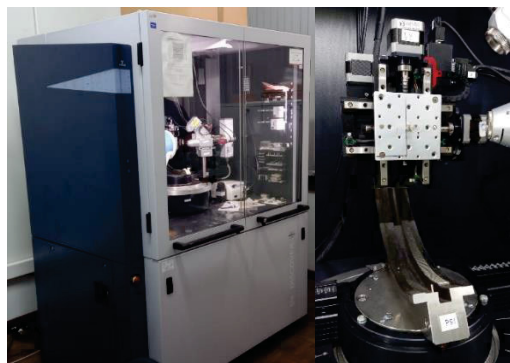
$$P_C^M = P_R^M \left(1 - \frac{P_{out}^M}{P_{out}^{As}} / \frac{P_{in}^M}{P_{in}^{As}} \right). \quad (5.4)$$

Nesta equação, P_C^M é a porcentagem estimada do componente M (para Mn, Ga e Ge) na camada depositada, P_R^M é a concentração medida redimensionada do componente M na camada depositada complementar aos outros componentes metálicos, onde P_{in}^M , P_{in}^{As} e P_{out}^M , P_{out}^{As} são as quantificações complementares do componente M e As nas regiões dentro da camada depositada e regiões próximas fora da camada depositada, respectivamente. Estas quantidades são avaliadas em relação ao substrato GaAs livre de óxidos de proteção. A concentração de As foi utilizada como referência assumindo que sua quantidade permanece constante durante todo o procedimento de crescimento. Após o cálculo da EQUAÇÃO 5.4, os parâmetros são redimensionados para que a soma chegue a 100%.

5.2.4 Difração de raios X

As análises de difração de raios X (DRX) das amostras foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Discover, do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) – UFPR – Curitiba, como pode ser observado na FIGURA 5.5.

FIGURA 5.5 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS X BRUKER D8 DISCOVER (ESQUERDA) E LOCAL DE POSICIONAMENTO DA AMOSTRA NO GONIÔMETRO DO EQUIPAMENTO (DIREITA)



FONTE: O autor (2024).

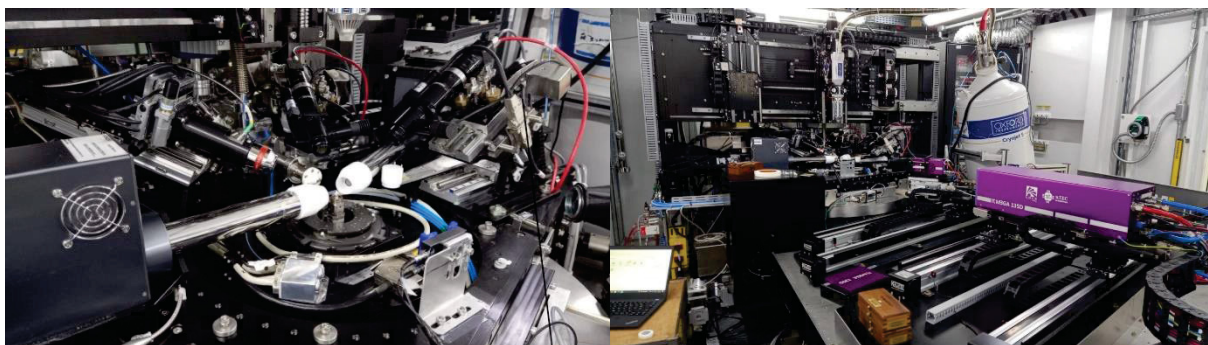
Utilizou-se a radiação $K\alpha$ do cobre com comprimento de onda característico de 1,5406 Å. Para investigar a estrutura cristalina foram realizadas varreduras convencionais θ - 2θ em geometria de Bragg-Brentano e varreduras *rocking curve* (ω) com resolução angular de 0,01° por ponto. A difração dos planos do substrato paralelos à superfície da amostra foi alinhada ao feixe primário de raios X antes das medições de difração de raios X.

5.2.5 Linha de luz Carnaúba: *setup* Tarumã

Os mapeamentos por nanodifração e fluorescência de raios X (XRF) foram realizados na configuração Tarumã da linha de luz Carnaúba (TOLENTINO et al., 2023) da fonte de luz síncrotron Sirius instalada no CNPEM – Campinas – SP. A FIGURA 5.6 mostra esta infraestrutura de pesquisa.

Os mapeamentos 2D de nanodifração foram obtidos mediante energia fixa em 9725 eV ($\lambda = 1,275$ Å) que corresponde a varreduras em áreas de aproximadamente 5×5 e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da amostra e feixe com seção transversal de $0,5 \times 0,2$ e $0,8 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, com resoluções de 200 e 100 nm/pixel em relação à área da amostra, tendo sido otimizado no ângulo de difração θ de 18,887° e 13,030° correspondendo às reflexões de Bragg nas direções [003] e [110] de MnGaGe, respectivamente, referente a um detector Pimega 135D.

FIGURA 5.6 – CONFIGURAÇÃO TARUMÃ DA LINHA DE LUZ CARNAÚBA: LOCAL DE POSICIONAMENTO DA AMOSTRA E VISÃO AMPLIADA DO SETUP EXPERIMENTAL (ESQUERDA) E O DETECTOR PIMEGA (ROXO) PARA NANODIFRAÇÃO (DIREITA)



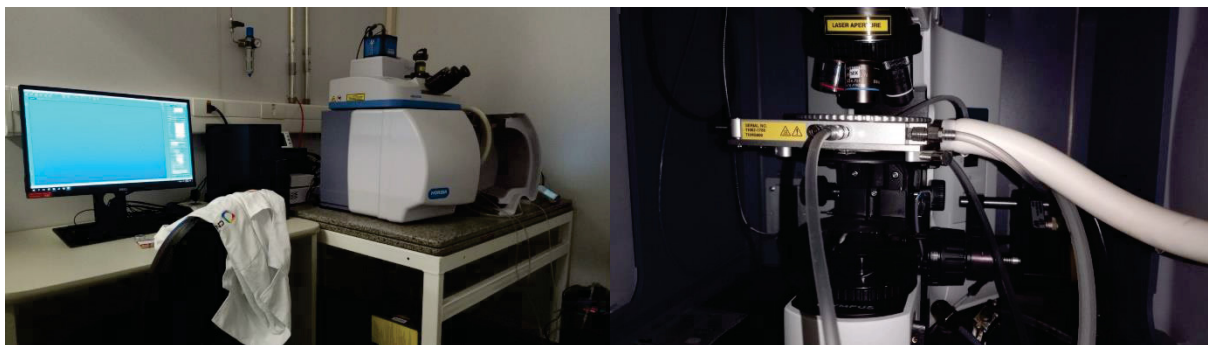
FONTE: O autor (2024).

O mapeamento por fluorescência de raios X foi obtido escaneando a amostra na frente do feixe e, para cada ponto que o feixe toca a amostra, um espectro total de fluorescência é obtido. Desta forma, em função das coordenadas espaciais absolutas, pode-se determinar a distribuição elementar da amostra em determinada área. Como essa medida é hiperspectral, é possível selecionar o pico de emissão de interesse – ROI (em inglês, *Region Of Interest*) – de 5600 a 6200 eV (em torno da transição Mn $K\alpha_1$ de 5900 eV). O mapeamento XRF foi realizado em uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ em aquisição contínua (modo *flyscan*) com resolução de 200 nm/pixel em relação à área da amostra.

5.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a investigação de possíveis modos vibracionais no composto MnGaGe. Estas medidas também foram realizadas nas dependências do LNNano – CNPEM – Campinas, usando o equipamento Horiba Xplora plus, apresentado na FIGURA 5.7. Este equipamento possui um porta-amostra vedável acoplado com circuitos controladores e sensores de temperatura, sistema de bombeamento de nitrogênio, bem como, motores de passo para movimentação da amostra para eventual varredura de sua superfície.

FIGURA 5.7 – MICROSCÓPIO RAMAN CONFOCAL (ESQUERDA) E SEU PORTA-AMOSTRA VEDÁVEL (DIREITA)



FONTE: O autor (2024).

O intervalo de temperaturas das medidas variou desde -140 °C até 200 °C em passos de 40 °C. O comprimento de onda do laser utilizado foi o azul (473 nm) com potência nominal de 25 mW, tendo sido utilizado apenas 25% da potência durante medição, cuja seção transversal do feixe foi de 1 μm^2 . Além dos convencionais espectros Raman, também foi obtido um mapeamento da superfície por espectros localizados com o mesmo laser azul em varreduras cobrindo áreas de 5 x 5 μm^2 .

Foram realizados cálculos *ab initio* usando o pacote específico do código de computador de fonte aberta *Quantum Espresso*, usado para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. Desta modelagem computacional, tendo sido levado em conta a aplicação de um campo magnético em saturação, foi obtido um valor de modo vibracional condizente com os dados experimentais, bem como foi gerada uma simulação da dinâmica vibracional. Mais detalhes estão descritos na seção APÊNDICE A.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

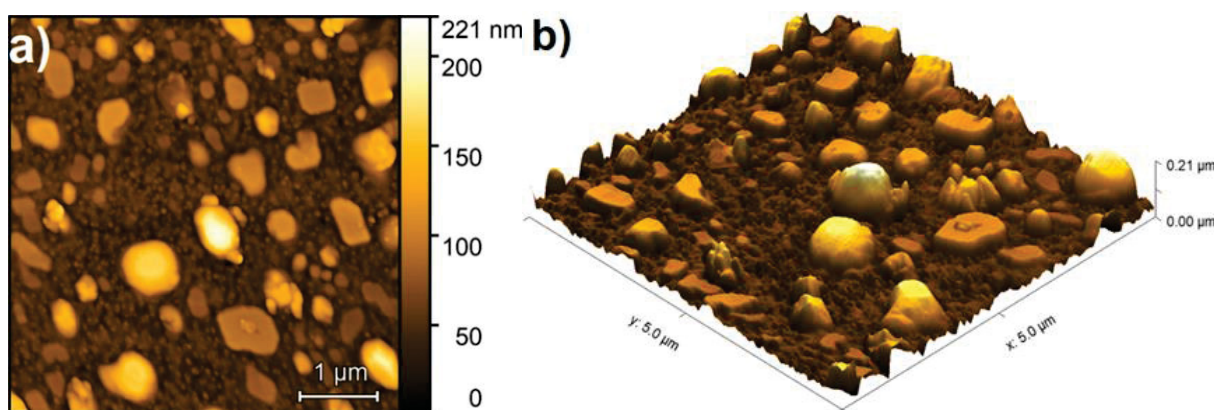
É apresentado neste capítulo o conjunto dos estudos experimentais realizados para a caracterização de revestimento de MnGaGe crescido usando a técnica de epitaxia por feixe molecular sobre superfícies GaAs (001).

6.1.1 Mapeamentos topográfico e magnético

Uma imagem representativa da superfície de um revestimento descontínuo de MnGaGe sobre substrato de GaAs obtida por AFM e sua reconstrução tridimensional estão apresentadas pelas FIGURA 6.1 (a) e (b), respectivamente.

É possível visualizar estruturas do tipo ilha nanométrica sobre uma superfície com relevo muito mais suave. A rugosidade média RMS de toda superfície mostrada contendo várias nanoilhas é de 27,07 nm. Filtrando as áreas onde as nanoilhas estão localizadas, a rugosidade superficial RMS medida foi de 6,50 nm com assimetria e curtose inferiores à unidade, o que dá uma ideia de uma superfície com relevo suave sobre o qual encontram-se as nanoilhas.

FIGURA 6.1 – (a) IMAGEM REPRESENTATIVA DE AFM DE UM REVESTIMENTO DESCONTÍNUO DE MnGaGe E A CORRESPONDENTE (b) RECONSTRUÇÃO TRIDIMENSIONAL MOSTRANDO A TOPOGRAFIA DA AMOSTRA



FONTE: O autor (2024).

As análises da imagem apresentada na FIGURA 6.1 (a) contabilizam 62 nanoilhas numa densidade areal da ordem de 10^8 nanoilhas/cm² cujos parâmetros estatísticos de amostragem são apresentados nas TABELA 6.1 e TABELA 6.2. A partir das medidas de área e altura foi observada grande variância e assimetria dos valores. Na literatura, nanoilhas e nanopartículas que apresentam valores semelhantes geralmente estão associados à distribuição log-normal (TVAROŽEK et al., 2017; WANG; SCHAAF, 2011; SANCHEZ et al., 2014). Foi Incluído também uma estimativa da largura das nanoilhas, considerando-as como áreas circulares e calculando os seus diâmetros médios representativos.

TABELA 6.1 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE ÁREA DO MAPEAMENTO TOPOGRÁFICO, INCLUINDO MÉDIA, MEDIANA, VALORES MÁXIMOS/MÍNIMOS, DESVIO PADRÃO (DP) E ASSIMETRIA, INDIVIDUAIS E BIVARIADAS. OS DADOS PARA O DIÂMETRO FORAM CALCULADOS DE FORMA ESTIMATIVA

Parâmetro	Tipo	Média	Mediana	Max.	Min.	DP	Assimetria
Área (µm ²)	Individual	0,0964	0,0544	0,4266	0,0095	0,0984	1,6345
	Bivariável	0,1329	0,0597	-	-	0,2643	13,8335
Diâmetro (nm)	Individual	350	263	737	110	-	-
	Bivariável	413	276	-	-	-	-

FONTE: O autor (2024).

TABELA 6.2 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE ALTURA DO MAPEAMENTO TOPOGRÁFICO, INCLUINDO MÉDIA, MEDIANA, VALORES MÁXIMOS/MÍNIMOS, DESVIO PADRÃO (DP) E ASSIMETRIA, INDIVIDUAIS E BIVARIADAS

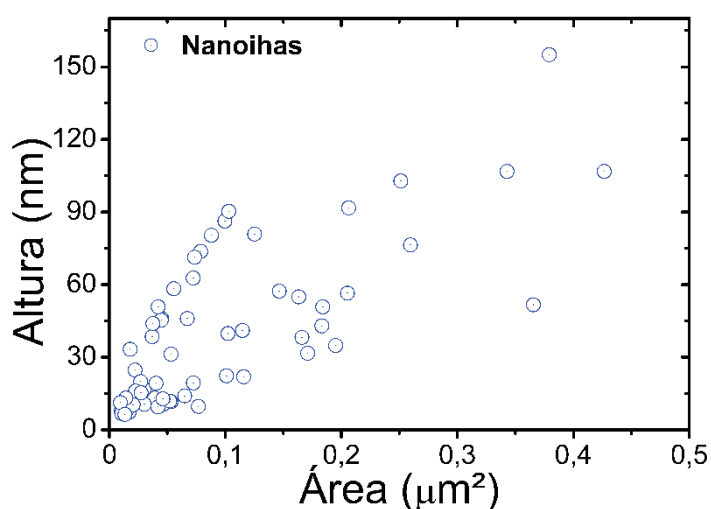
Parâmetro	Tipo	Média	Mediana	Max.	Min.	DP	Assimetria
Altura (nm)	Individual	39,69	32,47	155,00	6,35	32,41	1,17
	Bivariável	30,88	28,04	-	-	14,27	1,49

FONTE: O autor (2024).

Também foram realizadas análises estatísticas referentes às áreas e alturas das nanoilhas, mostradas na FIGURA 6.1 (a). Os dados estão apresentados pelo gráfico da FIGURA 6.2. Os valores apresentam variações de 0,0095 a 0,4266 µm² para área e 6,35 a 155,00 nm para altura. Considerando apenas os valores estatísticos individuais, os valores das medianas foram 0,0544 µm² para área e 32,47 nm para altura. Existe uma tendência log-normal 2D (NADARAJAH; LYU, 2022), o que significa

que nanoilhas com áreas e alturas menores que seus respectivos valores médios, possuem maior ocorrência e, conseqüentemente, maior diversidade, do que nanoilhas com áreas e alturas maiores. Além disso, há uma tendência de aumento da altura das nanoilhas à medida que há mais espaço ocupado na superfície do substrato, numa aparente limitação de volume, relacionada a uma covariância estatística entre estes dois parâmetros das nanoilhas.

FIGURA 6.2 – REPRESENTAÇÃO EM GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO ORIGINAL DE ALTURA POR ÁREA DAS NANOILHAS



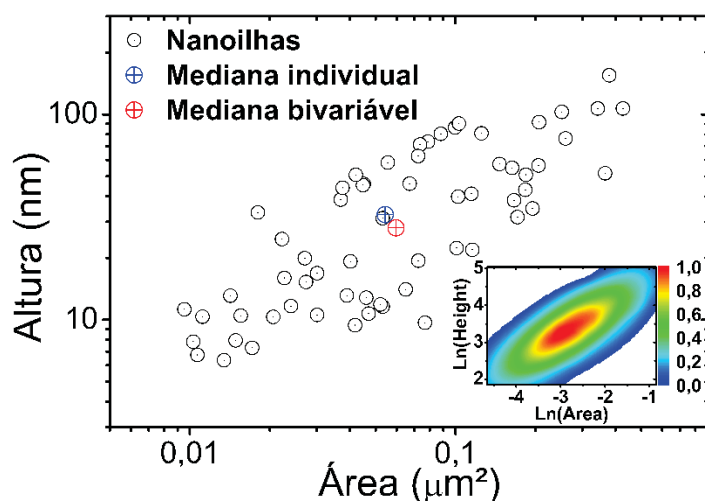
FONTE: O autor (2024).

Usualmente, as análises estatísticas de nanoilhas e nanopartículas são realizadas individualmente para cada parâmetro de interesse. Estes resultados sugerem que o estudo de covariância de parâmetros dimensionais é uma metodologia mais conveniente e adequada no que diz respeito aos graus de liberdade no processo de crescimento das nanoilhas. Portanto, para verificar essas tendências estatísticas, foi redesenhada a mesma distribuição mostrada na FIGURA 6.2. Na FIGURA 6.3 é apresentado um gráfico log-log, sendo observada uma tendência gaussiana elíptica 2D, que indica qualitativamente o comportamento covariante entre altura e área.

