

Espalhamento ressonante de
raios X aplicado ao estudo de
nano-estruturas

Letícia Gonçalves Nunes Coelho

10/04/2008

Espalhamento ressonante
de raios X aplicado ao
estudo de nano-estruturas

Letícia Gonçalves Nunes Coelho

Orientador: Prof. Dr. Rogério Magalhães Paniago

Tese apresentada no Departamento de Física da
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
como requisito parcial para a obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (Física)

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Capítulo 1 - Princípios da produção de raios X por fontes de luz síncrotron	
1. Introdução	1
1.1. Princípios da produção de luz síncrotron	2
1.2. Radiação produzida por um dipolo magnético	4
1.3. Radiação produzida por dispositivos de inserção – Wigglers e onduladores	5
Capítulo 2 - Espalhamento ressonante de raios X	
2. Introdução	9
2.1. Espalhamento de raios X por um átomo	11
2.2. Espalhamento ressonante de carga (correções de dispersão)	15
2.3. Espalhamento ressonante magnético	21
2.4. Geometrias de espalhamento utilizadas	29
2.4.1. Difração de incidência rasante	29
2.4.2. Refletividade não-especular	31
Capítulo 3 - Espalhamento ressonante de ilhas auto-formadas de InP/GaAs	
3. Introdução	34
3.1. Crescimento heteroepitaxial de filmes finos e nanoestruturas	35
3.1.1. Deformação da rede cristalina	37
3.1.2. Difusão atômica	38
3.2. Crescimento de InP sobre GaAs(001)	38
3.3. Mapeamento da deformação por varreduras radiais	40
3.4. Interdependência entre tamanho e forma obtida por varreduras angulares	42
3.5. Determinação dos perfis verticais de concentração	44
3.6. Comparação dos resultados obtidos com fotoluminescência de pontos quânticos	51
3.7. Conclusões sobre InP/GaAs(001)	52

Capítulo 4 - Princípios de nanomagnetismo	
4. Introdução	54
4.1. Tipos de materiais magnéticos	54
4.2. Paramagnetismo	58
4.3. Ferromagnetismo	60
4.3.1. Modelo de Stoner-Wohlfarth	62
4.3.2. Formação de domínios magnéticos	66
Capítulo 5 - Espalhamento ressonante de filmes de MnAs/GaAs e Fe/MnAs/GaAs	
5. Introdução	73
5.1. Propriedades estruturais e magnéticas MnAs em volume	74
5.2. Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de MnAs/GaAs(001)	75
5.2.1. Crescimento e epitaxia	76
5.2.2. Coexistência de fases	77
5.3. Dependência dos terraços com a temperatura	78
5.4. Orientação magnética e microscopia de força magnética	83
5.5. Espalhamento ressonante magnético de filmes finos de MnAs/GaAs(001)	85
5.5.1. Modelo teórico para a energia magnética em filmes finos de MnAs	90
5.6. Conclusões sobre filmes finos de MnAs/GaAs(001)	94
5.7. Fe/MnAs/GaAs(001)	95
Capítulo 6 - Conclusão	100
Apêndice 1 - Microscopia de força magnética	102
Apêndice 2 - Goniômetros de difração de raios X duros	107
Apêndice 3 - Câmara para medidas de espalhamento ressonante magnético e dicroísmo	109
Apêndice 4 - Artigos publicados durante a realização desta tese	116
Referências Bibliográficas	143

Resumo

Nesta tese de doutorado, técnicas de espalhamento ressonante de raios X foram utilizadas para estudar dois sistemas diferentes. Primeiramente, difração em incidência rasante associada às correções de dispersão no fator de espalhamento atômico foi utilizada para determinar o perfil de concentração química em ilhas auto-formadas de InP crescidas epitaxialmente em GaAs(001). A relaxação nas ilhas e a difusão de átomos do substrato nessas nanoestruturas foram determinadas para três amostras crescidas em temperaturas diferentes. Mapas de concentração em espaço real foram obtidos para duas amostras, que apresentavam apenas ilhas coerentes. As ilhas crescidas em alta temperatura apresentaram alta concentração de átomos de gálio, indicando baixa adsorção de átomos de índio.

Em seguida, espalhamento ressonante magnético em geometria de refletividade não-especular foi utilizado para determinar o comportamento magnético de um filme fino de MnAs crescido epitaxialmente sobre GaAs(001). A coexistência da fase ferromagnética com a fase paramagnética foi estudada em função da temperatura. A temperatura também influencia a configuração magnética do MnAs, que sofre uma reorganização dos domínios na fase ferromagnética em temperaturas mais altas. Observamos uma reorientação dos domínios magnéticos, que pode ser entendida levando-se em conta efeitos do campo desmagnetizante na energia do sistema. Por fim, tirando proveito da seletividade química do espalhamento ressonante magnético, foi estudada uma bicamada magnética consistindo de um filme de MnAs/GaAs(001) coberto por uma fina camada de ferro. Os momentos magnéticos do filme de ferro se alinham antiparalelamente ao filme de MnAs e também ao campo magnético externo aplicado numa certa faixa de temperatura. Este arranjo antiparalelo está ligado ao campo desmagnetizante do MnAs, que varia durante a coexistência de fases devido à variação da largura da fase ferromagnética.

Abstract

In this thesis, resonant X-ray scattering techniques were used to study two different systems. First, grazing incidence diffraction associated with dispersion corrections in the atomic scattering factor were employed to probe the chemical concentration profile in self-assembled islands of InP epitaxially grown on GaAs(001). The strain relaxation and substrate atoms diffusion were determined for three samples grown at different temperatures. Concentration maps in real space were obtained for two samples and showed high gallium interdiffusion in the islands grown at high temperature, indicating a high indium desorption rate.

Next, magnetic resonant scattering in the non-specular reflectivity geometry was used to study the magnetic behavior of a thin MnAs film grown epitaxially on GaAs(001). Coexistence of the ferromagnetic and the paramagnetic phases was studied as function of temperature. The influence of temperature on the magnetic configuration on the MnAs was also addressed, and it was found that magnetic domain reconfiguration occurs at higher temperatures, within the MnAs ferromagnetic phase. This behavior is explained by the minimization of the energy term associated with the MnAs demagnetizing field. Finally, we took advantage of the chemical selectivity of resonant magnetic scattering to study separately a magnetic double layer composed of a MnAs film covered with a thin iron cap. Within a certain temperature range, the magnetic moments on the Fe layer align anti-parallel to the MnAs moments as well as to the applied external magnetic field. This anti-parallel ordering is also associated to the demagnetizing field of the MnAs layer, which varies within the phase coexistence range, due to the variable ferromagnetic phase width.

Capítulo 1

Princípios da produção de raios X por fontes de luz síncrotron

1. Introdução

Desde a descoberta dos raios X por W.C. Röntgen¹ em 1895 até hoje, com as modernas fontes de luz síncrotron de terceira geração, é difícil quantificar a importância desta radiação no estudo de materiais, dos átomos, em estudos biológicos e em óptica. E ainda pode-se esperar mais de novas fontes de radiação em desenvolvimento, como os lasers de elétrons livres (FELs – *Free electron lasers*) e as fontes de raios X pulsadas², onde os raios X são gerados por lasers pulsados de alta potência.

