

Beatriz Bronislava Lipinski

**Comportamento magnético de sistemas híbridos granulares e
Modelagem da superfície de epicamadas MnAs/GaAs(111)B**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia do Setor de Tecnologia da UFPR e Doutor da Université Pierre et Marie Curie.

Orientadores:

Brasil: Prof. Dr. Dante Homero Mosca (UFPR)

França: Dr. Victor Hugo Etgens (UPMC)

Curitiba, Pr

2007

**Comportement magnétique des systèmes hybrides granulaires et
modélisation de la surface des couches minces de MnAs épitaxiés
sur GaAs(111)B**

THÈSE

Présentée pour l'obtention du

Doctorat de L'Université Pierre et Marie Curie - PARIS VI

(Spécialité : Science des Matériaux)

et du

Doctorat de l'Université Fédérale du Paraná

par

Beatriz Bronislava LIPINSKI

Directeurs de thèse:

Dante Homero MOSCA / Victor Hugo ETGENS

Soutenue le 19 mars 2007, devant le Jury:

Rapporteurs	Mlle. Lucimara Stoltz ROMAN M. José Carlos EGUES de Menezes
Examineurs	M. Massimiliano MARANGOLO M. Wido Herwig SCHREINER M. Dante Homero MOSCA M. Victor Hugo ETGENS

Esta tese foi escrita em \LaTeX , com o auxílio dos aplicativos computacionais MikTeX (<http://www.miktex.org/>) de fonte aberta e o proprietário WinEdt (<http://www.winedt.com/>). Todos os dados experimentais e teóricos são apresentados com o auxílio de aplicativo computacional proprietário Microcal - Origin (<http://www.microcal.com>) e as figuras esquemáticas com o auxílio de aplicativo computacional de fonte aberta Xfig (<http://www.xfig.org/>). As simulações numéricas no Capítulo 3 foram realizadas a partir de rotinas numéricas elaboradas em *C* pelo autor, com o auxílio do compilador gratuito de *C/C++* da Inprise - Borland Community (<http://www.codegear.com/downloads>), enquanto que os cálculos *ab initio* do Capítulo 6 foram realizados com o auxílio do código numérico gratuito Plane-Wave self consist field (<http://www.pwscf.org/>). O tratamento de imagens, quando necessário, foi realizado com o auxílio de aplicativo computacional proprietário Adobe - Photoshop (<http://www.adobe.com/br/products/photoshop/>) e as estruturas cristalinas construídas com o auxílio de aplicativo computacional proprietário CrystalMaker (<http://www.crystallmaker.com>), versão demonstração.

*À minha família,
especialmente aos meus pais Antônia e Hernani*

Agradecimentos

A principal entre as lições que aprendemos durante um trabalho de titulação, é que é impossível fazer uma tese de doutorado sozinho.

Além das indiscutíveis atenção e dedicação dos meus orientadores *Professor Dr. Dante Homero Mosca* e *Dr. Victor Hugo Etagens*, a quem agradeço imensamente pela amizade e pela confiança em mim depositada, muitas outras pessoas entre amigos-professores-pesquisadores foram mobilizadas para tornar esta tese uma realidade. Tentarei aqui, registrar os meus sinceros agradecimentos da forma mais justa que for possível.

Ao *Professor Dr. Ney Mattoso*, pelas medidas de TEM e SAED, mas principalmente pela sincera amizade. Aos *Professor Dr. Wido Herwig Schreiner* e *Professor Dr. Edilson Silveira*, pela colaboração com meu trabalho através de medidas experimentais de XPS e Raman e pelas discussões esclarecedoras, muitas vezes essenciais na interpretação dos resultados apresentados aqui. Ao *Professor Dr. Irineu Mazzaro*, pela disponibilidade de equipamento para XRD e pelas discussões que muito contribuíram com o trabalho. Ao *Professor Dr. Fernando Wypych*, coordenador do PIPE, pela confiança e pelo o apoio administrativo.

Aos *Professor Dr. Adilson J. A. de Oliveira* e *Dr. José Varalda*, pela colaboração nas medidas de magnetização e discussões que muito enriqueceram as interpretações apresentadas neste trabalho. Ao *Professor Dr. Marcos Vasconcellos*, pela medidas de catodoluminescência.

Ao *Dr. Massimiliano Marangolo*, pela dedicação ao trabalho realizado em Paris e ao *Dr. Mahmud Eddrief*, pela colaboração sempre muito construtiva e instrutiva. Agradeço a ambos pela receptivi-

dade junto ao *Group des Couches Minces et Nanostructures Hybrides de Paris*. Ao Dr. *Michele Lazzeri*, pelo apoio técnico nos trabalhos realizados em Paris. Aos Dra. *Dominique Demaille*, Dr. *Fausto Sirotti*, Dr. *A. Coati* e Dr. *Y. Garreau*, pela colaboração através de medidas de HRTEM, XPS e GIXD. Ao Dr. *Bernard Capelle*, diretor do *Laboratoire de Mineralogie et Crystallographie de Paris*, pelo apoio administrativo.

Finalmente mas tão importante quanto, aos amigos Tec. *Edison Roberto Lipinski*, Lic. *Vilmar Fernandes*, Dr *Adriano Rodrigues de Moraes*, M. *João Jorge Klein*, M. *Alex Boiarski Cezar*, Lic. *Paulo Bernardo Gaiotto*, M. *Juliana Zarpellon*, M. *Hugo Feitosa Jurca*, Bac. *Itamar Tomio* e M. *José Luiz Guimarães*, pela parceria em laboratório, essencial para o cumprimento das minhas tarefas. Aos amigos Professora Dra. *Giselle Munhoz Alves*, Dra. *Sandra Rauzis*, M. *Marcus Navarro*, Dra. *Angela Maria dos Santos* e Professor Dr. *José Renato Ramos Barbosa*, pela amizade sincera e presencial e pelo incentivo e orientação nos momentos de dúvida. Aos Professores-Amigos Dra. *Neide Kuromoto*, Dr. *Wilson Soares*, Dr. *Cyro Ketzer Saul*, Dr. *Paulo Noronha Lisboa Filho*, pela amizade e confiança.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante todo o período de curso e principalmente, pelo financiamento da bolsa sanduíche em Paris.

Resumo

Neste trabalho são apresentados estudos experimentais e teóricos sobre sistemas híbridos magnéticos combinando materiais ferromagnéticos de caráter metálico com materiais semicondutores de grande interesse para a área de spintrônica. Os estudos sobre os sistemas híbridos magnéticos foram desenvolvidos no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LaNSen - <http://www.lansen.ufpr.br>), pelo Grupo de Nanoestruturas e Filmes Finos da Universidade Federal do Paraná (UFPR - <http://www.ufpr.br>) em parceria com o Groupe des Couches Minces et Nanostructures Hybrides do Institut des NanoScience de Paris (INSP - <http://www.insp.jussieu.fr/>) da Université Pierre et Marie Curie (UPMC - <http://www.upmc.fr/FR/info/00>), Université Paris 6. Essa cooperação científica franco-brasileira teve o apoio do Programa CAPES-COFECUB (n° 356/01) no período de Jan/2001 à Dez/2004 e possibilitou um estágio de doutorado na França, durante o período de maio/2004 à abril/2005, no qual foi possível a realização do trabalho de pesquisa de parte desta tese de doutorado.

No Capítulo 1 deste trabalho é feita uma breve introdução sobre a spintrônica, descrevendo os objetivos do estudo dos sistemas híbridos, especificamente reportados neste trabalho, no contexto atual da pesquisa científica e tecnológica.

A seguir o trabalho é dividido em duas partes:

I. Comportamento magnético de sistemas híbridos granulares

Na primeira parte deste trabalho, é descrita a elaboração de sistemas granulares Fe:ZnO via eletroquímica. Amostras foram eletrodepositadas sobre substratos de Si(001) do tipo *n*, à partir de soluções aquosas diluídas em concentrações da ordem de $\mu\text{mol}/L$ de sulfato de zinco e sulfato ferroso. Análises de difração de Raios-X, espectroscopia de fotoelétrons, microscopia eletrônica de transmissão e magnetometria SQUID são apresentadas e discutidas. No Capítulo 2 é descrito o

método de preparação das amostras e as análises demonstrando a viabilidade da obtenção de filmes granulares consistidos de nanopartículas de Fe metálico, fisicamente separadas umas das outras, imersas em uma matriz policristalina de ZnO. A resposta magnética em função do campo magnético aplicado e da temperatura foi interpretada através de ajustes utilizando a lei de *Langevin*, confirmando um comportamento superparamagnético associado a um conjunto de nanopartículas magnéticas com diâmetro médio entre 3 e 8 nm, não havendo evidência de acoplamento magnético inter-partícula. A magnetização em função do campo magnético e da temperatura foi simulada levando em conta a distribuição de tamanhos de partículas previamente determinada a partir da análise de imagens obtidas por microscopia de eletrônica de transmissão. No Capítulo 3 é apresentada uma aproximação fenomenológica utilizada na obtenção das simulações de curvas de magnetização “não-histeréticas” em função do campo magnético aplicado e da temperatura para o sistema Fe:ZnO e três sistemas granulares Fe:ZnSe, preparados por epitaxia de feixe molecular e por eletrodeposição. Esses sistemas foram intensamente examinados por várias técnicas experimentais, permitindo uma minuciosa avaliação dos parâmetros físicos associados com a resposta superparamagnética. As simulações foram obtidas por rotinas computacionais a partir da superposição de funções de *Langevin*, levando em conta cada população de partículas da distribuição de tamanhos, determinadas por microscopia eletrônica de transmissão e por microscopia de varredura por tunelamento. São consideradas populações de partículas com momentos magnéticos bloqueados e não-bloqueados ao longo da direção do campo magnético aplicado. O resultado mais importante e mais evidente é que o perfil da distribuição de tamanhos governa a resposta magnética dos conjuntos de nanopartículas e que a magnetização de saturação e a constante de anisotropia magnética efetiva podem ser consideradas independentes da temperatura e do volume da partícula. As principais conclusões desta parte do trabalho, desenvolvida no LaNSen sob orientação do *Dr. Dante H. Mosca*, são apresentadas no Capítulo 4.

II. Modelagem da superfície de epicamadas de MnAs/GaAs(111)B.

A segunda parte deste trabalho apresenta a análise e modelagem estrutural da reconstrução de superfícies de camadas de MnAs(0001) crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular (chamadas de *epicamadas* de MnAs(0001)) sobre superfícies de GaAs(111) terminadas em As (designadas comercialmente de *GaAs(111)-B*). No Capítulo 5 são descritos os procedimentos experimentais de crescimentos das amostras e a caracterização *in situ* por microscopia de varredura por tunelamento,

espectroscopia de fotoelétrons, difração por reflexão de elétrons de alta energia e difração de Raios-X com incidência rasante. Essas análises indicam a estabilidade de três superfícies reconstruídas, dependentes da temperatura de crescimento: reconstruções 2x2, 3x1 e uma mista 2x2+3x1. A reconstrução de superfície 3x1 da epicamada de MnAs(0001) exibe grandes terraços com excesso de As dispostos em filas de átomos de As alinhadas com a direção <110> do substrato de GaAs. O recozimento da amostra em condições de ultra-alto-vácuo, promove a relaxação dos átomos de As, conduzindo a superfície reconstruída 3x1 para a superfície reconstruída 2x2, consistida de trímeros de As na última camada atômica. Cálculos *ab initio* foram realizados com o objetivo de um melhor entendimento da reconstrução de superfície 2x2. No início do Capítulo 6 apresenta-se uma breve introdução sobre os métodos de cálculo *ab initio*, incluindo as aproximações de cálculo utilizadas e sobre o código computacional utilizado. Os cálculos foram realizados com o objetivo de encontrar a estrutura atômica mais estável associada com a reconstrução 2x2. Entre os três modelos para a estrutura atômica dessa superfície, que são compatíveis com a análise experimental, o modelo que conduz à menor energia total por célula unitária corresponde ao modelo em que o As cristaliza em uma rede ortorrômbica truncada, similar à estrutura estendida de As. As mais importantes conclusões dessa parte do trabalho, realizado durante um estágio de doutorado no INSP sob orientação do *Dr. Victor Hugo Etgens* e colaboração de *Dr. Massimiliano Marangolo* e *Dr. Michele Lazzeri*, são sumarizadas no Capítulo 7.

Finalmente, as conclusões gerais, considerações finais e perspectivas futuras bem como a descrição das publicações científicas produzidas durante o preparo desta tese são apresentadas no Capítulo 8, sendo seguido pela lista completa das referências bibliográficas utilizadas.

Abstract

This work presents experimental and theoretical studies on magnetic hybrid systems combining ferromagnetic materials metallic-type and semiconductors materials interesting for spintronics. These studies on the hybrid magnetic systems were developed in the Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LaNSen - <http://www.lansen.ufpr.br>) by the Grupo de Nanoestruturas e Filmes of the Universidade Federal do Paraná (UFPR - <http://www.ufpr.br>) in collaboration with the Groupe des Couches Minces et Nanostructures Hybrides of the Institut des NanoScience de Paris (INSP - <http://www.insp.jussieu.fr/>) of the Université Pierre et Marie Curie - Université Paris 6 (UPMC - <http://www.upmc.fr/FR/info/00>). This France-Brazil scientific cooperation was supported by the CAPES-COFECUB (Projet # 356/01) bilateral program from Jan/2001 and Dec/2004, including a doctoral sojourn developed between May/2004 to April/2005 at INSP in France in the course of which part of the research described in this thesis were developed.

Chapter 1 presents a short introduction on spintronics describing the motivation to study the specific hybrid systems reported in this work in the current context of the scientific researches and technology.

Next, this work was divided in two parts:

I. Magnetic behavior of granular hybrid systems

In the first part, the electrochemical preparation of Fe:ZnO granular systems is described. Several samples were electrodeposited onto *n*-type Si(001) substrates from diluted aqueous solutions with $\mu\text{mol}/L$ concentrations of zinc sulfate and iron sulfate. The analyses of deposits with X-Rays diffraction, photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy and SQUID magnetometry are presented and discussed. Chapter 2 describes the sample fabrication method and analyses demonstrating the feasibility of preparation of the granular films consisting of metallic iron nanoparticles,

physically separated from each other, imbedded in a polycrystalline ZnO matrix. The magnetic response as a function of the applied magnetic field and temperature was interpreted via *Langevin* law fitting, confirming a superparamagnetic behavior associated with an assembly of single-domain magnetic nanoparticles with mean diameter ranging between 3 and 8 nm, without evidence of interparticle magnetic coupling. Magnetic field and temperature dependences of the magnetization were simulated by taking into account the particle size distribution previously determined from the transmission electron microscopy analyses. Chapter 3 presents the theoretical phenomenological calculations approach used to simulate of the non-hysteretic magnetization curves as a function of the applied magnetic field and temperature for Fe:ZnO system and three Fe:ZnSe granular systems fabricated by molecular beam epitaxy and electrodeposition. Such systems were intensively examined by several characterization techniques, allowing a judicious evaluation of the physical parameters associated with the superparamagnetic response. Simulations were obtained by a computational optimization routine from a discrete superposition of *Langevin* functions taking into account each population of particles of the size distribution determined by transmission electron microscopy analyses and by scanning tunneling microscopy. Populations of particles with unblocked and blocked magnetic moments along the magnetic field direction were used. The most important result put into evidence states that the profile of the size distribution governs the magnetic response of the nanoparticle assembly rather than the changes in the saturation magnetization and effective magnetic anisotropy with temperature and particle size, kept constants in the simulations. The main conclusions of this part of the work developed at the LaNSen and supervised by *Dr. Dante H. Mosca* are presented in the Chapter 4.

II. Modelling of the surface of MnAs/GaAs(111)B epilayers

The second part of this work presents the analyses and structural modeling of the surface reconstruction of a MnAs(0001) epilayer grown by molecular beam epitaxy on the As-terminated (111) GaAs surface. Chapter 5 describes the growth procedures and in situ characterizations by scanning tunneling microscopy, X-Ray photoelectron spectroscopy, reflection high-energy electron diffraction, and grazing angle X-Rays diffraction. These analyses show that there exist three stable surface reconstructions depending on the temperature: 3x1, 2x2 and mixed 2x2+3x1. The 3x1 surface reconstruction of MnAs(0001) exhibits large terraces with As excess disposed in rows of As atoms aligned along the <110> direction the GaAs substrate. Under annealing at UHV conditions, the 3x1

reconstruction releases As atoms changing to 2×2 reconstruction, which is decorated by As trimers on top. *Ab initio* calculations were performed to better understand the surface reconstruction. In the Chapter 6 it is initially presented a short introduction of the methods, computational codes, and approximations used to develop the *ab initio* calculations. Next, the calculations were employed to find the most stable atomic structure associated with the 2×2 surface reconstruction. Among three models for atomic structures compatible with experimental analyses, it was found that the model leading to the lower total energy per unit cell corresponds to a As crystallization into a truncated orthorhombic lattice similar to that of the bulk As. The most important conclusions of this second part of the work developed during twelve months at the INSP under supervision of the *Dr. Victor Hugo Etgens* and collaboration with *Dr. Massimiliano Marangolo* and *Dr. Michele Lazzeri*, is presented in Chapter 7.

Finally, the general conclusions with in outline statements of our main conclusions and outlooks as well as scientific publications concerning this thesis are presented in Chapter 8, following by the complete bibliography used in the work.

Résumé

Ce travail de thèse concerne l'étude des systèmes hybrides magnétiques composées d'un métal ferromagnétique associé avec un semi-conducteur. Il comporte une approche à la fois expérimentale et théorique. Ces études ont été développés dans le Laboratório para Nanoestruturas Sensores (LaNSen - <http://www.lansen.ufpr.br>) par le Grupo de Nanoestruturas e Filmes de l'Universidade Federal do Paraná (UFPR - <http://www.ufpr.br>) et dans le Groupe des Couches Minces et Nanostructures Hybrides de l'Institute des NanoSciences de Paris (INSP - <http://www.insp.jussieu.fr/>) de l'Université Pierre et Marie Curie - Université Paris 6 (UPMC - <http://www.upmc.fr/>). Cette coopération scientifique franco-brésilienne s'inscrit dans l'accord CAPES - COFECUB (n° 356/01) sur la période 2001-2004. Ma thèse doctoral s'inscrit dans cet accord et grâce à lui, j'ai pu effectué un stage d'une année à l'INSP en France, entre mai/2004 et avril/2005.

Le Chapitre 1 comporte l'introduction au sujet avec une description de la spintronique et de l'intérêt suscité par ce type d'étude sur les systèmes hybrides. Je décris les systèmes traités dans ce travail dans le contexte actuel de la recherche scientifique et technologique.

Ce travail est divisé ensuite en deux parties:

I. Comportement de systèmes hybrides granulaires

La première partie traite de la préparation des systèmes granulaires Fe:ZnO par électrodéposition sur substrats oxydes de Si(001) à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc plus sulfate de fer avec concentrations de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/L}$. Les analyses des dépôts par diffraction de Rayons x, spectroscopie des photoélectrons, microscopie électronique de transmission, microscopie de champ proche et magnétométrie par SQUID sont présentés et analysés. Le Chapitre 2 traite des méthodes de fabrication et l'analyse des résultats des couches minces composés par des nanoparticules de Fe métalliques dispersées spatialement dans une matrice de ZnO polycristalline.

La réponse magnétique en fonction du champ magnétique appliqué et de la température a été interprétée grâce à l'utilisation des fonctions de *Langevin*. Les résultats confirment une réponse super paramagnétique de l'ensemble des nanoparticules magnétiques monodisperses avec un diamètre moyen entre 3 et 8 nm sans évidence d'interaction magnétique inter-particules. Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliquée et de la température ont été aussi calculées en utilisant la distribution de taille des particules, obtenues à partir des analyses par microscopie électronique de transmission. Le Chapitre 3 montre les calculs théoriques avec une approximation phénoménologique appliquées au système granulaires Fe: ZnSe préparés soit par épitaxie par jet moléculaires, soit par électrochimie. Le but ici était d'être capable de simuler les courbes d'aimantation non hystérétiques expérimentales en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. Ces systèmes ont été préalablement bien caractérisés par plusieurs techniques de analyse, ce qui a autorisé d'introduire préalablement les paramètres physiques initiaux afin d'établir la réponse superparamagnétique. Les simulations ont été obtenues par une procédure numérique d'optimisation de la superposition continu discrétisé des fonctions de Langevin calculées pour chaque population de particules de la distribution de taille déterminé à partir des analyses par microscopie électronique de transmission. Populations des particules avec les moments magnétiques bloqués et non-bloqués dans la direction du champ magnétique appliqué sont utilisés. Le résultat le plus important a été la mise en évidence de du point dominant des profils de distribution des tailles des particules sur la réponse magnétique du système de nanoparticules. Cela intervient particulièrement dans les changements d'aimantation de saturation et d'anisotropie magnétique effective dues aux effets de la température et tailles des particules, laissés constantes dans les calculs. La plus grande partie de ce travail a été développée au LaNSen sous la direction du professeur *Dante H. Mosca* et les résultats sont présentés dans le Chapitre 4.

II. Modélisation de la reconstruction de surface des couches épitaxiales de MnAs sur GaAs(111)B

La deuxième partie de cette thèse concerne l'étude et la modélisation des reconstructions de surface d'une couche mince épitaxiale de MnAs(0001) préparé par épitaxie par jet moléculaire sur un substrat de GaAs(111)B. Dans le Chapitre 5 sont présentés les conditions de croissance et les caractérisations expérimentales in situ par microscopie de champ proche en balayage tunnel, spectroscopie

des photoélectrons, diffraction d'électron avec haut énergie et mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante. Ces analyses ont permis de mettre en évidence trois surfaces reconstruites stables de MnAs obtenues en fonction de la température: 3×1 , 2×2 et mélange $2 \times 2 + 3 \times 1$. La surface MnAs(0001) reconstruit 3×1 est la plus riche en arsenic et montre des grandes terrasses tapissés par des chaînes d'atomes d'arsenic qui se trouvent alignés suivant la direction $\langle 110 \rangle$ du substrat de GaAs. En recuisant cette surface sur conditions de ultravide on provoque la désorption graduelle de cette couche d'As et la surface 3×1 évolué vers la surface reconstruite 2×2 , moins riche en arsenic et caractérisé par une structure de trimmers d'atomes d'arsenic. Afin de bien préciser la structure des reconstructions de surface, une modélisation ab initio a été réalisée. Le Chapitre 6 présente d'abord un bref descriptif des méthodes, codes et approximations utilisés dans nos calculs. Ces calculs sont ensuite appliqués afin de déterminer la structure la plus stable en énergie pour la reconstruction 2×2 . En fait, trois modèles atomiques structurels proposés permettaient d'expliquer les résultats expérimentaux et il était impossible de trancher entre les trois. Nous avons trouvé que celui qui donne la plus faible énergie totale par cellule unitaire correspond à la cristallisation d'atomes d'As sur un réseau orthorhombique tronqué, ce qui forme une structure très similaire à la structure massive de l'As cristallin. Cette partie du travail a été développée pendant mon séjour doctoral à l'INSP sur la direction du *Dr. Victor Etgens* et en collaboration avec *Dr. Massimiliano Marangolo* et avec *Dr. Michele Lazzeri*. Les conclusions sont présentées dans le Chapitre 7.

Enfin, les conclusions générales avec les dernières considérations et perspectives ainsi que la liste des publications parues pendant cette thèse et la bibliographie, classées par ordre de parution, sont présentés dans le Chapitre 8.

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	x
Résumé	xiii
Lista de Figuras	xviii
1 Introdução	1
I Comportamento magnético de sistemas híbridos granulares	16
2 Eletrodeposição de sistemas granulares	17
2.1 Introdução	17
2.2 Conceitos básicos sobre eletroquímica	18
2.3 Detalhes experimentais	19
2.4 Resultados e discussão	22
2.4.1 Técnicas experimentais utilizadas	22
2.4.2 Caracterização estrutural e eletrônica	24
2.4.3 Caracterização estrutural e micromorfológica	27
2.4.4 Caracterização magnética	30
3 Simulação das curvas de magnetização em SG Fe:ZnSe e Fe:ZnO	32
3.1 Introdução	32
3.2 Superparamagnetismo em sistemas granulares	35
3.3 Aproximação teórica e métodos de simulação numérica	36
3.4 Resultados e discussão	40
3.4.1 A : Distribuição de tamanhos para sistema monocamada (DTSMono)	42
3.4.2 B : Distribuição de tamanhos para sistema multicamada (DTSMulti)	45
3.4.3 C : Distribuição de tamanhos para sistema tridimensional (DTS3D)	49
4 Conclusões da Parte I	58
II Modelagem da superfície de epicamadas MnAs/GaAs(111)B	61
5 Estudo da reconstrução da superfície de epicamadas de MnAs(0001) sobre GaAs(111)B	62
5.1 Introdução	62

5.2	Crescimento do sistema MnAs/GaAs(111)B	63
5.3	Resultados e discussão	64
5.3.1	Microscopia de varredura por tunelamento	64
5.3.2	Espectroscopia de fotoelétrons estimulados por emissão de Raios-X	67
5.3.3	Difração de Raios-X com incidência rasante	69
6	Cálculo <i>ab initio</i> para superfície MnAs(0001) com reconstrução 2x2	72
6.1	Introdução	72
6.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn e equações de Kohn-Sham	73
6.3	Métodos de aproximação	76
6.4	Plane-Waves Self Consistent Field - PWscf	81
6.5	Resultados e discussão	82
6.5.1	Cálculo da energia mínima da rede estendida	82
6.5.2	Cálculo da energia na superfície de supercélulas	84
6.5.3	Cálculo da reconstrução de superfície	86
7	Conclusões da Parte II	88
8	Conclusões	90
8.1	Considerações iniciais	90
8.2	Parte I - Comportamento magnético de sistemas híbridos granulares	91
8.2.1	Eletrodeposição de sistemas granulares	91
8.2.2	Simulação das curvas de magnetização de sistemas granulares	91
8.3	Parte II - Modelagem da superfície de epicamadas MnAs/ GaAs(111)B	93
8.3.1	Estudo da reconstrução da superfície de epicamadas de MnAs(0001) sobre GaAs(111)B	93
8.3.2	Cálculo <i>ab initio</i> para superfície MnAs(0001) com reconstrução 2x2	93
8.4	Considerações finais e perspectivas futuras	94
8.4.1	Trabalhos publicados em periódicos	95
8.4.2	Trabalhos apresentados em eventos	95
	Referências bibliográficas	97
A	Glossário de técnicas experimentais de crescimento e caracterização de filmes finos	107

Lista de Figuras

1.1	(a) Células de memória de uma MRAM. Cada célula é uma junção MTJ de tamanho submicrométrico e pode armazenar 1 bit de informação: “0” correspondente ao alinhamento paralelo entre as camadas ferromagnéticas e “1” ao alinhamento anti-paralelo, estados de baixa e alta resistência respectivamente. (b) representação esquemática de uma MRAM. Cada linha é uma junção MTJ formada de várias células, dispostas em arranjo linear. A condução é feita através de fios em direções perpendiculares entre si: as “bit lines” e as “word lines” que permitem medidas de potencial para leitura e estocagem de informação. A facilidade na manipulação da magnetização dos componentes, através do campo magnético gerado pelas correntes nas linhas, permite gravação permanente. Adaptada do artigo de <i>Gary A. Prinz</i> [13].	3
1.2	Comportamento esquemático do espalhamento de spin na interface com um ferromagneto em uma aproximação ideal: transmissão total dos portadores com spin up e reflexão total para os portadores com spin down. Adaptada do sítio http://physics.nist.gov/ .	4
1.3	(a) mostra a correlação da função de ocupação de estados de Fermi-Dirac com o diagrama de bandas de energia de um semicondutor enquanto que (b), traz exemplos de algumas estruturas magnéticas: A - multicamadas ferromagnéticas: camadas completas de átomos magnéticos, separadas por camadas de átomos não-magnéticos. B - semicondutor magnético diluído: átomos magnéticos entram de forma substitucional em uma matriz de átomos não-magnéticos. C - sistema híbrido granular magnético: agregados de átomos magnéticos imersos em uma matriz semicondutora ou isolante. Neste último sistema, há uma distribuição estatística das direções dos momentos magnéticos dos agregados de átomos magnéticos.	6
1.4	Exemplo de uma heteroestrutura digital magnética. Adaptada da Tese de Doutorado de <i>H. J. de Paula Freire</i> [42].	9
1.5	Alguns caminhos possíveis para o surgimento de ferromagnetismo a partir de uma banda de impureza. (a) separação espontânea da banda de spin em duas bandas, uma de spins majoritários e outra de spins minoritários, (b) bandas de spin majoritários e minoritários separados devido a presença de defeitos ou impurezas magnéticas e (c) população de uma banda <i>d</i> não-ocupada, devido à superposição com uma banda de impureza, conduzida à separação das bandas de spin majoritários e minoritários. Adaptada do artigo de <i>J. M. D. Coey</i> et al [43].	10
2.1	Células eletroquímicas. (a) célula galvânica e (b) célula eletrolítica.	18
2.2	(a) Preparação do catodo para a eletrodeposição. (b) Esquema da célula eletroquímica.	20

- 2.3 Crescimento potencioestático da matriz de ZnO. Os gráficos mostram a variação da corrente catódica em função do tempo, para um intervalo de tempo inicial do processo, quando ocorre a nucleação e crescimento dos filmes. Os valores de corrente foram normalizados pelo valor $I_R = 3710 \mu A$, correspondente à maior corrente alcançada pela solução mais carregada de íons, Zn^{2+} , a solução de 100 mmol/L . Várias concentrações de sulfato de zinco foram testadas, com o objetivo de encontrar a concentração que otimizasse o experimento em relação ao tempo de depósito e a uniformidade desejada para a matriz. 22
- 2.4 (a) Ciclovoltanogramas obtidos a partir de soluções contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e diferentes concentrações de Fe: a) $0,01 \text{ mmol/L}$; b) $0,5 \text{ mmol/L}$; c) 1 mmol/L ; d) 2 mmol/L . No detalhe, a variação da densidade de corrente em função da concentração de Fe na solução. (b) e (c) mostram respectivamente, uma ciclovoltametria e uma cronoamperometria obtidas a partir de soluções contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. 23
- 2.5 Espectro de XPS para um filme de ZnO:Fe/Si(001), 1 mmol/L de sulfato de Zn e 10 mmol/L de sulfato ferroso. 25
- 2.6 (a) Padrão de difração de Raios-X para um filme de ZnO:Fe/Si(001), eletrodepositado a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. As reflexões de Bragg observadas para ângulo crescente são ZnO(101), Zn(100), Zn(101) e as linhas $K\beta$ e $K\alpha$ da reflexão Si(400). (b) Padrão de difração de Raios-X para um filme de ZnO:Fe/Si(001), eletrodepositado a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,1 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. No inset, detalhe da região do ferro metálico. As quatro reflexões de Bragg de maior intensidade observadas entre $2\theta = 30$ e 45 são: ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101) e Zn(100). Os pequenos picos após a reflexão do α -Fe, são caracterizadas por planos de difração do Zn metálico. As linhas $K\beta$ e $K\alpha$ da reflexão Si(400) também estão presentes à direita. 26
- 2.7 (a) Espectro Raman à temperatura ambiente para uma amostra crescida a partir de solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. o sinal referente ao ZnO aparece em aproximadamente 565 cm^{-1} , convoluído com o sinal mais intenso do substrato de Si centrado em 520 cm^{-1} . (b) espectros de catodoluminescência à temperatura ambiente para amostras Fe:ZnO crescidas com diferentes concentrações de sulfato ferroso: A - 1 mmol/L , B - $0,2 \text{ mmol/L}$, C - $0,1 \text{ mmol/L}$ e D - $0,05 \text{ mmol/L}$. A linha pontilhada representa a posição esperada para o gap de energia de $\sim 3,4 \text{ eV}$ esperado para ZnO. 27
- 2.8 (a) Medidas de AFM para a amostra crescida a partir de uma solução de 1 mmol/L de sulfato de Zn. (b) Medidas de AFM para a amostra crescida a partir de uma solução de 1 mmol/L de sulfato de Zn com a adição de $0,1 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. O espectro mostra a análise da rugosidade referente à diagonal das áreas analisadas em cada amostra, indicada nas imagens pela linha pontilhada. Na parte inferior das figuras são mostrado dois perfis de rugosidade obtidos ao longo da diagonal das áreas analisadas em cada amostra indicados pelas linhas pontilhadas nas imagens. 28

- 2.9 (a) Imagem de microscopia de transmissão eletrônica a campo claro, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. (b) Imagem de microscopia de transmissão eletrônica a campo claro, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,5 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. (c) Padrão de difração de elétrons em área selecionada para a mesma amostra. Os diversos anéis correspondem aos espaçamentos interplanares do ZnO policristalino na fase wurtzita e do Fe metálico na fase alfa. (d) Distribuição de partículas para a amostra depositada a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso, referente à imagem de microscopia eletrônica de transmissão, apresentada na Figura 2.9(a). A linha cheia é resultado do ajuste pela função log-normal; o volume médio de $27,83 \text{ nm}^3$ aponta para um diâmetro médio de $3,8 \text{ nm}$ 29
- 2.10 (a) Curvas de magnetização contra campo aplicado, medidas realizadas à 10K e 300K, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. No detalhe é possível observar os valores de $M_r/M_S \sim 0,16$ e $H_c \sim 37 \text{ Oe}$, $M_r/M_S \sim 0,11$ e $H_c \sim 21 \text{ Oe}$ para as curvas medidas à temperatura de 10 e 300 K, nesta ordem. (b) Curvas de magnetização contra a temperatura (zero field cooling e field cooling) para a mesma amostra. 30
- 3.1 (a) Imagem de STM da amostra relativa ao modelo DTSMono, com cobertura de uma epicamada de Fe de 4 \AA de espessura sobre ZnSe. (b) Distribuição de volumes obtida a partir da análise da imagem de STM da Figura 3.1(a). O volume médio V_0 e o conjunto de partículas magneticamente bloqueadas e não-bloqueadas são indicados. 43
- 3.2 (a) Curvas da magnetização normalizada dependente do campo externo aplicado, medidas às temperaturas de 10 e 300 K para a amostra do modelo DTSMono. (b) Curvas ZFC (círculos sólidos) e FC (círculos abertos) medidas para valores de campo externo aplicado de 20 e 1000 Oe para a mesma amostra. 44
- 3.3 (a) Simulação dos ramos de saturação das magnetizações (linhas mais espessas) e dados experimentais. A ajuste pela função de *Langevin* (linhas mais finas) foi adquirido utilizando o volume médio $V_0 = 34,4 \text{ nm}^3$. (b) Simulação das curvas FC e dados experimentais para valores de campo de 20 e 1000 Oe. 44
- 3.4 (a) Imagem de STM da amostra relativa ao modelo DTSMulti, com vinte epicamadas de Fe de 2 \AA de espessura espaçadas por epicamadas de ZnSe de 45 \AA de espessura. (b) Imagem de HRTEM em seção transversal revelando o perfil das epicamadas de Fe referente à mesma amostra da figura 3.4(a). Observa-se nesta imagem, a epicamada de ZnSe inicial, crescida sobre substrato de GaAs (superior direito), seguido por quatro bicamadas Fe(clusters)/ZnSe. As regiões claras correspondem às partículas de Fe ao longo da heteroestrutura. (c) Distribuição de volumes obtida a partir da análise da imagem de STM da Figura 3.4(a), com o auxílio da imagem de HRTEM em seção transversal da Figura 3.4(b). O volume médio V_0 e o conjunto de partículas magneticamente bloqueadas e não-bloqueadas são indicados. 46
- 3.5 (a) Curvas da magnetização normalizada dependente do campo externo aplicado, medidas às temperaturas de 10 e 300 K para a amostra do modelo DTSMulti. (b) Curvas ZFC (círculos sólidos) e FC (círculos abertos) medidas para valores de campo externo aplicado de 50 e 500 Oe para a mesma amostra. 48

- 3.6 (a) Simulação dos ramos de saturação das magnetizações (linhas mais espessas) e dados experimentais. O ajuste pela função de *Langevin* (linhas mais finas) foi adquirido utilizando o volume médio $V_0 = 10,5 \text{ nm}^3$. (b) Simulação das curvas FC e dados experimentais para valores de campo entre 5 – 5000 *Oe*. Simulações utilizando a distribuição de tamanhos sem o bloqueio de partículas (linhas mais finas) e com bloqueio das partículas maiores (linhas mais espessas) são também mostradas. Para a curva a campo externo aplicado de 5 *Oe*, os ajustes com e sem bloqueio são mostrados em branco para melhor visualização. 49
- 3.7 (a) Imagem de TEM a campo claro da amostra relativa ao modelo DTS3D, mostrando partículas de Fe sobre o plano da amostra (regiões escuras), imersas na matriz de ZnSe (regiões claras). Esta imagem representativa da amostra revela uma larga distribuição de tamanhos das nanopartículas, com distâncias interpartículas variável, chegando à proximidade do limite de percolação. (b) Detalhe de uma região da Figura 3.7(a) revelando a estrutura interna de um grande agregado de nanopartículas de Fe. 50
- 3.8 (a) Histograma da população de partículas não-bloqueadas e não-acopladas presentes no sistema. (b) Histograma correspondente à população de partículas bloqueadas e acopladas e (c) Histograma correspondente ao conjunto de partículas bloqueadas e não-acopladas. O volume total de cada população é indicado. 50
- 3.9 (a) Curvas da magnetização normalizada dependente do campo externo aplicado, medidas às temperaturas de 5 e 300 *K* para a amostra do modelo DTS3D-1. (b) Curvas ZFC (círculos sólidos) e FC (círculos abertos) medidas para valor de campo externo aplicado de 500 *Oe* para a mesma amostra. 51
- 3.10 (a) Simulação dos ramos de saturação das magnetizações e dados experimentais. As linhas mais espessas representam a simulação que leva em conta o efeito de acoplamento para o conjunto de partículas da Figura 3.8(b) e, as linhas mais finas representam a simulação sem considerar o efeito de acoplamento. Neste último caso, as populações das Figuras 3.8(a) e (b) foram reagrupadas em uma única população de partículas não-bloqueadas. (b) Simulação das curvas FC e dados experimentais para valores de campo de 500 *Oe* utilizando o conjunto dos três histogramas das Figuras 3.8(a-c). 52
- 3.11 (a) Imagem de microscopia de transmissão eletrônica a campo claro, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 *mmol/L* de sulfato de Zn e 0,01 *mmol/L* de sulfato ferroso. (b) Distribuição de partículas para a amostra referente à imagem de microscopia eletrônica de transmissão, apresentada na Figura 3.11(a). A linha cheia é resultado do ajuste pela função log-normal; o volume médio de 27,83 nm^3 aponta para um diâmetro médio de 3,8 *nm*. 53
- 3.12 (a) Curvas de magnetização contra campo aplicado, medidas realizadas à 10K e 300K, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 *mmol/L* de sulfato de Zn e 0,01 *mmol/L* de sulfato ferroso. No detalhe é possível observar os valores de $M_r/M_S \sim 0,16$ e $H_c \sim 37 \text{ Oe}$, $M_r/M_S \sim 0,11$ e $H_c \sim 21 \text{ Oe}$ para as curvas medidas à temperatura de 10 e 300 *K*, nesta ordem. (b) Curvas de magnetização contra a temperatura (zero field cooling e field cooling) para a mesma amostra. 54
- 3.13 (a) Resultados para as simulações das curvas $M \times H$, via Equação 3.6 (linhas pretas) e via função de *Langevin* (linhas vermelhas). (b) Resultado para a simulação da curva FC, utilizando a Equação 3.6. Ambas as simulações para as curvas dependentes de campo aplicado e temperatura, através da Equação 3.6 levam em conta um termo de bloqueio por temperatura, referente às partículas de volume maior que 50 nm^3 54

3.14	Irreversibilidade magnética em função da temperatura (a) modelo DTSMono (b) modelo DTSMulti, (c) modelo DTS3D1 e (d) modelo DTS3D2, medidas a campos constantes de 20, 50, 500 e 500 Oe , respectivamente.	56
5.1	Evolução dos padrões RHEED da superfície reconstruída MnAs/GaAs(111)B, em função da temperatura de crescimento da amostra, sob pressão de As de 10^{-6} Torr, (A) reconstrução 3x1; (B) reconstrução mista 2x2+3x1 e (C) reconstrução 2x2. Evolução dos padrões LEED da superfície reconstruída MnAs/GaAs(111)B, nas quais se revelam superfícies bem ordenadas, com a presença de pontos de difração de ordens inteiras (pontos mais intensos) e pontos de difração de ordens fracionárias (pontos menos intensos), estando estes últimos associados com a reconstrução 2x2. (a) reconstrução 3x1; (b) reconstrução mista 2x2+3x1 e (c) reconstrução 2x2. As medidas são discutidas mais detalhadamente na referência [106].	64
5.2	Imagens de STM da superfície do MnAs(0001), obtidas com potencial de polarização de 1,895 V em modo de corrente constante, atingindo uma corrente de tunelamento de 0,204 nA. (a) reconstrução 3x1. Em evidência no ponto m , um terraço de As. (b) reconstrução mista 2x2+3x1 e (c) reconstrução 2x2. A desorção de As por recozimento à temperatura de 300 °C conduz a transição da reconstrução 3x1 para a reconstrução 2x2. As linhas brancas indicam as direções do substrato. Nos detalhes, características atômicas da superfície.	65
5.3	Modelo da estrutura atômica para as superfícies reconstruídas. (a) reconstrução 3x1 e (b) reconstrução 2x2.	66
5.4	Imagem de STM da superfície reconstruída 2x2 do MnAs(0001), após um recozimento à 300 °C. (a) obtida com potencial de polarização de $-0,527$ V em modo de corrente constante. Os círculos do detalhe mostram dois trímeros afastados por uma distância de aproximadamente 7,4 Å. (b) obtida a partir de um potencial de polarização de 0,152 V, em modo de corrente constante. O losango branco evidencia uma célula primitiva na superfície. Ambas as medidas atingiram uma corrente de tunelamento de 0,09 nA.	66
5.5	Espectros de XPS para os elétrons 3d do caroço eletrônico dos átomos de As na superfície reconstruída 3x1 (a) e 2x2 (b) do MnAs(0001), medidas a partir da interação com fótons de energia 250 eV (a) e 150 eV (b). Todos os espectros estão representados após a subtração do background e as contribuições do volume e das duas componentes de superfície, separadas e indicadas respectivamente como B , $S1$ e $S2$	67
5.6	Parâmetros utilizados para o ajuste das medidas experimentais para os níveis eletrônicos de caroço do As3d para as superfícies reconstruídas 3x1 e 2x2, referentes à Figura 5.5.	68
5.7	Representação gráfica que compara os fatores de estrutura extraídos dos dados experimentais coletados no plano e os calculados.	70
5.8	Comparação entre os fatores de estrutura extraídos dos dados experimentais coletados no plano e os calculados para as hastes da reconstrução 3x1. As barras verticais indicam os erros experimentais.	71
6.1	Correções acrescentadas ao LDA e GGA até o final da década de 90. Os funcionais são resultados de aproximações de cálculos utilizando dados experimentais (funcionais em vermelho) ou assumindo premissas de aproximações matemáticas (funcionais em preto).	79

6.2	(a) representação esquemática da estrutura estendida do MnAs na fase hexagonal e (b) representação esquemática unidimensional da altura do hexágono. Nesta são indicadas as posições cristalinas de cada sítio sobre o eixo z , que representa o parâmetro de rede c da estrutura hexagonal. (c) representação esquemática da estrutura estendida do MnAs na fase ortorrômbica, representada pela estrutura delimitada em vermelho. Aqui, $\vec{c}_{orto} = \vec{a} + 2\vec{b}$	83
6.3	Resultados fornecidos pela técnica LDA. (a) resultados do cálculo de minimização da energia do sistema e (b), os resultados para a magnetização total, m	83
6.4	Resultados fornecidos pela técnica GGA-PW. (a) resultados do cálculo de minimização da energia do sistema e (b), os resultados para a magnetização total, m	84
6.5	Resultados fornecidos pela técnica GGA-PBE. (a) resultados do cálculo de minimização da energia do sistema e (b), os resultados para a magnetização total, m	84
6.6	Ilustração esquemática unidimensional para a estrutura estendida (a) e supercélulas de MnAs contendo (b) uma e (c) duas camadas atômicas adicionais à estrutura estendida. Tabela mostrando parte do arquivo de saída de dados ilustrando o valor final da energia minimizada para a supercélula contendo 6 camadas atômicas, sob a tensão de uma espessura de vácuo de seis Å, evidenciando cada termo de contribuição.	85
6.7	Imagens esquemáticas para os três modelos de reconstrução 2x2 investigados. As circunferências vazadas marcam os sítios de As vazios que formam a reconstrução 2x2. Vista do plano basal.	86
6.8	Extração de dados dos arquivos de saída para os modelos de reconstrução 2x2 A, B e C ilustrando o valor final da energia minimizada para supercélulas contendo 7 camadas atômicas, evidenciando cada termo de contribuição.	87
6.9	Imagens esquemáticas para os três modelos de reconstrução 2x2 investigados. Vista da direção cristalográfica [110].	87

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos dois séculos o magnetismo se tornou fundamental para o desenvolvimento da sociedade. A descoberta de *Oersted* e *Ampère*, anunciada em 1820 de que correntes elétricas geram uma força magnética [1, 2], propiciou a invenção dos motores elétricos; mais tarde, a descoberta do fenômeno da indução eletromagnética por *Faraday* e *Henry* [3] entre 1831 e 1832, abre o caminho para a invenção do gerador elétrico. No final do século XIX, Maxwell [4] apresenta a sua síntese das equações do eletromagnetismo, em um momento em que já se conhecia muito sobre as propriedades dos materiais magnéticos mais usados, como o ferro puro e suas ligas.