Já quantitativamente, o coeficiente CP comprova a covariância das variáveis aleatórias, sendo calculado pela EQUAÇÃO 5.2 o valor de 0,78. Com base nisso, foi aplicado um algoritmo de *data griding*, considerando o logaritmo natural dos valores medidos e a utilização da EQUAÇÃO 5.1, em que o mapa de nível simulado normalizado é apresentado na inserção da FIGURA 6.3. Após o processamento dos

dados e a partir do ajuste de uma gaussiana elíptica 2D, foram obtidos valores das medianas de $0,0597 \mu\text{m}^2$ e $28,04 \text{ nm}$, além de outros parâmetros apresentados nas TABELA 6.1 e TABELA 6.2. Esses valores das medianas bivariáveis, assim como os valores individuais, estão apresentados como pontos individualizados na FIGURA 6.3, na qual o tratamento bivariável aparece mais centralizado em relação a distribuição gráfica dos pontos.

FIGURA 6.3 – REPRESENTAÇÃO EM GRÁFICO LOG-LOG DA DISTRIBUIÇÃO DAS NANOILHAS, INCLUINDO AS MEDIANAS INDIVIDUAIS E BIVARIADAS CALCULADAS. NA INSERÇÃO É MOSTRADO UM MAPA DE NÍVEL DA DISTRIBUIÇÃO 2D-PDF NORMALIZADO A PARTIR DOS DADOS SIMULADOS



FONTE: O autor (2024).

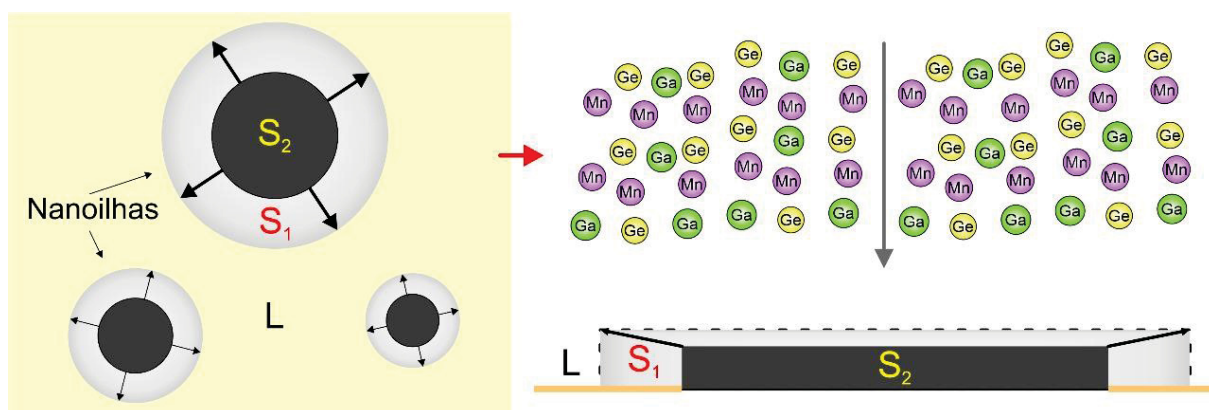
Estas análises estatísticas do mapeamento topográfico indicam que o processo de crescimento seguido de recozimento térmico das nanoilhas ocorreu de forma lenta e auto-limitada. Ou seja, indica que independente dos procedimentos de otimização realizados não foi possível obter a formação de filmes contínuos com grandes terraços na superfície.

O MnGaGe é termicamente estável até 616°C , temperatura em que se funde periteticamente (STREET; SAWATZKY; LEE, 1973). Relembrando o processo de dessorção do óxido superficial, sabe-se (GUILLÉN-CERVANTES et al., 2000; SPRINGTHORPE et al., 1987) que parte do As se desprende, liberando algumas ligações químicas do Ga. Dessa forma, entende-se que o Ga, liberado à temperatura de 580°C , possui energia térmica e concentração suficientes para se difundir e germinar localmente, na fase líquida, em diferentes pontos ao redor da superfície do

substrato. Indícios desse comportamento, com parâmetros termodinâmicos semelhantes são apresentados na literatura (TERSOFF; JESSON; TANG, 2009; TOMASHPOLSKY; SADOVSKAYA; GRIGORIEVA, 2013).

A 220 °C, durante o processo de crescimento controlado pela abertura dos obturadores das células evaporadoras, a fase líquida de Ga permanece estável, sendo um provável sítio ativo que favorece o crescimento epitaxial. Neste caso, não é surpreendente que se uma reação peritética prevalecer a uma dada temperatura e composição na frente de crescimento entre as fases líquida e sólida, alimentadas pelos feixes de Ga e Ge e subsequentemente Mn, criem núcleos e aglomerados que crescem de forma lenta, atrasando assim a sua coalescência. Com isso, nanoilhas são preferencialmente formadas na superfície do GaAs. Lembrando que uma reação peritética é uma reação em que uma fase sólida S_1 e uma fase líquida L se formam juntas uma segunda fase sólida S_2 ($L + S_1 \rightarrow S_2$, vide FIGURA 6.4) a uma determinada temperatura e composição. Como a fase do produto S_2 se forma na fronteira entre as duas fases reagentes, separando-as, ela retarda qualquer reação posterior. A dinâmica de crescimento tende a evoluir lentamente (logaritmicamente) com o tempo como previsto na teoria KJMA, conforme discutido na seção 3.3.1.

FIGURA 6.4 – ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO OU RESFRIAMENTO PERITÉTICO COM EVOLUÇÃO TEMPORAL LENTA, VISTO DE CIMA (ESQUERDA). ESQUEMA DO CRESCIMENTO DE UMA NANOILHA COM A CHEGADA DE ÁTOMOS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA (DIREITA)

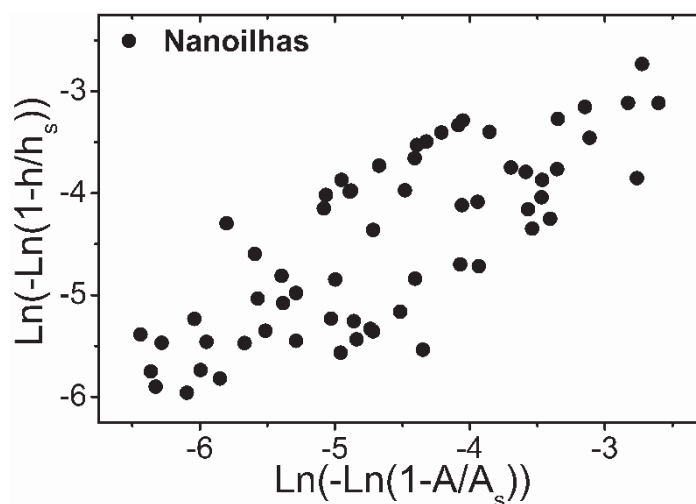


FONTE: O autor (2024).

Em relação a dinâmica de crescimento, a análise dos dados obtidos permite afirmar que cada nanoilha cresce a uma taxa média de área e altura com valores

aproximados de $0,0015 \mu\text{m}^2/\text{min}$ equivalente a $6,9 \text{ nm}/\text{min}$ (ou $1,2 \text{ \AA}/\text{s}$ de raio) e $0,70 \text{ nm}/\text{min}$ ou $0,12 \text{ \AA}/\text{s}$, respectivamente. Nessas análises, assumiu-se que a área e a altura de uma única ilha demoram o mesmo tempo para crescer. Analisando nanoilhas distintas, o melhor tratamento teórico que se assemelha ao observado experimentalmente segue a metodologia de Avrami (teoria KJMA) (VVEDENSKY, 2019). Neste caso se assume que cada nanoilha inicia seu crescimento em momentos distintos com taxas diferentes. A normalização das variáveis da área (representada por A) e altura (h) pela soma de seus respectivos valores (A_s e h_s) são apresentados graficamente na FIGURA 6.5. Nota-se que o padrão estatístico se repete. Apesar dos esforços para otimizar as condições de temperatura e a taxa de deposição, apenas a formação de coberturas não uniformes sobre os substratos de GaAs foi alcançada. Assim, mesmo explorando apenas escalas de tempo experimentalmente razoáveis, é possível presumir que o crescimento epitaxial de ilhas nanométricas no modo Volmer-Weber seja o caso mais provável de ocorrer.

FIGURA 6.5 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA METODOLOGIA AVRAMI DEMOSTRATIVA DE UMA CORRELAÇÃO EXPERIMENTAL INDICATIVA DA FORMAÇÃO DE NANOILHAS CRISTALINAS AUTODELIMITADAS. CADA PONTO INDICA UM TEMPO DIFERENTE A PARTIR DO INÍCIO DO CRESCIMENTO



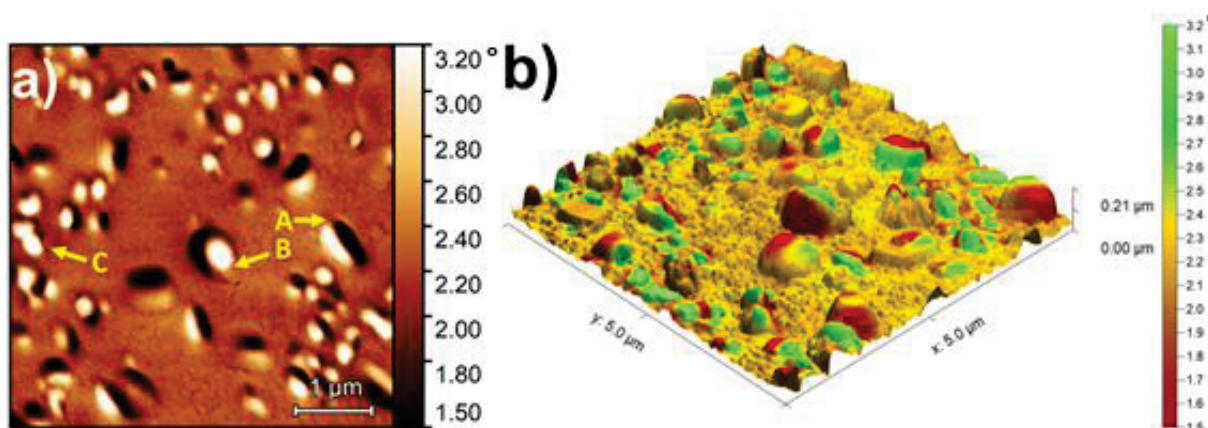
FONTE: O autor (2024).

Além do mapa topográfico, a topografia de fase magnética também foi investigada. A partir dos procedimentos de magnetização da ponta e da amostra (magnetizadas ao longo dos eixos centrais perpendiculares a suas bases)

supramencionados na seção 5.2.1, podemos admitir que a amostra encontra-se no estado de magnetização remanente nos experimentos discutidos a seguir.

Nas medidas MFM, foi possível observar o contraste magnético de fase (em graus) relativo ao que é definido como polos norte (claro) e polos sul (escuro) na configuração de nanoilhas sobre GaAs. As imagens de MFM e sua reconstrução tridimensional adicionada a topografia AFM original estão apresentadas nas imagens mostradas pelas FIGURA 6.6 (a) e (b), respectivamente. Regiões de nanoilhas com contraste magnético semelhante a estruturas de domínio do tipo dipolo magnético são claramente observadas.

FIGURA 6.6 – (a) IMAGEAMENTO MFM SOBRE A MESMA REGIÃO DO IMAGEAMENTO AFM ANTERIOR E CORRESPONDENTE (b) RECONSTRUÇÃO 3D DO MAPA TOPOGRÁFICO AFM SOBREPOSTO À IMAGEM MFM DE UMA REGIÃO REPRESENTATIVA DA AMOSTRA



FONTE: O autor (2024).

É possível notar que existem nanoilhas com sua parte superior (topo) plano, enquanto outras apresentam topos mais arredondados. Nanoilhas com topo mais plano tendem a ser do tipo A e do tipo C, enquanto nanoilhas com topo arredondado são identificadas como tipo B. Esta catalogação é mostrada na FIGURA 6.6(a). Foram contabilizadas 27 nanoilhas do tipo A, 4 do tipo B e 22 do tipo C. As demais não apresentaram intensidade de contraste considerado relevante.

As nanoilhas do tipo A claramente possuem parede de domínio magnético que delimita dois polos norte e sul opostos, dividindo a superfície dessas nanoilhas diametralmente. Provavelmente, estas paredes de domínios magnéticos são do tipo Néel (onde predomina a rotação dos momentos magnéticos paralelamente ao plano

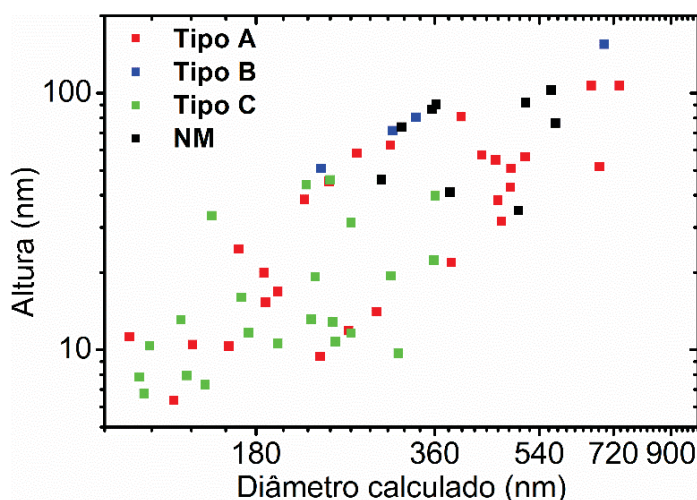
da parede magnética). As nanoilhas do tipo C não apresentam paredes de domínio magnético nos topos, indicando que a magnetização remanente dá origem a um polo magnético no topo da ilha com o polo magnético oposto apontando para o substrato na parte inferior. Neste caso, a hipótese mais razoável é de que neste conjunto de nanoilhas, que são menores em tamanho, se formam como monodomínios magnéticos devido a minimização da energia magnética. Ou seja, minimizam sua energia magnetostática total eliminando o gasto de energia de formação de parede de domínio. Por último, os domínios magnéticos nas nanoilhas do tipo B aparentam ser um caso intermediário àqueles apresentados pelas nanoilhas do tipo A e C.

A tendência de distribuição estatística por tipo de nanoilha está apresentado pela FIGURA 6.7. Especificamente, nanoilhas menores em altura e área tendem a ser do tipo C enquanto as nanoilhas maiores tendem a ser dos demais tipos, em especial, tipo A. Estados de monodomínios magnéticos formam-se abaixo de um tamanho crítico que depende de propriedades magnéticas do material como o estado de magnetização de saturação e um alto valor de constante de anisotropia magnetocristalina (O'HANDLEY, 1999), que é o caso para o composto MnGaGe (STREET; SAWATZKY; LEE, 1973; SUN et al., 2020). Desta forma, há uma tendência de que para nanoilhas com diâmetros pequenos, como as do tipo C e as do tipo A menores em tamanho, os contrastes magnéticos exibidos seriam formações de monodomínios magnéticos localizados em cada nanoilha. É importante ressaltar que foram reportadas na literatura (DING et al., 2005) ilhas de tamanhos nanométricos de cobalto crescidas em Ru(0001) por MBE que demonstraram, através imageamentos de sinal magnético e simulações micromagnéticas, a formação de monodominios com magnetização perpendicular e no plano do substrato como estados estáveis em tamanhos de dezenas de nanômetros.

Uma interpretação possível destes resultados de MFM está em admitir que a formação de nanoilhas do composto MnGaGe sobre GaAs se dá com textura cristalina correspondente ao empilhamento preferencial de planos cristalográficos (001), contendo os átomos de manganês na estrutura tetragonal, paralelos à superfície do GaAs. Resultados extraídos das análises de difração de raios X que são mostrados adiante (seção 6.1.4) confirmam tal suposição, juntamente com a observação de uma texturização cristalina secundária condizente com planos cristalográficos (110) também alinhados paralelamente à superfície do substrato de GaAs. De acordo com

resultados da literatura (SUN et al., 2020), o eixo de fácil magnetização do MnGaGe coincide com o eixo cristalográfico c , que é normal aos planos de átomos de manganês na estrutura tetragonal. Também foram relatadas na literatura morfologias de ilhas medindo dezenas de micrômetros de diâmetro (STRZESZEWSKI, 1980) com os planos cristalográficos (001) e (110), no entanto, nenhum estudo de fase magnética foi encontrado.

FIGURA 6.7 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA LOG-LOG DA DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA DAS NANOILHAS CONSIDERANDO AS DIREÇÕES DE MAGNETIZAÇÃO TIPOS A (VERMELHO), B (AZUL), C (VERDE) E NÃO-MAGNÉTICAS (NM) (PRETO)

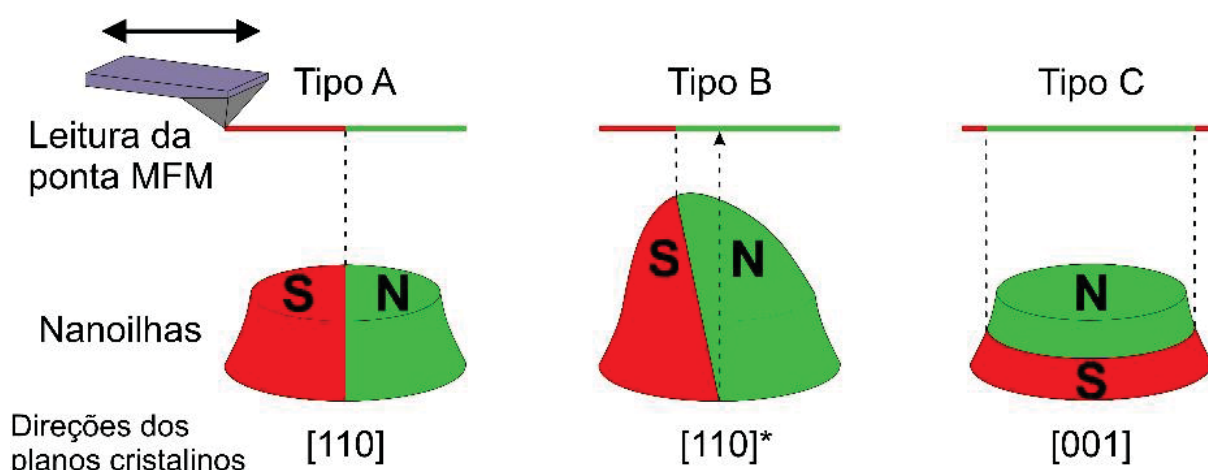


FONTE: O autor (2024).