Particularmente nas últimas décadas, essa radiação, de comprimento de onda da ordem de alguns Ångstroms, tem se mostrado uma das mais eficientes ferramentas no estudo de nanoestruturas, juntamente com técnicas inovadoras de microscopia eletrônica e de varredura por sonda. Com o advento das fontes dedicadas de luz síncrotron, novas aplicações para os raios X se tornaram usuais, como o espalhamento ressonante, que faz

uso da sintonização da energia dos fótons em bordas de absorção características dos elementos químicos, e o espalhamento magnético que, além de ser ressonante, também usufrui da possibilidade de polarizar em diferentes direções a luz síncrotron.

As vantagens que a luz de uma fonte síncrotron oferece em relação a outras fontes são muitas. Dentre elas, podemos citar a polarizabilidade da luz, que é linearmente polarizada no plano do anel de armazenamento, sendo possível obter 80% de polarização elíptica utilizando a radiação emitida fora do plano da órbita. Mais ainda, se a radiação é proveniente de elementos de inserção (onduladores), ela pode ser polarizada circularmente ou linearmente perpendicular ao plano da órbita dos elétrons. Outra vantagem a ser mencionada é o amplo espectro de emissão, que vai desde o infravermelho até os raios X duros, atingindo comprimentos de onda desde milímetros até menos que 1 Ångstrom. Esta ampla faixa de energias permite sondar desde vibrações moleculares até ordenamentos atômicos em cristais num mesmo laboratório. Além disso, as fontes síncrotron têm brilho muito maior que qualquer outra fonte anteriormente desenvolvida (exceto na faixa do visível com lasers), permitindo com isso sondar aspectos mais sutis da matéria, como ligas diluídas ou cristalitos muito pequenos, além de substâncias em solução. Finalmente, as fontes de luz síncrotron apresentam alguma coerência espacial, presente em lasers mas não nos tubos de raios X convencionais. Coerência espacial é fundamental para medidas de contraste de fase e formação de imagens, tão importantes para a medicina moderna. Abaixo, descrevemos algumas características básicas das fontes de luz síncrotron e também da radiação obtida nestas fontes. Uma descrição detalhada e didática da geração de radiação em fontes de luz síncrotron pode ser encontrada em [3].

1.1. Princípios da produção de luz síncrotron

Luz ou radiação síncrotron é o nome dado à radiação emitida por cargas em velocidades próximas a velocidade da luz ao serem defletidas de sua trajetória pela ação de um campo magnético, de maneira análoga à radiação cíclotron. Seu nome é oriundo de aceleradores de partículas (aceleradores síncrotron) onde os campos elétrico e magnético são sincronizados para acelerar partículas até energias relativísticas. Sua aplicação original é o estudo de partículas fundamentais. A primeira observação da radiação síncrotron em aceleradores de partículas ocorreu em 1947 por Elder,

Gurewitsch, Langmuir e Pollock⁴ no síncrotron de 70 MeV construído na *General Electric*. Esta radiação, encarada inicialmente como inconveniente perda de energia nos aceleradores, passou a ser utilizada para estudar materiais de maneira marginal nos aceleradores de partículas. Foi apenas na década de 70 que os primeiros aceleradores dedicados à produção e aproveitamento da radiação síncrotron começaram a ser construídos e utilizados. Desde então, com o enorme brilho, amplo espectro de emissão, polarizabilidade e resolução temporal, diversos anéis de armazenamento dedicados exclusivamente à geração de radiação síncrotron têm sido construídos no mundo inteiro e utilizados amplamente, contribuindo significativamente para o avanço no estudo de materiais, na nano-estruturação de dispositivos, no estudo de moléculas, em biologia e medicina, dentre outros.

Para entender a geração de luz síncrotron é necessário estudar o campo eletromagnético de partículas relativísticas carregadas. Isto será feito aqui apenas qualitativamente. O campo elétrico de uma carga em repouso pode ser representado por linhas radiais centradas na carga e uniformemente distribuídas. Para uma carga em movimento uniforme, as linhas de campo ainda são radiais mas não uniformes. Quando a carga se move com velocidade v próxima à velocidade da luz c , essa não uniformidade fica mais evidente⁵. Como o sinal se propaga numa velocidade finita c , ocorre uma distorção das linhas de campo elétrico quando uma carga relativística ($v \sim c$) é acelerada, levando a formação de um pulso eletromagnético, isto é, radiação. A Figura 1a mostra as linhas de campo elétrico⁶ de uma partícula carregada com velocidade constante $v=0.90c$. Nota-se que as linhas de campo são mais densas na direção perpendicular ao movimento da partícula. Em seguida, a carga é defletida (Figura 1b), gerando um pulso de radiação, representado pela região com maior concentração de linhas de campo.

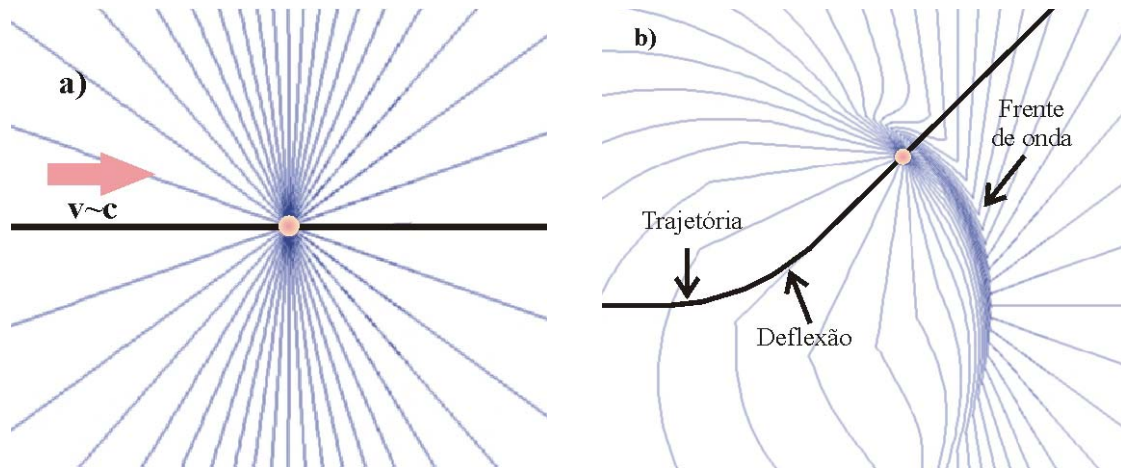


Figura 1 – a) Linhas de campo elétrico de uma partícula carregada movendo-se com velocidade constante $v \sim c$. Neste caso, linhas de campo são não uniformes mas retilíneas. Ao sofrer aceleração, as linhas se curvam e a partícula acelerada emite radiação (b).