J. Erwin, em 1891, introduz o termo *ciclo de histerese* [5] para uma curva de magnetização em função do campo aplicado, em seu livro publicado nos EUA. A primeira proposta teórica de aplicação de materiais magnéticos em gravações magnéticas surgiu em 1887, por *O. Smith* também nos EUA. O primeiro gravador magnético foi construído poucos anos depois pelo dinamarquês *V. Poulsen*, baseado na proposta teórica de Smith [6].

Ainda neste século, *P. Curie* faz as primeiras medidas experimentais de magnetização em função da temperatura e, através delas a determinação da temperatura crítica característica de diversos materiais. *P. Langevin* explicou o diamagnetismo em 1905 e, em 1907, *P. Weiss* publica o primeiro modelo teórico para explicar o ferromagnetismo [7, 8]. Porém, a natureza dos momentos magnéticos microscópicos da teoria de *Weiss* só fica bem entendida após a formulação da mecânica quântica em 1927, por *Schroedinger* e *Heisenberg*. Logo depois, *Pauli*, *Dirac*, *van Vleck* e o próprio *Heisenberg* explicam os efeitos físicos presentes no interior de materiais magnéticos, transformando o magnetismo em uma das principais aplicações da mecânica quântica. No modelo de *Heisenberg*,

os efeitos de movimento dos spins dos elétrons mais externos dos átomos magnéticos são tomados como responsáveis pelos momentos magnéticos microscópicos de um material magnético. Embora a origem da interação entre os spins seja eletrostática, esta interação é de natureza quântica, o que explica a interação entre os momentos, determinando a ordem magnética do material [4,9].

A partir daí, a evolução desta ciência segue um rumo em concordância com as necessidades tecnológicas contemporâneas. Atualmente o magnetismo em nanoestruturas é um dos campos de pesquisa mais ativos na física da matéria condensada e da ciência de materiais, colocando os fenômenos magnéticos como representantes de uma aplicação complexa de mecânica quântica, física estatística e eletrodinâmica relativística, como pode se constatar em recentes publicações científicas [10–12], nas quais este estudo oferece excelentes desafios. Neste contexto surgem novas linhas de pesquisa, com previsão de aplicações tecnológicas avançadas, como a *spintrônica* (“spintronics” ou “eletrônica de spin”), utilizando efeitos magnéticos como a *magnetoresistência gigante* (GMR) e a *magnetoresistência túnel* (TMR). Spintrônica refere-se ao estudo da contribuição do spin eletrônico na física do estado sólido, e em possíveis dispositivos tecnológicos que exploram a manipulação de correntes polarizadas de spin. Por exemplo, o estudo da relaxação e do transporte de spin em metais e semicondutores é de fundamental interesse, não somente por serem tópicos básicos da física do estado sólido, mas também pelo já demonstrado potencial de aplicação em dispositivos como geradores, motores, ímãs e atuadores magnéticos, bem como na bilionária indústria de gravação magnética de alta densidade. Exemplos de aplicações já em uso nesta indústria são os cabeçotes de leitura magnetoresistivos e memórias de acesso aleatório magnetoresistivas (MRAM) [13].

Após a descoberta da GMR em multicamadas magnéticas de Fe/Cr em 1988 [14] e a invenção dos dispositivos conhecidos como *válvulas de spin* [15], as quais alternam entre as configurações de magnetização paralela e anti-paralela de eletrodos ferromagnéticos espaçados por um metal não-ferromagnético, pela aplicação de campos magnéticos obtendo-se dois estados de resistência bastante distintos no intervalo de apenas alguns Oe , diversos dispositivos spintrônicos foram idealizados e alguns desenvolvidos, como a última geração de cabeçotes de leitura dos discos rígidos dos atuais computadores e MRAM’s. A capacidade de detecção de campos muito pequenos tem conduzido a um crescimento da capacidade de armazenamento de informação em algumas ordens de grandeza, chegando atualmente à marca de $100 \text{ Gbit}/\text{in}^2$ [16]. O avanço no desenvolvimento de dispositivos à base de *junções túnel magnéticas* (MTJ) [17] e dispositivos baseados em magnetoresistência túnel

(TMR) [18] deve promover um aumento ainda considerável a esta marca.

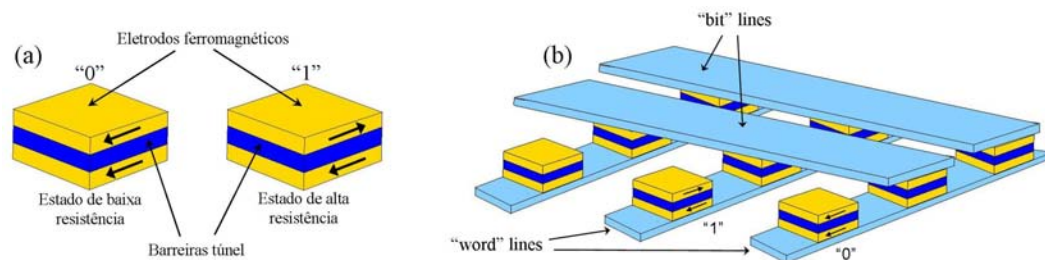


Figura 1.1: (a) Células de memória de uma MRAM. Cada célula é uma junção MTJ de tamanho submicrométrico e pode armazenar 1 bit de informação: “0” correspondente ao alinhamento paralelo entre as camadas ferromagnéticas e “1” ao alinhamento anti-paralelo, estados de baixa e alta resistência respectivamente. (b) representação esquemática de uma MRAM. Cada linha é uma junção MTJ formada de várias células, dispostas em arranjo linear. A condução é feita através de fios em direções perpendiculares entre si: as “bit lines” e as “word lines” que permitem medidas de potencial para leitura e estocagem de informação. A facilidade na manipulação da magnetização dos componentes, através do campo magnético gerado pelas correntes nas linhas, permite gravação permanente. Adaptada do artigo de *Gary A. Prinz* [13].

Uma junção túnel magnética, como mostrada na Figura 1.1-(a), consiste de duas camadas ferromagnéticas separadas por uma camada muito fina de um material isolante, como óxido de alumínio. Os elétrons podem migrar entre as camadas ferromagnéticas atravessando a camada isolante por efeito de tunelamento. A probabilidade de tunelamento entre as camadas ferromagnéticas depende da direção do spin do portador em trânsito, sendo a resistência da junção diferente de acordo com a configuração magnética das camadas ferromagnéticas (eletrodos ferromagnéticos) [19].

Nanoestruturas que exibem GMR para correntes que fluem perpendicularmente ao plano das interfaces podem também exibir um efeito de transferência de spin capaz de mudar a direção da magnetização. Quando as magnetizações entre duas camadas adjacentes é anti-paralela, a corrente polarizada em spin que atravessa a superfície de uma camada à outra, pode exercer um torque na camada de destino. Esse efeito de transferência de spin-torque (STT) [20–23] conduz a uma variedade de comportamentos em diferentes condições. Em algumas situações, o torque pode comutar a magnetização entre duas configurações estáveis. Nestes casos, a aleatoriedade dos torques torna o sistema potencialmente útil para o processo de comutação de informação em células MRAM. Em outros casos, estes torques podem conduzir a uma precessão magnética muito estável, muito útil para processos que exigem alta frequência e correntes controladas. Quando os elétrons sofrem espalhamento nas interfaces entre as camadas magnéticas e não-magnéticas, as duas componentes do spin eletrônico são espacialmente separadas, pois as amplitudes de reflexão são distintas para os portadores de spins

up e down. O momento angular total ao longo da direção de magnetização é conservado; ou seja, o momento angular ao longo da direção de magnetização é o mesmo tanto na camada de origem quanto na camada de destino. Entretanto, a perda da interferência devido à separação espacial das duas componentes geralmente conduz a uma redução na componente de spin transversal à magnetização. Neste processo, o momento angular é efetivamente transferido do spin do elétron para a camada ferromagnética. Esta transferência de momento angular pode ser vista como um torque do spin eletrônico em relação à magnetização. Este processo está ilustrado na Figura 1.2 para a situação ideal de uma transmissão total para os elétrons com spin up e reflexão total para os elétrons com spin down. Vale notar que nesta figura, qualquer componente do spin transversal à magnetização é absorvido por ela, resultando em um torque efetivo.

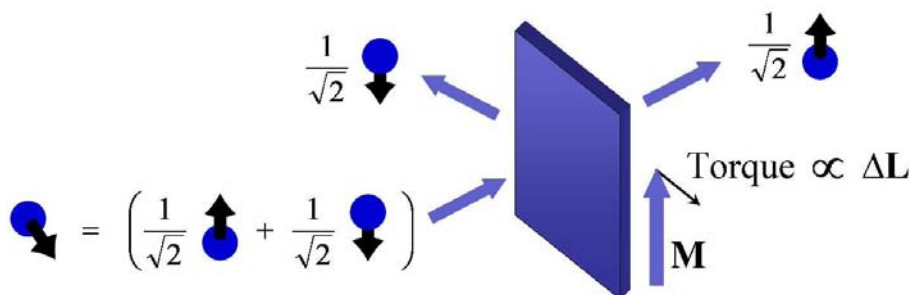


Figura 1.2: Comportamento esquemático do espalhamento de spin na interface com um ferromagneto em uma aproximação ideal: transmissão total dos portadores com spin up e reflexão total para os portadores com spin down. Adaptada do sítio <http://physics.nist.gov/>.

Uma completa descrição do efeito STT e suas conseqüências depende da hierarquia de cada modelo teórico utilizado. Entretanto, mesmo para o modelo de nível mais básico, cálculos de mecânica quântica utilizando modelos de cálculos *ab initio* são necessários. Como ilustração, cada bit de um computador clássico (*classical bit*) só pode ter dois valores (“0” ou “1”) mutuamente excludentes. Entretanto, na mecânica quântica, cada bit quântico (*quantum bit* ou *qubit*) pode adquirir também os dois valores ao mesmo tempo (“0” ou “1”) [16]. Essa propriedade de superposição dos estados quânticos já foi demonstrada em laboratório e representa ganhos de velocidade de processamento, pois todas as seqüências de bits possíveis em um computador poderiam ser manipuladas simultaneamente.

Uma das aplicações mais evidentes e diretas dos efeitos citados aqui é o processamento da informação quântica, que requer controle muito maior que a requerida para o processamento de uma informação clássica. A diferença essencial entre as informações clássica e a quântica é que, a informação

quântica mantém uma coerência quântica durante um intervalo de tempo considerável, permitindo a sobrevivência de estados intermediários entre os estados “0” ou “1”, resultantes da superposição entre eles.

Por outro lado, há ainda a necessidade de encontrar novos materiais e designs apropriados para a fabricação de dispositivos que melhor explorem estes efeitos. Um grande esforço científico está concentrado no estudo de *heteroestruturas semicondutoras híbridas*, com interfaces semicondutor/ferromagneto. Na atualidade, dispositivos MTJ de tamanhos nanométricos, fabricados por técnicas como litografia [24] ou nanoindentação [25], são considerados candidatos promissores na substituição dos dispositivos multicamadas, atualmente utilizados na montagem de memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM), macrocomponentes utilizados nos computadores mais atuais.

O entendimento dos conceitos fundamentais que cercam os semicondutores, requer a aplicação da física moderna sobre materiais sólidos, mais especificamente sobre materiais cristalinos, os quais consistem de átomos dispostos em uma estrutura de rede, altamente ordenados. Tal estrutura mantém um potencial periódico por todo o material, com propriedades intrínsecas de remarcável significância.

A análise dos potenciais periódicos consiste em encontrar os níveis de energia do semicondutor. Isto requer a utilização de funções de onda periódicas, como por exemplo as funções de Bloch. O resultado desta análise mostra que os níveis de energia estão agrupados em bandas de energia, separados pela banda proibida (*gap de energia*).

Em geral, um semicondutor é caracterizado por ter a *banda de condução* quase vazia e a *banda de valência* quase cheia a temperatura ambiente. O comportamento dos elétrons no topo e no fundo de cada banda de energia é similar ao de um elétron livre. Entretanto, estes elétrons são afetados pela presença do potencial periódico, que pode ser corrigido ajustando-se o valor da massa do elétron para um valor efetivo (massa efetiva do elétron). Um diagrama simplificado das bandas de energia de um semicondutor é mostrado na Figura 1.3(a).

Uma aproximação compatível com os semicondutores usados na eletrônica atual é a introdução de uma alta concentração de íons magnéticos em materiais semicondutores não-ferromagnéticos. A Figura 1.3(b) mostra exemplos de diferentes estruturas semicondutoras magnéticas. A Figura 1.3(b)-A ilustra uma estrutura de *multicamadas ferromagnéticas* (MF), intercaladas com camadas não-magnéticas. A Figura 1.3(b)-B, é uma figura esquemática de um *sistema semicondutor magnético diluído* (DMS), com íons magnéticos substitucionais distribuídos em uma matriz não-magnética. E,

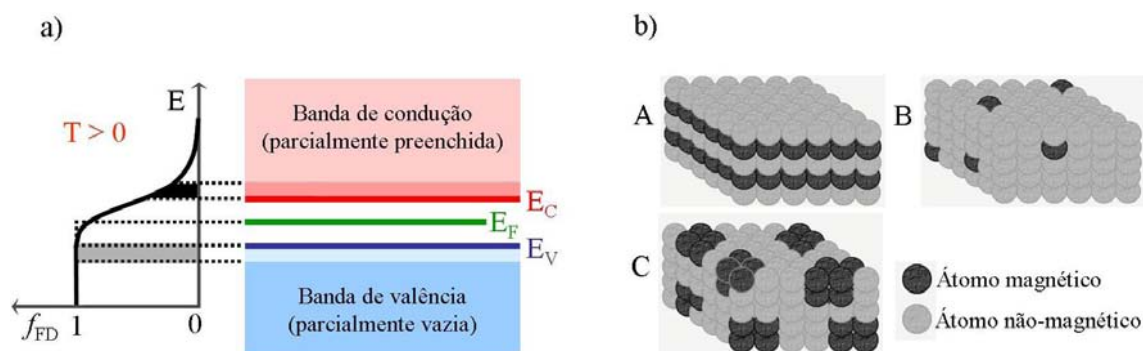


Figura 1.3: (a) mostra a correlação da função de ocupação de estados de Fermi-Dirac com o diagrama de bandas de energia de um semiconductor enquanto que (b), traz exemplos de algumas estruturas magnéticas: A - multicamadas ferromagnéticas: camadas completas de átomos magnéticos, separadas por camadas de átomos não-magnéticos. B - semiconductor magnético diluído: átomos magnéticos entram de forma substitucional em uma matriz de átomos não-magnéticos. C - sistema híbrido granular magnético: agregados de átomos magnéticos imersos em uma matriz semicondutora ou isolante. Neste último sistema, há uma distribuição estatística das direções dos momentos magnéticos dos agregados de átomos magnéticos.

a Figura 1.3(b)-C, é um esboço de um *sistema híbrido granular* (SG), com íons magnéticos intersticiais distribuídos em uma matriz não-magnética. Exemplos destas heteroestruturas híbridas são compostos do grupo II-IV nas quais são incorporadas impurezas magnéticas tais como átomos de Mn. A interação de troca $sp - d$ é responsável pelo forte acoplamento entre os elétrons da matriz e os elétrons da camada $3d$ das impurezas magnéticas. O efeito Zeeman (efeito de desdobramento das bandas de energia devido à aplicação de um campo externo) induzido pela interação de troca $sp - d$ é aproximadamente duas vezes maior que o efeito Zeeman ordinário e é predominante entre os efeitos dependentes de spin nestes sistemas. Pode-se conceituar um sistema híbrido ferromagnético / semiconductor como uma espécie de semiconductor spintrônico, envolvendo a integração das funcionalidades de semiconductor com as de um material ferromagnético. Isso permitiria a construção de novas tecnologias para transmissão, estocagem e processamento de informações, adicionando o spin eletrônico à carga como mais um grau de liberdade do sistema e explorando os seus mecanismos de relaxação, podendo-se conceber tanto uma spintrônica semicondutora unipolar (somente elétrons) quanto bipolar onde portadores de ambas as polaridades (envolvendo elétrons e buracos) são importantes [26].

Os sistemas DMS são constituídos de matrizes semicondutores que têm alguns de seus cátions substituídos por átomos magnéticos. Estes sistemas estabelecem uma importante relação entre a ciência de materiais e o futuro da spintrônica, pois carga e spin são acomodados em uma única

matriz, proporcionando design técnico e fenomenológico para novos dispositivos spintrônicos. Há um grande interesse nas propriedades físicas destes, devido ao seu concomitante potencial de aplicações tecnológicas em optoeletrônica e spintrônica. A substituição de cátions de semicondutores não-magnéticos III-V ou II-IV por íons magnéticos de metal de transição tal como Mn, Fe e Co em moderadas concentrações, já permitiram a utilização simultânea das propriedades de carga e de spin, como graus de liberdade num único sistema [27, 28]. O controle das propriedades ferromagnéticas em relação a campos elétricos ou luz, bem como injeção de portadores (elétrons ou buracos) de spins polarizados nestes sistemas têm sido exaustivamente estudados [27, 29, 30]. Os sítios magnéticos nos sistemas DMS não são interagentes pelo fato de estarem bastante dispersos e de não haver segregação, por consequência, a sua elaboração e caracterização não é tarefa fácil. Em geral, medidas cristalográficas tais como difração de Raios-X, difração de elétrons e observações de microscopia eletrônica de transmissão são necessárias, mas não são suficientes para uma determinação precisa do estado magnético destes materiais. Em adição, magnetômetros são capazes apenas de detectar os seus sinais magnéticos globais sem fornecer informação do estado magnético local. Portanto, a confirmação da existência de um sistema DMS, requer um conjunto de resultados cristalográficos e magnéticos. Deve-se lembrar que o caráter distintivo de um DMS é a interação forte de troca *sp-d*. Nenhum material pode ser dito um DMS, a menos que haja a confirmação da influência de campos magnéticos externos, através dos elétrons *d* sobre os portadores *sp* deslocalizados.

Trabalhos teóricos recentes revelam a largura das bandas proibidas dos mais promissores semicondutores, candidatos à altas temperaturas de Curie [31, 32], e apontam $Zn_{(x-1)}MT_xO^1$ como um dos favoritos. Estes resultados têm sido suplantados por cálculos *ab initio* baseados em técnicas de aproximações como Aproximação de Densidade Local (LDA), o que vem estimulando o crescimento de semicondutores à base de ZnO à temperatura ambiente, dopados com metais de transição [33, 34]. Ueda *et al* reportaram em 2001, comportamento ferromagnético com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente para filmes de Co:ZnO, crescidos pela técnica de *Laser Ablation* [35].

Uma descoberta experimental potencialmente importante é que um grande número de semicondutores tornam-se ferromagnéticos quando são dopados com impurezas magnéticas numa proporção que varia entre 1 – 10% [36]. Alguns exemplos destes sistemas DMS são GaMnAs, InMnAs, GaMnN, GaMnP, GeMn, havendo especulação recente que o mesmo ferromagnetismo é obtido em matrizes

¹MT = Metal de Transição

semicondutoras dopados com impurezas de Fe. Os semicondutores ferromagnéticos, nos quais propriedades magnéticas e semicondutoras podem ser controladas, transformaram-se nos ingredientes básicos no campo emergente da spintrônica semicondutora.

O trabalho precursor de *Ohno* em 1998 [27] revela, através de medidas de magnetotransporte, a temperatura de transição para o $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$ em torno de 110 K , demonstrando a viabilidade desses materiais virem a ser incorporados em semicondutores tradicionais. Desde então, outros sistemas DMS têm sido estudados, com particular atenção ao Mn:GaN , estimulado pelas previsões teóricas de ferromagnetismo à temperatura ambiente publicadas nos trabalhos de *Dietl* [31], utilizando o *Modelo de Zener* [37, 38] para a descrição do ferromagnetismo.

Outra rota com importantes avanços experimentais são sistemas híbridos nanoestruturados, integrando metais de transição ferromagnéticos com isolantes em junções túnel [39] e heteroestruturas semicondutores [40].

Um dos principais caminhos pelo qual se faz possível a utilização das propriedades magnéticas dos portadores de spin, integrada aos semicondutores é a injeção de portadores polarizados em spin a partir de eletrodos metálicos ferromagnéticos, seguido da detecção elétrica destes portadores. Esta é uma etapa fundamental para a sua aplicação em larga escala. Uma das principais vantagens de se utilizar ferromagnetos metálicos é que estes podem alcançar temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente. Um resultado potencialmente muito interessante à fabricação de estruturas híbridas spintrônicas é o crescimento epitaxial de heteroestruturas ferromagnéticas metálicas ou de caráter metálico sobre semicondutores, tal como MnAs/GaAs que possui uma temperatura crítica próximo de $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Recentemente tem-se desenvolvido a técnica de inserção de frações bem determinadas de impurezas magnéticas em camadas específicas, culminando em uma técnica essencialmente digital [41]. Uma heteroestrutura magnética digital (DMH) é formada por uma estrutura semicondutora na qual arranjos planares de átomos magnéticos são incorporados na região de confinamento. Em geral, há vários destes arranjos uniformemente espaçados, como na Figura 1.4, que ilustra um poço quântico digital magnético com elementos do grupo II-IV. A liga semicondutora hospedeira é um cristal de ZnSe e na região central, são inseridos átomos de Cd de forma aleatória na sub-rede de cátions, substituindo alguns átomos de Zn .

O gap de energia entre as bandas de valência e de condução do ZnSe é maior que o da liga

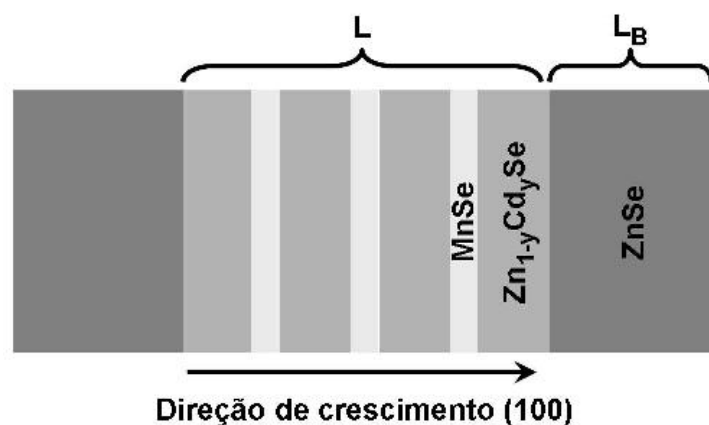


Figura 1.4: Exemplo de uma heteroestrutura digital magnética. Adaptada da Tese de Doutorado de *H. J. de Paula Freire* [42].

$\text{Zn}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}$, o que resulta na formação de uma região de estados confinados dentro das bandas do semiconductor. O movimento na direção de crescimento dos elétrons, que eventualmente ocupam os estados confinados é congelado, porém o movimento no plano transversal permanece livre. O fenômeno de desdobramento gigante de spin está presente nestas estruturas, devido a interação de troca *sp-d*. Em uma estrutura como mostrada na da Figura 1.4, os perfis das bandas de condução (elétrons) e de valência (buracos) possuem descontinuidades que originam regiões com estados ligados na direção de crescimento, porém mantendo o movimento livre na direção transversal.

A origem destas descontinuidades reside nos diferentes gaps de energia das sucessivas regiões. Na presença de um campo magnético, os elétrons e buracos interagem com os momentos magnéticos alinhados dos íons de Mn, via interação de troca *sp-d*, causando um desdobramento de spin gigante nas sub-bandas. O movimento na direção transversal é quantizado pelo campo magnético, originando os níveis de *Landau*. As transições elétron-buraco em campo nulo e em campo aplicado podem ser registrados por experimentos de fotoluminescência [42].

Todos os novos materiais magnéticos pertencentes ao grupo de óxidos, nitretos e semicondutores ferromagnéticos diluídos apresentam resultados controversos sobre a origem do ferromagnetismo, independentemente da existência de segregação de dopantes *3d*. Todavia, o entendimento do magnetismo destes sistemas é de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos que possam funcionar em condições ambientes. Um compêndio de resultados experimentais e teóricos sobre sistemas híbridos magnéticos, incluindo a teorização sobre seus comportamentos magnéticos, pode ser construído através inúmeros artigos de revisão [43–45]. A Figura 1.5 resume as

idéias de um dos modelos apresentados por *J. M. D. Coey* à cerca do ferromagnetismo em sistemas óxidos ferromagnéticos diluídos [46]. Segundo o autor, o ferromagnetismo destes sistema pode surgir através de defeitos derivados de uma banda de impureza, estando associado com a separação da banda de spin, em uma banda de spins majoritários e outra de spins minoritários. Deve-se enfatizar que a banda de impureza não necessita ser necessariamente condutora [47].

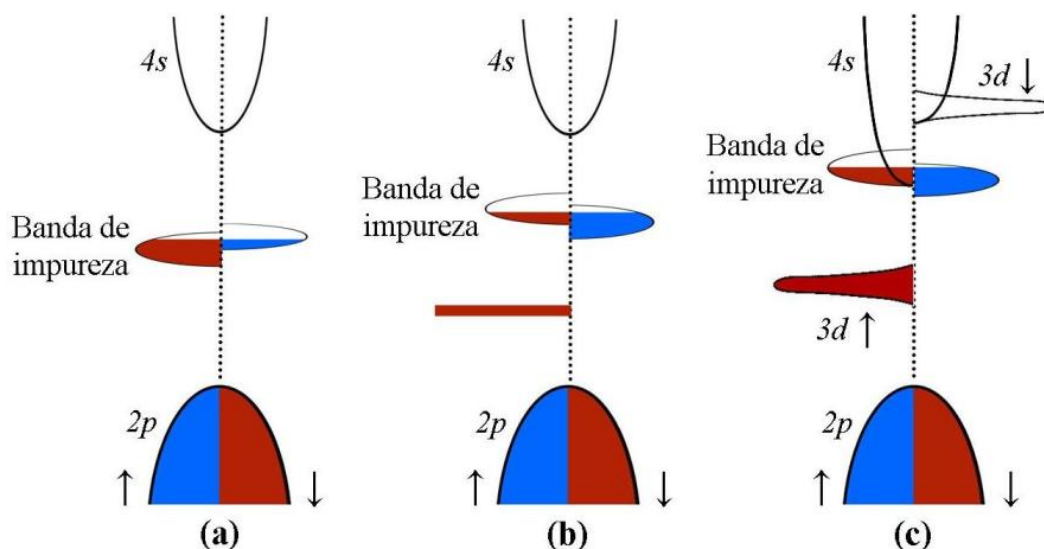


Figura 1.5: Alguns caminhos possíveis para o surgimento de ferromagnetismo a partir de uma banda de impureza. (a) separação espontânea da banda de spin em duas bandas, uma de spins majoritários e outra de spins minoritários, (b) bandas de spin majoritários e minoritários separados devido a presença de defeitos ou impurezas magnéticas e (c) população de uma banda d não-ocupada, devido à superposição com uma banda de impureza, conduzida à separação das bandas de spin majoritários e minoritários. Adaptada do artigo de *J. M. D. Coey et al* [43].

Finalmente, cabe mencionar o magnetismo de sistemas híbridos granulares. Estes sistemas podem ser menos complicados por serem, aparentemente, mais estáveis do ponto de vista termodinâmico. Eles são igualmente interessantes para a investigação de propriedades magnéticas, tanto do ponto de vista da física fundamental quanto para eventuais aplicações na área gravação magnética de ultra-alta densidade e dispositivos spintrônicos na futura área de nanoeletrônica. Uma atenção especial a estes sistemas é dada no Capítulo 3.

A capacidade de manipular correntes polarizadas em spin deve culminar no desenvolvimento de melhoras notáveis em sistemas eletrônicos, processamento de dados e a tecnologia de comunicações. Porém, este efeito só pode ser explorado se houverem esforços radicais concentrados no desenvolvimento de novos materiais. Para isto, faz-se necessário um grande investimento em novas tecnologias e em formação acadêmica, envolvendo muitas áreas do conhecimento científico. Além de equipa-

mentos que permitam o crescimento epitaxial de cristais e sua caracterização, afim de descrever a fenomenologia apresentada pelo material, e estudar as formas com as quais ele pode servir no desenvolvimento tecnológico industrial, é preciso ter o envolvimento de profissionais especialistas, que apresentem um entendimento multidisciplinar, dominando o conhecimento desde semicondutores à magnetismo, cristalografia à estrutura química e microeletrônica, para que se possa direcionar as pesquisas às necessidades do mercado tecnológico.

Esta tese encontra-se inserida na área da spintrônica através de estudos sobre sistemas granulares Fe:ZnO e Fe:ZnSe e epicamadas MnAs/GaAs. Os sistemas híbridos granulares e seu comportamento magnético serão amplamente abordados na Parte I, enquanto as epicamadas MnAs/GaAs são abordadas na Parte II deste trabalho.

O ZnO é um material óxido semicondutor com larga banda proibida ($\sim 3,4 \text{ eV}$), que atrai atenção devido à possibilidade de sua aplicação em dispositivos opto-eletrônicos tais como células solares, diodos de emissão na faixa do ultravioleta e dispositivos eletrônicos de alto poder de transparência. A descoberta de ferromagnetismo em temperaturas acima de 100 K em semicondutores III-V $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [27] e as previsões teóricas de ferromagnetismo à temperatura ambiente em semicondutores magnéticos diluídos, tais como filmes de ZnO dopados com metais de transição [31, 48], tornou viável a manipulação de spin em vários semicondutores inclusive com estrutura wurtzita similar ao GaAs. De acordo com cálculos teóricos inicialmente desenvolvidos por *Dietl et al*, é possível observar ferromagnetismo à temperatura ambiente em $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ do tipo p com $x \approx 5\%$ e anti-ferromagnetismo em $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ do tipo n [31]. Diversos grupos de pesquisa obtiveram resultados experimentais confirmando a manifestação do ferromagnetismo em temperaturas inclusive maiores do que a temperatura ambiente em DMS à base de ZnO dopado com Fe, Co e Ni [49, 50]. No entanto, estes resultados estão ainda sendo debatidos e a origem do ferromagnetismo nesses compostos vem sendo atribuída a efeitos extrínsecos, tais como, a formação de fases e compostos intermediários e segregação dos dopantes ferromagnéticos em nanopartículas e nano-agregados [50]. Neste trabalho, encontramos clara evidência da segregação do nanopartículas de Fe no interior de eletrodopos de ZnO crescidos com diferentes dopagens de Fe.

Filmes finos cristalinos de ZnO têm sido crescidos por inúmeras técnicas; tais como, epitaxia por feixe molecular [51] e evaporação por feixe eletrônico [52]. Apesar de produzir filmes com menor

qualidade estrutural comparativa a alcançada por outras técnicas, a eletrodeposição é um método atrativo para o crescimento de óxidos semicondutores inclusive o ZnO, devido ao baixo custo empreendido e a possibilidade de produção em larga escala.

O Capítulo 2 desta tese trata da preparação de sistemas Fe:ZnO/Si(001) por via fotoeletrodeposição. As caracterizações estrutural, eletrônica, micromorfológica e magnética das amostras, mostradas neste capítulo, demonstram a viabilidade da técnica de eletroquímica na preparação de filmes magnéticos granulares de caráter superparamagnético, com distribuição de tamanhos bastante regular. O Capítulo 3 concentra-se no estudo das propriedades de magnetismo e da fenomenologia de sistemas magnéticos granulares Fe:ZnSe e Fe:ZnO. Neste capítulo, apresenta-se a análise do comportamento magnético destes sistemas a partir de simulação numérica, apresentando um modelo para a descrição fenomenológica das curvas de magnetização versus campo aplicado (curvas $M \times H$) e temperatura (curvas FC e ZFC). As rotinas numéricas utilizadas nestas simulações foram desenvolvidas em linguagem C, utilizando métodos de cálculo discreto e o método de Monte Carlo para o cálculo estatístico do modelo de *Langevin*. Os programas utilizados são portanto produto integrante desta tese.

A amostra Fe:ZnO analisada neste capítulo foi crescida por eletrodeposição a partir de solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso amoniacal, como apresentada no Capítulo 2. As amostras de Fe:ZnSe foram crescidas via epitaxia por feixe molecular (MBE, ver Glossário, pág. 108) pelo *Dr. Victor Hugo Etagens*. O imageamento por microscopia de varredura por tunelamento (STM, ver Glossário, pág. 108) foi realizado pelo *Dr. José Varalda* e imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, ver Glossário, pág. 109) adquiridas pela *Dra. Dominique Demaille*. Todas estas medidas foram realizadas no INSP. Medidas de magnetropia SQUID (ver Glossário, pág. 108) foram realizadas pelo *Dr. José Varalda* do GSM-UFSCar. A amostra eletrodepositada foi preparada pelo *Dr. Adriano Rodrigues de Moraes*, no LaNSen-UFPR, caracterizadas por TEM pelo *Prof. Dr. Ney Mattoso*, no CME-UFPR. As medidas de magnetropia SQUID desta amostra foram também realizadas pelo *Dr. José Varalda* em conjunto com *Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira*, ambos do GSM-UFSCar.

A alta temperatura de Curie ($T_c \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$) e conseqüente exibição de propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente faz do MnAs um material de grande interesse em aplicações tec-

nológicas envolvendo eletrônica de spin. A esta temperatura, o MnAs sofre uma transição de fase ferromagnética-paramagnética, combinada com uma transição estrutural do tipo NiAs hexagonal (estrutura $P6_3/mmc$ com $a = 0,372 \text{ nm}$ e $c = 0,571 \text{ nm}$) para uma estrutura ortorrômbica ($a = 0,572 \text{ nm}$, $b = 0,3676 \text{ nm}$ e $c = 0,6379 \text{ nm}$) [53, 54].

Este sistema tem sido muito estudado pelo grupo de *Systèmes Electroniques et Magnétisme* da Université de Paris². A morfologia das epicamadas de MnAs, crescidas por MBE sobre substrato de GaAs(111)B, apresenta dois regimes de crescimento distintos, dependentes da temperatura do substrato durante o crescimento. Para crescimentos à $320 \text{ }^\circ\text{C}$ o sistema desenvolve um mecanismo de relaxação por campos de tensão. Pequenas ilhas auto-organizadas de MnAs são criadas no início do crescimento. Elas tendem a manter uma altura constante até a coalescência que começa ao redor de 50 \AA de espessura. Um outro mecanismo proposto baseia-se na mobilidade dos átomos a esta mesma temperatura e no elevado valor de coeficiente de “descasamento” (*mistif*) entre os parâmetros de rede do substrato GaAs e das epicamadas de MnAs. A temperaturas mais baixas ($\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) a mobilidade na superfície é fortemente reduzida, resultando em um filme homogêneo. Os resultados sugerem que baixas temperaturas de crescimento são essenciais na obtenção heteroestruturas epitaxiais GaAs/MnAs/GaAs contínuas [55, 56].

Estudos por difração de Raios-X (XRD, ver Glossário, pág. 107) e magnetometria mostram a evolução da epicamada durante a transição de fase, evidenciando uma grande fração da fase ferromagnética à temperatura de $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, para a transição de fase estrutural. O sistema é fortemente afetado por tensões residuais, localizadas principalmente na fase β (fase ortorrômbica). Este comportamento é atribuído ao modo de crescimento em presença de uma alta densidade de energia elástica, associada com a grande diferença de coeficiente de dilatação entre o substrato GaAs e as epicamadas de MnAs. Durante o resfriamento, essa diferença entre os coeficientes de dilatação volta a induzir tensões que não podem ser relaxadas por deslocamentos, pois a temperatura já se encontra muito baixa, a ponto de não haver mobilidade, introduzindo um comportamento anômalo de transição de fase [55]. Espectros de emissão fotoelétrica dos níveis de caroço eletrônico e da banda de valência demonstram a inexistência de reatividade química nas interfaces das heteroestruturas de MnAs/GaAs/MnAs. A característica da banda de valência do sistema formado de duas camadas de MnAs sobre GaAs está muito próxima da característica do MnAs em sua estrutura estendida com caráter metálico. Estima-

²Grupo com qual se desenvolveu meu estágio de doutorado no período de abril/2004 à março/2005.

se a formação de uma região tipo n com uma barreira de potencial de altura $0,7 \pm 0,1$ eV nas interfaces MnAs/GaAs [24]. Recentemente, foi reportada pela equipe do INSP uma magnetoresistência túnel acima de 12% à baixa temperatura em junções túnel MnAs/AlAs(4 nm)/MnAs e estimada uma polarização de spin de 60% nas junções MnAs/GaAs/MnAs [57]. No entanto, a eficiência da injeção de spins polarizados permanece limitada às baixas temperaturas. A interpretação destes resultados, hoje, indica haver uma pequena densidade de defeitos na barreira semicondutora, criados durante o crescimento à baixa temperatura, requerida para evitar a interdifusão na interface substrato/epicamada. Estes defeitos devem agir como níveis profundos de impurezas inseridas no gap de energia do semicondutor, conduzindo ao fenômeno TMR ressonante. Melhores resultados para essas junções híbridas metal/semicondutor passam pela obtenção de uma menor densidade de defeitos nas barreiras III-V. Portanto, dependem de um melhor conhecimento da estrutura das interfaces MnAs/GaAs e MnAs/AlAs. As reconstruções de superfícies do MnAs são determinadas pela estequiometria de superfície [58] e, conseqüentemente, estas reconstruções podem determinar a estequiometria da interface da barreira de tunelamento MnAs/GaAs.