Adotado as constatações de formação de MnGaGe com texturas cristalinas (001) e (110) das análises de difração de raios X, é razoável admitir que as nanoilhas cujos domínios magnéticos configuram-se como do tipo A indicam que o vetor magnetização estaria no plano do substrato. Ou seja, que a normal em relação a base do prisma tetragonal está orientada paralelamente ao plano do substrato. Nesse caso a estrutura cristalina do MnGaGe teria seus planos cristalográficos ordenados na direção [110]. No caso das nanoilhas cujos domínios magnéticos são do tipo C, indicam que o vetor magnetização estaria orientado perpendicularmente ao plano do substrato. Ou seja, que a normal a base do prisma tetragonal está orientada perpendicularmente ao plano do substrato. Agora, os planos cristalográficos estariam ordenados na direção [001]. Estas descrições são condizentes com o comportamento magneto-lamelar deste material.

Já a configuração de domínios magnéticos das nanoilhas tipo B com topos de formato arredondado assimétrico (comparativamente as nanoilhas A e C) indicativo de apresentarem uma magnetização remanente preferencial aparentemente oblíqua à superfície do substrato, denotando uma situação mais complexa. Esse formato geométrico particular das nanoilhas do tipo B pode ter sido formado devido a defeitos específicos no processo de nucleação e crescimento sobre o substrato de GaAs exposto por dessorção térmica. Por exemplo, é comum a ocorrência de defeitos superficiais, como poços rasos de dimensões nanométricos e até micrométricos (GUILLÉN-CERVANTES et al., 2000). Deste modo, é admissível a ocorrência de grânulos nanométricos distintos que causam o aspecto arredondado assimétrico juntamente com uma aparente inclinação da magnetização remanente em relação a superfície do substrato. Um esboço da configuração de domínios magnéticos presumida a partir das imagens MFM e análises de difração de raios X é demonstrado pela FIGURA 6.8.

FIGURA 6.8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POSSÍVEL DISTRIBUIÇÃO MAGNÉTICA EM MONODOMÍNIOS DAS NANOILHAS DOS TIPOS A, B E C. A MORFOLOGIA DAS NANOILHAS INTERVÉM NO LIMITE DE RESOLUÇÃO DA PONTA TORNANDO A INTERPRETAÇÃO REPRESENTATIVA DO SINAL MÉDIO DO TOPO DAS NANOILHAS. AS TEXTURIZAÇÕES CRISTALINAS NAS NANOILHAS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÃO USADAS



FONTE: O autor (2024).

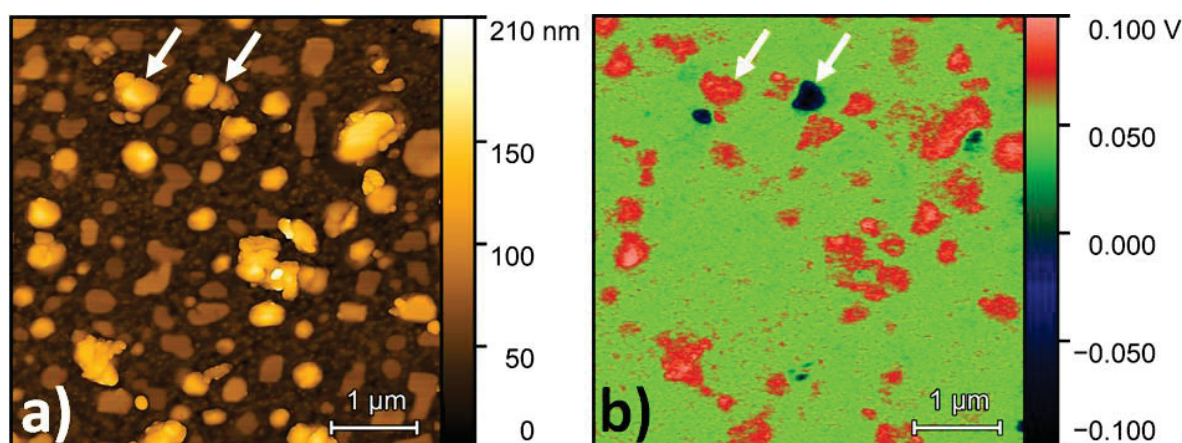
Por escolha do autor, os resultados das medidas de microscopias de varredura por sonda são mostrados e discutidos em conjunto antes da exposição e discussão das medidas de difração de raios X.

6.1.2 Mapeamento de potencial eletrostático e função trabalho

Para definir claramente que os domínios em dipolos magnéticos obtidos pelo imageamento MFM eram sinais genuinamente magnéticos e sem eventuais artefatos, as medições de EFM (microscopia de força elétrica) e KPFM juntamente com AFM foram realizadas em diferentes regiões da mesma amostra.

Em todos os casos, o mapeamento do EFM não resultou em nenhum sinal relevante, apenas ruído, demonstrando que o que é medido pelo MFM são na verdade sinais de origem exclusivamente magnética. No caso de medições conjuntas de AFM e KPFM, mostradas respectivamente nas FIGURA 6.9 (a) e (b), foram obtidos mapeamentos de regiões cujo potencial eletrostático superficial é minimizado pela ponta Pt-Ir. O contraste das tensões negativas para positivas medidas no imageamento KPFM significa que existem diferentes valores da função de trabalho destes locais em relação à ponta Pt-Ir. Ou seja, o maior potencial da junção terá a menor função de trabalho e, conseqüentemente, será o doador de elétrons, enquanto o menor potencial terá a maior função de trabalho e será o aceitador.

FIGURA 6.9 – IMAGEAMENTOS POR (a) AFM E (b) KPFM DE UMA REGIÃO REPRESENTATIVA DA AMOSTRA. MARCADOS EXEMPLARES DOS DOIS POSSÍVEIS CONTRASTES DOS POTENCIAIS ELETROSTÁTICOS OBSERVADOS NAS NANOILHAS



FONTE: O autor (2024).

Vale ressaltar que a maioria das nanoilhas está em um potencial próximo ao máximo de 0,10 V em contraste com a superfície da região mais lisa do substrato que se mantém próxima de 0,05 V. Ou seja, existe uma provável junção MnGaGe-interface

(diferença de potencial de aproximadamente 0,05 V), que possivelmente é a superfície do substrato de GaAs e que se espera ter um valor de função de trabalho mais alto. Também é interessante notar que as bordas das nanoilhas possuem um potencial eletrostático menor do que seus centros, uma diferença que pode chegar a ser de até aproximadamente 25% menor. Os tensionamentos e defeitos de borda que afetam as propriedades estruturais do material (como também ficará mais claro no mapeamento de nanodifração), neste caso, também podem influenciar a forma como as energias de Fermi localizadas nessas regiões são estabelecidas. Uma vez que, no espaço recíproco, as regiões de interesse para os elétrons, como as zonas Brillouin, terão nas bordas as suas dimensões alteradas.

Finalizando as análises da imagem mostrada na FIGURA 6.9 (b), há também algumas nanoilhas com potencial próximo ao mínimo de -0,10 V (contraste azul escuro). Estas possuem alturas que antegem valores acima de 100 nm e indicam uma fratura na continuidade do crescimento. Essas nanoilhas aparentemente fraturadas, apresentando uma diferença de potencial em torno de 0,2 V, o que pode ser entendido como espelhamento de cargas elétricas devido à proximidade (menos de 10 nm) e à conexão de interface com potencial eletrostático diferente de zero, entre as nanoilhas. No caso das nanoilhas com alturas inferiores a 100 nm, a maioria delas aparece apenas como uma espécie de ruído de fundo. Isso pode indicar a influência da espessura na energia de Fermi do composto intermetálico formado, ou seja, o valor estaria mais próximo do valor do substrato quanto menor a espessura.

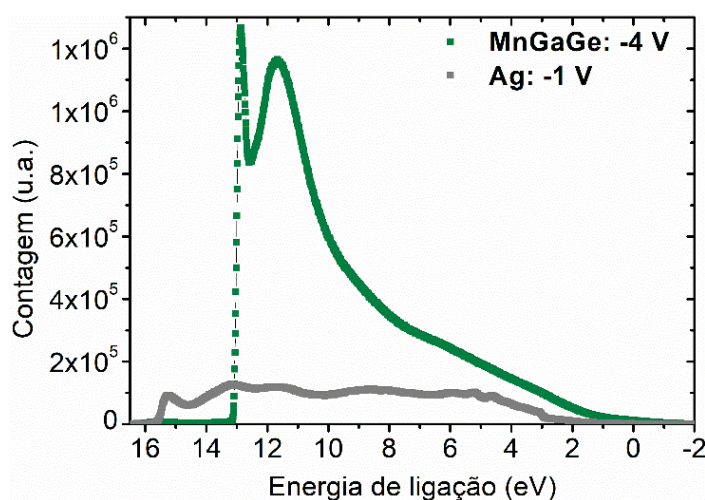
Para contabilizar os valores da função de trabalho das nanoilhas de MnGaGe, alguns valores de referência da literatura foram utilizados tanto para o substrato GaAs (4,77 eV) (INOUE et al., 2001) quanto para a ponta Pt-Ir (5,27 ~ 5,65 eV) (YU et al., 2023), está última em diferentes proporções estequiométricas.

É importante lembrar que essas medidas foram realizadas em ambiente fechado e com umidade controlada. Porém, ainda estão em contato com o ar, o que gera uma disputa das cargas elétricas superficiais entre a ponta e as moléculas de ar circundantes, para além dos diferentes materiais com diferentes funções trabalho envolvidos. Desta forma, o módulo da razão $R = (\Phi_s - \Phi_p)/eV_{sp}$ será sempre maior que a unidade e podemos aproveitar este número estimado como uma correção de escala, uma vez que o desvio do potencial eletrostático medido devido ao ar será o

mesmo em toda a superfície, conforme proposto pela EQUAÇÃO 5.3. Portanto, a função trabalho de MnGaGe terá um valor estimado na faixa de 3,89 a 4,27 eV.

Apenas para confirmar a hipótese do intervalo da função de trabalho do MnGaGe, foram realizadas medições de UPS, utilizando uma folha de prata (Ag) como material de referência, com deslocamento de tensão de -1 V. Assim, obteve-se uma função de trabalho de 4,58 eV, valor esperado de acordo com a literatura (CHELVAYOHAN; MEE, 1982). A partir da calibração da folha Ag, foi aplicado um deslocamento de tensão de -4 V para a amostra, resultando em um valor de 4,11 eV, que está dentro da estimativa proposta. As curvas medidas são apresentadas no gráfico da FIGURA 6.10.

FIGURA 6.10 – ESPECTROS DE UPS COM DESLOCAMENTOS CONDIZENTES COM AS TENSÕES DO MATERIAL DEPOSITADO E DA REFERÊNCIA



FONTE: O autor (2024).

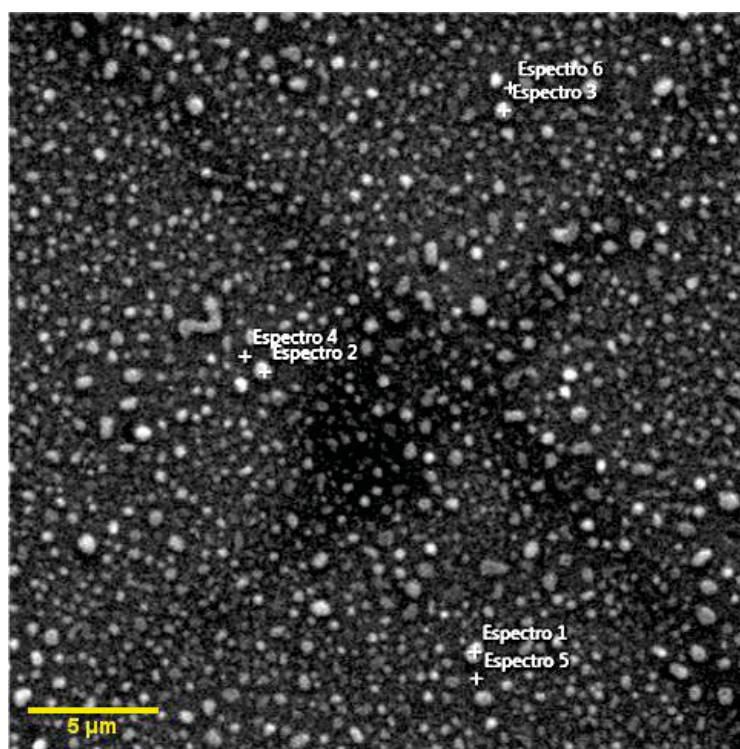
Se usarmos este valor como referência, a função trabalho da ponta Pt-Ir é obtida como 5,43 eV, valor próximo aos 5,48 eV teóricos estimados para a equi proporção estequiométrica de seus elementos (YU et al., 2023), e o valor da razão R será 13,2.

6.1.3 Mapeamento microquímico

As análises microquímicas foram realizadas por SEM/EDS em áreas amostrais representativas, conforme é mostrado na FIGURA 6.11. As análises

elementares foram realizadas através do mapeamento de regiões e também pontos específicos da amostra. Neste último caso, com ampliação de 10.000x, representando áreas aproximadas de $28 \times 28 \mu\text{m}^2$. Medições pontuais demonstram maior concentração de Mn no interior das nanoilhas (Espectros 1, 2 e 3) e praticamente zero no exterior (Espectros 4, 5 e 6). Superficialmente, em regiões fora das nanoilhas, a contagem de Mn varia de zero a menos de 0,3 At%. Há também uma pequena concentração de 1,3 At% de germânio, tanto em relação ao gálio quanto ao arsênio.

FIGURA 6.11 – MICROGRAFIA DE UMA ÁREA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA



FONTE: O autor (2024).

Os pares, dentro e fora das nanoilhas, dos espectros em regiões próximas são, respectivamente: 1 e 5; 2 e 4; 3 e 6. As quantificações elementares realizadas em regiões representativas das nanoilhas e suas vizinhanças são apresentadas na TABELA 6.3. Há uma quantidade excessiva de Ga em comparação com os outros elementos, devido aos efeitos de elétron-matéria (efeito “garrafão”), que serão responsáveis pelo substrato para além da camada de revestimento descontínuo de MnGaGe. A variação percentual entre as regiões observadas pode ocorrer devido a diferenças locais de altura e área tanto das nanoilhas quanto do entorno.

TABELA 6.3 – DADOS BRUTOS DA ANÁLISE ELEMENTAR EM REGIÕES REPRESENTATIVAS DA AMOSTRA

El. At%	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6
Mn	4,1	5,1	1,3	0,0	0,0	0,3
Ga	59,3	58,7	64,9	54,9	53,2	55,4
Ge	5,2	3,7	3,2	1,3	1,3	0,0
As	31,4	32,5	30,6	43,8	45,5	44,3

FONTE: O autor (2024).

A partir das quantificações brutas e da metodologia dada pela EQUAÇÃO 5.4, para dissociar o gálio presente exclusivamente nas nanoilhas daquele presente exclusivamente na superfície do substrato, foi calculada a proporcionalidade estequiométrica dos componentes Mn, Ga e Ge. Os resultados estão resumidos na TABELA 6.4.

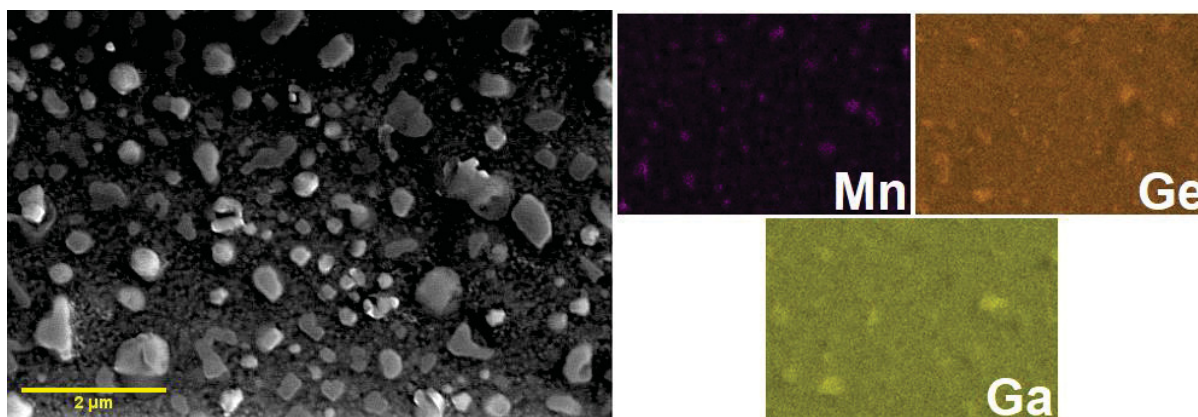
TABELA 6.4 – ANÁLISE ELEMENTAR APÓS PROCEDIMENTO DE CORREÇÃO E REDIMENSIONAMENTO

Elemento	Sítio 1		Sítio 2		Sítio 3	
	At%	Proporção	At%	Proporção	At%	Proporção
Mn	32,9	1,0	47,6	1,4	16,0	0,5
Ga	32,9	1,0	26,5	0,8	38,5	1,2
Ge	34,2	1,0	25,9	0,8	45,5	1,4

FONTE: O autor (2024).

