

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

**Filmes de MnAs sobre GaAs e
nanoestruturas de MnAs implantadas
em GaAs**

ODILON D. D. COUTO JR.

COMISSÃO JULGADORA:

**PROFA. DRA. MARIA JOSÉ S. P. BRASIL (ORIENTADORA DO CANDIDATO) –
DFMC/IFGW/UNICAMP**

PROF. DR. ANTÔNIO D. DOS SANTOS – IF/USP

PROF. DR. CARLOS MANUEL GILES ANTUNEZ DE MAYOLO – DFMC/IFGW/UNICAMP

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM FÍSICA.**

CAMPINAS, 2004



“TUDO O QUE VIER EU QUERO, E O QUE NÃO VIER EU VOU BUSCAR.”

TIANASTÁCIA

AOS MEUS PAIS.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Maria e ao Fernando pela oportunidade, orientação e grandes lições.

Aos professores Giles, Cerdeira e Peter pelo aprendizado e amizade.

Ao Roberto, João, Ivone, professores Mônica, Márcio Pudenzi e Marcelo Knobel pela grande contribuição aos resultados deste trabalho.

À Cris que eu adoro, e além de ser minha grande amiga trabalhou comigo neste projeto.

Aos meus grandes amigos da rapeize: Dupyckles, David, Chico, Marésia, Eslo, Marina, Wendel, Rodrigo, André, Dracena, Carlos, Lu, Gustavo, Giba, Favela, Bonavita, Paulo e Vado... pelos bons momentos, inclusive os de paumolagem, festas, churras e alegria de sempre.

Não podia esquecer dos toninhos da G5: Rangel, Delirr e Bolitão, por tantos anos de convivência e muita amizade acima de tudo.

Aos amigos do GPO: Hugo, Márcio, Luciana, Milton, André Gazoto e Lene, que além do trabalho dividem comigo a amizade.

À galera da sala de estudos e do OSA Student Chapter.

Aos meus velhos e eternos amigos: Cláudio, Elsinho, Dal, Beto, Gu, Edgar, Neno e Jefinho. Às minhas amigas Grasiela, Carina, Lívia, Andressa e Carolina.

Aos meus pais pelo amor, compreensão e paciência em todos os momentos de nossas vidas.

À Lívia minha irmã querida, ao Rafael meu cunhado preferido, e ao Wes meu irmãozinho caçula.

A FAPESP, pelo suporte financeiro e sobretudo, minha presença infalível no bandex.

RESUMO

Estudamos a transição de fase estrutural e magnética do MnAs em filmes epitaxiais crescidos por MBE sobre GaAs (001) e em amostras de GaAs (001) que sofreram implantação iônica de Mn e foram submetidas a um tratamento térmico. A transição estrutural nos dois tipos da amostra foi estudada com difração de raios-x em função da temperatura. Os resultados mostraram uma queda na concentração média de α MnAs de forma contínua e suave, com histerese térmica e coexistência de fases em intervalos de temperaturas de até 40 °C, diferentemente da transição de primeira ordem no sistema *bulk* que é abrupta. Investigamos ainda a transição magnética e seu acoplamento com a transição estrutural nos filmes utilizando medidas de magnetometria SQUID e efeito Kerr magneto-óptico. Nas amostras com implantação iônica utilizamos a espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) e a microscopia de força atômica (AFM) para estudar a difusão do Mn para a superfície e a formação de nanoestruturas superficiais. Realizamos também medidas de difração de raios-x com incidência rasante (GID) para determinar a orientação da estrutura cristalina das nanoestruturas de MnAs com relação ao substrato. A morfologia e composição destas nanoestruturas foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e análise de dispersão de raios-x (EDX).

ABSTRACT

We have studied the structural and magnetic phase transition of MnAs in films epitaxially grown by MBE on GaAs (001) and GaAs (001) implanted samples with Mn and subsequent annealing. In the two kinds of samples the structural transition was studied by x-ray diffraction as a function of temperature. The results presented a continuous and smooth decrease in the average concentration of α MnAs, characterizing a transition with thermal hysteresis and coexistence of the α and β phases in a temperature range up to 40 °C. This behavior differs from that one of the bulk MnAs that presents an abrupt and discontinuous transition. We investigated the magnetic transition on the films and its coupling with the structural one, by experiments in a SQUID magnetometer and magneto-optical Kerr effect. In the implanted samples we performed the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and the Atomic Force Microscopy (AFM) to study the diffusion of Mn to the surface and the formation of superficial nanostructures. We also performed Grazing Incidence x-ray Diffraction (GID) to determinate the crystal orientation MnAs nanostructures with respect to the substrate. The morphological and compositional analysis of these nanostructures were studied by high resolution Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy Dispersive x-ray Analysis (EDX).

ÍNDICE

Capítulo 1 – A Transição de Fase do MnAs

1.1 Introdução.....	1
1.2 Motivações e Objetivos.....	2
Referências Bibliográficas.....	5

Capítulo 2 – Técnicas Experimentais

2.1 Difração de Raios-X.....	6
2.1.1 Índices de Miller para a célula hexagonal.....	7
2.1.2 Difração Especular.....	8
2.1.3 Grazing Incidence Diffraction (GID).....	10
2.1.4 Refinamento de Dados.....	10
2.2 Efeito Kerr.....	11
2.3 Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS).....	15
2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Análise de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX).....	15
2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	17
2.6 Microscopia de Força Magnética (MFM).....	19
2.7 Superconductor Quantum Interference Device (SQUID).....	19
Referências Bibliográficas.....	21

Capítulo 3 – Transição de Fase em Filmes Epitaxiais de MnAs crescidos sobre GaAs

3.1 Amostras.....	22
3.2 Interface MnAs/GaAs.....	24
3.3 Transição de Fase Estrutural.....	27
3.3.1 Histerese Térmica.....	27
3.3.2 Domínios Estruturais.....	30
3.3.3 Difração de Raios-X em Função da Temperatura.....	32
3.4 Transição de Fase Magnética.....	34
3.4.1 Anisotropia Magnética.....	34
3.4.2 Acoplamento entre Transição de Fase Estrutural e Magnética.....	35
3.4.3 Transição de Fase Induzida por Campo Magnético.....	39
3.4.4 Medidas Simultâneas de Efeito Kerr e Difração de Raios-X.....	44
Referências Bibliográficas.....	49

Capítulo 4 – Implantação Iônica de Mn em GaAs

4.1 Amostras.....	52
4.2 Perfil de Implantação.....	53
4.3 Análise Morfológica da Superfície.....	55
4.4 Análise Magnética da Superfície.....	58
4.5 Propriedades Estruturais.....	59
4.5.1 Orientação dos Cristais de MnAs em Relação ao Substrato.....	59
4.5.2 Transição de Fase Estrutural.....	61
4.6 Análise Morfologia e de Composição.....	65
Referências Bibliográficas.....	73

Capítulo 5 – Conclusões.....74

Apêndice – Artigos Aceitos e Submetidos para Publicação.....77

- A.1 Apparent split between magnetic and structural phase transitions in epitaxial MnAs films, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volumes 272-276, Part 2, May 2004, Pages 1154-1156
- A.2 Effect of MnAs/GaAs (001) film accommodations on the phase transition temperature, Appl. Phys. Lett. **85**, 2250 (2004)
- A.3 Magnetic and Structural Phase Transition in MnAs films (submetido à Physical Review B)

Capítulo 1 – A transição de fase do MnAs

1.1 Introdução

O arseneto de manganês (MnAs) à temperatura ambiente tem estrutura cristalina hexagonal do NiAs e é ferromagnético. Em 40°C, no entanto, ele sofre uma transição de fase de primeira ordem que é caracterizada por uma mudança no volume, calor específico, resistividade e magnetização [1.1]. Em particular, o magnetismo desaparece abruptamente e o MnAs passa a ser paramagnético e ter estrutura cristalina ortorrômbica. Uma segunda transição ocorre em 125°C, mas é uma transição de segunda ordem onde o MnAs continua paramagnético e volta a ter estrutura hexagonal [1.2].

Os primeiros estudos a respeito da estrutura cristalina do MnAs foram realizados em amostras tipo *bulk* policristalinas utilizando difração de raios-x [1.3]. Na época, concluiu-se que a estrutura de NiAs era preservada com o aumento da temperatura, porém com uma descontinuidade de aproximadamente 1% no parâmetro de rede **a** do hexágono em 40°C, ficando o parâmetro **c** praticamente inalterado. No entanto, estudos posteriores realizados em amostras monocristalinas mostraram claramente que entre 40°C e 125°C o MnAs não tem mais a estrutura do NiAs, mas sim uma estrutura ortorrômbica exatamente igual a do MnP. As distorções em relação à estrutura hexagonal do NiAs são pequenas e por isso não foram identificadas nos estudos pioneiros [1.2]. A confirmação da mudança de estrutura cristalina aconteceu ao se observar novos picos de difração nas amostras de MnAs que não eram indexáveis para uma estrutura hexagonal comum. Descobriu-se também que muitos picos apresentam um fenômeno conhecido como *twining*, onde picos de difração de diferentes planos são detectados em uma mesma posição angular,

de forma que ficam mascarados no espectro e só são identificados quando se leva em consideração as amplitudes de espalhamento de cada pico.

A transição de fase magnética no sistema *bulk* também foi assunto de várias discussões, sendo que muito já se sabe sobre ela, mas ainda existem questões em aberto. Bean e Rodbell [1.1] mostraram que a transição de fase magnética em 40°C é de primeira ordem levando em consideração que a interação de troca e conseqüentemente a energia do sistema dependem do espaçamento interatômico. Impondo a condição de minimização da energia de Gibbs do sistema que foi escrita como uma soma das contribuições de energia magnética, interação de troca, pressão externa, e entropia, eles puderam estabelecer um parâmetro η que depende do material e determina quando uma transição de fase magnética é de primeira ou segunda ordem. Se $\eta > 1$ a transição é de primeira ordem, sendo que para o MnAs $\eta=2$. A principal discussão a respeito da transição de fase magnética consistiu em se determinar se o estado magnético do sistema acima de 40°C seria antiferromagnético ou paramagnético. As primeiras medidas de difração de nêutrons [1.4] indicaram que provavelmente o MnAs sofreria uma transição de ferro para antiferromagnético. Alguns anos mais tarde, também utilizando difração de nêutrons, mostrou-se que o ordenamento antiferromagnético indicado pelos pontos experimentais era muito pequeno [1.5], ficando o sistema realmente em um estado paramagnético entre 40°C e 125°C.

As três fases do MnAs são denominadas por α , hexagonal e ferromagnética (abaixo de 40 °C), β ortorrômbica e paramagnética (entre 40 °C e 125 °C), e γ hexagonal e paramagnética (acima de 125 °C). Esta nomenclatura será adotada em nosso trabalho.

1.2 Motivações e objetivos

O arseneto de manganês é um dos poucos metais ferromagnéticos que podem ser facilmente combinados com os dois substratos semicondutores

tecnologicamente mais utilizados, o Si (001) e o GaAs (001), originando filmes epitaxiais de alta qualidade quando crescidos por MBE (Molecular Beam Epitaxy) [1.6–1.9]. Levando em consideração que a interdifusão do Mn é desprezível, a principal vantagem de filmes de MnAs em relação a filmes de Fe/GaAs [1.10], por exemplo, é a formação de interfaces abruptas [1.11]. Isto torna o MnAs um material com grandes perspectivas para injeção de spin e armazenamento de informação [1.12] em equipamentos eletrônicos que podem ser construídos futuramente [1.13, 1.14].

Além do interesse despertado pelas propriedades tecnológicas dos filmes de MnAs, há uma grande procura por respostas à questões sobre algumas propriedades fundamentais do MnAs. No *bulk*, a transição de fase magnética é acoplada com a transição de fase estrutural e acontece abruptamente em torno de 40°C, caracterizando uma transição de primeira ordem. Em filmes finos de MnAs (1-100) sobre GaAs (001) observa-se que a transição de α para β acontece de forma contínua num intervalo de temperatura de aproximadamente 30 °C. No entanto, isto não implica necessariamente em uma mudança para uma transição de fase de segunda ordem, mas é um resultado da coexistência das duas fases em um intervalo de temperatura entre 10°C e 40°C aproximadamente [1.18]. Nestes sistemas, a tensão filme/substrato causa a formação de *stripes* auto-organizados de fases α e β num intervalo de temperatura onde há a coexistência de fases, como descrevemos em detalhes no capítulo 3.

Outra possibilidade que envolve o arseneto de manganês e tem sido alvo de muito interesse nos últimos anos é a implantação iônica de Mn em arseneto de gálio. A injeção de estruturas ferromagnéticas em escala nanométrica em semicondutores também é uma técnica promissora para o desenvolvimento de equipamentos magneto eletrônicos e magneto-ópticos baseados em spin, uma área conhecida como spintrônica. Este tipo de material oferece grande flexibilidade para explorar o espalhamento de portadores com spin, pois a densidade de portadores no semicondutor pode ser controlada num intervalo de valores relativamente grande. O confinamento espacial do material ferromagnético pode ser obtido e controlado submetendo a amostra a um

tratamento térmico que além de difundir o Mn para a superfície privilegia sua concentração em aglomerados atômicos [1.15, 1.16, 1.17].

O objetivo de nosso projeto de pesquisa era estudar a transição de fase tanto em filmes epitaxiais de MnAs sobre GaAs quanto em amostras de GaAs que sofreram implantação iônica de Mn com diferentes doses e tratamento térmico. Nos filmes estávamos interessados em caracterizar a transição de fase magnética, estudar a influência da aplicação de campo magnético externo na transição e investigar o acoplamento entre esta transição e a estrutural. Para isto, realizamos medidas de magnetização com um magnetômetro SQUID, medidas de efeito Kerr magneto-óptico e difração de raios-x.

Nas amostras com implantação iônica o objetivo era caracterizar a formação de MnAs e detectar a transição de fase estrutural do composto. Com o tratamento térmico ocorre a formação de aglomerados moleculares (*cluster*) na superfície das amostras que podem, em princípio, ser formados tanto por MnAs, como GaMn ou ligas de GaMnAs. Estes *clusters* são tidos como responsáveis pelas características ferromagnéticas à temperatura ambiente apresentadas por este tipo de material. A análise foi feita utilizando medidas de SIMS (Secondary Íon Mass Espectroscopy), AFM (Atomic Force Microscopy) e MFM (Magnetic Force Microscopy) para caracterizar a formação de *clusters* na superfície e seu magnetismo, difração de raios-X, para detectar a transição de fase estrutural, TEM (Transmission Electron Microscopy) e EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) para analisar a morfologia e composição dos aglomerados formados tanto na superfície quanto logo abaixo dela.

Referências bibliográficas

- [1.1] C.P. Bean, D.S. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104 (1962)
- [1.2] R.H. Wilson, J.S. Kasper, Acta Crystallogr. **17**, 95 (1964)
- [1.3] B.T.M. Willis, H.P. Rooksby, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **67**, 290 (1954)
- [1.4] G.E. Bacon, R. Street, Nature **175**, 518 (1955)
- [1.5] R.H. Wilson, J.S. Kasper, American Crystallogr. Assoc. 1961 Annual Meeting, Abstract M-8.
- [1.6] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G.M. Rothberg, J. Appl. Phys. **76**, 6278 (1994)
- [1.7] K. Akeura, M. Tanaka, M. Ueki, T. Nishinaga, Appl. Phys. Lett. **67**, 3349 (1995)
- [1.8] M. Tanaka, Physica E (Amsterdam) **2**, 372 (1998)
- [1.9] F. Schippan, L. Däweritz, G. Behme, K.H. Ploog, B. Dennis, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, J. Appl. Phys. **88**, 2766 (2000)
- [1.10] G. Wedler, B. Wassermann, R. Nötzel, R. Koch, Appl. Phys. Lett. **78**, 1270 (2001)
- [1.11] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1716 (1999)
- [1.12] M. Ramsteiner, H.Y. Hao, A. Kawaharazuka, H.J. Zhu, M. Kästner, R. Hey, L. Däweritz, H.T. Grahn, K.H. Ploog, Phys. Rev. B **66**, 081304 (2002)
- [1.13] G.A. Prinz, Science **250**, 1092 (1990)
- [1.14] G.A. Prinz, Phys. Today (1995), special issue on magneto electronics
- [1.15] J. Shi, J.M. Kikkawa, R. Proksch, T. Schaeffer, D.D. Awschalom, G.Medeiros-Ribeiro and P.M.Petroff, Nature **377**, 707 (1995)
- [1.16] J. Shi, J.M. Kikkawa, D.D. Awschalom, G.Medeiros-Ribeiro, P.M.Petroff, K.Babcock, J.Appl.Phys., **79**, 5296 (1996)
- [1.17] C. Chen, M. Cai, X. Wang, S. Xu, M. Zhang, X. Ding, Y. Sun, J. Appl. Phys., **87**, 9, 5636 (2000)
- [1.18] V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **85**, 341 (2000)

Capítulo 2 - Técnicas Experimentais

Neste capítulo apresentamos as técnicas experimentais utilizadas para estudar a transição de fase estrutural e magnética tanto nos filmes epitaxiais de MnAs/GaAs, quanto nas nanoestruturas obtidas pela implantação iônica de Mn em GaAs. Daremos ênfase à descrição das técnicas de Difração de Raios-x, em incidência especular e rasante (GID,) e de Magnetometria Kerr por nós utilizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Descreveremos também técnicas experimentais que foram utilizadas em colaboração com outros pesquisadores, como a Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS), a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), a Análise de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX), a Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM), Efeito Kerr e Magnetometria SQUID.

É importante destacar que estas técnicas têm uma grande variedade de utilização e aplicações de modo que daremos ênfase principalmente aos aspectos relevantes aos objetivos de nosso projeto de pesquisa.

2.1 Difração de Raios-x

Foram realizadas medidas de difração de raios-x para acompanhar a transição de fase estrutural e determinar a orientação cristalina do MnAs em relação ao GaAs, tanto nos filmes epitaxiais quanto nas amostras com implantação iônica.

As medidas foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) coordenada pelo Prof. Carlos Giles do Instituto de Física

Gleb Wataghin (IFGW) e do LNLS. Os experimentos foram realizados utilizando duas simetrias de difração, a especular e a de incidência rasante conhecida como GID (Grazing Incidence Diffraction).

2.1.1 Índices de Miller para a Célula Hexagonal

Planos cristalinos são especificados através de seus índices de Miller (h , k , l), que são definidos como as coordenadas do menor vetor da rede recíproca normal àquele plano, descrito em função dos vetores primitivos da rede recíproca [2.1].

Geralmente, uma notação ligeiramente diferente é usada para indexar planos cristalinos de sistemas de simetria hexagonal. A célula unitária de uma rede hexagonal é definida por dois vetores iguais e coplanares \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , com um ângulo de 120° entre eles, e um terceiro eixo \vec{c} que faz um ângulo de 90° com o plano definido pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como mostra a figura 2.1. A rede de Bravais completa de um cristal hexagonal é construída então fazendo-se translações repetidas do ponto que fica na aresta da célula unitária definida pela origem dos vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{c} , que são linearmente independentes. Esta nova notação acrescenta ao sistema um terceiro vetor \vec{a}_3 , também pertencente ao plano basal do hexágono, que está simetricamente orientado em relação aos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como mostra a figura 2.1. Os índices de um plano cristalino nesta notação, conhecida como notação hexagonal, são denominados índices de Miller-Bravais ($hkil$), e referem-se aos quatro eixos definidos pelos vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 e \vec{c} . Além disto, como vetor \vec{a}_3 pode ser escrito como um combinação linear de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ,

$$\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad [1]$$

temos um relação direta entre os índices h , k , e i :

$$i = -(h+k) \quad [2]$$

Adotaremos em nosso trabalho o sistema com índices de Miller-Bravais para descrever os planos cristalinos da rede hexagonal sempre que nos referirmos a fase α do MnAs.

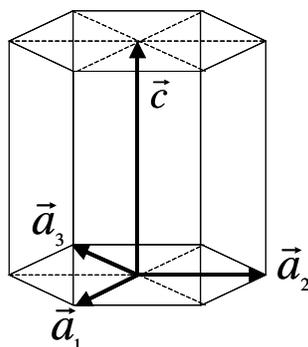


Figura 2.1 – Vetores da rede direta de uma célula unitária hexagonal

2.1.2 Difração Especular

A geometria especular é o método mais convencional para determinar distâncias interplanares e estudar a geometria cristalina de sólidos através da difração de raios-x. A figura 2.2 esquematiza a configuração denominada θ - 2θ onde um feixe de raios-x de comprimento de onda λ incide num cristal e é difratado por um conjunto de planos que fazem um ângulo θ com relação à direção do feixe incidente e têm espaçamento interplanar d . O detector tem liberdade de movimento angular com amplitude de 2θ . A lei que governa o fenômeno é a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad [3]$$

Em experimentos de difração de raios-x é importante definir um sistema de coordenadas como base de orientação para a realização das medidas. O sistema de coordenadas x, y, z adotado em nossos experimentos é fixo e definido em relação ao laboratório é mostrado na figura 2.3. No experimento o

feixe de raios-x incide na direção y e a amostra é fixada sobre a cabeça goniométrica que tem liberdade de rotação em torno da direção perpendicular à superfície da amostra (ângulo ϕ) e no plano da amostra (ângulos χ e θ). Este sistema de ângulos é fixo na amostra, diferentemente do sistema de eixos que é fixo no laboratório. O movimento de rotação da amostra é realizado por um difratômetro de quatro ciclos automatizado e controlado por computador.

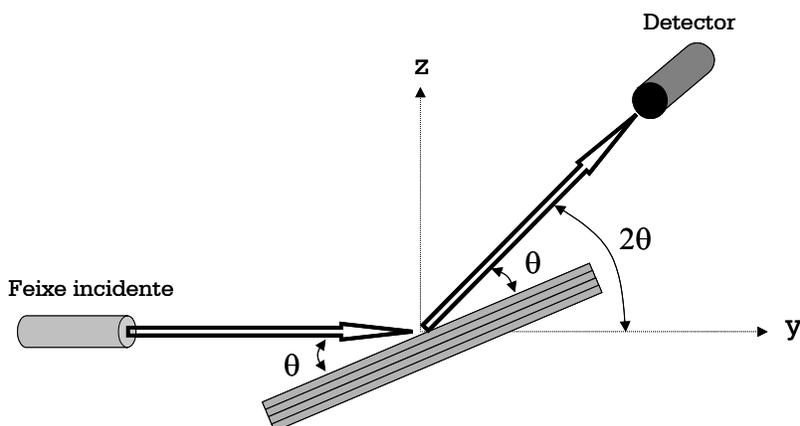


Figura 2.2 – Configuração θ - 2θ na difração especular de raios-x.

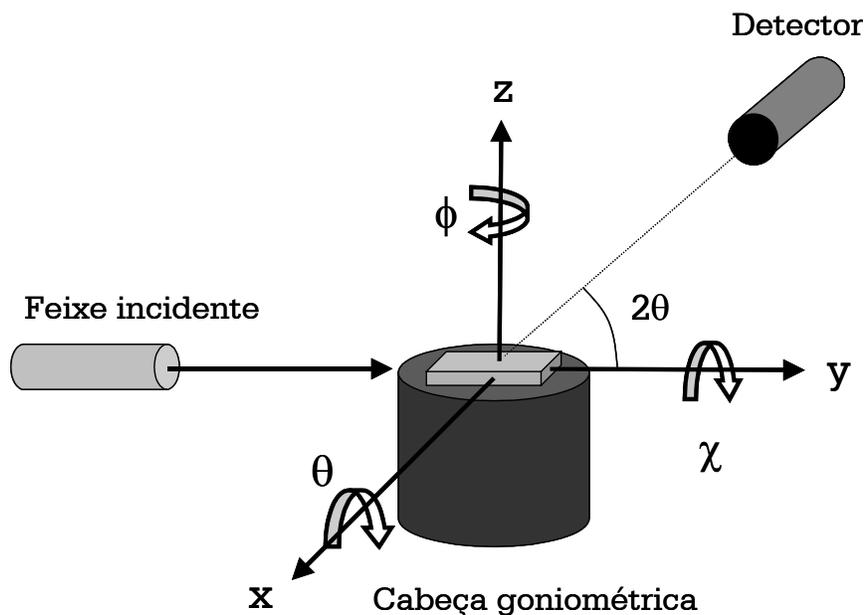


Figura 2.3 – Sistema de coordenadas adotado nos experimentos de difração de raios-x.

Em nossos experimentos a geometria especular foi utilizada principalmente nos filmes epitaxiais de MnAs/GaAs para estudar o comportamento da transição de fase estrutural em planos paralelos à superfície do substrato ou com ângulos de inclinação de até 30° em relação ela. Para variar a temperatura da amostra ela foi fixada em um Peltier que permite controlar a temperatura num intervalo de aproximadamente 5°C a 80°C.

2.1.3 Grazing Incidence Diffraction (GID)

A difração de raios-x com incidência rasante é ideal para detectar e estudar a difração de planos que tenham grandes ângulos de inclinação em relação à superfície do substrato. Isto propicia o estudo de filmes finos com poucas camadas. Nesta configuração, a amostra é girada de 90° em χ (definido na figura 2.3) permanecendo o restante da montagem (direções de incidência e detecção) sem alteração. Quando isto é feito, o ângulo de difração passa a ser ϕ ao invés de θ . Feito isto, as medidas são realizadas como anteriormente e utilizando o mesmo procedimento descrito para a difração especular, esquematizada na figura 2.2. Em nossos experimentos esta geometria foi fundamental para determinar a orientação cristalina do MnAs em relação ao substrato, tanto nos filmes quanto nas amostras implantadas, além de ser fundamental para detectar a transição de fase nas nanoestruturas obtidas com implantação.

2.1.4 Refinamento de Dados

As medidas de difração de raios-x em função da temperatura têm como objetivo determinar a fração de uma dada fase do MnAs em função da temperatura para analisar o processo da transição.

Sabemos que a área integrada abaixo do pico de difração de um determinado plano cristalino é proporcional ao volume de material que se encontra naquela fase dentro do volume que difrata o feixe incidente. No caso do

MnAs, as fases α hexagonal e β ortorrômbica têm simetria e parâmetros de rede muito parecidos, de forma que em um mesmo espectro de raios-x é possível observar o pico de difração de cada uma das fases. Portanto, calculando a razão entre a área integrada sob o pico da fase α e a soma das áreas sob os picos α e β podemos determinar a fração do α MnAs em uma dada temperatura presente na amostra. Assim a área sob cada pico é calculada ajustando ao espectro de difração uma função Lorentziana quadrática com dois picos, que tem a seguinte forma:

$$y = y_0 + \frac{A_1}{\left(1 + \left(\frac{x_1 - x}{w_1}\right)^2\right)^2} + \frac{A_2}{\left(1 + \left(\frac{x_2 - x}{w_2}\right)^2\right)^2} \quad [4]$$

,onde A_1 e A_2 são as amplitudes, x_1 e x_2 a posição dos máximos e w_1 e w_2 as meias larguras dos picos das fases α e β , respectivamente.

Obtendo os espectros de difração para diferentes temperaturas é possível calcular a fração de uma dada fase em função de temperatura e acompanhar o processo de transição de fase estrutural. No cálculo das áreas integradas sobre os picos de difração não realizamos correções relacionadas ao fator de estrutura, pois para as fases α e β eles são praticamente iguais.