Em suma, o MnAs é considerado um dos mais promissores materiais para a construção de dispositivos que exploram o fenômeno TMR, atuando como eletrodo emissor e/ou detector de spin polarizado. As publicações citadas acima apresentam um vasto conjunto de dados experimentais, enfocando a técnica de crescimento epitaxial do sistema e o estudo de suas propriedades magnéticas e estruturais, a partir de experimentos de STM, difração de elétrons de baixa energia (LEED, ver Glossário, pág. 109) e difração por reflexão de elétrons de alta energia (RHEED, ver Glossário, pág. 109), espectroscopia de fotoelétrons emitidos por Raios-X (XPS, ver Glossário, pág. 107), microscopia eletrônica de transmissão a campo claro (TEM, ver Glossário, pág. 107) e difração de Raios-X com incidência rasante (GIXD, ver Glossário, pág. 109). A partir da análise destes dados, mostrados e discutidos no Capítulo 5, é possível observar reconstruções 3×1 , 2×2 e uma reconstrução mista $2 \times 2 + 3 \times 1$ para a superfície de epicamadas MnAs(0001)/GaAs(111)B. A estabilidade de cada uma delas à temperatura ambiente está associada com a cobertura de As na superfície. Medidas de STM *in situ* sugerem que a reconstrução 3×1 é composta de longas filas de átomos de As alinhadas com a direção equivalente $\langle 110 \rangle$ do substrato sendo esta, uma reconstrução mais rica em As comparativamente à reconstrução 2×2 . A reconstrução mista também foi observada por esta mesma técnica [59]. A partir destes resultados foram propostos três modelos para a reconstrução 2×2 do sistema. Todos

os modelos sugerem que esta superfície é constituída de cadeias de trímeros de As sobre camadas completas de Mn. A diferença entre eles está na posição dos trímeros de As.

Apesar do sucesso dos estudos de STM e XPS para a superfície reconstruída 3x1 do MnAs(0001), mostrados nas seções 5.3.1 e 5.3.2 (págs. 64 e 67, respectivamente), a estrutura da superfície reconstruída 2x2 não fica bem esclarecida. Por essa razão, no Capítulo 6 é realizada a investigação desta reconstrução via cálculo *ab initio*, tendo como objetivo a definição das posições dos trímeros na superfície. Os cálculos *ab initio* foram realizados durante um estágio de doutorado sanduíche, junto ao INSP-UPMC, Paris sob orientação do *Dr. Victor Hugo Etgens* e colaboração direta do *Dr. Massimiliano Marangolo* e *Dr. Michele Lazzeri*, no período de abril de 2004 à março de 2005.

As amostras utilizadas neste estudo foram preparadas por MBE e monitoradas em tempo real por LEED e RHEED pelo *Dr. Victor Hugo Etgens*, INSP-UPMC. O imageamento de superfície por STM foi realizado pelo *Dr. Massimiliano Marangolo* no INSP-UPMC e as medidas de XPS, realizadas pelo *Dr. Fausto Sirotti* no Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Centre Universitaire Paris Sud (<http://www.lure.u-psud.fr/>). Medidas de GIXD foram realizadas no Synchrotron SOLEIL, France (<http://www.synchrotron-soleil.fr/>) pelo *Dr. A. Coati* em conjunto com o *Prof. Y. Garreau*.

Parte I

Comportamiento magnético de sistemas híbridos granulares

Capítulo 2

Eletrodeposição de sistemas granulares

2.1 Introdução

A síntese eletroquímica de filmes finos de ZnO a partir de soluções aquosas de nitrato de Zn, na qual os íons de nitrato são a fonte de oxigênio e a partir de soluções salinas oxigenadas, aquosas ou não aquosas é de relevância tecnológica na fabricação de células solares e dispositivos de emissão de luz ultra-violeta. Apesar do enorme interesse em sistemas nanoestruturados metal óxido/metal ferromagnético para aplicações em spintrônica, a síntese química e eletroquímica de sistemas nanométricos é uma rota ainda pouco explorada. Somente poucos exemplos de estruturas nanométricas à base de ZnO são encontrados na literatura; por exemplo, filmes finos transparentes de ZnO contendo partículas nanométricas de Au, crescimento epitaxial de nanoestruturas à base de ZnO, crescidos sobre substratos monocristalinos (GaN, SnO e Au) e nanopartículas de Fe imersos em matrizes mistas Al_2O_3 -ZnO.

Este capítulo descreve a preparação de sistemas granulares de Fe:ZnO por via eletroquímica, a partir de soluções aquosas sulfatadas. Informações detalhadas sobre os experimentos eletroquímicos e demais procedimentos, bem como a caracterização estrutural e magnética das amostras, são descritos. O Capítulo 3 traz a interpretação de medidas magnéticas realizadas por magnetometria SQUID em sistemas híbridos magnéticos granulares Fe:ZnSe, preparados por epitaxia de feixe molecular e por via eletroquímica, cuja micromorfologia foi caracterizada por microscopia de varredura por tunelamento e por microscopia eletrônica de transmissão. O completo conjunto de dados experimentais, previamente obtidos para este sistema, permitiu uma minuciosa determinação dos perfis

de distribuição de tamanhos de partículas para uso nos procedimentos de simulação das curvas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura. O procedimento de modelagem empregado no sistema Fe:ZnSe foi utilizado na interpretação dos dados magnéticos experimentais do sistema Fe:ZnO.

2.2 Conceitos básicos sobre eletroquímica

Oxidação é um processo de remoção de elétrons, enquanto que *redução* é o processo de adição de elétrons a um determinado material. O processo de *oxidação-redução* (ou *redox*) consiste na transferência de elétrons de um material para outro. O doador de elétrons é dito *redutor* e o receptor de elétrons é chamado *oxidante*.

Uma *célula eletroquímica* consiste de dois eletrodos (condutores metálicos) em contato com um eletrólito (um condutor iônico, que pode ser uma solução salina, por exemplo). Uma célula eletroquímica pode ser uma *célula galvânica* ou uma *célula eletrolítica*. A célula galvânica produz corrente elétrica como resultado da reação espontânea entre os eletrodos, enquanto na célula eletrolítica, a corrente elétrica é resultado da aplicação de um potencial externo, conforme Figura 2.1.

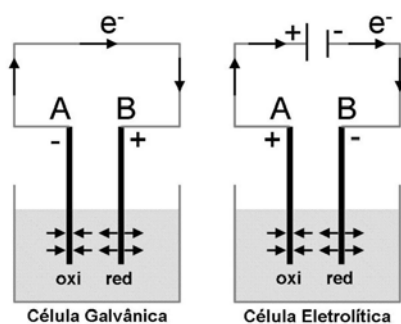


Figura 2.1: Células eletroquímicas. (a) célula galvânica e (b) célula eletrolítica.

Anodo é o eletrodo no qual ocorre oxidação e *catodo* é o eletrodo no qual ocorre redução. A eletrodeposição é um dos métodos possíveis para preparação de filmes finos através de um processo eletroquímico.

Normalmente, a eletrodeposição de um filme sobre um substrato ocorre em duas etapas: a formação de núcleos de crescimento (*nucleação*) e agregação de material sobre esses núcleos (*crecimento*). A etapa de nucleação é de extrema relevância quando se está crescendo um filme de material diferente daquele que compõe o substrato. Nestes casos, se faz necessária a criação de núcleos para

posterior crescimento do filme. Os átomos adsorvidos (*adatom*) precursores se deslocam ao longo da superfície do substrato até encontrar alguma irregularidade (defeito, rugosidade ou impureza) no substrato, onde possam aderir e dar início a um núcleo. O crescimento de diversos núcleos que ao longo do tempo percolam e coalescem, dão origem à formação de ilhas, que por sua vez darão origem ao depósito contínuo na forma de um filme fino. A etapa de nucleação pode acontecer principalmente de duas maneiras: *instantaneamente* ou *progressivamente* [60–62].

Na nucleação instantânea todos os núcleos crescem simultaneamente sobre o substrato, ocupando todos os sítios ativos disponíveis, de forma que o número de núcleos gerados fica constante no tempo. Na nucleação progressiva, os núcleos vão surgindo sucessivamente durante o depósito, ocupando os sítios ativos com uma determinada taxa temporal, que pode ser constante ou não. Um modelo importante para a descrição do processo de nucleação, durante um depósito eletroquímico, foi desenvolvido por *Scharifker et al* [60, 61], que obtiveram expressões analíticas para a nucleação instantânea e progressiva seguidas de crescimento limitado por difusão. Este modelo assume a existência de sítios ativos (locais onde pode ocorrer a formação de núcleos), cuja densidade de núcleos formados pode ser descrita por $N(t) = N^*[1 - \exp(-At)]$, na qual N^* é a densidade de sítios pré-existentes, t é o tempo de deposição e A é a taxa de nucleação. Neste trabalho não abordaremos um estudo detalhado da nucleação, cabendo apenas ressaltar que o uso de substratos de silício semicondutor (com ligações químicas pendentes na superfície saturadas por hidrogênio) implica em um complexo processo de eletrodeposição com efetiva fotoativação de portadores: fotoeletrodeposição.

2.3 Detalhes experimentais

As amostras de Fe:ZnO/Si(001) foram preparadas por eletrodeposição, utilizando um Galvanostato/Potenciostato (modelo EG&G 273A) e uma célula eletrolítica consistindo de um sistema convencional de placas paralelas estacionárias. Como anodo foi utilizado um disco de platina (área $\sim 2,8 \text{ cm}^2$) e como catodo, pedaços retangulares (área $\sim 0,5 \text{ cm}^2$) de wafers comerciais de silício. A referência de potencial em todos os experimentos realizados foi obtida através de um eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl.

As amostras de Fe:ZnO foram crescidas à partir de soluções aquosas, contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco hepta-hidratado $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ e sulfato ferroso amoniacal

hexa-hidratado $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, em concentrações que variaram de 0,001 a 10 mmol/L , sobre substrato comercial de Si(001) do tipo- p , com resistividade de 10 Ωcm (Virginia Semiconductor, USA). Os substratos de Si foram previamente tratados com uma solução de 75% de ácido fluorídrico [HF], afim de remover o óxido nativo da sua superfície. A montagem do catodo sobre um suporte de inox está ilustrada na Figura 2.2(a). O contato elétrico entre o substrato e o suporte é feito com uma liga de Ga-Al, resultando em resistências da ordem de 15 $k\Omega$. Os filmes são crescidos utilizando uma célula eletrolítica como a da Figura 2.2(b), utilizando um galvanostato/potenciostato (EG&G modelo 273A). O pH da solução eletrolítica (eletrólito) variou entre 4.3 e 4.8, dependendo da concentração de sulfato ferroso presente. Todos os depósitos foram realizados sob iluminação ambiente e a temperatura ambiente, exceto em alguns experimentos específicos detalhados ao longo do texto abaixo.

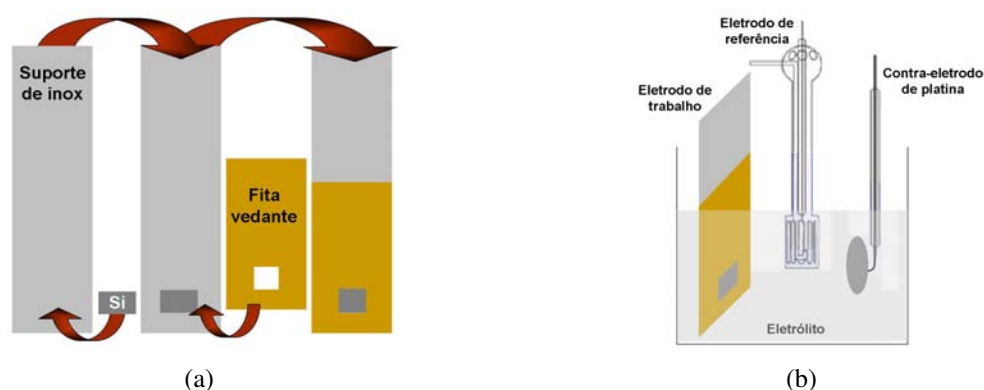


Figura 2.2: (a) Preparação do catodo para a eletrodeposição. (b) Esquema da célula eletroquímica.

Foram usados dois procedimentos para o crescimento das amostras :

1. **Crescimento Potenciostático:** Filmes crescidos com potencial catódico constante no valor de $-0,9\text{ V}$ durante um tempo médio de 40 minutos;
2. **Crescimento Potenciodinâmico:** Filmes crescidos durante ciclovoltametrias com varreduras de potencial com taxas de 1 mV s^{-1} entre 0 a $-1,5\text{ V}$ na direção catódica, seguida por varredura similar na direção anódica entre -1.5 V e 0.

O crescimento de filmes de ZnO, a partir de soluções aquosas de sulfato de Zn, pode ser descrita pela reação $\text{Zn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO}$. O pH local pode ser descrito pelo balanço das reações $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ e $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$. A varredura na direção anódica revela um efeito

de dissociação significativo, no qual $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ Zn^{2+} são dissolvidos no catodo, o que torna desprezível a presença de Zn metálico [63–67]. Amostras crescidas sob alta taxa de deposição, apresentando nucleação instantânea podem produzir hidróxi-sais não-estequiométricos do tipo $\text{Zn(OH)}_{2-x}(\text{SO}_4)_{\frac{x}{2}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

A escolha da concentração de 1 *mmol/L* de sulfato de zinco para o crescimento das amostras deve-se à dinâmica de crescimento potencioestático que é governada pela concentração do reagente formador da matriz principal, neste caso a matriz de ZnO. Entende-se que para um dado valor fixo de potencial aplicado, quanto menor for a concentração de íons mais lentamente será o crescimento e, por consequência, maior será a probabilidade de formação de filmes mais finos e mais homogêneos. A Figura 2.3 mostra os resultados de testes preliminares que conduziram à escolha da concentração de sulfato de zinco adequada para o crescimento do sistema híbrido. Foram testadas as concentrações de 0,001; 0,1; 1; 10 e 100 *mmol/L* de sulfato de zinco para a construção da matriz de ZnO. Nota-se que para altas concentrações (10 e 100 *mmol/L*) ocorre nucleação instantânea, indicativa de altas taxas de crescimento. O resultado deste processo foram filmes muito espessos e sem aderência, mesmo quando crescidos em curtos intervalos de tempo. Para concentrações de 1 *mmol/L* ou menores, a nucleação se apresenta como progressiva, a partir de sítios de crescimento previamente existentes no substrato (defeitos pontuais e/ou bordas de terraços atômicos, por exemplo). O processo de crescimento segue em torno dos núcleos formados de modo a preencher praticamente todo o espaço disponível na superfície do depósito, minimizando a formação de espaços vazios. Isso garante a aderência e a homogeneidade do filme. A espessura pode ser controlada pelo tempo de depósito. Para concentrações muito baixas (0,1 e 0,001 *mmol/L*) a dinâmica fica muito lenta, custando algumas horas de experimento até a formação de um filme com espessura desejada (em torno de 3 μm), inviabilizando o processo. A otimização, levando em conta o tempo de crescimento e a qualidade desejada para a matriz de ZnO, indicou a concentração de 1 *mmol/L* de sulfato de zinco como a melhor opção para o crescimento do sistema Fe:ZnO/Si(001).

A redução dos íons Zn^{2+} e Fe^{2+} , na solução contendo 1 *mmol/L* de sulfato de Zn e variadas concentrações de sulfato ferroso, começa em $-0,75\text{ V}$ e conduz à formação de ZnO com diferentes conteúdos de Fe, conforme Figura 2.4(a). Ao longo da onda de redução, nota-se um suave crescimento da corrente catódica devido à evolução do hidrogênio. A presença de Fe na solução provoca uma mudança na dinâmica de crescimento dos filmes, pois a densidade de corrente J é dependente

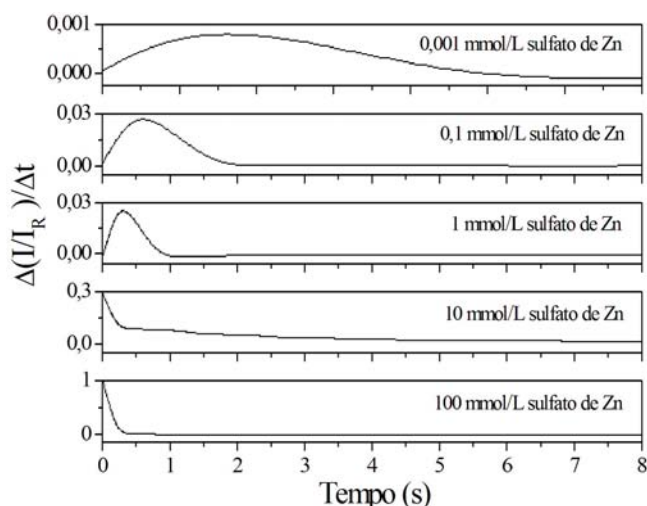


Figura 2.3: Crescimento potenciostático da matriz de ZnO. Os gráficos mostram a variação da corrente catódica em função do tempo, para um intervalo de tempo inicial do processo, quando ocorre a nucleação e crescimento dos filmes. Os valores de corrente foram normalizados pelo valor $I_R = 3710 \mu A$, correspondente à maior corrente alcançada pela solução mais carregada de íons, Zn^{2+} , a solução de 100 mmol/L . Várias concentrações de sulfato de zinco foram testadas, com o objetivo de encontrar a concentração que otimizasse o experimento em relação ao tempo de depósito e a uniformidade desejada para a matriz.

da concentração de Fe, como indicado pelo detalhe da Figura 2.4(a). As Figuras 2.4(b) e (c) mostram respectivamente, uma ciclovoltametria e uma cronoamperometria obtidas a partir de soluções contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso.

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Técnicas experimentais utilizadas

As amostras foram caracterizadas por XRD, utilizando radiação $Co K\alpha$ ($\lambda=1,790 \text{ \AA}$), com uma geometria convencional de Bragg-Brentano, no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação - LORXI¹.

Medidas de XPS foram realizadas pelo *M.Eng. e Sc.de Mat. José Luiz Guimarães* utilizando um sistema comercial VG ESCA-3000 com radiação de $Mg K\alpha$, em condições de ultra-alto-vácuo (UHV $\sim 10^{-10} \text{ mbar}$), no Laboratório de Superfícies e Interfaces - LSI¹. Perfis das amostras foram obtidos por desbaste com íons de Ar^+ (3 keV , $5 \mu A$).

Imagens de TEM e de difração de elétrons por área selecionada (SAED, ver Glossário, pág. 107),

¹Universidade Federal do Paraná

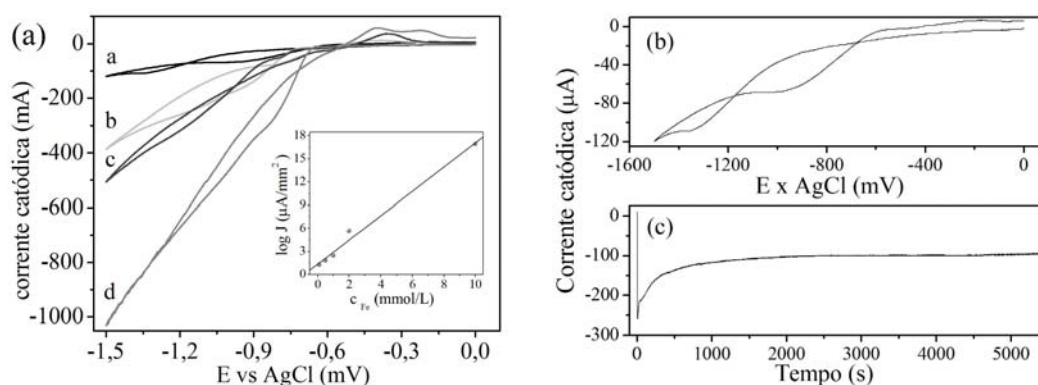


Figura 2.4: (a) Ciclovoltanogramas obtidos a partir de soluções contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e diferentes concentrações de Fe: a) $0,01 \text{ mmol/L}$; b) $0,5 \text{ mmol/L}$; c) 1 mmol/L ; d) 2 mmol/L . No detalhe, a variação da densidade de corrente em função da concentração de Fe na solução. (b) e (c) mostram respectivamente, uma ciclovoltametria e uma cronoamperometria obtidas a partir de soluções contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso.

foram realizadas pelo *Prof. Dr. Ney Mattoso*, no Centro de Microscopia Eletrônica - CME¹, usando um microscópio eletrônico JEOL JEM 1200EX-II.

Medidas de espectroscopia Raman (ver Glossário, pág. 108) foram realizadas à temperatura ambiente, por excitação através de laser de He-Ne, de comprimento de onda $632,8 \text{ nm}$, em um sistema micro-Raman Renishaw. As medidas foram realizadas pelo *Prof. Dr. Edilson Silveira*, no Laboratório Institucional de Espectroscopia Raman¹.

A análise da superfície das amostras foi feita a partir de imagens de microscopia de força atômica (AFM, ver Glossário, pág. 108) em modo contato, realizadas em um microscópio de força atômica (Shimadzu J3) junto ao Laboratório de Microscopia de Força Atômica¹, em conjunto com *Prof. Dr. Dante Homero Mosca*.

Medidas de magnetização foram realizadas por magnetopia SQUID pelo *Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira* do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo - GSM² e junto ao Institut des NanoSciences de Paris - INSP³. Foram realizadas medidas no intervalo de 5 a 400 K, para campo aplicados acima de 50 kOe . Medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas a partir de uma rotina zero-field cooling (ZFC) e field cooling (FC), com campo aplicado de 500 kOe e passos de temperatura de 2 K/min .

Medidas de catodoluminescência (ver Glossário, pág. 108) para determinação da largura da banda de energia proibida (gap) foram realizadas à temperatura ambiente por excitação em um sis-

²Universidade Federal de São Carlos

³Université Pierre et Marie Curie

tema de microsonda eletrônica (Cameca SX50), equipada com grade de difração (SP500i monocromador/espectrógrafo) e detector CCD, junto ao Laboratório do *Prof. Dr. Marcos Vasconcellos* da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2.4.2 Caracterização estrutural e eletrônica

A incorporação de Fe nas amostras e a estequiometria do ZnO são verificados por meio da análise XPS. A Figura 2.5 exibe um espectro de ampla gama de energia e baixa resolução (*survey*) típico e espectros de XPS de caroço do $O1s$, $Fe2p$ e $Zn2p$ (detalhes da Figura 2.5) para uma amostra eletrodepositada à temperatura ambiente e sob um potencial de -0.9 eV , a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e 10 mmol/L de sulfato ferroso. Após a limpeza da superfície por bombardeio de Ar^+ , a presença de carbono adsorvido, observado anteriormente, desaparece completamente e a razão Zn/O torna-se $\sim 0,9$, indicando a formação de ZnO. É importante salientar que, mesmo para a maior concentração de Fe utilizada neste trabalho, o conteúdo incorporado deste elemento nas amostras não passa de 4% em peso atômico. A formação não-estequiométrica $ZnO_{1-\delta}$ ($\delta = 0,1$) está provavelmente vinculada às modificações superficiais da amostra decorrentes da exposição ao feixe de argônio. Apesar da dificuldade de obtenção de um sinal de fotoemissão do Fe bem definido devido a sua baixa concentração superficial, há três evidências de que o Fe presente na amostra encontra-se na fase metálica: (i) a posição da linha de emissão do $Fe2p_{3/2}$ corresponde a posição do Fe metálico; (ii) o desdobramento spin-órbita determinado pela separação entre as linhas de emissão $Fe2p_{3/2}$ e $Fe2p_{1/2}$ equivale a $\sim 15\text{ eV}$ conforme o esperado para o Fe metálico [68], e (iii) devido à relação sinal-ruído desta medida, não se pode afirmar com clareza a existência ou não de picos satélites característicos dos óxidos de Fe (entre as linhas de emissão $Fe2p_{3/2}$ e $Fe2p_{1/2}$). Porém, combinando este resultado com os difratogramas XRD e padrões SAED, a formação de óxidos de Fe pode ser descartada.

De acordo com os difratogramas de Raios-X obtidos, as amostras apresentam uma quantidade negligenciável de Zn metálico, sendo o tamanho médio dos grãos cristalinos de ZnO estimado em $\sim 86\text{ nm}$, quando as mais fortes reflexões de Bragg correspondem ao plano (101) do ZnO na sua estrutura wurtzita. As mais fortes reflexões de Bragg para o ZnO, encontradas na base de dados do JCPDS [69] e em resultados anteriormente obtidos para ZnO eletrodepositado sobre Si(001) [70], são as reflexões referentes aos planos de Bragg (101), seguidas de fracas reflexões dos planos (002), (100),

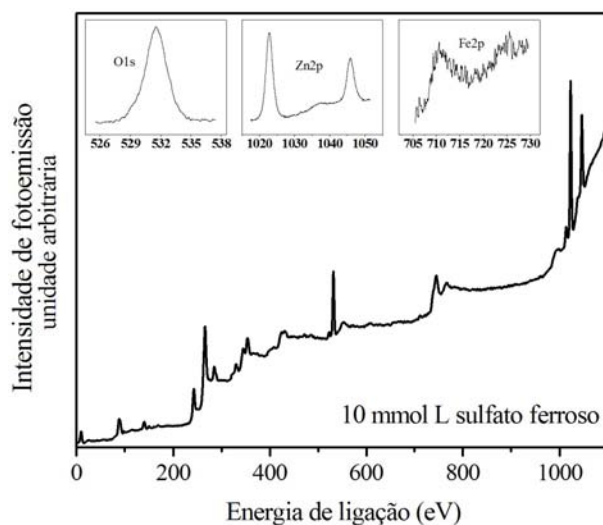


Figura 2.5: Espectro de XPS para um filme de ZnO:Fe/Si(001), 1 $mmol/L$ de sulfato de Zn e 10 $mmol/L$ de sulfato ferroso.

(102) e (103). Estes resultados diferem da textura cristalina dos planos (002) paralelos à superfície do filme, geralmente observada em depósitos de ZnO obtidos a partir de soluções aquosas de nitrato e cloreto sobre diferentes substratos [71–75]. Os difratogramas obtidos neste trabalho revelam que a textura com planos cristalinos (101) da estrutura wurtzita do ZnO, paralelos à superfície dos filmes, ocorre nas amostras de maior qualidade morfológica, surgindo as demais reflexões em amostras de menor homogeneidade e qualidade morfológica.

O acréscimo da concentração de sulfato ferroso, de 0,001 para 1 $mmol/L$, na solução conduz a um crescimento da reflexão de Bragg associada ao plano (101), o que indica a presença de cristais menores, com diâmetros da ordem de 36 a 80 nm . Experimentos de deposição potencioestática realizados com a adição de peróxido de hidrogênio e à temperaturas acima da ambiente ($\sim 340 K$) demonstram diferenças relevantes nos difratogramas, associadas à taxas de crescimento mais lentas. Isso indica que a temperatura é o principal fator de dissolução molecular do oxigênio na síntese do óxido, devido à solubilidade do oxigênio na água ser 30% menor à temperatura de 350 K [67].

A Figura 2.7(a) mostra um típico espectro Raman de uma amostra que contém uma pequena quantidade de Fe. A estrutura hexagonal wurtzita do ZnO pertence ao espaço de grupo $C46$ e tem quatro átomos por célula unitária. A teoria do grupo prevê oito conjuntos de fônons ópticos, dos quais quatro são ativados por Raman: $A1 + E1 + 2E2$ [76–78]. A seta na Figura 2.7(a) indica a detecção do fônion $A1$ (LO). Este modo aparece em aproximadamente $565 cm^{-1}$ como um “ombro” do fônion mais intenso revelado em $520 cm^{-1}$, originário do substrato de Si. Outras características,

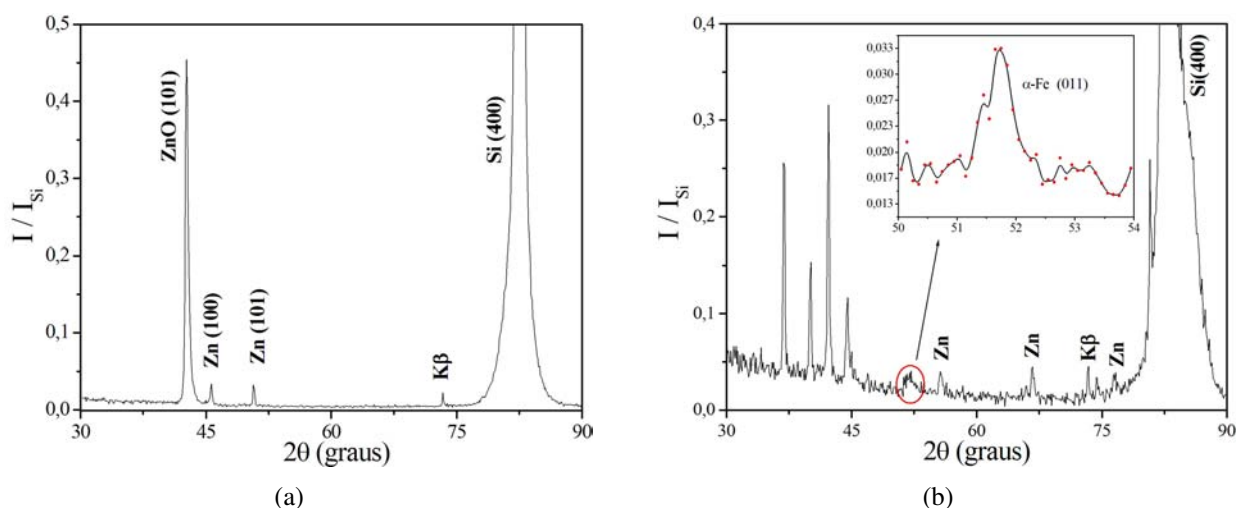


Figura 2.6: (a) Padrão de difração de Raios-X para um filme de ZnO:Fe/Si(001), eletrodepositado a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. As reflexões de Bragg observadas para ângulo crescente são ZnO(101), Zn(100), Zn(101) e as linhas $K\beta$ e $K\alpha$ da reflexão Si(400). (b) Padrão de difração de Raios-X para um filme de ZnO:Fe/Si(001), eletrodepositado a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,1 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. No inset, detalhe da região do ferro metálico. As quatro reflexões de Bragg de maior intensidade observadas entre $2\theta = 30$ e 45 são: ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101) e Zn(100). Os pequenos picos após a reflexão do α -Fe, são caracterizadas por planos de difração do Zn metálico. As linhas $K\beta$ e $K\alpha$ da reflexão Si(400) também estão presentes à direita.

aproximadamente em 300 , 430 e 670 cm^{-1} correspondem também ao espectro característico do Si. As fortes características do Si no espectro são devido à grande profundidade de penetração do laser utilizado.

A Figura 2.7(b) mostra espectros de catodoluminescência (CL) para amostras preparadas a partir de soluções contendo diferentes concentrações de sulfato ferroso. Os espectros CL revelam largas estruturas no intervalo de energia entre $2,6$ e $4,4 \text{ eV}$ com máximos centrados em aproximadamente 3 eV . A forma dos espectros CL possui uma forte dependência com a concentração de sulfato ferroso na solução de depósito. A estrutura desses espectros indicam uma ampla gama de excitações provavelmente intra- e interbandas de energia no ZnO resultante da desordem estrutural induzida pela incorporação e segregação das nanopartículas de Fe. A grande diferença de intensidade entre os espectros CL para as diferentes concentrações de Fe utilizadas no crescimento de cada uma das amostras sugere um efeito de acumulação de desordem. Observa-se que o valor do gap de energia semicondutor do ZnO, $\sim 3,4 \text{ eV}$ (indicado pela linha pontilhada) está contido no intervalo das linhas de emissão obtidas. Em suma, além da desordem estrutural causada pela formação das nanopartículas de Fe metálico na matriz de ZnO (conforme descrito nas seções anteriores), os espectros CL não

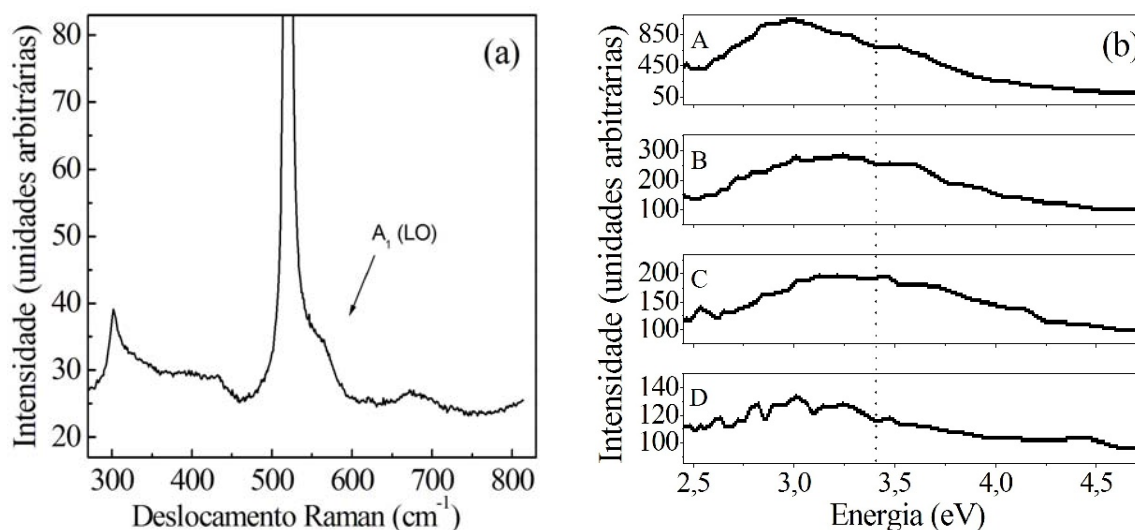


Figura 2.7: (a) Espectro Raman à temperatura ambiente para uma amostra crescida a partir de solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. o sinal referente ao ZnO aparece em aproximadamente 565 cm^{-1} , convoluído com o sinal mais intenso do substrato de Si centrado em 520 cm^{-1} . (b) espectros de catodoluminescência à temperatura ambiente para amostras Fe:ZnO crescidas com diferentes concentrações de sulfato ferroso: A - 1 mmol/L , B - $0,2 \text{ mmol/L}$, C - $0,1 \text{ mmol/L}$ e D - $0,05 \text{ mmol/L}$. A linha pontilhada representa a posição esperada para o gap de energia de $\sim 3,4 \text{ eV}$ esperado para ZnO.

excluem também a presença intersticial e/ou substitucional de átomos de Fe na matriz de ZnO.

2.4.3 Caracterização estrutural e micromorfológica

A micromorfologia das amostras é discutida com base em imagens de AFM e TEM. As imagens de AFM mostradas na Figura 2.8 correspondem à superfície de um filme puro de ZnO (Figura 2.8(a)), crescida a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco, e de um filme de Fe:ZnO (Figura 2.8(b)), crescida a partir da adição de $0,1 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso à solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco.

Observa-se entre as imagens, uma diferença relevante de rugosidade, indicando a influência da adição de Fe na qualidade morfológica das amostras. Isso se deve ao fato de que a adição de Fe na solução altera significativamente a dinâmica de crescimento do filme, como observado no detalhe da Figura 2.4(a). As ciclovoltametrias revelam a dependência exponencial da densidade de corrente de deposição com a concentração de Fe na solução. A quantificação da rugosidade para as duas medidas revelam um valor médio quadrático para a rugosidade (valor RMS) de 370 nm para a superfície do filme puro de ZnO e 500 nm para a amostra de Fe:ZnO. Dois perfis da rugosidade analisados ao longo da diagonal das áreas selecionadas em cada uma das amostras (linha pontilhada nas imagens de

AFM) são também mostrados na parte inferior da Figura 2.8. Ao longo destes perfis os valores RMS calculados são 270 nm para a superfície do filme puro de ZnO e 430 nm para a amostra de Fe:ZnO.

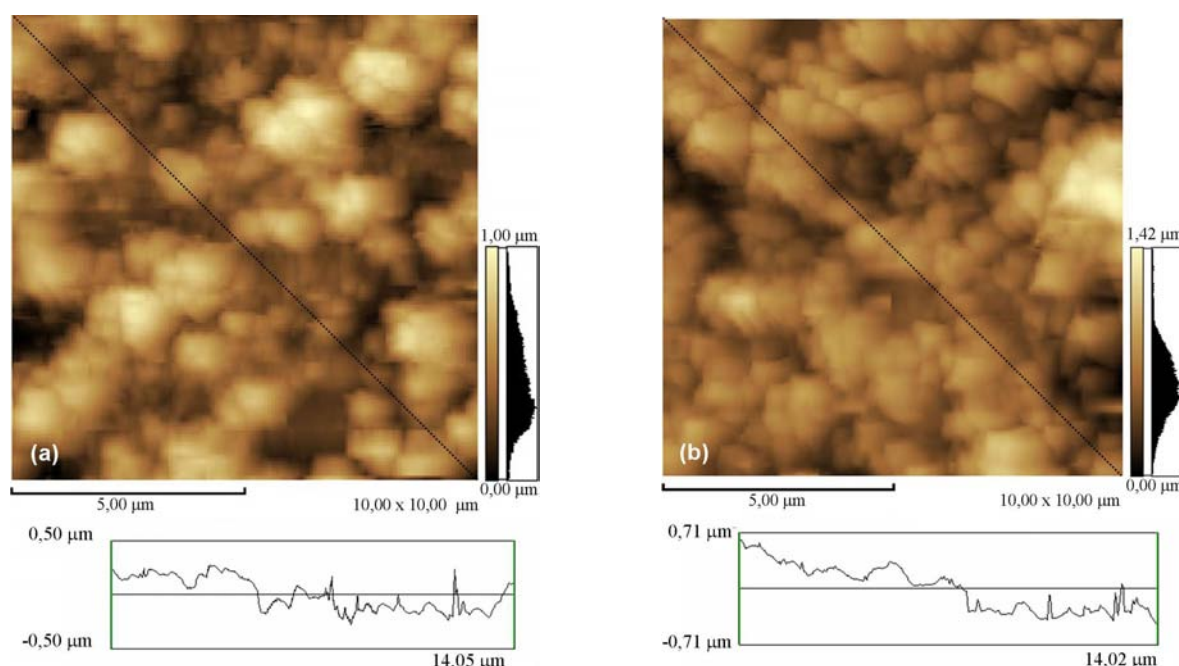


Figura 2.8: (a) Medidas de AFM para a amostra crescida a partir de uma solução de 1 mmol/L de sulfato de Zn. (b) Medidas de AFM para a amostra crescida a partir de uma solução de 1 mmol/L de sulfato de Zn com a adição de $0,1\text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. O espectro mostra a análise da rugosidade referente à diagonal das áreas analisadas em cada amostra, indicada nas imagens pela linha pontilhada. Na parte inferior das figuras são mostrado dois perfis de rugosidade obtidos ao longo da diagonal das áreas analisadas em cada amostra indicados pelas linhas pontilhadas nas imagens.

A Figura 2.9(a) mostra uma imagem típica de microscopia eletrônica de transmissão a campo claro, obtida para uma amostra eletrodepositada a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e $0,01\text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. Em detalhe no canto superior esquerdo da figura, a imagem correspondente a amostra crescida a partir de uma solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e $0,5\text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. Os pontos mais escuros destas imagens revelam partículas ricas em ferro, com diâmetros que variam de 3 a 8 nm , imersas na matriz uniforme (regiões mais claras) de ZnO. A Figura 2.9(c) é um padrão de difração de elétrons em área selecionada da amostra com menor concentração de ferro na solução. Os anéis de difração revelam a presença de ferro metálico [anéis *c*: Fe(222) e *g*: Fe(110)] e vários planos de ZnO [anéis *a*: ZnO(404), *b*: ZnO(200), *d*: ZnO(300), *e*: ZnO(202), *f*: ZnO(100) e *h*: ZnO(101)].