1.2. Radiação produzida por um dipolo magnético

Em fontes síncrotron, partículas carregadas (elétrons ou pósitrons) com energia cinética da ordem de GigaEletron-volts (GeV) são mantidas no chamado anel de armazenamento, que é na verdade um polígono com seções retas intercaladas por dipolos magnéticos (*bending magnets*) que forçam as partículas a percorrer uma trajetória não retilínea fechada. Ao serem defletidas de seu movimento retilíneo, as partículas emitem radiação síncrotron (Figura 1b). As principais características da radiação emitida por um dipolo dependem basicamente de duas grandezas: ω_0 , que é a frequência com que o pacote de elétrons percorre a circunferência definida pelo dipolo magnético, e γ , que é a energia do feixe E_e em unidades da energia de repouso $m_e c^2$ da partícula utilizada, tal que $\gamma = E_e / m_e c^2$. No caso em que as partículas utilizadas são elétrons, m_e é a massa do elétron. O espectro de energia obtido nas estações de trabalho é definido por essas grandezas, sendo que, para a radiação de um dipolo, a intensidade emitida em energias maiores que $E \sim \gamma^3 \omega_0$ cai rapidamente. A divergência angular do feixe na vertical é também relacionada a γ , sendo igual a γ^{-1} . Assim, a energia do feixe de elétrons define tanto o comprimento de onda mínimo atingido (inversamente proporcional à energia) quanto a divergência do feixe. A divergência horizontal do feixe depende do tamanho da seção circular divisada pelo observador. Ao passar pelo dipolo, os elétrons são defletidos de sua trajetória reta e emitem radiação de alto brilho, extremamente colimada na direção tangencial a órbita, polarizadas linearmente no plano

da órbita e com polarização elíptica fora do plano da órbita das partículas no anel, numa ampla faixa do espectro, desde o infra-vermelho distante até os raios X.

1.3. Radiação produzida por dispositivos de inserção – *Wigglers* e onduladores

Nas seções retas do anel de armazenamento da fonte síncrotron é possível instalar dispositivos que oferecem radiação ainda mais intensa que o dipolo defletor usado para manter os elétrons em órbita circular. Há dois dispositivos de inserção, o *wiggler* e o ondulador. Em ambos, as partículas carregadas são forçadas a oscilar ao longo da órbita por um arranjo periódico de magnetos (Figura 2). Em um *wiggler*, a intensidade emitida em cada oscilação é somada resultando em um feixe muito mais intenso que o obtido no dipolo. Já no ondulador, as oscilações ocorrem em fase, de forma que, ao contrário do *wiggler*, soma-se coerentemente o campo emitido em cada oscilação e a amplitude resultante é elevada ao quadrado resultando na intensidade final. Comparativamente, se N é o número de períodos em um dispositivo de inserção, a radiação emitida é $2N$ maior que num dipolo para o *wiggler* e num ondulador pode chegar a $(2N)^2$. A soma coerente das emissões em cada magneto do ondulador só ocorre para certo comprimento de onda para o qual aquele ondulador foi construído e para os harmônicos. Sendo assim, a radiação do ondulador é quase monocromática. É possível ainda mudar a distância entre os pólos dos ímãs no ondulador, mudando assim a frequência do primeiro harmônico e alterando o espectro de emissão do dispositivo.

Onduladores são ainda muito utilizados para gerar radiação circularmente polarizada. Para tanto, utiliza-se um ondulador helicoidal, que contém dipolos tanto verticais quanto horizontais. Dependendo da posição relativa entre os pólos verticais/horizontais (ou da corrente elétrica aplicada no caso de eletroímãs) o campo magnético resultante força o feixe eletrônico a percorrer uma trajetória em hélice. Conseqüentemente, a radiação emitida possuirá certa parcela de polarização circular, podendo esta passar de 90%. Polarização linear no plano perpendicular ao plano da órbita dos elétrons – polarização π – também é possível, utilizando o conjunto de dipolos verticais. Já polarização no plano da órbita – polarização σ – é obtida usando dipolos horizontais. A Figura 2 mostra as linhas de campo de um pacote de elétrons ao passar por um ondulador.

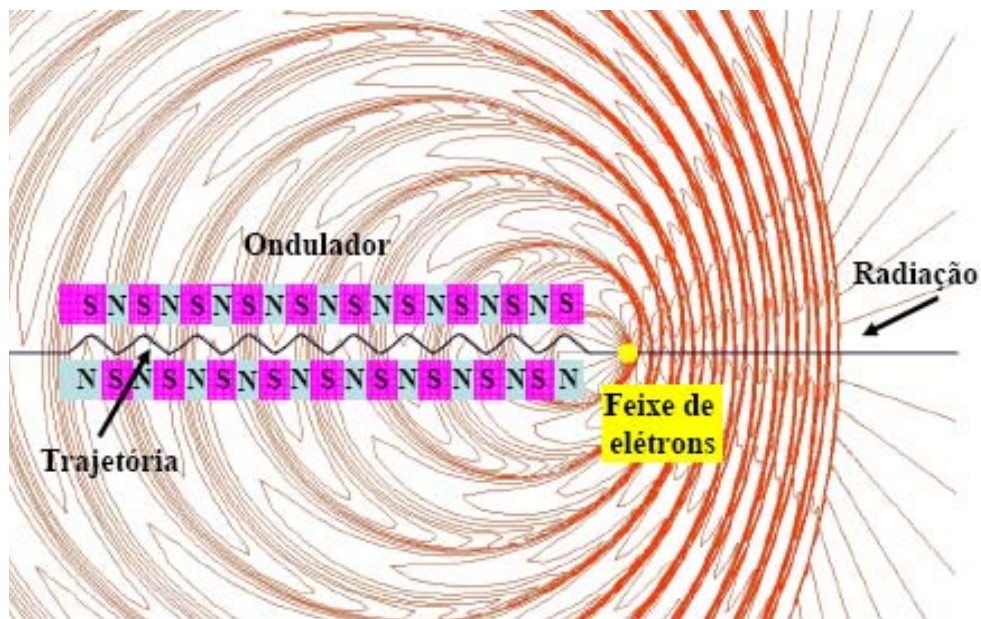


Figura 2 – Radiação emitida por uma carga relativística ao passar por um ondulador, vista de cima.

Síncrotrons de 1ª geração utilizavam apenas a radiação proveniente dos dipolos e não possuíam dispositivos de inserção em suas seções retas. Quando há dispositivos de inserção utilizados juntamente com a radiação dos dipolos, o anel é dito de 2ª geração. Fontes síncrotron de 3ª geração são aqueles onde os dipolos são utilizados apenas para manter os elétrons na órbita circular, mas a radiação utilizada em experimentos é proveniente exclusivamente de dispositivos de inserção (*wigglers* e onduladores). A Figura 3 mostra o cone de radiação e o espectro emitido pelos elétrons relativísticos do anel de armazenamento ao passar por um dipolo, um *wiggler* e um ondulador. Atualmente, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) tem dois dispositivos de inserção instalados, um *wiggler* e um ondulador. Na saída do *wiggler* está em funcionamento a linha MX2, aplicada à cristalografia de proteínas. O ondulador será utilizado para experimentos com comprimentos de onda maiores, na faixa dos raios X moles e ultra-violeta de vácuo, para experimentos que façam uso da polarizabilidade da luz, além da alta intensidade. A linha do ondulador (PGM) ainda está na fase inicial de instalação.