2.2 Efeito Kerr

Realizamos a montagem de um sistema para medidas de efeito Kerr magneto-óptico acoplado à linha de difração de raios-x do LNLS que nos permitiu estudar de forma simultânea tanto a transição de fase estrutural quanto a magnética nos filmes de MnAs. A seguir descrevemos brevemente a técnica que utiliza o Efeito Kerr para a obtenção de curvas de histerese magnética através da reflexão de luz.

O conceito principal da magnetometria Kerr é que os coeficientes da matriz de reflexão de Fresnel possuem componentes que dependem da magnetização da amostra, que por sua vez respondem à ação de um campo magnético externo. Como a intensidade da luz refletida pela superfície da amostra é proporcional aos coeficientes da matriz de reflexão, qualquer variação na magnetização da amostra resulta em uma pequena variação na intensidade ou polarização da luz refletida. Portanto, podemos utilizar a medida da intensidade ou da polarização da luz refletida, o chamado sinal Kerr, para monitorar a magnetização na superfície refletora e conseqüentemente obter curvas de histereses magnéticas. A luz incidente é linearmente polarizada por um polarizador de cristal birrefringente e a luz refletida é analisada por um segundo polarizador também de cristal birrefringente, denominado analisador. De uma forma generalizada, a intensidade normalizada da luz refletida é dada por [2.2]:

$$I_K = \left| (r_{pp} \cos \theta_p + r_{ps} \sin \theta_p) \cos \theta_a + (r_{sp} \cos \theta_p + r_{ss} \sin \theta_p) \sin \theta_a \right|^2 \quad [5]$$

, onde r_{pp} , r_{sp} , r_{ps} e r_{ss} são os coeficientes de reflexão da matriz de Fresnel, θ_p e θ_a são os ângulos entre a direção de polarização do polarizador e analisador em relação ao plano de reflexão da luz, respectivamente.

Podemos trabalhar com diferentes configurações experimentais sensíveis a diferentes direções da magnetização da amostra. Na configuração conhecida como efeito Kerr Polar a intensidade da luz refletida é proporcional à magnetização normal à superfície refletora. Na configuração de efeito Kerr Longitudinal a intensidade da luz refletida é proporcional à magnetização paralela à superfície refletora e paralela ao plano de reflexão da luz. Finalmente, o efeito Kerr Transversal é sensível à magnetização paralela à superfície e perpendicular ao plano de reflexão da luz.

Nossa montagem experimental foi feita para realizar medidas no modo Longitudinal. Utilizamos uma luz incidente linearmente polarizada tipo s ($\theta_p =$

90°) e a luz refletida é detectada com o analisador fazendo um pequeno ângulo $\theta_a \sim 4^\circ$ com relação a direção p. Para estes ângulos, a equação 5 pode ser simplificada com boa aproximação de modo que o sinal detectado é proporcional à magnetização da amostra na direção longitudinal. Nesta aproximação consideramos que a magnetização da amostra na direção polar é muito pequena e pode ser desprezada [2.2]. O campo magnético é aplicado na direção longitudinal. A amostra é montada de modo que o campo esteja na direção do eixo de fácil magnetização de nossas amostras, o eixo [11-20] (paralelo ao parâmetro **a** da célula hexagonal do MnAs).

O sistema Kerr que foi acoplado à linha de raios-x consiste de um laser de diodo com sinal modulado por uma fonte que gera ondas quadradas, que passa por um polarizador e incide sobre a amostra colocada no centro do eixo de um magneto com núcleo de ferro, que permite atingir campos de até 3kOe. A luz refletida passa por um analisador e é detectada por um fotodiodo. O sinal Kerr detectado é amplificado por um *lock-in* e enviado ao computador. O sistema de controle e aquisição de dados foi desenvolvido em Labview e o controle dos equipamentos é feito através de uma placa GPIB. A temperatura da amostra foi variada utilizando-se um Peltier. Gastava-se em média cerca de 5 minutos para a amostra atingir a estabilização térmica.

Mostramos na figura 2.4 uma esquematização do acoplamento entre difração de raios-x e efeito Kerr. O laser e o foto detector foram colocados de forma que o plano de reflexão da luz fosse o plano definido pelos eixos do laboratório x e z (figura 2.3). A incidência do laser foi realizada em um ângulo de aproximadamente 45° com o eixo x.

A foto da montagem Kerr é mostrada na figura 2.5. Observamos o magneto com núcleo de ferro em forma de C, onde colocamos a amostra com o eixo fácil de magnetização paralelo ao campo aplicado. Podemos identificar ainda o laser e o fotodiodo utilizados na montagem.

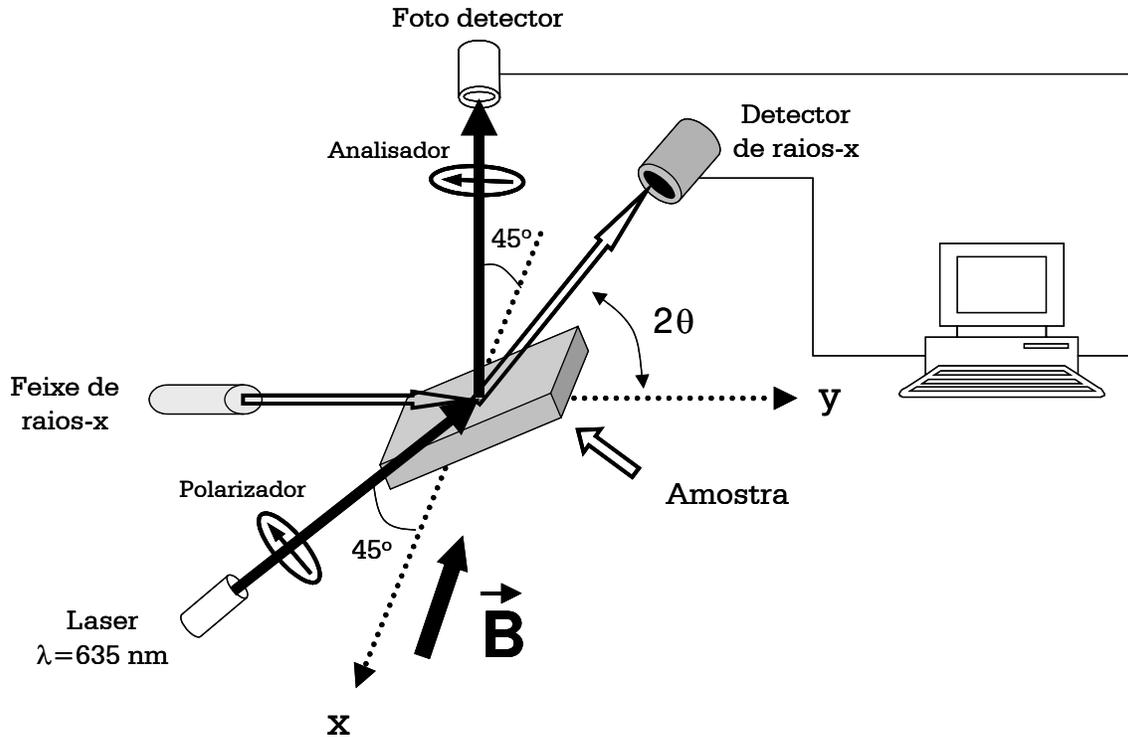


Figura 2.4 – Acoplamento entre medidas de raios-x e efeito Kerr.

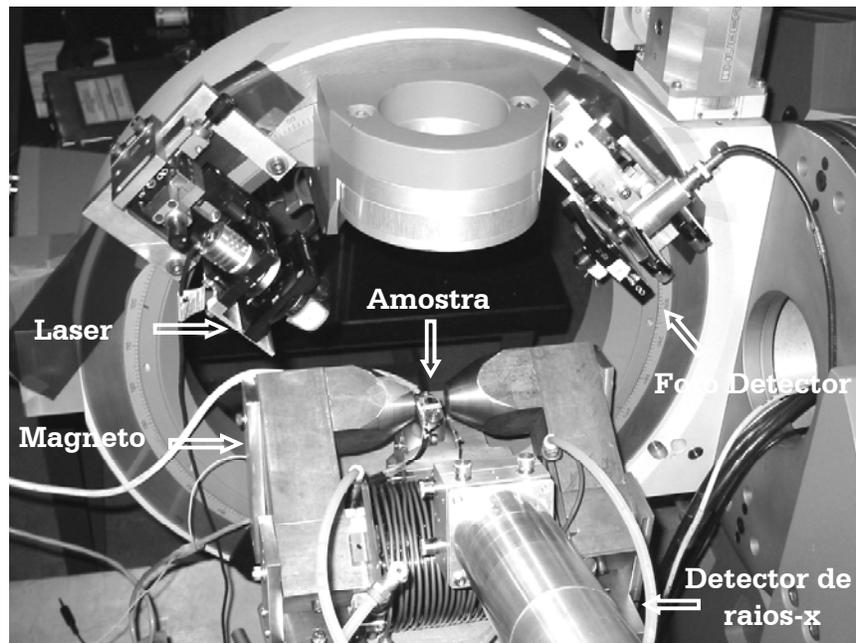


Figura 2.5 – Foto da montagem utilizada no LNL.

2.3 Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS)

O bombardeamento da superfície de uma amostra com um feixe primário de íons seguido pela espectrometria dos íons secundários emitidos pela amostra constitui a espectroscopia de massa de íons secundários. O impacto do feixe primário na superfície transfere energia e momento para uma área ao redor do ponto de colisão resultando numa mudança na estrutura de rede e numa perda de material da superfície por *sputtering*. Além de átomos e moléculas no estado fundamental ou excitado, conhecida como emissão secundária de íons, também são emitidos da superfície elétrons e fótons. Após a emissão, os íons secundários são separados por analisadores, ou espectrômetros de massa.

A remoção de camadas atômicas resulta na erosão da superfície, principalmente quando se trabalha com o SIMS em modo dinâmico, onde altas correntes de íons primários são utilizadas. Assim, é possível obter o perfil de concentração em função da profundidade a partir da superfície da amostra. O SIMS dinâmico tem como principal aplicação a análise de composição ao longo da profundidade em estruturas semicondutoras [2.3].

Utilizamos o SIMS em nosso trabalho para analisar o perfil de implantação em amostras de GaAs que foram implantadas com Mn e em seguida submetidas a um tratamento térmico.

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Análise de Dispersão de Energia de Raios-x (EDX)

Os microscópios eletrônicos de transmissão utilizam feixes de elétrons para examinar objetos em uma escala bem abaixo da permitida por microscópios ópticos, num intervalo que vai de microns até alguns angstroms. Quanto maior a energia do feixe de elétrons maior a resolução do microscópio. Microscópios de Alta Resolução trabalham tipicamente com acelerações dos feixes de elétrons de algumas centenas de kV. Nesse intervalo de energia a microscopia eletrônica de transmissão pode revelar detalhes a nível atômico das amostras estudadas. Com

esta técnica pode-se obter informações sobre a topografia, morfologia, composição e cristalografia das amostras, tornando a microscopia eletrônica um instrumento essencial para a caracterização de nanoestruturas [2.4].

O microscópio eletrônico de transmissão funciona, basicamente como um microscópio óptico, exceto que agora a luz é substituída por um feixe de elétrons, em geral, gerados por emissão termoiônica e acelerados em vácuo através da aplicação de altas voltagens. Neste microscópio, as lentes utilizadas para colimar e focalizar o feixe são lentes magnéticas. A amostra a ser analisada passa por um processo de preparação que inclui clivagem e polimento até que tenha uma espessura de algumas dezenas de nanômetros. Em seguida é montada no microscópio, onde é irradiada com um feixe monocromático de elétrons de densidade de corrente uniforme. Os elétrons transmitidos são projetados em uma tela de fósforo para visualização.

Realizamos medidas de TEM e EDX no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em colaboração com o Dr. Roberto Bortoleto. O sistema utilizado é um microscópio de alta resolução JEM 3010 que opera em 300 kV. Esse microscópio possui resolução de ponto de 0,17 nm, inclinação do feixe incidente de 15°, câmera multi-scan CCD (1024x1024) e um detector de 20 mm² Si(Li) com resolução de 143 eV para as medidas de raios-x. As medidas foram realizadas na configuração de campo claro, onde o feixe detectado é o feixe transmitido e não o difratado.

A composição relativa de uma determinada amostra, ou região dela, pode ser determinada medindo-se a emissão de raios-x provenientes da amostra que são produzidos quando um elétron de um átomo realiza uma transição do segundo para o primeiro nível mais baixo de energia após um dos elétrons de caroço ter sido arrancado pela colisão com um elétron de alta energia do feixe incidente. Portanto, a emissão de raios-x é característica dos elementos que estão presentes na amostra. Geralmente picos adicionais podem ser detectados nos espectros de emissão e advêm de transições de ordem superior entre níveis de energia dos elementos principais da amostra ou são transições ocorridas em impurezas presentes nas amostras.

O objetivo das medidas de TEM e EDX que realizamos foi investigar a morfologia e composição das nanoestruturas obtidas por implantação iônica de Mn e analisar a influência das condições de tratamento térmico nestas estruturas.

2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia por força atômica consiste em analisar a superfície de uma amostra com uma ponta de prova, utilizando como princípio básico a interação causada pelas forças entre ponta e superfície. A ponta é montada sobre uma alavanca com constante de mola conhecida que deflete de acordo com a amplitude de interação. A detecção da deflexão da alavanca pode ser feita por vários métodos, sendo que os mais utilizados são os sistemas de deflexão ótica. O modelo do microscópio de força atômica e o modo de medida da deflexão da alavanca são mostrados a figura 2.6. Um feixe *laser* incide sobre a alavanca, na parte oposta onde está montada a ponta, e atinge um fotodetector sensível à posição (PSPD). Quando a alavanca sofre uma deflexão ocorre a mudança da posição do feixe de *laser*, refletido pela alavanca, no fotodetector. Em particular, variações menores que 1\AA podem ser detectados. O sistema de movimentação tridimensional, ou seja, o *scanner* da figura 2.6, permite que a amostra realize as varreduras horizontais nas direções **x** e **y**. Durante as varreduras horizontais, a topografia da amostra é medida adquirindo as variações **z** (direção vertical) do *scanner*, produzidas pelo sistema de realimentação para manter a força constante.

Em nossas medidas utilizamos o modo não-contato, onde o regime de forças de interação é repulsivo com amplitudes da ordem de 10^{-11}N [2.5]. Neste modo, um sistema faz a alavanca vibrar numa frequência (f_0^+) ligeiramente superior a uma de suas frequências de ressonância f_0 , que é da ordem de 50kHz, com uma amplitude de dezenas de nanômetros. A amplitude do sinal medido pelo fotodetector na frequência selecionada é enviada ao sistema de realimentação do microscópio, conforme vemos na figura 2.6. Na presença do gradiente de

força próxima à superfície da amostra, a nova frequência de ressonância f_0' é menor que f_0 e, portanto, ocorre uma diminuição na amplitude de vibração da alavanca. O sistema de realimentação fixa uma certa diminuição nessa amplitude e com isso a distância média entre ponta-amostra é mantida constante.

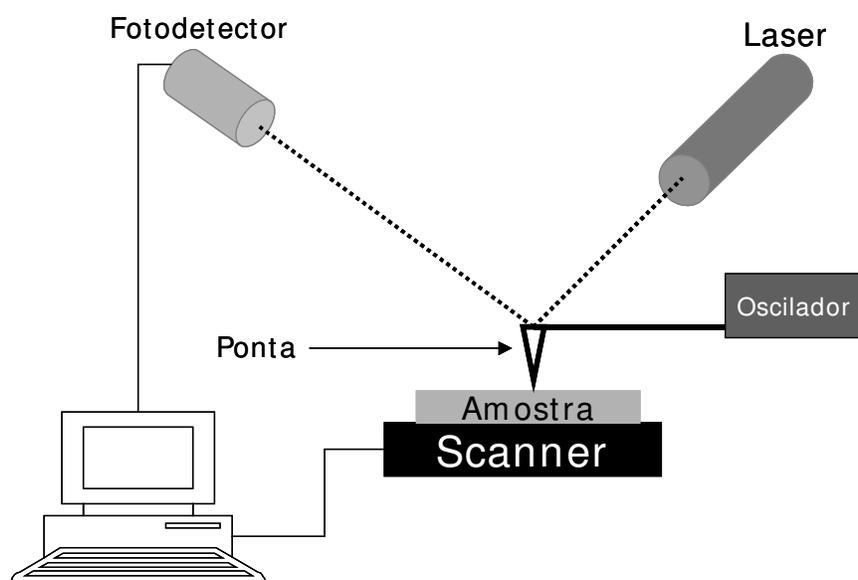


Figura 2.6 – Esquema experimental do microscópio de força atômica no modo não contato

Realizamos medidas de AFM no Laboratório de Pesquisa de Dispositivos (LPD) coordenado pela Prof. Mônica A. Cotta. As medidas foram realizadas nas amostras com implantação iônica para estudar a formação de *clusters* na superfície, analisar seus tamanhos e densidade e correlacionar estas propriedades com as condições de tratamento térmico das amostras.

2.6 Microscopia de Força Magnética (MFM)

Além das medidas de microscopia de força atômica, foram realizadas também medidas de MFM do LNLS para analisar os domínios magnéticos

existentes na superfície das amostras implantadas, com a colaboração da Dra. Maria Ivonete N. da Silva.

Na microscopia de força magnética uma ponta ferromagnética, faz uma varredura sobre a superfície da amostra, usando agora como princípio básico a interação magnética entre a ponta e os domínios magnéticos presentes na superfície da amostra. Em nossas medidas utilizamos uma ponta de prova recoberta com um filme de Cr/Co com espessura de aproximadamente 40nm. As imagens da formação de domínios e interações magnéticas presentes na superfície são obtidas subtraindo do sinal total a contribuição relativa à topografia da amostra.

2.7 Superconductor Quantum Interference Device (SQUID)

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Este efeito tem como característica uma corrente crítica, abaixo da qual a junção é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica, a diferença de potencial nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção deixa o estado supercondutor, e é possível detectar uma diferença de potencial não nula nos terminais. Para um SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo magnético que atravessa o dispositivo com alta resolução. Portanto, este dispositivo opera como um conversor de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica de alta sensibilidade.

Para estudar a anisotropia magnética de nossas amostras e investigar a influência da aplicação de campo na transição de fase magnética utilizamos o magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) do Laboratório de Materiais de Baixas Temperaturas (LMBT) com a colaboração do

Prof. Marcelo Knobel. O equipamento possui uniformidade no campo aplicado de 0.01% em 4cm, temperaturas que vão de 1.9K a 400K, e resolução de campo aplicado de 2 Oe em 70000 Oe.

Referências bibliográficas

- [2.1] B.D. Cullity, *“Elements of X-Ray Diffraction”*, Addison Wesley, 1956
- [2.2] H.B. Carvalho, *“O Magnetômetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si”*, (Tese de Mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2002).
- [2.3] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner, *“Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends”*, Wiley, New York, 1987
- [2.4] Reimer L., *“Transmission Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis”*, Springer-Verlang NY. 1997.
- [2.5] K.O. Vicaro, *“Estudo de propriedades eletricas no sistema tensionado InAs/InP”*, (Tese de Mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2002).

Capítulo 3 – Transição de Fase em Filmes Epitaxiais de MnAs crescidos sobre GaAs

Apesar das diferentes simetrias (o GaAs tem estrutura cúbica tipo *zinc-blende* e o MnAs tem estrutura hexagonal na temperatura de crescimento) e da grande diferença do parâmetro de rede das duas estruturas, o MnAs pode ser crescido epitaxialmente sobre o GaAs (001) [3.1, 3.2, 3.3, 3.4]. O crescimento epitaxial pode produzir diferentes tipos de orientação do MnAs em relação ao GaAs [3.5, em anexo]. Estas diferenças nas orientações entre as células unitárias do filme e substrato influem consideravelmente na transição de fase, tanto na sua dinâmica quanto na temperatura de transição. A tensão entre filme e substrato causa a coexistência das fases α e β num intervalo de temperatura que depende das características de cada amostra e é de aproximadamente 30°C.

Neste capítulo apresentamos uma investigação detalhada da transição de fase magneto-estrutural do MnAs em filmes epitaxiais crescidos sobre GaAs. Em particular, fazemos um paralelo entre os comportamentos das transições estrutural e magnética e damos ênfase à influência da aplicação de campo magnético durante a transição de fase. Um estudo detalhado da transição de fase do ponto de vista estrutural está sendo realizado pela mestranda Cris Adriano, orientada pelo Prof. Carlos Giles do IFGW.

3.1 Amostras

Os filmes utilizados em nosso estudo foram crescidos no Paul Drude Institut, em Berlin, pelo Dr. Lutz Däweritz. Utilizamos um conjunto de 3

amostras composto por filmes de MnAs crescidos por MBE sobre substratos de GaAs [001] com diferentes espessuras, temperaturas e taxas de crescimento, como mostra a tabela 3.I. A clivagem de cada amostra foi realizada paralelamente aos eixos (110) e (1-10) do GaAs. Para maiores detalhes do crescimento e caracterização das amostras as referências 3.1 e 3.6 podem ser consultadas.

Tabela 3.I – Condições de crescimento das amostras

Amostra	S1	S2	S3
Espessura	130nm	180nm	180nm
Temperatura de crescimento	230°C	250°C	250°C
Taxa de crescimento	20nm/h	140nm/h	20nm/h
Template	d(4x4)	(2x4)	c(4x4)

A acomodação dos filmes de MnAs sobre GaAs (001) resulta em dois principais tipos de orientação conhecidas como tipos A e B, onde o parâmetro **a** do hexágono do MnAs está alinhado ao longo das direções [110] e [1-10] do GaAs, respectivamente [3.7, 3.8]. Na figura 3.1 mostramos esquematicamente as diferentes orientações cristalinas do MnAs em relação ao substrato presentes nas amostras S1, S2 e S3. Os índices 0 e 1 identificam as orientações cujo parâmetro **c** do hexágono está no plano da superfície ou ligeiramente inclinado, respectivamente. A orientação A_0 , dominante para o crescimento com atmosfera rica em As numa superfície de simetria d(4x4) se transforma na orientação B_0 quando a concentração de As é reduzida, correspondendo a uma rotação de 90° do eixo **c** do hexágono em torno da direção [001] do GaAs. Se esta concentração for reduzida ainda mais obtém-se a orientação B_1 , que tem o eixo **c** inclinado de aproximadamente 30° em relação ao plano da superfície [3.9]. A orientação A_1 também possui uma inclinação do eixo **c** de 30° , similar à B_1 , porém é obtida quando o crescimento é realizado com altas concentrações de Mn [3.10]. A amostra S1 (130nm) foi crescida sob condições que favorecessem a formação da

orientação A_0 . A amostra S2 (180nm) foi crescida com alta concentração de Mn, de forma que a orientação dominante é A_1 . A amostra S3, foi crescida sob condições semelhantes às da amostras S1 (tabela 3.I), mas com menos As e simetria $c(4 \times 4)$, resultando em um filme com várias orientações: A_0 dominante e três orientações adicionais, B_0 , B_1 e B^* . Esta última tem orientação tipo B, mas além da inclinação com relação à superfície do substrato, ela possui uma rotação de 30° do plano basal do hexágono em torno do eixo c . Estas orientações têm um papel relevante na transição de fase de nossos filmes e mais detalhes podem ser obtidos na referência 3.5, em anexo.

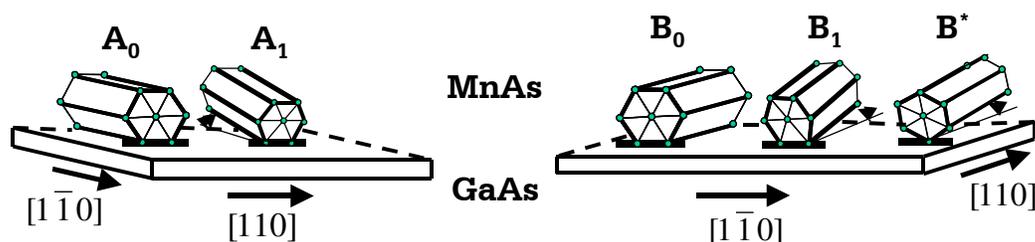


Figura 3.1 – Diferentes orientações cristalinas (tipos A e B) do α MnAs sobre o GaAs (001).

3.2 Interface MnAs/GaAs

Sabe-se que propriedades estruturais como fase, orientação, e morfologia de filmes metálicos crescidos epitaxialmente sobre semicondutores dependem da estequiometria da superfície semicondutora e das condições de acomodação das primeiras camadas [3.11]. Nos filmes de MnAs sobre GaAs (001) a interface entre filme e substrato desempenha um papel muito importante na transição de fase do MnAs. A coexistência entre as fases α e β e a diferença no processo de transição de diferentes amostras é atribuída à distribuição de tensões ao longo desta interface, que depende fortemente da orientação da célula unitária do MnAs em relação ao GaAs e que por sua vez está diretamente relacionada às condições de crescimento.

O processo de transição nos filmes de MnAs tem uma característica bastante própria destes sistemas e seu comportamento deve-se à assimetria na distribuição de tensão nas direções dos parâmetros **a** e **c** do hexágono. O crescimento é realizado em temperaturas acima de 200°C, onde o MnAs tem estrutura hexagonal e o resultado é uma acomodação da rede cristalina do filme de MnAs ao substrato de GaAs nestas temperaturas. No entanto, além do coeficiente de dilatação térmica do MnAs ser cerca de duas ordens de grandeza maior do que o do GaAs, o filme de MnAs sofre duas transições de fase estrutural entre a temperatura de crescimento e a temperatura ambiente, de forma que seja esperado o aparecimento de tensões entre filme e substrato.

Tomemos como exemplo uma amostra cuja orientação predominante em relação ao substrato seja A_0 , como a amostra S1. A figura 3.2a mostra uma ilustração do alinhamento relativo entre a célula hexagonal do MnAs e a célula cúbica do GaAs baseada em resultados de RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) e TEM (Transmission Electron Microscopy) realizados em amostras muito semelhantes às nossas e que mostram uma interface abrupta entre o MnAs e o GaAs [3.1]. A célula cúbica do GaAs, que tem parâmetro de rede a , mostrada na figura tem aresta de comprimento $\sqrt{2}a$, pois o alinhamento é feito com o parâmetro **c** do hexágono é paralelo à direção [1-10]. Conseqüentemente o parâmetro **a** do MnAs é paralelo à direção [110] do GaAs. Os valores encontrados na literatura para os parâmetros de *bulk* do MnAs e GaAs são: $a = 5.653 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = 3.69 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 5.71 \text{ \AA}$ [3.1]. Na figura 3.2b apresentamos uma imagem da interface vista por cima da superfície. Em princípio, a grande diferença nos parâmetros de rede causaria tensões tanto na direção [110] quanto na direção [1-10] do GaAs. Geralmente, o descasamento no parâmetro de rede é definido como a diferença entre os parâmetros não tensionados do substrato a_s e do filme a_0 , normalizados pelo parâmetro de rede do substrato, da seguinte forma:

$$f^i = \frac{a_0^i - a_s^i}{a_s^i}, \quad i = 1, 2 \quad [1]$$

,onde os índices 1 e 2 correspondem às direções [1-10] e [110] do GaAs, respectivamente.