As regiões escuras da imagem de transmissão da Figura 2.9(a) têm diâmetros nanométricos que variam entre 3 a 8 nm . A distribuição de volumes estimados, assumindo partículas com formato esferoidal, é mostrada na Figura 2.9(d). Cabe ressaltar que sistematicamente quando o feixe de elétrons

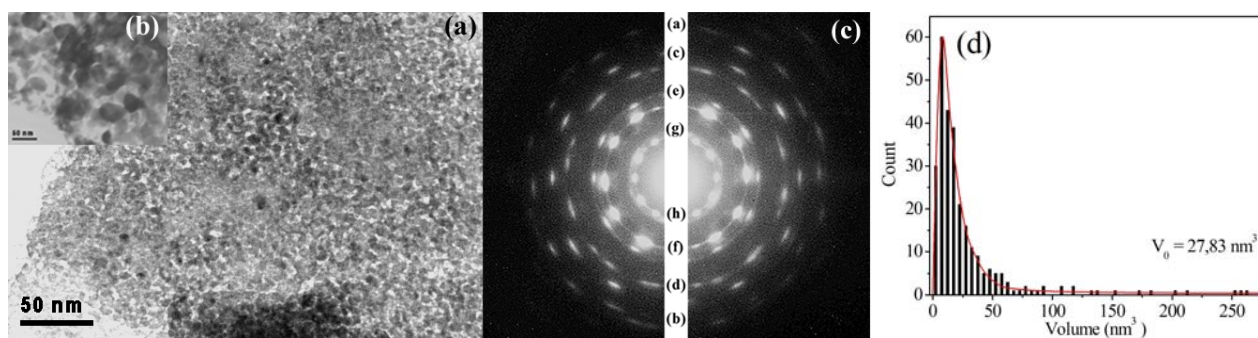


Figura 2.9: (a) Imagem de microscopia de transmissão eletrônica a campo claro, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. (b) Imagem de microscopia de transmissão eletrônica a campo claro, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e $0,5 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso. (c) Padrão de difração de elétrons em área selecionada para a mesma amostra. Os diversos anéis correspondem aos espaçamentos interplanares do ZnO policristalino na fase wurtzita e do Fe metálico na fase alfa. (d) Distribuição de partículas para a amostra depositada a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso, referente à imagem de microscopia eletrônica de transmissão, apresentada na Figura 2.9(a). A linha cheia é resultado do ajuste pela função log-normal; o volume médio de $27,83 \text{ nm}^3$ aponta para um diâmetro médio de $3,8 \text{ nm}$.

é direcionado sobre uma área selecionada, densamente escura da imagem de transmissão da Figura 2.9(a), o padrão de difração torna-se dominado por anéis de difração da matriz policristalina de ZnO, porém com a presença dos dois anéis de difração relativos ao α -Fe. Esses resultados corroboram a hipótese de que essas regiões escuras não podem ser atribuídas à poros e, sim, corresponderem a incorporação de Fe metálico com estrutura cúbica de corpo centrado no interior da matriz de ZnO. Estas regiões escuras ricas em Fe, denotadas como partículas de Fe, possuem formas irregulares e estão muito longe uma da outra, garantindo um raio de separação médio para o qual a interação magnética entre partículas pode ser considerada desprezível. A comparação entre os tamanhos de partículas das duas imagens de transmissão mostradas nas Figuras 2.9(a) e (b) revela que na amostra preparada com a adição de $0,5 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso na solução, as partículas de Fe estão no limite de percolação, dificultando a caracterização de uma distribuição de volumes. Além disso, observa-se que esta amostra está próxima do limite da formação de um filme contínuo. Isso significa que a concentração de $0,5 \text{ mmol/L}$ está fora do intervalo ótimo de concentração de sulfato ferroso para a obtenção de um sistema Fe:ZnO granular.

As medidas de XPS, XRD e SAED não revelam qualquer evidência de contaminação ou formação de qualquer composto intermediário, tal como $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ou óxidos de Fe, embora não se possa descartar a possível formação em pequena quantidade de hidróxi-sais e óxidos amorfos. Conclui-

se, portanto, que no intervalo de concentrações e condições de deposição estudados neste trabalho a incorporação de ferro em eletrodépósitos de óxido de ZnO policristalinos é acompanhada por segregação de nanopartículas de Fe na fase cúbica de face centrada.

2.4.4 Caracterização magnética

As medidas de magnetização, exibidas na Figura 2.10(a) mostram as curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado, medidas nas temperaturas de 10 K e 300 K. A dependência da magnetização com o campo magnético aplicado é característica do magnetismo de partículas muito pequenas, já que a magnetização de saturação pouco depende da temperatura. Além de que, os ciclos de histerese exibem magnetização remanente M_r e campos coersivos H_c não-nulos, como esperado para conjunto de partículas não-interagentes à temperatura ambiente. Os valores de M_r e H_c para as duas curvas podem ser observados no detalhe da Figura 2.10(a).

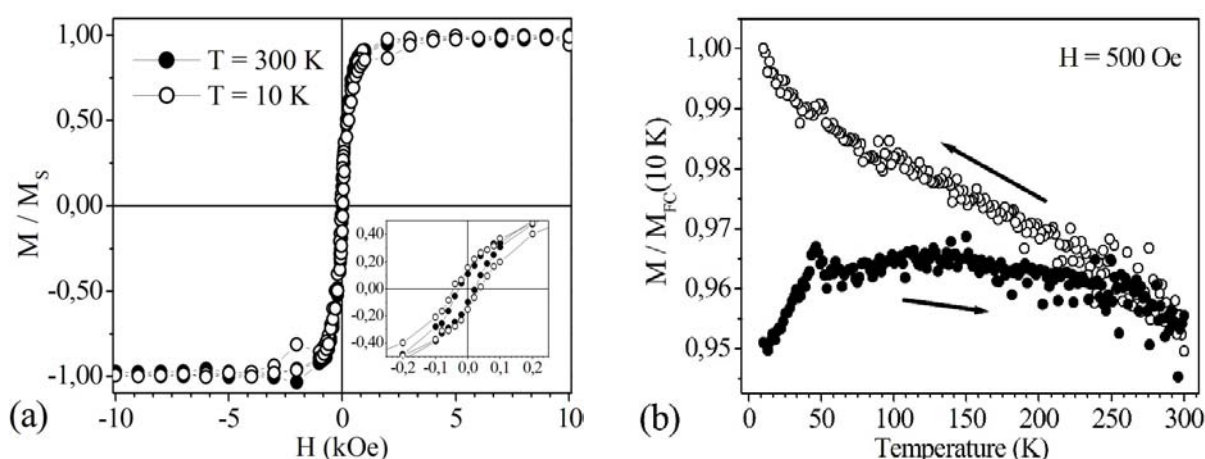


Figura 2.10: (a) Curvas de magnetização contra campo aplicado, medidas realizadas à 10K e 300K, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e 0,01 mmol/L de sulfato ferroso. No detalhe é possível observar os valores de $M_r/M_S \sim 0,16$ e $H_c \sim 37$ Oe, $M_r/M_S \sim 0,11$ e $H_c \sim 21$ Oe para as curvas medidas à temperatura de 10 e 300 K, nesta ordem. (b) Curvas de magnetização contra a temperatura (zero field cooling e field cooling) para a mesma amostra.

A Figura 2.10(b) mostra as curvas de magnetização *versus* a temperatura usando dois tipos de protocolo padrão em magnetismo: curva ZFC (do inglês: *zero field cooling*) e curva FC (do inglês: *field cooling*). O procedimento ZFC consiste em resfriar a amostra na ausência de campo magnético. Em seguida, aplica-se um campo magnético e mede-se a resposta magnética da amostra em função da temperatura, que é variada a uma taxa constante desde poucos kelvin até a temperatura ambiente.

No procedimento FC, a amostra é resfriada no mesmo intervalo de temperatura, na presença de um campo magnético, medindo-se a sua resposta magnética em função da temperatura. As curvas ZFC e FC mostram um comportamento superparamagnético com irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC, sugerindo que o conjunto de partículas tem distribuição de tamanhos significativamente larga, como indicado na Figura 2.9(d). Assim, mesmo para temperatura ambiente a relaxação superparamagnética não ocorre completamente. O ajuste da distribuição de volumes por uma função contínua simétrica (log-normal) e o fato do conjunto de partículas ter uma resposta tipo superparamagnética independentemente da temperatura, permite o ajuste das curvas de magnetização usando funções de *Langevin*. As simulações são mostradas e discutidas no Capítulo 3, no qual é realizada uma minuciosa investigação do comportamento magnético de sistemas híbridos granulares, utilizando as medidas de magnetopia apresentadas na Figura 2.10 além de um amplo conjunto de dados experimentais previamente obtidos para amostras granulares Fe:ZnSe, crescidas tanto por epitaxia de feixe molecular quanto por eletrodeposição.

Capítulo 3

Simulação das curvas de magnetização em SG Fe:ZnSe e Fe:ZnO

3.1 Introdução

Os sistemas granulares (SG) magnéticos consistem de partículas nanométricas de material ferromagnético, como Fe, Co ou determinados tipos de ligas metálicas, dispersas numa matriz não-magnética, como Ag, Cu ou óxidos. A dimensão das partículas num SG com monodomínio varia entre 10 – 100 *nm* e por isso, apresentam uma estrutura magnética complicada podendo exibir desde comportamento ferromagnético (partículas multidomínios interagentes) ao superparamagnético (partículas monodomínios não-interagentes) [79–81]. Estes sistemas apresentam propriedades físicas bastante interessantes, e têm motivado muitos estudos que visam usar seu grande potencial para aplicações na indústria de gravação magnética de ultra-alta densidade, fabricação de sensores magnéticos e nanodispositivos spintrônicos baseados, por exemplo, nas propriedades de magnetoresistência túnel (TMR) [82]. A compreensão das interações magnéticas inter-partículas nesses sistemas é uma questão crucial que ainda necessita de um melhor entendimento seja do ponto de vista da ciência fundamental seja para a exploração de aplicações tecnológicas [83].

A grande desvantagem encontrada nos SG, quando comparados à multicamadas magnéticas, está no fato de que estes últimos são sistemas que podem ser descritos pela orientação da magnetização global representativa de cada camada magnética, enquanto que um sistema SG envolve um conjunto estatístico de momentos magnéticos granulares nanoscópicos (geralmente interagentes), sujeitas às

flutuações térmicas e a processos de relaxação.

Em sistemas constituídos por monodomínios magnéticos, a medida da anisotropia magnética se torna importante, pois é dela que depende o grau de dificuldade de alinhamento da magnetização do material devido a um campo externo. Existem quatro tipos de anisotropia relevantes para sistemas granulares monodomínios: a) *cristalina* - contribuição intrínseca originada pelo acoplamento spin-órbita dentro da rede cristalina, b) *magnetostática (ou de forma)* - dependente dos eixos de magnetização relevantes do material, c) *magnetoelástica (devida a campos de tensão elástica)* - uma anisotropia geralmente de caráter uniaxial, na qual o eixo relevante é a direção de tensionamento do material e d) *de superfície* - originada pela quebra de simetria espacial e ligações químicas em nano-objetos, onde o número de átomos que ocupam sítios de superfície torna-se comparável ao número de átomos que ocupam os sítios equivalentes ao material na sua estrutura estendida.

Nos últimos 50 anos, conjuntos de nanopartículas magnéticas interagentes ou não-interagentes, imersas em matrizes não-magnéticas (tais como metal, isolante ou semicondutor) têm sido exaustivamente estudadas, oferecendo desafios na compreensão de seus comportamentos magnéticos [84]. A utilização de nanopartículas não-interagentes é prevista em ferrofluidos, elementos indutivos de alta frequência, mídias de gravação (discos rígidos) e aplicações biomédicas. No outro extremo, encontram-se conjuntos interativos de grãos magnéticos nanométricos que se tornam magnetos permanentes.

Em geral, as nanopartículas estão distribuídas em diferentes tamanhos e diferentes distâncias inter-partículas. As peculiaridades destas distribuições são determinantes na resposta magnética do sistema, quando submetidas a campos magnéticos externos. Para temperaturas suficientemente altas, partículas magnéticas monodomínios não-interagentes com anisotropia uniaxial, exibem superparamagnetismo, comumente descrito pela lei de *Langevin* [79, 80], com base em parâmetros físicos extraídos da função distribuição de partículas (em geral, uma função contínua e bem comportada como uma gaussiana, lorentziana ou log-normal).

Os momentos magnéticos de conjuntos de nanopartículas devem ter as suas direções estatisticamente flutuantes no tempo, se a energia anisotrópica total intra-partícula for da ordem da energia térmica. A temperatura de bloqueio T_B , é usualmente definida como a temperatura representativa do estado bloqueado quando o tempo de medida é da ordem do tempo de relaxação para o momento magnético da partícula. Desta forma, quando a temperatura é reduzida as nanopartículas de diferen-

tes tamanhos são progressivamente bloqueadas (das maiores às menores) devido à preponderância da anisotropia magnética intra-partícula. Campos magnéticos externos muito grandes (em comparação com o campo de saturação do sistema) podem também favorecer o crescimento das barreiras de energia que se contrapõem às flutuações magnéticas dos momentos magnéticos nas partículas superparamagnéticas e conduzem ao estado de bloqueio por campo.

Uma rica variedade de configurações magnéticas e fenômenos interessantes são induzidos quando as interações magnéticas interpartículas tornam-se importantes, em relação à competição entre diversos termos de energia [85]. A descoberta da magnetoresistência gigante isotrópica [86, 87] e da magnetização via tunelamento de spin polarizado [88] são exemplos recentes do grande potencial tecnológico da aplicação dos fenômenos relacionados com estes sistemas. O entendimento das interações interpartículas torna-se importante na pesquisa de materiais para mídias de ultra-alta-densidade para gravação magnética [83, 89]. Uma primeira aproximação para a complexidade inerente a estes sistemas é a investigação da histerese da magnetização, como resposta a campos magnéticos externos, com o objetivo de extrair informação sobre a distribuição de partículas a partir dos dados de magnetização, uma vez que esta pode ser descrita como a superposição, discreta ou contínua, de conjuntos de funções de *Langevin*. A concordância com informações estruturais quando avaliadas costuma ser boa, mas consideráveis desvios da lei de *Langevin* e discrepâncias no tamanho médio das partículas e na constante anisotrópica são encontrados na literatura. Essas dificuldades são comumente atribuídas à competição entre as anisotropias intra-partículas (anisotropia de forma, magnetocristalina, de superfície entre outras) e a existência de interação magnética inter-partícula (essencialmente interações do tipo dipolar). Uma saída prática que permite contornar os desvios dos modelos teóricos em relação aos resultados experimentais é o aperfeiçoamento dos métodos de síntese, de forma a crescer amostras com tamanho de partícula bem controlado. Em outras palavras, a obtenção de distribuição de tamanho de partículas e distribuição de espaçamentos interpartículas bem determinadas [89]. Trabalhos que exploram os detalhes do perfil da distribuição real de partículas nos modelos teóricos são surpreendentemente bastante raros.

A aproximação a partir da lei de *Langevin* é satisfatória se a distribuição real de partículas ajustar-se à função distribuição utilizada. Porém, na maioria dos casos a efetiva distribuição de tamanho de partículas não se apresenta simétrica e tão pouco regular. Em conseqüência, a resposta magnética é mais complicada, exigindo uma análise mais minuciosa levando em conta os efeitos magnéticos

resultantes da irregularidade da distribuição de partículas. Apresenta-se na seção seguinte uma análise de enfoque fenomenológico para o comportamento magnético dos sistemas Fe:ZnSe e Fe:ZnO, a partir de simulação numérica da dependência da magnetização com o campo externo aplicado e a temperatura, levando em conta detalhes da distribuição efetiva de tamanho de partículas determinada a partir da análise de imagens de TEM e STM.

3.2 Superparamagnetismo em sistemas granulares

Diversos estudos experimentais têm sido dedicados à pesquisa de nanopartículas (tipicamente da ordem de algumas poucas dezenas de nanômetros) imersas em matrizes não-magnéticas, mostrando características que divergem das propriedades magnéticas já conhecidas para o material de estrutura estendida, como o aumento da magnetização espontânea M_S e da anisotropia magnética K [90].

A redução do volume v da partícula conduz a uma redução da barreira de energia anisotrópica, dada por $E_B = Kv$, que pode se tornar menor que a energia térmica do sistema. O momento magnético $\mu = M_S v$ pode vencer a barreira de energia anisotrópica passando a flutuar em torno de diferentes posições de equilíbrio, caracterizando um estado magnético chamado de *superparamagnetismo* [79, 80]. Isso determina o tamanho crítico de uma partícula abaixo do qual seu momento magnético deve perder a memória magnética. Muitas investigações experimentais demonstram que o momento magnético médio por átomo cresce com o decréscimo do tamanho médio da partícula [91].

De forma geral, a energia de uma partícula magnética sujeita a um campo magnético externo é a soma das contribuições da energia de Zeeman e da energia de anisotropia efetiva considerando um sistema de partículas ferromagnéticas não-interagentes dispersas com estrutura monodomínios. A energia de anisotropia efetiva é um termo que leva em conta inúmeros fatores, tais como: forma, cristalinidade, superfície, tensões, efeitos de troca e correlação, diferentes simetrias e amplitudes, impondo grande dificuldade na sua determinação. Uma maneira prática de determinar o grau de simetria magnética de um conjunto de nanopartículas magnéticas é supor a existência de anisotropia uniaxial e analisar o comportamento do efeito de remanência do estado bloqueado, no limite de temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio. Se as partículas apresentarem orientações magnéticas aleatórias, a magnetização remanente deve ter metade do valor da magnetização de saturação [92]. A magnetização direcional do sistema, ponderada pela magnetização de saturação é definida como

$\mu_\alpha \equiv \frac{M}{M_S} = \langle \cos\alpha \rangle$, na qual o ângulo α representa a direção do momento magnético μ da partícula em relação ao campo aplicado e sendo M_S a magnetização de saturação [90]. Esta definição será utilizada nos procedimentos de simulação das curvas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura.

3.3 Aproximação teórica e métodos de simulação numérica

A magnetização ao longo do campo aplicado, para sistemas granulares com uma determinada distribuição de partículas, é dado pela soma dos momentos magnéticos de cada partícula magnética, a qual é descrita pela função *Langevin* $L(x)$,

$$(3.1) \quad M_\alpha(H, T) = M_S(T) \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] = M_S(T) L(x) \quad \text{com} \quad x = \frac{M_\alpha(T) v_\alpha B}{k_B T},$$

na qual $M_\alpha(T) v_\alpha = \mu_\alpha$ é o momento magnético da partícula α de volume v_α , T é a temperatura em kelvin, $B = \mu_0 H$ é o campo aplicado e k_B é a constante de Boltzmann [93]. Portanto a magnetização total de um sistema granular é a soma dos momentos magnéticos de cada partícula dependente dos seus respectivos volumes. Considerando uma função distribuição de momentos magnéticos $f(\mu)$, de um sistema de partículas superparamagnéticas, o número de partículas por unidade de volume da amostra com momentos magnéticos entre μ e $\mu + d\mu$ é dado por $f(\mu)d\mu$. Neste caso, a magnetização absoluta do sistema, sujeito a um campo magnético externo B , pode ser avaliada pela função de *Langevin* mediante a ponderação pela função $\mu f(\mu)$:

$$(3.2) \quad M(B, T) = \int L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \mu f(\mu) d\mu,$$

sendo $N = \int f(\mu) d\mu$, sendo $M_S = \int \mu f(\mu) d\mu = N \langle \mu \rangle$ a definição de magnetização de saturação do sistema em termos do momento magnético médio da distribuição, denotado por $\langle \mu \rangle$ e do número N de partículas por unidade de volume da amostra. Lembrando que $\mu = M_S v$, torna-se explicitamente clara a importante dependência do momento magnético com o volume da partícula. Evidentemente, a distribuição de volumes do sistema é um importante parâmetro para o estudo do comportamento magnético de um conjunto de partículas superparamagnéticas. Em geral, a distribuição

de partículas é ajustada por uma função log-normal dada por:

$$(3.3) \quad f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma d} \exp \left[-\frac{[\ln(d) - \ln(d_0)]^2}{2\sigma^2} \right],$$

na qual d_0 é o diâmetro médio de partículas da distribuição com um desvio σ . A simulação da magnetização a partir de funções distribuição contínuas é uma aproximação razoável para sistemas que exibem uma distribuição de partículas simétrica, cujo tamanho médio é representativo da distribuição. Contudo, esta aproximação não é garantia de se obter parâmetros fisicamente consistentes para o sistema. De fato, uma estreita distribuição de partículas contém um tamanho médio representativo, o qual quando embutido no modelo de *Langevin*, resulta em um bom ajuste das curvas de magnetização dependente do campo aplicado. Como resultado disso, há convergência para um valor aceitável de momento magnético médio do sistema. Isto é, uma aproximação simples de ordem zero, utilizando a função de *Langevin* com o valor $\langle \mu \rangle$ da distribuição deve concordar com a resposta magnética real de um sistema de partículas superparamagnéticas sujeita a um campo magnético unidirecional externo. Porém, quando analisadas as distribuições reais de tamanho partículas num sistema granular, nota-se que estas estão longe de se ajustarem a uma função distribuição simétrica e em geral, os tamanhos médios não são representativos.

Em situações mais gerais, as distribuições são largas e irregulares contendo partículas no estado superparamagnético, quando a temperatura está acima da temperatura de bloqueio T_B (ver definição na seção 3.1), porém parte delas está no estado bloqueado. Assim, para uma dada distribuição de tamanhos de partículas mantidas a uma temperatura T , espera-se que as partículas menores permaneçam no estado superparamagnético, enquanto que partículas maiores tornam-se progressivamente bloqueadas à medida que a temperatura é reduzida a valores menores que T_B . Isto se torna claro quando se observam os limites de comportamento magnético de uma única partícula, conforme a análise a seguir. A relaxação da magnetização de uma partícula magnética é caracterizada pelo tempo de relaxação $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right)$, na qual τ_0 está relacionado com a frequência natural da precessão giromagnética e pode ser considerado constante, e $E_B = K v \left(1 - \frac{B}{B_k}\right)$ é a barreira de energia e $B_k = \frac{2K}{M_S(T)}$ o campo de anisotropia. Portanto, a partícula magnética pode estar no estado bloqueado seja pela ação da redução de temperatura (bloqueio térmico), seja pela ação do campo magnético aplicado (bloqueio por campo). Devido à dependência de T_B com o volume, espera-se encontrar uma

grande irreversibilidade magnética para sistemas com largas distribuições de tamanhos, usualmente, essa irreversibilidade é definida por: $\Delta(T) = \frac{(M_{FC} - M_{ZFC})}{M_S}$. A derivada $\frac{d\Delta}{dT}$ conduz à distribuição de temperaturas de bloqueio, que reflete a dependência da constante de anisotropia efetiva K em relação à temperatura, no caso em que o campo magnético externo é menor que o campo de anisotropia efetiva. Como consequência, a maior temperatura de bloqueio T_B^* (definida como o ponto onde as curvas ZFC e FC se encontram) estará associada com as partículas maiores (com maiores energias de bloqueio). Em geral, a temperatura de bloqueio é definida por $T_B = \frac{K_\alpha v}{25k_B}$ [94] e depende diretamente do volume v da partícula e da constante de anisotropia uniaxial efetiva K_α por unidade de volume.

Para $T < T_B$ a desordem magnética para as partículas pequenas vai sendo reduzida gradualmente, à medida que os momentos magnéticos das partículas maiores vão sendo bloqueados, se alinhando ao campo magnético local. O processo de resfriamento do sistema pode ser rastreado com técnicas experimentais tais como curvas de magnetização *zero-field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC). As magnetizações ZFC e FC de partículas bloqueadas podem ser escritas como [94]:

$$(3.4) \quad M_{FC}^{bl}(B, T) = \frac{M_S^2(T)v}{3k_B T_B(v)} B \approx \frac{25M_S^2(T)}{3K_\alpha} B ,$$

$$(3.5) \quad M_{ZFC}^{bl}(B, T) = \frac{M_S^2(T)}{3K_\alpha} B .$$

Para sistemas cuja distribuição de partículas apresenta grande dispersão em tamanho, deve-se levar em conta nas equações 3.4 e 3.5 uma função distribuição $f(v)$ apropriada. As equações são, então, reescritas como [94]:

$$(3.6) \quad M_{FC}(B, T) = \frac{M_S^2(T)}{3k_B} \frac{B}{T} \frac{1}{V} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{25M_S^2(T)}{3K_\alpha} B \frac{1}{V} \int_{v_m(T)}^\infty v f(v) dv ,$$

$$(3.7) \quad M_{ZFC}(B, T) = \frac{M_S^2(T)}{3k_B} \frac{B}{T} \frac{1}{V} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{M_S^2(T)}{3K_\alpha} B \frac{1}{V} \int_{v_m(T)}^\infty v f(v) dv ,$$

na qual $V = \int_0^\infty v f(v) dv$ e $v_m(T) = \frac{25k_B T}{K_\alpha}$ são respectivamente o volume médio da distribuição e o volume máximo de partícula que se apresenta no estado superparamagnético. Nestas expressões, a

primeira integral representa a contribuição das partículas no estado superparamagnético e o segundo termo, a contribuição das partículas no estado de bloqueio [94].

As curvas experimentais de magnetização FC e ZFC dependente da temperatura ($M \times T$, curvas FC e ZFC) e do campo aplicado ($M \times H$) para os sistemas Fe:ZnSe e Fe:ZnO foram ajustadas pelas equações 3.2 e 3.6, respectivamente, substituindo as integrais em v pela soma discreta do conjunto de todos os volumes presentes nas distribuições, obtidas a partir de imagens de STM e de TEM. Três amostras distintas do sistema Fe:ZnSe foram simuladas seguindo a seguinte classificação de acordo com o tipo de distribuição de tamanhos de partículas apresentada:

- A. Distribuição de tamanhos para sistema monocamada (modelo DTSMono): consiste de uma amostra preparada por MBE na qual foi crescida uma matriz de ZnSe e sobre esta, uma epicamada descontínua de Fe (4 Å de espessura). A distribuição de tamanho de partículas nesta amostra se apresenta razoavelmente regular e simétrica, tendo um volume médio representativo;
- B. Distribuição de tamanho de partículas para sistema multicamada (modelo DTSMulti): amostra crescida por MBE similar à anterior, contendo 20 epicamadas descontínuas de 2 Å espessura de Fe sobre a matriz de ZnSe, cuja distribuição de tamanho de partículas se apresenta irregular, tendo um volume médio não-representativo;
- C. Distribuição de tamanho de partículas para sistema tridimensional (modelo DTS3D): aqui são apresentadas duas amostras crescidas por eletrodeposição: *C-1*: Fe:ZnSe (DTS3D1) [95] e *C-2*: Fe:ZnO (DTS3D2) [96], tendo sido esta última apresentada por completo no Capítulo 2. A distribuição de tamanho de partículas para o sistema Fe:ZnSe é extremamente irregular e assimétrica, não sendo razoáveis ajustes com qualquer função distribuição contínua, enquanto que a distribuição de partículas do sistema Fe:ZnO se apresenta muito regular, podendo ser ajustada por uma função log-normal.

Para uma máxima simplicidade de cálculo foi inicialmente considerado que a magnetização de saturação M_S das partículas independe de seus respectivos volumes e da temperatura (em um intervalo de 10 a 300 K), adotando o valor da magnetização do Fe em sua *estrutura estendida (bulk)*¹: $M_S(T) = 1707 G$ [97], uma aproximação aceitável uma vez que, exceto para uma pequena redução na magnetização de saturação (menos de 2% entre 5 e 300 K), o momento magnético do Fe

¹Referente à estrutura cristalina de volume.

é preservado e, o magnetismo na superfície de ilhas de Fe é termicamente estável mesmo acima da temperatura ambiente em sistemas Fe:ZnSe crescidos por MBE [98]. Também por simplicidade, a constante de anisotropia efetiva K é suposta não dependente da temperatura, o que implica que a dependência de T_B com o volume pode ser desprezada. Como consequência destas hipóteses, o volume máximo de partícula no estado superparamagnético da Equação 3.6 torna-se independente da temperatura. Consequentemente, assume-se que as populações de partículas bloqueadas e não bloqueadas independem da temperatura. Em suma, assume-se primordialmente que a determinação da distribuição de tamanho de partículas de um sistema magnético granular é fator suficiente para a simulação da magnetização do sistema, enquadrada no modelo de superparamagnetismo, tendo em vista uma boa concordância com dados experimentais.

Os resultados na seção 3.4 demonstram que esta aproximação simples está em boa concordância com os dados experimentais nos modelos DTSMono, DTSMulti e DTS3D2, enquanto que o modelo DTS3D1 necessita de aprimoramentos nos ajustes devido à uma fraca interação dipolar interpartículas, oriunda de aglomerados de pequenas partículas cujas distâncias intergrãos são suficientemente pequenas. A interação dipolar entre estas partículas foi introduzida na Equação 3.6 substituindo o termo $\frac{B}{T}$ pelo termo $\frac{B}{(T+T^*)}$; ou seja, adicionando à temperatura absoluta, um fator T^* [99]. Nesta aproximação, T^* pode ser considerado um parâmetro fenomenológico e a condição $T \gg T^*$ define o regime superparamagnético usual. Do contrário, quando $T \ll T^*$ a interação magnética torna-se não-negligenciável e um regime superparamagnético interagente toma lugar.

Todas as simulações foram realizadas com momentos magnéticos normalizados pelo valor do momento magnético de saturação, em $4.2 K$. Foi feita também a subtração de um termo constante residual μ_{res} oriundo de eventual contribuição ferromagnética e/ou diamagnética do substrato ou do porta-amostra. Tipicamente, μ_{res} assume um valor duas ordens de grandeza menor que os momentos magnéticos de saturação, que variam de algumas unidades à centenas de μemu .

3.4 Resultados e discussão

Passando à descrição dos resultados das simulações feitas para três amostras contendo nanopartículas de Fe imersas em uma matriz de ZnSe, sendo duas preparadas por MBE (modelos DTSMono e DTSMulti) e uma por eletrodeposição (modelo DTS3D1) e uma mostra de Fe:ZnO, preparada por

eletrodeposição (modelo DTS3D2).

Os resultados são apresentados e discutidos nesta seção de acordo com a classificação, focando os diferentes perfis de distribuição de tamanhos de três amostras distintas do sistema Fe:ZnSe e da amostra de Fe:ZnO. Começando pelo sistema mais simples e altamente ordenado formado por uma epicamada magnética, seguido por um progressivo crescimento de complexidade com um sistema multicamadas e finalmente, dois sistemas tridimensionais contendo conjuntos de partículas magnéticas. A resposta magnética $M_{FC}(T, B)$ das amostras foram descritas pela Equação 3.6, assumindo que as distribuições de tamanhos podem ser dividida em duas partes: (i) uma de partículas bloqueadas com momentos magnéticos totalmente orientados alinhados na direção do campo aplicado e (ii) outra de partículas não bloqueadas, responsável pela contribuição superparamagnética descrita pela função *Langevin*. A definição do limite separador entre os dois regimes foi obtido a partir de testes empíricos, desbloqueando as partículas sistematicamente a começar pelas partículas menores em direção às maiores.

O crescimento dos dois sistemas obtidos por MBE foi monitorado RHEED *in situ* e imageamento por STM *in situ*. Ambas as técnicas são acopladas diretamente à câmara de crescimento. Análise SAED, em concordância com os resultados obtidos por RHEED, revelam que a matriz de ZnSe é monocristalina, crescendo epitaxialmente sobre o substrato de GaAs(001). O ferro agregado à epicamada de ZnSe(001) assume uma estrutura cúbica de corpo centrado [100]. Ambas as amostras foram cobertas por uma fina camada de ouro com o objetivo de proteção à ação atmosférica para as medidas de magnetização feitas *ex situ*.

O terceiro sistema, crescido por via eletroquímica, apresenta conjuntos de nanopartículas de Fe acoplados e não-acoplados, muito menos ordenado que os sistemas crescidos por MBE e exigiu maior atenção na análise do seu comportamento magnético. Entretanto, análises de XRD e SAED revelam que a amostra está livre da formação de qualquer composto intermediário, consistindo apenas de ZnSe e Fe metálico, resultado confirmado com medidas de XPS. A micromorfologia da amostra foi investigada com o imageamento por TEM à campo claro, cujos resultados permitiram o levantamento preciso da distribuição de tamanhos, bem como da determinação das populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas. Detalhes sobre os três conjuntos de nanopartículas são apresentados nas seções seguintes.

Devido à remarcável importância do perfil da distribuição de momentos magnéticos no modelo

de simulação proposto, algumas observações relativas ao método de levantamento das mesmas, a partir de imagens de STM ou TEM devem ser feitas: primeiro, a análise dos tamanhos de partículas foi realizado sobre áreas representativas das amostras, sondadas pelas técnicas de imageamento de superfícies já citadas, supondo o efeito de uniformidade global das amostras. Segundo, a inspeção das imagens de STM e TEM foi feita de forma direta utilizando o método de medida visual e manual sem auxílio de softwares específicos de análise de imagens, o que exclui a possibilidade de erros sistemáticos originados da redigitalização das imagens para identificação das partículas. Terceiro, para as amostras dos modelos DTSMono e DTSMulti preparadas por MBE, foi necessário a combinação das técnicas de STM e HRTEM em seção transversal para um levantamento mais preciso da distribuição de tamanhos. Neste caso, podendo-se avaliar tanto a área superficial quanto a altura das partículas. Por último, vale informar que o tamanho do pixel das imagens correspondem a $0,7 \text{ nm}$, sendo a acuidade do campo de profundidade estimado a partir das imagens de STM e TEM de $0,02 \text{ nm}$ e a acuidade do campo de tamanho lateral estimada entre $0,1$ a $0,2 \text{ nm}$. Portanto, mesmo as menores partículas das distribuições mostradas nas Figuras 3.1(b), 3.4(c) e 3.8(a)-(c) são muito maiores que o tamanho do pixel das imagens. Com isso, é garantindo que os desvios nas determinações dos tamanhos de partícula é muito pequeno, sendo desprezível a componente instrumental na determinação do tamanho das partículas sobre as imagens digitais.

Todas as medidas magnéticas foram realizadas utilizando um magnetômetro SQUID - modelo Quantum Design MPMS-5S, com campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. Curvas de momento magnético em função da temperatura, curvas FC e ZFC, foram obtidas medindo o momento magnético em cada temperatura com uma passo de 2 K/min .

3.4.1 A: Distribuição de tamanhos para sistema monocamada (DTSMono)

As nanopartículas deste sistema foram crescidas por MBE sobre uma epicamada de 200 \AA de espessura de ZnSe, crescida sobre substrato comercial de GaAs(001) [101], advém das ilhas isoladas [98] com espessura nominal de 4 \AA . Antes de atingir-se o limite de percolação encerra-se o crescimento resultando um arranjo bidimensional de nanopartículas de Fe sobre a superfície do ZnSe com um razoável grau de auto-organização se crescidas a uma temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura garante a otimização do sistema, obtendo-se epicamadas de ZnSe de baixa rugosidade, de boa cristalinidade e evitando qualquer possível interdifusão entre o Fe e o ZnSe [102]. Após o recobri-

mento por uma camada de ZnSe, o resultado é o conjunto de nanopartículas metálicas de Fe imersas na matriz de ZnSe, com distribuições de tamanho, forma e distâncias intergrãos relativamente uniformes.

O imageamento de uma região representativa da amostra por STM é apresentado na Figura 3.1(a). O levantamento da distribuição de volumes é mostrado na Figura 3.1(b). Foi realizado com o auxílio de software, considerando duas direções de crescimento relevantes e ortogonais entre si. Para a avaliação da espessura das ilhas (altura) considerou-se a espessura nominal da epicamada.

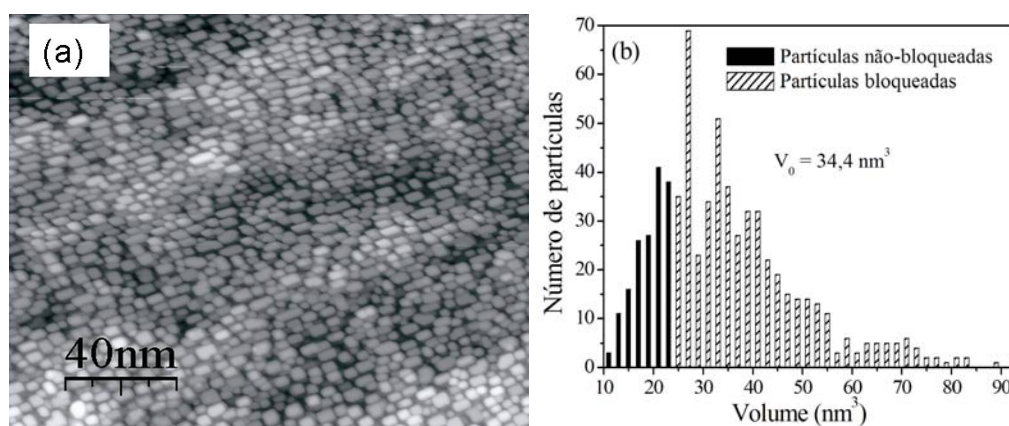


Figura 3.1: (a) Imagem de STM da amostra relativa ao modelo DTSMono, com cobertura de uma epicamada de Fe de 4 Å de espessura sobre ZnSe. (b) Distribuição de volumes obtida a partir da análise da imagem de STM da Figura 3.1(a). O volume médio V_0 e o conjunto de partículas magneticamente bloqueadas e não-bloqueadas são indicados.

As curvas de magnetização normalizadas em função do campo externo aplicado, medidas a 10 e 300 K são mostradas na Figura 3.2(a). Observa-se que o comportamento magnético do sistema não exhibe histerese para ambas as temperaturas. A Figura 3.2(b) mostra a dependência em temperatura das curvas de magnetização ZFC e FC normalizadas para valores de campo externo aplicado de 20 e 1000 Oe.

Admite-se a presença de partículas bloqueadas, tendo igual valor da constante de anisotropia no modelo descrito pela Equação 3.6, para simular os ramos de saturação das curvas de magnetização (ver linhas mais espessas da Figura 3.3(a)). As populações de partículas bloqueadas e não bloqueadas utilizados nesta simulação são representados no histograma da Figura 3.1(b) por barras hachuradas e sólidas, respectivamente.

A curva ZFC não exhibe um valor máximo, provavelmente devido ao pequeno tamanho de partículas (volume médio $V_0 = 34,4 \text{ nm}^3$), que conduz a uma temperatura de bloqueio

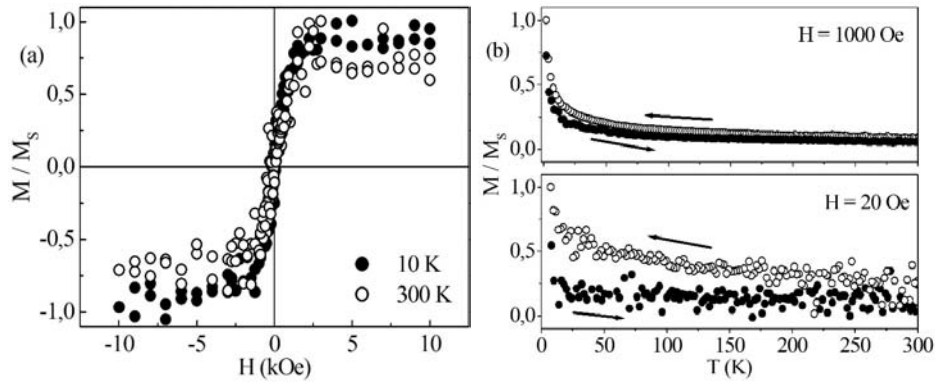


Figura 3.2: (a) Curvas da magnetização normalizada dependente do campo externo aplicado, medidas às temperaturas de 10 e 300 K para a amostra do modelo DTSMono. (b) Curvas ZFC (círculos sólidos) e FC (círculos abertos) medidas para valores de campo externo aplicado de 20 e 1000 Oe para a mesma amostra.

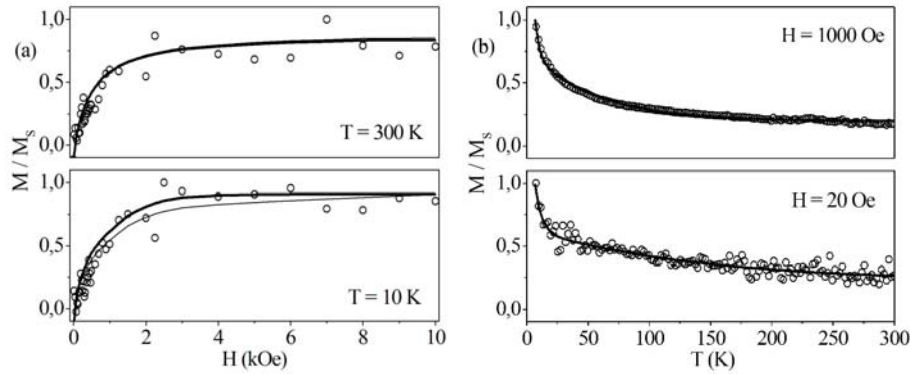


Figura 3.3: (a) Simulação dos ramos de saturação das magnetizações (linhas mais espessas) e dados experimentais. A ajuste pela função de *Langevin* (linhas mais finas) foi adquirido utilizando o volume médio $V_0 = 34,4 \text{ nm}^3$. (b) Simulação das curvas FC e dados experimentais para valores de campo de 20 e 1000 Oe.

$T_B \approx 4,5 \text{ K}$, assumindo-se a constante de anisotropia efetiva $K = 4,6 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$. Este valor de K foi previamente obtido para camadas ultra-finas de Fe [98]. As curvas FC não seguem a lei $1/T$, exibindo um decréscimo suave no intervalo de 50 – 300 K. Observa-se ainda uma irreversibilidade magnética, que tende a desaparecer com o aumento do campo aplicado. As curvas ZFC e FC medidas sob campo aplicado maior que 1000 Oe coincidem totalmente para um mesmo intervalo de temperatura, exceto para temperaturas abaixo de 20 K, indicando que o campo aplicado é suficiente para vencer as barreiras de energia. Nesta amostra, o campo de anisotropia necessário para promover o efeito de campo de bloqueio é estimado a partir dos ciclos de histerese como sendo da ordem de 540 Oe. O comportamento magnético global desta amostra concorda muito bem com o caráter superparamagnético para um conjunto de partículas magnéticas com dimensão nanométrica.