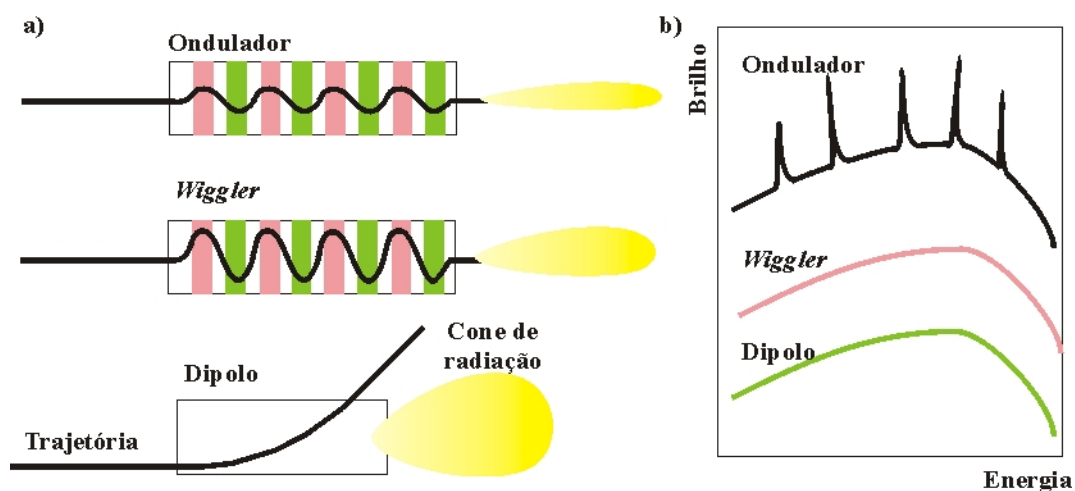


Figura 3 – a) Esquema do cone de emissão de um dipolo, um wiggler e um ondulador. (vista de cima) b) Espectro de brilho em função da energia do fóton emitido.

Neste trabalho de doutorado utilizamos técnicas de espalhamento ressonante de raios X provenientes de fontes síncrotron no estudo de nano-estruturas. As medidas apresentadas foram realizadas nas linhas SU-7 (ondulador) do Lure, na França, Polar (ondulador) do Elettra, na Itália e XRD1, XRD2 e SGM (dipolos magnéticos) do LNLS, em Campinas-SP. As características exploradas da radiação para o estudo foram o alto brilho, a sintonização de energia e também a polarizabilidade da luz síncrotron. Primeiramente, a estrutura e o perfil de composição química de ilhas de InP sobre GaAs foram determinados, bem como o efeito da composição química na relaxação das ilhas e no espectro de emissão das mesmas. Verificou-se que a temperatura de crescimento influencia fortemente na difusão de átomos do substrato, sendo determinante na qualidade da amostra que se deseja preparar para certa aplicação.

O espalhamento ressonante de raios X também pode ser utilizado no estudo de materiais magnéticos com a grande vantagem de oferecer seletividade química. Em multicamadas magnéticas, técnicas tradicionais de magnetometria são incapazes de distinguir a origem do sinal magnético, se de uma camada ou de outra, mas com o espalhamento ressonante magnético isso é rotineiro. Diferentes materiais podem ser estudados em diferentes escalas de distância por difração magnética, refletividade ou dicroísmo. Estudos com polarização linear e circular são aplicados no estudo de materiais antiferromagnéticos, ferro e ferrimagnéticos, bem como arranjos periódicos auto-ordenados ou construídos em dispositivos. Particularmente nesta tese, espalhamento ressonante na geometria de refletividade foi utilizado para determinar o arranjo magnético em um filme de arseneto de manganês (MnAs) crescido

epitaxialmente em GaAs(001). Estes filmes formam um arranjo auto-ordenado de tiras paramagnéticas e ferromagnéticas em temperatura ambiente. Sintonizando a energia dos fótons circularmente polarizados para a borda L_{III} de absorção do manganês, estudos em função da temperatura mostraram que ocorre uma reorientação do eixo de fácil magnetização para temperaturas mais altas. Em seqüência, uma multicamada magnética de MnAs/GaAs(001) coberta com Fe foi estudada onde a seletividade química da medida com raios X foi utilizada para estudar separadamente o comportamento de cada camada e entender a interação entre elas em função da temperatura.

No estudo de nano-estruturas e nano-materiais hoje se faz grande uso da radiação síncrotron. Dentre as técnicas disponíveis, o espalhamento ressonante é uma versátil ferramenta para a ciência.

Capítulo 2

Espalhamento ressonante de raios X

2. Introdução

Há muito o homem estuda a luz e busca explicar seu comportamento. Algumas de suas propriedades, como a propagação retilínea e a lei da reflexão já eram conhecidas por Euclides em 300 a.C.⁵. No século XVII, Newton realizou seus famosos experimentos com dispersão da luz por um prisma, chegando à conclusão de que a luz era composta por um conjunto de cores diferentes. Apenas em 1800, William Herschel descobriu a luz infravermelha, primeira forma de luz invisível ao olho humano a ser detectada. Logo em seguida, em 1801, Johann Wilhelm Ritter descobriu a radiação ultravioleta. Com descobertas de que havia "cores" invisíveis em ambos os lados do espectro visível surgiu a dúvida se não haveria mais formas de luz ainda não detectadas.

Mais tarde, com as equações de Maxwell, em 1865⁷, concluiu-se que a luz era uma onda eletromagnética transversal a se propagar no éter e que poderia possuir um amplo espectro de frequências. Começou então a busca por radiações "invisíveis", inicialmente em energias abaixo do infravermelho. Helmholtz, estudando a equação de onda, sugeriu a existência de uma radiação de alta energia. Em 1888, seu aluno Heinrich

Rudolf Hertz descobriu as ondas de rádio e comprovou, através de diversos experimentos, que eram mesmo ondas eletromagnéticas. Sete anos mais tarde, finalmente, Röntgen⁸ fez a descoberta que comprovava a suspeita de Helmholtz. Havia um tipo de radiação de alta energia que interagia fracamente com a matéria, atravessando facilmente objetos constituídos de átomos leves e fortemente absorvida por materiais mais pesados. Röntgen fez sua descoberta enquanto estudava a radiação emitida de um filamento.

Uma vez detectados os raios X, experimentos para entender o comportamento da matéria em relação a esta radiação se iniciaram. Em 1914, Moseley demonstrou que cada elemento químico possuía uma frequência característica de emissão de raios X, que aumentava com o número atômico Z do elemento. Radiação com diferentes comprimentos de onda e energias poderia ser obtida variando os alvos nos tubos de raios X utilizados então. Ainda assim, os experimentos eram limitados a alguns valores de energia correspondente à transição eletrônica do elemento químico a partir do qual os raios X eram gerados. Experimentos que utilizassem raios X de diversos comprimentos de onda eram difíceis e exigiam diferentes fontes ou a utilização da radiação de *bremstrahlung*, muitas ordens de grandeza menos intensas do que as linhas de emissão específicas (linhas K, L, M,...). Ainda assim, alguns experimentos ressonantes⁹, que faziam uso da mudança do fator de espalhamento atômico com a energia, foram realizados, essencialmente com o objetivo de estudar a estrutura de cristais em maior detalhe¹⁰. Em um encontro da comunidade científica envolvida em experimentos e teorias relacionados a espalhamento ressonante, em Madrid, 1974¹¹, o uso de tubos de raios X para realização de experimentos de espalhamento ressonante e outras medidas com diferentes energias de fótons foi considerado fadado ao fim. A partir de então, os tubos de raios X seriam substituídos pelas novas fontes de radiação síncrotron, que ofereciam um espectro contínuo com alta intensidade e propiciaram um avanço notável em técnicas espectroscópicas e ressonantes de alta energia desde a década de 70.