Calculando o descasamento usando os valores da literatura obtemos tensões bastante altas, com $f^1 \sim 30\%$ e $f^2 \sim 8\%$. No entanto, resultados obtidos por microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução mostram que a tensão na direção [1-10], ou seja, f^1 , é aliviada por dois efeitos [3.1]. O primeiro mostra que nesta direção a cada 4 planos [0002] do MnAs se encaixam 6 planos [2-20] do GaAs, reduzindo a tensão à aproximadamente 5%. Além disto, observaram também a presença de defeitos ou deslocações secundárias na interface MnAs/GaAs. Estas deslocações, presentes mesmo na temperatura de crescimento, são observadas na forma da ausência de um plano [2-20] do GaAs de modo que haja um casamento entre 2 planos do GaAs e 2 do MnAs [0002] e que conseqüentemente uma redução da tensão nesta direção a aproximadamente zero.

O segundo efeito, também observado por microscopia de transmissão, revela que na direção [11-20] do parâmetro **a** do hexágono existem regiões com perfeito ajuste entre os parâmetros do filme e substrato separadas por deslocações inclinadas em relação ao plano da interface, que assim como na direção do parâmetro **c** aparecem na temperatura de crescimento. A diferença entre o coeficiente de dilatação térmica entre filme e substrato e o aumento de aproximadamente 1% do parâmetro de rede **a** durante transição para a fase hexagonal, em torno de 40°C, serviriam para diminuir o descasamento nos parâmetros de rede do substrato e do filme aumentando a distância média entre as deslocações. No entanto, devido à temperatura relativamente baixa da transição de fase estrutural, as deslocações ficam presas, sem mobilidade suficiente para aliviar a tensão entre filme e substrato na direção [110]. Portanto, a tensão está localizada principalmente na direção [110] do GaAs, já que na direção do parâmetro **c** ela é aproximadamente nula.

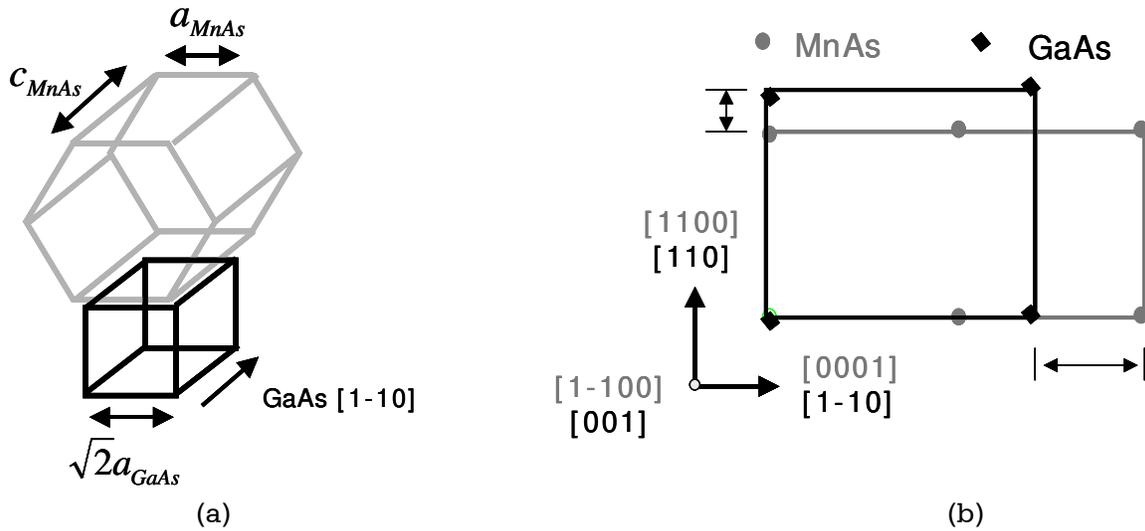


Figura 3.2 – Acomodação do MnAs na interface com o GaAs

3.3 Transição de Fase Estrutural

3.3.1 Histerese Térmica

Como já discutimos no capítulo 1, a transição de fase estrutural no MnAs *bulk* é uma transição de 1ª ordem, abrupta e descontínua que acontece em $T \sim 40^\circ\text{C}$. A principal característica da transição estrutural da fase α para a fase β é a perda da simetria hexagonal do sistema devido a compressão no plano basal do hexágono e a diminuição do tamanho da célula unitária. A compressão no plano basal da célula hexagonal acontece exclusivamente na direção $[1-100]$, como ilustra a figura 3.3a, em contraste com o comportamento do parâmetro c na direção $[0001]$, que fica praticamente constante durante a transição.

O processo de transição estrutural observado nos filmes é caracterizado na figura 3.3b onde mostramos o volume (fração) de material na fase α em função da temperatura. A curva sólida representa a fração do α MnAs durante o aquecimento da amostra desde 5°C até 63°C e a curva pontilhada a fração durante o processo de resfriamento. As setas ajudam a visualizar os dois processos. Observamos uma histerese térmica, onde tanto no aquecimento

quanto de resfriamento da amostra a fração caracteriza um processo contínuo e suave com a temperatura, de modo que existe um intervalo de temperaturas com coexistência das fases α e β . Na figura 3.3b este intervalo é de aproximadamente 25°C, porém ele varia de acordo com as condições de crescimento de cada amostra.

Além da tensão presente na interface MnAs/GaAs, causada por deslocamentos ou diferentes orientações entre célula unitária de filme e substrato, os filmes epitaxiais têm sua área delimitada, pois não podem ultrapassar o limite imposto pela área do substrato. A coexistência das fases α e β em um intervalo significativo de temperatura é uma forma de minimizar a energia elástica do sistema durante o processo de transição o que explica a mudança de fase não abrupta vista tanto no processo de aquecimento quanto no processo de resfriamento da amostra, mostrados na figura 3.3b.

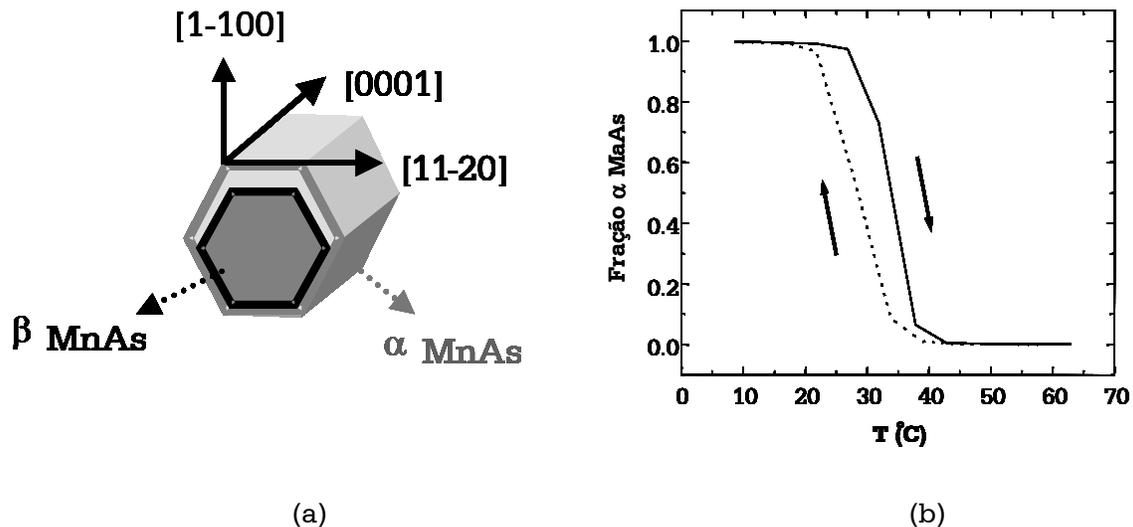


Figura 3.3 – (a) Contração do plano basal do hexágono durante a transição da fase α para a β ; (b) Histerese térmica com coexistência das duas fases.

Sabe-se que a temperatura de transição de fase de um determinado sistema depende da tensão à qual ele está submetido. No caso do MnAs *bulk* a temperatura de transição diminui quando ele é comprimido hidrostáticamente e

aumenta quando ele é tracionado [3.12]. No entanto, observamos que para os filmes de MnAs/GaAs a temperatura de transição aumenta com a compressão do filme. Na figura 3.4 mostramos a fração do MnAs na fase α em função da temperatura para a amostra S1, sem compressão e com uma compressão que causa uma deformação ($\Delta a/a$) na direção [1-100] de aproximadamente 0.12%. A tensão foi aplicada acoplando-se à cabeça goniométrica do difratômetro da linha XRD-2 do LNLS uma célula de tensão biaxial [3.13] que aplica tensão no plano da amostra e a comprime na direção perpendicular à sua superfície. Na seção 3.3.3 explicamos com mais detalhes o procedimento para se obter a fração de α MnAs em função da temperatura, a partir dos espectros de difração de raios-x. Na figura 3.4 observamos um deslocamento para altas temperaturas da histerese térmica com a aplicação de tensão sem, no entanto, mudar a forma da curva de histerese. Portanto, a compressão na direção [1-100] aumenta e temperatura de transição média do filme.

Isto explica a queda suave na fração do α MnAs no processo de aquecimento, mostrada na figura 3.3b. No aquecimento, o processo de transição se inicia quando pequenos domínios estruturais mudam de fase e desencadeiam a transformação. Estes domínios estruturais, agora na fase ortorrômbica com célula unitária menor, comprimem sua vizinhança que então tem sua temperatura de transição local aumentada. Com o aquecimento contínuo da temperatura da amostra o que se observa é uma transição gradual, onde o volume médio de MnAs na fase α de uma determinada região da amostra diminui suave e continuamente com o aumento da temperatura. No resfriamento, o processo acontece no sentido inverso, com uma diminuição da temperatura de transição de domínios estruturais na fase β , causada pela tração provocada pela mudança de fase de algumas regiões vizinhas que tem célula unitária maior. Com isto observamos um aumento gradativo na fração de α MnAs no filme, finalizando um ciclo caracterizado por uma histerese térmica.

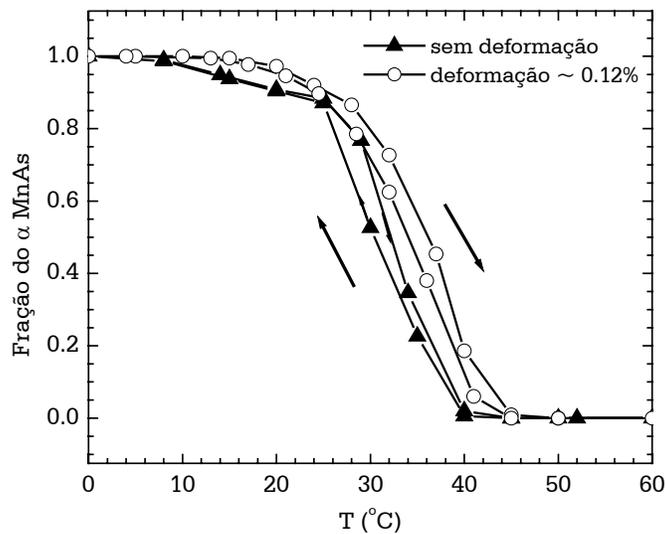


Figura 3.4 – Fração do α MnAs em função da temperatura com e sem compressão aplicada na direção [1-100] do hexágono.

3.3.2 Domínios Estruturais

A formação de domínios estruturais presente nos filmes de MnAs durante o intervalo de coexistência das fases α e β é mostrado na figura 3.5 para uma amostra onde a orientação predominante é do tipo A_0 . Em 3.5a esquematizamos o filme em baixas temperaturas onde a única fase presente é a fase α . A ausência de tensão na direção [0001] durante a transição faz com que durante o processo de aquecimento a formação de domínios estruturais presente no filme seja a ilustrada na figura 3.5b, onde se observa a formação periódica de *stripes* na direção [0001], ou seja, a direção do parâmetro c do hexágono. A compressão existente na direção [1-100] faz com que os domínios na fase β sejam mais baixos do que os na fase α , de forma que a superfície do filme seja ondulada, como mostraram medidas de SPM (Scanning Probe Microscopy) [3.14]. Estas medidas mostraram que o período dos domínios é fixo e sua largura variável. Observou-se também que a periodicidade dos domínios é da ordem de $1\mu\text{m}$ e aumenta linearmente com a espessura da amostra [3.15], mantendo-se constante com a temperatura. Sua largura, no entanto, dependente da

temperatura do sistema, sendo que durante o aquecimento a largura dos domínios ortorrômbicos aumenta e a dos hexagonais diminui. Quando a temperatura passa de uma temperatura crítica, observamos a predominância do MnAs na fase β (figura 3.5c). No resfriamento a partir de altas temperaturas a formação de *stripes* também é observada e o processo ocorre no sentido inverso.

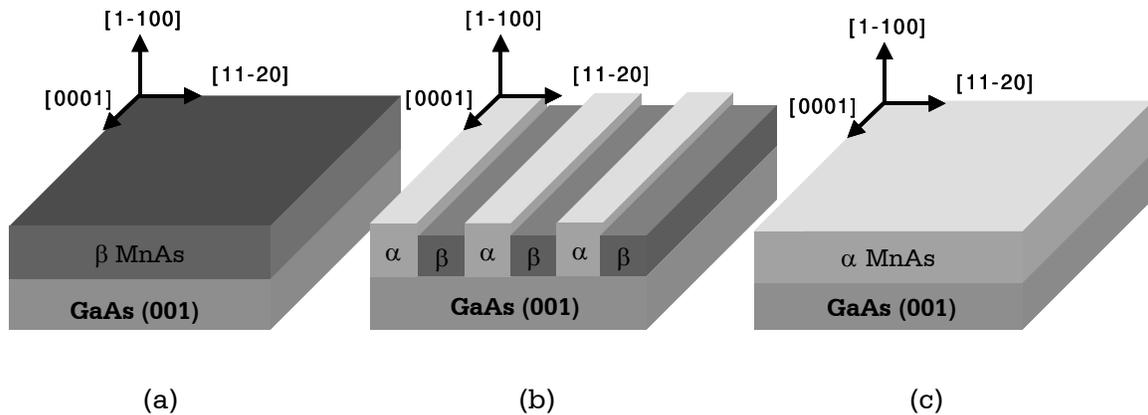


Figura 3.5 – Formação estrutural de domínios presente em filmes com orientação A_0 em (a) baixas temperaturas, (b) temperaturas intermediárias (em geral acima de 15°C e abaixo de 40°C), (c) temperaturas acima da temperatura de transição de fase.

A formação de domínios estruturais, durante o intervalo de temperatura com coexistência de fases, como forma de minimizar a energia elástica no processo de transição de fase estrutural em filmes de MnAs foi proposta por V. M. Kaganer e seus colaboradores [3.3]. Neste trabalho, os autores desenvolveram um modelo teórico onde a energia livre do sistema é escrita como uma soma entre as contribuições das energias elásticas provenientes das tensões na interface entre filme e substrato e na interface entre domínios estruturais vizinhos. Em geral, nos modelos teóricos de transição de fase em filmes finos a periodicidade dos domínios estruturais é sempre considerada menor do que a espessura do filme [3.16]. No entanto, os autores do modelo teórico para a transição do MnAs, baseados nos resultados experimentais [3.14], levaram em consideração a não dependência da periodicidade dos domínios

com a temperatura, e não vincularam esta periodicidade com a espessura do filme porque a largura dos *stripes* depende da temperatura. Os cálculos mostraram que, com a formação de *stripes* alternados durante o intervalo de temperaturas com coexistência de fase, o sistema se encontra em equilíbrio a uma dada temperatura, minimizando a energia livre do sistema. O intervalo de temperatura com coexistência de fases calculado teoricamente mostrou boa concordância com os resultados experimentais e os espectros de raios-x em função da temperatura, obtidos experimentalmente, foram ajustados com precisão.

3.3.3 Difração de Raios-x em Função da Temperatura

Realizamos medidas de difração de raios-x em função da temperatura para analisar a transição de fase estrutural em nossas amostras. As medidas foram realizadas usando a geometria especular na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron utilizando um comprimento de onda $\lambda=1.631 \text{ \AA}$. A temperatura foi variada entre 5°C e 60°C tanto no aquecimento quanto no resfriamento, sendo os espectros tomados em intervalos de aproximadamente 5°C , com estabilidade do termopar de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A figura 3.6 mostra os espectros de difração da amostra S3 (180nm) tirados durante o aquecimento para quatro temperaturas diferentes: 15°C , 24°C , 36°C , e 45°C . Como as fases α e β tem arranjos atômicos e parâmetros de rede semelhantes, é possível acompanhar em um único espectro a transição de fase estrutural. Assim, é possível observar na figura os picos de difração dos planos $\alpha[1-100]$ e $\beta[200]$. Para 15°C observamos apenas a presença do pico de difração do plano $[1-100]$ da fase α em $2\theta= 29.325^{\circ}$. Com o aumento da temperatura, o sistema entra na região de coexistência de fases e observamos a perda de intensidade do pico $[1-100]$ e o aumento na intensidade do pico $[200]$ da fase β . Observamos ainda um pequeno deslocamento dos dois picos devido à tensões durante o processo de transição. Quando a temperatura excede o intervalo de coexistência de fases, como na

curva medida a 45°C, o espectro apresenta apenas um pico de difração em $2\theta=29.73^\circ$ refletindo a presença apenas da fase ortorrômbica no filme.

Os parâmetros de rede medidos à temperatura ambiente (20°C) para a amostra S3 para a orientação A_0 foram: $a = 5,653 \text{ \AA}$ para o GaAs, $c=5,793 \text{ \AA}$, $a= 3,708 \text{ \AA}$.

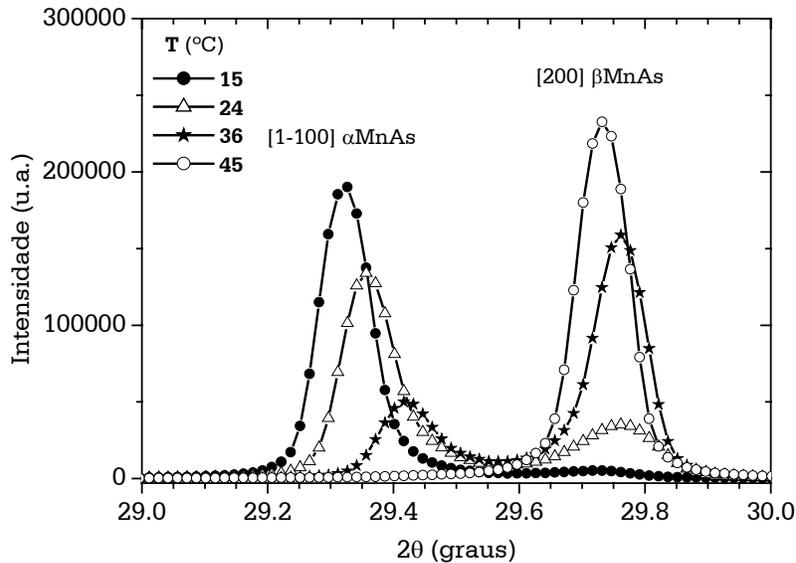


Figura 3.6 – Difração de raios-x em função de temperatura caracterizando a transição estrutural da fase α para a β na amostra S3.

A partir dos espectros de difração medidos para diferentes temperaturas, durante os processos de aquecimento e resfriamento, podemos caracterizar a transição estrutural de cada amostra, fazendo a curva da fração calculada do α MnAs em função da temperatura, como ilustrado nas figura 3.3b e 3.4. E estes resultados serão apresentados e discutidos nas seções 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4 ,onde analisamos o acoplamento entre as transições de fase estrutural e magnética.

3.4 Transição de Fase Magnética

3.4.1 Anisotropia Magnética

Com o objetivo de caracterizar a anisotropia magnética presente nos filmes de MnAs/GaAs realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético utilizando o magnetômetro SQUID no Laboratório de Materiais de Baixas Temperaturas (LMBT), com a colaboração do Prof. Marcelo Knobel.

A figura 3.7 mostra as curvas de magnetização obtidas a -20°C para o campo aplicado nas direções [11-20], paralela ao parâmetro **a**, e [1-100] perpendicular ao plano da superfície da amostra S3 (180nm). No gráfico, a escala horizontal inferior se refere à curva de magnetização na direção [11-20] que é mostrada em pontos sólidos. A curva de magnetização quadrada obtida nesta direção é característica de eixos de magnetização fácil e apresenta uma coercividade de 20 Oe. A escala horizontal superior mostra o campo aplicado na direção [1-100]. A curva mostra que este é um eixo de magnetização duro, sendo o campo de saturação nesta direção da ordem de 20 kOe, cerca de 100 vezes maior do que na direção [11-20]. O campo desmagnetizante nesta direção [1-100] pode ser calculado usando a fórmula $4\pi\Delta M$ [3.17] onde ΔM é magnetização de saturação, e é da ordem de 5 kOe. Este é um comportamento típico de filmes finos onde os efeitos de superfície são importantes e tendem a fazer com que a magnetização fique alinhada espontaneamente no plano da amostra. Assim como a direção [1-100], a direção [0001] correspondente ao parâmetro **c**, é um eixo duro de magnetização. Não apresentaremos aqui sua curva de magnetização, pois ela é semelhante à mostrada na figura 3.7 para a direção de eixo duro [1-100] e tem campos de saturação da mesma ordem de grandeza.

Portanto, os filmes de MnAs sobre GaAs apresentam uma anisotropia uniaxial, onde a direção [11-20], direção do parâmetro **a** é o eixo de fácil magnetização, e as direções [1-100], perpendicular à superfície da amostra, e [0001] direção do parâmetro **c** são eixos duros de magnetização. Este comportamento difere do MnAs *bulk*, que por razões de simetria, possui não um eixo, mas um plano de fácil magnetização que é o plano basal do hexágono.

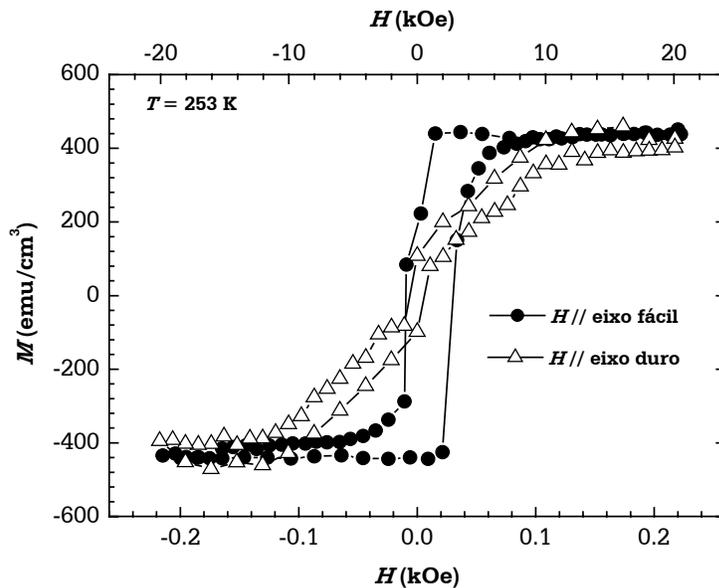


Figura 3.7 – Curvas de histerese magnética nas direções [11-20] (pontos sólidos/escala inferior) e [1-100] (pontos abertos/escala superior), para a amostra S3.

3.4.2 Acoplamento entre Transição de Fase Estrutural e Magnética

Nesta seção comparamos as transições de fase estrutural e magnética e analisamos o acoplamento entre as duas. A curva com pontos sólidos na figura 3.8 mostra a fração do α MnAs em função da temperatura para a amostra S3 (180nm), obtida a partir dos resultados de difração de raios-x apresentados na figura 3.6 e representa a transformação estrutural do filme. A fração F_α versus temperatura não varia abruptamente. Além disto, como já discutimos na seção 3.3.1, ela apresenta uma histerese térmica com a transição ocorrendo em temperaturas mais altas quando a amostra está sendo aquecida e temperaturas mais baixas quando a amostra está sendo resfriada. O intervalo de coexistência é de aproximadamente 30 °C para esta amostra, sendo que a transformação se inicia em torno de 15°C e termina em 45°C.

A curva com pontos abertos mostrada na figura 3.9 mostra a magnetização espontânea M na direção do eixo fácil da amostra S3 em função da temperatura, medida com o SQUID e representa a transição magnética do

filme. Durante esta medida o campo nominal do magnetômetro era zero, mas podendo haver o campo remanente da bobina supercondutora que é da ordem de 10 Oe. Assim como F_α a magnetização também apresenta uma histerese térmica, porém bem mais alargada. À primeira vista, poderíamos pensar que se as transições estrutural e magnética fossem totalmente acopladas, as curvas de magnetização e fração de MnAs deveriam apresentar as mesmas características e comportamento, tanto no processo de aquecimento quanto no de resfriamento. No entanto, o processo de transição é complexo e precisamos analisar cuidadosamente o significado dos resultados obtidos. No processo de aquecimento o comportamento das duas curvas é bastante semelhante, exceto pelo fato de que entre 15°C e 30°C a curva de magnetização é um pouco mais suave do que a curva obtida por difração mostrada na figura 3.8. Isto pode ser explicado pela perda natural de magnetização do material ferromagnético com o aumento da temperatura. No entanto, a principal diferença nas duas medidas fica mais evidente durante o processo de resfriamento. A magnetização medida a 27°C durante o resfriamento recuperou apenas 8% de seu valor de saturação (400emu/cm³ medido a 0°C) enquanto os resultados de raios-x indicam que 90% do filme já se apresenta na fase α .

Mostramos também na figura 3.9 em pontos sólidos a magnetização de saturação em função da temperatura. Neste caso, a magnetização é medida aplicando-se um campo magnético na amostra até a sua saturação. O comportamento de M_{sat} em função da temperatura se mostra mais semelhante ao de F_α , indicando que em campo nominal zero parte do volume que passa para a fase α durante o resfriamento é composto por domínios magnéticos que não se alinham espontaneamente ao longo do eixo de fácil magnetização do filme. Para analisar melhor estes resultados, precisamos levar em consideração também a indução de transição de fase provocada pela aplicação de campo magnético usado para saturar a amostra, que em geral resulta num aumento da temperatura de transição, como discutiremos na seção 3.4.3. Finalmente, é importante lembrar que as medidas de magnetização refletem o comportamento magnético do filme como um todo, enquanto que a difração de raios-x analisam

apenas uma pequena região da amostra correspondente à área do feixe incidente que é de aproximadamente 1 mm^2 . Portanto, um certo grau de não homogeneidade no filme também poderia contribuir para uma diferença nestes dois resultados.