A resposta superparamagnética total avaliada pela função de *Langevin* está representada pelas

linhas mais finas da Figura 3.3(a). Este ajuste é suficiente para descrever corretamente os dados experimentais e fornece um volume médio $V_0 = 34,4 \text{ nm}^3$ que é bastante representativo para essa distribuição. Esta boa concordância é devido à utilização de uma função gaussiana, que ajusta muito bem o perfil da distribuição de volumes das partículas; ou seja, o valor médio do volume utilizado é representativo da distribuição de tamanho. A principal discrepância observada é a perda de magnetização a baixos campos quando comparada com os dados experimentais. Observando a distribuição de volumes, nota-se que mais de 86% da população total de partículas permanece bloqueada independentemente dos valores de temperatura e de campo aplicado na aquisição das curvas FC. Além disso, o valor da remanência nos ciclos $M \times H$ é 86% do valor da magnetização de saturação M_S , o que é ligeiramente maior que os valores observados nas curvas $M_{FC}(B, T)$ (cerca de 50% de M_S). Portanto, a remanência desta amostra é devida principalmente às partículas maiores da distribuição, que permanecem bloqueadas em baixa temperatura.

Considerando que as simulações realizadas com as equações 3.2 e 3.6 descrevem o comportamento geral dos dados, é razoável concluir que a distribuição de tamanhos pode ser considerada estreita o suficiente, e que a interação magnética entre as partículas pode ser negligenciada para esta amostra. Além disso, as simplificações iniciais demonstram-se válidas.

3.4.2 B: Distribuição de tamanhos para sistema multicamada (DTSMulti)

Esta amostra foi crescida usando o mesmo procedimento descrito na seção 3.4.1. No entanto, foi repetido 20 vezes o primeiro ciclo de crescimento do Fe com espessura nominal de 2 Å, seguido do crescimento de uma epicamada de ZnSe de 45 Å de espessura. O resultado foi um sistema multicamada com vinte camadas de nanopartículas de Fe com 2 Å de espessura, separadas por epicamadas de ZnSe de 45 Å de espessura.

Além de RHEED e STM, este sistema foi também investigado por HRTEM em seção transversal. As informações dessas imagens combinadas mostram que as nanopartículas apresentam uma forma aproximadamente esférica e encontram-se fisicamente bem separadas umas das outras. A Figura 3.4(b) exibe a imagem TEM em seção transversal da amostra, revelando organização das camadas de Fe ao longo da espessura do filme. O histograma da Figura 3.4(c) mostra a distribuição de volumes das partículas de Fe nessa amostra.

Curvas de magnetização normalizada em função do campo externo aplicado, medidas em 10 e

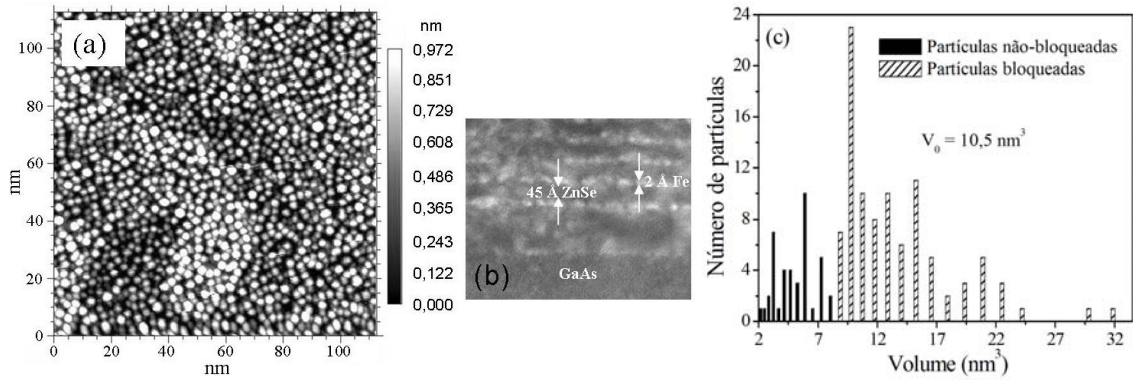


Figura 3.4: (a) Imagem de STM da amostra relativa ao modelo DTSMulti, com vinte epicamadas de Fe de 2 Å de espessura espaçadas por epicamadas de ZnSe de 45 Å de espessura. (b) Imagem de HRTEM em seção transversal revelando o perfil das epicamadas de Fe referente à mesma amostra da figura 3.4(a). Observa-se nesta imagem, a epicamada de ZnSe inicial, crescida sobre substrato de GaAs (superior direito), seguido por quatro bicamadas Fe(clusters)/ZnSe. As regiões claras correspondem às partículas de Fe ao longo da heteroestrutura. (c) Distribuição de volumes obtida a partir da análise da imagem de STM da Figura 3.4(a), com o auxílio da imagem de HRTEM em seção transversal da Figura 3.4(b). O volume médio V_0 e o conjunto de partículas magneticamente bloqueadas e não-bloqueadas são indicados.

300 K dessa amostra são mostradas na Figura 3.5(a). Em cada temperatura, a saturação é alcançada em campos abaixo de 5 kOe sendo o ciclo de histerese mais evidente para temperaturas abaixo de 20 K. A Figura 3.5(b) apresenta as curvas ZFC e FC medidas em campos de 50 e 500 Oe, nas quais é possível observar um máximo em aproximadamente $T = 13 \text{ K}$, indicando a ocorrência do bloqueio térmico dos momentos magnéticos nessa temperatura. Assumindo $K = 4,6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ para partículas com volume médio de 10 nm^3 , o valor de T_B estimado concorda muito bem com o máximo observado na curva ZFC. Como já demonstrado anteriormente [98], o aumento do valor de K , aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o valor utilizado no modelo DTSMono, tem origem na redução do tamanho médio das partículas que tornam a anisotropia magnética efetiva dominada pelo termo de estrutura atômica das interfaces [103]. O campo de anisotropia requerido, suficiente para promover os efeitos de bloqueio, pode ser estimado em 5400 Oe.

A Figura 3.6(a) mostra os dados experimentais e suas respectivas simulações usando a distribuição de tamanhos de partículas obtida segundo o modelo DTSMulti. As linhas mais finas representam o ajuste via função de Langevin e as linhas mais espessas, as simulações realizadas pela Equação 3.6, levando em conta que o momento magnético das partículas maiores está bloqueado na direção do campo aplicado em baixas temperaturas. Para o ajuste com uma única função de Langevin foi utilizado o valor de volume médio $V_0 = 10,5 \text{ nm}^3$, indicado no histograma da Figura 3.4(c). Observa-se

que o ajuste com a função de *Langevin* concorda com os dados experimentais somente no limite de altas temperaturas e campos baixos, onde o efeito de bloqueio é minimizado. Para baixas temperaturas, o ajuste com função de *Langevin* fica abaixo dos dados experimentais. Por outro lado, a simulação pela Equação 3.6, levando em conta a contribuição de uma população de partículas bloqueadas, concorda muito bem com os dados experimentais.

Focando a atenção nas simulações de magnetização dependente da temperatura, observa-se na Figura 3.5(b) que as curvas de magnetização ZFC e FC exibem uma forma característica do comportamento de sistemas de nanopartículas superparamagnéticas, como esperado. Os resultados das simulações utilizando a Equação 3.6 para os ramos de saturação das magnetizações são representadas pelas linhas mais espessas na Figura 3.6(a). Observa-se que há uma boa concordância entre estas simulações e os dados experimentais quando se utiliza a população de partículas bloqueadas, representada pelas barras hachuradas da Figura 3.4(c). O ajuste via função de *Langevin* (linhas mais finas) falha no limite de baixa temperatura para qualquer valor de volume médio utilizado. Essa discrepância pode ser atribuída a dois fatores: 1) não satisfação das condições de validade de $x = \frac{MvB}{k_B T} \ll 1$ no argumento da função de *Langevin* e 2) a presença de uma população de partículas não-bloqueadas em uma cota de aproximadamente 13% do volume total. Porém, removendo a remanência decorrente do efeito de bloqueio, a magnetização remanente das partículas maiores bloqueadas (cerca de 87% da população total) ainda não obedece à lei de *Langevin* de forma consistente com os dados experimentais. Uma explicação possível para este desvio é o caráter assimétrico do perfil da distribuição de volumes, exibido na Figura 3.4(c), tendo em vista que a simulação via Equação 3.6 concorda bem com a experiência. Os cálculos para o limite de altas temperaturas confirmam esta hipótese. À temperaturas de 100 e 300 K, o ajuste via função de *Langevin* (linhas mais finas) concorda com a experiência somente quando se utiliza o valor não realístico de volume médio $V_0 = 21 \text{ nm}^3$. Esse valor é cerca de 2 vezes o valor de volume médio efetivo da distribuição de tamanho ($V_0 = 10,5 \text{ nm}^3$, Figura 3.4(c)). Por outro lado, as simulações realizadas utilizando a Equação 3.6 seguem os dados experimentais até um determinado limite de campo e temperatura, exibindo um excesso de magnetização para campos e temperaturas altas. Entende-se que isso ocorre devido à invariabilidade das populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas adotadas nestas simulações.

As simulações das curvas FC utilizando as Equações 3.2 e 3.6 levando em conta o conjunto de partículas bloqueadas são mostradas na Figura 3.6(b) para três diferentes valores de campo externo

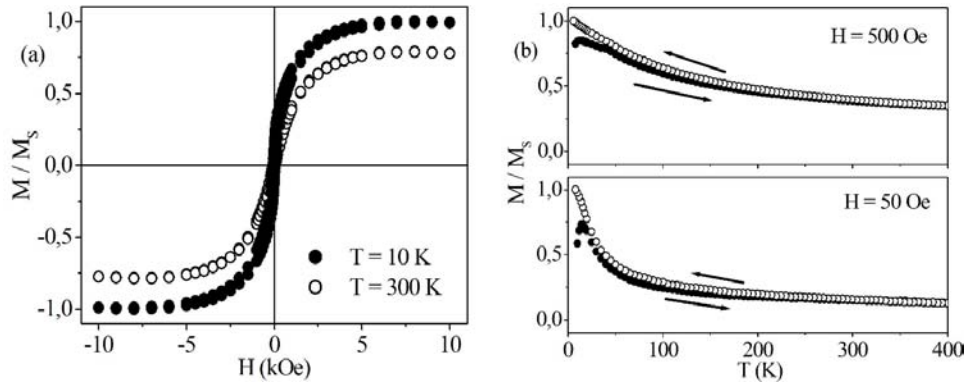


Figura 3.5: (a) Curvas da magnetização normalizada dependente do campo externo aplicado, medidas às temperaturas de 10 e 300 K para a amostra do modelo DTSMulti. (b) Curvas ZFC (círculos sólidos) e FC (círculos abertos) medidas para valores de campo externo aplicado de 50 e 500 Oe para a mesma amostra.

aplicado. A separação da distribuição de tamanho de partículas em duas populações distintas, uma bloqueada e outra não-bloqueada, é ilustrada na Figura 3.4(c). As simulações realizadas com a função de *Langevin* claramente não concordam com os dados experimentais, os quais não seguem uma lei $1/T$. As linhas mais finas da Figura 3.6(b) são cálculos realizados com a Equação 3.6 utilizando a distribuição de volumes sem considerar o efeito de bloqueio, enquanto que as linhas mais espessas são cálculos realizados com a mesma equação, porém considerando o efeito de bloqueio. Nota-se que o desvio entre os dados experimentais e a simulação sem o efeito de bloqueio cresce com o aumento do valor de campo externo aplicado. Para campos baixos, é possível encontrar uma concordância satisfatória entre as simulações e os dados experimentais pois a energia térmica supera as contribuições de torque magnético. O valor mínimo v_m de volume das partículas bloqueadas foi encontrado numericamente e corresponde à “linha divisora” entre as populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas. Assim, para campos altos é necessário separar a distribuição nas populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas.

Por outro lado, a simulação a partir da Equação 3.6 conduz a uma boa concordância com os dados experimentais para qualquer valor de campo externo aplicado. Todas as simulações foram realizadas utilizando as mesmas populações de partículas bloqueadas, com um volume máximo $v_m \approx 8 \text{ nm}^3$ (valor próximo ao valor de volume médio $V_0 = 10 \text{ nm}^3$, conforme mostrado na Figura 3.4(c)). Este resultado indica que o máximo nas curvas ZFC representam a temperatura de bloqueio para uma partícula de volume bem específico, o qual não representa o volume médio da distribuição. Isto sugere que para um mecanismo de bloqueio com uma constante de anisotropia K dependente do volume,

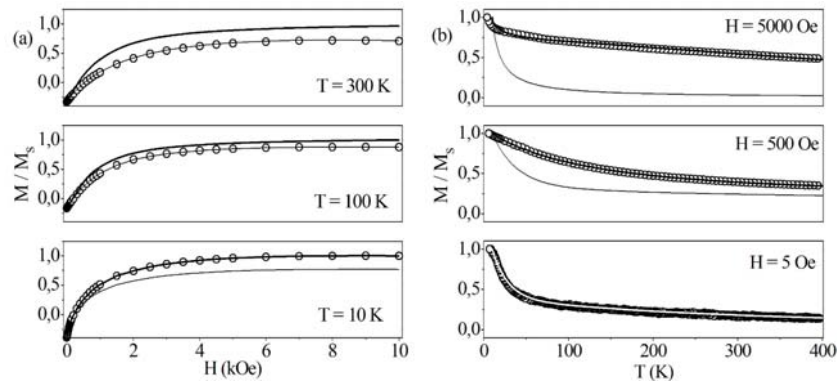


Figura 3.6: (a) Simulação dos ramos de saturação das magnetizações (linhas mais espessas) e dados experimentais. O ajuste pela função de *Langevin* (linhas mais finas) foi adquirido utilizando o volume médio $V_0 = 10,5 \text{ nm}^3$. (b) Simulação das curvas FC e dados experimentais para valores de campo entre 5 – 5000 *Oe*. Simulações utilizando a distribuição de tamanhos sem o bloqueio de partículas (linhas mais finas) e com bloqueio das partículas maiores (linhas mais espessas) são também mostradas. Para a curva a campo externo aplicado de 5 *Oe*, os ajustes com e sem bloqueio são mostrados em branco para melhor visualização.

a temperatura e o campo externo aplicado não são parâmetros tão relevantes para a determinação das populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas. Neste caso, os detalhes do perfil da distribuição de tamanho de partículas tornam-se um fator preponderante.

3.4.3 C: Distribuição de tamanhos para sistema tridimensional (DTS3D)

C-1: Sistema Fe:ZnSe (DTS3D1)

Sistemas fortemente desordenados de nanopartículas de Fe imersos em matriz de ZnSe foram preparados por eletrodeposição [95, 104].

Uma imagem de microscopia de transmissão em campo claro de uma região representativa deste sistema é mostrada na Figura 3.7(a). As regiões escuras representam regiões ricas em Fe, informação confirmada por análise de SAED. As regiões mais escuras exibem uma superposição de grandes e pequenos grãos cristalinos, como mostrado na Figura 3.7(b). Para obter uma melhor visualização da micromorfologia das regiões escuras, a razão entre brilho e contraste foi otimizada com o auxílio de software de tratamento de imagens. A distribuição de partículas deste sistema é dividida em três populações distintas, de acordo com a obediência aos fenômenos de bloqueio e acoplamento magnético entre as nanopartículas visivelmente em contato físico umas com as outras: uma população de partículas não-bloqueadas e não-acopladas mostrada na Figura 3.8(a), uma população de partículas bloqueadas e acopladas na Figura 3.8(b) e uma população de partículas bloqueadas e não-acopladas,

como apresentado na Figura 3.8(c). As partículas de Fe com volume esférico dentro do intervalo de 500 a 260000 nm^3 são irregularmente dispersas na matriz de ZnSe, resultando em uma distribuição de tamanhos tridimensional desordenada. Vale observar nas Figuras 3.8(a-c), que o volume de partículas não-bloqueadas e não-acopladas corresponde a aproximadamente 23% do volume total, enquanto que o volume de partículas bloqueadas somam aproximadamente 77%, sendo 54% destas assumidas magneticamente acopladas (cerca de 42% da população total).

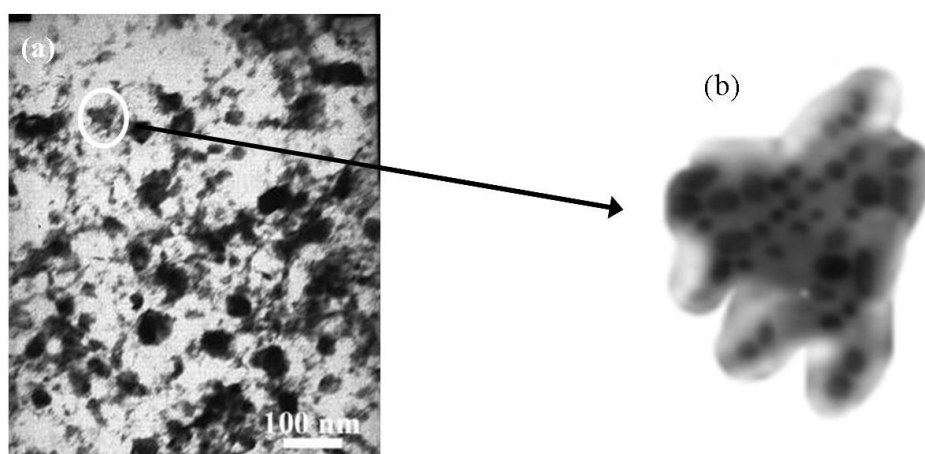


Figura 3.7: (a) Imagem de TEM a campo claro da amostra relativa ao modelo DTS3D, mostrando partículas de Fe sobre o plano da amostra (regiões escuras), imersas na matriz de ZnSe (regiões claras). Esta imagem representativa da amostra revela uma larga distribuição de tamanhos das nanopartículas, com distâncias interpartículas variável, chegando à proximidade do limite de percolação. (b) Detalhe de uma região da Figura 3.7(a) revelando a estrutura interna de um grande agregado de nanopartículas de Fe.

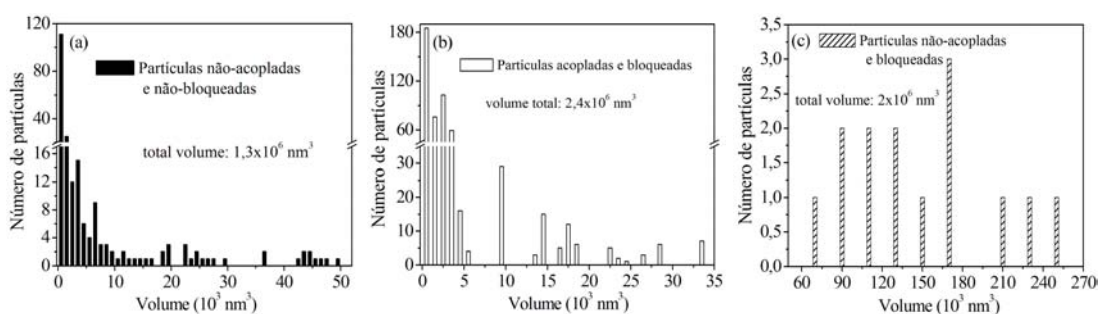


Figura 3.8: (a) Histograma da população de partículas não-bloqueadas e não-acopladas presentes no sistema. (b) Histograma correspondente à população de partículas bloqueadas e acopladas e (c) Histograma correspondente ao conjunto de partículas bloqueadas e não-acopladas. O volume total de cada população é indicado.

Estas populações foram determinadas a partir de uma única tentativa de tratamento dos dados. Inicialmente, foram estabelecidas apenas as populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas. Ou seja, seguindo o procedimento utilizado nas modelagens DTSMono e DTSMulti. O uso de uma

população de partículas magneticamente acopladas foi introduzido para tornar aceitável o ajuste em baixas temperaturas, levando-se em conta a sub-estrutura de partículas próximas ao limite de percolação visualizadas nos grãos escuros maiores conforme ilustrado na Figura 3.7(b).

Curvas de magnetização normalizada em função do campo externo aplicado para este sistema são apresentadas na Figura 3.9(a). Observa-se histerese muito pequena para ambos ciclos $M \times H$ nas temperaturas de 5 e 300 K. Curvas ZFC e FC, mostradas na Figura 3.9(b), são características para uma distribuição de tamanhos de partículas na qual as partículas permanecem bloqueadas mesmo a temperatura ambiente. A coincidência entre as curvas ZFC e FC, na temperatura mais alta medida, caracteriza a existência um estado magnético bloqueado persistente a 350 K. Em geral, é necessário uma total coincidência entre estas curvas dentro de um razoável intervalo de temperatura, para se confirmar o desaparecimento completo do estado superparamagnético (completamente desbloqueado). Em adição, a considerável largura do pico centrado em 150 K na curva ZFC aponta claramente para uma larga distribuição de temperaturas de bloqueio. Portanto, o esperado decréscimo na magnetização de partículas superparamagnéticas com o crescimento da temperatura deve ser parcialmente compensado por um lento crescimento da magnetização da população de partículas superparamagnéticas. Especificamente, a forma da curva ZFC claramente indica a soma de duas contribuições, uma originada pelos momentos magnéticos bloqueados e outra, das partículas superparamagnéticas. O valor de $K = 4,6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ (determinado para as grandes ilhas de Fe crescidas sobre ZnSe por MBE) foi assumido para as simulações deste sistema. Este valor resulta em uma temperatura de bloqueio $T_B = 175 \text{ K}$, considerando um volume médio de partícula $V_0 = 1300 \text{ nm}^3$.

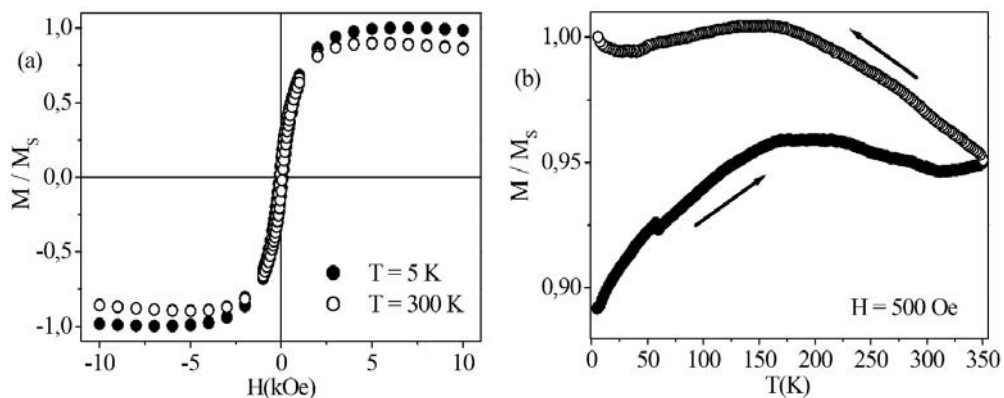


Figura 3.9: (a) Curvas da magnetização normalizada dependente do campo externo aplicado, medidas às temperaturas de 5 e 300 K para a amostra do modelo DTS3D-1. (b) Curvas ZFC (círculos sólidos) e FC (círculos abertos) medidas para valor de campo externo aplicado de 500 Oe para a mesma amostra.

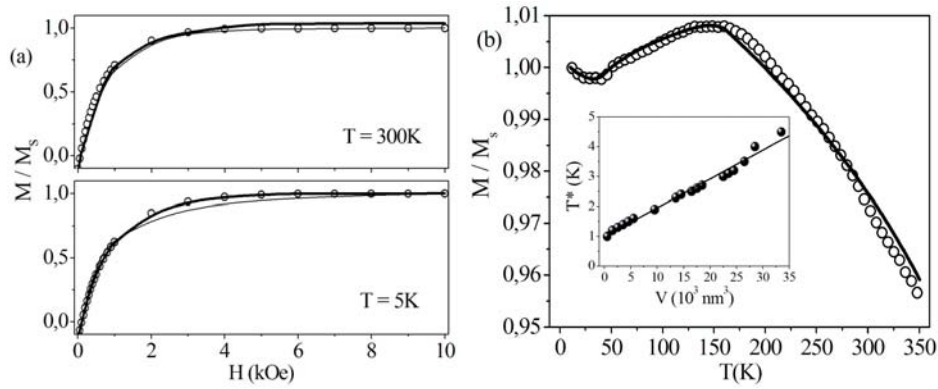


Figura 3.10: (a) Simulação dos ramos de saturação das magnetizações e dados experimentais. As linhas mais espessas representam a simulação que leva em conta o efeito de acoplamento para o conjunto de partículas da Figura 3.8(b) e, as linhas mais finas representam a simulação sem considerar o efeito de acoplamento. Neste último caso, as populações das Figuras 3.8(a) e (b) foram reagrupadas em uma única população de partículas não-bloqueadas. (b) Simulação das curvas FC e dados experimentais para valores de campo de 500 Oe utilizando o conjunto dos três histogramas das Figuras 3.8(a-c).

A Figura 3.10(a) mostra o resultado das simulações utilizando a Equação 3.6 deste sistema para os ramos de saturação das magnetizações a temperaturas de 5 e 300 K . As linhas mais espessas representam a simulação que leva em conta a população de partículas sujeitas à acoplamento magnético, conforme a Figura 3.8(b). As linhas mais finas representam a simulação sem considerar o efeito de acoplamento magnético. As simulações para a curva FC à temperatura de 10 K são mostradas na Figura 3.10(b), assumindo que todas as partículas menores que 50000 nm^3 estão bloqueadas, de acordo com os histogramas da Figura 3.8(a-c). Observa-se que as simulações dos ciclos $M \times H$ (linhas espessas) têm uma maior concordância com os dados experimentais, quando comparadas com os ajustes realizados usando uma simples função de *Langevin* (sequer mostrados). Um melhor acordo com os dados experimentais é obtido usando a Equação 3.6 quando se considera o efeito de acoplamento dipolar no subconjunto das partículas bloqueadas [99]. As simulações apresentadas na Figura 3.10 utilizam os três conjuntos de partículas mostrados na Figura 3.8.

A curva FC para um valor constante de campo de 500 Oe é também simulada pela Equação 3.6, utilizando as mesmas populações de partículas exibidas na Figura 3.8 (ver Figura 3.10(b)). O máximo alargado centrado em 175 K decorre principalmente da contribuição da população de partículas não-bloqueadas e não-acopladas, vista na Figura 3.8(a). Já o mínimo da curva FC observado em torno de 37 K , que é seguido de crescimento da magnetização no limite de baixas temperaturas, é decorrente da contribuição da magnetização da população de partículas bloqueadas e acopladas, vista na Figura

3.8(b). A temperatura T^* representa o efeito de acoplamento dipolar e varia de acordo com o volume em um pequeno intervalo de temperatura tal que $T^* \leq 5$, indicando que este efeito está restrito às baixas temperaturas estudadas. O detalhe da Figura 3.10(b) mostra a dependência em volume de T^* conforme utilizado na simulação.

C-2: Sistema Fe:ZnO (DTS3D2)

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrada na Figura 3.11(a) revela a formação de aglomerados de Fe de tamanhos nanométricos (regiões mais escuras), imersos em uma matriz semicondutora de ZnO (regiões mais claras). As medidas de magnetropia SQUID mostradas na Figura 3.12(a) indicam que a magnetização de saturação deste sistema, em torno de 1500 Oe , pouco depende da temperatura. A Figura 3.12(b) mostra as curvas FC e ZFC medidas a campo externo constante de 500 Oe . A distribuição de partículas, extraída da imagem de TEM da Figura 3.11(a) se apresenta muito regular e simétrica, conforme mostrado na Figura 3.11(b).

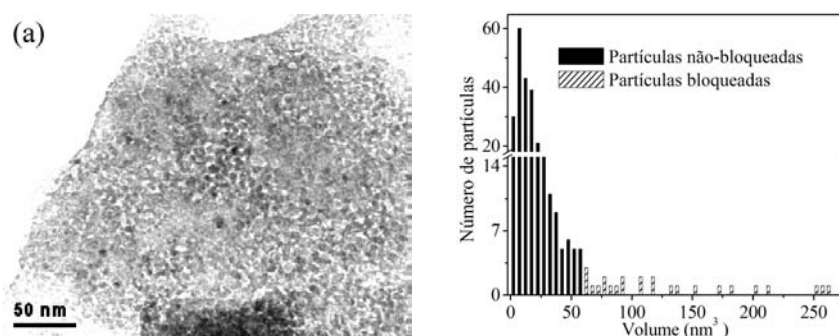


Figura 3.11: (a) Imagem de microscopia de transmissão eletrônica a campo claro, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 $mmol/L$ de sulfato de Zn e 0,01 $mmol/L$ de sulfato ferroso. (b) Distribuição de partículas para a amostra referente à imagem de microscopia eletrônica de transmissão, apresentada na Figura 3.11(a). A linha cheia é resultado do ajuste pela função log-normal; o volume médio de 27,83 nm^3 aponta para um diâmetro médio de 3,8 nm .

A Figura 3.13(a) apresenta os resultados para a simulação das curvas $M \times H$, às temperaturas de 10 e 300 K . Nesta figura, as linhas vermelhas representam ajustes via função de *Langevin* e as linhas pretas representam as simulações realizadas utilizando a Equação 3.6. A excelente concordância entre as duas simulações deve-se à amostra analisada na Figura 3.11(a) apresentar uma distribuição de volumes com diâmetro médio bem definido em torno de 4 nm , e ser constituída de partículas com diâmetros entre 3 e 8 nm . Analisando o ciclo de histerese $M \times H$, observa-se que a magnetização desta amostra satura para valores de campos aplicados da ordem de 1500 Oe , que praticamente inde-

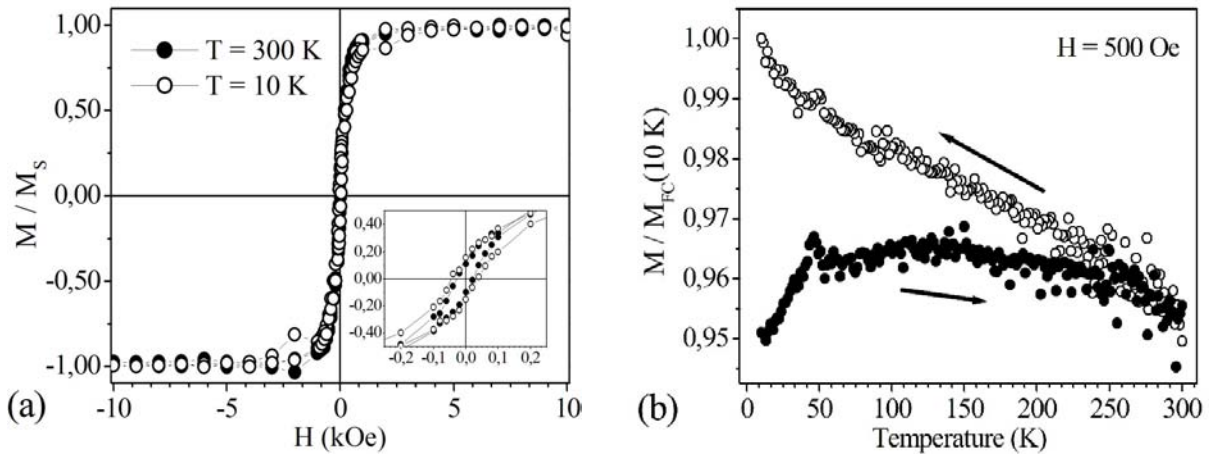


Figura 3.12: (a) Curvas de magnetização contra campo aplicado, medidas realizadas à 10K e 300K, para a amostra crescida a partir da solução contendo 1 mmol/L de sulfato de Zn e 0,01 mmol/L de sulfato ferroso. No detalhe é possível observar os valores de $M_r/M_S \sim 0,16$ e $H_c \sim 37 Oe$, $M_r/M_S \sim 0,11$ e $H_c \sim 21 Oe$ para as curvas medidas à temperatura de 10 e 300 K, nesta ordem. (b) Curvas de magnetização contra a temperatura (zero field cooling e field cooling) para a mesma amostra.

pendem da temperatura. Isso indica que praticamente todos os momentos magnéticos das partículas alinham-se com a direção do campo aplicado quando este tiver um valor próximo a 1500 Oe. Este efeito de *bloqueio por campo* acontece em todo o intervalo de volumes, podendo-se assumir que este efeito de bloqueio é independente do volume.

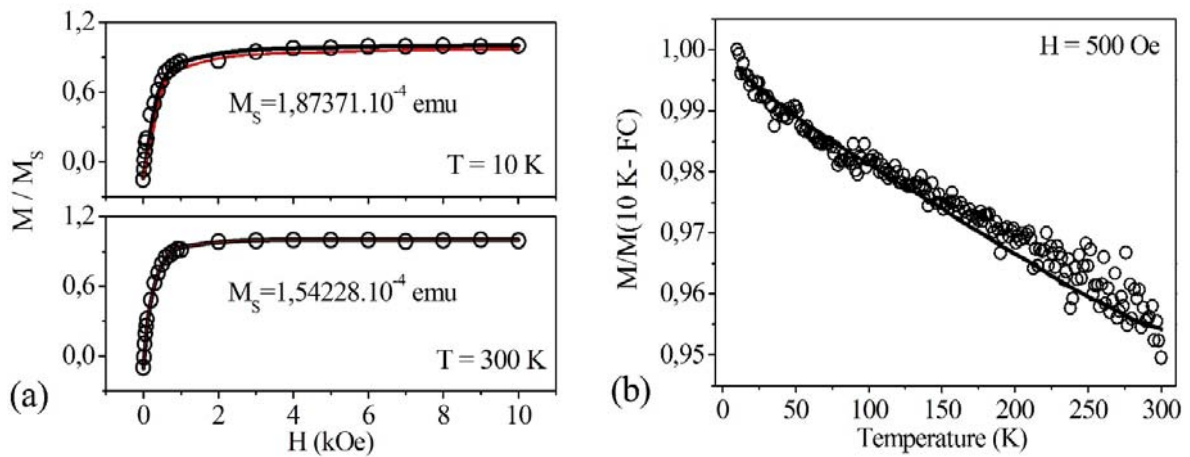


Figura 3.13: (a) Resultados para as simulações das curvas $M \times H$, via Equação 3.6 (linhas pretas) e via função de *Langevin* (linhas vermelhas). (b) Resultado para a simulação da curva FC, utilizando a Equação 3.6. Ambas as simulações para as curvas dependentes de campo aplicado e temperatura, através da Equação 3.6 levam em conta um termo de bloqueio por temperatura, referente às partículas de volume maior que 50 nm^3 .

Outro efeito de bloqueio deve ser assinalado: o *bloqueio por temperatura*. Quando sujeitas a um aumento relevante de temperatura, a um valor de campo constante, as partículas desbloqueiam-se

gradativamente de acordo com o seu volume, uma vez que o momento magnético de cada partícula é dependente do seu volume. As curvas ZFC e FC, mostradas na Figura 3.12(b) para essa amostra, foram obtidas para um valor de campo aplicado de $500 Oe$, isto é, um campo duas vezes menor do que o necessário para que ocorra o bloqueio por campo. Portanto, nestas medidas não há efeito de bloqueio por campo, ficando as partículas sujeitas somente ao efeito de bloqueio por temperatura. A Figura 3.13(b) apresenta o resultado para a simulação da curva FC utilizando a Equação 3.6. Para esta curva, o simples ajuste através de uma função de *Langevin* não é satisfatório pois o efeito de bloqueio por temperatura é dependente do volume de cada partícula e esta dependência não é levada em conta na função de *Langevin*. A Equação 3.6 divide a população de partículas em duas populações distintas, uma bloqueada e outra sob regime superparamagnético. O ponto de separação entre as duas populações é dado pelo limite máximo do volume que mantém a partícula no regime superparamagnético. As simulações das curvas $M \times H$, utilizando a Equação 3.6, foram obtidas definindo-se um limite máximo de volume superparamagnético de $70 nm^3$. Todas as partículas de volume maior que este valor são consideradas bloqueadas com seus momentos magnéticos paralelos ao campo aplicado ($\sim 32\%$ da população total).

A distribuição de T_B em termos da derivada da diferença das curvas $M_{FC} - M_{ZFC}$ em relação à temperatura, isto é: $\mu_S(-\frac{d\Delta}{dT})$ é analisada na Figura 3.14. Nela observa-se a dependência em temperatura da irreversibilidade magnética. Os resultados mostrados na Figura 3.14(a),(b) e (d) indicam que a constante de anisotropia K não depende da temperatura, mesmo para campos aplicados da mesma ordem do campo de anisotropia. A dependência em temperatura fica mais explícita para o modelo DTS3D-2, apresentada na Figura 3.14(c). No entanto, a principal contribuição para a magnetização desta amostra vem das partículas menores, que permanecem desbloqueadas. Portanto, assumir uma distribuição de temperatura de bloqueio e uma constante anisotropia magnética independentes da temperatura, torna-se uma aproximação razoável para os três modelos. Como consequência, sustentam-se as suposições de que as quantidades K e M_S , bem como as populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas são também independentes da temperatura. É importante observar que as simplificações adotadas já justificam-se plenamente pela excelente concordância entre as simulações e os dados experimentais para os três modelos.

É importante notar que a campo nulo, o sistema é uma coleção de momentos aleatoriamente dis-

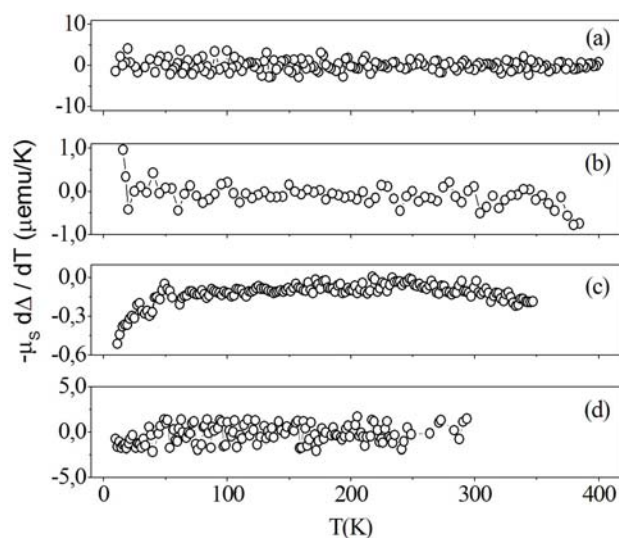


Figura 3.14: Irreversibilidade magnética em função da temperatura (a) modelo DTSMono (b) modelo DTSMulti, (c) modelo DTS3D1 e (d) modelo DTS3D2, medidas a campos constantes de 20, 50, 500 e 500 O_e , respectivamente.

tribuídos no espaço, cada um apontando para um eixo de anisotropia local. A cada valor de campo aplicado, o estado magnetizado é determinado por minimização da energia intrapartícula sobre todos os alinhamentos possíveis, considerando todos os eixos de anisotropia. Assim, sem assumir qualquer interação interpartícula, o estado bloqueado pode ser descrito em baixas temperaturas, como uma coleção de momentos “congelados” com os seus eixos de anisotropia uniaxiais alinhados com o campo aplicado. Esse argumento justifica poder assumir-se nas simulações que os momentos magnéticos são bloqueados ao longo da direção do campo aplicado. Finalmente, assume-se que os parâmetros característicos do material são independentes da temperatura, embora seja esperado o decréscimo da magnetização e da energia magnética anisotrópica com o crescimento da temperatura, para sistemas com dimensões reduzidas. Apesar do minimalismo que é adotado nas simulações, o bom acordo com os dados experimentais demonstram que o perfil das distribuições de tamanhos de partículas é fator preponderante e suficiente para descrever o comportamento magnético dos diferentes sistemas de nanopartículas analisadas.

Os resultados apresentados aqui para as curvas de magnetização exibem comportamentos distintos, dependentes dos perfis de distribuição de tamanhos de partícula característico de cada modelo. No entanto, o valor de campo que marca o desaparecimento da irreversibilidade magnética para as amostras representadas pelos modelos DTSMono, DTSMulti e DTS3D2 é consideravelmente baixo. Isto sugere uma maior probabilidade de estar predominando um comportamento superparamagnético

do que “superferromagnético”, no qual algumas partículas se comportam como uma única partícula de volume maior, um aglomerado superferromagnético com um dado volume de interação [105]. Grandes irreversibilidades magnéticas sugerem o aparecimento de aglomerados superferromagnéticos. Aparentemente é o que acontece para a amostra do modelo DTS3D1, onde há a necessidade de assumir um sub-conjunto de partículas acopladas via interações dipolares. Entretanto, as simulações mostram que a temperatura de acoplamento T^* é muito pequena. Portanto, em sua maior parte os resultados experimentais apresentados para os três modelos correspondem a sistemas de partículas magnéticas governadas por um regime superparamagnético não-interagente. Para os modelos DTSMono, DTSMulti e DTS3D2, os tamanhos médios de partícula medidos por técnicas estruturais está muito próximo do tamanho médio que produzem os melhores ajustes de *Langevin* das curvas $M \times H$. Assim, para temperaturas maiores que 25 K, as curvas de magnetização seguem a lei de *Langevin*, confirmando a presença de efeitos de relaxação superparamagnética.