A dependência da resposta óptica dos materiais com o comprimento de onda da radiação incidente é conhecida desde os experimentos de dispersão de Newton, que observou que o índice de refração do prisma dependia da cor da luz. Ao ser refratada por um prisma, a luz azul é desviada em um ângulo maior do que a luz vermelha, logo conclui-se que o índice de refração n aumenta à medida que a frequência ω da radiação

incidente aumenta ($\omega_{\text{azul}} > \omega_{\text{vermelho}}$). Na maior parte do espectro eletromagnético, isso ocorre em todos os materiais e recebe o nome de dispersão normal. Há, no entanto, faixas de energia onde n diminui com a frequência do fóton, próximas a bordas de absorção dos materiais. A dispersão é, então, dita anômala. Este termo está em desuso e tem sido substituído por dispersão ressonante¹¹, uma vez que a mudança no comportamento de n com ω se deve à interação do fóton com alguma mudança de energia no átomo/molécula estudado de maneira ressonante, isto é, o fóton incidente tem energia correspondente a alguma transição eletrônica.

Em todo o espectro eletromagnético é possível encontrar ressonâncias. Para energias mais baixas, na faixa das microondas, as ressonâncias ocorrem para torções e rotações moleculares. A maioria dos materiais é transparente às microondas pois não absorvem essa radiação. Moléculas de água, por sua vez, absorvem fortemente nessa faixa de energia, como pode ser comprovado pelo uso do forno de microondas. Para energias mais altas, na faixa do infravermelho, vibrações moleculares correspondentes a mudanças na posição relativa dos componentes podem ser observadas. Ainda não há transições entre estados eletrônicos nesta faixa de energia. As primeiras transições eletrônicas ocorrem para a faixa do visível. Em energias na faixa do ultravioleta a radiação já é caracterizada como ionizante, isto é, capaz de arrancar elétrons do átomo deixando para trás um íon positivo. A radiação ionizante é perigosa para os seres vivos pois causa alterações em moléculas internas, podendo causar danos irreversíveis. Os raios X, mais energéticos ainda que o ultravioleta, também são perigosos até certa energia onde a absorção e o espalhamento por parte dos tecidos é alta. Já para comprimentos de onda menores, como nos tubos de raios X odontológicos e médicos, a seção de choque da radiação com as moléculas orgânicas é pequena e pode ser usada para imagens *in vivo*¹². Neste capítulo, as origens do espalhamento ressonante de carga e magnético serão apresentadas de forma geral.

2.1. Espalhamento de raios X por um átomo

Uma onda eletromagnética interage com as partículas carregadas da matéria, isto é, com elétrons e prótons. Como os últimos estão localizados nos núcleos atômicos, pesados e fortemente ligados uns aos outros, a principal fonte de interação da luz com a matéria ocorre através dos elétrons. Ao incidir sobre um material, o campo elétrico

oscilante de uma onda eletromagnética acelera os elétrons, que emitem radiação na mesma frequência da onda incidente. Os elétrons oscilantes ligados aos núcleos positivos estacionários podem ser comparados a dipolos oscilantes, que emitem radiação. Vamos calcular a radiação emitida por um elétron excitado por uma onda plana a uma distância X do centro espalhador, tal que a distância entre o elétron e o ponto X seja muito maior que o comprimento de onda da radiação incidente (Figura 4). Vamos assumir também que os elétrons sejam livres, consideração especialmente válida para energias na faixa dos raios X.

Os campos elétrico e magnético são dados por¹³:

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.2)$$

$$|\mathbf{E}| = c|\mathbf{B}|, \quad (2.3)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, Φ é o potencial escalar e \mathbf{A} é o vetor potencial. Como não há cargas desemparelhadas (não há íons), o campo elétrico será dado somente pelo vetor potencial (Figura 4). Para determinarmos a onda espalhada basta, então, determinar o potencial vetor \mathbf{A} , que é dado por:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \int_V \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}', t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.4)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo.

Vamos considerar a geometria da Figura 4, onde uma distribuição de carga está contida num volume V . Queremos calcular os campos elétrico e magnético gerados por $d\mathbf{r}'$ no ponto X .

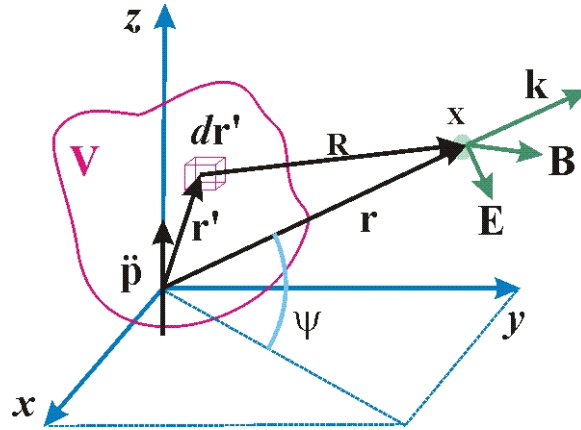


Figura 4 – Figura com o eixo de coordenadas e com uma distribuição de carga contida no volume V. Uma onda eletromagnética plana polarizada linearmente na direção z gera um dipolo oscilante a partir da distribuição de cargas. Para $r \rightarrow \infty$, o campo irradiado pelo dipolo em X é uma onda plana.

O campo em X é definido pelo potencial retardado, onde a cada momento t o campo eletromagnético é definido pela densidade de corrente $\mathbf{J}(\mathbf{r}', t) = \rho(\mathbf{r}', t)\mathbf{v}(t)$ em um tempo $t' = t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c$. Fazendo uso da aproximação dipolar, válida para $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$, podemos aproximar o potencial vetor em (2.4) por³:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \int_V \mathbf{J}(\mathbf{r}', t - r/c) d\mathbf{r}' \quad (2.5)$$

Para uma distribuição de cargas discreta, a integral é substituída por um somatório, tal que:

$$\int_V \mathbf{J}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' = \int_V \rho(\mathbf{r}', t') \mathbf{v}(t') d\mathbf{r}' = \sum_i e_i \mathbf{v}_i(t') = \frac{\partial}{\partial t'} \sum_i e_i \mathbf{r}'_i(t'), \quad (2.6)$$

onde e é a carga do elétron e $e\mathbf{r}' = \mathbf{p}$ é o momento de dipolo associado a um elétron oscilante. Assim, substituindo em (2.5), a expressão para \mathbf{A} fica:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \frac{\partial}{\partial t'} \sum_i q_i \mathbf{r}'_i(t') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \dot{\mathbf{p}}(t'). \quad (2.7)$$