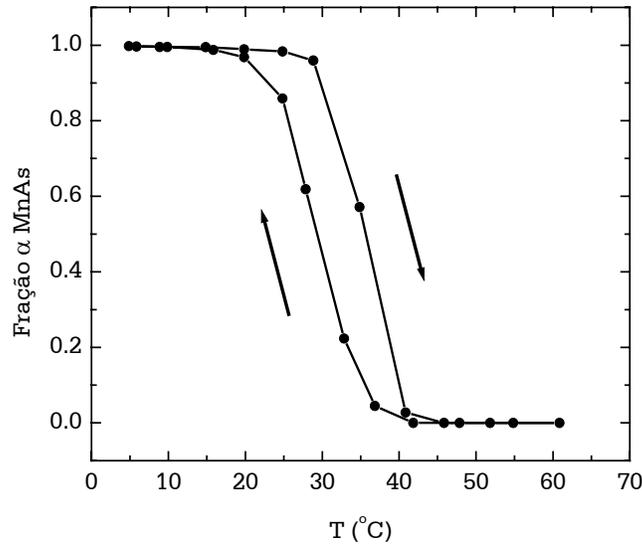


Figura 3.8 – Fração do a MnAs em função da temperatura, para a amostra S3

A presença de domínios magnéticos não espontaneamente alinhados na direção do eixo fácil durante o resfriamento foi confirmada por medidas de MFM [3.18] em amostras crescidas sob as mesmas condições que as nossas. A figura 3.10 esquematiza a estrutura de domínios magnéticos presente nos domínios estruturais em forma de *stripes* periódicos ilustrados na figura 3.5, observada numa temperatura onde há a coexistência de fases no processo de resfriamento. As áreas escuras presentes na imagem correspondem a regiões da amostra onde a força magnética que atua sobre a ponta utilizada é repulsiva e as regiões claras onde a força é atrativa. Os *stripes* em preto são formados pelo MnAs na fase β paramagnética e não apresentam portanto, formação de domínios magnéticos. Nos *stripes* da fase α ferromagnética foram observados dois tipos

de formação de domínios diferentes. A primeira é composta por domínios mais estreitos separados por paredes de Bloch com rotação da magnetização de 180° , como indicam as setas mostradas na figura 3.10. Esta formação é dominante em temperaturas mais baixas, quando predomina a fase α . A segunda formação, composta por domínios alongados na direção $[0001]$, predomina em temperaturas mais altas, em geral entre 35°C e a temperatura onde o todo o sistema fica paramagnético [3.12, 3.18]. A direção da magnetização nesta formação de domínios ainda é uma questão em aberto [3.19], e pode estar tanto na direção $[11-20]$ quanto $[1-100]$. No entanto, sendo estas as formações de domínio presentes nas amostras é natural que a magnetização na direção do eixo fácil seja pequena e proporcionalmente menor que a quantidade de MnAs na fase α presente no filme, explicando a principal diferença entre as curvas mostradas nas figuras 3.8 e 3.9 ($H=0$).

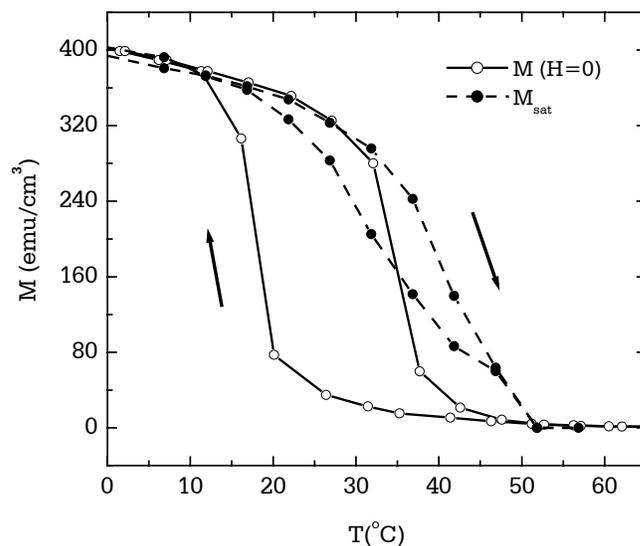


Figura 3.9 – Magnetização α MnAs em função da temperatura, para a amostra S3.

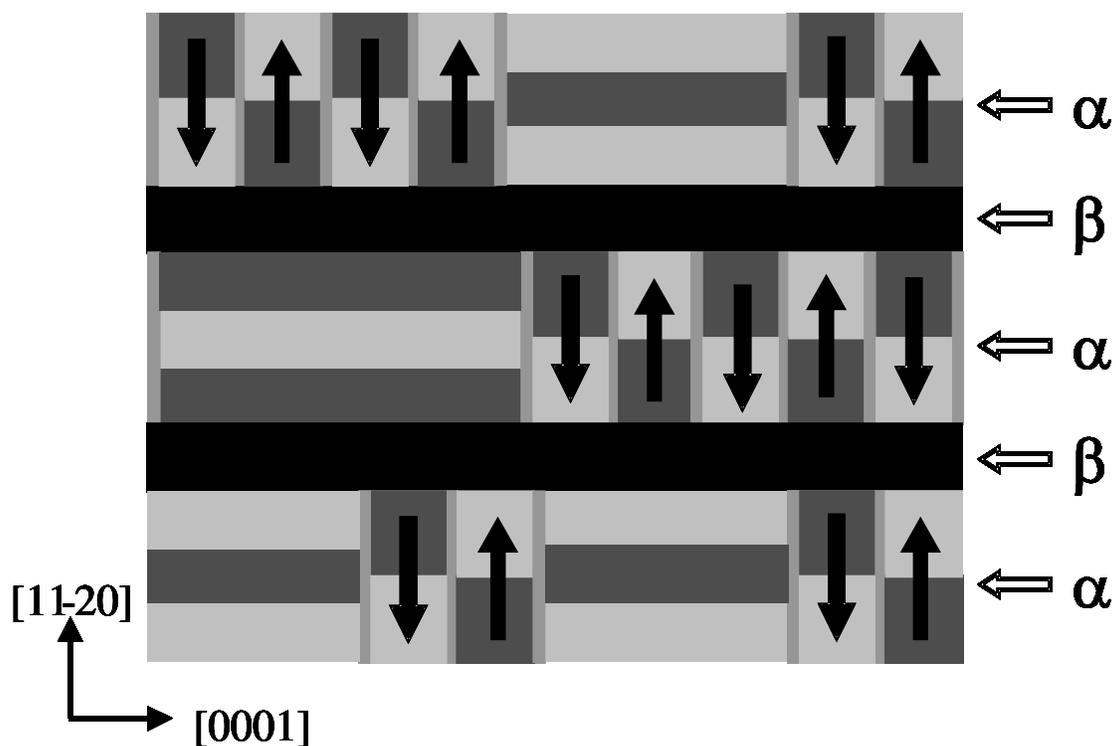


Figura 3.10 – Formação de domínios magnéticos presente nos *stripes* em filmes de MnAs no intervalo de temperatura de coexistência das fases α e β [ref. 2.15].

3.4.3 Transição de Fase Induzida por Campo Magnético

Para obter informações adicionais sobre o ordenamento magnético realizamos experimentos com medidas de magnetização e difração de raios-x em função da temperatura na presença de campo magnético constante aplicado ao longo do eixo fácil dos filmes. A figura 3.11 mostra a fração do α MnAs na amostra S3(180nm), em função da temperatura para campos magnéticos de até 3 kOe, campo máximo atingido pelo magneto acoplado à linha de luz do LNLS. Observamos uma influência pouco significativa do campo magnético sobre a transição de fase estrutural, resultando apenas num pequeno aumento na temperatura de transição.

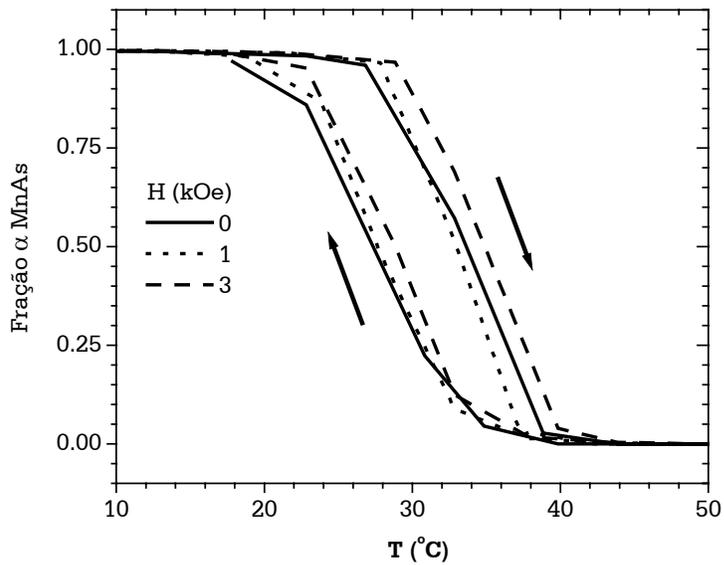


Figura 3.11 – Influência do campo magnético na transição de fase estrutural

Em contraste com a transição estrutural, a transição magnética sofre forte influência da presença do campo magnético aplicado. Na figura 3.12 apresentamos as curvas de magnetização em função da temperatura obtidas no SQUID para campos de até 25 kOe. O valor de magnetização para temperaturas menores do que 10°C é o mesmo para todas as curvas, indicando que o sistema atingiu sua saturação magnética. Além disto, o aumento na magnetização para temperaturas menores do que 10°C segue a dependência térmica de M com a diminuição de temperatura. A aplicação de campo magnético de apenas 1kOe modifica fortemente a curva de histerese, tornando-a mais estreita e menos abrupta. Observamos também um aumento na temperatura de transição com o aumento do campo, principalmente para o processo de resfriamento. A aplicação de campo externo aumenta a interação ferromagnética entre os átomos fazendo com que seja necessário dispendar maior quantidade de energia térmica para destruir a ação da interação de troca, responsável pelo magnetismo do sistema.

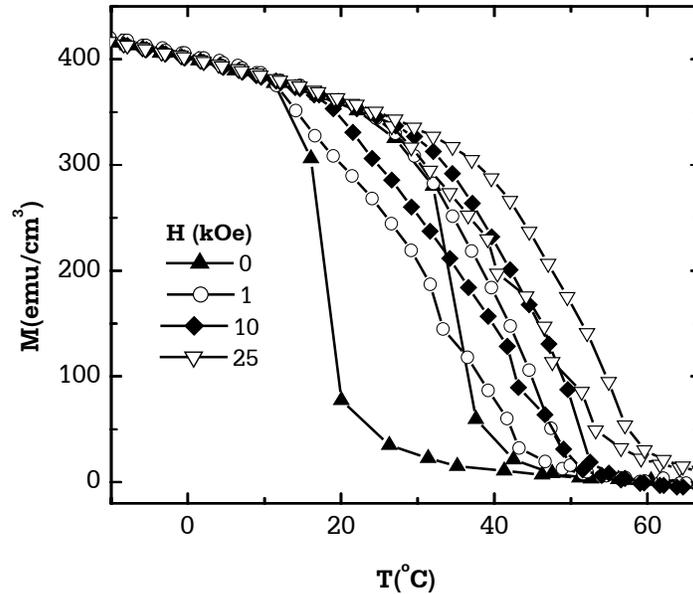


Figura 3.12 – Influência do campo na transição de fase magnética.

Uma forma alternativa de analisar o efeito do campo magnético nas transições estrutural e magnética é definir temperaturas que caracterizem estas transições do filme. Definimos então T_M e T_E como sendo as temperaturas onde a magnetização (medida sem a aplicação de campo magnético) e a intensidade relativa dos picos de difração, ou seja, do volume relativo das duas fases, atingem metade de seu valor medido em baixas temperaturas, em aproximadamente 0°C . Devido à histerese térmica, precisamos acrescentar mais um superscrito, T_M^a e T_M^r (T_E^a e T_E^r) para identificar os processos de aquecimento e resfriamento nas medidas magnéticas (estruturais). É importante ressaltar que estas temperaturas não podem ser associadas diretamente à temperatura de Curie dos filmes.

Os valores de T_M e T_E em função do campo magnético aplicado são mostrados na figura 3.13 em dois intervalos de campo diferentes. Em 3.13a observamos uma mudança significativa na inclinação da curva de T_M para campos de aproximadamente 1 kOe. Para campos mais altos, tanto T_M^a quanto T_M^r crescem linearmente com o campo, sendo $dT_M/dH \sim 4 \times 10^{-4}$ K/Oe para ambas. Este valor é similar ao observado em MnAs *bulk* que varia entre 4 e 8×10^{-4} K/Oe

[1.1, 3.20]. Para baixos campos ($H < 1$ kOe) T_M apresenta uma dependência bem mais forte com o campo como destacamos na figura 3.12b, o que não é observado em T_E que mostra uma inclinação, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, semelhante à de T_M para campos mais altos. Além disto, para campos abaixo de 1 kOe a maior diferença entre as temperaturas de transição estrutural e magnética é observada durante o resfriamento, onde a histerese magnética é mais alargada do que a estrutural. Estes resultados são atribuídos à formação de micro domínios magnéticos nos filmes. Para baixos valores de campo magnético ($H < 1$ kOe) nesta formação, apresentada na figura 3.10, nem todos os domínios magnéticos se alinham numa mesma direção e mesmo sentido durante o resfriamento sem campo magnético e conseqüentemente a magnetização líquida da amostra apresenta valores proporcionalmente menores do que a fração de MnAs na fase α medida por difração de raios-x. A aplicação de campos acima de 1kOe é suficiente para alinhar os domínios magnéticos na direção do eixo fácil fazendo com que os valores de T_M e T_E tenham uma boa concordância. Sabemos que a largura dos *stripes* ferromagnéticos mostrados na figura 3.10 depende da temperatura, aumentando gradualmente durante o processo de resfriamento. Portanto, os resultados de medidas de magnetização versus temperatura, em função do campo aplicado, sugerem a existência de uma largura crítica dos domínios durante o resfriamento, acima da qual a aplicação de pequenos campos magnéticos é suficiente para aumentar a interação ferromagnética dentro do *stripe* e conseqüentemente aumentar a magnetização total da amostra e a temperatura de transição.

É interessante observar ainda que o aspecto mais importante a ser levado em consideração na figura 3.13 não são os valores absolutos de T_M e T_E , e sim a inclinação das curvas de $T_{M,E} \times H$ que divide a transição de fase magnética em dois regimes diferentes, para baixos ($H < 1$ kOe) e altos campos ($H > 1$ kOe). Isto acontece por causa de vários fatores. Primeiro porque não podemos associar estas temperaturas definidas para simplificar a análise da transição diretamente à temperatura de Curie. Além disto, não podemos comparar diretamente temperaturas de transição estrutural com magnética, pois apesar das transições

ocorrerem em temperaturas semelhantes sabemos que as duas transições não estão univocamente correlacionadas de forma que possamos fazer uma comparação direta e precisa. Como já mencionamos anteriormente, temos que levar também em consideração o fato de que os resultados fornecidos pelo SQUID nos dão a resposta magnética de todo o filme, enquanto que o raio-x tem sua área de análise limitada pelo *spot* do feixe, de forma que estamos comparando os resultados de uma transição vista como um todo com uma transição analisada localmente. Finalmente é de importância fundamental levar em conta o fato de que as medidas estruturais e magnéticas foram realizadas com equipamentos diferentes. No SQUID a precisão das medidas em temperatura é de 0.1 K, enquanto a medida de raios-x em função da temperatura foi realizada com um peltier ligado a um voltímetro que tem um erro de aproximadamente 1 °C. Devido à influência de todos estes fatores, é difícil definir e calcular precisamente em nosso sistema uma temperatura de transição, de forma que é mais adequado analisar a mudança de inclinação na figura 3.13.

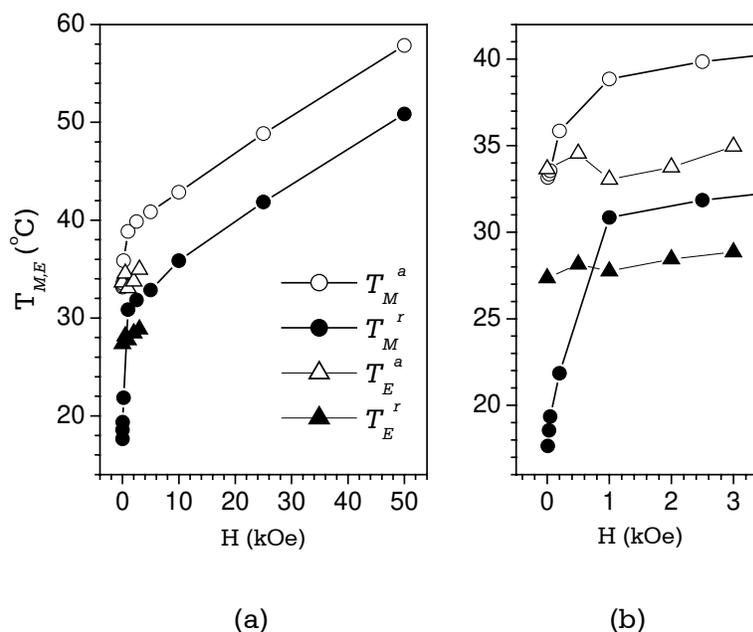


Figura 3.13 – (a) Temperaturas de transição estrutural e magnética em função do campo aplicado, como definida no texto, nos processos de resfriamento e aquecimento; (b) zoom em (a) para campos entre 0 e 3kOe.

3.4.4 Medidas Simultâneas de Efeito Kerr e Difração de Raios-X

Como descrevemos no capítulo 2, acoplamos à linha XRD2 do LNLS uma montagem de efeito Kerr magneto-óptico. Isto possibilitou a realização de medidas simultâneas de magnetização e de difração de raios-x.

A figura 3.14 mostra três histereses magnéticas obtidas por efeito Kerr no modo longitudinal nas temperaturas de 5°C, 19°C, e 33°C para a amostra S1(130nm). A coercividade da amostra é de aproximadamente 10 Oe. Este valor foi obtido levando em consideração o campo remanente do magneto que é de aproximadamente 75 Oe. O sinal Kerr é proporcional à magnetização da área analisada pelo laser e está normalizado para a histerese medida à temperatura de 5°C onde o sistema já se encontra magneticamente saturado. Com o aumento da temperatura, observa-se uma diminuição na magnetização líquida do filme. Os valores normalizados de ΔM obtidos em cada histerese podem ser graficados em função da temperatura e comparados com a fração do α MnAs obtida por difração de raios-x. ΔM foi calculado através de uma média entre os valores de saturação da magnetização nos dois sentidos da direção do eixo fácil [11-20] onde foi aplicado o campo.

A figura 3.15 mostra a magnetização normalizada obtida por efeito Kerr e a fração de α MnAs obtida por difração em função da temperatura para a amostra S1 (130nm). Observamos nas duas curvas, histereses térmicas estreitas e suaves com coexistência das fases α e β num intervalo de temperatura que vai de aproximadamente 10°C a 40°C, mostrando uma boa concordância entre os resultados fornecidos pelos dois métodos. Neste caso, a concordância é esperada, pois a magnetização medida por efeito Kerr corresponde à magnetização de saturação da amostra, assim como M_{sat} medida com SQUID e mostrada na figura 3.9. Assim como M_{sat} , a fração de MnAs α apresenta uma curva levemente mais suave do que a curva de F_α obtida por difração para temperaturas menores do que 30°C devido ao efeito de diminuição da magnetização com a temperatura. Para temperaturas em torno de 35 °C os

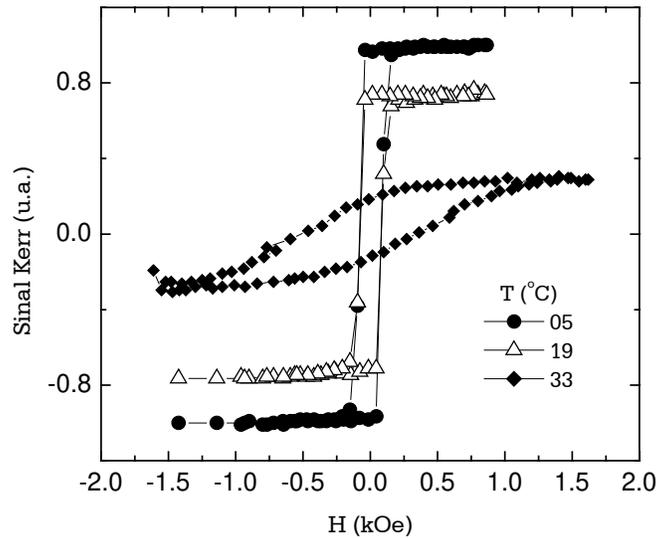


Figura 3.14 – Histereses magnéticas obtidas por efeito Kerr para três temperaturas diferentes.

valores da fração obtida por raios-x são ligeiramente maiores do que nas medidas de efeito Kerr. Apesar desta diferença estar dentro do erro experimental da medida, é possível que este efeito seja causado pela indução de transição de fase magnética pela presença do campo magnético, já que neste intervalo de temperatura eram necessários campos maiores de 1kOe para saturar a amostra nas medidas de Kerr. Como discutimos na seção 3.4.3, campos desta ordem são suficientes para alinhar os domínios magnéticos da amostra e aumentar a contribuição para magnetização total medida. Além do fato de que a magnetização obtida por efeito Kerr equivale a M_{sat} , mostrada na figura 3.9, a maior concordância observada nos resultados obtidos por medidas de efeito Kerr e difração de raios-x, se deve ao fato de que nestas medidas a medição da temperatura foi realizada da mesma forma e que assim como o feixe de raio-x o laser analisa apenas uma pequena região da amostra. A área analisa pelo laser é de aproximadamente de 4 mm^2 , mesma ordem de grandeza da área de focalização do feixe de raio-x.

Realizamos medidas de Kerr e raios-x também na amostra S2 (180nm) e obtivemos resultados semelhantes aos mostrados para a amostra S1 (130nm). As medidas magnéticas mostraram que a coercividade desta amostra é de 40 Oe e que o processo de transição acontece em um intervalo de temperaturas maior do que em S1, entre 10°C e 45°C.

A figura 3.16 mostra as curvas de histerese obtidas por efeito Kerr para as amostras S1 e S2. O processo de transição se inicia nas duas amostras em torno de 10°C. Para a amostra S1 ele termina em 40°C e para a amostra S2 em 45°C.

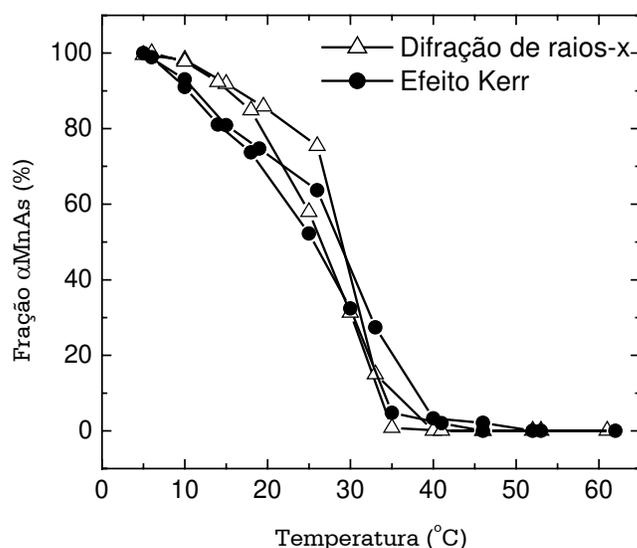


Figura 3.15 – Fração de α MnAs em função da temperatura obtida por efeito Kerr e difração de raios-x para a amostra S1.

Além da diferença na amplitude do intervalo de temperatura onde há coexistência das fases α e β , podemos observar que para a amostra S2 a transição magnética sempre ocorre em temperaturas um pouco mais altas. Esta diferença nas temperaturas de transição entre as amostras S1 e S2 pode estar diretamente ligada à distorção da célula unitária do MnAs que acontece devido

às orientações cristalinas presentes em cada amostra. Como mostramos na seção 3.1 a amostra S1 tem orientação tipo A_0 e a amostra S2 tipo A_1 , sendo a diferença fundamental entre elas o ângulo de 30° em relação à superfície que a orientação A_1 possui (figura 3.1). Modelos teóricos desenvolvidos para estudar a influência da orientação cristalina na transição de fase do MnAs [3.21] mostraram que há uma diminuição no momento magnético do sistema quando a razão c/a da célula hexagonal é maior do que 1.54. Isto deixa o sistema magneticamente instável favorecendo a transição de ferro para paramagnético em temperaturas menores do que um sistema cuja razão c/a é menor do que 1.54. Portanto, de acordo com o modelo a distorção na célula unitária influi diretamente na dinâmica de transição de fase. Pelas medidas de difração de raios-x realizadas em função da temperatura, observamos que para a amostra S1, $c/a=1.56$ e para S2, $c/a=1.53$, ou seja, em concordância com os valores propostos pelo modelo teórico desenvolvido. Esta concordância entre os valores propostos teoricamente e os obtidos experimentalmente foi observada em um estudo sistemático realizado com difração de raios-x em todas as orientações presentes nas amostras S1, S2 e S3 (figura 3.1). Estes resultados são apresentados e discutidos na referência 3.5, em anexo.

A origem do ferromagnetismo e estabilidade ferromagnética apresentados pelo MnAs ainda são um assunto em aberto [3.19], mas grandes avanços neste sentido têm sido realizados. Um dos modelos para explicar o comportamento da estabilidade magnética nos filmes de MnAs sobre GaAs se baseia na distorção da célula unitária hexagonal causada pelas tensões presentes no filme [3.20]. Segundo este modelo, quando a razão c/a é maior do que 1.54 há uma diminuição no momento magnético do MnAs, causando uma diminuição na interação de troca e favorecendo a transição de fase. Isto deve ter como efeito principal a diminuição da temperatura de transição do material. O segundo modelo sugerido para explicar a origem do magnetismo nos filmes afirma que não há diminuição no momento magnético do MnAs, pois medidas de MFM revelaram que os domínios ferromagnéticos estão saturados, já que

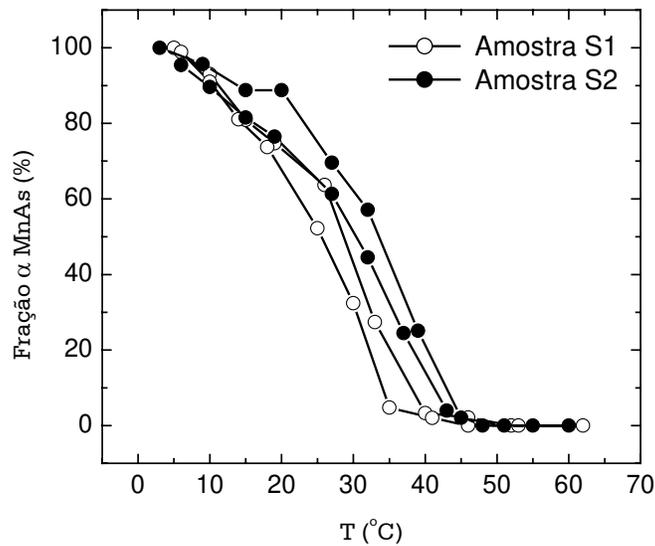


Figura 3.16 – Comparação entre as histereses térmicas das amostras S1 e S2 obtidas por efeito Kerr.

possuem valores de magnetização por unidade de volume próximos a valores conhecidos na literatura para o sistema *bulk*. Ainda segundo este modelo a estabilidade da interação ferromagnética seria sensível a pequenas variações nas distâncias interatômicas e principalmente à variações no ângulo da ligação, sem no entanto falar em distorção da célula unitária do MnAs [3.21]. Nossos resultados experimentais mostraram uma concordância com os resultados teóricos que associam a estabilidade magnética do MnAs à distorção na célula unitária. O valor de $c/a=1.54$ fornecido por este modelo como forma de comparação é de fundamental importância, pois nos dá a possibilidade de confrontar os parâmetros obtidos teoricamente com os obtidos experimentalmente.