Isto deixa claro que a distribuição de tamanhos com um perfil mais regular, como mostrado para os modelos DTSMono e DTS3D2, tem um tamanho médio de partícula muito próximo do tamanho médio efetivo, das simulações das curvas de magnetização, enquanto que o perfil mais irregular de distribuição de tamanhos de partículas, como mostrado para o modelo DTS3D1, possui um tamanho médio de partículas que não corresponde ao tamanho médio efetivo capaz de ajustar as curvas de magnetização. Esta constatação justifica a boa concordância entre as simulações pela Equação 3.6 e os ajustes pela função de *Langevin* para os modelos DTSMono e DTS3D2, bem como o desacordo entre estes resultados para o modelo DTS3D1. O perfil de distribuição de tamanho de partículas apresentado para o modelo DTSMulti representa um caso intermediário.

Capítulo 4

Conclusões da Parte I

Os resultados obtidos no Capítulo 2 mostram ser possível a obtenção de filmes granulares Fe:ZnO, formados de nanopartículas cristalinas de Fe, imersas em matrizes policristalinas de ZnO, via eletrodeposição. Curvas de ciclovoltametria, obtidas durante o crescimento das amostras, a partir de soluções aquosas contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e variadas concentrações de Fe, mostram que a adição de Fe interfere na dinâmica de crescimento dos filmes. Padrões de difração de elétrons em área selecionada obtidos em microscopia eletrônica de transmissão, medidas de difração de Raios-X e medidas de espectroscopia de fotoelétrons revelam que ocorre a formação de uma matriz de ZnO policristalina na fase wurtzita e que as partículas de Fe têm tamanhos nanométricos e estão fisicamente bem separadas dentro da matriz de ZnO e possuem um caráter metálico com estrutura cúbica de corpo centrado. Nenhuma contaminação ou formação de compostos intermediários é encontrada. Imagens de microscopia de força atômica, realizadas para amostras de ZnO e de Fe:ZnO, mostram que a adição de Fe provoca uma variação na rugosidade das amostras, provavelmente devido às mudanças na dinâmica de crescimento dos filmes, provocadas pela presença de sulfato ferroso na solução e da ocupação dos sítios de nucleação pelos átomos de ferro. Análise das micrografias eletrônicas em campo claro da amostra depositada a partir de uma solução contendo $0,01 \text{ mmol/L}$ de sulfato ferroso, em adição ao 1 mmol/L de sulfato de zinco, revela uma distribuição de tamanho de partículas simétrica e regular com diâmetros variando entre 3 e 8 nm. A distribuição de tamanho de partículas concorda com os resultados obtidos para as curvas de magnetização ZFC e FC, que indicam a presença de um conjunto de nanopartículas superparamagnético com uma larga distribuição de tamanhos. Curvas $M \times H$ às temperaturas de 10 e 300 K, com valores de magnetizações remanentes e

campos coersivos muito baixos, revelam um comportamento típico de nanopartículas magnéticas não interagentes.

A análise computacional das simulações numéricas aplicadas aos sistemas híbridos granulares Fe:ZnSe e Fe:ZnO apresentada no Capítulo 3 demonstram que o perfil da distribuição de tamanhos de partículas é um fator relevante na compreensão da resposta magnética de conjuntos de nanopartículas magnéticas. Perfis irregulares, que apresentam um valor médio de partícula não-representativo da distribuição, não possuem magnetização descrita pela lei de *Langevin*, enquanto que distribuições de partículas ao menos aproximadamente simétricas, tem uma magnetização razoavelmente descrita pela lei de *Langevin*. O tamanho médio de partícula é não-representativo da distribuição quando o tamanho médio V_0 difere significativamente do tamanho mais provável $\langle V \rangle$; ou seja, quando o tamanho médio obtido por média aritmética simples sobre o conjunto de N partículas ($V_0 = \sum_{\alpha} V_{\alpha}/N$) difere do tamanho médio obtido através de média aritmética ponderada pela distribuição de tamanhos de partículas $f(\langle V \rangle = \sum_{\alpha} f(V_{\alpha})V_{\alpha}/\sum_{\alpha} V_{\alpha})$. A simulação realizada através da Equação 3.6 demonstrou-se satisfatória para distribuições de tamanho simétricas e não-simétricas, quando empregada a distribuição de tamanho determinada experimentalmente e subdivida em duas populações de partículas bloqueadas e não-bloqueadas, através de procedimento numérico de otimização de simulações usando o método Monte Carlo. Neste procedimento considera-se a temperatura de bloqueio e a constante de anisotropia magnética parâmetros fixos pré-determinados e independentes da temperatura. Essa estratégia inicial demonstrou-se suficiente para obter simulações em excelente concordância com os dados experimentais para os três sistemas analisados. Outro importante ponto é que, mesmo para baixas temperaturas é possível obter bons resultados numéricos considerando os momentos magnéticos das partículas bloqueadas paralelos ao campo aplicado. Os três sistemas Fe:ZnSe analisados apresentam efeitos de relaxação superparamagnética, mesmo quando se faz necessária a introdução de acoplamento magnético, via interações dipolares no caso da amostra eletodepositada, tendo em vista que o intervalo de temperatura de manifestação desse acoplamento é muito pequeno ($T < 37 K$).

Resultados de simulação numérica para as curvas de magnetização em função do campo aplicado para o sistema Fe:ZnO revelam que o conjunto de nanopartículas sofre um fraco efeito de bloqueio por campo, enquanto que a simulação da curva FC revela um forte efeito de bloqueio por temperatura, permanecendo bloqueada uma parcela de aproximadamente 42% da população total de partículas.

Há uma excelente concordância entre as medidas de magnetização e as curvas de simulação, obtidas através de uma aproximação fenomenológico-teórica usando famílias de funções de *Langevin*, desenvolvido a partir das equações que dão origem ao modelo *Néel-Brown* do superparamagnetismo. Um estudo minucioso e completo como o realizado para o sistema granular Fe:ZnSe está previsto ser realizado também para o caso do sistema granular híbrido Fe:ZnO através de colaboração entre a equipe do LaNSen e do INSP que recentemente colocou em operação uma câmara de ultra-alto-vácuo (UHV, ver Glossário, pág. 109) para crescimento de óxidos magnéticos como Fe:ZnO.

Uma importante conclusão desta Parte I do trabalho é a demonstração de que o perfil da distribuição de tamanhos de partículas tem uma forte influência sobre a resposta magnética do conjunto de nanopartículas magnéticas a tal ponto que, mesmo empregando-se aproximações bastante minimalistas é possível obter-se uma razoável descrição da magnetização.

Parte II

Modelagem da superfície de epicamadas

MnAs/GaAs(111)B

Capítulo 5

Estudo da reconstrução da superfície de epicamadas de MnAs(0001) sobre GaAs(111)B

5.1 Introdução

Nesta Parte II desta tese são apresentados estudos experimentais e teóricos sobre a estrutura atômica da superfície de epicamadas MnAs/GaAs(111)B. Neste capítulo são apresentados resultados experimentais sobre as reconstruções 3x1 e 2x2 da superfície do MnAs(0001), enquanto que no Capítulo 6 apresentam-se resultados obtidos via cálculo *ab initio* que ratificam os modelos experimentais sugeridos para a estrutura atômica desta superfície reconstruída 2x2. O estudo teórico destas reconstruções (ainda pouco explorado) envolve cálculos da energia na superfície do sistema, permitindo analisar o mecanismo de reconstrução na superfície de super-células contendo duas camadas atômicas acima da estrutura de volume, levando em conta os mecanismos de relaxação impostos pelas diferenças estruturais entre o substrato GaAs e as epicamadas MnAs. Cálculos da magnetização por célula unitária são também explorados.

Os métodos de aproximação e o código numérico utilizado nos estudos teóricos da superfície reconstruída 2x2 do MnAs(0001) via cálculo *ab initio* são apresentados no Capítulo 6, juntamente com a discussão dos resultados obtidos.

O processo de reconstrução de superfície de um filme fino (da ordem de algumas camadas atômi-

cas acima da estrutura estendida) se dá devido a diferença de forças interatômicas na superfície, forçando os átomos a encontrarem posições que satisfaçam a sua condição de minimização de energia. Assim, em uma superfície reconstruída nem todos os sítios atômicos, previstos para a estrutura estendida, são ocupados. Uma reconstrução 3x1 é caracterizada por ter na sua superfície, todos os sítios ocupados numa determinada direção e na outra direção, apenas dois em cada três sítios permanecem ocupados, como pode-se observar nas imagens de LEED da Figura 5.1(a). A reconstrução 2x2 consiste da ocupação de apenas um em cada dois sítios nas duas direções, como observa-se nas imagens de LEED da Figura 5.1(c).

5.2 Crescimento do sistema MnAs/GaAs(111)B

As epicamadas de MnAs são crescidas em um sistema multicâmara para MBE, sobre substrato de GaAs(111)B (dopado com Si, 10^{18} cm^{-3}) [58]. Antes do crescimento das epicamadas é depositada à 580°C uma fina camada *buffer* de GaAs sob alta pressão parcial de As. O intenso padrão de difração RHEED confirma uma superfície reconstruída e muito plana para a camada *buffer* de GaAs. Durante o resfriamento, esta superfície evolui para uma reconstrução 2x2, com temperatura abaixo de 480°C , quando a célula de efusão de As é fechada. O crescimento das epicamadas de MnAs é realizado com o substrato à temperatura de 280°C , com a reabertura da fonte de As seguida da abertura da fonte de Mn alguns segundos depois. Epicamadas de MnAs com espessuras de até 100 nm foram crescidas à uma taxa de crescimento de aproximadamente $2,5 \text{ nm/min}$. As epicamadas possuem as seguintes relações epitaxiais: MnAs(0001)/GaAs(111)B e MnAs[2-1-10]/GaAs[0-11]B [59].

Depois do crescimento as amostras foram transferidas em uma valise em condições de UHV dedicada para a câmara SB 7 do Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE-SUPERACO - Orsay, France). Os espectros XPS foram coletados por um espectrômetro eletrônico de alta resolução (Scienta 2002), acoplado a um monocromador Dragon, em modo de emissão normal com o feixe de fótons incidindo à 45° com a superfície da amostra e revelam a total ausência de contaminação por carbono ou oxigênio. A resolução instrumental em energia utilizada foi de aproximadamente $0,2 \text{ eV}$, tal qual a largura em energia em torno do nível de Fermi de um filme espesso de Fe [59].

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Microscopia de varredura por tunelamento

Durante o crescimento, é feito o monitoramento em tempo real da evolução dos padrões RHEED, conforme mostram as imagens da Figura 5.1. A reconstrução 2x2 é predominante, permanecendo estável à temperatura ambiente. No entanto, depois do processo de crescimento quando a amostra é resfriada a 220 °C sob pressão de As, a superfície evolui para a reconstrução 3x1 preservando a simetria do substrato. Uma fase mista 2x2+3x1 pode ocorrer na temperatura intermediária entre as temperaturas de estabilidade das duas reconstruções. As imagens de STM mostradas na 5.2 foram adquiridas à temperatura ambiente. A Figura 5.2 (a) mostra a superfície reconstruída 3x1 (cadeias de As são observadas no detalhe). A fase mista e a reconstrução 2x2 são observadas nas Figuras 5.2(b) e 5.2(c), respectivamente [106].

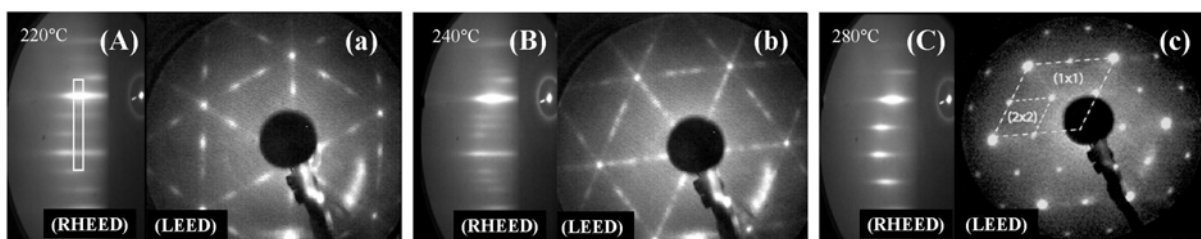


Figura 5.1: Evolução dos padrões RHEED da superfície reconstruída MnAs/GaAs(111)B, em função da temperatura de crescimento da amostra, sob pressão de As de 10^{-6} Torr, (A) reconstrução 3x1; (B) reconstrução mista 2x2+3x1 e (C) reconstrução 2x2. Evolução dos padrões LEED da superfície reconstruída MnAs/GaAs(111)B, nas quais se revelam superfícies bem ordenadas, com a presença de pontos de difração de ordens inteiros (pontos mais intensos) e pontos de difração de ordens fracionárias (pontos menos intensos), estando estes últimos associados com a reconstrução 2x2. (a) reconstrução 3x1; (b) reconstrução mista 2x2+3x1 e (c) reconstrução 2x2. As medidas são discutidas mais detalhadamente na referência [106].

A transição da reconstrução 3x1 para a reconstrução 2x2 pode ser induzida por um pequeno fluxo de Mn, estabilizando-se em 1,5 monocamada de Mn, conforme o resultado do monitoramento da evolução dos padrões LEED, mostradas na Figura 5.1. Este resultado fornece a diferença estequiométrica entre as duas superfícies. Com a ajuda das imagens de STM em resolução atômica torna-se possível a formulação de hipóteses sobre os mecanismos de reconstrução desta superfície.

O modelo para a superfície reconstruída 3x1 está baseada na estrutura atômica assumida pelo As em sua estrutura estendida. Similaridades estruturais entre o As em sua estrutura estendida que possui uma estrutura romboédrica (com parâmetros $a = 3,76$ Å e $c = 10,55$ Å [107] e o MnAs de estrutura

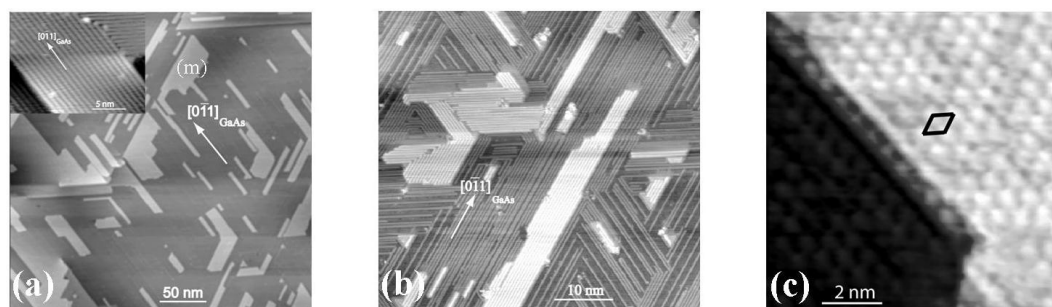


Figura 5.2: Imagens de STM da superfície do MnAs(0001), obtidas com potencial de polarização de 1,895 V em modo de corrente constante, atingindo uma corrente de tunelamento de 0,204 nA. (a) reconstrução 3x1. Em evidência no ponto *m*, um terraço de As. (b) reconstrução mista 2x2+3x1 e (c) reconstrução 2x2. A desorção de As por recozimento à temperatura de 300 °C conduz a transição da reconstrução 3x1 para a reconstrução 2x2. As linhas brancas indicam as direções do substrato. Nos detalhes, características atômicas da superfície.

hexagonal (com parâmetros $a = 3,72 \text{ \AA}$ e $c = 5,71 \text{ \AA}$) suportam a estrutura proposta na Figura 5.3(a). Os átomos de As na camada mais externa ocupam posições muito próximas das posições ocupadas pelo As na sua estrutura de volume (isto é, plano (0001) da superfície do MnAs truncado, terminado em As). A diferença é que somente dois átomos ocupam os três sítios na superfície da célula unitária (como ilustra a Figura 5.3(a)), o que corresponde a uma cobertura de 1,67 monocamada de As. Este modelo concorda com a imagem de STM para a reconstrução 3x1, mostrada no detalhe da Figura 5.2(a), na qual as cadeias de As estão alinhadas ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ do substrato de GaAs, com período de espaçamento de 9,7 Å. Em relação à superfície reconstruída 2x2, os resultados sugerem que esta é estabilizada quando as epicamadas são crescidas em pressão parcial rica em As. Na imagem de STM mostrada na Figura 5.2(c), os pontos brancos correspondem a átomos de As, o que concorda com o modelo proposto na Figura 5.3(b). Este modelo sugere que a superfície é formada por trímeros de As sobrepostos à superfície terminada em As [108], similarmente à reconstrução 2x2 da superfície do GaAs(111) [109]. Vale ressaltar que este modelo trabalha com uma cobertura 1,75 monocamada de As, que é uma cobertura maior que a utilizada no modelo proposto para a reconstrução 3x1. Isso representa uma discordância com os resultados de RHEED, que confirmam ser maior a cobertura de As na reconstrução 3x1. O modelo para a reconstrução 2x2 sugere que apenas um átomo de As está colocado sobre uma superfície terminada em Mn: *modelo do átomo adsorvido* [58].

A qualidade das imagens obtidas por STM dependem da qualidade da superfície da amostra. Melhores imagens, em termos de resolução atômica, são obtidas após um recozimento à temperatura de 300 °C, sob condições de UHV. A Figura 5.4 mostra imagens obtidas simultaneamente, alternando

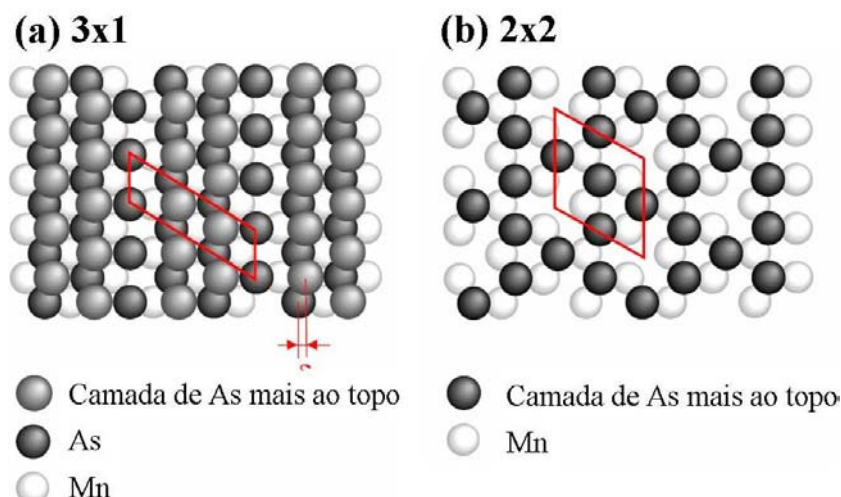


Figura 5.3: Modelo da estrutura atômica para as superfícies reconstruídas. (a) reconstrução 3x1 e (b) reconstrução 2x2.

a polarização do potencial aplicado, utilizando os valores $V = -0,527 V$ para o sentido positivo da varredura e $V = 0,152 V$ para o sentido negativo da varredura. Para ambos os sentidos da varredura, a corrente de tunelamento atingida foi de $0,09 nA$.

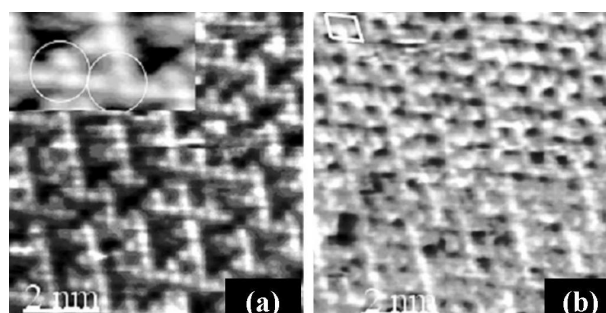


Figura 5.4: Imagem de STM da superfície reconstruída 2x2 do MnAs(0001), após um recozimento à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) obtida com potencial de polarização de $-0,527 V$ em modo de corrente constante. Os círculos do detalhe mostram dois trímeros afastados por uma distância de aproximadamente $7,4\text{ \AA}$. (b) obtida a partir de um potencial de polarização de $0,152 V$, em modo de corrente constante. O losango branco evidencia uma célula primitiva na superfície. Ambas as medidas atingiram uma corrente de tunelamento de $0,09 nA$.

Uma observação mais cuidadosa das principais características das duas imagens revela que os pontos brancos da Figura 5.4(b) mantêm-se na Figura 5.4(a) ainda brancos, revelando que não há contraste de cor entre as imagens. Considerando que os pontos brancos correspondem a estruturas constituídas de As e que o contraste não depende do potencial aplicado, pode-se concluir que os três átomos, claramente detetáveis na superfície da célula unitária são átomos de As, conforme o detalhe da Figura 5.4(a).

5.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons estimulados por emissão de Raios-X

Espectros de fotoemissão para duas superfícies reconstruídas 3x1 e 2x2 foram coletados, sendo a superfície reconstruída 2x2 obtida mediante recozimento a partir da superfície reconstruída 3x1. Foram analisadas as emissões do nível do caroço eletrônico do As-3d para as duas reconstruções, utilizando fótons de energias 250 e 150 eV. Na Figura 5.5, são apresentados os dados experimentais e os ajustes distintos destacando as contribuições de volume (*B*) e das duas componentes de superfície (*S1* e *S2*). O ajuste é realizado considerando as três contribuições a partir do método dos mínimos quadrados. A partir dos ajustes, observa-se que as duas componentes de superfície estão deslocadas em relação ao volume na direção crescente da energia e representam pares spin-órbita, apresentando um perfil simétrico do modelo de *Voigt*¹: a divisão da energia e o fator de ampliação são constantes e valem 0,68 eV e 1,5, respectivamente. A contribuição Lorentziana para o perfil de *Voigt* é $\sim 20\%$ do valor total da largura-meia-altura (FWHM - Full-Width Half-Maximum) das componentes máximas do $As3d_{3/2}$ e do $As3d_{5/2}$.

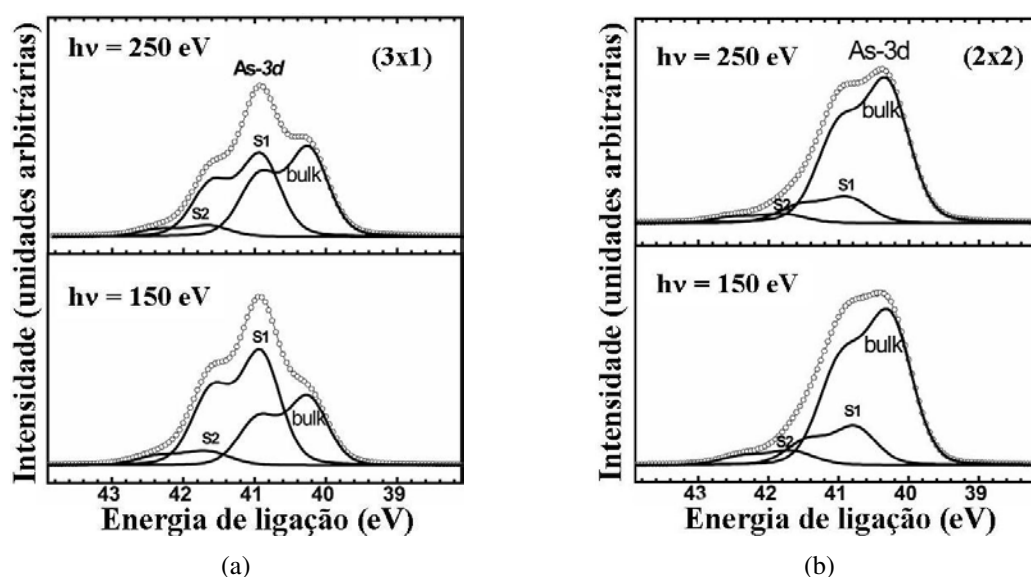


Figura 5.5: Espectros de XPS para os elétrons 3d do caroço eletrônico dos átomos de As na superfície reconstruída 3x1 (a) e 2x2 (b) do MnAs(0001), medidas a partir da interação com fótons de energia 250 eV (a) e 150 eV (b). Todos os espectros estão representados após a subtração do background e as contribuições do volume e das duas componentes de superfície, separadas e indicadas respectivamente como *B*, *S1* e *S2*.

A largura Gaussiana necessária para o ajuste do espectro é significativamente maior que a resolução experimental esperada, indicando uma provável influência de desordem [110, 111]. Os deslo-

¹Convolução entre um perfil exponencial *Doppler* e um perfil Lorentziano.

camentos químicos de todas as componentes em relação ao volume e suas intensidades relativas são sumarizadas na tabela mostrada na Figura 5.6. Ambas as componentes de superfície mostram grandes intensidades relativas em relação à componente de volume para os experimentos realizados com fótons incidentes de energia mais baixa (150 eV), o que justifica estas contribuições serem atribuídas à superfície.

Superfície reconstruída	3x1		2x2	
	150 eV	250 eV	150 eV	250 eV
Deslocamento da energia de ligação $S1-B$	0,64	0,64	0,48	0,48
Deslocamento da energia de ligação $S2-B$	1,4	1,4	1,4	1,4
% contribuição de bulk (B) para a intensidade	34	49	75	80
% contribuição da componente de superfície ($S1$) para a intensidade	58	45,5	18	15
% contribuição da componente de superfície ($S2$) para a intensidade	8	5,5	7	5

Figura 5.6: Parâmetros utilizados para o ajuste das medidas experimentais para os níveis eletrônicos de caroço do $As3d$ para as superfícies reconstruídas 3x1 e 2x2, referentes à Figura 5.5.

Na tabela mostrada na Figura 5.6 é possível observar que a superfície reconstruída 3x1 tem uma razão $S1/B = 0,93$ para os experimentos realizados com fótons incidentes de 250 eV e $S1/B = 1,7$ quando a energia do fóton incidente é de 150 eV . Estes valores concordam bem com os valores esperados para o decaimento exponencial da contribuição de volume em função da cobertura da superfície (neste caso, a contribuição $S1$) e do coeficiente de escape desses elétrons ($\lambda \sim 6 \pm 1\text{ \AA}$ para os fótons com energia de 150 eV e $\lambda \sim 9 \pm 1\text{ \AA}$ para os fótons com energia de 250 eV), para uma superfície terminada em Mn coberta por 2 monocamadas de As. Assim, a cobertura de As extraída das medidas de XPS confirma o modelo de estrutura atômica da superfície reconstruída 3x1, mostrado na Figura 5.3(a), que apresenta uma cobertura de As de 1,67 monocamada.

É importante também observar os deslocamentos químicos para as duas componentes de superfície. Eles podem ser atribuídos à presença de átomos de As com vizinhança de As-As. Como o As é mais eletronegativo que o Mn (respectivamente 2.18 e 1.55, segundo a escala de *Pauling*), a energia de ligação dos fotoelétrons do $As3d$ deve ser menor na presença de uma vizinhança Mn-As que em uma vizinhança As-As. De fato, os deslocamentos em energia das componentes $S1$ e $S2$ da superfície

podem estar associados com a quantidade de As na vizinhança. Neste caso, a vizinhança mais rica em As deve ter a maior energia de ligação.

A contribuição de superfície S2, observada para a energia de ligação mais alta (1,4 eV), representa 8% da intensidade do pico do As3d, correspondendo a uma cobertura menor que 0,5 monocamada. A origem desta componente é atribuída às ilhas de As cristalino, frequentemente observadas nas imagens de STM e indicadas como *m* na Figura 5.2(a). O processo de preparação da superfície, com grandes fluxos de As em substratos à baixas temperaturas, pode promover a cristalização do As. Isto pode ser responsável pela formação de regiões defeituosas na superfície. Este ambiente, muito rico em As, conduz a altas energias de ligação.

5.3.3 Difração de Raios-X com incidência rasante

As medidas de GIXD foram realizadas com o objetivo de corroborar o modelo previamente proposto para a reconstrução 3x1 para a superfície do MnAs(0001) e entender a sua estrutura atômica. Os vetores cristalográficos de base para a célula unitária na superfície são dados pelas direções base da estrutura hexagonal de volume, nas notações convencionais de três ou quatro índices: $\vec{a}_s = [100]$ ou $[\bar{2}110]$, $\vec{b}_s = [010]$ ou $[1\bar{2}10]$ e $\vec{c}_s = [001]$ ou $[0001]$. As direções no plano são especificadas pelos índices de Miller *H* e *K*, ao longo dos eixos cristalográficos recíprocos a^* e b^* . A direção para fora do plano é especificada pelo eixo *c* é dita direção c^* e a componente perpendicular ao vetor de transferência de momento é denotado pelo índice *L*. As varreduras realizadas ao longo das direções *H* e *K* mostram uma tripla periodicidade correspondente a três domínios reconstruídos 3x1, em concordância com as medidas de STM da Figura 5.2(a), destacando tanto o super-período da reconstrução 3x1 quanto os picos característicos de ordem 1/2 da fase ortorrômbica. A intensidade integrada é obtida por curvas de “giração” (*rocking scans*) das reflexões da reconstrução de superfície avaliada. Após as devidas correções pelo fator de Lorenz, polarização e iluminação da superfície, este conjunto de dados experimentais foi utilizado para testar e refinar o modelo estrutural da superfície, com a ajuda de uma rotina utilizando o método dos mínimos quadrados com um mínimo de parâmetros ajustáveis. A qualidade do procedimento de ajuste é determinado pelo fator *R*, definido por:

$$(5.1) \quad R = \frac{\sum [|F_{HKL}^{exp} - F_{HKL}^{cal}|]}{\sum [F_{HKL}^{exp}]},$$

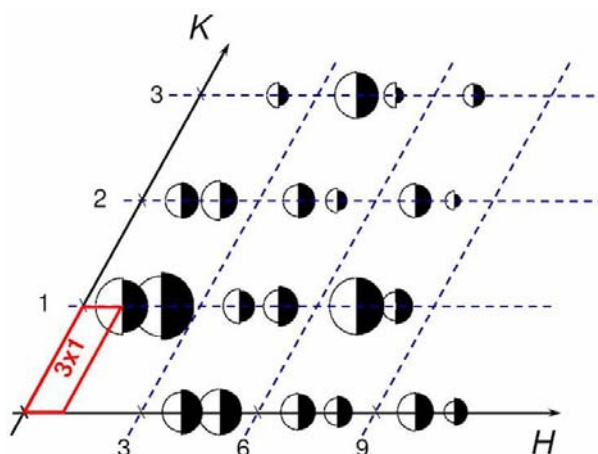


Figura 5.7: Representação gráfica que compara os fatores de estrutura extraídos dos dados experimentais coletados no plano e os calculados.

na qual F_{HKL}^{exp} é o fator de estrutura medido para uma determinada reflexão HKL, dado pela raiz quadrada da intensidade integrada e, F_{HKL}^{cal} é o fator de estrutura calculado para a mesma reflexão. O modelo estrutural inicial mostrado na Figura 5.3(a) tem uma estrutura próxima à estrutura de volume. Isto é, é terminada em As e possui uma camada adicional de As, que mantém a simetria hexagonal, sendo as posições $H3$ ocupadas por átomos de As. Esta sobrecamada não é totalmente ocupada. Um dos três sítios permanece desocupado, conduzindo à formação de linhas de As. Este modelo, embora simples, reproduz todas as intensidades para os dados coletados no plano, com $R \sim 0,2$, conforme demonstrado na Figura 5.7. Considerando apenas os deslocamentos no plano, somente um parâmetro não corresponde à posição esperada dentro do modelo proposto. O deslocamento da posição da camada de As adicional, em relação à camada terminada em As imediatamente abaixo, que é denotado por δ , como mostrado na Figura 5.3(a). O valor de δ é $0,107 \text{ nm}$ para uma estrutura hexagonal perfeita. No entanto, o valor encontrado após o refinamento estrutural é de $0,06 \text{ nm}$. Esta diferença leva ao valor de $R \sim 0,1$, um bom valor considerando o pequeno número de parâmetros ajustáveis utilizados. De forma similar, varreduras no espaço recíproco feitas ao longo de L (*rod*) fora do plano reproduzem o período modulado da intensidade. A Figura 5.8 mostra o ajuste melhorado com o refinamento da distância média entre as duas camadas superiores de As. A concordância não é perfeita, mas, em termos gerais, a estrutura real não está muito longe deste modelo simples. Um melhor refinamento neste ajuste, permitindo a determinação total das diferentes posições atômicas, pode ser obtido aumentando o número de parâmetros ajustáveis, porém impondo um grau de dificuldade de cálculo muito maior. De fato, a assimetria da célula unitária da superfície e o seu tamanho

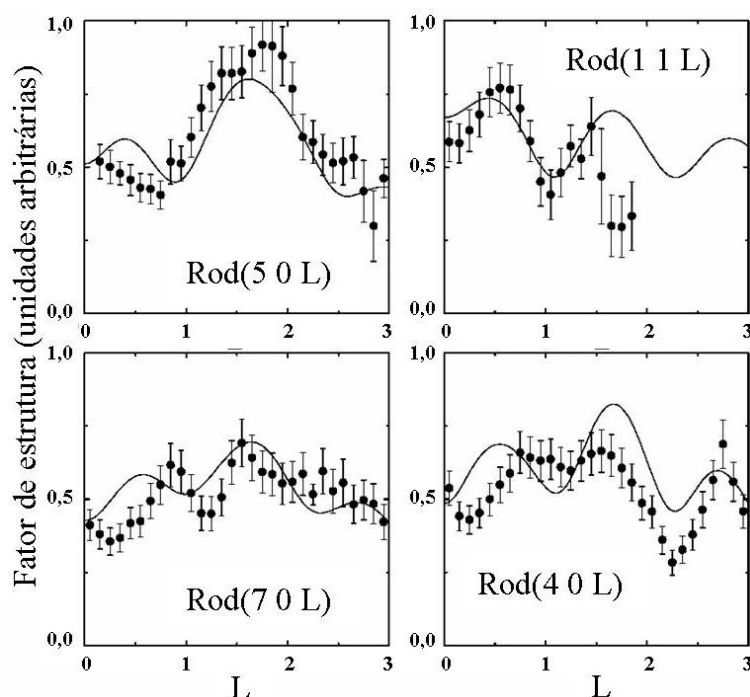


Figura 5.8: Comparação entre os fatores de estrutura extraídos dos dados experimentais coletados no plano e os calculados para as hastes da reconstrução 3×1 . As barras verticais indicam os erros experimentais.

impõem muitos parâmetros independentes em relação aos dados avaliados.

A comparação entre os dados coletados no plano com o modelo, apresentada na Figura 5.7, sugere que a projeção da superfície reconstruída, proposta a partir das imagens de STM e das medidas de XPS, está em boa concordância com o valor de $R \sim 0,1$ e com o pequeno número de parâmetros utilizados no ajuste dos dados de GIXD coletados no plano. A concordância com os dados coletados fora do plano é menos evidente, mas o ajuste permite verificar a coerência do modelo, considerando um único parâmetro ajustável, como demonstrado na representação gráfica da Figura 5.7 para a reconstrução 3×1 da superfície. O ajuste fornece uma distância As-As de $0,372 \text{ nm}$. A distância encontrada entre o plano extra de As e camada subjacente de As é de $0,18 \text{ nm}$, pouco maior que a distância As-Mn, de $0,143 \text{ nm}$. Esta diferença pode ser atribuída ao truncamento da superfície e/ou pela diferença da vizinhança química entre os pares As-As e As-Mn.

Em suma, há uma razoável interpretação teórica para o conjunto de dados experimentais coletados para investigar as reconstruções (2×2) e (3×1) da superfície de MnAs(0001). No capítulo seguinte serão apresentados os cálculos *ab initio* para estruturas atômicas que conduzem a reconstrução superficial (2×2) decorada com trímeros de As.

Capítulo 6

Cálculo *ab initio* para superfície MnAs(0001) com reconstrução 2x2

6.1 Introdução

O termo *ab initio*, do latim, significa “a partir do início”. Este nome é dado aos cálculos computacionais derivados diretamente dos princípios teóricos, sem a inclusão de dados experimentais¹. Estritamente falando, um cálculo *ab initio* refere-se à resolução de problemas quânticos. Em outras palavras, a procura de soluções para a *Equação de Schroedinger* (SE) utilizando algum dos inúmeros métodos de aproximação matemática e cálculo iterativo.

A maior dificuldade para a obtenção de soluções para estes problemas reside no fato de estes serem problemas que envolvem muitas partículas, elétrons que interagem entre si e com os núcleos existentes no sistema. Entre os vários métodos de aproximação utilizados está o método de aproximação *Hartree-Fock* (HF), que utiliza um potencial central com a inserção de combinações de *Orbitais de Slater* (STO) ou de *Orbitais Gaussianos* (GTO) [112, 113], nos quais a função de onda é construída por combinações lineares dos orbitais atômicos.

A grande vantagem dos métodos *ab initio* é que, eventualmente, os cálculos convergem para valores exatos da energia mínima do sistema, desde que os desvios nas aproximações assumidas tenham magnitude suficientemente pequenas. Entretanto, esta convergência não é monotônica, ou seja: a melhor aproximação possível não fornece os melhores resultados para todas as propriedades do sis-

¹Por este motivo também é chamado de “Primeiros Princípios”.

tema. Os cálculos devem ser direcionados à uma propriedade específica, a que se deseja investigar. A grande desvantagem, é que os métodos *ab initio* não são expansivos para sistemas com muito grandes por exigirem uma enorme quantidade de tempo computacional, memória e espaço de armazenamento.

Um método alternativo de cálculo *ab initio* é a *Teoria do Funcional de Densidade* (DFT), na qual a energia total do sistema é expressa em termos da densidade eletrônica, ao invés da função de onda. O primeiro modelo heurístico desta teoria foi apresentado independentemente por *L. H. Thomas* e *E. Fermi* (1927) [114–117], ao substituir o valor esperado do potencial coulombiano de um sistema de M núcleos e N elétrons, por um funcional da densidade do número de elétrons, dependente exclusivamente das posições cartesianas tridimensionais de cada elétron, tornando-se um sistema de $3N$ graus de liberdade [118]. Pouco mais tarde, *E. Fermi* e *E. Amaldi* (1934) propõem a primeira versão do que hoje se conhece por *correção de auto-interação*. Eles observaram que os termos cruzados de interação coulombiana entre os elétrons no funcional de densidade proposta se anulavam, sobrando apenas os termos de interação entre os núcleos e seus respectivos elétrons, devido ao efeito de auto-interação inerente ao átomo [119], validando a aproximação de HF-STO/GTO. O funcional de densidade com a correção de auto-interação, associada com a aproximação de campo médio de HF-STO/GTO e a estatística de *Fermi* dão origem às primeiras expressões para a DFT.

6.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn e equações de Kohn-Sham

As investigações de *P. Hohenberg* e *W. Kohn*² (1964) sobre o modelo de *Thomas-Fermi*, culminaram em importantes teoremas que deram origem à moderna DFT. A mais importante observação feita pela dupla de pesquisadores foi a possibilidade de determinar completamente a energia e a função de onda no estado fundamental de um sistema eletrônico com um determinado hamiltoniano, pela minimização da energia total do sistema, utilizando o modelo de *Thomas-Fermi*. Assim, o potencial externo combinado com o número de elétrons presentes é capaz de determinar completamente o hamiltoniano do sistema e, conseqüentemente as propriedades do seu estado fundamental.

O primeiro teorema de *Hohenberg-Kohn* mostra que o *potencial externo* $V(\vec{r})$ do sistema é determinado pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [120]. Se a densidade de elétrons também determina o número de elétrons, segue que a densidade determina a função de onda e, assim, todas as propriedades do sis-

²Prêmio Nobel da Química em 1998, pela formulação moderna da DFT.

tema no seu estado fundamental. A prova deste teorema assume a existência de dois potenciais externos que diferem por mais que uma constante e conduzem à mesma densidade do estado fundamental. Isto implica na existência de dois hamiltonianos distintos, com suas respectivas funções de onda, ambas correspondendo à mesma densidade no estado fundamental. Quando se faz o intercâmbio entre os estados associados a uma função de onda com os estados associados à outra, a suposição de dois potenciais distintos que conduzem à mesma densidade deixa de ser válida, implicando na existência de um termo de troca.

Como a densidade determina todas as propriedades do estado fundamental, a energia total, as contribuições cinética T , as eletrônicas sob o potencial V e as energias de interação elétron-elétron W são todas funções da densidade ρ^0 no estado fundamental. Então a energia total pode ser escrita como a soma de todas estas contribuições:

$$(6.1) \quad E_{tot}^0 = E_{tot}[\rho^0] = T[\rho^0] + V[\rho^0] + W[\rho^0],$$

onde ρ^0 denota a densidade real no estado fundamental. Em suma, o primeiro teorema de *Hohenberg-Kohn* prova a existência de um funcional para a energia total do sistema, mas isso ainda não resolve o problema de muitos corpos.

O segundo teorema de *Hohenberg-Kohn* prevê o *princípio variacional*: para uma dada densidade de prova não-negativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que integra o número total de elétrons N , a energia real do estado fundamental E_{tot}^0 satisfaz a relação [120]:

$$(6.2) \quad E_{tot}^0 \leq E_{tot}[\tilde{\rho}(\vec{r})],$$

a qual prevê um caminho para a obtenção de soluções para a Equação 6.1, caso os funcionais de densidade sejam conhecidas. Em geral, somente o funcional $V(\rho^0)$ é conhecida exatamente.