A concentração relativa de Mn localizada apenas nas nanoilhas também foi observada no mapeamento microquímico do elemento, em região distinta da amostra. O mapeamento do Ge segue o do Mn, porém, com uma homogeneidade um pouco maior em relação às superfícies sem nanoilhas. Quanto ao Ga, ele está bastante presente em toda a área medida, dificultando o discernimento visual das nanoilhas, conforme apresenta a FIGURA 6.12.

FIGURA 6.12 – MICROGRAFIA E MAPEAMENTO MICROQUÍMICO DOS ELEMENTOS Mn, Ge E Ga NA MESMA ÁREA DA AMOSTRA



FONTE: O autor (2024).

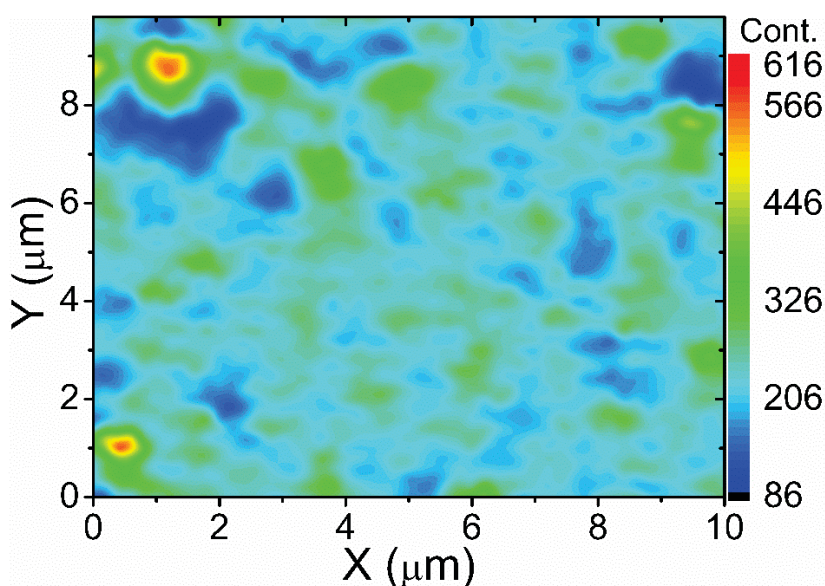
Assim, o mapeamento EDS (ampliação de 50.000x, representando uma área aproximada de $8,5 \times 5,5 \mu\text{m}^2$) indica a possível formação do composto ternário MnGaGe nas regiões correspondentes às nanoilhas na superfície do substrato. Também é possível afirmar que em regiões onde não existem nanoilhas, a superfície é formada quase exclusivamente por Ga e As com baixa concentração de Ge. É importante lembrar que na literatura (GUILLÉN-CERVANTES et al., 2000), medições de espectroscopia Auger já foram realizadas em substratos de GaAs dessorvidos termicamente a 530°C , com uma proporção de aproximadamente 60/40% para Ga/As, em reconstruções quadradas tipo (1x1) e (2x2) ricas em Ga a altas temperaturas. Aqui, obteve-se uma proporção de 55/45% em regiões sem nanoilhas.

Enquanto a análise no sítio 1 indica a formação da liga estequiométrica MnGaGe, as análises nos sítios 2 e 3 mostram um aparente excesso e falta de Mn, respectivamente. O excesso de Mn juntamente com a falta de Ga e Ge podem indicar que o Mn estaria posicionado em planos não basais além dos basais, de forma semelhante aos seus isoestruturais Mn_2As e Mn_2Sb (SHIRAKAWA; IDO, 1976). Consequentemente, as propriedades ferromagnéticas tenderiam a piorar com essa interferência de desordem atômica. No caso de falta de Mn, pode haver preenchimento de Ga ou Ge no plano basal, o que também tende a piorar o ferromagnetismo, evidenciando que esta proporção é fracamente magnética. Essas alterações na magnetização podem ser observadas no mapeamento magnético do material, mostrado na FIGURA 6.6.

O composto intermetálico MnGaGe com estrutura tetragonal e mantendo seu caráter ferromagnético, admite grandes variações estequiométricas para Ga e Ge. Porém, são mantidas variações um pouco menores para Mn. Na literatura (STREET, 1974), diversas formas não-estequiométricas são encontradas, sendo o exemplo com maior variação de composição foi relatado como $\text{Mn}_{0.8-1.2}\text{Ga}_{0.5-1.3}\text{Ge}_{0.6-2.3}$. Nenhuma oxidação ou transição de fase estrutural deste material foi encontrada na literatura, o que demonstra que o composto é bastante estável química e estruturalmente.

Corroborando os dados de EDS com sondagem pontual e mapeamento, medições de mapeamento XRF foram realizadas em uma região com área de varredura similar, cuja ROI em energia foi limitada próxima das transições $K\alpha_1$ de Mn. O imageamento XRF apresentado na FIGURA 6.13 passou por um processo de leve suavização dos pixels no plano, sem alterações nas intensidades medidas.

FIGURA 6.13 – MAPEAMENTO XRF. O CONTRASTE DA AMOSTRA CORRESPONDE A EMISSÃO DO Mn EM 5900 eV, SELECIONADO DO ESPECTRO TOTAL



FONTE: O autor (2024).

Podemos observar na imagem da FIGURA 6.13 a geometria das nanoilhas presentes no contraste, demonstrando a presença de regiões com variações desde contagens baixas (ciano e verde) até contagens muito altas (amarelo e vermelho). Em azul escuro, são regiões com contagens próximas de zero de átomos de Mn. Portanto,

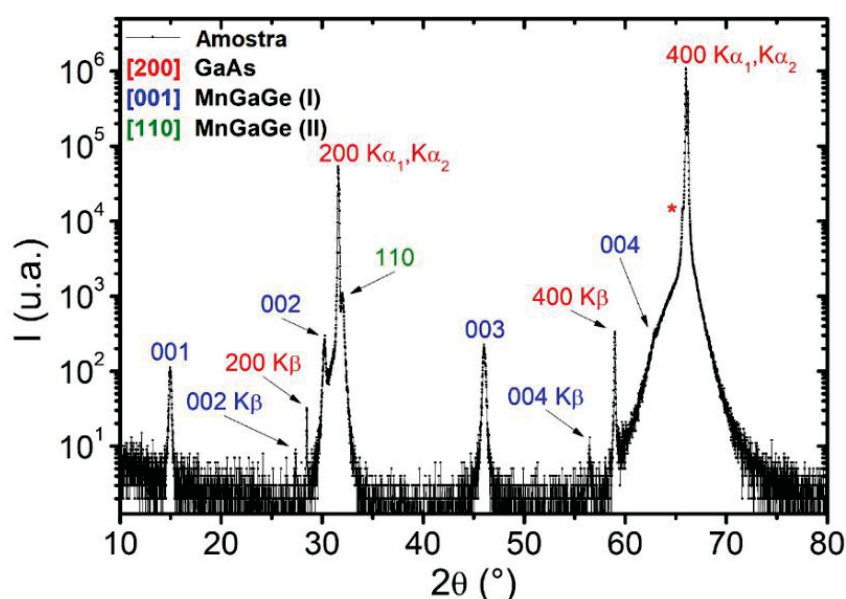
ambos os mapeamentos microquímicos demonstram que a formação de nanoilhas, bem como suas propriedades físicas, são extremamente dependentes do arranjo químico-estrutural dos átomos de Mn na superfície.

É importante ressaltar que também foram feitas varreduras em energia para transições $K\alpha_1$ de Ga (9251 eV), Ge (9886 eV) e As (10543 eV), porém, não havia resolução suficiente para diferenciar tal proximidade destas transições da tabela periódica, conseqüentemente, dificultando a seleção de uma ROI que filtrasse adequadamente as contribuições de sinal XRF do substrato em detrimento do depósito para varredura em área selecionada.

6.1.4 Mapeamento de nanodifração e difração de raios X

O difratograma de raios X medido na geometria de Bragg-Brentano da amostra sob análise apresenta as reflexões de Bragg esperadas para o GaAs (001) cristalino e orientado com parâmetro de rede 5,656 Å, conforme é mostrado na FIGURA 6.14. Com a escala logarítmica de intensidade, contribuições das radiações $K\alpha_2$ e $K\beta$ que não foram bloqueadas pelo monocromador também são observadas.

FIGURA 6.14 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM GEOMETRIA DE BRAGG-BRENTANO INDICANDO A FORMAÇÃO DE NANOILHAS DE MnGaGe TETRAGONAIS SOBRE SUPERFÍCIES DE GaAs (001)



FONTE: O autor (2024).

Reflexões de Bragg do depósito de MnGaGe também são observadas e indicam claramente uma textura cristalina na qual os planos (001) da estrutura tetragonal do grupo espacial P4/nmm permanecem preferencialmente paralelos à superfície do substrato. Tal orientação da célula unitária de MnGaGe na direção [001] normal a superfície do GaAs indica o crescimento epitaxial das nanoilhas ao longo do vetor normal aos planos basais paralelos ao eixo c cristalográfico da célula unitária tetragonal. Portanto, uma parte razoável das nanoilhas, reveladas nas imagens micrográficas e topográficas, cresceu seguindo esta orientação cristalográfica, ou seja, nanoestruturas cuja frente de crescimento segue relação cristalográfica MnGaGe(001)/GaAs(001). É importante lembrar que o isoestrutural Mn₂Sb já foi similarmente crescido estruturalmente girado em 45° em relação à superfície do substrato de GaAs (001) (MIYANISHI et al., 1997), desta forma, é bastante provável que o mesmo fato ocorra nesta configuração medida.

Analisando as posições angulares das reflexões (00n) do MnGaGe, o parâmetro de rede c é obtido com um valor de $5,9045 \pm 0,0009$ Å, que está muito próximo do valor de 5,902 Å relatado por Sun *et alii* (2020) para filmes com centenas de nanômetros de espessura. No *bulk* de MnGaGe, os valores de c conhecidos na literatura (STREET; SAWATZKY; LEE, 1973; KANOMATA et al., 1993) são 5,885 Å e 5,875 Å, o que representa um aumento de aproximadamente 0,33%, em relação ao maior valor para o *bulk*. Assim, admite-se uma menor distância entre planos basais em ilhas nanométricas de MnGaGe.

Finalmente, a reflexão de Bragg da família (110) de planos cristalográficos da estrutura tetragonal P4/nmm indica a formação de nanoilhas com textura cristalina distinta. Para estas reflexões de Bragg, o parâmetro de rede a é calculado como $3,9537 \pm 0,0002$ Å. Comparativamente, os valores de 3,952 Å, 3,966 Å e 3,965 são conhecidos para filmes finos e *bulk* da literatura supramencionada, respectivamente. Todos os valores são mostrados na TABELA 6.5. Assim, há uma redução de 0,31% neste parâmetro de rede em relação ao *bulk*. Consequentemente, a relação c/a encontrada para esta amostra é de 1,493, que é o mesmo valor reportado para os filmes da literatura, com um aumento de 0,64% em relação ao valor de 1,484 para o *bulk*. Todos os valores dos ângulos de incidência θ extraídos do difratograma da FIGURA 6.14 estão resumidos na TABELA 6.6.

TABELA 6.5 – VALORES DA LITERATURA PARA OS PARÂMETROS DE REDE DA ESTRUTURA TETRAGONAL

Composto	Geometria	a (Å)	c (Å)	Referência*
MnGaGe	Filme	3,952	5,902	Sun
	<i>Bulk</i>	$3,966 \pm 0,001$	$5,885 \pm 0,001$	Street
		3,965	5,875	Kanomata

FONTE: O autor (2024).

NOTA: *Apenas primeiro autor.

Ilhas de dimensões nanométricas deste composto apresentam aumento na distância entre os planos atômicos, cujas normais são paralelas ao eixo anisotrópico da célula unitária, juntamente com uma redução nas distâncias atômicas intraplanares. Isto favorece a tendência de formar um material magnético lamelar de caráter quase 2D.

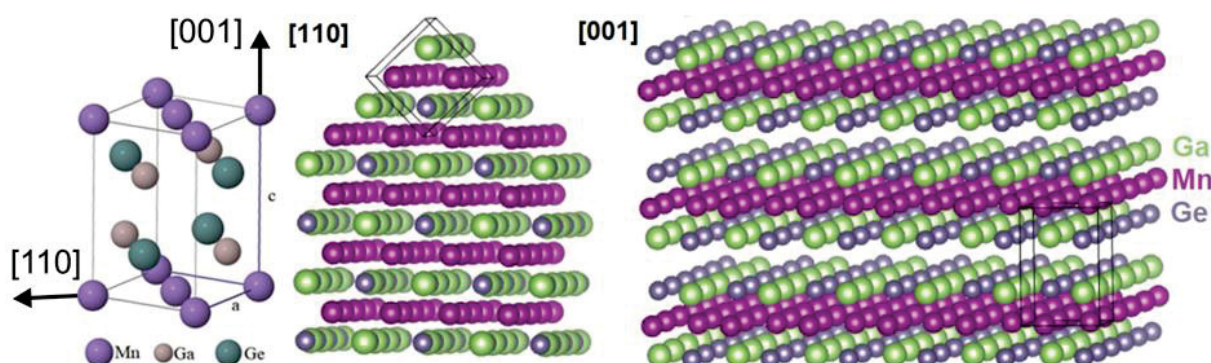
TABELA 6.6 – REFLEXÕES DE BRAGG EXTRAÍDAS DO DIFRATOGRAMA MEDIDO

Material	Direção cristalográfica	Ângulo 2θ (°)	Intensidade (u.a.)
GaAs - $K\alpha_1$	[002]	$31,5949 \pm 0,0006$	$5,3 \times 10^4$
	[004]	$65,9995 \pm 0,0004$	$1,0 \times 10^6$
MnGaGe (I)	[001]	$14,960 \pm 0,002$	$9,6 \times 10^1$
	[002]	$30,239 \pm 0,005$	$1,9 \times 10^2$
	[003]	$46,046 \pm 0,001$	$1,9 \times 10^2$
	[004]	$62,9 \pm 0,1$	$6,3 \times 10^1$
MnGaGe (II)	[110]	$31,987 \pm 0,001$	$9,5 \times 10^2$

FONTE: O autor (2024).

Estes resultados corroboram a topografia magnética, o potencial eletrostático e as análises microquímicas realizadas. Claramente, sugerem a presença de ilhas nanométricas constituídas pelo empilhamento de diferentes planos cristalográficos ao longo da direção normal à superfície do filme. As duas famílias de planos obtidas estão representadas na FIGURA 6.15.

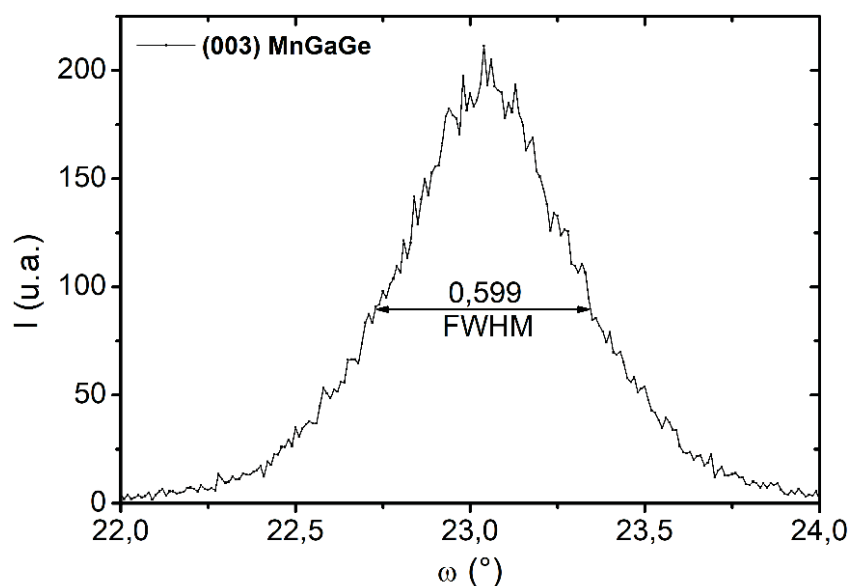
FIGURA 6.15 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EMPILHAMENTOS DE PLANOS NAS DIREÇÕES CRIStALOGRAFICAS [110] E [001] DO COMPOSTO MnGaGe QUE CONTÊM OS ESPAÇAMENTOS INTERATÔMICOS NO PLANO MAIS FAVORÁVEIS PARA UM CRESCIMENTO EPITAXIAL NA SUPERFÍCIE DE GaAs (001)



FONTE: O autor (2024).

As varreduras tipo *Rocking curve* também foram realizadas variando o ângulo de incidência ω em torno da reflexão de Bragg na direção [003], conforme visto na FIGURA 6.16. Com o centroide do pico em $23,046 \pm 0,002^\circ$ e valor de $0,599^\circ$ para largura a meia altura (ou FWHM), indicam que há boa cristalinidade nas ilhas nanométricas cuja orientação indica um crescimento que mantém uma relação epitaxial com a superfície do GaAs (001), conforme será apresentado no mapeamento de nanodifração.