Referências bibliográficas

- [3.1] A Trampert, F.Schippman, L.Däweritz and K.H.Ploog, Appl. Phys. Lett. 78, 2461 (2001);
- [3.2] V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. 85, 341 (2000)
- [3.3] V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Review B **66**, 045302 (2002);
- [3.4] F.Iikawa, P.V.Santos, M.Kästner, F.Schippam, e L.Däweritz, Phys.Rev.B **65**, 205328.
- [3.5] F. Iikawa, M.S.J.P. Brasil, O.D.D.Couto, C. Adriano, C. Giles, L. Däweritz, Appl. Phys. Lett. **85**, 2250 (2004)
- [3.6] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, J. Vac. Sci. Technol. **B17**, 1716 (1999)
- [3.7] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G.M. Rothberg, Appl. Phys. Lett. **65**, 1964 (1994)
- [3.8] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, G.M. Rothberg, J. Crystal Growth **150**, 1132 (1995)
- [3.9] L. Däweritz, M. Ramsteiner, A. Trampert, M. Kastner, F. Schippan, H.P. Schnherr, B. Jenichen, Phase Transitions **76**, 445 (2003)
- [3.10] K.J. Friedland, M. Kästner, L. Däweritz, Phys. Rev. B **67**, 113301 (2003)
- [3.11] T. Sands, J.P. Harbison, J. Palmstrom, R. Ramesh, V.G. Keramidas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **221**, 271 (1991)
- [3.12] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K.Dwight, and J.B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1969)
- [3.13] M. P. F. de Godoy, "*Célula de pressão biaxial e aplicações em filmes semicondutores*", (Tese de Mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2002).

- [3.14] T. Plake, M. Ramsteiner, V.M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz, K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **80**, 2523 (2002)
- [3.15] M. Kästner, C. Herrmann, L. Däweritz, K.H. Ploog, J. Appl. Phys. **92**, 10 (2002)
- [3.16] A.L. Roytburd, Phys. Status Solidi A **37**, 329 (1976)
- [3.17] B.D. Cullity, "*Introduction to Magnetic Materials*", Addison-Wesley, 1972
- [3.18] T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kästner, L. Däweritz, K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **82**, 2308 (2003);
- [3.19] A.K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, and K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **91**, 087302 (2003)
- [3.20] V.A. Cernenko, L. Wee, P.G. McCormick, R. Street, J. Appl. Phys. **85**, 7833 (1999)
- [3.21] S. Sanvito, N.A. Hill, Phys. Rev. B **62**, 15553 (2000)

Capítulo 4 – Implantação Iônica de Mn em GaAs

Neste capítulo apresentamos um estudo realizado em amostras de GaAs que foram submetidas à implantação iônica de Mn e subsequente tratamento térmico. O tratamento térmico é de fundamental importância, pois além de determinar as ligações químicas que o manganês vai estabelecer a partir do momento em que se encontra imerso no GaAs, tem como efeito uma recuperação da cristalinidade perdida durante a implantação. Parâmetros como o tempo, a temperatura e a atmosfera de *annealing* podem determinar a formação de MnAs ou de outros compostos, como o GaMn ou ligas de GaMnAs. Além disto, o tratamento térmico provoca uma difusão do Mn para a superfície das amostras, onde ele fica basicamente concentrado em aglomerados moleculares, em geral conhecidos como *clusters*, que têm tamanhos em escala nanométrica e são os responsáveis pelo magnetismo apresentado por estas amostras.

Nosso objetivo é analisar a possível formação de nanoestruturas de MnAs nas amostras implantadas, tanto do ponto de vista estrutural quanto magnético e averiguar se estas nanoestruturas também apresentam a transição de fase, tradicional do MnAs *bulk* e estudada nos filmes epitaxiais descrita no capítulo anterior. Utilizamos a difração de raios-x, tanto em geometria especular quando em incidência rasante, para determinar a presença, orientação cristalina com relação ao substrato e transição de fase das nanoestruturas de MnAs. A caracterização morfológica da superfície das amostras foi realizada utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM) e a caracterização magnética da mesma utilizando a Microscopia de Força Magnética (MFM). O perfil de implantação das amostras foi estudado utilizando a Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS). Além disto,

a análise morfológica e de composição interna de algumas amostras foram estudadas utilizando a Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (TEM) e Análise da Dispersão de Energia de Raios-X (EDX).

4.1 Amostras

A implantação iônica de Mn^+ em GaAs foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo pesquisador Iuri Danilov. As amostras implantadas são filmes de GaAs com espessuras inferiores a $4\mu m$, crescidos por MOCVD a $640^\circ C$ sobre substratos de GaAs (001). Três conjuntos distintos de amostras foram utilizados em nosso estudo. Para todos eles, a implantação foi feita utilizando um feixe de íons com energia de 200 keV. As doses de implantação utilizadas foram de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ para o conjunto A, $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ para o conjunto B e C. Cada conjunto de amostras foi obtido pela divisão de uma matriz implantada em vários pedaços, onde cada pedaço foi submetido a diferentes condições de tratamento térmico, conforme mostram as tabelas 4.I e 4.II. As amostras denominadas A_0 e B_0 correspondem a pedaços das matrizes onde não foi realizada a implantação de Mn^+ pois estavam recobertos durante este processo. As amostras chamadas de A_{01} , B_{01} e C_{01} são amostras onde foi realizada a implantação iônica, mas não foi realizado o tratamento térmico.

O tratamento térmico, realizado no Laboratório de Pesquisa de Dispositivos (LPD) do Instituto de Física Gleb Wataghin, foi feito num forno com atmosfera de Ar ultra puro num sistema de RTA (*Rapid Thermal Annealing*). Um substrato de Si foi colocado sobre as amostras durante o tratamento térmico para amenizar a evaporação de As do GaAs e minimizar a contaminação do forno com Mn.

Tabela 4. I – Tratamento térmico, conjuntos A e B.

Conjunto A	Conjunto B	Temperatura/tempo
A0	B0	Sem implantação
A01	B01	Sem tratamento térmico
A1	B1	900°C/2s
A2	B2	850°C/10s
A3	B3	850°C/30s
A4	B4	800°C/60s

Tabela 4.II – Tratamento térmico, conjunto C.

Conjunto C	Temperatura/tempo
C01	Sem tratamento térmico
C1	700°C/10s
C2	800°C/10s

4.2 Perfil de Implantação

A figura 4.1 mostra o padrão de distribuição do manganês nas amostras C01, C1 e C2. As medidas foram realizadas pelo Prof. Márcio Pudenzi no Laboratório de Pesquisa de Dispositivos (LPD) do IFGW. Na figura, podemos observar a principal característica destas amostras que é a difusão do Mn para a superfície quando a amostra é submetida ao tratamento térmico, diminuindo significativamente a concentração de Mn no interior da amostra. O ponto máximo de concentração para a amostra C01, que não sofreu tratamento térmico, ocorre numa profundidade em torno de 0,1µm abaixo da superfície e apresenta uma concentração de Mn maior do que as amostras C1 e C2 nesta posição. Além disto, no perfil da amostra C01 observamos uma queda aproximadamente exponencial na concentração de manganês na direção do interior da amostra. Para as amostras tratadas termicamente observamos uma

queda bem mais abrupta da concentração de Mn que apresenta agora um máximo de concentração bem pronunciado na superfície da amostra, de forma que a maior parte do Mn fica preferencialmente concentrado até uma distância de aproximadamente $0,3\mu\text{m}$ da superfície. Observamos ainda na curva referente a amostra C1 um pico secundário na concentração situado em torno de $0,35\mu\text{m}$, cuja origem ainda não foi esclarecida, mas deve estar relacionada com a difusão anômala provocada pelo tratamento térmico.

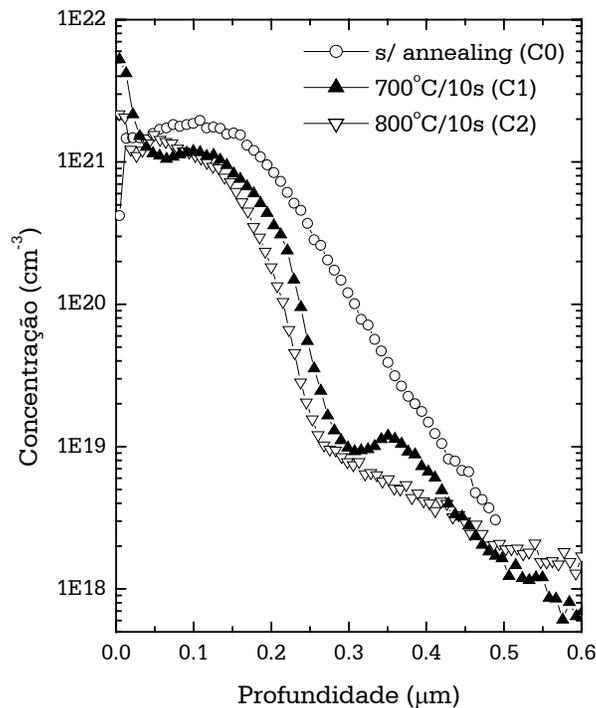


Figura 4.1 Resultados de SIMS para três amostras de GaAs com dose de implantação de Mn de $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, a primeira sem tratamento térmico e duas com annealing a 700°C e 800°C por 10s. Também são mostrados os resultados fornecidos pela simulação com TRIM.

4.3 Análise Morfológica da Superfície

A figura 4.2 mostra uma imagem de $4 \times 4 \mu\text{m}$ de AFM feita à temperatura ambiente de uma região da amostra B1 em dois tipos de representação: uma imagem 2D onde a altura é representada em uma escala de cinza e uma

imagem 3D. Observamos que a difusão do Mn com o tratamento térmico resulta na formação de precipitados na superfície das amostras, como já foi observado por outros trabalhos nesta área [1.17, 4.1, 4.2]. Na imagem da figura 4.2, estes precipitados, os *clusters*, têm diâmetro e altura médios de aproximadamente 180 nm e 15 nm, respectivamente, e uma densidade superficial de aproximadamente $2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Podemos observar também o aparecimento de buracos (áreas escuras de forma circular) que ficam mais nítidos na imagem 2D. Estes buracos provavelmente se formam pela evaporação do As durante o tratamento térmico, apesar de um substrato de Si ter sido colocado sobre as amostras durante o tratamento térmico para minimizar este efeito.

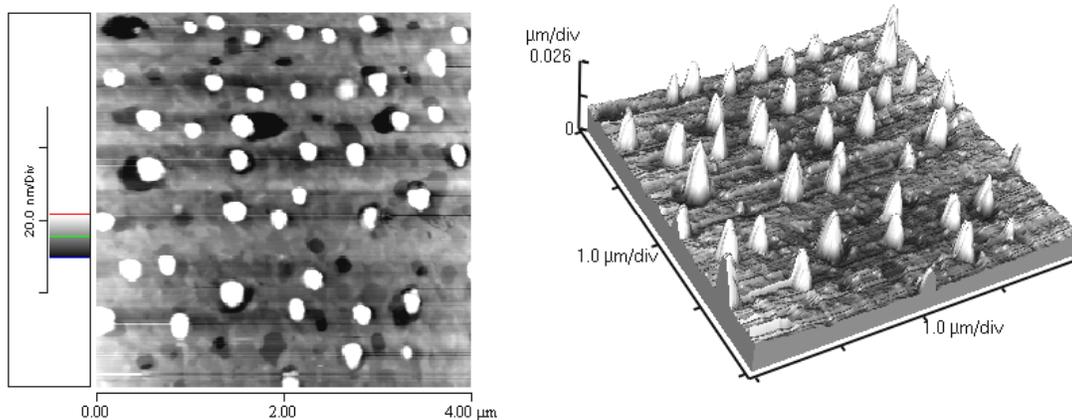


Figura 4.2 Imagem topográfica em 2D e 3D de uma região da amostra B1, com dose de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e annealing a $900^\circ\text{C}/2\text{s}$.

A figura 4.3 mostra imagens de AFM das amostras A1, A3, B3 e B4 listadas na tabela 4.I. Em todas, assim como nas imagens da amostra B1 mostrada na figura 4.2, observamos a presença de *clusters* e buracos na superfície com diferentes tamanhos e densidades.

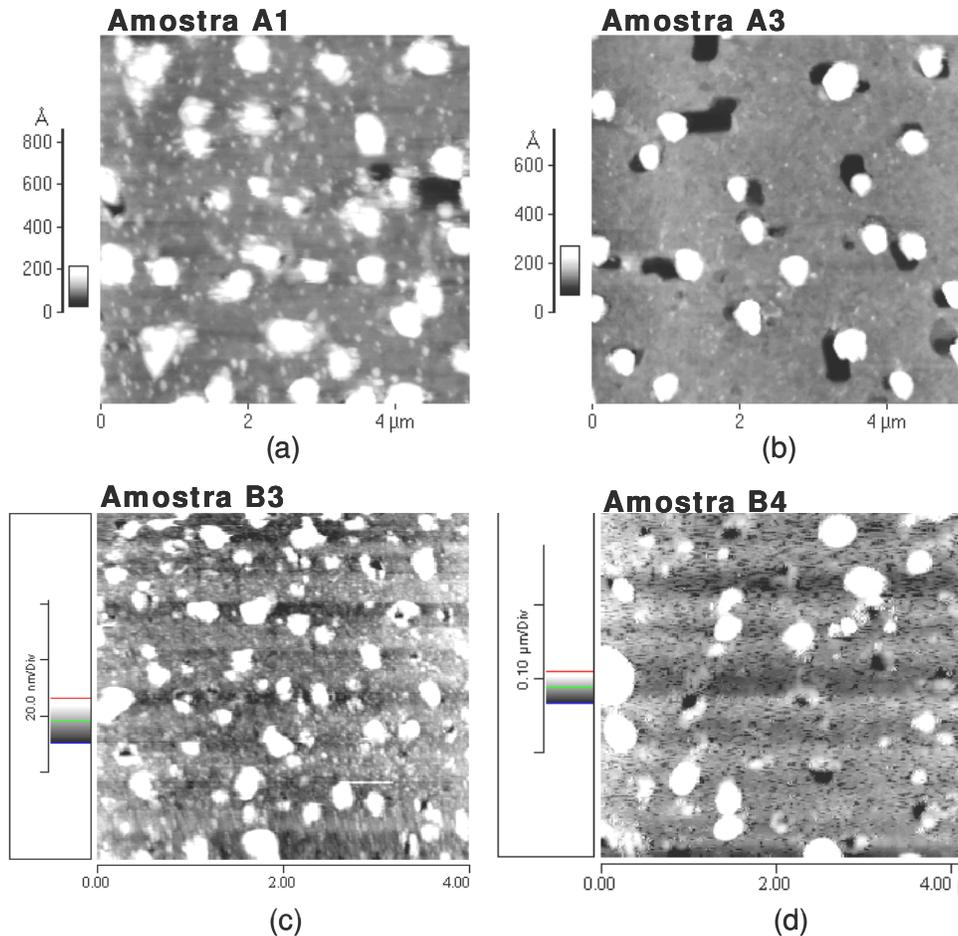


Figura 4.3 Imagens de Microscopia de Força Atômica de diferentes amostras. (a) e (b) 5x5μm, (c) e (d) 4x4μm.

A partir das imagens de AFM tentamos relacionar as propriedades da superfície com as condições de tratamento térmico de cada amostra. Foi realizado um tratamento estatístico em imagens obtidas em diferentes regiões de cada amostra. Os resultados são mostrados na tabela 4.III. A principal influência da dose de implantação é observada na densidade superficial de *clusters* nas amostras. As amostras do conjunto B, cuja dose de implantação é de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, apresentam densidades superficiais relativamente maiores do que as densidades apresentadas pelas amostras do conjunto A, que foram implantadas com dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. O tempo de *annealing* influi diretamente nas propriedades superficiais das amostras. Com o aumento do

tempo de cozimento observamos um aumento na rugosidade superficial média das amostras, indicando que o tempo é importante para a difusão do Mn para a superfície. Observamos também um aumento no diâmetro e altura médios dos *clusters* com o aumento do tempo de cozimento. A amostra B4 que possui o maior tempo de *annealing* apresenta aglomerados superficiais significativamente maiores do que os observados nas outras amostras, e uma densidade superficial menor do que as amostras B1 e B3. Como mostraremos na seção 4.6 onde apresentamos resultados de medidas de microscopia eletrônica de transmissão, as regiões ao redor dos clusters são muito pobres em Mn que se concentra basicamente nestes aglomerados moleculares. Isto significa que além de contribuir para a difusão do Mn para a superfície, o tempo de cozimento privilegia a formação de *clusters* maiores e ricos em Mn.

Tabela 4.III – Dados estatísticos obtidos a partir das imagens de AFM mostradas nas figura 4.2 e 4.3.

Amostra	Densidade sup. (10⁸cm⁻²)	Diâmetro médio (nm)	Altura média (nm)	Rugosidade (nm)
A1	1.4	340	15.8	5.8
A3	0.9	304	17.1	6.9
B1	2.5	181	14.5	4.3
B3	3.8	257	18.0	4.8
B4	1.6	337	87.1	13.9

4.4 Análise Magnética da Superfície

Na figura 4.4 mostramos as imagens no modo topográfico e magnético de uma mesma área de 6x6µm da amostra B4. Estas imagens foram realizadas com a colaboração da Dra. Maria Ivonete N. da Silva no Laboratório Nacional

de Luz Síncrotron (LNLS). As imagens foram obtidas utilizando-se uma ponta magnetizada de Cr/Co. As áreas escuras presentes na imagem correspondem a regiões da amostra onde a força magnética que atua sobre a ponta é repulsiva e as regiões claras onde a força é atrativa. A comparação entre a imagem topográfica e a magnética mostra uma correspondência unívoca entre as formações atômicas identificadas na superfície e os estados magnéticos dipolares. Estes resultados demonstram que os *clusters* presentes na superfície apresentam um caráter ferromagnético.

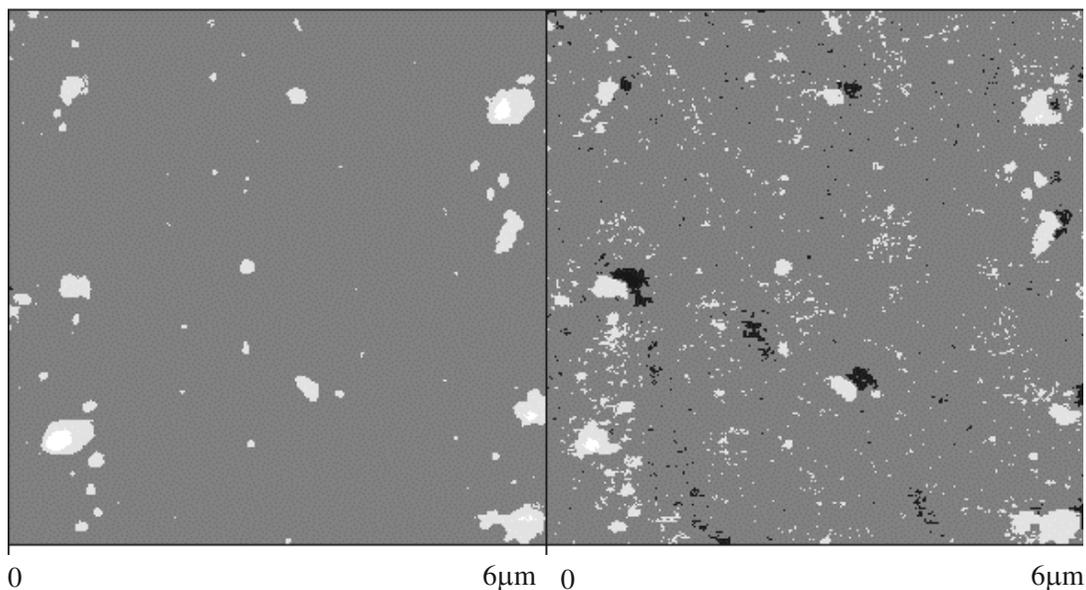


Figura 4.4 Imagem topográfica (esquerda) e magnética (direita) de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ da amostra B4, $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ and annealing a 800°C por 60s.

4.5 Propriedades Estruturais

4.5.1 Orientação dos Cristais de MnAs em Relação ao Substrato

Nesta seção apresentamos os resultados de medidas de difração de raios-x realizadas na linha XRD-2 em colaboração com o Prof. Carlos Giles da Unicamp/LNLS. Na figura 4.5 mostramos os espectros obtidos das amostras A1, A2 e A3 utilizando difração com incidência rasante, ou GID (*Grazing*

Incidence Diffraction). Estes espectros foram obtidos na vizinhança do pico [220] do GaAs em $2\theta=48.1^\circ$, cuja cauda podemos ver no lado esquerdo da figura. Observamos a existência de quatro picos no espectro, aproximadamente em 49.56° , 50.66° , 51.50° , e 52.16° . Dentre estes, apenas o último em 52.16° e mais intenso no espectro da amostra A1, pode ser atribuído à difração de um dos planos de um cristal de MnAs e foi identificado como correspondente a difração dos planos [11-20] da fase α . A diferença de intensidade nos espectros de cada amostra acontece principalmente por causa do tratamento térmico diferenciado de cada amostra que faz com que a quantidade de MnAs presente em cada uma delas seja diferente. Os demais picos de difração observados devem se origina de cristais com diferentes concentrações de Ga, As e Mn que também se formam durante o tratamento térmico. É interessante notar que estes picos não são aleatórios e se repetem em quase todas as amostras analisadas indicando a formação preferencial de alguns materiais. A identificação exata da origem destes picos é, no entanto, dificultada pelo grande grau de variações possíveis dos compostos Ga, As e Mn e pela complexidade da estrutura cristalina destes materiais. O GaMn, por exemplo, é um quase cristal e tem um estrutura cristalina icosaedral[4.3]. Não entraremos em detalhes a respeito da difração destes compostos, já que nosso objetivo está focalizado apenas no estudo do MnAs presente em nossas amostras.

O pico de difração observado em $2\theta=52.16^\circ$ foi obtido utilizando um comprimento de onda incidente de 1.631\AA e portanto corresponde a uma distância interplanar de $1,86\text{\AA}$. O plano [11-20] é paralelo ao eixo c do hexágono do MnAs na fase α e sua detecção em geometria de incidência rasante significa que este eixo está orientado na direção (001) do GaAs, ou seja, perpendicular à superfície da amostra, como mostra a figura 4.5.

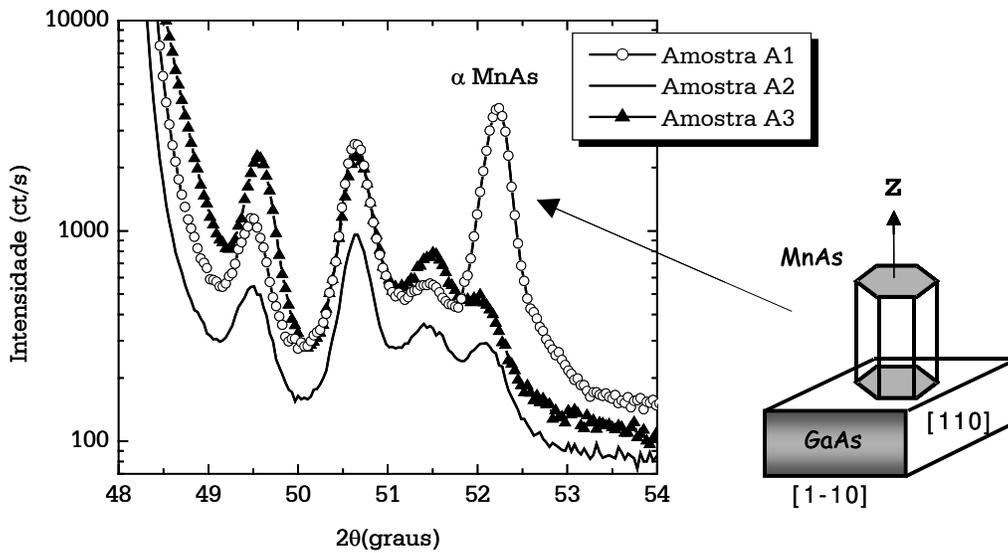


Figura 4.5 Espectro GID para as amostras A1, A2 e A3.

4.5.2 Transição de Fase Estrutural

Para observar a transição de fase do MnAs em nossos *clusters* utilizamos novamente a difração de raios-x com incidência rasante e nos concentramos no pico [11-20] em $2\theta = 52.16^\circ$, apresentado na figura 4.5. Com a amostra A1 montada em um peltier, medimos a intensidade deste pico de difração em função da temperatura e o resultado obtido no processo de aquecimento para as temperaturas de 14°C , 29°C , 42°C , 54°C e 73°C é mostrado na figura 4.6. Na medida realizada em 14°C observamos basicamente um pico de difração em $2\theta = 52.16^\circ$ e um alargamento de aproximadamente 0.3° . Com o aumento da temperatura o pico se desloca para ângulos maiores, sua intensidade diminui e sua largura aumenta de modo que em 42°C observamos um pico em $2\theta = 52.28^\circ$ com pouco mais da metade da intensidade medida em 14°C e com uma meia largura aproximadamente duas vezes maior (0.6°). Em 54°C observamos novamente um aumento na intensidade e um estreitamento em sua meia largura, até que em 73°C o pico de difração já recuperou praticamente sua intensidade e meia largura medidas

em 14 °C, exceto que agora ele está centrado em $2\theta=52.33^\circ$. Este comportamento se repete de maneira inversa quando a amostra sofre o processo de resfriamento e o ciclo aquecimento-resfriamento é totalmente reproduzível.

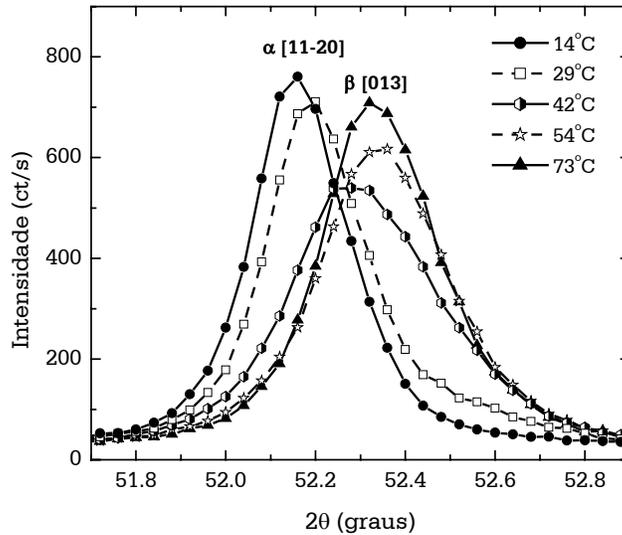


Figura 4.6 Intensidade do pico de difração em GID do plano [11-20] para alguns valores de temperatura para a amostra A1.

O alargamento dos espectros de difração mostrados na figura 4.6 indica um maior grau de dispersão nas estruturas dos nanocristais obtidos por implantação e deve estar associada a uma maior densidade de defeitos, a um menor grau de cristalinidade ou ao grau de desorientação das nanoestruturas. Apesar de não resolvermos claramente a transição neste caso como foi feito nos filmes epitaxiais, o comportamento observado e a faixa de temperatura correspondentes indicam que o efeito observado corresponde à transição da fase α para β do MnAs. Podemos identificar a 14 °C em $2\theta=52.16^\circ$ a difração do plano [11-20] da fase α que tem estrutura cristalina hexagonal. O fato de não conseguirmos resolução adequada nos picos correspondentes a cada uma das

fases dificultam a determinação precisa dos volumes de cada uma, e conseqüentemente os limites do intervalo de coexistência de fases. O espectro medido em 42 °C, mostrado na figura 4.6 e que possui uma meia largura grande e uma intensidade baixa, reflete claramente o regime de coexistência das duas fases estruturais. Após 50 °C no entanto, passa a predominar existência da fase β e observamos em 73 °C o pico de difração do plano [013] da estrutura ortorrômbica em $2\theta=52.33^\circ$ correspondendo a uma distância interplanar de 1.85Å.