Os dois teoremas de *Hohenberg-Kohn* fornecem uma justificativa formal para a teoria de *Thomas-Fermi* e para a fundação da DFT moderna. Eles efetivamente reduzem o problema de minimização de energia de um sistema de $3N$ dimensional através da determinação de suas funções de onda, para um problema de minimização de energia para o mesmo sistema, através da determinação dos funcionais de densidade.

O potencial de interação elétron-elétron é descrito de forma exata separando as contribuições eletrostática (energia coulombiana clássica), de correlação e de troca. A grande dificuldade está em quantificar a energia de correlação-troca. A sequência do trabalho de *W. Kohn* segue em parceria com *L. J. Sham* (1965). A partir da relativa facilidade em calcular a energia de um sistema não-interagente, a dupla de pesquisadores propõem a substituição da energia cinética de um sistema de elétrons interagentes pela energia cinética de um sistema equivalente não-interagente. O modelo proposto partiu da definição da matriz densidade para o estado fundamental de um sistema interagente como sendo a soma das matrizes densidade de spin down e de spin up [120]. Como resultado de seu trabalho, *Kohn* e *Sham* chegam a uma expressão aproximada para o funcional cinética T , decompondo o funcional nos *orbitais de Kohn-Sham* (orbitais KS), sendo o valor esperado para o operador de energia cinética sobre estes orbitais, a energia cinética não-interagente $T_S[\rho]$. Para o funcional de energia de interação elétron-elétron $W[\rho]$, é incluído o termo de repulsão coulombiana clássica entre elétrons (o termo de *Hartree*), tornando este funcional bem conhecida. Assim, o funcional de energia total da Equação 6.1 fica naturalmente conhecida:

$$(6.3) \quad E_{xc}[\rho] = E_{tot}[\rho] - T_S[\rho] - V[\rho] - H[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (W[\rho] - H[\rho]).$$

As equações canônicas para os orbitais KS são obtidas sob a aplicação do princípio variacional do segundo teorema de *Hohenberg-Kohn*, mostrado na Equação 6.2:

$$(6.4) \quad \begin{aligned} (a) \quad & \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \varphi_{i,s}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s}(\vec{r}), \\ (b) \quad & V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\vec{r}), \\ (c) \quad & V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \end{aligned}$$

nas quais o índice i atua sobre todos os elétrons, $s = 1/2, -1/2$ é o índice representativo do spin do elétron i , $\varphi_{i,s}$ é autofunção e $\varepsilon_{i,s}$ é o autovalor de *Kohn-Sham* do elétron i , V_{eff} é o potencial efetivo, V_{ext} é o potencial externo e V_{xc} é o potencial de correlação-troca. As Equações 6.4 são não-lineares e

podem ser resolvidas por um procedimento auto-consistente. A densidade resultante é:

$$(6.5) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1/2, -1/2} \varphi_{i,s}^* \varphi_{i,s}(\vec{r})$$

e, finalmente os autovalores de *Kohn-Sham* para o estado fundamental, são dados pela *funcional de Kohn-Sham*:

$$(6.6) \quad E_{KS}[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_{i,s} + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'.$$

O funcional de densidade *Kohn-Sham* expressa o funcional de densidade $\rho(\vec{r})$ em termos da soma $\rho_{\downarrow}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}(\vec{r})$ dos Orbitais KS, os quais representam as densidades de estados de spin down e spin up e satisfazem as equações canônicas para os orbitais KS, dadas pelas Equações 6.4. As Equações de *Kohn-Sham* dadas na Equação 6.6 podem ser resolvidas por métodos numéricos de cálculo iterativo, por via de inúmeros códigos numéricos existentes, como o *Plane-Wave self consist field* (PWscf) [121], utilizado neste trabalho e apresentado na seção 6.4.

6.3 Métodos de aproximação

As aplicações práticas da DFT estão baseadas nas chamadas aproximações para o *potencial de correlação-troca*, o qual descreve os efeitos do princípio da Exclusão de Pauli e do potencial coulombiano. Ter um potencial de correlação-troca exato significa encontrar a solução exata do problema de muitos corpos, claramente inviável para sólidos. Um método de aproximação bastante utilizado para o cálculo do potencial de correlação-troca é a *Aproximação por Densidade Local* (LDA), a qual é derivada do estudo da densidade de um gás de elétrons homogêneo, cuja energia pode ser vista como na Equação 6.7.

$$(6.7) \quad E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}),$$

na qual $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ representa o funcional de energia que mapeia a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica e $\varepsilon_{xc} \rho(\vec{r})$ é auto-energia correspondente ao potencial de correlação-troca, dado pela Equação 6.4-(c).

Muitas propriedades do sistema, como constante de rede e módulo de *bulk* (estrutura estendida)

são bem descritas pela LDA, porém esta aproximação só é válida para sistemas sem grandes gradientes de densidade. Entre as falhas relacionadas ao LDA está, por exemplo, a estimativa da constante dielétrica sobre um fator de ~ 20 à 40%, comparando com os valores experimentais, devido à negligência aos efeitos de polarização de spin.

A correção para sistemas com grandes gradientes de densidade é feita no método de *Aproximação por Gradientes Generalizados* (GGA), cuja energia é dada pelas Equações 6.8 e 6.9:

$$(6.8) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})],$$

$$(6.9) \quad E_c^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho[\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + \mathcal{H}(r_s, \xi, t)],$$

na qual $\rho = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$, sendo r_s o raio da célula de Wigner-Seitz, $\xi = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho}$ corresponde à polarização relativa de spin e $t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi k_s \rho}$ é um gradiente de densidade adimensional [122], $k_s = (\frac{4k_F}{\pi a_0})^{1/2}$ é o número de onda de Thomas-Fermi, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr e $\phi(\xi) = \frac{1}{2}[(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]$ é o fator de escala de spin [123]. Esta equação leva em consideração não só a densidade local, mas as suas derivadas até ordem superior. Em 1992, *J. P. Perdew* e *Y. Wang* acrescentam a condição de normalização dada pela Equação 6.10 ao GGA, *Parametrização de Perdew-Wang* (PW) [124], tornando-o mais preciso principalmente no cálculo de módulo de bulk, das energias de coesão e demais propriedades magnéticas.

$$(6.10) \quad \int d^3r' \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = 1, \forall \vec{r}.$$

Porém, para cálculos de densidade de estados, estrutura de bandas ou espectros de foto-emissão, a parametrização PW ainda apresenta problemas. Em 1996, *J. P. Perdew* com a colaboração de *K. Burke* e *M. Ernzerhoff*, chega a uma nova parametrização para o GGA: *Parametrização Perdew-Burke-Ernzerhoff* (PBE) [125], utilizando as seguintes condições para a construção do funcional de correlação:

1 - para o limite de $t \rightarrow 0$, variando muito lentamente, o hamiltoniano H fica bem representada pela segunda ordem da expansão do gradiente da densidade: $\mathcal{H} \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \beta \phi^3 t^2$, na qual $\beta \approx 0,066725$. Isto implica que para o limite de alta-densidade ($r_s \rightarrow 0$), a energia de correlação depende fracamente do coeficiente do gradiente da densidade [126].

2 - para o limite $t \rightarrow \infty$, variando muito rapidamente, o hamiltoniano é uniforme e dada por: $\mathcal{H} \rightarrow -\varepsilon_c$, o que implica no desaparecimento do fenômeno de correlação.

3 - Sob um fator de escala uniforme para o limite de alta densidade $\rho(\vec{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda \vec{r})$ com $\lambda \rightarrow \infty$, a energia de correlação deve ser uma constante: $\mathcal{H} \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln t^2$, na qual $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \approx 0.031091$.

As três condições são satisfeitas pela hamiltoniano dada na Equação 6.11, que começa no limite da primeira condição, resultando em um funcional de correlação que cresce monotonicamente até o limite da segunda condição e estabiliza sob fator de escala constante, de acordo com a Equação 6.12.

$$(6.11) \quad \mathcal{H} = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad \text{com } A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[\frac{-\varepsilon_c^{unif}}{(\gamma \phi^3 / a_0)} \right] \right\},$$

$$(6.12) \quad E_c^{GGA} = \frac{e^2}{a_0} \int d^3 r \rho \gamma \phi^3 \ln \left[\frac{1}{\chi s^2 / \phi^2 + (\chi s^2 / \phi^2)^2} \right],$$

na qual $s = \frac{\nabla \rho}{2k_F \rho} = \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{1/2} \frac{\phi t}{c}$ é outro gradiente de densidade adimensional, com $c = \left(\frac{3\pi^2}{16} \right)^{1/3} \approx 1,2277$ e $\chi = \left(\frac{\beta}{\gamma} \right) c^2 \exp(-0,046644/\gamma) \approx 0,72161$.

O funcional de troca é construída a partir das quatro condições abaixo:

4 - Sob a mesma escala de densidade uniforme do item anterior, a energia de troca deve escalar com λ [127], então para $\xi = 0$ tem-se: $E_x^{GGA} = \int d^3 r \rho \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_x(s)$, na qual $\varepsilon_x^{unif} = \frac{-3e^2 k_F}{4\pi}$.

5 - A energia de troca exata obedece o fator de escala de spin [128]: $E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = (E_x[2\rho_\uparrow] + E_x[2\rho_\downarrow])/2$.

6 - Para uma resposta linear, o gás de elétrons uniforme e sem polarização de spin (no limite de pequenas variações de densidade) vale a aproximação da densidade de spin local (LSD): $F_x(s) = 1 + \mu s^2$ com $s \rightarrow 0$, na qual $\mu = \beta \pi^2 / 3 \approx 0,21951$.

7 - O limite $E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq -1,679 e^2 \int d^3 r \rho^{4/3}$ será satisfeito se o fator de spin polarizado $F_x(\xi = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3})$ crescer gradualmente com s até o valor máximo de 2,273, ou seja: $F_x(s) \leq 1,804$ [122].

Assim, as condições 6 e 7 são satisfeitas pela função $F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa)$, com $\kappa = 0,804$ e a nova GGA, com a parametrização PBE, finalmente pode ser escrita como:

$$(6.13) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3 r \rho \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_{xc}(r_s, \xi, s).$$

A Equação 6.13 representa uma aproximação sempre válida, pois as condições de 1-7 consideram altas densidades com pequenos gradientes e, o parâmetro ξ fixo em um valor escolhido, fixando \vec{r} .

Muitas outras contribuições foram acrescentadas ao LDA e ao GGA, de acordo com a crescente necessidade de precisão no cálculo de algumas grandezas. Algumas destas contribuições estão listadas na tabela da Figura 6.1.

E_x (funcional de troca)		E_c (funcional de correlação)	
LDA	GGA	LDA	GGA
	B86 – Becke, <i>JCP</i> 84 :4524 (1986)	VBH – von Barth e Hedin, <i>J. Phys. C.</i> 5 :1629 (1972)	P86 – Perdew, <i>PRB</i> , 33 :8822 (1986)
	B88 – Becke, <i>PRA</i> 38 :3098 (1988)		
Em preto: funcionais <i>ab initio</i> : ajustados por dados teóricos	PW86 – Perdew e Wang, <i>PRB</i> 33 :8800 (1986)	VWN – Vosko, Wilk e Nusair, <i>Can. J. Phys.</i> , 58 :1200 (1980)	LYP – Lee, Yang e Parr, <i>PRB</i> , 37 :785 (1988)
	P91 – Perdew et al, <i>PRB</i> 46 :6671 (1992)		
Em vermelho: funcionais semi-empíricos: ajustados por dados experimentais,	PBE – Perdew, Burke e Ernzerhof, <i>PRL</i> 77 :3865 (1996)	PW91 – Perdew e Wang, <i>PRB</i> 45 :13244 (1992)	P91 – Perdew et al, <i>PRB</i> 46 :6671 (1992)
	revPBE – Zhang e Yang, <i>PRL</i> 80 :890 (1998)		
	RPBE – Hammer, Hansen e Norskov, <i>PRB</i> 59 :7413 (1999)		
			PBE – Perdew, Burke e Ernzerhof, <i>PRL</i> 77 :3865 (1996)

Figura 6.1: Correções acrescentadas ao LDA e GGA até o final da década de 90. Os funcionais são resultados de aproximações de cálculos utilizando dados experimentais (funcionais em vermelho) ou assumindo premissas de aproximações matemáticas (funcionais em preto).

Em resumo, a DFT consiste em encontrar soluções para as equações de *Kohn-Sham*, utilizando os métodos de aproximação mais convenientes para cada problema. Em geral, os códigos numéricos utilizados na busca destas soluções descreve as funções de onda como um conjunto de ondas planas. Este modelo requer atenção por duas principais razões: 1) o potencial elétron-núcleo varia com o inverso da distância entre eles, isso significa que há uma divergência do potencial quando esta distância tende a zero; 2) para garantir que as funções de onda dos elétrons de valência sejam sempre ortogonais às funções de onda do caroço iônico, como exigido pelo princípio da exclusão, as autofunções da camada de valência devem oscilar muito rapidamente dentro da região do caroço iônico. Estes fatores implicam em altas energias cinéticas, portanto a necessidade de um grande número de ondas

planas. Uma solução para esses problemas é implementação da *Aproximação por Pseudopotenciais* (PS), motivada pela observação de que muitas propriedades físicas do sistema são determinadas pelos elétrons de valência. A aproximação por pseudopotenciais consiste basicamente, na remoção dos elétrons do caroço iônico, na interação combinada entre o caroço e os elétrons de valência e na forte interação nuclear com os elétrons de valência, sob um fraco pseudopotencial [129].

Dentro da região de caroço, as autofunções dos elétrons de valência são substituídos por pseudo-autofunções suaves, idênticas às autofunções fora da região de caroço. Isto reduz a complexidade do problema de várias formas: primeiro, remover os elétrons de caroço significa menos autofunções a serem calculadas. Segundo, como o potencial em pontos mais longínquos não diverge e as funções de onda dos elétrons de valência são mais suaves dentro da região de caroço, o número de ondas planas que descrevem as autofunções pode ser reduzido. Para garantir que o pseudopotencial calculado reproduza as mesmas diferenças de energias para todos os elétrons, é necessário que as pseudo-autofunções sejam idênticas às autofunções dos elétrons fora do caroço: condição de *conservação da norma*.

Entre os diferentes métodos de cálculo dos pseudopotenciais [130] os mais utilizados são os de *Kleinman-Bylander* [131] e os de *Vanderbilt*³ [132, 133]. Tipicamente, a geração dos pseudopotenciais procede da seguinte forma: primeiro, são definidas os funcionais de correlação-troca, utilizando um dos métodos apropriados como o LDA ou o GGA; segundo, escolhe-se um raio máximo para o caroço, dito *raio de cut-off*. Em geral, a forma para o pseudopotencial escolhido é dado por:

$$(6.14) \quad V^{PS} = \sum_{l,m} Y_{lm}(\theta, \phi) V_l(\vec{r}) Y_{lm}^*(\theta, \phi),$$

na qual $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e $V_l(\vec{r})$ é o pseudopotencial para o l -ésimo componente do momento angular. Esta equação é resolvida para todos os elétrons, depois de escolhido um conjunto de parâmetros adequados ao problema. Os autovalores e as autofunções calculados a partir da aproximação dos pseudopotenciais são comparados com os autovalores e autofunções determinados pelos métodos convencionais e se forem iguais, os pseudopotenciais calculados são ditos *auto-consistentes*. A alternativa do método de *Vanderbilt* é substituir o potencial real $V(\vec{r})$ sobre todos os elétrons, por uma função polinomial de quarta ordem em relação ao raio \vec{r} limitado pelo raio

³Também conhecidos como *Pseudopotenciais ultra-suaves*.

de cut-off r_c .

Neste trabalho foram utilizadas as aproximações LDA, GGA-PW e GGA-PBE nos primeiros testes para o cálculo da energia mínima do sistema. Em todos os testes foi utilizado o método de *Vanderbilt* para o cálculo dos pseudopotenciais do As e do Mn. Os resultados são discutidos na seção 6.5.

6.4 Plane-Waves Self Consistent Field - PWscf

Este código numérico foi elaborado dentro do projeto *Quantum-ESPRESSO* (opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization), promovido pelo DEMOCRITOS Modeling Center for Research in Atomistic Simulation, pertencente ao Italian Instituto Nazionale per la Fisica della Materia (INFM), lotado na Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA), em Trieste. O grupo elaborador tem os pesquisadores *Dr. Stefano Baroni*, *Dr. Stefano de Gironcoli* e *Dra. Andrea Dal Corso* (SISSA) e *Dr. Paolo Giannozzi* da Scuola Normale Superior de Pisa, como principais criadores além da contribuição de vários outros pesquisadores de outros institutos de pesquisa europeus, como: *Prof. Francesco Mauri*, Professor da Université de Paris VI e *Dr. Michele Lazzeri*, pesquisador do CNRS - Centre Nationale de la Recherche Scientifique, na França, ambos trabalhando no Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés (IMPMC) e, colaboradores diretos deste trabalho de doutoramento.

PWscf é um conjunto de rotinas em *Fortran90* e *C* para cálculos de estrutura eletrônica, utilizando a DFT a partir de um conjunto base de autofunções dado por ondas planas e pseudopotenciais, calculados de acordo com o método de *Vanderbilt*. Entre outros atributos, este código é capaz de calcular a energia do estado fundamental e os orbitais de *Kohn-Sham* para um elétron, além de forças atômicas em diferentes condições de tensão e otimização estrutural. Neste trabalho, o PWscf foi utilizado para calcular desde a energia mínima do MnAs estendido até a energia na superfície de supercélulas de MnAs sob várias condições de tensão e a estrutura atômica na superfície, através do cálculo das posições relaxadas e ao longo da altura da sua estrutura hexagonal da estrutura estendida e posições reconstruídas no plano basal da sua superfície.

O PWscf é totalmente gratuito (<http://www.pwscf.org/guide/3.0/html-single/manual.html>) e pode ser instalado em qualquer tipo de máquina *Unix*, *Mac OS X* ou *MS-Windows*, incluindo clusters de

cálculo paralelo utilizando *Message Passing Interface* (MPI).

6.5 Resultados e discussão

O trabalho de simulação numérica da superfície do MnAs teve início junto ao INSP, sob orientação de *Dr. Victor Hugo Etgens* e colaboração de *Dr. Massimiliano Marangolo* e *Dr. Michele Lazzeri* do IMPMC, durante um estágio de doutorado sanduíche, realizado no período de abril de 2004 a março de 2005, em Paris, França. Iniciou-se com um minucioso treinamento à cerca do código numérico utilizado e com o estudo detalhado dos modelos teóricos empregados na simulação da reconstrução de superfície de sistemas híbridos; bem como, o treinamento técnico de manipulação de rotinas e compiladores das máquinas computacionais do IMPMC e do Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS - <http://www.idris.fr/>), super-cluster para cálculo paralelo pertencente ao Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), utilizado amplamente na realização dos cálculos.

6.5.1 Cálculo da energia mínima da rede estendida

Os primeiros testes submetidos tinham como objetivo, encontrar a melhor aproximação possível para os valores das constantes de rede da estrutura estendida do sistema em equilíbrio, a_e e c/a_e (ver a Figura 6.2(a)). Para tanto, centrou-se a atenção em encontrar a convergência de energia para o sistema ou seja: encontrar a energia mínima. Resultados previamente publicados [54, 134] mostram que a estrutura do MnAs sofre uma relaxação na direção z , que representa a altura da estrutura hexagonal estendida, não ocorrendo relaxação no plano basal. Por essa razão é possível fazer uma simplificação do cálculo, utilizando um modelo unidimensional (Figura 6.2(b)) para o cálculo da energia mínima do sistema e as posições atômicas já relaxadas na direção z . Nesta fase foram utilizadas as aproximações LDA, GGA-PW e GGA-PBE. Em todas as técnicas utilizadas, os pseudopotenciais foram calculados sob condições idealizadas de temperatura ambiente e vácuo absoluto.

Os cálculos foram realizados em etapas, variando o valor c/a para cada valor de a . Nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5 cada ponto refere-se ao *input* para cada um dos pares de valores $(a, c/a)$, dentro de um intervalo pré-estabelecido com base na literatura já existente [54, 134].

A análise dos resultados fornecidos pela técnica LDA mostrados na Figura 6.3(a), demonstra não

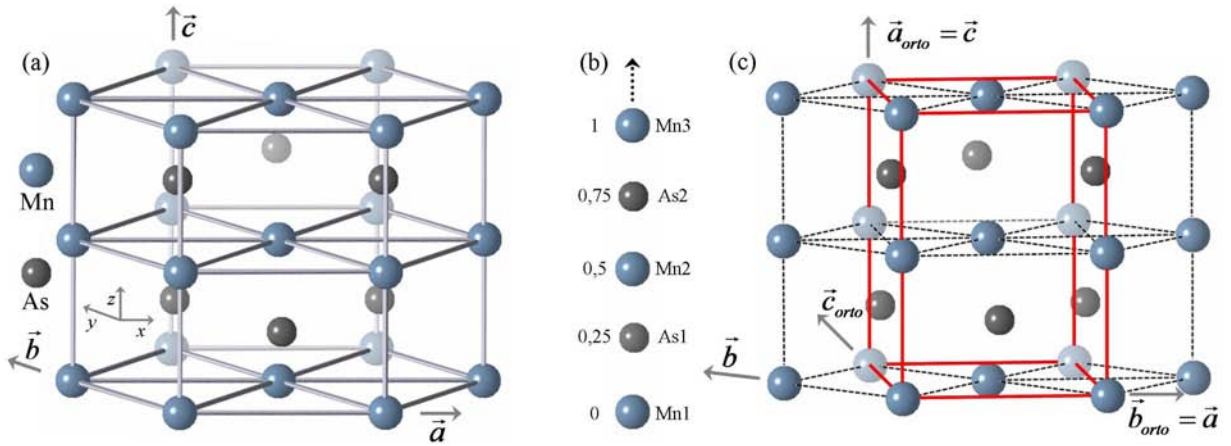


Figura 6.2: (a) representação esquemática da estrutura estendida do MnAs na fase hexagonal e (b) representação esquemática unidimensional da altura do hexágono. Nesta são indicadas as posições cristalinas de cada sítio sobre o eixo z , que representa o parâmetro de rede c da estrutura hexagonal. (c) representação esquemática da estrutura estendida do MnAs na fase ortorrômbica, representada pela estrutura delimitada em vermelho. Aqui, $\vec{c}_{orto} = \vec{a} + 2\vec{b}$.

haver convergência de energia, ou que o intervalo de convergência é muito pequeno, da ordem da precisão de cálculo. Nota-se nestes resultados que há uma forte dependência da energia com o parâmetro c/a , o que torna este resultado insatisfatório. A técnica GGA-PW fornece informações melhoradas, porém o intervalo de convergência ainda não é satisfatório mantendo uma, ainda não-aceitável, dependência da energia com o parâmetro c/a (Figura 6.4(a)), além de resultar em dados flutuantes para a magnetização total do sistema, Figura 6.4(b), a qual é considerada uniforme e unidirecional: $\vec{m} = m\hat{z}$, sendo $m = \mu_B(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$, incorporado no potencial efetivo do sistema dado pela Equação 6.4-(b), no termo V_{xc} dependente de spin.

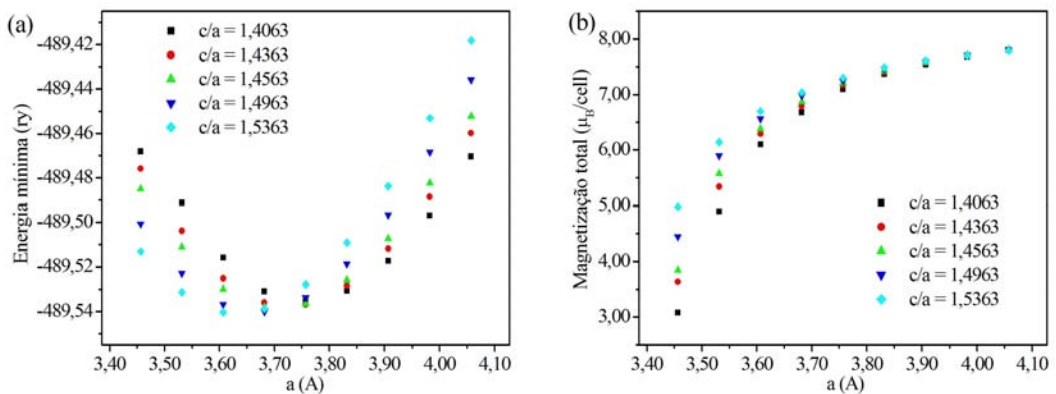


Figura 6.3: Resultados fornecidos pela técnica LDA. (a) resultados do cálculo de minimização da energia do sistema e (b), os resultados para a magnetização total, m .

A técnica GGA-PBE revelou-se uma técnica mais satisfatória. A convergência de energia acontece para um intervalo razoavelmente grande do parâmetro de rede a e resulta numa curva ascendente

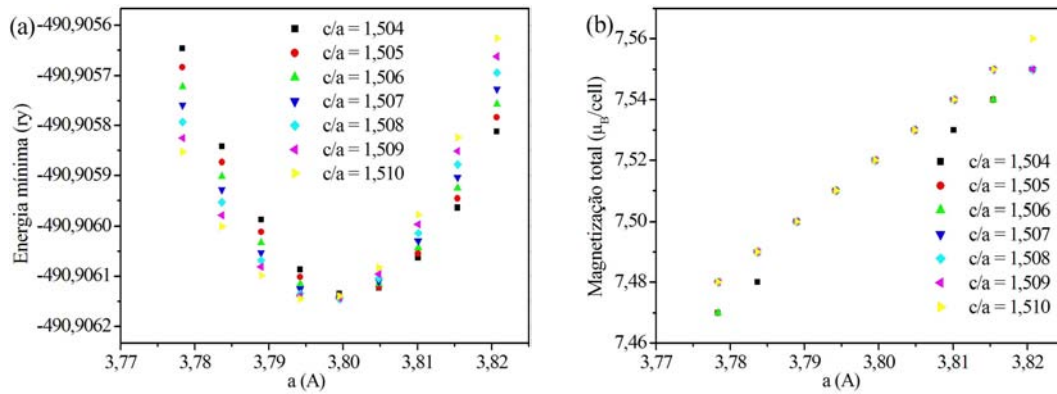


Figura 6.4: Resultados fornecidos pela técnica GGA-PW. (a) resultados do cálculo de minimização da energia do sistema e (b), os resultados para a magnetização total, m .

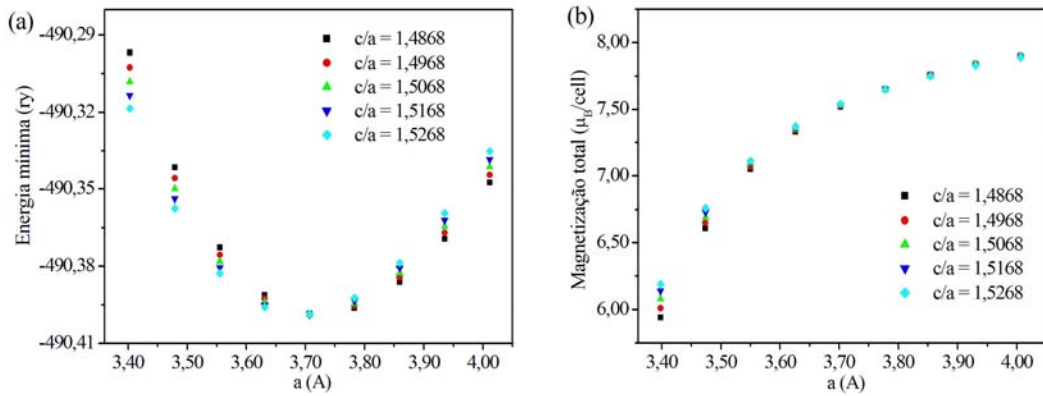


Figura 6.5: Resultados fornecidos pela técnica GGA-PBE. (a) resultados do cálculo de minimização da energia do sistema e (b), os resultados para a magnetização total, m .

de magnetização, como o esperado. Pelo resultado desta técnica, tanto a energia mínima quanto a magnetização total do sistema revelam fraca dependência com o parâmetro c/a (Figura 6.5).

Os resultados fornecidos pela técnica PBE para os valores mínimos de a_e e c/a_e estão muito próximos dos resultados teóricos previamente publicados [54, 134] e também dos resultados experimentais já estabelecidos [58]: $a_e \sim 3,70583 \text{ \AA}$, $c_e \sim 5,58283 \text{ \AA}$ e $c/a_e \sim 1,50645$, garantindo uma energia mínima para a estrutura estendida de $-490,3988 \text{ Ry}$.

6.5.2 Cálculo da energia na superfície de supercélulas

Uma vez encontrados os valores dos parâmetros de rede a_e e a/c_e , capazes de minimizar a energia da estrutura estendida, é possível prosseguir com os cálculos, acrescentando camadas adicionais à estrutura estendida, estas novas estruturas são designadas *supercélulas*. A simplificação de cálculo, utilizando um modelo unidimensional, continua valendo uma vez que não há relaxação atômica ao

longo do plano basal da estrutura hexagonal. Neste trabalho, são testadas supercélulas com seis e sete camadas atômicas, intercalando átomos de As e de Mn, conforme a figura esquemática 6.6.

Os cálculos de minimização da energia para as supercélulas são realizados levando em conta a relaxação da estrutura estendida, previamente calculada. Portanto, os parâmetros de rede utilizados no cálculo da energia mínima para as supercélulas são os valores de equilíbrio $a_e \sim 3,70583$ e $c/a_e \sim 1,50645$ encontrados para a estrutura estendida na seção anterior, através da técnica GGA-PBE. À medida em que se acrescentam camadas à estrutura estendida, as posições cristalinas das partículas dentro da supercélula sofrem alterações. Portanto, ao acrescentar camadas atômicas à estrutura estendida, perde-se a informação das coordenadas atômicas iniciais da supercélula, pois cada camada adicionada corresponde a uma condição de tensão diferente. Este problema pode ser resolvido, utilizando como coordenadas iniciais das supercélulas, as posições relaxadas da estrutura estendida.

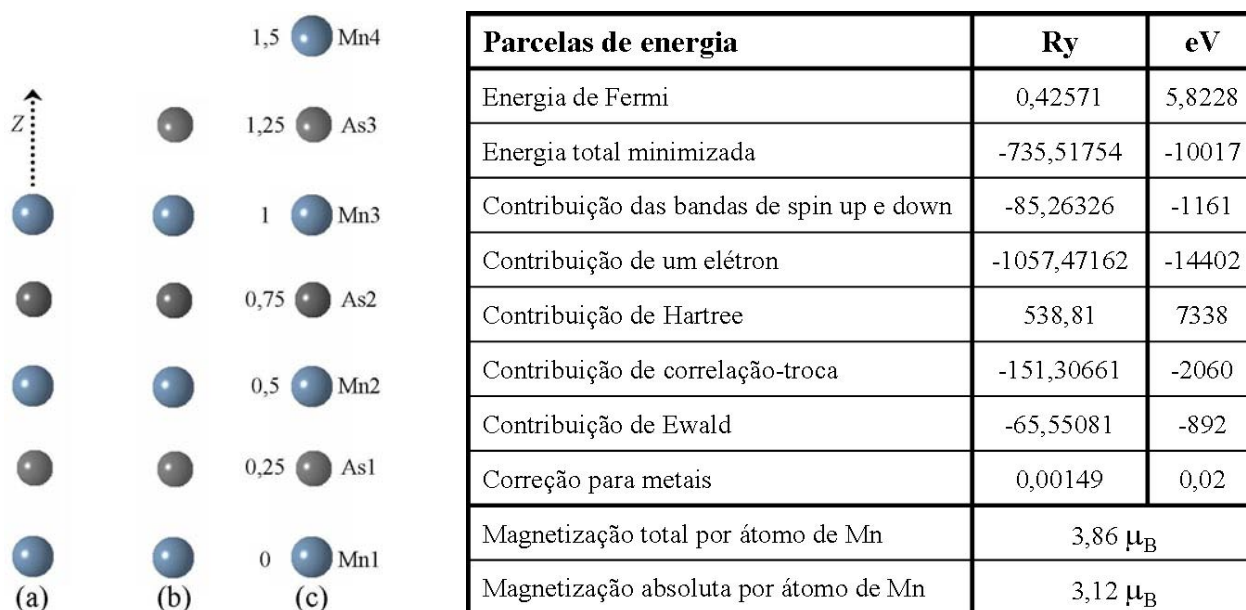


Figura 6.6: Ilustração esquemática unidimensional para a estrutura estendida (a) e supercélulas de MnAs contendo (b) uma e (c) duas camadas atômicas adicionais à estrutura estendida. Tabela mostrando parte do arquivo de saída de dados ilustrando o valor final da energia minimizada para a supercélula contendo 6 camadas atômicas, sob a tensão de uma espessura de vácuo de seis Å, evidenciando cada termo de contribuição.

As rotinas utilizadas neste trabalho não são muito robustas para o cálculo da energia mínima para supercélulas. Devido a isso, para encontrar a convergência de energia é preciso re-submeter a rotina sucessivamente, utilizando como coordenadas cristalinas iniciais, as posições finais da submissão anterior, até que se encontre a convergência, significando um maior custo de tempo computacional,

mesmo para o modelo-teste unidimensional.

A tabela da Figura 6.6 mostra parte do arquivo de saída evidenciando os termos de contribuição para a energia total minimizada para uma supercélula após a convergência. Usa-se aqui a unidade *Rydberg* para a energia: $1 Ry = 13,62 eV$.

6.5.3 Cálculo da reconstrução de superfície

Os cálculos para a reconstrução 2x2 da superfície do MnAs(0001) foram realizados a partir dos resultados obtidos para a estrutura estendida e para as supercélulas nas seções 6.5.1 e 6.5.2 (págs. 82 e 84, respectivamente) e ainda, levando em conta o modelo de reconstrução 2x2 com a formação de trímeros de As na superfície, previamente sugerido a partir da análise das imagens de STM e dos espectros de XPS, discutidos nas seções 5.3.1 e 5.3.2 (págs. 64 e 67, respectivamente). A partir dos resultados experimentais foram levantadas três possibilidades para as posições dos trímeros na superfície:

- ⇒ *Modelo A*: trímeros de As posicionados sobre sítios de As em posições correspondentes às posições do As na estrutura estendida;
- ⇒ *Modelo B*: trímeros de As posicionados imediatamente sobre átomos de Mn pertencentes à segunda camada atômica mais ao topo da superfície;
- ⇒ *Modelo C*: trímeros de As posicionados sobre sítios de As em posições correspondentes às posições opostas do As na estrutura estendida, como mostram as imagens esquemáticas da Figura 6.7.

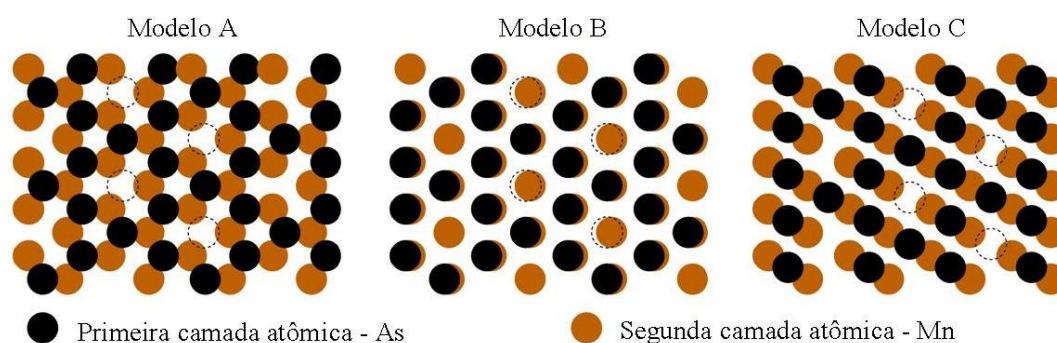


Figura 6.7: Imagens esquemáticas para os três modelos de reconstrução 2x2 investigados. As circunferências vazadas marcam os sítios de As vazios que formam a reconstrução 2x2. Vista do plano basal.

Modelo	A	B	C
Magnetização total por célula (μ_B /cell)	38,40	45,94	40,97
Magnetização absoluta por célula (μ_B /cell)	46,54	46,44	49,95
Energia de Fermi (eV)	6,776	7,037	6,361
Energia total minimizada (Ry)	-3014,43	-3014,35	-3014,09
Contribuição das bandas de spin up e down (Ry)	-317,21	-314,94	-328,63
Contribuição de um elétron (Ry)	-3405,28	-3419,95	-3782,61
Contribuição de Hartree (Ry)	1759,03	1767,81	1942,07
Contribuição de correlação-troca (Ry)	-658,55	-659,00	-658,71
Contribuição de Ewald (Ry)	-709,62	-703,21	-514,84

Figura 6.8: Extração de dados dos arquivos de saída para os modelos de reconstrução 2x2 A, B e C ilustrando o valor final da energia minimizada para supercélulas contendo 7 camadas atômicas, evidenciando cada termo de contribuição.

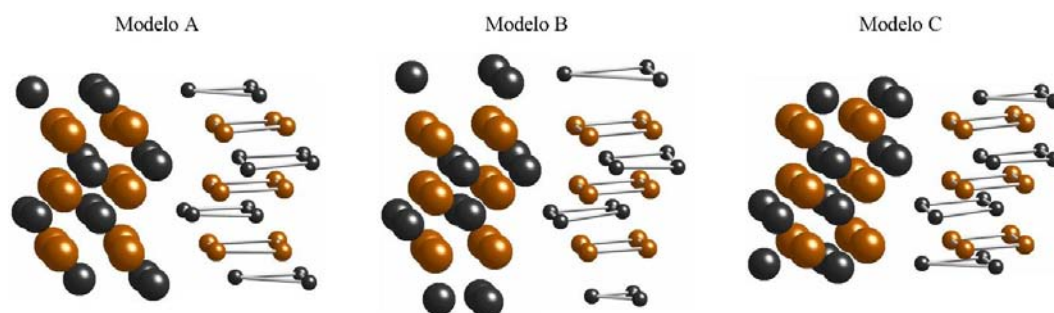


Figura 6.9: Imagens esquemáticas para os três modelos de reconstrução 2x2 investigados. Vista da direção cristalográfica [110].

Os cálculos para os modelos A, B e C foram realizados considerando uma supercélula contendo 7 camadas atômicas, sendo considerado superfície apenas as duas camadas mais ao topo da célula. As três superfícies têm em comum a mesma cobertura de 0,75 monocamada de As e suas estabilidades relativas podem ser determinadas por comparação entre os valores de energia mínima calculados, mostrados na tabela da Figura 6.8. O modelo A demonstra maior estabilidade, tendo um ganho de energia de $\sim 1,1 \text{ eV/cell}$ e $\sim 4,6 \text{ eV/cell}$ em relação aos modelos B e C, respectivamente. Na condição de equilíbrio para a configuração do modelo A, os átomos que formam os trímeros de As ocupam posições ligeiramente deslocadas, como evidenciado nas imagens esquemáticas da Figura 6.9. A distância As-As é contraída para $3,63 \text{ \AA}$ em concordância com as imagens de STM. A distância entre a superfície de As e a camada de Mn imediatamente abaixo é reduzida de $2,55 \text{ \AA}$ para $2,50 \text{ \AA}$.

Capítulo 7

Conclusões da Parte II

Esta parte do trabalho investigou a estrutura atômica de duas reconstruções estáveis, 3×1 e 2×2 , para a superfície de epicamadas de MnAs(0001) crescidas sobre GaAs(111)B. Os modelos para as duas reconstruções são extraídos da análise de um conjunto de técnicas experimentais descritos no Capítulo 5 e de cálculos *ab initio* discutidos no Capítulo 6.

A análise combinada de imagens de STM, espectros de XPS e difratogramas GIXD sugere que a reconstrução 3×1 é composta de pilhas de átomos de As alinhadas ao longo das direções equivalentes $\langle 110 \rangle$ do substrato de GaAs. Os átomos são dispostos em uma simetria hexagonal, cujos sítios nas posições H3 são ocupados por As. A camada superficial é incompleta, com os átomos de As ocupando apenas um entre três sítios disponíveis na direção $\langle 110 \rangle$ do substrato de GaAs. Espectros de XPS indicam que a cobertura desta superfície consiste de duas camadas de As sobre uma camada completa de Mn. Esta estrutura pode ser interpretada como uma estrutura romboédrica de As, cristalizando sobre uma superfície terminada em Mn. A superfície reconstruída 3×1 é mais rica em As, quando comparada com a superfície reconstruída 2×2 . Imagens de STM revelam uma superfície reconstruída 2×2 formada por grupos de três átomos (trímeros) sobre a superfície. Medidas de XPS revelam que estes grupos são constituídos de átomos de As e estão sobre uma camada completa de Mn.

Cálculos *ab initio* foram realizados com o objetivo de melhor entendimento desta reconstrução. Os cálculos foram realizados utilizando DFT, em três etapas:

Primeiro, utilizando as aproximações LDA e GGA para o cálculo das funcionais de correlação-troca da estrutura estendida do MnAs, sendo a técnica GGA testada com as parametrizações PW e PBE, encontram-se os parâmetros de rede mínimos do sistema, que garantem a minimização da ener-

gia para a estrutura. Entre as três técnicas de aproximação do cálculo da energia de correlação-troca, a técnica GGA-PBE demonstrou-se a mais satisfatória no cálculo da energia mínima da estrutura estendida do MnAs e, conseqüentemente, dos parâmetros de rede minimizados do sistema, cujos resultados estão em perfeito acordo com resultados teóricos previamente obtidos [54, 134], e também com os resultados experimentais, já publicados sobre esse sistema [56, 58]. Esta técnica fornece resultados para a energia mínima e para a magnetização, com fraca dependência do parâmetro c , que representa a altura da estrutura estendida de MnAs, em sua fase hexagonal. A convergência da energia é alcançada para a estrutura estendida.