FIGURA 6.16 – VARREDURA TIPO ROCKING CURVE MEDIDA A PARTIR DAS REFLEXÕES [003] DE BRAGG PARA UM DEPÓSITO DE MnGaGe NO SUBSTRATO DE GaAs

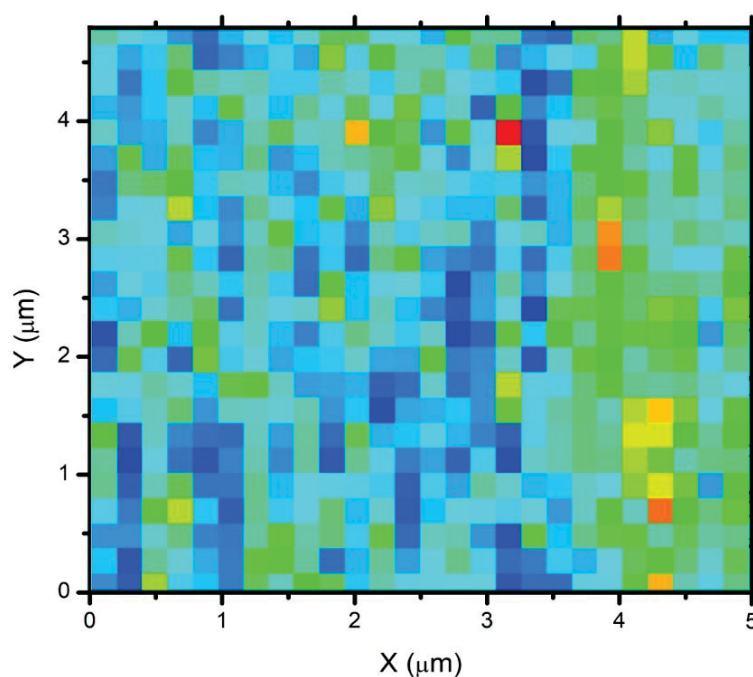


FONTE: O autor (2024).

Os dados de nanodifração requerem maior esforço computacional pois cada pixel na imagem representa um padrão de difração no detector em cada ponto que o feixe passou. Quando a amostra possui epitaxia ou orientação preferencial, observa-se uma figura de difração cuja posição no detector fornece o ângulo θ , ou a variação de parâmetro de rede. O contraste da imagem é obtido integrando a reflexão de interesse no detector. Isso significa que os pixels que tendem aos tons vermelhos mostram maior orientação na direção da reflexão de interesse. Já os que tendem aos tons de azul podem estar em outra orientação ou não há filme (descontinuidade).

O mapeamento em nanodifração de raios X foi realizado conforme mostrado na FIGURA 6.17. Neste imageamento, uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ foi varrida, sendo que a reflexão de interesse nesse caso foi medida em relação a direção cristalográfica [003]. Estes resultados estão em conformidade com a *Rocking curve*, estando fixo o ângulo θ em $18,887^\circ$ ($23,025^\circ$ convertido relativo à emissão Cu-K α), entre fonte e detector relativos à amostra.

FIGURA 6.17 – DADO BRUTO DO MAPEAMENTO DE NANODIFRAÇÃO COM RESOLUÇÃO NANOMÉTRICA DA AMOSTRA POSICIONADA EM CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO REFERENTE A REFLEXÃO DE BRAGG (003) DO MnGaGe

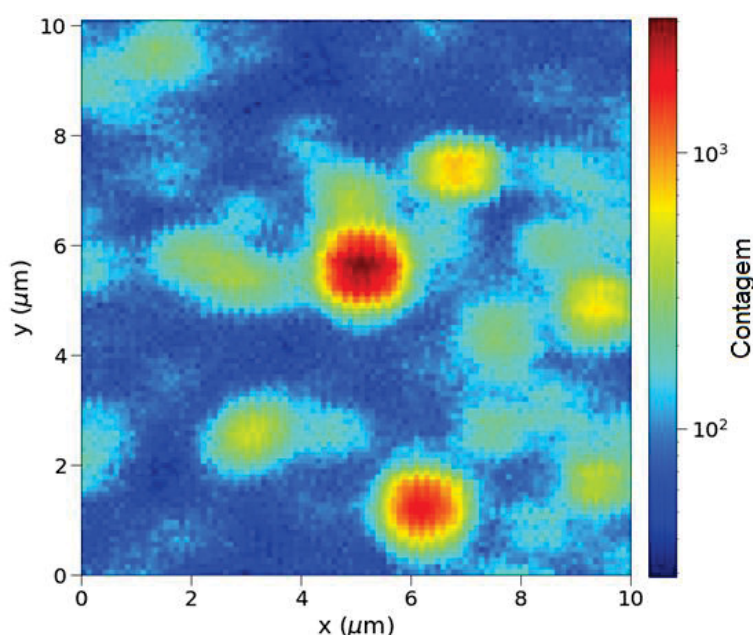


FONTE: O autor (2024).

Como o MnGaGe possui uma rede do tipo tetragonal, em que os índices de Miller planares, h e k , estão desacoplados do seu complementar não-planar, l , consequentemente estes pontos localizados e identificados no mapeamento indicam o quão próximo do valor do parâmetro de rede c obtido estão. O imageamento indica a existência de alterações da estrutura do centro (tons de laranja e vermelho) de possíveis nanoilhas até a borda (tons de verde e amarelo) provavelmente ocasionados devido a tensionamentos estruturais nas nanoilhas decorrente do processo de crescimento e acomodação na superfície do substrato. Os dados do mapeamento da FIGURA 6.17 não foram tratados, portanto, o que está apresentado é um dado bruto.

Também foram realizadas medições em torno das reflexões de Bragg para direção cristalográfica $[110]$ em uma varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da superfície da amostra, conforma mostra a FIGURA 6.18. O desacoplamento dos índices de Miller, igualmente confirmam o parâmetro de rede a para o caso da direção $[110]$, bem como, sua variação na região próxima. Neste caso, houve um tratamento de imagem a fim de obter o mapeamento em intensidade de difração, ou seja, regiões próximas do vermelho escuro representam as maiores contagens do detector de fótons difratados relativas ao ângulo θ , $13,030^\circ$ (ou $15,809^\circ$, convertido), fixado para varredura.

FIGURA 6.18 – MAPEAMENTO DA INTENSIDADE DIFRATADA COM RESOLUÇÃO NANOMÉTRICA DA AMOSTRA POSICIONADA EM CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO REFERENTE A REFLEXÃO DE BRAGG (110) DO MnGaGe



FONTE: O autor (2024).

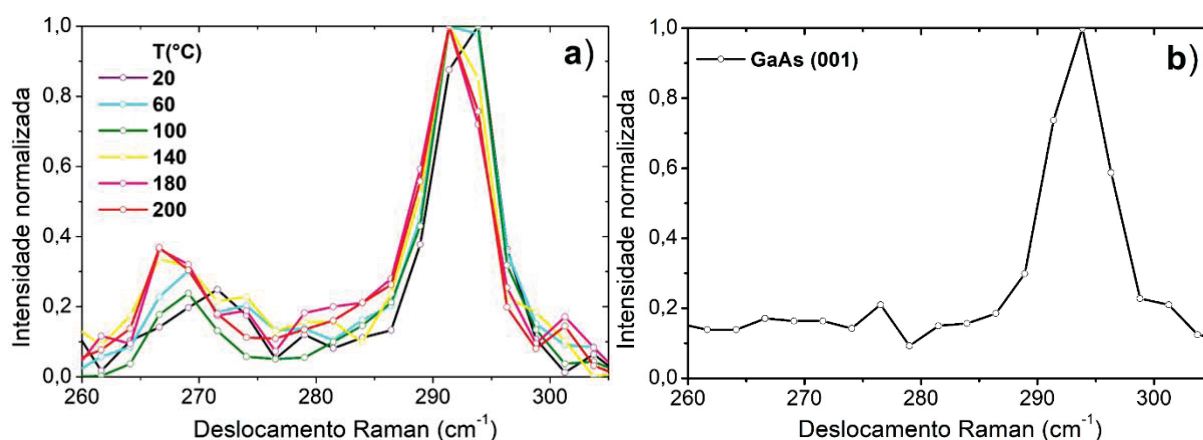
É notável a diferenciação de cores do centro (tons de laranja e vermelho) até a borda (tons de verde e amarelo), o que indica também uma possível variação do parâmetro de rede a , para esta direção cristalográfica, ou seja, também há alterações estruturais que possivelmente decorrem de tensionamentos estruturais dentro das nanoilhas. É importante ressaltar que o ângulo parametrizado relativo à incidência do feixe na amostra começa a se tornar próximo de um limite rasante. Consequentemente, há uma possível interpretação de que o tamanho das nanoilhas, estimado em 1 μm de diâmetro, esteja ligeiramente superestimado neste imageamento, se compararmos aos imageamentos anteriores.

Portanto, através das várias medidas estruturais obtidas e da análise realizada, é possível concluir que há a formação estrutural do composto ternário MnGaGe, cujas famílias de planos cristalográficos (001) e (110) cresceram de forma epitaxial e com boa cristalinidade. Identifica-se uma maior separação da distância entre os planos basais de Mn em comparação aos valores de *Bulk* do mesmo material. Também foi verificado que as nucleações e crescimentos das nanoilhas ocorreram em regiões localizadas da amostra e com alguma variação no valor dos parâmetros de rede a e c localmente, se comparado a outras regiões da superfície da amostra. Como resultado disso verificam-se possíveis indícios de tensionamentos ocasionados pelo processo de crescimento e acomodação epitaxial, principalmente nas bordas das nanoilhas em comparação ao centro.

6.1.5 Mapeamento dos modos vibracionais e simulação

Medidas de espectroscopia Raman em diferentes temperaturas foram realizadas a fim de observar os possíveis modos vibracionais do sistema MnGaGe/GaAs (001). Espectros Raman são mostrados na FIGURA 6.19 (a). Como referência, espectro Raman do substrato de GaAs (001) sem deposição também foi medido e evidenciado pela FIGURA 6.19 (b). É importante ressaltar que nas medidas realizadas a temperaturas negativas (abaixo de 0 °C) não foi observado nenhum modo ou banda vibracional, nem mesmo do substrato.

FIGURA 6.19 – (a) ESPECTROS RAMAN DO SISTEMA MnGaGe/GaAs A DIFERENTES TEMPERATURAS E (b) ESPECTRO RAMAN DO SUBSTRATO GaAs (001) A TEMPERATURA AMBIENTE



FONTE: O autor (2024).

Já para as temperaturas positivas, a partir de 20 °C foi observado dois picos no espectro Raman, um de menor intensidade cujo centroide (determinado por ajustes de curvas gaussianas) está em 270,4 cm⁻¹, correspondente a 8,1 THz em frequência de vibração, e outro de intensidade maior em 292,8 cm⁻¹, que corresponde a 8,8 THz. Conforme o aumento das temperaturas a até 200 °C, houve um deslocamento a esquerda de ambos os picos, reduzindo a valores para até 267,8 cm⁻¹ e 291,7 cm⁻¹, respectivamente. Os valores dos centroides são descritos pela TABELA 6.7.

De acordo com o gráfico apresentado pela FIGURA 6.19 (b), medido do substrato de GaAs (001), o valor do centroide obtido nesse caso foi de 293,5 cm⁻¹. Podemos afirmar então que o pico de maior intensidade pertence ao substrato exclusivamente, sendo usado de referência no espectro da amostra. Este pico é reportado na literatura (MOORADIAN; WRIGHT, 1996) como sendo um modo vibracional LO (ou longitudinal óptico) dos fônons do GaAs, permitido por regras de seleção. Já o caso do pico de menor intensidade, será discutido ao final desta subseção. Neste momento, consideraremos como caso de estudo (resumido pelo acrônimo CE).

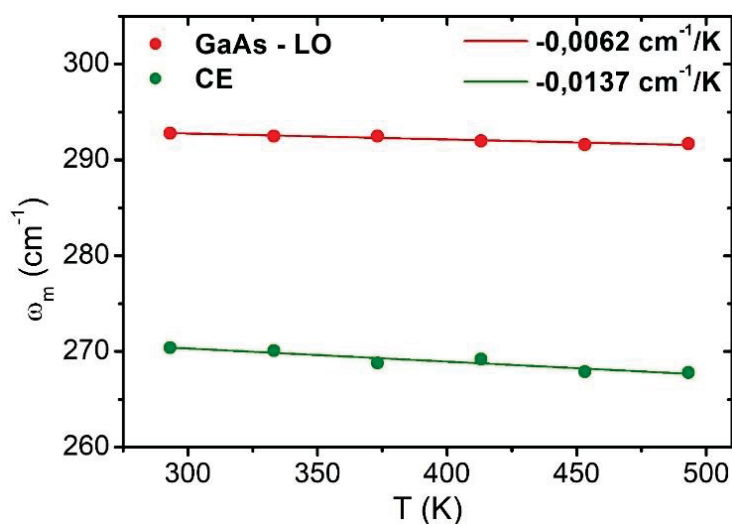
TABELA 6.7 – DESLOCAMENTOS RAMAN DOS MODOS VIBRACIONAIS IDENTIFICADOS COMO CE E GaAs - LO DOS ESPECTRO RAMAN MEDIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura (°C)	CE (cm ⁻¹)	GaAs – LO (cm ⁻¹)
20	270,4	292,8
60	270,1	292,5
100	268,8	292,5
140	269,2	292,0
180	267,9	291,6
200	267,8	291,7

FONTE: O autor (2024).

A fim de verificar as alterações dos modos vibracionais devido a variação em temperatura, a FIGURA 6.20 apresenta ajustes lineares realizados para averiguar a relação dos valores dos centroides obtidos em função da temperatura, em Kelvin. Valores de $-0,0137 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ para CE e $-0,0062 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ para GaAs – LO foram extraídos dos ajustes de coeficiente angular da reta, demonstrando uma clara diferença da taxa de deslocamento do espectro em relação a temperatura. Ou seja, cada modo vibracional possui uma dinâmica própria, ambos em regime linear.

FIGURA 6.20 – VARIAÇÃO COM AUMENTO DA TEMPERATURA DOS MODOS VIBRACIONAIS CE E GaAs – LO OBTIDOS DOS ESPECTROS RAMAN



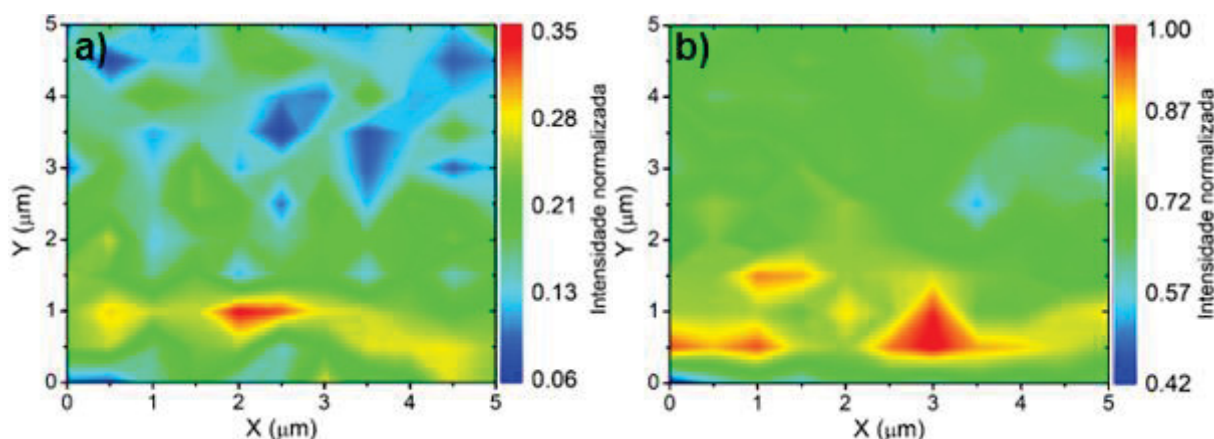
FONTE: O autor (2024).

Varredura em área da amostra também foi realizada, a temperatura ambiente, sendo definidas duas ROI delimitando as regiões do espectro para CE e GaAs – LO.

Ambos os imageamentos estão apresentados nas FIGURA 6.21 (a) e (b), respectivamente, e ambos estando normalizados em relação ao último caso. Portanto, este mapeamento indica as específicas áreas da amostra que apresentarem intensidade relevante relativa ao modo vibracional CE.

A partir destas medidas, em relação a FIGURA 6.21 (a), verifica-se que as regiões específicas da amostra com maior intensidade medida, são as mais heterogêneas em comparação com o substrato, mostrado na FIGURA 6.21 (b). Ou seja, possuem um formato geométrico similar ao das nanoilhas. Relembrando do gráfico da FIGURA 6.19 (a), que as intensidades dos picos CE estão abaixo de 40% dos valores das intensidades dos picos de GaAs – LO, fica claro que nas regiões de baixíssima intensidade (abaixo de 13%) há indícios da não ocorrência destes modos vibracionais, uma vez que seriam intensidades comparáveis a ruído de fundo. Consequentemente, os valores próximos de 40% podem indicar que não estão relacionados de forma direta ao substrato, contudo, sim ao depósito de MnGaGe.