Na figura 4.7 mostramos em pontos sólidos o resultado das medidas de difração da amostra A1, em todo o intervalo de temperatura onde as medidas foram realizadas. A temperatura da amostra foi variada de 10° C a 81 °C e os espectros de raios-x foram medidos em intervalos de 5 °C. A fração do α MnAs foi obtida como explicado no capítulo 2, ou seja, através da razão entre a área integrada abaixo do pico da fase α e a soma das áreas das fases α e β obtida após um ajuste realizado nos espectros de raios-x com uma função Lorentziana quadrada. Em particular, no caso destas medidas, o ajuste foi bastante dificultado pelo fato de não resolver os picos das duas fases. Observamos portanto, que assim como no caso dos filmes epitaxiais, a tensão sobre a célula unitária das nanoestruturas obtidas por implantação de Mn causa o aparecimento de uma histerese térmica com coexistência das duas fases. Para comparar o comportamento da histerese térmica das amostras implantadas com os filmes epitaxiais, apresentamos na figura 4.7 a histerese da amostra S3 (figura 3.9, com $H=0$ Oe) junto com os resultados da amostra A1. Pelo gráfico, observamos que na amostra implantada, o intervalo de coexistência de fases tem aproximadamente 40 °C, desde aproximadamente 10 °C até a temperatura onde a fração da fase α cai a zero em torno de 50 °C. Estes valores são maiores do que os apresentados pela amostra S3. Apesar do erro na determinação da fração da fase α para A1 , os resultados apresentados na figura 4.7 deixam claro que a transição estrutural nas nanoestruturas de MnAs acontece em temperaturas ligeiramente maiores do que nos filmes epitaxiais. Este efeito

pode estar ligado à presença de pequenas quantidades de Ga dentro dos nanocristais, causando um aumento a temperatura de transição do material [4.5]. Além disto, o fato da transição de fase nas nanoestruturas ter se mostrado qualitativamente semelhante à transição dos filmes e não à do *bulk* pode estar ligado às tensões às quais os nanocristais imersos no GaAs estão submetidos. Vimos que a tensão tem um papel fundamental no processo de transição de fase nos filmes epitaxiais de MnAs/GaAs. Nas nanoestruturas, estas tensões podem ser causadas por defeitos na estrutura cristalina do material causados pela possível presença do Ga em pequenas concentrações nos *clusters* de MnAs ou por defeitos que não foram totalmente recuperados pelo tratamento térmico .

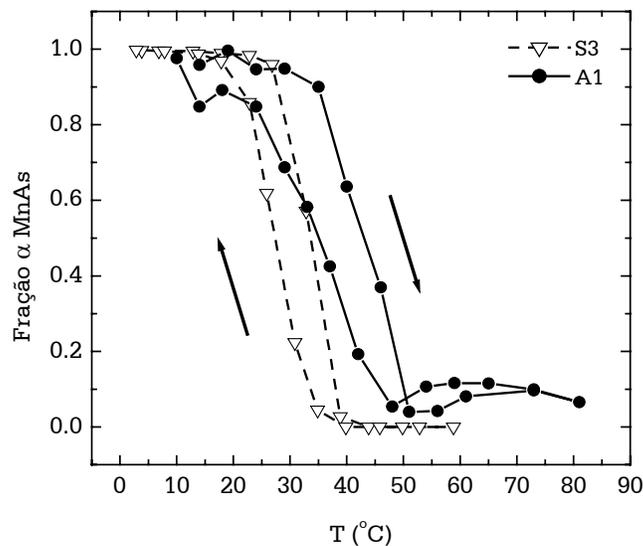


Figura 4.7 Fração do a MnAs em função da temperatura para as amostras A1 e S3.

4.6 Análise de Morfologia e Composição

Fizemos uma análise da morfologia e da composição dos aglomerados moleculares presentes nas amostras implantadas utilizando o microscópio

eletrônico de transmissão do LNLS, com a colaboração do Dr. Roberto Bortoleto. Apresentamos os resultados obtidos para as amostras B1 e B3, que tem mesma dose de implantação, porém diferentes condições de *annealing* (tabela 4.I).

As figuras 4.9 e 4.10 apresentam duas imagens com estruturas típicas encontradas na amostra B3. Na figura 4.8a mostramos uma imagem de seção transversal onde destacamos três regiões da amostra indicadas pelos pontos 1, 2 e 3 nos quais foram medidos os espectros de emissão de raios-x . O ponto 1 está localizado numa estrutura em forma de calota enterrada na superfície da amostra com diâmetro da ordem de 250nm. Os pontos 2 e 3 (onde observamos uma pequena estrutura), ficam aproximadamente 100nm e 200nm abaixo da superfície, respectivamente.

Os espectros de emissão de raios-x obtidos para cada uma das três regiões indicadas em 4.9a, são mostradas em 4.9b. A análise e comparação destes espectros nos fornecem resultados apenas qualitativos. As intensidades integradas em cada região não podem ser comparadas diretamente, pois para isto deveriam ser normalizadas, o que não é possível já que não conhecemos exatamente alguns parâmetros básicos que determinam a intensidade da emissão, como a espessura da amostra em cada ponto. Neste tipo de medida, as únicas informações que temos são a espessura média da amostra que é da ordem de 100nm e que a largura do *probe* utilizado é de aproximadamente 20nm. O sinal integrado é proveniente de toda a espessura de material atravessado pelo feixe de elétrons, de modo que a intensidade de um pico de uma transição do As pode vir tanto deste elemento formando o GaAs quanto o MnAs, por exemplo. Quando o diâmetro dos *clusters* é da ordem ou menor que a espessura média da amostra a incerteza na composição da estrutura se torna relativamente grande. Nossa análise foi feita considerando como referência a relação entre as intensidades dos picos do Ga e do As em regiões onde a concentração de Mn é muito baixa, considerando que esta razão nos fornece uma estimativa razoável de qual seria a proporção de Ga/As em uma região de GaAs puro.

No caso da figura 4.8b, para analisar a composição nas regiões 1 e 3 escolhemos como referência o espectro correspondente à região 2 onde o pico do Mn não é observado. Portanto, assumindo que esta região tem 50% de Ga e 50% de As a razão entre as intensidades dos picos Ga/As tomada como referência é 1.38. Os picos relevantes para a nossa análise são aqueles indicados na figura 4.8b, correspondentes à excitação dos elétrons de caroço do átomos de Mn (5900eV), Ga (9250eV) e As (10500eV). Os demais picos da figura são atribuídos à emissão de ordem superior dos três elementos e à transições que ocorrem em impurezas presentes na amostra, como a transição de primeira ordem do Cu, também indicado na figura 4.8.

O espectro de emissão correspondente ao ponto 1 (calota enterrada na superfície) apresenta um sinal relativamente forte na posição do pico do Mn e a presença do Ga e As em uma razão de 5.65, quatro vezes maior do que a razão obtida na região 2. Apesar do diâmetro desta região ser de 250nm, bem maior do que a espessura média da amostra (100nm) e ser razoável desprezar os efeitos de integração no volume da amostra, não podemos calcular diretamente a porcentagem de cada elemento presente na amostra, pois não temos o coeficiente de absorção do Mn para a energia do feixe incidente utilizada de 300eV. No entanto, baseados no fato de observarmos um pico relativamente intenso do Mn e uma razão Ga/As 4 vezes maior do que na região adotada como referência podemos afirmar que calota observada no ponto 1 da figura 4.8 é composta por uma liga de GaMnAs. A pequena concentração de As na superfície poder estar relacionada à sua baixa temperatura de evaporação em comparação com a do Ga, o que facilita sua evaporação da superfícies nestas temperaturas em que realizamos o tratamento térmico.

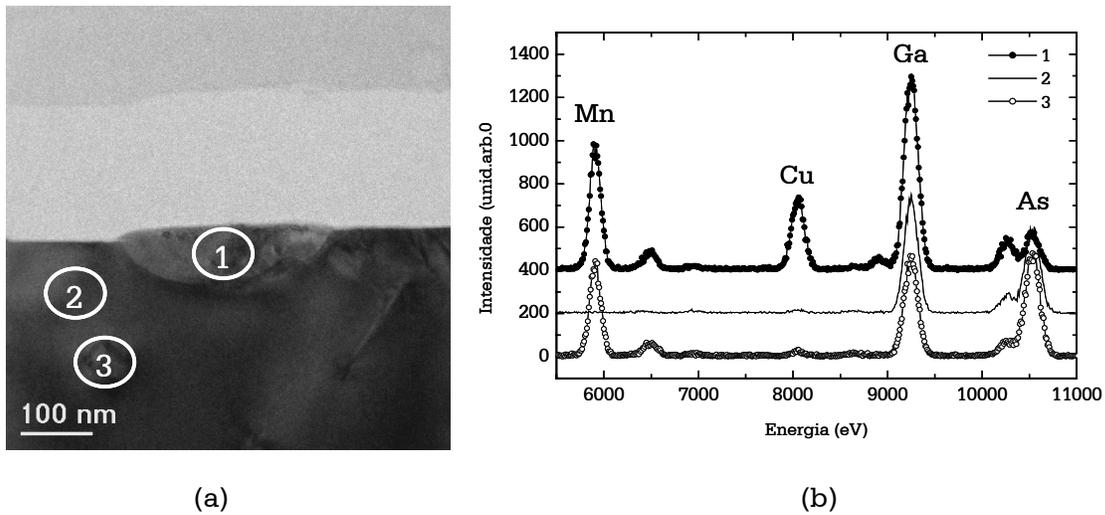


Figura 4.8 (a) Imagem de seção transversal de uma região da superfície da amostra B3, (b) Composição relativa de elementos presentes nos três pontos indicados em (a).

O espectro de emissão obtido no ponto 3, onde observamos uma estrutura de forma circular de aproximadamente 30nm de diâmetro, revela além da presença de um pico intenso do Mn, uma razão entre os picos de Ga e As de 0.98, menor do que aquela observada no ponto 2. Podemos tentar inferir a respeito da composição desta região tomando os limites da equação que dá a razão das intensidades dos picos do Ga e As nesta região quando as concentrações de Ga e As vão a zero.

Consideremos uma região onde haja apenas GaAs, como a região 2 escolhida como referência. Sejam η_{Ga} e η_{As} as frações de Ga e As no volume V analisado pelo feixe de elétrons e R_{Ga} e R_{As} os coeficientes de absorção de cada um destes elementos. Considerando que o GaAs seja composto por 50% de Ga e 50% de As, a razão entre as intensidades de seus picos de emissão pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{I_{Ga}}{I_{As}} = \frac{V \eta_{Ga} R_{Ga}}{V \eta_{As} R_{As}} = \frac{R_{Ga}}{R_{As}} \quad [1]$$

ou seja, numa região onde o GaAs é puro, a razão entre os coeficientes de absorção de Ga e As é igual à razão da intensidade de seus picos de emissão. Consideremos agora uma região onde seja observado um *cluster*, com volume V_C , fração de Ga η_{Ga}^C e fração de As η_{As}^C envolvido em uma região de material (GaAs) com volume V_M , fração de Ga η_{Ga}^M e fração de As η_{As}^M . Neste caso, a razão das intensidades dos picos de Ga e As será dada por:

$$\frac{I_{Ga}}{I_{As}} = \left(\frac{V_C \eta_{Ga}^C + V_M \eta_{Ga}^M}{V_C \eta_{As}^C + V_M \eta_{As}^M} \right) \frac{R_{Ga}}{R_{As}} \quad [2]$$

O volume da amostra atravessado pelo feixe é dado por:

$$V = V_C + V_M \quad [3]$$

Em nosso experimento o *probe* utilizado tinha um diâmetro de 20nm e a amostra uma espessura média de 100 nm, de forma que o volume analisado da amostra é de aproximadamente 31415 nm³. A estrutura identificada no ponto 3 da figura 4.8 tem um diâmetro de aproximadamente 30nm, portanto $V_C \sim 14140$ nm³. A razão entre as intensidades I_{Ga} e I_{As} para o GaAs puro, obtida do espectro do ponto 2 é 1.38. Considerando que o material no qual o *cluster* está imerso seja GaAs com 50% de Ga e As, podemos tomar na equação 2 o limite onde a concentração de Ga no *cluster* vai zero. Substituindo os valores acima obtemos uma razão entre as intensidades dos picos do Ga e As no espectro de emissão de aproximadamente 0.78. Este valor é relativamente próximo ao valor obtido diretamente a partir do espectro de emissão da figura 4.8 que é de 0.98.

Se tomarmos desta vez o limite na equação 2 com a concentração do As tendendo a zero, obtemos um valor de 2.5 para razão entre os picos do Ga e As. Considerando o erro em nossas estimativas, tanto no volume do material analisado, quanto no volume do *cluster*, e a concordância entre o resultado experimental e a estimativa para o limite onde a concentração de Ga na eq. 2 tende a zero, é razoável concluirmos que a estrutura presente no ponto 3 da figura 4.8 seja uma nanoestrutura de MnAs.

A segunda imagem selecionada nas medidas realizadas na amostra B3 é mostrada na figura 4.9a. O ponto indicado com o número 1 mostra outro tipo de *clusters* também presente na superfície da amostra e que condiz bem com as estruturas observadas nas imagens de Microscopia de Força Atômica. Observando o espectro de emissão de raios-x do ponto 1, mostrado na figura 4.9b, não observamos a presença do pico da transição de primeira ordem do As em 10500eV. Portanto, esta estrutura presente na superfície é um nanocristal de GaMn, que assim como o MnAs é ferromagnético. O ponto 3 indicado na figura fica na interface entre o GaAs e o ar, mas a medida de emissão de raios-x não foi feita neste ponto e sim numa posição fora da imagem da figura 4.9a, bem afastada do *cluster* (ponto 1). O espectro correspondente a este ponto apresenta uma razão de intensidade Ga/As de 1,2 e não apresenta a emissão do Mn, de modo que podemos considerar este ponto como referência para nossa análise. A completa ausência da emissão em 5900eV no espectro do ponto 3 mostra que o Mn que difunde para a superfície se concentra basicamente nos *clusters* superficiais da amostra. O espectro tomado no ponto 2, com uma profundidade da ordem de 200nm, mostra a presença do Mn e uma razão entres as intensidades do Ga e do As de 1.6, 30% maior do que a apresentada pelo ponto 3. Devido à homogeneidade da região ao redor do ponto 2 mostrada na imagem de transmissão, e a razão Ga/As semelhante à obtido no ponto 3 acreditamos que esta região seja formada por uma liga de GaMnAs.

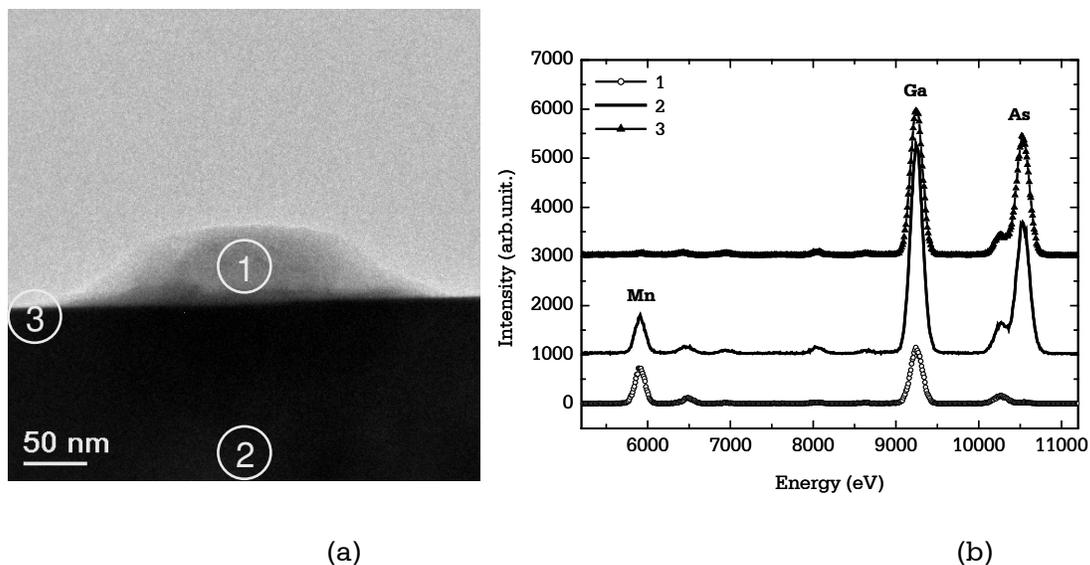
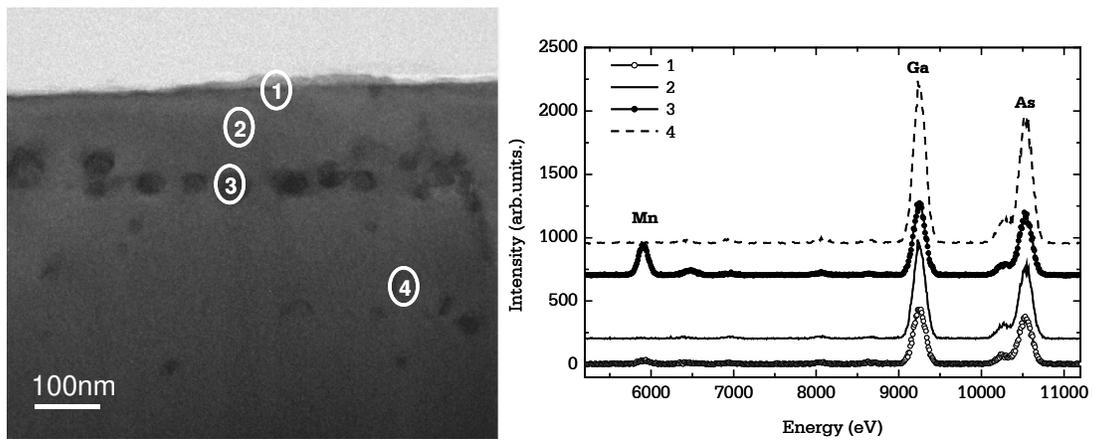


Figura 4.9 (a) Imagem de seção transversal de uma segunda região da superfície da amostra B3, (b) Composição relativa de elementos presentes nos três pontos indicados em (a).

Na amostra B1 identificamos uma estrutura adicional que não foi observada na amostra B3. Mostramos na figura 4.10a uma imagem de seção transversal de uma região desta amostra e na figura 4.10b os espectros de emissão de raios-x de cada ponto selecionado em 4.11a. Neste caso podemos tomar como referência tanto o espectro obtido no ponto 2 quanto o obtido no ponto 4, que ficam respectivamente 100 nm e 500 nm abaixo da superfície da amostra e apresentam uma razão entre os picos do Ga e As bem parecidas, 1.35 e 1.28 respectivamente, e porque não apresentam o pico de emissão do Mn. Na imagem de transmissão, observamos no ponto 1 um *cluster* de aproximadamente 40nm de altura e 200nm de largura. O espectro de emissão deste ponto apresenta uma razão nos picos do Ga e As de 1.14, menor do que as das regiões 2 e 4, e apresenta o pico de emissão do Mn. O espectro de emissão desta região sofre diretamente os efeitos da integração do sinal no interior da amostra, pois a altura do *cluster* em questão é da mesma ordem de grandeza da área do feixe de elétrons. Além disto, a forma achatada do *cluster*

e a incerteza na posição do *probe* no momento da realização da medida dificultam bastante uma análise quantitativa da composição relativa nesta região da amostra.

Na imagem de TEM do ponto 3 identificamos a característica mais importante que observamos nas imagens feitas na amostra B1 e que a diferencia basicamente da amostra B3. Traçando uma linha imaginária paralela a superfície da amostra e passando pelo ponto 3 observamos a formação de uma seqüência de aglomerados formando uma espécie de barreira cerca de 150nm abaixo da superfície. Estes aglomerados tem forma circular, volume e separação aproximadamente iguais. O espectro de emissão obtido em 3 tem uma razão Ga/As de 1.14 menor do que nos pontos 2 ou 4 e o pico de Mn aparece nitidamente. Para esta estrutura de forma aproximadamente esférica, com diâmetro da ordem de 30 nm podemos utilizar novamente as equações 2 e 3 para analisar a composição desta nanoestrutura. Neste caso, como tanto o espectro do ponto 2 quanto o do ponto 4 podem ser tomados como referência, a razão I_{Ga}/I_{As} utilizada nos cálculos será a média das duas razões, ou seja, 1.32. Refazendo os cálculos obtemos que no limite onde a concentração de Ga tende a zero, a razão entre os picos do Ga e As dada pela equação 3 é de 0.72, enquanto para o limite onde a concentração de Ga tende a zero é de 2.4. Novamente o valor obtido para a concentração de Ga tendendo a zero é mais próximo do obtido diretamente do espectro de emissão que é de 1.15. Considerando novamente este resultado, os erros tanto na estimativa teórica quanto nas medidas experimentais e o fato de que nossas as medidas de difração de raios-x nos asseguram a presença de MnAs nesta amostra, é razoável acreditarmos que estas nanoestruturas também sejam aglomerados atômicos de MnAs.



(a)

(b)

Figura 4.10 (a) Imagem da estrutura A identificada na superfície da amostra B1, (b) Composição relativa de elementos presentes nas três diferentes regiões da amostra, indicadas em (a).

Referências bibliográficas

- [4.1] K. Ando, A. Chiba, H. Tanoue, Appl. Phys. Lett. 73, 387 (1998)
- [4.2] K. Ando, A. Chiba, H. Tanoue, F. Kirino, M. Tanaka, IEEE Trans. on Magnetics, **35**, 3463 (1999)
- [4.3] J.P. Zhang, A.K. Cheetham, K. Sun, J.S. Wu, K.H. Kuo, J. Shi, D.D. Awschalom, Appl. Phys. Lett. **71**, 143, (1997)
- [4.4] A. Serres, G. Benassayag, M. Respaud, C. Armand, J.C. Pesant, A. Mari, Z. Liliental-Weber, A. Claverie, Mat. Science Eng. B, **101**, 119 (2003)

Capítulo 5 – Conclusões

O MnAs *bulk* sofre uma transição de fase de primeira ordem, tanto estrutural quanto magnética em torno de 40 °C. Abaixo desta temperatura ele se encontra na fase α , hexagonal e ferromagnética, e acima dela ele passa para a fase β , ortorrômbica e paramagnética. Estudamos esta transição em filmes epitaxiais crescidos sobre GaAs (001) com diferentes espessuras e condições de crescimento e em amostras de GaAs (001) que sofreram implantação iônica de Mn com diferentes doses seguida de tratamento térmico com temperaturas e tempos de cozimento variados.

Utilizando medidas de difração de raios-x observamos um comportamento contínuo e não abrupto da transição de fase estrutural dos filmes epitaxiais. O processo de transição acontece num intervalo de temperatura de aproximadamente 30 °C, onde há a coexistência das fases α e β . Este comportamento é atribuído às tensões presentes na interface MnAs/GaAs. Estas tensões aparecem principalmente ao longo da direção [11-20], correspondente a um parâmetro de rede **a**, devido à grande variação deste parâmetro na transição de fase β para α que acontece quando o filme é resfriado da temperatura de crescimento para a temperatura ambiente. O parâmetro **c**, no entanto, permanece praticamente inalterado durante este processo. Esta assimetria na distribuição da tensão na interface causa o aparecimento de *stripes* alternados das fases α e β , e orientados na direção [0001] (figura 3.4). A largura dos *stripes* depende da temperatura da amostra, apesar do período ser constante. Em baixas temperaturas os *stripes* da fase α

que é dominante ficam mais estreitos com o aquecimento da amostra e desaparecem acima de 40 °C, quando o sistema se encontra completamente na fase β . A temperatura de transição do MnAs depende da tensão aplicada à célula unitária do sistema, sendo que nos filmes de MnAs ela aumenta devido à compressão do plano basal da estrutura hexagonal na direção [1-100] durante o aquecimento e diminui com a tração à qual a célula ortorrômbica é submetida no processo de resfriamento. Portanto, este efeito de compressão e tração nos processo de resfriamento causa, além do intervalo de temperaturas com coexistência de fases, uma transição caracterizada por uma histerese térmica.

No estudo das propriedades magnéticas dos filmes epitaxiais, realizadas com o magnetômetro SQUID, observamos a presença de um eixo de magnetização fácil na direção [11-20] e eixos duros tanto nas direções [0001] quanto [1-100], perpendicular ao plano da superfície da amostra. Através de medidas de magnetização em função da temperatura também observamos uma transição contínua e suave, muito semelhante ao comportamento da transição α para β estrutural. Na transição β para α , ou seja, no processo de resfriamento da amostra observamos que a transição de fase magnética acontece em temperaturas significativamente mais baixas do que a transição estrutural. Isto se deve a magnetização não se orientar espontaneamente na direção do eixo fácil quando o sistema sai da fase paramagnética para a ferromagnética. Com a aplicação de campos externos acima de 1 kOe, no entanto, observamos o aparecimento de histereses mais estreitas e com maiores temperaturas de transição, mostrando que a presença de campos externos desta ordem de grandeza além de retardar a transição ferro-paramagnética, alinha os momentos magnéticos do filme em apenas um sentido na direção do eixo fácil durante o resfriamento.

Medidas de efeito Kerr magneto óptico mostraram com mais clareza o acoplamento entre as transições estrutural e magnética e, juntamente com medidas de difração de raios-x mostraram que a temperatura de transição

depende da distorção e orientação e da célula unitária do filme e em relação ao substrato.

Nas amostras com implantação iônica observamos que o tratamento térmico provoca uma difusão anômala do Mn para a superfície e a formação de *clusters* superficiais ricos em Mn. As condições de tratamento térmico, principalmente, o tempo de *annealing*, influenciam diretamente nas propriedades da superfície, como densidade, tamanho e altura média dos *clusters*. Medidas de microscopia de força magnética (MFM) mostraram que as nanoestruturas presentes na superfície das amostras são ferromagnéticas e apresentam domínios magnéticos dipolares.

Medidas de difração de raios-x com incidência rasante (GID) mostraram que nanocristais de MnAs estão presentes nas amostras e têm o parâmetro *c* do hexágono orientado perpendicularmente à superfície das amostras, ou seja, paralelo à direção (001) do GaAs. Com medidas de GID em função da temperatura detectamos pela primeira vez a transição de fase estrutural das nanoestruturas obtidas com tratamento térmico, e observamos que seu comportamento é semelhante ao da transição de fase nos filmes epitaxiais, sendo o intervalo de temperatura com a coexistência de fases e a temperatura de transição maiores para os nanosistemas.

Com medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e análise de dispersão de raios-x (EDX) analisamos a morfologia e composição das formações estruturais presentes na superfície e alguns nanômetros abaixo dela. Observamos que as nanoestruturas de MnAs devem se formar basicamente entre 100nm e 200nm abaixo da superfície em estruturas quase esféricas com diâmetros menores do que 50nm. Nos *clusters* superficiais detectamos a presença de ligas de GaMnAs e GaMn, que também é ferromagnético.

Dentre as perspectivas abertas com este trabalho, estão o estudo da injeção de *spin* em semicondutores a partir de filmes magnéticos crescidos sobre sua superfície e a implantação de metais ferromagnéticos em pontos quânticos.