O campo magnético \mathbf{B} será dado por $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ (Eq. 2.2). Usando derivadas parciais para avaliar as diferenciais em $t' = t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c$, o campo magnético gerado por um dipolo elétrico é³:

$$\begin{aligned}\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &\approx \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{1}{cr} \ddot{\mathbf{p}}(t') \times \hat{\mathbf{r}} = \\ &= \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{1}{cr} \ddot{p}(t') \sin\left(\frac{\pi}{2} - \psi\right) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{1}{cr} \ddot{p}(t') \cos(\psi)\end{aligned}\quad (2.8)$$

A variação temporal no momento de dipolo, \ddot{p} , se deve ao efeito do campo elétrico oscilante da radiação incidente. Para uma onda plana dada por $E_0 e^{-i\omega(t-r/c)}$ polarizada linearmente na direção z, a derivada segunda do momento de dipolo será:

$$\ddot{p}(t') = e\ddot{z} = e \frac{-eE_{in}}{m} = -\frac{e^2}{m} E_0 e^{-i\omega t'} = -\frac{e^2}{m} E_0 e^{-i\omega(t-r/c)}.\quad (2.9)$$

Por fim, lembrando que $\omega/c = k = 2\pi/\lambda$ e separando a parte espacial da parte temporal, tal que $E_{in}(t) = e^{-i\omega t}$, o campo elétrico espalhado por um elétron é dado por (2.3), (2.8) e (2.9):

$$E(t) = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) E_{in}(t) \cos\psi\quad (2.10)$$

O sinal negativo indica que há uma mudança de fase de π entre os campos incidente e espalhado, indicando que o índice de refração do meio é necessariamente menor que 1. O pré-fator $(e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2)$ é o comprimento de espalhamento de Thomson $r_0 = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ e o termo angular $(\cos\psi)$ é a origem da dependência da radiação espalhada com a polarização da luz incidente. Em termos da seção de choque diferencial, definida como a potência espalhada (proporcional a $|E|^2$) no ângulo sólido $\Delta\Omega$ normalizada pelo fluxo incidente, temos:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = r_0^2 P \quad \rightarrow \quad \sigma_T = \left(\frac{8\pi}{3} \right) r_0^2 = 0.665 \text{ barn} : \text{ Seção de choque total de um elétron}$$

A seção de choque total de espalhamento Thomson para um elétron independe da energia (1barn= 10^{-24} cm^2). A dependência do espalhamento com a polarização da luz incidente pode ser resumida como:

$$P = \begin{cases} 1 & \text{polarização vertical} \\ \cos^2 \psi & \text{polarização horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \psi) & \text{luz não polarizada} \end{cases} \quad (2.11)$$

Esta é a expressão para o espalhamento de um elétron livre. O espalhamento de um átomo é decorrente do espalhamento gerado por seus elétrons, de acordo com sua distribuição espacial $\rho(\mathbf{r})$ em torno do núcleo e será dado pela superposição dos campos gerados por seus elétrons. Neste caso, é necessário levar em conta a fase da onda gerada por cada elemento espalhador, que será dada pelo produto interno $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, onde \mathbf{k} é o vetor de onda. A diferença de fase entre as ondas advindas de dois centros espalhadores diferentes será então dada por $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$, onde \mathbf{q} é o vetor transferência de momento. Assim, a contribuição à onda espalhada de cada elemento de carga $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ deve ser pesada pelo fator de fase, e o espalhamento de um átomo é dado pela transformada de Fourier da distribuição de carga:

$$(d\sigma/d\Omega) = -r_0 \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = -r_0 f_0(\mathbf{q}). \quad (2.12)$$

O fator $f_0(\mathbf{q})$ é o fator forma atômico. Para o espalhamento direto, isto é, $\mathbf{q}=0$, $f_0(\mathbf{q})=Z$, sendo Z o número atômico do elemento químico. O produto $-r_0 f_0$ também é conhecido como comprimento de espalhamento atômico.

Naturalmente, um átomo não é composto por um conjunto de elétrons livres restritos a uma região do espaço. Os elétrons estão ligados aos núcleos atômicos pela força de Coulomb e esta interação deve ser levada em conta para a correta determinação da seção de choque diferencial.

2.2. Espalhamento ressonante de carga (correções de dispersão)

A dependência da resposta ótica do material com o comprimento de onda da radiação incidente pode ser determinada, em uma primeira aproximação, de maneira clássica. Vamos considerar que a interação dos elétrons com o núcleo atômico pode ser descrita pelo comportamento de um oscilador harmônico forçado pelo campo oscilante $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$. Por simplicidade, vamos considerar a luz incidente monocromática com frequência ω e polarizada linearmente na direção z , como na seção anterior, de modo

que $\mathbf{E}_{in} = \mathbf{z}E_0e^{-i\omega t}$. Assim sendo, para um oscilador com frequência natural igual a ω_0 , a equação de movimento será:

$$m\ddot{z} = -m\omega_0^2 z - eE_0e^{-i\omega t} - m\gamma\dot{z}, \quad (2.13)$$

onde γ corresponde ao amortecimento devido à perda de energia. A solução desta equação diferencial é:

$$z(t) = -\frac{eE_0}{m} \left(\frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right). \quad (2.14)$$

O campo radiado E_{rad} em uma posição \mathbf{r} do espaço depende da variação temporal da posição da carga elétrica no tempo $t' = t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c$ (Eqs. 2.8 e 2.10), tal que:

$$\begin{aligned} E_{rad}(\mathbf{r}, t) = & \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \left(\frac{1}{r} \right) \ddot{z}(t - r/c) = \\ & - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \right) \left(\frac{e^{-ikr}}{r} \right) E_0 e^{-i\omega t} \frac{-\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Em função do campo incidente \mathbf{E}_{in} , temos:

$$\frac{\mathbf{E}_{rad}(\mathbf{r}, t)}{\mathbf{E}_{in}} = r_0 \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \left(\frac{e^{-ikr}}{r} \right) \quad (2.16)$$

O termo que precede a expressão da onda esférica (e^{-ikr}/r) pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} f_s(\omega) = r_0 \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} &= -r_0 \frac{\omega^2 + (-\omega_0^2 + i\gamma\omega) - (-\omega_0^2 + i\gamma\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \\ &= -r_0 \left[1 + \frac{\omega_0^2 - i\gamma\omega}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Considerando que γ é muito menor que ω_0 , pode-se aproximar a equação (2.17) por:

$$f_s(\omega) \approx -r_0 \left[1 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \right], \quad (2.18)$$

podendo ser ainda escrito como uma parte real e uma imaginária, agora em unidades de $-r_0$:

$$f'_s(\omega) = \text{Re } f_s = \frac{\omega_0^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 - (\gamma\omega)^2} \quad (2.19)$$

$$f''_s(\omega) = \text{Im } f_s = -\frac{\omega_0^2(\gamma\omega)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 - (\gamma\omega)^2} \quad (2.20)$$