FIGURA 6.21 – MAPEAMENTO DOS MODOS VIBRACIONAIS (a) CE E (b) GaAs – LO. AMBOS OS MAPEAMENTOS CORRESPONDEM A MESMA REGIÃO DA AMOSTRA QUE É MANTIDA A TEMPERATURA AMBIENTE



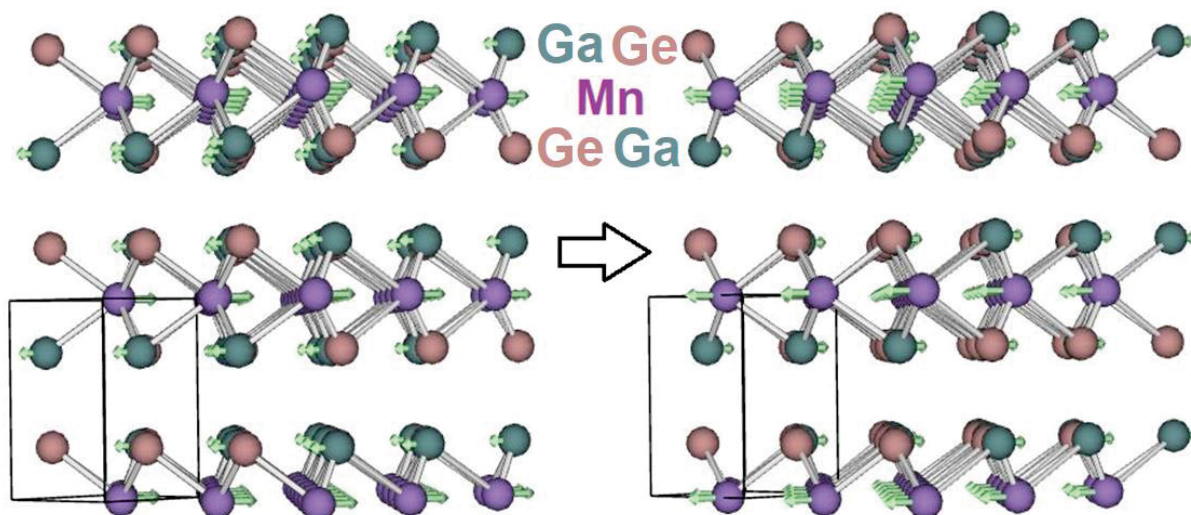
FONTE: O autor (2024).

Cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) referentes ao estudo dos modos vibracionais do composto MnGaGe foram realizados. Os parâmetros para estes cálculos foram obtidos a partir de filmes finos do composto MnGaGe do trabalho do supracitado de Sun et alii (2020), com a aplicação de um

campo magnético em saturação. Desta parametrização, os cálculos DFT forneceram alguns possíveis modos vibracionais. Um valor calculado específico chamou a atenção pela proximidade com o valor obtido do espectro Raman experimental de $270,4 \text{ cm}^{-1}$. Destaca-se que o modo vibracional calculado de $272,1 \text{ cm}^{-1}$ que desconsidera qualquer regra de seleção, foi o valor mais próximo. Podemos aproximar a frequência de vibração para 8,2 THz.

Através da imagem mostrada pela FIGURA 6.22⁶, é possível visualizar um padrão bidimensional de dinâmica de vibração. Neste, todos os planos basais de Mn movimentam-se em uma dada direção bastante próxima à direção cristalográfica [110]. Já os planos de Ga e Ge movimentam-se na direção contrária, com menor intensidade comparativamente. Esta é uma dinâmica bastante peculiar, haja visto as propriedades magneto-lamelares deste material, indicando um acoplamento vibracional-estrutural entre planos basais.

FIGURA 6.22 – VISUALIZAÇÃO DO MODO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O SISTEMA CRISTALINO TETRAGONAL DO MnGaGe. AS DUAS VISUALIZAÇÕES (DIREITA E ESQUERDA) CORRESPONDEM A DOIS INSTANTES QUE RETRATAM OS DESLOCAMENTOS ATÔMICOS MÁXIMOS (SETAS VERDES) CARACTERÍSTICAS DA DINÂMICA VIBRACIONAL DA REDE TETRAGONAL, INDICADA PELOS RETÂNGULOS DELINEADOS PELAS LINHAS PRETAS



FONTE: O autor (2024).

⁶ Para visualizar a animação desta imagem: www.youtube.com/shorts/Kz0PsWavqEk

É reportado na literatura (ABSTREITER et al., 1978) que, o valor obtido do modo vibracional CE, seria compatível com o modo vibracional TO (ou transversal óptico) dos fônons do GaAs. Estes fônons apenas seriam permitidos por regra de seleção em superfícies de direção cristalográfica [110] ou [111], ou então, por uma alegada contaminação de carbono na superfície que alteraria as condições de crescimento e apenas seria observado pós-crescimento. Outro estudo (HUANG et al., 1987), relativo a tensionamentos causados pela deposição de filmes, afirma que este modo vibracional indicaria a existência de espalhamentos induzidos por desordem interfacial. Pelo conjunto de dados apresentados, entende-se que este modo vibracional só poderia ocorrer devido a deposição do MnGaGe. Não há previsão de sua ocorrência no espectro Raman do substrato GaAs(001) puro, conforme demonstrado na FIGURA 6.19 (b). A geometria de ilhas nanométricas no mapeamento dos modos vibracionais em conjunto com a proximidade de valores e interpretação dos dados de cálculos *ab initio* baseados na teoria DFT indicam fortemente a possibilidade de que este pico obtido no espectro seja de fato do composto MnGaGe ou, então, uma espécie de acoplamento vibracional do sistema MnGaGe/GaAs - TO.

7 CONCLUSÕES

A produção de amostras de revestimentos de MnGaGe sobre superfícies orientadas (001) de GaAs pela técnica MBE é demonstrada com sucesso. Os objetivos propostos foram alcançados sendo relatado um conjunto robusto de experimentos e análises deste projeto de doutorado. Optou-se pelo estudo completo de uma única amostra de revestimento descontínuo de MnGaGe sobre GaAs. Dentre as várias amostras produzidas em condições controladas, a amostra selecionada está baseada em análises estruturais e microquímicas que otimizaram a formação do composto MnGaGe conforme mostrado por diversas caracterizações e análises de superfície sofisticadas. Seguem os principais resultados até o presente momento.

Observa-se a morfologia de ilhas nanométricas através das medidas de microscopias de força, sendo possível obter uma estatística do tipo 2D log-normal, da distribuição de crescimento cristalino ao longo da superfície do substrato. A formação das nanoilhas é identificada a partir da decorrência de crescimento autolimitado determinado por reações peritéticas potencialmente catalisadas a partir de sítios de nucleação preferencial ativos de Ga e/ou As na superfície de GaAs, após a dessorção da camada de óxidos protetivos.

Esta formação de nanoilhas de MnGaGe, cujos valores estatísticos de maior acurácia foram obtidos mediante uma análise por função de densidade de probabilidade bivariável, resultaram na mediana da área obtida no valor de 0,0544 μm^2 dentro da faixa entre 0,0095 μm^2 e 0,4266 μm^2 e mediana das alturas no valor de 28,04 nm dentro de 6,35 a 155,00 nm. A região analisada é representativa dentro da topografia suave do substrato. Os diferentes mapeamentos indicam claramente a formação do composto MnGaGe em que a análise elementar revela desvios estequiométricos delimitados ao redor da proporção 1:1:1.

O crescimento ocorreu de forma epitaxial em duas direções cristalográficas possíveis, famílias de planos (001) e (110). A alta cristalinidade das nanoilhas de MnGaGe é acompanhada pela identificação de ligeiras diferenças estruturais do centro para borda das nanoilhas que possivelmente causaram alterações na estrutura eletrônica local, conseqüentemente, alterando os valores das funções trabalho locais. Ambos os casos verificados pelos mapeamentos de nanodifração e de varredura por

sonda Kelvin (este último mediante a utilização de padrões de referência). Provavelmente estes fatores observados foram ocasionados por campos de tensões residual.

Possíveis configurações de monodomínios magnéticos nas nanoilhas de MnGaGe cujas direções de magnetização estão fortemente correlacionadas a estrutura cristalina tetragonal, na qual os espaçamentos dos planos basais possuem forte influência no coalinhamento dos spins do tipo ferromagnético, possivelmente por intermédio de acoplamentos por interação RKKY, conforme descrito na literatura.

Demonstramos uma clara diferença entre as características de estrutura eletrônica locais entre o GaAs e as nanoilhas de MnGaGe, o que é esperado. Mas fomos além determinando o valor de 4,11 eV para a função trabalho do MnGaGe.

Químico-estruturalmente falando, o material aparentemente suporta desvios em seu balanço estequiométrico, sem mudanças de fase e sem mostrar evidências de oxidações ou ligações com elementos estranhos presentes no ar. Há uma forte tendência de formação da fase estruturalmente tetragonal ainda que o balanço estequiométrico não seja ideal. Isso demonstra que o composto intermetálico é realmente muito estável e químico-estruturalmente robusto para aplicações tecnológicas.

Os estudos de propriedades vibracionais a diferentes temperaturas claramente demonstraram uma diferença de dinâmica do conhecido modo vibracional LO do GaAs daquilo que possivelmente é um modo vibracional dominante do composto MnGaGe em torno de $270,4 \text{ cm}^{-1}$. Reforçando esta hipótese, há geometrias bastante específicas no mapeamento da superfície que lembram ilhas com tamanhos consistentes com a topografia extraída da microscopia de força atômica. Em tese, se não forem modos vibracionais puramente das nanoilhas, devem indicar ao menos um acoplamento vibracional entre o MnGaGe e o GaAs através do modo TO, apesar deste não ser permitido para superfície (001) do substrato.

Em conclusão, uma investigação abrangente da superfície e de propriedades estruturais, vibracionais e de estrutura eletrônica das nanoilhas de MnGaGe sobre substratos de GaAs (001) foi realizada. Finalmente, os presentes resultados demonstram que este sistema cujas formações de monodomínios magnéticos têm grande potencial para o desenvolvimento de nanodispositivos spintrônicos.

7.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

A seguir, algumas das caracterizações planejadas para serem realizadas no sistema estudado:

- I Medidas de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) nas bordas $L_{2,3}$ de absorção permitindo obter as contribuições magnéticas do elemento químico Mn de forma independente. Além disso, é possível determinar os componentes de spin e orbital do momento magnético dos átomos de Mn.
- II Medidas de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina estendida (EXAFS) com feixe de raios X polarizado verticalmente e horizontalmente em relação a superfície do substrato de GaAs, na borda K do elemento químico Mn. Essas medidas permitirão investigar o ordenamento químico e estrutural do revestimento de MnGaGe com sensibilidade aos planos basais.
- III Mapeamentos de tensionamentos por *rocking curves* em nanodifração. Nessa medida cada pixel do conjunto de imageamentos indicará variações dos distanciamentos interplanares diretamente relacionados aos tensionamentos na superfície da amostra.
- IV Medidas de magnetometria SQUID, a fim de obter o ciclo de histerese magnético, bem como medidas de magnetização usando os protocolos de ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*) da amostra auxiliando na identificação dos estados magnéticos das nanoilhas em comparação ao imageamento MFM.
- V Verificar a possibilidade de medidas mapeamento do espaço recíproco em nanoilhas. A interpretação destes resultados também poderia nos dar informações acerca dos tensionamentos de superfície bem como da orientação cristalográfica de crescimento das nanoilhas.

Destas caracterizações propostas, o grupo de pesquisa possui um projeto aprovado junto ao CNPEM – Campinas – SP para medições de XMCD na linha de luz Sabiá – SIRIUS, sendo que neste momento, aguardamos ao chamamento dos usuários.

REFERÊNCIAS

- ABSTREITER, G.; BAUSER, E.; FISCHER, A.; PLOOG, K. **Raman Spectroscopy – A Versatile Tool for Characterization of Thin Films and Heterostructures of GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$** . *Appl. Phys.*, 16, 345-352, 1978.
- AJAYAN, P.; KIM, P.; BANERJEE, K. **TWO-DIMENSIONAL VAN DER WAALS MATERIALS**. *PHYSICS TODAY*, 69(9), 38–44, 2016.
- AKINAGA, H.; MIYANISHI, S. **Influence of GaAs (001) surface termination on the in-plane magnetic anisotropies of MnSb epitaxial films**. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3285, 1998.
- ANUSREE, C. V.; PRADHAN, S. S.; KANCHANA, V. **Coexistence of electron and phonon topology in conjunction with quantum transport device modeling**. *J. Phys.: Condens. Matter*, 36, 155501, 2024.
- ARAUJO, R. M. T.; MACHADO, K. D.; SIQUEIRA, M. C.; STOLF, S. F.; OLIVEIRA, C. M. **Structural and optical investigations on amorphous SnSe_9 alloy**. *J. Non Cryst. Sol.*, 597, 121897, 2022.
- ARAUJO, R. M. T.; ZARPELLON, J.; MOSCA, D. H. **Unveiling ferromagnetism and antiferromagnetism in two dimensions at room temperature**. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 55, 283003, 2022.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Estados Unidos da América: Harcourt, 1976.
- ASMATULU, R.; KHAN, W. S. Characterization of electrospun nanofibers. In: ASMATULU, R.; KHAN, W. S. **Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 257-281.
- BANDER, M.; MILLS, D. L. **Ferromagnetism of ultrathin films**. *Phys. Rev. B.*, 38(16), 12015-12018, 1988.

BELIANINA, I.; KOLOVSKAYA, O.; ZAMAY, S.; GARGAUN, A.; ZAMAY, T.; KICHKAILO, A. **Targeted Magnetic Nanotheranostics of Cancer**. *Molecules*, 22(6), 975, 2017.

BONNELL, D. A. **Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, Techniques and Applications**. 2ª edição. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BRONGER, W.; MÜLLER, P.; HÖPPNER, R.; SCHUSTER, H.-U. **The Magnetic Properties of NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs, and KMnAs, Characterized by Neutron Diffraction Experiments**. *Z. anorg. allg. Chem.*, 539, 175-182, 1986.

BROWN, T. D.; BROWN, A.; MAY, G. **Anion exchange at the interfaces of mixed anion III–V heterostructures grown by molecular beam epitaxy**. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20(4), 1771-1776, 2002.

BURCH, K. S.; MANDRUS, D.; PARK, J.-G. **Magnetism in two-dimensional van der Waals materials**. *Nature*, 563(7729), 47–52, 2018.

CHELVAYOHAN, M.; MEE, C. H. B. **Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver**. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15(10), 2305–2312, 1982.

CHO, A. Y.; ARTHUR, J. R. **Molecular beam epitaxy**. *Prog. Solid State Chem.*, 10, 157-191, 1975.

CLINE, A. K.; RENKA, R. L. **A storage-efficient method for construction of a Thiessen triangulation**. *Rocky Mt. J. Math.*, 14(1), 119–140, 1984.

COEY, J. M. D. Magnetism in Amorphous Solids. *In*: MARCH, N. H.; STREET, R. A.; TOSI, M. **Amorphous Solids and the Liquid State**. Nova Iorque: Plenum Press, 1985. p. 452-457.

CULLITY, B. D. **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**. Estados Unidos da América: Addison-Wesley publishing company, inc., 1956.

CURIE, P. **Propriétés magnétiques des corps a diverses températures**. *Ann. Chem. Phys.*, 5, 289-405, 1895.

CURIE, P. **Sur la possibilité d'existence de la conductibilité magnétique et du magnétisme libre.** *J. Phys. Theor. Appl.*, 3(1), 415-417, 1894.

DASCOULIDOU, A.; MÜLLER, P.; BRONGER, W. **Ternary Manganese Compounds AMnX (A Mg, Ca, Sr or Ba; X Si, Ge or Sn): Characterization of the Magnetic Properties by Neutron Diffraction Experiments.** *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, 124-128, 1998.

DHO, J.; HUR, N.H. **Thickness dependence of perpendicular magnetic anisotropy in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films on LaAlO₃.** *J. Magn. Magn. Mater.*, 318(1-2), 23-27, 2007.

DING, H. F.; SCHMID, A. K.; LI, D.; GUSLIENKO, K. Y.; BADER, S. D. **Magnetic bistability of Co nanodots.** *Phys. Rev. Lett.*, 94, 157202, 2005.

ENDO, S.; MATSUZAKI, H.; ONO, F.; KANOMATA, T.; KANEKO, T. **Pressure dependence of the Curie temperature in MnGaGe.** *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144, 139-140, 1995.

ERICKSON, R. P.; MILLS, D. L. **Anisotropy-driven long-range order in ultrathin ferromagnetic films.** *Phys. Rev. B*, 43(13), 11527–11530, 1991.

ETO, S.; FUKUDA, Y.; MITSUI, Y.; ITO, M.; KOYAMA, K.; FUJII, S. **Stable Structure, Magnetic and Electronic Properties of (Mn, Cr)AlGe.** *J. Phys. Soc. Jpn.*, 88, 064709, 2019.

FORNARI, C. I.; FORNARI, G.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E.; TRAVELHO, J. Monte Carlo Simulation of Epitaxial Growth. *In: ZHONG, M (ed.). Epitaxy.* Intech, 2018. p. 113-129. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.70220>. Acesso em: 17 fev. 2024.

FRIGERI, P.; SERAVALLI, L.; TREVISI, G.; FRANCHI, S. Molecular Beam Epitaxy: An Overview. *In: BHATTACHARYA, P.; FORNARI, R.; KAMIMURA, H. Comprehensive Semiconductor Science and Technology.* Elsevier Science, 2011. p. 480-522.

GAU, J. -S. **MAGNETO-OPTICAL RECORDING MATERIALS.** *MATER. SCI. ENG.: B*, 3, 371-375, 1989.

GIANNOZZI, P. et al. **QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials**. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(39), 395502, 2009.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Estados Unidos da América: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

GRIFFITHS, R. B. **Peierls proof of spontaneous magnetization in a two-dimensional Ising ferromagnet**. *Phys. Rev.*, 136, A437-A439, 1964.

GUBERT, G. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DE NANOPARTÍCULAS DE NITRETOS DE FERRO**. Orientador: Dante Homero Mosca Jr. 2020. 118 f. Tese de doutorado – PPG Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

GUILLÉN-CERVANTES, A.; RIVERA-ALVAREZ, Z.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; LÓPEZ-LUNA, E.; HERNÁNDEZ-CALDERÓN, I. **GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum**. *Thin Solid Films*, 373(1-2), 159-163, 2000.