Apêndice

Artigos publicados e submetidos à publicação

Apparent split between magnetic and structural phase transitions in epitaxial MnAs films

F. Iikawa^{a,*}, M. Knobel^a, P.V. Santos^b, C. Adriano^a, O.D.D. Couto^a,
M.J.S.P. Brasil^a, C. Giles^{a,c}, R. Magalhães-Paniago^{c,d}, L. Däweritz^b

^aInstituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, C.P. 6165, Campinas-SP, 13083-970, Brazil

^bPaul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Hausvogteiplatz 5-7, Berlin 10117, Germany

^cLaboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP-6192, Campinas-SP, 13084-971 Brazil

^dDepartamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, 30123-970, Brazil

Abstract

We investigate the magnetic field dependence of the magnetic and structural phase transition of an epitaxial MnAs layer grown on GaAs (1 0 0) by using SQUID magnetometry and X-ray diffraction. The phase transition temperatures obtained from magnetic and structural results revealed an apparent splitting for magnetic field less than ~ 1 kOe, while for higher magnetic fields a behavior similar to that reported for bulk MnAs is observed.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.60.-d; 75.70.Ak

Keywords: MnAs; Phase transition; Strain; Spintronics; Magnetic property

Epitaxial MnAs films currently attract considerable attention due to their suitable properties for the integration with semiconductor heterostructures in spintronics applications. The magnetic (ferromagnetic/paramagnetic) phase transition of bulk MnAs occurs at $T_C \sim 40^\circ\text{C}$ simultaneously with a first-order structural phase transition from the hexagonal α - to the orthorhombic β -phase. The latter is accompanied by a large variation (of approx. 1%) of the lattice constant along the a -MnAs-axis. Since the phase transition temperature strongly depends on both the magnetic field and pressure, giant strains can be induced in a MnAs structure by applying an external magnetic field. This effect, which so far has not been studied on epitaxial films, may be explored to control the magnetization and the mechanical properties of MnAs layers. In this paper, we investigate the magnetic field dependence of the phase transition temperature for an epitaxial MnAs

layer grown on GaAs by using SQUID and X-ray diffraction techniques.

The samples consist of 180-nm-thick MnAs films grown on (0 0 1) GaAs by MBE. The growth conditions were chosen to yield films with the A-orientation [1,2] where the $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ MnAs a -axis is aligned along the $[1\ 1\ 0]$ GaAs surface direction. The details about the growth and characterization of the samples are reported in Refs. [1,2]. Magnetic measurements were performed in a SQUID magnetometer for magnetic fields H up to 50 kOe. The structural properties were determined by X-ray diffraction experiments, for H up to 1 kOe, performed at beam line XRD2 of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory.

Fig. 1 shows the magnetic (magnetization M) phase transition of epitaxial film for several H applied parallel to the easy axis ($[1\ 1\ -2\ 0]$ direction). The value of M at low temperatures (below 285 K) is the same for all fields used here, thus indicating that the system has already reached the magnetic saturation. It is worth noting that the sample is saturated even for a nominal field of 0 Oe, which, in fact, corresponds to the 0.5–1 Oe inherent remanence of the superconducting coil. The structural

*Corresponding author. Tel.: +55-19-3788-5482; fax: +55-19-3289-3137.

E-mail address: iikawa@ifi.unicamp.br (F. Iikawa).

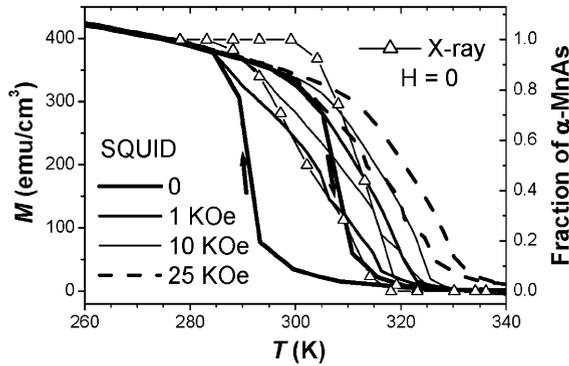


Fig. 1. Magnetization and fraction of α -MnAs as a function of the temperature for different fields.

information obtained by X-ray diffraction, expressed as the fraction of α -MnAs, is also shown in the figure. The α - and β -MnAs phases coexist over a wide temperature range as also observed in the magnetic properties and in previous works [3,4].

We define the characteristic temperature $T_M(T_s)$ of the magnetic (structural) phase transition as the temperature where the magnetization (fraction of α -MnAs) becomes half of that at $T = 280$ K. For all magnetic fields, T_M is higher for heating (T_M^h) than for cooling (T_M^c), resulting in a thermal hysteresis. T_s is also smaller for cooling (T_s^c) than for heating (T_s^h). This can be explained if we consider that the film at the interface is not free to expand or contract. As a result, when a certain region of the film changes its phase, this generates strain in neighboring regions. The MnAs phase transition temperature is strongly dependent on strain [5], decreasing with compressive and increasing with tensile strain. Therefore, when a particular domain changes from the β - to α - phase, during cooling, it expands by $\sim 1\%$, compressing its neighboring phase domains. As a consequence, the local T_s^c and T_M^c for the strained neighboring regions reduce, resulting in a smaller averaged T_s^c and T_M^c for the film as a whole. During heating, the strain has the opposite sign, thus resulting in an increase of the average value of T_s^h and T_M^h .

Fig. 2 shows T_M^h and T_M^c as a function of H . Also shown is the structural phase transition temperatures T_s^c and T_s^h for $H=0$, where these values are practically invariant for H up to 1 kOe. A break point is observed in the magnetic phase transition at $H \sim 1$ kOe. For high fields (> 1 kOe), the results are very similar to those reported for bulk MnAs [5,6], where both T_M^h and T_M^c increase linearly with $dT^{h,c}/dH \sim 4 \times 10^{-4}$ K/Oe. The enthalpy change Q obtained by the magnetic form of the Clausius–Clapeyron equation for first-order transitions, $dT/dH = \Delta MT_c/Q$, is 31 J/cm³, in good agreement with

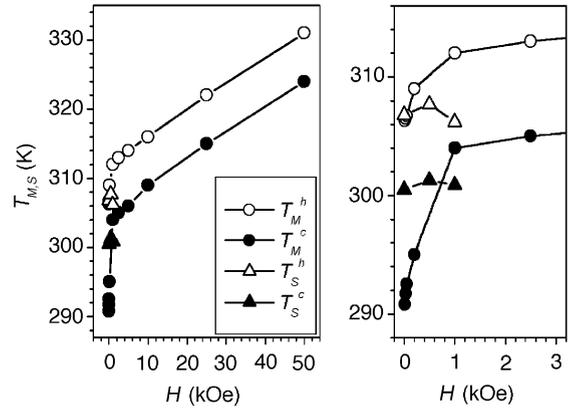


Fig. 2. Magnetic field-dependent phase transition temperatures. The right figure zooms low H region.

that reported, 35.3 J/cm³, in Ref [6]. At low fields ($H < 1$ kOe), T_M^h and T_M^c show a much stronger field dependence. Furthermore, T_s^h and T_s^c are much higher than the corresponding values obtained from measurements for $H = 0$.

The difference between the magnetic and the structural results can be explained by a reduction of the effective magnetization of the α -MnAs domains during the transition. Recently, it has been reported that this transition occurs through the formation of stripes of α -MnAs oriented along the c -axis and repeated periodically along the a -axis, favored by the presence of the strain [7]. Such structures have also been observed in the samples investigated here. At the beginning of the structural phase transition during a cooling cycle, the α -MnAs stripes are very narrow along the easy magnetization direction. Due to shape anisotropy this special geometry gives rise to a significant reduction of the net magnetization along the applied field axis, which turns out to become a hard magnetic axis of each stripe. In this model, we assume that the structural and magnetic phase transitions occur simultaneously in each domain. The fraction of α -MnAs domains which effectively contributes to the magnetization, however, is smaller than that probed by the structural measurements due to the geometric effects discussed above. As a consequence, T_M^c becomes lower than T_s^c . The application of an external magnetic field of the order of the anisotropy field of the α -MnAs stripes leads to magnetization properties closer to the value expected from the structural measurements, in agreement with our experimental results. Finally, this model also predicts a smaller temperature shift during heating, since in this case it is now the non-magnetic β -MnAs domains which are relatively small at the beginning of the transition, so that size effects should not be equally effective.

We acknowledge the financial support from FAPESP, CNPq and FINEP.

References

- [1] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol.* B17 (1999) 1716.
- [2] A. Trampert, F. Schippan, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2461.
- [3] V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 341.
- [4] F. Iikawa, P.V. Santos, M. Kästner, F. Schippan, L. Däweritz, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 205328.
- [5] A. Zieba, Y. Shapira, S. Foner, *Phys. Lett.* 91A (1982) 243.
- [6] V.A. Chernenko, L. Wee, P.G. McCormick, R. Street, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7833.
- [7] T. Plake, M. Ramsteiner, V.M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2523.

Effect of MnAs/GaAs(001) film accommodations on the phase-transition temperature

F. Iikawa,^{a)} M. J. S. P. Brasil, O. D. D. Couto, and C. Adriano

Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, Campinas-SP, C.P. 6165, 13083-970, Brazil

C. Giles

*Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, Campinas-SP, C.P. 6165, 13083-970, Brazil
and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP-6192, 13084-971 Campinas-SP, Brazil*

L. Däweritz

Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin, Germany

(Received 4 December 2003; accepted 9 July 2004)

The phase-transition temperature of MnAs epitaxial films grown by molecular-beam epitaxy on GaAs(001) with different crystalline accommodations was studied by specular and grazing incidence x-ray diffraction. The transition temperature of MnAs films with tilted hexagonal *c*-axis orientations with respect to the GaAs substrate is higher than the most investigated nontilted films and reaches a value above room temperature, which is more suitable for device applications. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1791739]

MnAs is a promising candidate for spin injection in GaAs-based structures.¹ MnAs bulk presents a first-order phase transition at 40 °C between a hexagonal-ferromagnetic and an orthorhombic-paramagnetic phase.² Previous works have observed that the magnetization value of MnAs films grown on GaAs is slightly smaller than that observed in bulk materials and it depends on both the film thickness and the film orientation relative to the GaAs substrate.³ Furthermore, the phase-transition temperature for films is typically lower⁴⁻⁶ than that observed in bulk, and it is very near the room temperature. This may be a major limitation for technological applications. The origin of those differences in the properties of MnAs films as compared to the bulk is attributed to the presence of a built-in strain due to the constraint induced by the substrate. A detailed explanation is, however, still unknown.

In this work we investigated MnAs films grown with different conditions, which resulted in distinct film accommodations relative to the GaAs(001). We observed that the phase-transition temperature is strongly dependent on the MnAs film orientation. The results are analyzed based on the presence of the built-in strain on the MnAs films, which acts differently for each film orientation.

The accommodation of the MnAs epitaxial films on GaAs(001) results in two main types of orientation named as types A and B, where the *a* axis of the hexagonal MnAs is aligned along the GaAs[110] or the GaAs[1 $\bar{1}$ 0], respectively.^{7,8} The dominant orientation of the MnAs film is mainly defined by the surface reconstruction and the termination of the GaAs(001) template.^{7,8} A very As rich $d(4 \times 4)$ template results in type-A orientation, and a $c(4 \times 4)$ template, covered by one monolayer of Mn, results in type-B orientation. Systematic studies where MnAs was grown on different GaAs(001) templates at varied beam equivalent pressure (BEP) ratios of As₄ and Mn revealed additional epitaxial orientations.⁹⁻¹¹ Figure 1 shows schematically the

MnAs crystal orientation studied in this work: A_{0,1} and B_{0,1}, where the index 0 and 1 corresponds to in-plane and slightly out-of-plane orientation of the MnAs *c* axis, respectively.¹² The dominant A₀ orientation for growth on a $d(4 \times 4)$ template at very As-rich conditions changes to the B₀ orientation, corresponding to 90° rotation of the *c* axis around GaAs[001], when the As coverage of the template is reduced.¹³ Further reduction of the As coverage leads to the B₁ orientation, with an additional tilt, around 30°, of the *c* axis.¹³ The A₁ orientation is a type A with a tilt of ~30° of the *c* axis, similar to B₁, but obtained when the MnAs film is grown under Mn-rich conditions.¹¹

We studied three samples of MnAs films grown by molecular-beam epitaxy (MBE) on GaAs(001) at different conditions. For growth details see Ref. 10. Sample S1 (130 nm thick) was grown under conditions optimized to yield type-A₀ orientation [$d(4 \times 4)$ template $T_S=230$ °C, BEP ratio 230, $R=20$ nm/h]. Sample S2 (180 nm thick) was grown under Mn-rich conditions, resulting preferentially in type-A₁ orientation [(2×4) template, $T_S=250$ °C, BEP ratio 10, $R=140$ nm/h]. Sample S3 (180 nm thick) was grown at similar conditions as sample S1, but less As rich [$c(4 \times 4)$ template, $T_S=230$ °C, BEP ratio=90, $R=20$ nm/h], resulting in a film with various orientations: the dominant A₀ orientation and three additional ones, B₀, B₁, and B*. The latter is a B-type orientation observed here for the first time with hexagon basal plane rotated by 30° around the *c* axis and tilted with respect to the GaAs surface by an angle that is still unknown.

The structural properties of our films were analyzed by x-ray diffraction in the specular and grazing incidence diffraction (GID) configurations at the XRD2 beam line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory. The sample temperature was varied from 0 to 60 °C. The experiments were performed during heating and cooling of the sample, since a thermal hysteresis has been observed in this system.⁵ The different film orientation types were determined in the specular geometry by varying the χ and ϕ angles of the diffractometer operating on the standard four-circle configuration. The sample was oriented in the diffractometer in the specular

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: iikawa@ifi.unicamp.br

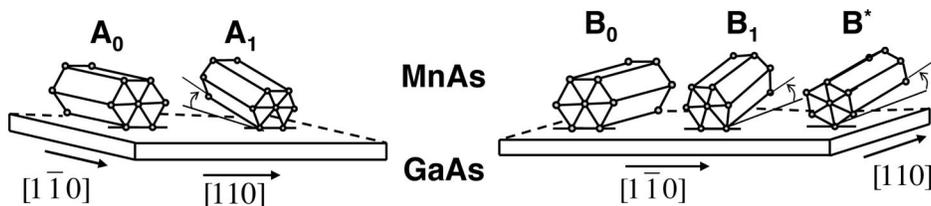


FIG. 1. Diagram of the various crystal orientations (types A and B) of the hexagonal α -MnAs phase on the GaAs(001). The c axis of the types $A_1, B_1,$ and B^* is tilted with respect to the substrate surface.

configuration with the GaAs[001] direction in the scattering plane (defining $\chi=0$) and with the GaAs[1 $\bar{1}$ 0] direction perpendicular to the scattering plane ($\phi=0$).

Figure 2 shows the x-ray diffraction results for sample S3. For a 7600 eV x-ray beam, the main crystal reflections for the α -MnAs phase are (1 $\bar{1}$ 00), (1 $\bar{1}$ 01), and (11 $\bar{2}$ 0) with 2θ diffraction angles of 29.3°, 33.7°, and 52.1°, respectively. The β -MnAs phase Bragg peaks are observed at slightly higher values of 2θ than the α -MnAs due to its smaller lattice parameters along the a axis. A specular $\theta-2\theta$ scan around the GaAs(002) Bragg peak provides a direct evidence of the presence of A_0 and B_1 orientations on sample S3, shown in Fig. 2(a). At this geometry the (1 $\bar{1}$ 00) peak results from the both A_0 and B_0 orientations, while the (1 $\bar{1}$ 01) reflection is an evidence of the presence of the B_1 orientation. Tilting the sample by $\chi\sim 30^\circ$ and $\phi=0$, we observe the (1 $\bar{1}$ 01) reflection [Fig. 2(b)], which is an evidence of the presence of B_0 orientation. A systematic search for the main reflections at different χ and ϕ values lead us to the conclusion that the type A_1 orientation was not present in the S3 sample. Furthermore, the observation of the (1 $\bar{1}$ 00) reflection in the GID configuration indicates the presence of a B^* orientation [see Fig. 2(c)]. Since the (11 $\bar{2}$ 0) reflection was not observed in the specular geometry (at $2\theta=52.1^\circ$), we also conclude that the angle between the c axis and the

GaAs(001) surface for the B^* orientation is not zero. Further measurements are necessary to determine this angle.

Based on the x-ray diffraction peak intensity of different orientations observed in the sample S3 ($A_0, B_0, B_1,$ and B^*) and their corresponding structure factors, type A_0 represents more than 98% of the total volume of the MnAs film. The x-ray diffraction measurements for samples S1 and S2 only show the diffraction patterns corresponding to type- A_0 and A_1 orientations, respectively.

X-ray experiments were also performed varying the sample temperature from 0 to 60 °C and recording $\theta-2\theta$ scans of the α - and β -MnAs phases under heating and cooling of the sample. From the integrated intensity of the diffraction peaks corresponding to the α and β phases, we determined the fraction F_α of the α phase relative to the β phase. Measurements were done for various reflections corresponding to the different orientation of the MnAs film, $A_0, A_1, B_1,$ and B^* , allowing us to selectively obtain the fraction F_α as a function of temperature for each orientation type, as shown in Fig. 3. All orientations show a coexistence of the α and β phases for a large range of temperatures and a thermal hysteresis. Those effects have been reported before and are explained based on the strain created during the first-order phase transition and the MnAs film constraint to the GaAs substrate.⁴⁻⁶ The notable result from Fig. 3 is that the phase transition for the $A_1, B_1,$ and B^* orientations occur at temperatures that are higher than those for the A_0 orientation.

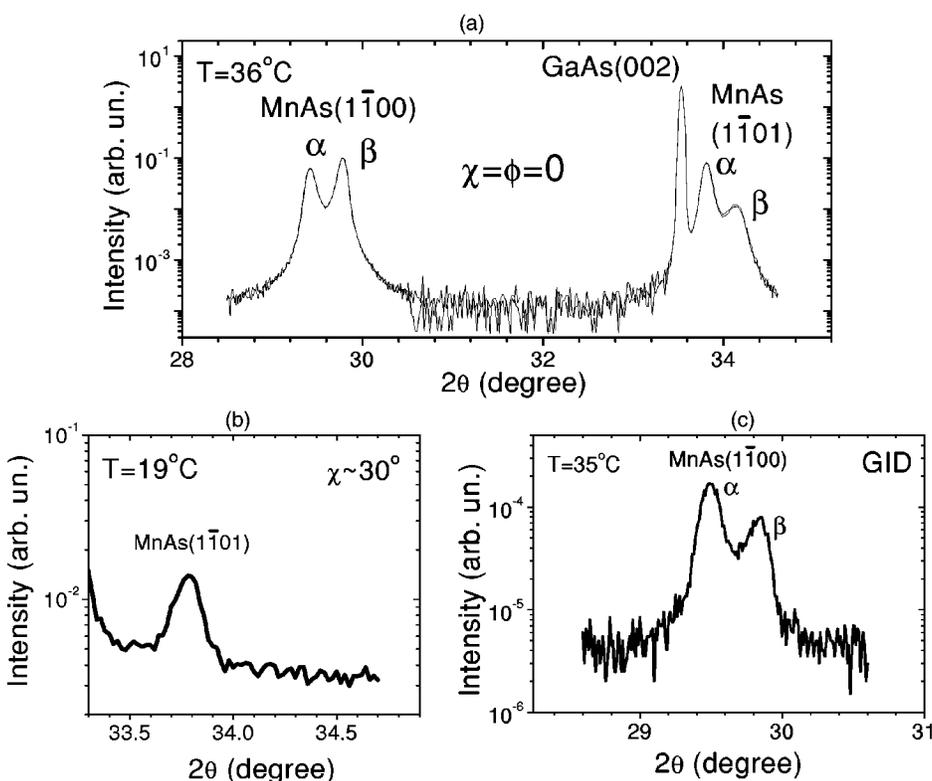


FIG. 2. X-ray diffraction patterns of the sample S3 showing the presence of different orientation types: (a) A_0 (dominant) and B_1 , (b) B_0 , and (c) B^* orientations. The reflections indicated for the MnAs film correspond to the α phase.

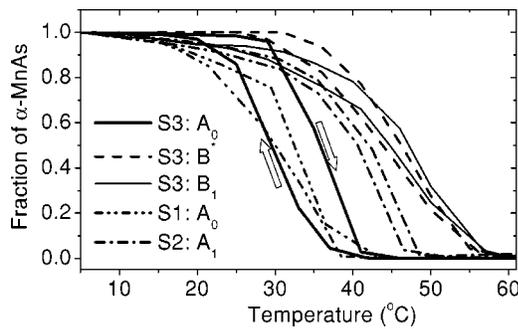


FIG. 3. Fraction of the α -MnAs phase as a function of temperature measured for different reflections corresponding to the types A_0 , A_1 , B_1 , and B^* orientations from samples S1, S2, and S3.

In recent measurements using a superconducting quantum interference device magnetometer (not shown) of MnAs films similar to the sample S3, a small magnetic out-of-plane component was detected, which is attributed to a small volume fraction with B_1 and B^* orientations with its temperature dependence compatible with that of Fig. 3.

In Table I we present the lattice parameters of the MnAs films obtained by x-ray diffraction measurements from the Bragg planes: $(1\bar{1}00)$, $(1\bar{1}01)$, and $(11\bar{2}0)$, for type A_0 , A_1 , B_1 , and B^* orientations at 20 °C. At this temperature the α phase dominates and the effects related to its coexistence with the β phase are negligible. We use the orthorhombic notation for the α phase lattice parameters (a_{ortho} , b_{ortho} , and c_{ortho}), which correspond to $(c, a, \text{and } a\sqrt{3})$ from the hexagonal notation, respectively. The orthorhombic notation is more appropriate due to a slight distortion of the hexagonal basal plane observed in our measurements. Similar to the temperature dependence results, we observe a remarkable difference between the lattice parameters for the A_0 orientation as compared to those from A_1 and B_1 . For the A_0 orientation, a_{ortho} is larger than the corresponding bulk MnAs value, whereas b_{ortho} and c_{ortho} are smaller than for the bulk. The MnAs unit cell of the A_0 orientation is thus stretched along the a_{ortho} axis. In contrast, a_{ortho} and c_{ortho} for A_1 and B_1 are very close to those of the bulk material. These results indicate that the effective residual strain for types A_1 and B_1 orientations is basically relieved.

It is well known that the phase-transition temperature in bulk MnAs shows a strong dependence on an external pressure.^{2,15} The transition temperature decreases when the volume of the MnAs cell is decreased by a hydrostatic pressure, which is explained based on the magnetostrictive

TABLE I. Lattice parameters in (\AA) and volume per cell (V) in (\AA^3) of the α -MnAs phase measured at 20 C ($c_{\text{ortho}} = \sqrt{3}b_{\text{ortho}}$ at the perfect hexagonal structure).

Type	b_{ortho}	a_{ortho}	c_{ortho}	$\sqrt{3}b_{\text{ortho}}$	$\frac{\sqrt{3}a_{\text{ortho}}}{c_{\text{ortho}}}$ $=c/a$	V
S1: A_0	3.706	5.779	6.427	6.419	1.557	137.66
S2: A_1	...	5.698	6.440	...	1.532	...
S3: A_0	3.708	5.793	6.431	6.422	1.560	138.15
S3: B_1	...	5.725	6.439	...	1.540	...
S3: B^*	6.429
Bulk (Ref. 14)	3.724	5.706	6.450	6.450	1.532	136.06

model.^{2,15} Our results can not be explained, however, by a simple effect of cell volume variation. For instance, type- A_0 orientation shows a larger volume per cell than that of the bulk material even though it presents a lower phase-transition temperature than bulk. This indicates that the anisotropic deformation of the unit cell plays an important role on the phase-transition process, in agreement with theoretical results.¹⁶ Those calculations showed a rapid decrease of the magnetic moment when the hexagon cell of α MnAs is distorted and the ratio c/a between the hexagonal lattice parameters becomes larger than the 1.54 (see Fig. 7 of Ref. 16). If the magnetic moment decreases, the α ferromagnetic phase should become less stable, which should result in a decrease of the phase-transition temperature. As presented in Table I, $c/a=1.56$ for the A_0 orientation. In contrast, the ratios obtained for A_1 and B_1 orientations, $c/a=1.53$ and 1.54, respectively, are close to the bulk value and significantly smaller than that obtained for the A_0 orientation. This result agrees with the higher transition temperatures observed for the tilted crystal orientations as compared to the A_0 orientation. Additional information (a_{ortho} and b_{ortho}) is still necessary to verify the validity of this prediction for type- B^* orientation. Even though this simple analysis gives some insight about the crystal distortion effect, we note that this theoretical result predicts a higher transition temperature for A_1 orientation than B_1 (since c/a ratio is smaller for A_1 than B_1), in contrast to the experimental result. This unpredicted result may be related to the different environment surrounding A_1 (single orientation on sample S2) and B_1 (minor orientation on sample S3) volumes.

We acknowledge P. V. Santos for helpful discussions and FAPESP and CNPq for financial support.

¹M. Ramsteiner, H. Y. Hao, A. Kawaharazuka, H. J. Zhu, M. Kästner, R. Hey, L. Däweritz, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, Phys. Rev. B **66**, 081304 (2002).

²N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1969).

³M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin, and G. M. Rothberg, J. Appl. Phys. **76**, 6278 (1994).

⁴V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **85**, 341 (2000).

⁵F. Iikawa, P. V. Santos, M. Kästner, F. Schippan, and L. Däweritz, Phys. Rev. B **65**, 205328 (2002).

⁶V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, Phys. Rev. B **66**, 045305 (2002).

⁷M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin, and G. M. Rothberg, Appl. Phys. Lett. **65**, 1964 (1994).

⁸M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, and G. M. Rothberg, J. Cryst. Growth **150**, 1132 (1995).

⁹F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, K. H. Ploog, B. Dennis, K. U. Neumann, and K. R. A. Ziebeck, J. Cryst. Growth **201/202**, 674 (1999).

¹⁰F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1716 (1999).

¹¹K.-J. Friedland, M. Kästner, and L. Däweritz, Phys. Rev. B **67**, 113301 (2003).

¹²L. Däweritz, M. Kästner, T. Hesjedal, T. Plake, B. Jenichen, and K. H. Ploog, J. Cryst. Growth **251**, 297 (2003).

¹³L. Däweritz, M. Ramsteiner, A. Trampert, M. Kästner, F. Schippan, H.-P. Schönherr, B. Jenichen, and K. H. Ploog, Phase Transitions **76**, 445 (2003).

¹⁴B. T. M. Willis and H. P. Rooksby, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **67**, 290 (1954).

¹⁵C. P. Bean and D. S. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104 (1962).

¹⁶S. Sanvito and N. A. Hill, Phys. Rev. B **62**, 15553 (2000).