Os termos f' e f'' são as correções de dispersão para o fator de espalhamento atômico levando-se em conta apenas um oscilador. Para átomos com mais de um elétron, o fator de espalhamento é dado por:

$$f_s(\omega) = \sum_j f_j \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{0j}^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (2.21)$$

onde f_j é a força de oscilador para cada elétron, sendo que $\sum_j f_j = Z$. O fator de espalhamento total de um átomo será dado pelo fator de forma atômico $f_0(\mathbf{q})$, que independe da energia, e das correções de dispersão real $f'(\omega)$ e imaginária $f''(\omega)$:

$$f(\mathbf{q}, \omega) = f_0(\mathbf{q}) + f'(\omega) + if''(\omega), \quad (2.22)$$

onde as correções são agora dadas por equações pesadas pela força do oscilador:

$$f'_s(\omega) = \sum_j f_j \frac{\omega_{0j}^2(\omega^2 - \omega_{0j}^2)}{(\omega^2 - \omega_{0j}^2)^2 - (\gamma_j\omega)^2} \quad (2.23)$$

$$f''_s(\omega) = -\sum_j f_j \frac{\omega_{0j}^2(\gamma_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_{0j}^2)^2 - (\gamma_j\omega)^2} \quad (2.24)$$

A Figura 5 mostra o comportamento de f' e f'' dados pelas equações (2.23) e (2.24) para ω próximo de ω_0 , com γ pequeno.

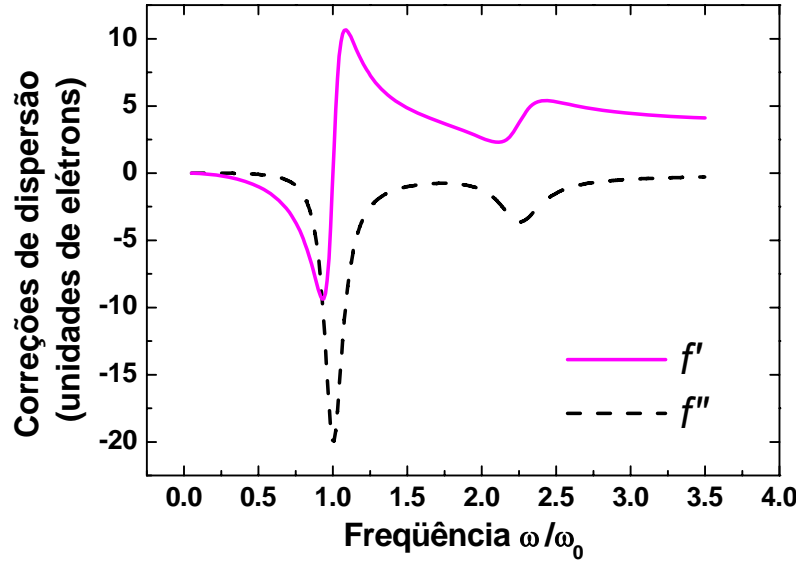


Figura 5 – Gráfico das correções de dispersão mostrando duas ressonâncias, uma em $\omega_1=\omega_0$ e $\omega_2=2.25\omega_0$ com diferentes forças de oscilador, $f_1=3$ e $f_2=0.5$ e a constante de amortecimento $\gamma=0.15$.

A dependência em energia do fator de espalhamento atômico f influencia diretamente as constantes ópticas dos materiais. Lembrando que a polarização do meio está relacionada ao campo elétrico incidente pela susceptibilidade elétrica $\chi_e = \epsilon/\epsilon_0 - 1$, onde ϵ é a constante dielétrica do meio, tal que:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E} \quad (2.25)$$

e que $\mathbf{P} = -e\mathbf{z}(t)$, onde a solução $\mathbf{z}(t)$ é a solução (2.14) encontrada para a equação de movimento do elétron (2.13), pode-se fazer a associação:

$$\mathbf{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E} = -e \left(-\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} (E_0 e^{-i\omega t}) \right) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E} \quad (2.26)$$

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \Rightarrow n^2 = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.27)$$

onde N é a densidade de moléculas no meio e n é o índice de refração do material. A constante dielétrica também pode ser dividida em uma parte real e outra imaginária, de modo que:

$$\operatorname{Re}\left(\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0}\right) = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j f_j \frac{\omega_{0j}^2 - \omega^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_j \omega)^2} \quad (2.28)$$

$$\operatorname{Im}\left(\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0}\right) = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j f_j \frac{\gamma_j \omega}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_j \omega)^2} \quad (2.29)$$

Para frequências baixas o bastante, temos que $\omega_0^2 - \omega^2 > 0$ e a constante dielétrica é maior do que 1, aumentando com a frequência da luz ω . Este tipo de dispersão é dita dispersão normal. No entanto, quando $\operatorname{Re}(\epsilon(\omega))$ diminui com a frequência ω , o que ocorre para frequências próximas às frequências naturais ω_0 do átomo, temos a dispersão anômala ou dispersão ressonante. Neste caso, a parte real de ϵ é praticamente nula e a parte imaginária é apreciável. Consequentemente, o índice de refração da luz no meio será complexo, indicando que a radiação é fortemente absorvida.

As partes real e imaginária da constante dielétrica estão relacionadas através da relação de causalidade entre o campo elétrico e a polarizabilidade. Através das relações de Kramers-Kronig é possível determinar, utilizando um método auto-consistente, a constante dielétrica de um material¹³:

$$\operatorname{Re}(\epsilon(\omega)/\epsilon_0) = 1 + \frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\operatorname{Im}(\epsilon(\omega')/\epsilon_0)}{\omega' - \omega} \quad (2.30)$$

$$\operatorname{Im}(\epsilon(\omega)/\epsilon_0) = -\frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\operatorname{Re}(\epsilon(\omega')/\epsilon_0) - 1}{\omega' - \omega} \quad (2.31)$$

onde \wp é o valor principal da integral de Cauchy¹³. A partir de medidas de f'' é possível determinar f' utilizando as relações de Kramers-Kronig. Este é o procedimento usualmente realizado em experimentos, pois f'' é obtido rotineiramente medindo a absorção (transmissão) ou fluorescência de uma amostra, a partir dele se obtém f' .

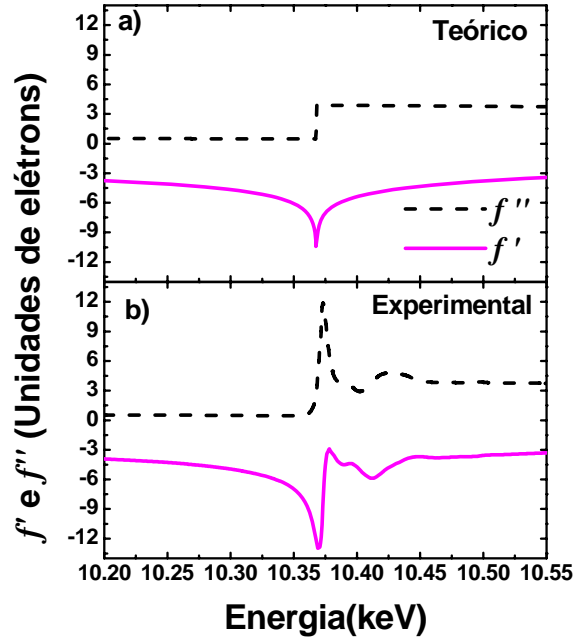


Figura 6 – a) Valores teóricos e b) experimentais para as correções de dispersão da borda K do gálio ($E=10.365\text{keV}$).