HAMANN D. R. **Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials**. *Phys. Rev. B*, 88(8), 085117, 2013.

HEATON, L.; GINGRICH, N. S. **The crystal structure of Mn₂Sb**. *Acta Crystallogr.*, 8(4), 207–210, 1955.

HEISENBERG, W. **Zur Theorie des Ferromagnetismus**. *Z. Phys.*, 49, 619-636, 1928.

HELANDER, M. G.; GREINER, M. T.; WANG, Z. B.; LU, Z. H. **Pitfalls in measuring work function using photoelectron spectroscopy**. *Appl. Surf. Sci.* 256, 2602-2605, 2010.

HOHENBERG, P.C. **Existence of long-range order in one and two dimensions**. *Phys. Rev.*, 158, 383–386, 1967.

HUANG, Y.; YU, P. Y.; CHARASSE, M. N.; LO, Y.; WANG, S. **Raman study of an epitaxial GaAs layer on a Si[100] substrate.** *Appl. Phys. Lett.*, 51(3), 192-194, 1987.

HUBERT, A.; SCHÄFER, R. **Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures.** Berlin: Springer-Verlag, 23, 1998.

HUSAIN, S.; KUMAR, A.; KUMAR, P.; KUMAR, A.; BARWAL, V.; BEHERA, N.; CHAUDHARY, S.; SVEDLINDH, P.; CHAUDHARY, S. **Spin pumping in the Heusler alloy Co₂FeAl/MoS₂ heterostructure: Ferromagnetic resonance experiment and theory.** *Phys. Rev. B*, 98, 180404(R), 2018.

INOUE, N.; HIGASHINO, T.; TANAHASHI, K.; KAWAMURA, Y. **Work function of GaAs (0 0 1) surface obtained by the electron counting model.** *J. Cryst. Growth.*, 227, 123–126, 2001.

ISING, E. **Beitrag zur theorie des ferromagnetismus.** *Z. Phys.*, 31, 253-258, 1925.

JENSEN, P. J.; DREYSSÉ, H.; BENNEMANN, K. H. **Calculation of the Film-Thickness-Dependence of the Curie Temperature in Thin Metal Films.** *Europhys. Lett.*, 18, 463-468, 1992.

JIE, W.; YANG, Z.; BAI, G.; HAO, J. **Luminescence in 2D Materials and van der Waals Heterostructures.** *Adv. Opt. Mat.*, 6(10), 1701296, 2018.

JIN, Y. J.; LEE, J. U. **A first-principles study of electronic structures and magnetism for a Mn₂As(001) surface.** *Phys. Stat. Sol. B*, 244(12), 4419–4422, 2007.

JOHNSON, V., JEITSCHKO, W. **Ferromagnetic anti-PbFCI-type ZnMnSb.** *J. Solid State Chem.*, 22(1), 71–75, 1977.

KAMIMURA, T.; IDO, H.; SHIRAKAWA, K. **Magnetic properties of MnAlGe and related compounds.** *J. Appl. Phys.*, 57, 3255-3257, 1985.

KAMIYA, T.; YANAGI, H.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. **Electronic structures of MnP-based crystals: LaMnOP, BaMn₂P₂, and KMnP.** *Mater. Sci. Eng. B*, 173, 239-243, 2010.

KANEKO, T.; KANOMATA, T.; KAWASHIMA, T.; MORI, S.; MIURA, S.; NAKAGAWA, Y. **High-field magnetization in intermetallic compounds $MM'X$ ($M = \text{Mn, Cr}$; $M' = \text{Ru, Rh, Pd}$; $X = \text{As, P}$)**. *Phys. B*, 177, 123-126, 1992.

KANOMATA, T.; ENDO, H.; MORI, S. I.; SAKATSUME, S.; YOSHIDA, H.; KANEKO, T. **Magnetic Properties of MnGaGe**. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 269-270, 1993.

KANOMATA, T.; ENDO, H.; MORI, S.; OKAJIMA, H.; HIHARA, T.; SUMIYAMA, K.; KANEKO, T.; SUZUKI, K. **Specific heat of MnAlGe, MnGaGe and MnZnSb**. *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144, 133-134, 1995.

KANOMATA, T.; KANEKO, T. Magnetic properties of intermetallic compounds MnMX systems. In Kotani, A.; Suzuki, N. **Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds: Festschrift in Honour of Professor K Motizuki**. Singapura: Stamford Press, 1993. p. 115-126.

KASUYA, T. **A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model**. *Prog. Theor. Phys.*, 16, 45-57, 1956.

KHOKHLACHEV, S. B. **Two-dimensional Heisenberg model with weak anisotropy**. *Sov. Phys. JETP*, 43(1), 137-141, 1976.

KIKKAWA, J. M.; AWSCHALOM, D. D. **Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide**. *Nature*, 397, 139-141, 1999.

KITTEL, C. **Introduction to Solid States Physics**. 7^a edição. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

KLOSEK, V.; TOBOLA, J.; VERNIÈRE, A.; KAPRZYK, S.; MALAMAN, B. **Electronic structure and magnetic properties of $RMnX$ ($R = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Y}$; $X = \text{Si, Ge}$) studied by KKR method**. *Eur. Phys. J. B*, 42, 219-230, 2004.

KUBOTA, T.; ITO, K.; UMETSU, R. Y.; MIZUGUCHI, M.; TAKANASHI, K. **MgO template effect for perpendicular magnetic anisotropy in (001)-textured polycrystalline MnAlGe films**. *AIP Advances*, 11, 015124, 2021.

KUBOTA, T.; KOTA, Y.; ITO, K.; UMETSU, R. Y.; SUN, M.; MIZUGUCHI, M.; TAKANASHI, K. **Perpendicular magnetic anisotropy of (001)-textured polycrystalline MnAlGe films**. *AIP Advances*, 10(1), 015122, 2020.

KUBOTA, T.; ITO, K.; UMETSU, R. Y.; TAKANASHI, K. **Perpendicular magnetic anisotropy in ultrathin Cu₂Sb-type (Mn–Cr)AlGe films fabricated onto thermally oxidized silicon substrates**. *Appl. Phys. Lett.*, 118, 262404, 2021.

LANDAU, L. D. **Diamagnetismus der metalle**. *Z. Phys.*, 64(9-10), 629-637, 1930.

LANDAU, L. D. On the Theory of Phase Transitions. *In*: HAR, D. T. (ed.), **Collected Papers of L. D. Landau**. Oxford: Pergamon, 193-216, 1965.

LI, JIAHENG; LI, YANG; DU, SHIQIAO; WANG, ZUN; GU, BING-LIN; ZHANG, SHOU-CHENG; HE, KE; DUAN, WENHUI; XU, YONG. **Intrinsic magnetic topological insulators in van der Waals layered MnBi₂Te₄-family materials**. *Sci. Adv.*, 5(6), eaaw568, 2019.

LOPEZ-SANCHEZ, O.; LEMBKE, D.; KAYCI, M.; RADENOVIC, A.; KIS, A. **Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂**. *Nat. Nanotech.*, 8(7), 497–501, 2013.

MAJETICH, S. A.; WEN, T.; MEFFORD, O. T. **Magnetic nanoparticles**. *MRS Bulletin*, 38, 899-903, 2013.

MERMIN, N. D. **Crystalline Order in Two Dimensions**. *Phys. Rev.*, 176(1), 250-254, 1968.

MERMIN, N. D.; WAGNER, H. **Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models**. *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1133–1136, 1966.

MIAH, M. I. **GaAs as new material for spintronics**. *Opt. Mater.*, 29, 845–848, 2007.

MITSUI, Y.; UMETSU, R. Y. Mn-Based Ferromagnetic Alloys. *In*: SETSUHARA, Y.; KAMIYA, T.; YAMAMURA, S. **Novel Structured Metallic and Inorganic Materials**. Singapura: Springer, 77-87, 2019.

MIYANISHI, S.; AKINAGA, H.; VAN ROY, W.; TANAKA, K. **Epitaxial Mn₂Sb thin films grown by molecular-beam epitaxy on (001) GaAs and their magnetic and magneto-optical properties.** *Appl. Phys. Lett.*, 70(15), 2046–2048, 1997.

MIZUKAMI, S.; SAKUMA, A.; KUBOTA, T.; KONDO, Y.; SUGIHARA, A.; MIYAZAKI, T. **Fast magnetization precession for perpendicularly magnetized MnAlGe epitaxial films with atomic layered structures.** *Appl. Phys. Lett.*, 103, 142405, 2013.

MOHN, P.; SCHWARZ, K. **Quasi two-dimensional magnetism in MnGaGe.** *J. Magn. Magn. Mater.*, 157/158, 721-722, 1996.

MOORADIAN, A.; WRIGHT, G. B. **FIRST ORDER RAMAN EFFECT IN III-V COMPOUNDS.** *Solid State Commun.*, 4, 431-434, 1966.

MOTIZUKI, K.; KORENARI, T.; SHIRAI, M. **Electronic band structures and magnetism of intermetallic Cu₂Sb-type manganese compounds MnAlGe and MnGaGe.** *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107, 1923, 1992.

MÜLLER, R.; KUCKEL, M.; SCHUSTER, H.-U.; MÜLLER, P.; BRONGER, W. **Neue AMnX-Verbindungen mit A≡Rb, Cs und X≡P, As, Sb, Bi: Struktur und Magnetismus.** *J. Alloys Compd.*, 176(1), 167-172, 1991.

MURGATROYD, P. A. E.; ROUTLEDGE, K.; DURDY, S.; GAULTOIS, M. W.; SURTA, T. W.; DYER, M. S.; CLARIDGE, J. B.; SAVVIN, S. N.; PELLOQUIN, D.; HÉBERT, S.; ALARIA, J. **Chemically Controllable Magnetic Transition Temperature and Magneto-Elastic Coupling in MnZnSb Compounds.** *Adv. Funct. Mater.*, 31, 2100108, 2021.

MURTHY, N. S. S.; BEGUM, R. J.; SOMANATHAN, C. S.; MURTHY, M. R. L. N. **Magnetic Structure of MnAlGe.** *J. Appl. Phys.*, 40, 1870-1871, 1969.

NADARAJAH, S.; LYU, J. **New bivariate and multivariate log-normal distributions as models for insurance data.** *Results Appl. Math.*, 14(87), 100246, 2022.

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications.** Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 1999.

OHTAKE, A. **Surface reconstructions on GaAs(001).** *Surf. Sci. Rep.*, 63(7), 295–327, 2008.

OKAMOTO, N.; KUREBAYASHI, H.; TRYPINIOTIS, T.; FARRER, I.; RITCHIE, D. A.; SAITOH, E.; SINOVA, J.; MAŠEK, J.; JUNGWIRTH, T.; BARNES, C. H. W. **Electric control of the spin Hall effect by intervalley transitions.** *Nat. Mater.*, 13(10), 932–937, 2014.

ONSAGER, L. **Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition.** *Phys. Rev.*, 65(3-4), 117-149, 1944.

PAULI, W. **The Connection Between Spin and Statistics.** *Phys. Rev.*, 58, 716, 1940.

PEIERLS, R. E. **Quelques propriétés typiques des corps solides.** *Ann. Inst. H. P.*, 5, 1771, 1935.

PEIERLS, R. **On Ising's model of ferromagnetism.** *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 32, 477-481, 1936.

RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. **Single-layer MoS₂ transistors.** *Nat. Nanotech.*, 6(3), 147–150, 2011.

RAMSTEINER, M.; HAO, H. Y.; KAWAHARAZUKA, A.; ZHU, H. J.; KÄSTNER, M.; HEY, R.; DÄWERITZ, L.; GRAHN, H. T.; PLOOG, K. H. **Electrical spin injection from ferromagnetic MnAs metal layers into GaAs.** *Phys. Rev. B*, 66, 081304, 2002.

RIGUE, J.; CHRISCHON, D.; DE ANDRADE, A. M.; CARARA, M. **A torque magnetometer for thin films applications.** *J. Magn. Magn. Mater.*, 324(8), 1561–1564, 2012.

ROBINSON, P.; HARRISON, R. J.; McENROE, S. A.; HARGRAVES, R. B. **Lamellar magnetism in the haematite–ilmenite series as an explanation for strong remanent magnetization.** *Nature*, 418, 517-520, 2002.

ROBINSON, P.; McENROE, S. A.; HARRISON, R. J.; FABIAN, K.; HEIDELBACH, F.; JACKSON, M. **Lamellar magnetism and exchange bias in billion-year-old metamorphic titanohematite with nanoscale ilmenite exsolution lamellae – III.**

Atomic-magnetic basis for experimental results. *Geophys. J. Int.*, 226, 1348–1367, 2021.

RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. **Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons.** *Phys. Rev.*, 96, 99-102, 1954.

RUSSELL, H. N.; SAUNDERS, F. A. **New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths.** *Astrophysical Journal*, 61, 38, 1925.

SANCHEZ, D. F.; et al. **MEIS, TEM and GISAXS investigation of buried Pb nanoislands in SiO₂/Si interface.** *Appl. Surf. Sci.*, 321, 80–85, 2014.

SANDS, T.; HARBISON, J. P.; LEADBEATER, M. L.; ALLEN JR. S. J.; HULL, G. W.; RAMESH, R.; KERAMIDAS, V. G. **Epitaxial ferromagnetic τ -MnAl films on GaAs.** *Appl. Phys. Lett.*, 57, 2609, 1990.

SCHUCHT, F.; DASCOULIDOU, A.; MÜLLER, R.; JUNG, W.; SCHUSTER, H.-U.; BRONGER, W.; MÜLLER, P. **The Magnetic Properties of the Alkali Metal Manganese Pnictides KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, KMnSb, KMnBi, RbMnBi, and CsMnBi - Neutron Diffraction and Susceptibility Measurements.** *Z. anorg. allg. Chem.*, 625, 31-36, 1999.

SEAR, R. P. **Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions.** *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 033101, 2007.

SETHULAKSHMI, N.; MISHRA, A.; AJAYAN, P. M.; KAWAZOE, Y.; ROY, A. K.; SINGH, A. K.; TIWARY, C. S. **Magnetism in two-dimensional materials beyond graphene.** *Materials Today*, 27, 107-122, 2019.

SHELTON, C. F. **MagnetoOptical Beam Addressable Storage Using MnGaGe and GdCo.** *IEEE Trans. Magn.*, MAG-9, 398-401, 1973.

SHERWOOD, R. C.; NESBITT, E. A.; WERNICK, J. H.; BACON, D. D.; KURTZIG, A. J.; WOLFE, R. **MnAlGe Films for MagnetoOptic Applications.** *J. Appl. Phys.*, 42, 1704-1705, 1971.

SHIRAKAWA, K.; IDO, H. **Magnetic transition of the Mn₂Sb-Mn₂As system.** *J. Phys. Soc. Japan*, 40(3), 666–673, 1976.

SHIRZAD, K.; VINEY, C. **A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science.** *J. R. Soc. Interface*, 20, 20230242, 2023.

SILVA, E. F.; CORRÊA, M. A.; DELLA PACE, R. D.; PLÁ CID, C. C.; KERN, P. R.; CARARA, M.; CHESMAN, C.; ALVES SANTOS, O.; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L.; AZEVEDO, A.; REZENDE, S. M.; BOHN, E. F. **Thickness dependence of the magnetic anisotropy and dynamic magnetic response of ferromagnetic NiFe films.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 50, 185001-185013, 2017.

SIQUEIRA, M. C.; MAIA, R. N. A.; ARAUJO, R. M. T.; MACHADO, K. D.; STOLF, S. F.; DE LIMA, J. C.; POFFO, C. M. **Determination of thermal and photothermal properties of an amorphous GaSe₉ alloy.** *J. Appl. Phys.*, 116(8), 083514, 2014.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach.** Reino Unido: John Wiley & Sons, 2005.

SNEHAL, K.; PIZZI, G.; SOHIER, T.; MIRANDA, H. **Materials Cloud: Interactive phonon visualizer.** Disponível em: <<https://interactivephonon.materialscloud.io/>>. Acesso em: 11 de mar. de 2024.

SPLENDIANI, A.; SUN, L.; ZHANG, Y.; LI, T.; KIM, J.; CHIM, C.-Y.; Galli, G.; WANG, F. **Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂.** *Nano Letters*, 10(4), 1271–1275, 2010.

SPRINGTHORPE, A. J.; INGREY, S. J.; EMMERSTORFER, B.; MANDEVILLE, P.; MOORE, W. T. **Measurement of GaAs surface oxide desorption temperatures.** *Appl. Phys. Lett.*, 50(2), 77–79, 1987.

STANLEY, H. E. **Dependence of Critical Properties on Dimensionality of Spins.** *Phys. Rev. Lett.*, 20(12), 589–592, 1968.

STEENBECK, K.; HABISREUTHER, T.; DUBOURDIEU, C.; SÉNATEUR, J. P. **Magnetic anisotropy of ferromagnetic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ epitaxial thin films: Dependence on temperature and film thickness.** *Appl. Phys. Lett.*, 80(18), 3361–3363, 2002.

STEVENSON, A. W. **Thermal Vibrations and Bonding in GaAs: an Extended-Face Crystal Study**. *Acta Cryst.*, A50, 621-632, 1994.

STONER, E. C. **Collective electron ferromagnetism**. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 165, 372–414, 1938.

STREET, G. B. **Mn_{1-x}M_xGaGe ferromagnetic materials where m comprises transition metals**. Depositante: George Bryan Street. 3850706. Depósito: 15 set. 1972. Concessão: 26 nov. 1974.

STREET, G. B.; SAWATZKY, E.; LEE, K. **Manganese gallium germanide-a new ferromagnetic material**. *J. Appl. Phys.*, 44(1), 410–413, 1973.