Effect of a magnetic field on the magneto-structural phase transition of MnAs films on GaAs

F. Iikawa,^{1,*} M. Knobel,¹ P. V. Santos,² C. Adriano,¹ O. D. D. Couto,¹
M. J. S. P. Brasil,¹ C. Giles,^{1,3} R. Magalhães-Paniago,^{3,4} and L. Däweritz²

¹*Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Campinas-SP, C.P. 6165, 13083-970, Brazil*

²*Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin, Germany*

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas-SP, Brazil*

⁴*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, 30123-970, Brazil*

(Dated: May 25, 2004)

We present a systematic investigation of the effect of an external magnetic field on the first order structural (hexagonal/orthorhombic) and magnetic (ferromagnetic/paramagnetic) phase transition of MnAs films grown epitaxially on GaAs(001). The experimental results obtained using X-ray diffraction, magneto-optical Kerr effect, and SQUID magnetometry clearly show two magnetic field regimes where the temperature evolution of the magnetic and structural macroscopic properties of the films exhibit different behavior near the phase transition. The different evolution of the magnetic and structural properties fades away when an external magnetic fields larger than 1 kOe is applied along the easy magnetization axis. These results are attributed to two effects induced by the external magnetic field. The first one is the field-induced phase transition, similar to that reported in MnAs bulk. The second one, which dominates for fields below 1 kOe, is attributed to the effect of the geometry of the micro-structured domains formed during the phase transition on the macroscopic magnetic properties of the film. As a result, the changes in the magnetic properties detected by macroscopic measurements take place at temperatures lower than those observed by structural measurements, even though structural and magnetic phase transition must occurs simultaneously.

PACS numbers: 75.60.-d, 75.70.Ak

I. INTRODUCTION

MnAs is a promising candidate for integration of magnetic and semiconductor structures, a subject of considerable fundamental and technological interest.^{1,2} Research on this material has won a great impulse with the growth of high quality MnAs films by molecular beam epitaxy (MBE).³⁻¹⁰ Like bulk MnAs, epitaxial films present a first order magnetic and structural phase transition between a ferromagnetic-hexagonal (α) and a paramagnetic-orthorhombic (β) phases around room temperature.^{5,11-16} The constrain on the MnAs lattice constant imposed by the substrate leads, however, to a coexistence of the α - and β -phases over a wide range of temperatures.¹⁷ During the coexistence of the two phases, periodically alternating stripe-like regions of the α and β phases form in the film.¹⁷⁻¹⁹ A recent microscopic analysis using magnetic force microscopy (MFM)^{20,21} and X-ray magnetic circular dichroism photoemission electron microscopy (XMCDPEEM)²² techniques showed that the α -phase consists of micro-sized ferromagnetic domains. However, the behavior of these magnetic domains under an external magnetic field have not been systematically investigated yet.

In this paper, we present a detailed investigation of the effects of an external magnetic field on the structural and magnetic properties of epitaxial MnAs films during its first order phase transition. The structural properties were investigated using X-ray diffraction, while the magnetic properties were probed using SQUID magnetometry and Magneto-Optical Kerr Effect (MOKE). We ob-

served two distinct magnetic field regimes. At low fields (50 Oe < H < 1 kOe), the macroscopic magnetic and structural properties exhibit different temperature evolution during the phase transition. We observed that the transition temperatures obtained by magnetic measurements are significantly smaller than the structural ones under this low magnetic field regime, even though a 50 Oe magnetic field is sufficient to completely align the MnAs film at 250 K (a temperature where the film is fully on the α ferromagnetic phase). This difference vanishes in the presence of magnetic fields larger than ~ 1 kOe, when both the magneto and the structural results are similar to the results observed in the bulk material, that has been attributed to a field-induced phase transition effect. We interpret this macroscopic behavior as an effect of the the microscopic properties of the film during the coexistence of the two phases. This behavior may have negative implication for spin injection devices using MnAs films, since a relatively high magnetic field (> 1 kOe) is required to align the micro-structured magnetic domains near room temperature. On the other hand, information on the field evolution of the phase transition temperature is fundamental for technological applications of MnAs films, such as field activated sensors and transducers.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

We investigated two MnAs films grown epitaxially on GaAs(001) at 250°C by MBE with thicknesses of 180 nm (sample A) and 130 nm (sample B). The

growth conditions were chosen to yield films with the A-orientation,^{18,22} where the MnAs(1100) plane is parallel to the GaAs(001) surface while the c -axis is parallel to the GaAs[110] direction. The films have an easy-axis of magnetization along the MnAs [1120] direction. Additional details about the growth and characterization of the samples are reported in Refs. 4 and 23. The sample magnetization was measured using a Quantum Design MPMS XL7 SQUID and MOKE magnetometers. The structural properties were probed using X-ray diffraction experiments performed at the XRD2 beam line of the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The MOKE setup was mounted at the X-ray diffraction system allowing for the simultaneous measurements of the magnetic and structural properties. We have measured the longitudinal component of the MOKE signal, using a diode laser beam as the light source. The setup includes a magnetic coil providing magnetic fields H up to 3 kOe. The area of the sample surface reached by the X-ray and the laser beam are similar. The samples were mounted on a Peltier device used to control its temperature, which was measured using a calibrated thermocouple sensor.

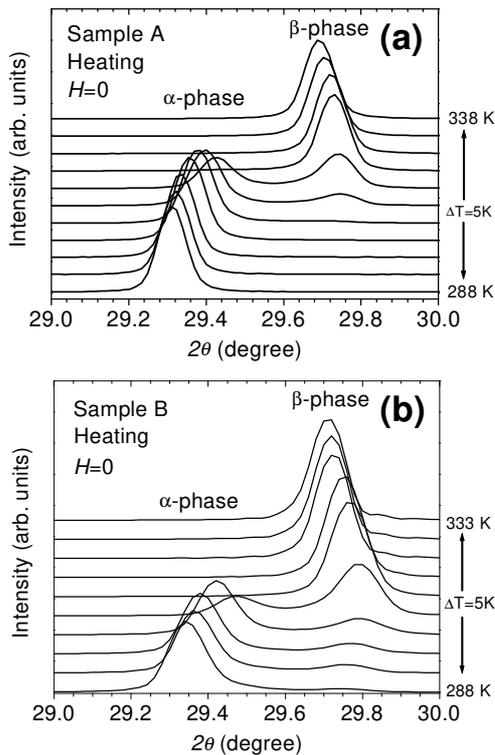


FIG. 1: Temperature dependence of the X-ray diffraction patterns of MnAs films at $H=0$ for (a) samples A (180 nm) and (b) sample B (130 nm).

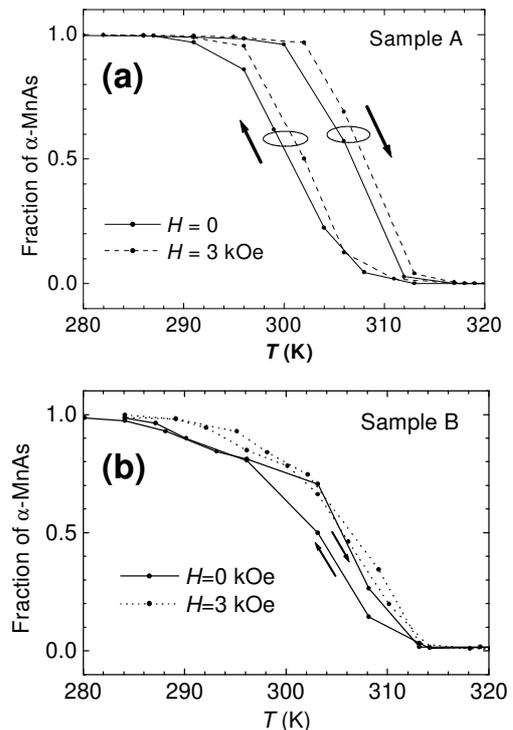


FIG. 2: Volume fraction of the α -phase F_α versus temperature for (A) samples A and (b) sample B measured using X-ray diffraction for $H = 0$ (solid lines) and $H = 3$ kOe (dotted lines). The arrows indicate the direction of the thermal cycle.

III. RESULTS

Figure 1 shows the temperature dependence of the X-ray diffraction spectra for sample B corresponding to a heating cycle from 288 to ~ 340 K. The peak at $2\theta \sim 29.3^\circ$ corresponds to the (1100) Bragg reflection of the hexagonal α -phase and that at $2\theta \sim 29.7^\circ$, to the (002) reflection of the orthorhombic β -phase. The relative volume fraction of each phase was obtained from the integrated X-ray diffraction intensities. Figure 2 shows the fraction of the α -phase, F_α , obtained for samples A and B during heating from 280 K to 340 K and subsequent cooling to 280 K. The α and β phases coexist in a relatively large temperature range (~ 15 K). We also observe a thermal hysteresis, *i.e.*, the volume fraction of each phase at a given temperature depends on whether the sample is under cooling or heating. Thermal hysteresis has been previously reported^{7,17,19} for MnAs films and it is attributed to the strain constraints imposed by the GaAs substrate on the film, but a detailed explanation of this effect has not been reported so far. Thermal hysteresis is usually a sample dependent effect. In our case, the thermal hysteresis is markedly more pronounced for the thicker sample (sample A). Figure 2 also shows F_α obtained when a constant magnetic field is applied along the

easy axis of the film. Increasing H leads to a small shift of the thermal hysteresis curves towards higher temperatures. A similar effect has been reported for bulk MnAs^{13,16,24,25} and has been attributed to a field-induced phase transition effect.

The results obtained on the magnetic properties of our films are presented in Figs. 3 and 4. Magnetic hysteresis loops at various temperatures around the phase transition are presented in Fig. 3. The MOKE signal shown in inset of Fig. 4b is also proportional to the net magnetization, which shows hysteresis loops very similar to those obtained using the SQUID magnetometer. At low temperatures, where only the α -phase is present, an almost square magnetic hysteresis loop is observed for both samples with a coercive field of ~ 130 Oe. As the temperature increases, the hysteresis loop becomes less abrupt, the magnetic field required for saturation increases (up to 1 kOe at $T=290$ K) and the saturation magnetization (M_{sat}) decreases. The reduction of M_{sat} reflects the decrease of the relative volume of the film on the ferromagnetic α -phase at higher temperatures. M_{sat} could therefore be used as a magnetic probe of the α -phase fraction, as the X-ray results have been used as a structural probe. We note, however, that the magnetization value, contrary to the X-ray case, also includes a weak intrinsic temperature dependence due to thermal fluctuation effects. Furthermore, using M_{sat} as a magnetic probe of the α -phase fraction mixes up two distinct effects: the temperature dependence of F_α and the field-induced phase transition effect, since a variable magnetic field is required to attain saturation as the film temperature is varied.

We now analyze in details the effect of an external magnetic field on the temperature evolution of the magnetic properties of the MnAs films around its phase transition. Figure 4 shows the temperature dependence of the magnetization M measured with a magnetic field H between 50 Oe and 50 kOe applied along the easy magnetization axis. The measurements were performed starting at a high temperature (~ 340 K), where the MnAs film is completely in the β -phase, and cooling it down to ~ 250 K, where a pure α -phase is achieved. Subsequently, the sample was heated up again up to ~ 340 K and a new cycle was started. The curves were corrected to eliminate the background level due to the diamagnetic shift of the GaAs substrate and the sample holder.

We first analyze the low field regime (< 1 kOe) presented on the upper panels of Fig. 4. We remark that all curves attain the same saturation value around 280 K, where the film is completely in the α -phase. Therefore a magnetic field as small as 50 Oe is sufficient to saturate the magnetization at a low temperature condition. This field is smaller than the coercive field of 130 Oe. We also observe that the magnetization slightly increases as the temperature is further reduced below 280 K, which is accounted for by the reduced role of thermal fluctuations. The M vs. T curves also present thermal hysteresis, which is broader for sample A as compared to sample B, in agreement with X-ray results. However, in

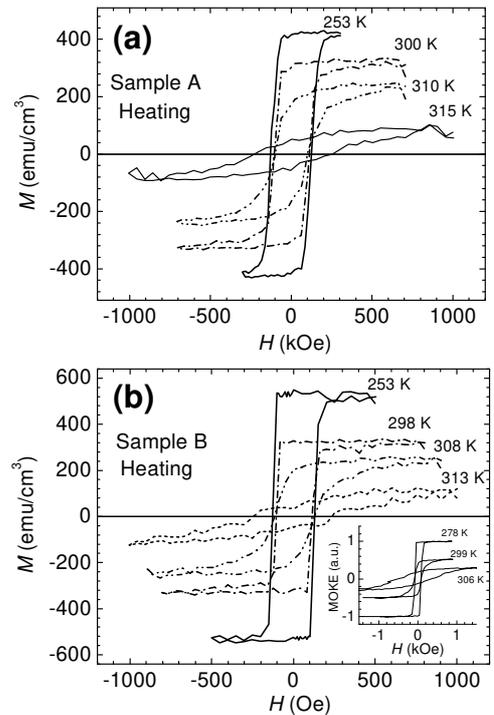


FIG. 3: Hysteresis loops of the magnetization M of (a) samples A and (b) sample B measured using a SQUID magnetometer and a MOKE system (inset in (b)) for several temperatures.

this case, the hysteresis strongly depends on the external magnetic field in contrast to X-ray results. The thermal hysteresis loop is notably large for the lowest magnetic field value ($H = 50$ Oe) and it significantly narrows down for increasing magnetic fields, virtually disappearing at $H = 1$ kOe for sample B. The results obtained in the high field regime (> 1 kOe) (lower panels of Fig. 4) show a very different behavior. In this case, the M vs. T curves shift as a whole towards higher temperatures without changing its shape as the magnetic field increases. This is the typical behavior observed for bulk MnAs, usually attributed to a field-induced increase of the phase transition temperature.

In Fig. 4b and d, we also compare the curves of M obtained at different magnetic fields with the saturation magnetization obtained by SQUID and MOKE (sample B only). The values of M_{sat} corresponding to MOKE measurements were normalized using those obtained by SQUID at 270 K. The profiles of M_{sat} obtained from SQUID and MOKE are very similar, which indicates that the MnAs film of sample B is quite homogeneous, considering that MOKE only probes the limited volume defined by the diameter of the laser beam spot and the light penetration, while SQUID analyzes the total sample volume. The M_{sat} curves approximately follow the M curves obtained for $H = 1$ kOe, in accordance with the fact that this is essentially the minimum value of magnetic field

required to saturate the magnetization over the whole phase transition range.

IV. DISCUSSION

In order to compare the effect of an external magnetic field on the magnetic and structural properties of our films, we introduce characteristic temperatures T_M and T_S defined as the temperatures where the magnetization M and the volume fraction F_α , respectively, become half of those measured at $T=280$ K. Due to the thermal hysteresis loop, we also introduce the superscripts h and c in order to distinguish the temperatures determined during heating and cooling cycles, respectively. We emphasize that T_M and T_S are not the Curie temperature of the film. The coexistence of two phases over a large temperature makes it difficult to define a single Curie temperature for the film. T_M and T_S indicate the temperature range where the transition occurs. We remark, however, that they also depend on the shape of the thermal hysteresis loop, which in turn depends on other factors such as thermal fluctuations in the case of the magnetization.

T_M and T_S for samples A and B are presented in Fig. 5 as a function of the magnetic field up to 50 kOe. The plots on the left-hand side display the whole field range and those on the right-hand side show a magnification of the low field region. T_M shows a clear break point at $H \sim 1$ kOe for both samples. In the high magnetic field regime ($H > 1$ kOe), both T_M^h and T_M^c increase linearly with H with $dT_M^{h,c}/dH \sim 4 \times 10^{-4}$ K/Oe for sample A and $\sim 3.5 \times 10^{-4}$ K/Oe for sample B. These values are in agreement with those reported for bulk MnAs (dT/dH ranges from 4 to 8×10^{-4} K/Oe),^{13,16,24,25} in an effect attributed to a field-induced phase transition. We can also

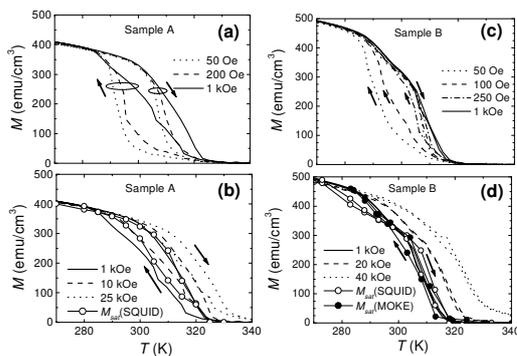


FIG. 4: Temperature dependence of magnetization of (a)-(b) samples A and (c)-(d) sample B for several values of H . The upper panels (a and c) show the low field regime (H up to 1 kOe) and the lower panels the high field regime ($H > 1$ kOe). The saturation magnetization measured by SQUID (M_{sat}) and by MOKE (only for sample B) are also shown in the lower panels. The arrows indicate the direction of the thermal cycles.

estimate the enthalpy change Q of the phase transition using the magnetic form of the Clausius-Clapeyron equation for first-order transitions, $\frac{dT}{dH} = \frac{\Delta M T}{Q}$. We obtain $Q = 31$ and 47 J/cm³ for sample A and B, respectively, which are comparable to that reported for bulk MnAs (35.3 J/cm³ in Ref. 16).

At low fields ($H < 1$ kOe), the characteristic temperatures T_M show a much stronger field dependence (Fig. 5c and d) which is not followed by the structural properties represented by T_S . In fact, T_S^h and T_S^c show a weak dependence with the magnetic field on the full magnetic field range from 0 to 3 kOe, which is very similar to the magnetic field dependence presented by T_M^h and T_M^c in the high field regime (> 1 kOe). The difference between the temperatures T_M^h (T_M^c) and T_S^h (T_S^c) for $H > 1$ kOe (Fig. 5c and d) is attributed to the dependence of those parameters on the thermal hysteresis shape as discussed above. We also remark that the differences in the temperature evolution of the magnetic and structural properties are markedly stronger during cooling than heating. This is a reflection of the previous observation that the width of the thermal hysteresis loop presented by the magnetization significantly narrows down with the application of a low magnetic field.

Figure 6 shows an alternative way to display the dependence of the magnetic and structural properties on

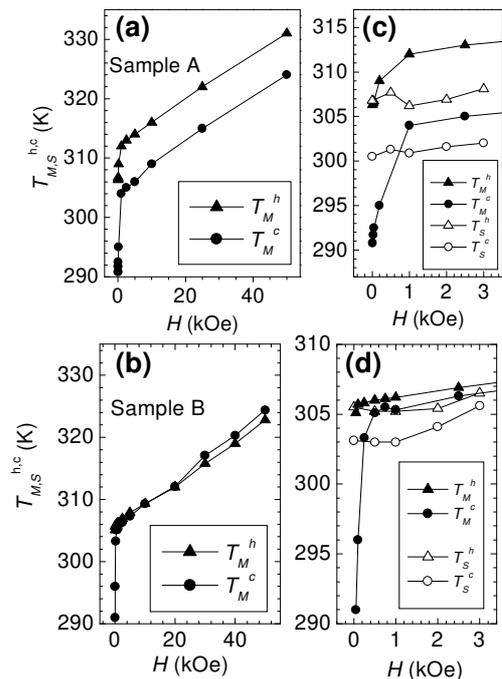


FIG. 5: Characteristic temperatures T_M^c (close circles) and T_M^h (close triangles), as defined in the text, as a function of the magnetic field for (a) sample A and (b) sample B. The right-hand panels (c and d) shows a magnification of the low field region of the left-hand panels together with plots of T_S^c (open circles) and T_S^h (open triangles) versus magnetic field.

temperature and magnetic field presented in Fig. 4 for H below 1 kOe. Here, we have plotted the net magnetization of sample B obtained at a given temperature during various distinct cooling cycles under constant magnetic fields. Sample A shows equivalent results not presented here. Assuming that in the low field regime ($H < 1$ kOe) the α -phase volume is not significantly affected by the magnetic field through the field-induced phase transition effect (which is a reasonable approximation considering the structural results presented on Fig. 2), the curves in Fig. 6 approximately represent the fraction of the ferromagnetic domains that are aligned along the $[11\bar{2}0]$ easy-axis at a given temperature transition as a function of the external magnetic field applied during the cooling cycle. This result is similar but not exactly equivalent to performing a complete magnetization loop starting from a fully demagnetized state at a given temperature, since in this case all the thermal history of the sample phase transition under a given magnetic field would be lost. As expected, given that the results presented in Fig. 6 were obtained from cooling cycles and therefore beginning at a fully β paramagnetic-phase condition, all curves tend to a null net magnetization at the limit of zero magnetic field. We observe, however, that while at 290 K a small magnetic field (~ 100 Oe) is sufficient to fully align the ferromagnetic domains of the α -phase volume attaining saturation, the magnetic field required to attain saturation increases significantly with increasing temperature.

In order to analyze our results we have to consider the microstructure of the films during their first order phase transition. We first remind that during the coexistence of the α and β phases, the films present stripe-like structures elongated along the MnAs $[0001]$ axis and highly periodic along the MnAs $[11\bar{2}0]$ direction.^{18,19,22} This geometric configuration becomes energetically favored by the uniaxial strain created along the $[11\bar{2}0]$ direction¹⁷ during the hexagonal/orthorhombic phase transition. It

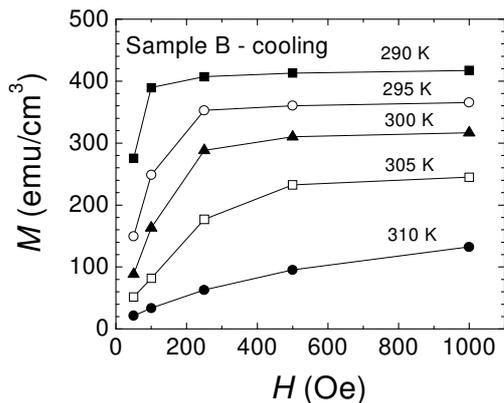


FIG. 6: The magnetization M versus magnetic field of the sample B extracted from the experimental data in Fig. 4c for the cooling cycle. For each temperature, we plotted the evolution of the net magnetization of the film with magnetic field.

has been observed that the period of the stripe arrangement only depends on the film thickness, varying from ~ 750 nm in 130 nm thick films to ~ 1000 nm in 180 nm films.^{17,18} Whereas the period remains basically constant, the thickness of the α and β phase stripes varies with temperature in conformity with the change of the volume fractions of the two phases. Moreover, recent magnetic microscopy investigations using MFM^{20,21} and XMCDPEEM²² have shown that the α -phase stripes consist of complex micro-structured ferromagnetic domains that show a remarkable evolution of their shape and alignment with temperature during the phase transition.

Therefore, at low temperatures such as $T = 290$ K, close to the low temperature limit of the phase transition range, the thickness of the α -phase stripes must be close to the period of the stripe structures (~ 750 - 1000 nm). In this case, we observed that a relatively small field ($H_{sat} \sim 100$ Oe) is able to align all ferromagnetic domains along the $[11\bar{2}0]$ direction (*i.e.*, perpendicular to the stripes). At higher temperatures, however, the α -phase stripes must become relatively thin along the easy-axis direction as compared to the period thickness. As a consequence, the demagnetization field along the $[11\bar{2}0]$ axis should increase and higher magnetic fields must be required to align the ferromagnetic domains, as observed. The geometry of the stripes and its variation with temperature play, therefore, an important role on the net magnetization of the film during the coexistence of phases. It leads to a reduction of T_M as compared to T_S , when cooling is performed under low magnetic fields (< 1 kOe), as shown in Fig. 5c and d. Magnetic fields greater than 1 kOe completely saturate the magnetization and the shift of T_M becomes dominated by the field-induced phase transition effect. The low field regime is obviously not symmetric for cooling and heating processes. At the beginning of a heating cycle the film is on a fully α ferromagnetic phase and even the smallest magnetic field used ($H \sim 50$ Oe) is sufficient to fully align the magnetic domains along the $[11\bar{2}0]$ axis attaining saturation. As the temperature increases, the ferromagnetic volume is restricted to narrow stripes and the associated demagnetizing field must increase, but in this case the ferromagnetic stripes are previously aligned along the $[11\bar{2}0]$ easy-axis, resulting in a weaker magnetic field effect on heating cycles.

V. CONCLUSIONS

We have thoroughly investigated the effects of an external magnetic field on the first order magneto-structural phase transition of MnAs/GaAs films. We have shown that an external magnetic field affects the temperature evolution of the magnetic macroscopic properties in two distinct ways. Under a high magnetic field regime ($H > 1$ kOe), the behavior is dominated by the field-induced phase transition effect: the phase transition observed by magnetic measurements slightly shifts to higher

temperatures following a magnetic field dependence similar to that observed on the bulk material, which is also in agreement with the structural results. Under a low magnetic field regime ($H < 1$ kOe), the characteristic phase transition temperatures obtained by magnetic measurements show a much stronger field dependence, specially those corresponding to the cooling cycles, while the structural results do not present an equivalent effect. The effect is attributed to the demagnetization field associated with the ferromagnetic micro-domains formed on the α -phase stripes created during the phase transition. The demagnetization field effectively increases the local magnetic field required to align the micro-domains and it increases as the α stripes narrows down along the phase transition process. This effect has important implications

for the design of spintronic devices based on MnAS films operating at room temperatures, since it results in a significant increase of the effective magnetic field required to align the micro-ferromagnetic domains depending on the sample history.

Acknowledgments

We thank H. Westfahl Jr. and T. Hesjedal for useful discussions as well as F. Schippan and M. Kästner for the sample growth at the Paul Drude Institute, Berlin. We also acknowledge the financial support from FAPESP, CNPq and FINEP.

* iikawa@ifi.unicamp.br

- ¹ M. Tanaka, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 327 (2002).
- ² M. Ramsteiner, H. Y. Hao, A. Kawaharazuka, H. J. Zhu, M. Kästner, R. Hey, L. Däweritz, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 081304 (2002).
- ³ M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin, and G. M. Rothberg, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1964 (1994).
- ⁴ F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol.* **B17**, 1716 (1999).
- ⁵ V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 341 (2000).
- ⁶ F. Schippan, G. Behme, L. Däweritz, K. H. Ploog, B. Dennis, K. U. Neumann, and K. R. A. Ziebeck, *J. Appl. Phys.* **88**, 2766 (2000).
- ⁷ F. Iikawa, P. V. Santos, M. Kästner, F. Schippan, and L. Däweritz, *Phys. Rev. B* **65**, 205328 (2002).
- ⁸ A. K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 87203 (2003).
- ⁹ C. Pampuch, A. K. Das, A. Ney, L. Däweritz, R. Koch, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 147203 (2003).
- ¹⁰ S. H. Chun, S. J. Potashnik, K. C. Ku, J. J. Beny, P. Schiffer, and N. Samarth, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2530 (2001).
- ¹¹ B. T. M. Willis and H. P. Rooksby, *Proc. Phys. Soc. London* **B67**, 290 (1954).
- ¹² N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).
- ¹³ A. Zieba, Y. Shapira, and S. Foner, *Phys. Lett.* **91A**, 243 (1982).
- ¹⁴ A. Zieba, R. Zach, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 79 (1987).
- ¹⁵ O. Beckmann and L. Lundgren, in *Handbook of Magnetic Materials V. 6*, edited by K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- ¹⁶ V. A. Chernenko, L. Wee, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Appl. Phys.* **85**, 7833 (1999).
- ¹⁷ V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 45305 (2002).
- ¹⁸ M. Kästner, C. Herman, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92**, 5711 (2002).
- ¹⁹ T. Plake, M. Ramsteiner, V. M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2523 (2002).
- ²⁰ T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kästner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2308 (2003).
- ²¹ J. Mohanty, T. Hesjedal, T. Plake, M. Kästner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. and Process.* **77**, 739 (2003).
- ²² E. Bauer, S. Cherifi, S. Heun, A. Locatelli, L. Däweritz, and M. Kästner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2539 (2002).
- ²³ A. Trampert, F. Schippan, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2461 (2001).
- ²⁴ R. W. de Blois and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **130**, 1347 (1963).
- ²⁵ C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).