Segundo, supercélulas contendo camadas de superfície adicionadas à estrutura estendida são investigadas via DFT utilizando aproximação GGA-PBE. A convergência de energia é encontrada em supercélulas contendo seis e sete camadas atômicas, submetidas a uma condição tensão correspondente a 6 e 8 Å de espessura de vácuo. As simulações para as supercélulas revelam que uma parcela de $\sim 8\%$ da energia total mínima pode ser atribuída à superfície, dividida em duas parcelas referentes às bandas de energia dos spins majoritários e minoritários.

Terceiro, a superfície reconstruída 2×2 é simulada utilizando-se a aproximação GGA-PBE. Três possíveis modelos são investigados: A - trímeros de As posicionados sobre sítios de As correspondentes às posições do As na sua estrutura estendida; B - trímeros de As posicionados imediatamente sobre átomos de Mn da segunda camada atômica e C - trímeros de As posicionados sobre sítios de As em posições correspondentes às posições opostas do As na estrutura estendida. Os resultados referentes ao modelo B sugerem a possibilidade de uma transição de fase estrutural (hexagonal para ortorrômbica), induzida pela reconstrução de superfície. Esta sugestão, sem qualquer suporte experimental, implicou no descarte imediato deste modelo. A transição de fase estrutural do MnAs é combinada com uma transição de fase magnética (ferromagnética para a paramagnética). Esta transição de fase magnética não fica caracterizada dentro do modelo, devido à pequena diferença de magnetização por célula unitária, quando comparado com a magnetização da estrutura estendida do MnAs. Estas pequenas diferenças de magnetização entre os modelos e em comparação com a estrutura estendida, são provavelmente devidas às diferenças de vizinhança atômica dos átomos de As na superfície de cada modelo. O ganho de energia por célula unitária de $1,1 \text{ eV}$ e $4,6 \text{ eV}$ em relação aos modelos B e C, respectivamente, garante o modelo A como a melhor representação para a estrutura atômica da superfície reconstruída 2×2 das epicamadas de MnAs(0001).

Capítulo 8

Conclusões

8.1 Considerações iniciais

Esta tese representa um trabalho de pesquisa de propriedades fundamentais de materiais promissores em spintrônica. Os três sistemas estudados aqui, granulares Fe:ZnO e Fe:ZnSe e epicamadas de MnAs, são foco atual de intensa atividade teórica e experimental na comunidade científica. O diferenciado enfoque de estudo dado a cada um desses sistemas; bem como, a utilização de variadas técnicas de investigação experimental e teórica, tornam esse trabalho bem diversificado. Fenômenos físicos importantes na busca de novos materiais para aplicações tecnológicas, baseadas em spintrônica são abordados, tais como fenômenos físico-químicos, envolvidos na preparação de sistemas híbridos magnéticos granulares e fenômenos de magnetização de sistemas híbridos (abordados na Parte I) e fenômenos de relaxação e reconstrução estrutural de superfícies em sistemas híbridos epitaxiados (abordados na Parte II). Nas seções seguintes apresenta-se um resumo das principais conclusões referentes às duas partes da tese.

8.2 Parte I - Comportamento magnético de sistemas híbridos granulares

8.2.1 Eletrodeposição de sistemas granulares

- ▷ A preparação de sistemas híbridos granulares Fe:ZnO é reportada com sucesso, a partir de soluções aquosas contendo 1 mmol/L de sulfato de zinco e variadas concentrações de sulfato ferroso da ordem de mmol/L .
- ▷ A diferença na dinâmica de crescimento das amostras, causada pela adição de sulfato ferroso na solução, aumenta a rugosidade das amostras.
- ▷ A formação de aglomerados de Fe metálico com estrutura cúbica de corpo centrado imersos em uma matriz policristalina de ZnO na fase wurtzita nas amostras foi confirmada por várias técnicas de caracterização estrutural, estequiométrica e morfológica.
- ▷ A distribuição de partículas de tamanhos nanométricos possui um perfil simétrico capaz de ajustar-se a uma distribuição log-normal.
- ▷ O conjunto de partículas magnéticas possui dimensões nanométricas apresenta um comportamento magnético em razoável acordo ao previsto para partículas magnéticas monodomínios com acoplamento magnético desprezível no estado superparamagnético.

8.2.2 Simulação das curvas de magnetização de sistemas granulares

- ▷ Os quatro perfis de distribuição de tamanhos de partículas das amostras discutidas têm uma forte influência nas suas respostas magnéticas em função do campo aplicado e da temperatura.
- ▷ Amostras que possuem distribuições de tamanho de partículas assimétricos e irregulares apresentam magnetizações que não seguem a lei de *Langevin*.
- ▷ Simulações usando a superposição de funções de *Langevin* no limite $MVB/K_B T \ll 1$ que levam em conta a distribuição de tamanho de partículas e presença de sub-populações de partículas bloqueadas e não bloqueadas mostraram-se bastante eficazes mesmo quando ado-

tadas aproximações drásticas: magnetização de saturação e constante de anisotropia efetiva constantes independentes do volume e da temperatura.

- ▷ Outra simplificação adotada e justificada plenamente pela excelente concordância entre as simulações e os dados experimentais é que a populações de partículas bloqueadas e não bloqueadas nos quatro sistemas apresentados são fixas e independentes da temperatura e da magnitude do campo aplicado.
- ▷ Independentemente do campo aplicado e temperatura, demonstrou-se razoável considerar os momentos magnéticos das partículas bloqueadas alinhados paralelamente entre si na direção do campo magnético aplicado.
- ▷ Considerar a temperatura de bloqueio e a constante de anisotropia independentes da temperatura mostrou-se uma boa aproximação através da análise da dependência em temperatura da irreversibilidade magnética, resultando em boa concordância com os dados experimentais.
- ▷ Na amostra Fe:ZnSe eletrodepositada que apresenta com maior dispersão de tamanhos e flutuação das distâncias inter-partículas, as simulações realizadas a partir das equações baseada na lei de *Langevin* com a população total de partículas dividida em parte bloqueada e parte não-bloqueada, necessitou ainda a introdução de uma fraco acoplamento magnético de natureza dipolar. No entanto, o perfil assimétrico e irregular da distribuição de tamanho de partículas mostra-se o fator preponderante nos simulações das curvas de magnetização.
- ▷ O perfil regular ou irregular, simétrico ou assimétrico da distribuição de tamanho de partículas possui papel crucial sobre a resposta magnética de sistemas de partículas magnéticas com um preponderante comportamento superparamagnético.
- ▷ Admitindo que o sistema de nanopartículas de Fe imerso em matriz semicondutora de ZnO pode ser descrito por uma função de *Langevin*, foi possível obter ajustes bastante razoáveis para a resposta magnética em função dos campos aplicados e da temperatura.

8.3 Parte II - Modelagem da superfície de epicamadas MnAs/ GaAs(111)B

8.3.1 Estudo da reconstrução da superfície de epicamadas de MnAs(0001) sobre GaAs(111)B

- ▷ A partir da caracterização com diversas técnicas de análise (RHEED, GIXD, XPS e STM), verificou-se que a superfície do MnAs(0001) pode se estabilizar mediante duas reconstruções estáveis: 2x2 e 3x1. Dependendo da temperatura de crescimento das amostras, observou-se ainda que a superfície pode adotar uma reconstrução mista 2x2+3x1.
- ▷ A superfície reconstruída 3x1 é mais rica em As do que a superfície reconstruída 2x2, sendo formada de duas camadas de As a mais ao topo da estrutura, formando longas filas de As. Essas filas (rows) ocupam as posições do As na sua estrutura romboédrica, cristalizando-se sobre uma camada completa de Mn.
- ▷ A superfície reconstruída 2x2 é formada por trímeros de As na camada mais ao topo da superfície, isto é, sobre uma camada completa de Mn.

8.3.2 Cálculo *ab initio* para superfície MnAs(0001) com reconstrução 2x2

- ▷ Dentre as várias técnicas de cálculo utilizadas para determinar os parâmetros de rede que minimizam a energia total para a estrutura estendida de MnAs, a técnica GGA com parametrização PBE revela-se a mais satisfatória, dependendo fracamente do parâmetro de rede c , o qual representa a altura da célula unitária da estrutura hexagonal.
- ▷ A técnica acima citada fornece valores para os parâmetros de rede minimizados (de equilíbrio) para a estrutura estendida em excelente acordo com os valores experimentais e valores previamente obtidos por cálculos *ab initio*.
- ▷ Os resultados numéricos para supercélulas de MnAs revelam que a superfície, constituída de duas camadas atômicas adicionais à estrutura estendida, contribui com uma parcela de 8% da

energia total minimizada da estrutura. Essa contribuição de energia superficial é atribuída às bandas de energia de spin majoritário e minoritário.

- ▷ A diferença de ganho de energia entre os três modelos de reconstrução 2x2 investigados nesse trabalho revela que a superfície reconstruída 2x2 do MnAs(0001) é formado de trímeros de As, cujos átomos estão sobre sítios correspondentes às posições do As em sua estrutura estendida. Ou seja, a reconstrução 2x2 sobre a última monocamada de Mn reflete a cristalização do As em sua fase volumétrica.
- ▷ Diferenças da magnetização por célula unitária entre os três modelos, observadas nos resultados numéricos deve-se apenas à diferença na vizinhança atômica dos trímeros e não refletem a transição de fase magnética (ferromagnetismo - paramagnetismo) associada a transição de fase estrutural (hexagonal - ortorrômbica).

8.4 Considerações finais e perspectivas futuras

Esta tese reúne o produto completo do trabalho de investigação científica realizada nos últimos quatro anos (2003-2006).

Cabe mencionar que durante a execução deste projeto de pesquisa muitas idéias foram surgindo conforme os resultados experimentais e teóricos foram sendo obtidos. Algumas foram incorporadas à tese e outras, certamente podem compor um projeto futuro que dê continuidade aos estudos já realizados. Um claro exemplo é a preparação de sistemas híbridos granulares Fe:ZnO através da técnica de evaporação por feixe de elétrons em ambiente de alto-vácuo recentemente implementada no LaNSen-UFPR e da técnica de epitaxia por feixe molecular em ambiente UHV também recentemente implantada no INSP-Université de Paris. Outra idéia é a investigação do efeito da dependência em temperatura de suas magnetizações de saturação e de suas constantes de anisotropia sobre as simulações das curvas de magnetização dependentes de campo aplicado e temperatura para outros sistemas híbridos granulares atualmente estudos pela equipes do LANSEN e do INSP. E ainda, a finalização de trabalhos paralelos de simulação numérica para a investigação do comportamento magnético de sistemas híbridos granulares de MnAs preparados por epitaxia de feixe molecular.

8.4.1 Trabalhos publicados em periódicos

1. LIPINSKI, B. B., de Moraes, A. R., Mattoso, N., Mosca, D. H., Varalda, J., Ribeiro, G. A. P., Oliveira, A.J. A. de, Marangolo, M., Eddrief, M., Demaille, D., Etgens, V. H. **Magnetic properties of Fe nanoparticles embedded in ZnSe layers** PHYSICAL REVIEW B - CONDENSED MATTER and MATERIALS PHYSICS, **submetido em outubro de 2006.**
2. Ouergui, A., Marangolo, M., Eddrief, M., LIPINSKI, B. B., Etgens, V. H., Lazzeri, M., Cruguel, H., Sirotti, F., Coati, A., Garreau, Y. **Surface reconstructions of epitaxial MnAs films grown on GaAs(111)B.** PHYSICAL REVIEW B - CONDENSED MATTER and MATERIALS PHYSICS, **74:155412(1-7), 2006.**
3. LIPINSKI, B. B., Mosca, D. H., Mattoso, N., Schreiner, W. H., Oliveira, A. J. A. de. **Electrodeposition of ZnO-Fe granular films.** ELECTROCHEMICAL and SOLID STATE LETTERS, **7(10):115-117, 2004.**

8.4.2 Trabalhos apresentados em eventos

Durante o período de doutoramento, foram apresentados 8 (oito) trabalhos com publicação de resumo em anais, em eventos nacionais e internacionais, referentes aos assuntos de tese:

1. LIPINSKI, B. B., Mosca, D. H., Ouergui, A., Marangolo, M., Eddrief, M., Etgens, V. H., Lazzeri, M. **Modelagem da superfície de epicamadas de MnAs(111).** XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2006, São Lourenço, MG. *Anais XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006 - v. único.* Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português.
2. LIPINSKI, B. B., Mosca, D. H., Ouergui, A., Marangolo, M., Eddrief, M., Demaille, D., Etgens, V. H., Lazzeri, M., Cruguel, H., Sirotti, F., Coati, A., Garreau, Y. **Structural atomic model for surface reconstructions of MnAs on GaAs(111)B.** 5TH BRAZILIAN MRS MEETING 2006, Florianópolis, SC. *5th Brazilian MRS Meeting Proceedings, 2006 - v. único.* Classificação do evento: Internacional; Brasil/Inglês.
3. Silveira, E., Mosca, D. H., Moraes, A. R. de, LIPINSKI, B. B. **Optical properties of electrodeposited magnetic nanoclusters embedded in semiconducting matrix.** WORKSHOP ON

- SEMICONDUCTOR SPINTRONICS, 2005, Brasília, DF. *Workshop on Semiconductor Spintronics Proceedings, 2005* - v. único. Classificação do evento: Internacional; Brasil/Inglês.
4. Prado, L. F. S., LIPINSKI, B. B., Stechman, F. S. B., Silveira, E. Mosca, D. H., Ribeiro, E., Vasconcelos, M. A. Z. **Optical properties of electrodeposited ZnO-Fe granular films on Si.** 12TH BRAZILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, 2005, São José dos Campos, SP. *12th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics Proceedings, 2005* - v. único. Classificação do evento: Internacional; Brasil/Inglês.
5. Stechman, F., Brantes, R., LIPINSKI, B. B., Silveira, E., Mosca, D. H., MATTOSO, N., RIBEIRO E. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes granulares de ZnO-Fe.** XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos, SP. *Anais XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005*. v. único. Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português.
6. LIPINSKI, B. B., Mosca, D. H., Mattoso, N., Varalda, J., Oliveira, A. J. A. de; Eddrief, M., Etgens, V. Hugo. **Simulations of magnetization curves of hybrid films.** WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR SPINTRONICS, 2005, Brasília, DF. *Workshop on Semiconductor Spintronics Proceedings, 2005* - v. único. Classificação do evento: Internacional; Brasil/Inglês.
7. LIPINSKI, B. B., Mosca, D. H., Schreiner, W. H., Oliveira, A. J. A. de, Vasconcelos, M. A. Z. de. **Magnetic properties of electrodeposited ZnO-Fe granular films.** AT THE FRONTIERS OF CONDENSED MATTER II - MAGNETISM, MAGNETIC MATERIALS, AND THEIR APPLICATIONS, 2004, Buenos Aires. *Abstract Book - FMC 2004, June 22-26, 2004, Buenos Aires, Argentina, 2004* - v. único. Classificação do evento: Internacional; Argentina/Inglês.
8. LIPINSKI, B. B. Mosca, D. H., Mattoso, N., Oliveira, A. J. A., Schreiner, W. H. **Preparação e caracterização de nanoestruturas à base de ZnO.** IV ESCOLA BRASILEIRA DE MAGNETISMO JORGE ANDRÉ SWIECA, 2003, SÃO CARLOS, SP. *Anais IV Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, 2003* - v. único. Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português.

Cabe mencionar que o conteúdo desta tese apresenta resultados para o sistema Fe:ZnO ainda não publicados, que deram origem a mais um artigo. Este artigo está em fase de elaboração, enfocando resultados de caracterização estrutural (catodoluminescência e espectroscopia Raman) e magnética (magnetropia SQUID e simulações numéricas de diferentes amostras). Um segundo artigo, também em fase de elaboração, enfoca o estudo das propriedades magnéticas em amostras granulares de MnAs/GaAs(001)B, através de simulações numéricas da magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura.

Referências Bibliográficas

- [1] R. A. Martins. Oersted and a descoberta do magnetismo. *Cadernos de História and Filosofia da Ciência*, **10**:89–114, 1986.
- [2] L. P. Williams. Andre-Marie Ampere. *Scientific American*, **260**(1):90–97, 1989.
- [3] J. R. Reitz, F. J. Milfod and R. W. Christy. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Campus, 1982.
- [4] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley, NY, 1999.
- [5] L. F. Bates. The hysteresis cycle and its interpretation. *Proceedings of the Physical Society*, **53**:468–479, 1941.
- [6] H. H. K. Thiele. Magnetic sound recording in Europe up to 1945. *Journal of Audio Engineering Society*, **36**(5):396–408, 1988.
- [7] R. M. White. *Quantum Theory of Magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983.
- [8] Chih-Wen Chen. *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Dover Publications, INC, New York, 1986.
- [9] C. Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois, 1978.
- [10] R. Wiesendanger, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, M. Morgenstern, A. Wachowiak and J. Wiebe. Fundamental studies of magnetism down to the atomic scale: present status and future perspectives of spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**:2115, 2004.
- [11] B. Barbara. Single-particle nanomagnetism. *Solid State Sciences*, **7**:668, 2005.
- [12] R. K. Das, A. Konar and S. Dattagupta. Line shape of beam deflection of magnetic nanoparticles in a Stern-Gerlach setup. *Physical Review B*, **71**:014442, 2005.
- [13] G. A. Prinz. Magnetoelctronics. *Science*, **282**:1660–1663, 1998.
- [14] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, **61**(21):2472–2475, 1988.
- [15] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited). *Journal of Applied Physics*, **69**(8):4774, 1991.

- [16] E. I. Cooper, C. Bonhôte, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern, J. W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson, L. T. Romankiw and H. Xu. Recent developments in high-moment electroplated materials for recording heads. *IBM J. Res. and Dev.*, **49**(1):103, 2005.
- [17] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, **39**(7):4828, 1989.
- [18] J. Bass and W. P. Pratt. Current-perpendicular (CPP) magnetoresistance in magnetic metallic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**(1):274, 1999.
- [19] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical Review Letters*, **74**(16):3273, 1995.
- [20] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **159**(1):L1, 1996.
- [21] L. Berger. Prediction of a domain-drag effect in uniaxial, non-compensated, ferromagnetic metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **35**(8):947, 1974.
- [22] C. Y. Hung and L. Berger. Exchange force between domain wall and electric current in permalloy films and variable thickness. *Journal of Applied Physics*, **63**(8):4276, 1988.
- [23] E. Salhi and L. Berger. Current-induced displacements of Bloch walls in Ni-Fe of thickness 120-740 nm. *Journal of Applied Physics*, **76**(8):4787, 1994.
- [24] V. Garcia, M. Marangolo, M. Eddrief, H. Jaffrès, J. M. George and V. H. Etgens. MnAs/GaAs/MnAs: Morphology and interfacial properties. *Physical Review B*, **73**:035308, 2006.
- [25] A. B-Mantel, P. Seneor, N. Lidgi, M. Muñoz, V. Cros, S. Fusil, K. Bouzouane, C. Deranlot, A. Vaures, F. Petroff and A. Fert. Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle: a step towards spintronics. *Applied Physics Letters*, **89**:062502, 2006.
- [26] J. Fabian, I. Zutic and S. Das Sarma. Magnetic bipolar transistor. *Applied Physics Letters*, **84**(1):85, 1991.
- [27] H. Ohno. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, **281**:951–956, 1998.
- [28] J. K. Furdyna and N. Samarth. Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors: A review (invited). *Journal of Applied Physics*, **61**(8):3526, 1987.
- [29] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi and H. Munekata. Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)AsyGaSb. *Physical Review Letters*, **78**(24):4617, 1997.
- [30] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, **408**:944, 2000.
- [31] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferre. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-Blende magnetic semiconductors. *Science*, **287**:1019–1022, 2000.
- [32] T. Dietl, H. Ohno and F. Matsukura. . *Physical Review B*, **63**:195, 2001.

- [33] K. Sato and H. K. Yoshida. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**:L555, 2000.
- [34] S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer and R. Seshadri. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide. *Physical Review B*, **68**:205202, 2003.
- [35] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, **79**(7):988–990, 2001.
- [36] T. Hayashi, M. Tanaka and T. Nishinaga. Magnetic and magnetotransport properties of new III-V diluted magnetic semiconductors: GaMnAs. *Journal of Applied Physics*, **81**(8):4868–4867, 1997.
- [37] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Physical Review*, **81**(4):440–444, (1951).
- [38] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals - II - Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure. *Physical Review*, **82**(3):403–405, 1951.
- [39] E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov and P. R. LeClair. Theory of spin-dependent transport in ferromagnet-semiconductor heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**:R109–R142, 2003.
- [40] *Revision Papers Collection*. In semicondutores [], 2002.
- [41] S. A. Crooker, D. A. Tulchinsky, J. Levy, D. D. Awschalom, R. Garcia and N. Samarth. Enhanced spin interactions in digital magnetic heterostructures. *Physical Review Letters*, **75**(3):505–508, 1995.
- [42] Tese de Doutorado de H. J. de Paula Freire. Magnetotransporte and ferromagnetismo Hall em heteroestruturas semicondutoras magnéticas. *Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo*, 2004.
- [43] J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, **4**(2):173, 2005.
- [44] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki. Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics. *Applied Surface Science*, **223**:62, 2004.
- [45] J. Cibert, J-F. Bobo and U. Lüders. Development of new materials for spintronics. *Comptes Rendus Physique*, **6**:997, 2005.
- [46] J. M. D. Coey. d_0 ferromagnetism. *Solid State Science*, **7**:660, 2005.
- [47] N. F. Mott. *Conduction in noncrystalline materials*. Oxford University Press London, 1987.
- [48] C. Liu, F. Yun, H. Morkoç. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **16**(9):555, 2005.
- [49] K. Sato and H. K. Yoshida. Stabilization of ferromagnetic states by electron doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**:L334, 2001.
- [50] S. A. Chambers. Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics. *Surface Science Reports*, **61**:345, 2006.

- [51] Y-n. He, C-c. Zhu and J-w. Zhang. The study on mechanism of ultraviolet laser emission at room temperature from nanocrystal thin ZnO films grown on sapphire substrat by L-MBE. *Microelectronics Journal*, **35**:389–392, 2004.
- [52] R. Al-Asmar, G. Ferblantier, J. L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury and A. Foucaran. Fabrication and characterisation of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique. *Microelectronics Journal*, **36**:684–699, 2005.
- [53] V. A. Chemenko et all. . *Journal of Applied Physics*, **85**(8):7833, 1999.
- [54] A. Debernardi, M. Peressi and A. Baldereschi. Magnetic phase in strained MnAs compound. *Materials Science & Engineering C*, **23**:1059, 2003.
- [55] V. H. Etgens, M. Eddrief, D. H. Mosca, M. Marangolo and J.M. George. Growth morphology and magnetism of MnAs/GaAs(001) epilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **226-230**:1577, 2001.
- [56] V. H. Etgens, M. Eddrief, D. Demaille, Y. L. Zheng and A. Ouerghi. Growth morphology of MnAs epilayers on GaAs(111)-B substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, **240**:64–72, 2002.
- [57] V. Garcia, H. Jaffrès, M. Eddrief, M. Marangolo, V. H. Etgens and J. M. George. Resonant tunneling magnetoresistance in MnAs/III-V/MnAs junctions. *Physical Review B*, **72**:081303R, 2005.
- [58] A. Ouerghi, M. Marangolo, M. Eddrief, S. Guyard, V. H. Etgens and Y. Garreau. Surface structures of MnAs grown on GaAs(111)B substrates. *Physical Review B*, **68**:115309/1–115309/6, 2003.
- [59] A. Ouerghi, M. Marangolo, M. Eddrief, B. B. LIPINSKI, V. H. Etgens, M. Lazzeri, H. Cruguel, F. sirotti, A. Coati and Y. Garreau. Surface reconstructions of epitaxial MnAs films grown on GaAs(111)B. *Physical Review B*, **74**:155412, 2006.
- [60] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker. Electrochemical nucleation I - General considerations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **138**:225, 1982.
- [61] B. Scharifker and G. Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, **28**(7):879, 1983.
- [62] M. Avrami. Kinetics of phase change I - General theory. *Journal of Chemical Physics*, **7**(12):1103, 1939.
- [63] S. Peulon and D. Lincot. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Adv. Mater.*, **8**(2):166, 1996.
- [64] S. Peulon and D. Lincot. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(3):864–874, 1998.
- [65] B. Cavana and D. Lincot. Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**(6):711–716, 2000.
- [66] R. M. Nyffenegger, B. Craft, M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley and R. M. Penner. A hybrid electrochemical/chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and optically intrinsic thin films. *Chemistry of Materials*, **10**(4):1120–1129, 1998.

- [67] A. M. Chaparro, C. Maffiotte, M. T. Gutiérrez and J. Herrero. Study of the spontaneous growth of ZnO thin films from aqueous solutions. *Thin Solid Films*, **431-432**:373–377, 2003.
- [68] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer, Eden Praire, 1995.
- [69] JCPDS, 5-0664, ZnO.
- [70] E. A. Dalchuelle, P. Giorgi, R. E. Marotti, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado, R. Ayouci and D. Leinen. Electrodeposition of ZnO thin films on n-Si(100). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **70**(16):245–254, 2001.
- [71] R. Jayakrishnan and G. Hodes. Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films. *Thin Solid Films*, **440**:19–25, 2003.
- [72] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics*, **151**:19–27, 2002.
- [73] H-J Lee, Se-Y Jeong, C. R. Cho and C. H. Park. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, **81**(21):4020–4022, 2002.
- [74] Th. Pauporté and D. Lincot. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide. *Electrochimica Acta*, **45**:3345–3353, 2000.
- [75] K. Nomura, N. Shibata and M. Maeda. Preparation of zinc oxide thin films by pulsed current electrolysis. *Journal of Electrochemical Society*, **149**(7):F76–F80, 2002.
- [76] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz and M. Grundmann. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga and Li. *Applied Physics Letters*, **83**(10):1974, 2003.
- [77] K. A. Alim, V. A. Fonoberov and A. A. Balandina. Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots. *Applied Physics Letters*, **86**:053103, 2005.
- [78] A. Kaschner, U. Haboek, Martin Strassburg, Matthias Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. *Applied Physics Letters*, **80**(11):1909, 2002.
- [79] L. Néel. Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fin avec application aux terres cuites. *Ann. Gephys.*, **5**:99, 1949.
- [80] W. F. Brown. Thermal Fluctuations of a Single-domain Particle. *Physical Review*, **130**(5):1677, 1963.
- [81] A. P. Guimarães. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22**(3):382–386, 2000.
- [82] J. Evetts. *Encyclopedia of magnetism and superconducting materials*. Pergamon - London, 1992.
- [83] A. Gavrin and C. L. Chien. Fabrication and magnetic Properties of granular alloys. *Journal Applied Physics*, **67**(2):938–942, 1990.

- [84] J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc. Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Advances in Chemical Physics*, **98**:283, 1997.
- [85] C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos and K. N. Trohidou. Magnetic behavior of nanostructured films assembled from preformed Fe clusters embedded in Ag. *Physical Review B*, **66**(18):184413, 2002.
- [86] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. *Physical Review Letters*, **68**:3749, 1992.
- [87] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, T. F. Parker, A. Hunter and G. Thomas. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. *Physical Review Letters*, **68**:3745, 1992.
- [88] H. Fujimori, S. Mitani and S. Ohnuma. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films. *Materials Science and Engineering B*, **31**(1-2):219, 1995.
- [89] O. Santini, A. R. de Moraes, D. H. Mosca, P. E. N. de Souza, A. J. A. de Oliveira, R. Marangoni and F. Wypych. Structural and magnetic properties of Fe and Co nanoparticles embedded in powdered Al₂O₃. *J. Coll. Interf. Science*, **289**:63, 2005.
- [90] M. Respaud. Magnetization process of noninteracting ferromagnetic cobalt nanoparticles in the superparamagnetic regime: Deviation from Langevin law. *Journal of Applied Physics*, **86**(1):556, 1999.
- [91] I. M. L. Billas, A. Chatelain and W. A. Dehher. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters. *Science*, **265**:1682, 1994.
- [92] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, **240**(826):599, 1948.
- [93] S. Zhang and P. Levy. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films (invited). *Journal of Applied Physics*, **73**(10):5315, 1993.
- [94] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuma, T. Ould Ely, C. Amiens and B. Chaudret. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Physical Review B*, **57**(5):2925, 1998.
- [95] A. R. de Moraes, D. H. Mosca, E. Silveria, N. Mattoso, W. H. Schreiner, M. A. Z. Vasconcelos and A. J. A. de Oliveira. Growth and properties of electrodeposited ZnSe-Fe and ZnSe-Co granular films. *Journal of Electrochemical Society*, **150**:C625, 2003.
- [96] B. B. Lipinski, D. H. Mosca, N. Mattoso, W. H. Schreiner and A. J. A. de Oliveira. Electrodeposition of ZnO-Fe granular films. *Electrochemical and Solid State Letters*, **7**(10):115–117, 2004.
- [97] C. Kittel. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. *Reviews of Modern Physics B*, **21**(4):541, 1949.
- [98] M. Marangolo, F. Gustavsson, G. M. Guichar, M. Eddrief, J. Varalda, V. H. Etgens, M. Rivoire, F. Gendron, H. Magman, D. H. Mosca and J. M. George. Structural and magnetic anisotropies of Fe/ZnSe(001) thin films. *Physical Review B*, **70**:134404, 2004.

- [99] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak and W. C. Nunes. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Physical Review B*, **64**(14):144420, 2001.
- [100] M. Eddrief, M. Marangolo, V. H. Etgens, S. Ustaze, F. Sirotti, M. Mulazzi, G. Panaccione, D. H. Mosca, B. Lepine and P. Schieffer. Interface bonding of a ferromagnetic/semiconductor junction: a photoemission study of Fe/ZnSe(001). *Physical Review B*, **73**(11):115315, 2006.
- [101] V. H. Etgens, B. Capelle, L. Carbonell and M. Eddrief. The use of thickness graded samples to investigate the elastic to plastic relaxation in ZnSe/GaAs(001). *Applied Physics Letters*, **75**(14):2108, 1999.
- [102] D. H. Mosca, M. Abbate, W. H. Schreiner, V. H. Etgens and M. Eddrief. Photoemission study of the solid-state interdiffusion in hybrid Fe/ZnSe/GaAs(001) heterostructures. *Journal of Applied Physics*, **90**:5973, 2001.
- [103] M. Marangolo, F. Gustavsson, M. Eddrief, P. Saintvit, V. H. Etgens, V. Cros, F. Petroff, J. M. George, P. Bencok and N. B. Brooks. Magnetism of the Fe/ZnSe(001) Interface. *Physical Review Letters*, **88**:217202, 2002.
- [104] A. R. de Moraes, D. H. Mosca, N. Mattoso and W. H. Schreiner. Electrodeposition of ZnSe-Fe and ZnSe-Co granular films. *Electrochemical and Solid State Letters*, **5**:C11, 2002.
- [105] M. F. Hansen, C. B. Koch and S. Morup. Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles. *Physical Review B*, **62**:1124, 2000.
- [106] Tese de Doutorado de A. Ouergui. Croissance épitaxiale de MnAs sur GaAs(111) et étude des reconstructions de la surface de MnAs. *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Paris 6 et Paris 7*, 2004.
- [107] D. Schiferl and C. S. Barrett. The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299 K. *Journal of Applied Crystallography*, **2**:30, 1969.
- [108] J. M. Kästner, L. Däweritz and K. H. Ploog. Surface reconstruction, screw dislocations and anisotropic step flow growth of MnAs on GaAs(111)B substrates. *Surface Science*, **511**:323, 2002.
- [109] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L. E. Swartz. Reconstructions of GaAs(1⁻ 1⁻ 1⁻) surfaces observed by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, **65**(4):452, 1990.
- [110] C. J. Spindt, M. Yamada, P. L. Meissner, K. E. Miyano, T. Kendelewicz, A. Herrera-Gomez, W. E. Spicer, and A. J. Arko. Electronic structure and Schottky-barrier formation on GaAs (100) surfaces prepared by thermal desorption of a protective arsenic coating. *Physical Review B*, **45**(19):11108, 1992.
- [111] J. M. C. Thornton, P. Weightman, D. A. Woolf, and C. J. Dunscombe. Comparison of the (2×2) reconstructions of GaAs(111) surfaces. *Physical Review B*, **51**(20):14459, 1969.
- [112] I. N. Levine. *Quantum chemistry, 5th edition*. Prentice Hall-Upper Saddle River, 2000.
- [113] B. I. Dunlap, D. W. Brenner, R. C. Mowrey, J. W. Mintmire and C. T. White. Linear combination of Gaussian-type orbitals-local-density-functional cluster studies of *d-d* interactions in titanium and palladium. *Physical Review B*, **15**(14):9683–9687, 1977.

- [114] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**:542, 1927.
- [115] E. Fermi. Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rend. Accad., Lincei*, **6**:602, 1927.
- [116] E. Fermi. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Z. Phys.*, **48**:73, 1928.
- [117] E. Fermi. Sulla deduzione statistica di alcune proprieta dell'atomo. applicazione alla teoria del systema periodico degli elementi. *Rend. Accad., Lincei*, **7**:342, 1928.
- [118] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, **23**(10):5048, 1981.
- [119] E. Fermi and E. Amaldi. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Accad. Ital. Rome*, **2**:119, 1934.
- [120] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, **136**(3B):B864, 1964.
- [121] J. Kohanoff and N. I. Gidopoulos. *Hebook of molecular physics and quantum chemistry*. Sthepen Wilson - John Wiley and Sons Ltd - vol 2, part 5, chapter 26.
- [122] J. P. Perdew. *Electronic Structure of Solids*. P. Ziesche and H. Escrig - Akademic Verlag, Berlin, 1991.
- [123] J. P. Perdew and Y. Wang. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit. *Physical Review B*, **43**(11):8911, 1991.
- [124] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review Letters*, **45**(23):13244, 1992.
- [125] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77**(18):3865, 1996.
- [126] S-K Ma and K. A. Brueckner. Correlation Energy of an Electron Gas with a Slowly Varying High Density. *Physical Review*, **165**(1):18, 1968.
- [127] M. Levy and J. P. Perdew. Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Physical Review A*, **32**(4):2010, 1985.
- [128] G. L. Oliver and J. P. Perdew. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Physical Review A*, **20**(2):397, 1979.
- [129] M. T. Yin and M. L. Cohen. Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical Review B*, **25**(12):7403, 1982.
- [130] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004.
- [131] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, **48**(20):1425, 1982.

- [132] D. Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, **32**(12):8412, 1985.
- [133] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, **41**(11):7892, 1990.
- [134] A. Debernardi, M. Peressi and A. Baldereschi. Eletronic properties of Mn compounds under strain. *Computacional Materials Science*, **27**:175–180, 2003.
- [135] PhD thesis.

Apêndice A

Glossário de técnicas experimentais de crescimento e caracterização de filmes finos

1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

I *Sigla: XRD*, do inglês *X-Rays Diffraction*.

II *Referências:*

- ▷ Elements of X-Ray Diffraction, **B. D. Cullity**, Addison-Wesley, 2nd Ed.
- ▷ <http://www.iucr.org/iucr-top/publ/50YearsOfXrayDiffraction/>
- ▷ http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html

2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EMITIDOS POR RAIOS-X. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO POR ULTRA-VIOLETA.

I *Sigla: XPS*, do inglês *X-Rays Photoemission Spectroscopy*.

Sigla: UPS, do inglês *UltraViolet Spectroscopy*.

II *Referências:*

- ▷ Spectroscopy for Surface Science, **R. J. H. Clark**, John Wiley & Sons, USA, 1998.
- ▷ Modern Techniques of Surface Science, **D. P. Woodruff** e **T. A. Delchar**, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- ▷ <http://irf.snu.ac.kr/enghtml/main/facility/esca.htm>
- ▷ http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm

3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.

I *Sigla: TEM*, do inglês *Transmission Electronic Microscopy*.

II *Referências:*

- ▷ Introduction to Electron Microscopy, **C. E. Hall**, McGraw.
- ▷ Characterization of Nanophase Materials, Cap.3: Transmission Electron Microscopy and Spectroscopy of Nanoparticles, **Z. L. Wang**, Wiley-Verlag, 2000.

4. DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA.

I *Sigla: SAED*, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*.

II *Referências:*

- ▷ Selected-area diffraction in the electron microscope, **R. Phillips**, *Journal Applied Physics*, vol. **11**:504-506, 1960.
- ▷ Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy, **L. A. Bendersky** e **F.**

W. Gayle, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. **106**:997-1012, 2001.

5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

I Referências:

- ▷ Experiments in Physical Chemistry, **D. P. Shoemaker**, **C. W. Garland** e **J. W. Nibler**, *McGraw-Hill*, NY, 6th ed.
- ▷ Chemical Applications of Group Theory, **F. A. Cotton**, *Wiley Interscience*, NY, 1963.
- ▷ <http://www.haverford.edu/chem/302/raman.pdf>

6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.

I Sigla: **AFM**, do inglês *Atomic Force Microscopy*.

II Referências:

- ▷ Atomic Imaging: Candid Cameras for the Nanoworld, **I. Amato**, *Science*, vol. **276**:1982-1985, 1997.
- ▷ <http://www.nanoscience.com/education/AFM.html>

7. MAGNETROPIA SQUID.

I Sigla: **SQUID**, do inglês *Superconducting Quantum Interference Device*.

II Referências:

- ▷ “SQUIDS”, **J. Clarke**, *Scientific American*, vol. **271**(2):46, 1994.
- ▷ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>

8. CATODOLUMINESCÊNCIA.

I Referências:

- ▷ Analysis of polarization by means of polarized cathodoluminescence spectroscopy in a TEM, **Y. Ohno** e **S. Takeda**, *Journal of Electron Microscopy*, Vol. **51**:281-290, 2002.
- ▷ <http://www.amolf.nl/polman/publications/Masters%20theses/Cathodoluminescence%20imaging%20spectroscopy%20on%20plasmonic%20nanostructures%20-%20Timon%20van%20Wijngaarden.pdf>

9. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO.

I Sigla: **STM**, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*.

II Referências:

- ▷ R. Young, J. Ward, and F. Scire. *Physical Review Letters*, **27**(14):922, 1971.
- ▷ G. Binnig, H. Rohrer et al. *IBM - Journal of Research and Development*, **44**(1/2):279, 2000 (Reprinted from *IBM Jou. Re. Develop.*, vol. 30, num. 4, 1986).

10. EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR.

I Sigla: **MBE**, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*.

II Referências:

- ▷ Molecular Beam Epitaxy, **A. Cho** e **J. Arthur**, *Prog. Solid-State Chem.*, Vol.**10**:157-192, 1975.
- ▷ http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/forschung/jahresbericht/2002/ar2002_fr.pdf
- ▷ <http://www.elettra.trieste.it/experiments/beamlines/lilit/htdocs/people/luca/tesihtml>

11. DIFRAÇÃO POR REFLEXÃO DE ELÉTRONS DE ALTA ENERGIA.

I *Sigla: RHEED*, do inglês *Reflection-High Energy Electron Diffraction*.

II *Referências:*

▷ Frequency-Domain Analysis of Time Dependent Reflection High-Energy Electron Diffraction Intensity Data, **G. Turner, B. Nechay e S. Eglash**, *J. Vac. Sci. Tech. B*, Vol. **8**:283-287, 1990.

▷ <http://www.courses.vcu.edu/PHYS550/presentations2000/rheed.pdf>

12. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO.

I *Sigla: HRTEM*, do inglês *High Resolution Transmission Electronic Microscopy*.

II *Referências:*

▷ High-Resolution Electron Microscopy - Fundamentals and Applications, **R. Bierwolf, M. Hohenstein, O. Brandt, L. Tapfer**, e **K. Ploog**, *Proc. International Centre of Electron Microscopy*, 1991.

▷ Experimental High-Resolution Electron Microscopy, **J. C. H. Spence**, *Oxford University Press*, 1988.

13. ULTRA-ALTO-VÁCUO.

I *Sigla: UHV*, do inglês *Ultra-High Vacuum*.

II *Referências:*

▷ <http://www.getphysics.net/index.htm>

▷ http://whome.phys.au.dk/philip/q1_05/surflec/node3.html

▷ <http://www.slac.stanford.edu/history/sureports/M-220-reprint.pdf>

14. DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA.

I *Sigla: LEED*, do inglês *Low Energy Electron Diffraction*.

II *Referências:*

▷ Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas, **C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota e V. E. de Carvalho**, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol.27(4):527-543, 2005.

▷ http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat6_2.htm

▷ http://whome.phys.au.dk/philip/q1_05/surflec/node22.html

15. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X COM INCIDÊNCIA RASANTE).

I *Sigla: GIXD*, do inglês *Grazing Incidence X-Rays Diffraction*.

II *Referências:*

▷ Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces, **George H. Vineyard**, *Physical Review B*, Vol. **26**:4146-4159, 1982

▷ Grazing incidence X-ray diffraction, **Pulak Dutta**, *Current Science*, Vol. **78**(12):1478, 2000.