STRZESZEWSKI, J. **Observations of domains and the amorphous to crystalline phase transition in MnAlGe and MnGaGe films by electron microscopy**. *J. Magn. Magn. Mater.*, 15-18, 1103-1104, 1980.

SUITS, J. C. **A REVIEW OF SOME RECENT WORK IN MAGNETOOPTICAL RECORDING**. *IEEE TRANS. MAGN.*, MAG-8, 421-425, 1972.

SUN, M.; KUBOTA, T.; ITO, K.; TAKAHASHI, S.; HIRAYAMA, Y.; SONOBE, Y.; TAKANASHI, K. **Epitaxially grown Cu₂Sb-type MnGaGe films with large perpendicular magnetic anisotropy**. *Appl. Phys. Lett.*, 116, 062402, 2020.

TAKEDA, Y.; UMEZAWA, T.; CHIBA, K.; SHOJI, H.; TAKAHASHI, M. **Magnetic and magneto-optical properties of CoPtM (M = Re, Ru) alloy films for a new magneto-optical recording material**. *J. Magn. Magn. Mater.*, 152, 243-252, 1996.

TANAKA, M.; HARBISON, J. P.; DEBOECK, J.; SANDS, T.; PHILIPS, B.; CHEEKS, T. L.; KERAMIDAS, V. G. **Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs**. *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1565, 1993.

TERSOFF, J.; JESSON, D. E.; TANG, W. X. **Running Droplets of Gallium from Evaporation of Gallium Arsenide**. *Science*, 324(5924), 236–238, 2009.

TOLENTINO, H. C. N.; et al. **The CARNAÚBA X-ray nanospectroscopy beamline at the SIRIUS-LNLS synchrotron light source: Developments, commissioning,**

and first science at the TARUMĀ station. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 266, 147340, 2023.

TOMASHPOLSKY, Y. Y.; SADOVSKAYA, N. V.; GRIGORIEVA, G. A.; **Nanoscale peculiarities of the thermally stimulated surface autosegregation of covalent crystals: Gallium arsenide.** *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 7(5), 900–906, 2013.

TVAROŽEK, V.; SZABÓ, O.; NOVOTNÝ, I.; KOVÁČOVÁ, S.; ŠKRINIAROVÁ, J.; ŠUTTA, P. **Plasmonic behaviour of sputtered Au nanoisland arrays.** *Appl. Surf. Sci.*, 395, 241–247, 2017.

UMETSU, R. Y.; MITSUI, Y.; YUITO, I.; TAKEUCHI, T.; KAWARADA, H. **Substitution Effects of Cr or Fe on the Curie Temperature for Mn-Based Layered Compounds MnAlGe and MnGaGe With Cu₂Sb-Type Structure.** *IEEE Trans. Magn.*, 50, 1001904, 2014.

UMETSU, R. Y.; MITSUI, Y.; YUITO, I.; TAKEUCHI, T.; KAWARADA, H. **Substitution Effects of Cr or Fe on the Curie Temperature for Mn-Based Layered Compounds MnAlGe and MnGaGe With Cu₂Sb-Type Structure.** *IEEE Trans. Magn.*, 50, 1001904, 2014.

VEDMEDENKO, E. Y.; KAWAKAMI, R. K.; SHEKA, D.; GAMBARDELLA, P.; KIRILYUK, A.; HIROHATA, A.; BINEK, C.; CHUBYKALO-FASENKO, O.; SANVITO, S.; KIRBY, B. J.; GROLLIER, J.; EVERSCHOR-SITTE, K.; KAMPFRATH, T.; YOU, C.-Y.; BERGER, A. **The 2020 Magnetism Roadmap.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 53, 453001, 2020.

VELGE, W. A. J. J.; DE VOS, K. J. **Influence of Milling upon the Magnetic Properties of the Intermetallic Compound MnAlGe.** *J. Appl. Phys.*, 34, 3568-3571, 1963.

VVEDENSKY, D. D. **Transformations of Materials.** California: Morgan & Claypool, 2019.

WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F.; MUILENBERG, G. E. **HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY**. Estados Unidos da América: Perkin-Elmer Corporation, 1979.

WAN, C.; GU, X.; DANG, F.; ITOH, T.; WANG, Y.; SASAKI, H.; KONDO, M.; KOGA, K.; YABUKI, K.; SNYDER, G. J.; YANG, R.; KOUMOTO, K. **Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS_2** . *Nat. Mater.*, 14(6), 622–627, 2015.

WANG, D.; SCHAAF, P. **Two-dimensional nanoparticle arrays formed by dewetting of thin gold films deposited on pre-patterned substrates**. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 22(8), 1067–1070, 2011.

WASSERMAN, L. **All of Statistics: A Concise Course in Statistical Inference**. Nova Iorque: Springer, 2003.

WEISS, P. **L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique**. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6, 661-690, 1907.

WELTER, R.; IJJAALI, I.; VENTURINI, G.; MALAMAN, B. **X-Ray single crystal refinements on some CeFeSi-type RTX compounds (R=RE elements; T=Mn, Fe, Co, Ru; X=Si, Ge): Evolution of the chemical bonds**. *J. Alloys Compd.*, 265(1-2), 196-200, 1998.

WELTER, R.; VENTURINI, G.; MALAMAN, B. **High rare earth sublattice ordering temperatures in RMnSi compounds (R = La-Sm, Gd) studied by susceptibility measurements and neutron diffraction**. *J. Alloys Compd.*, 206, 55-71, 1994.

WELTER, R.; VENTURINI, G.; RESSOUCHE, E.; MALAMAN, B. **Crystallographic data and magnetic properties of new CeFeSi-type RMnGe compounds (R = La-Sm) studied by magnetization and neutron diffraction measurements**. *J. Alloys Compd.*, 228, 59-74, 1995.

WERNICK, J. H.; HASZKO, S. E.; ROMANOW, W. J. **New Magnetic Ternary Compound with a High Crystalline Anisotropy**. *J. Appl. Phys.*, 32, 2495, 1961.

WIEDER, H.; BURN, R. A. **Effect of Internal Demagnetizing Fields on the Thermomagnetic Writing Process in MnAlGe Films.** *IEEE Trans. Magn.*, MAG-9, 471-474, 1973.

WILKINSON, M. K.; GINGRICH, N. S.; SHULL, C. G. **THE MAGNETIC STRUCTURE OF Mn₂Sb.** *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 289-300, 1957.

XIANG, Y.; LIANG, K.; KELLER, S.; GUEVARA, M.; SHENG, M.; YAN, Z.; ZHOU, P.; QI, Y.; MA, Z.; LIU, Y.; SRINIVASAN, G.; CARMAN, G. P.; ZHANG, T.; LYNCH, C. S. **Thickness-dependence of magnetic anisotropy and domain structure in Ni thin films grown on a PMN-PT substrate.** *Smart Mater. Struct.*, 29(9), 095019, 2020.

YOSIDA, K. **Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys.** *Phys. Rev.*, 106, 893-898, 1957.

YU, W.; et al. **Elaborating strengthen mechanism of Pt-Ir solid solution superalloy at finite temperature.** *Rare Met.*, 43, 1243-1256, 2023.

ZHOU, W.; WU, S.; LI, S. **First-principles study of the magnetic and electronic properties of AMnAs (A=Li, Na, K, Rb, Cs).** *J. Magn. Magn. Mater.*, 420, 19-22, 2016.

ZHU, Z.; LIAO, C.; LI, S.; ZHANG, X.; WU, W.; YU, Z.-M.; YU, R.; ZHANG, W. YANG, S. A. **First-principles study of bulk and two-dimensional structures of the AMnBi family of materials (A = K, Rb, Cs).** *Phys. Rev. B*, 102, 035444, 2020.

APÊNDICE A – METODOLOGIA DE CALCULOS *AB INITIO*

Cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) foram feitos conforme implementado no pacote *Quantum Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009). O Software Vesta foi utilizado para construção de uma rede cristalina tetragonal cujas posições Wyckoff foram definidas como: 2a (000), ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0); 2c (0 $\frac{1}{2}$ 0,721); e 2c (0 $\frac{1}{2}$ 0,295) para Mn, Ga e Ge, respectivamente. Os valores dos parâmetros de rede foram definidos por 3,952 Å e 5,902 Å para a e c, respectivamente. Estes valores foram obtidos do trabalho de Sun *et alii* (2020).

As energias de troca e correlação foram tratadas de acordo com a aproximação do gradiente generalizado com funcional Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos (GGA-PBEsol). As interações elétron-íon foram modeladas com pseudopotenciais de Vanderbilt com conservação de norma escalar-relativística otimizada (HAMANN, 2013). Os estados dos elétrons foram expandidos em ondas planas com um corte em energia de 70 e 780 Ry para densidade de carga. A integração da zona de Brillouin foi realizada com uma grade 8x8x6 de pontos no espaço recíproco. O limiar de convergência de autoconsistência foi melhor que 10^{-9} Ry. Após o cálculo do estado fundamental, os modos vibracionais ativos em Raman foram obtidos usando o pacote *PHonons* com limiar de convergência de autoconsistência melhor que 10^{-12} Ry.

Foram utilizadas três regras de soma translacional acústico e três regras translacionais mais uma regra rotacional acústicas impostas pela correção dos elementos diagonais da matriz dinâmica. Apenas os cálculos que desconsideraram as regras de seleção resultaram no valor de modo vibracional mais próximo possível do valor experimental obtido.

A análise dos modos vibracionais e simulação da dinâmica vibracional foi feita com a ajuda do software online *Materials Cloud: Interactive phonon visualizer* encontrado em: <https://interactivephonon.materialscloud.io/>

APÊNDICE B – AMOSTRAS PRODUZIDAS

A seguir está apresentada a lista de amostras produzidas ao longo do projeto de pesquisa de doutorado. A amostra otimizada selecionada foi a A06. Marcações:

*dados ruins, ¹aferido a posteriori, ²média ponderada no tempo.

TIPO	NUMERAÇÃO	SUBSTRATO	DIREÇÃO	DATA	PROPORÇÃO BR	VOLUME TOTAL (mL)	TEMPO ULTRASSOM	BOLINHAS DE ÍNDIO	TENSÃO DESSORÇÃO	CORRENTE DESSORÇÃO	T° AMOSTRA (MEDIDA)	T° CÉLULAS (Mn;Ga;Ge) (°C)
A	01	AG	100	21/03/2022	N/R	N/R	N/R	N/R	N/R	> 4,00 A*	418,7 °C	787;745;1065
A	02	AG	100	23/03/2022	1,0%	50,5	N/R	2 bolinhas	16,3 V	7,49 A	243,1 °C	830;813;1104
A	03	AG	111	04/04/2022	1,0%	50,5+10	1h00	4 bolinhas	N/R	N/R	300,6 °C	811;881;1111
A	04	AG	111	13/04/2022	1,0%	50,5	> 2H00	3 bolinhas	N/R	7,30 A	433,7 °C	811;827;1110
A	05	AG	100	03/05/2022	1,0%	50,5	2h00	3 bolinhas	18,5 V	8,01 A	215,7 °C	547;586;828
A	06	AG	100	17/05/2022	1,0%	40,4+10	1h30	3 bolinhas	18,7 V	8,01 A	219,8 °C	800;801;1101
A	07	AG	100	18/05/2022	1,0%	40,4+10	1h30	2 bolinhas	16,6 V	7,49 A	213,0 °C	800;800;1101
A	08	AG	100	31/05/2022	0,6%+0,3%	60,35+60,2	2H + N/R	3 bolinhas	16,9 V	7,49 A	210,5 °C	800;750;1100
N	09	AG	100	30/06/2022	HF	HF	HF	SEM	SEM	SEM	247,1 °C	801;750;1111
N	10	SI	111	30/06/2022	HF	HF	HF	SEM	SEM	SEM	254,5 °C	801;750;1116
A	11	AG	100	05/07/2022	0,8%+0,3%	60,5+60,2	1h30+30min	3 bolinhas	N/R	N/R	153,1 °C	800;805;1101
O	12	AG	100	11/07/2022	0,8%	60,5	1h30	3 bolinhas	16,4 V	7,48 A	235,7 °C	800;0;0
A	13	AG	100	27/10/2022	0,8%+0,6%	60,5+60,375	1h30+30min	3 bolinhas	15,2 V	7,00 A	207,3 °C	800;800;1100
A	14	AG	100	09/11/2022	0,8%+0,6%	60,5+60,375	1h30+1h	3 bolinhas	15,6 V	7,24 A	229,1 °C	800;800;1100
A	15	AG	100	17/11/2022	0,8%	60,5	1h30	3 bolinhas	15,5 V	7,30 A	30,5 °C	800;799;1100
A	16	AG	100	04/01/2023	N/R	N/R	N/R	N/R	15,9 V	7,40 A	238,3 °C	850;800;1099
A	17	AG	100	24/02/2023	0,8%+0,8%	60,5+60,5	1h30+1h30	3 bolinhas	15,8 V	7,40 A	33,3 °C	870;800;1104*
A	18	AG	100	01/03/2023	0,8%	60,5	1h30	3 bolinhas	13,2 V	6,50 A	25,7 °C	0;800;1100

BUFFER LAYER?	CAP LAYER?	MODO DE CRESCI.	TEMPO PARCIAL (Mn;Ga;Ge) (min)	TEMPO DE CRESCI.	PRESSÃO DE CRESCI.	TEMPO RECOZIMENTO	T° RECOZ. (MEDIDA)	CORRENTE E RECOZ.	RAMPA TÉRMICA S	RAMPA TÉRMICA D	PRESSÃO DE RECOZ.
Ge - 10 min	SEM	TOTAL	SEM	2h00	6,0E-7 mBar	1h00	648,2 °C	6,02 A	6,02A/30min	N/R	N/R
Ge - 10 min	SEM	TOTAL	SEM	2h00	3,5E-7 mBar	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM
Ge - 10 min	SEM	TOTAL	SEM	2h00	7,0E-7 mBar	N/R	600 °C*	6,00 A	0,5A/5min	-0,5A/5min	7,6E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	20;10;10	2h00	2,3E-7 mBar	1h30	618,6 °C	6,00 A	0,5A/5min	-0,5A/5min	2,4E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	10;10	2h00	3,0E-7 mBar	1h30	501,8 °C	5,54 A	0,5A/5min	-0,5A/5min	2,3E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	1;1	~40 min	9,2E-8 mBar	1h30	559,1 °C	5,54 A	1A/8min	-1A/8min	7,1E-8 mBar
SEM	SEM	TOTAL	SEM	2h00	1,5E-7 mBar	1h30	491,7 °C	5,54 A	1A/8min	-1A/5min	1,3E-7 mBar
SEM	SEM	TOTAL	SEM	2h00	9,7E-8 mBar	1h30	478,5 °C	5,54 A	1A/8min	-1A/5min	9,5E-8 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	3;3	1h30	1,5E-7 mBar	1h30 ¹	528,2 °C	5,54 A	1A/5min	-1,5A/8min	3,7E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	3;3	1h30	9,1E-8 mBar	1h30 ¹	500,1 °C	5,54 A	1A/5min	-1,5A/8min	3,7E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	3;3	1h30	8,3E-8 mBar	1h30	426,5 °C	4,56 A	1A/8min	-1,5A/5min	1,8E-7 mBar
SEM	SEM	TOTAL	SEM	4h00	7,2E-8 mBar	1h30	558,0 °C	5,54 A	1A/5min	-1A/5min	7,4E-8 mBar
SEM	Ge - 1h	TOTAL	SEM	4h00	1,1E-6 mBar ²	1h30	310,3 °C ¹	4,50 A	0,5A/5min	-0,5A/5min	1,5E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	5;5	2h30	1,1E-7 mBar	1h30	428,1 °C	5,50 A	1A/8min	-1A/8min	1,1E-7 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	5;5	2h30	1,1E-7 mBar	1h30	443,0 °C	5,50 A	1A/8min	-1A/8min	8,3E-8 mBar
SEM	SEM	PARCIAL	10;10	5h00	8,5E-8 mBar	1h00	490,9 °C	5,50 A	1,83A/5min	-1,83A/5min	8,3E-8 mBar
SEM	SEM	TOTAL	SEM	2h30	1,1E-7 mBar	2h30	324,7 °C	4,15 A	0,5A/5min	-1A/5min	1,1E-7 mBar
SEM	SEM	TOTAL	SEM	2h30	1,0E-7 mBar	2h30	325,2 °C	4,15 A	0,5A/5min	-1A/5min	6,5E-8 mBar

APÊNDICE C – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados, aprovados ou submetidos

1. ARAUJO, R. M. T.; ZARPELLON, J.; MOSCA, D. H. **Unveiling ferromagnetism and antiferromagnetism in two dimensions at room temperature.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 55, 283003, 2022.
2. ARAUJO, R. M. T.; COSTA, C. A. R.; NECKEL, I. T.; MOSCA, D. H. **MnGaGe nanomagnets epitaxially grown on GaAs.** *IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG short papers) - IEEE Xplore*, 2024.
3. ARAUJO, R. M. T.; COSTA, D. S.; KELLERMANN, G.; COSTA, C. A. R.; SILVA, F. M. C.; NECKEL, I. T.; MOSCA, D. H. **Comprehensive surface and crystallographic structure investigation of MnGaGe nanoislands grown on GaAs.** *Appl. Surf. Sci.*, 2024.

Apresentações orais

1. ARAUJO, R. M. T.; JURCA, H. F.; MOSCA, D. H. **Epitaxial growth of nearly equiatomic MnGaGe thin films on GaAs(001)- and GaAs(111)-(1x1)B reconstructed surfaces.** *XX Brazil MRS Meeting*, 2022.
2. ARAUJO, R. M. T.; COSTA, C. A. R.; NECKEL, I. T.; MOSCA, D. H. **MnGaGe nanomagnets epitaxially grown on GaAs.** *IEEE International Magnetism Conference – INTERMAG*, 2024.