A variação do fator de espalhamento atômico em função da energia do fóton (Eq. 2.22) será utilizada extensivamente para a caracterização química de nanoestruturas de InP/GaAs no capítulo 3 desta tese.

Apesar do índice de refração ser menor que 1 na região de dispersão ressonante, não há violação da teoria da relatividade, pois apenas a velocidade de fase é maior do que c . A velocidade de grupo da onda permanece menor/igual a c em toda a faixa de energia.

A relação entre as correções de dispersão e a constante dielétrica são feitas através do índice de refração do material,

$$\epsilon(\omega)/\epsilon_0 = n^2(\omega) = 1 - 2\delta - i2\beta, \quad (2.32)$$

onde δ é conhecido como decremento do índice de refração e é da ordem de 10^{-5} para sólidos e 10^{-8} no ar. Já β está relacionado ao coeficiente de absorção linear μ . Tanto δ quanto β estão associados às correções de dispersão f' e f'' ¹⁴:

$$\delta = r_0 \left(\lambda^2 / 2\pi \right) N \left(f_0(\mathbf{q} = 0) + f'(\omega) \right) \quad (2.33)$$

$$\beta = \mu\lambda / 4\pi = r_0 \left(\lambda^2 / 2\pi \right) N f''(\omega) \quad (2.34)$$

A partir dessas relações é possível determinar as constantes ópticas do material e relacioná-las às correções de dispersão.

2.3. Espalhamento ressonante magnético

Ao contrário das correções de dispersão f' e f'' descritas na seção anterior, a interação do fóton com o momento magnético de spin do elétron não pode ser explicado por analogias clássicas. Sua origem é puramente quântica e sua dedução, trabalhosa e longa, envolvendo teoria de perturbação de segunda ordem dependente do tempo e também o formalismo da segunda quantização da mecânica quântica, que descreve o campo eletromagnético por operadores aniquilação a e criação a^\dagger . Apesar dos primeiros trabalhos em espalhamento magnético, tanto experimentais quanto teóricos, terem sido feitos de forma não-ressonante¹⁵, este caso não será considerado aqui. Apenas o espalhamento magnético ressonante será apresentado, segundo Blume¹⁶ e Altarelli¹⁷.

No formalismo da segunda quantização, o Hamiltoniano do campo eletromagnético é escrito como:

$$H_{rad} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(a^\dagger(\mathbf{k}, \lambda) a(\mathbf{k}, \lambda) + \frac{1}{2} \right), \quad (2.35)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda, $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ e λ representa diferentes estados de polarização da luz. O Hamiltoniano para o elétron na presença do campo eletromagnético será, por sua vez:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\mathbf{p}_i - e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) - (e\hbar/mc) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B} - \left(e\hbar/2m^2 c^2 \right) \mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{E} \times (\mathbf{p}_i - e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))) \right] \quad (2.36)$$

onde $(\mathbf{p}_i - e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))$ é o momento canônico de um elétron na presença de um campo eletromagnético externo. O primeiro termo é a energia cinética, o segundo o potencial Coulombiano, o terceiro termo é a interação do spin do elétron com o campo magnético da radiação e, por fim, o quarto termo é a interação spin-órbita. Rearranjando os termos de H_{el} , é possível separar a interação do elétron com a radiação H_{Int} dos termos que não envolvem fótons, H'_{el} .

$$H'_{el} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\mathbf{p}_i - e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + (e\hbar/2m^2c^2) \mathbf{s}_i \cdot (\nabla V(\mathbf{r}_i) \times \mathbf{p}_i) \right] \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} H_{Int} &= \sum_{i=1}^N \left[(e^2/2mc^2) \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i) \right. \\ &\quad - (e/mc) \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i \\ &\quad - (e\hbar/mc) \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)) \\ &\quad \left. + (e\hbar/2m^2c^3) \mathbf{s}_i \cdot [(\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)/\partial t) \times (\mathbf{p}_i - e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))] \right] \\ &= H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \end{aligned} \quad (2.38)$$

A determinação da seção de choque de espalhamento será feita analisando as transições entre os auto-estados de H'_{el} e H_{rad} induzidas pela perturbação H_{Int} . Para tanto, o vetor potencial \mathbf{A} será expandido em função dos operadores criação a^\dagger e aniquilação a :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega \omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \left(\mathbf{e}_\lambda(\mathbf{k}) a(\mathbf{k}, \lambda) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \mathbf{e}_\lambda^*(\mathbf{k}) a^\dagger(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right), \quad (2.39)$$

onde \mathbf{e}_λ é o vetor de polarização associado ao modo λ e Ω é um volume de quantização que não aparecerá em nenhuma quantidade física observável. Consideraremos apenas espalhamento elástico, onde o vetor de onda da radiação incidente \mathbf{k} e o vetor de onda da radiação espalhada \mathbf{k}' têm o mesmo módulo, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Nesses casos, por conservação de energia, o estado inicial e final dos elétrons é o mesmo. Considerando o sistema elétrons-radiação, os estados final e inicial do sistema podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |0; (\mathbf{e}_\lambda, \mathbf{k})\rangle; \\ |f\rangle &= |0; (\mathbf{e}'_\lambda, \mathbf{k}')\rangle, \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde $|0\rangle$ representa o estado fundamental do elétron. O processo de espalhamento consiste, então, na aniquilação de um fóton $(\mathbf{e}'_{\lambda}, \mathbf{k})$ e na criação de outro fóton $(\mathbf{e}'_{\lambda'}, \mathbf{k}')$. Como o vetor potencial é linear em ambos os operadores, fenômenos de espalhamento envolvem a atuação de \mathbf{A} duas vezes. Na expressão para H_{Int} , os termos H_1 e H_4 são quadráticos em \mathbf{A} , enquanto H_2 e H_3 são lineares. Assim, os termos de mais baixa ordem a contribuir no processo de espalhamento serão dados por teoria de primeira ordem em H_1 e H_4 e em segunda ordem para H_2 e H_3 . Pela regra de ouro de Fermi¹⁸ para teoria de perturbação dependente do tempo, a probabilidade de transição w será dada pela expressão:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H_1 + H_4 | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | H_2 + H_3 | n \rangle \langle n | H_2 + H_3 | i \rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}) \quad (2.41)$$

onde $|n\rangle$ são auto-estados do Hamiltoniano não perturbado $H'_{el} + H_{rad}$ e $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$. Avaliando $\mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i)$ em H_1 , podemos determinar o primeiro termo da taxa de transição,

$$\begin{aligned} \langle f | H_1 | i \rangle &= \frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}} \frac{e^2}{mc^2} \sum_j \langle 0; (\mathbf{e}'_{\lambda'}, \mathbf{k}') | (\mathbf{e}'_{\lambda'} \cdot \mathbf{e}_{\lambda}) a^{\dagger}(\mathbf{k}', \lambda') a(\mathbf{k}, \lambda) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} | 0; (\mathbf{e}_{\lambda}, \mathbf{k}) \rangle \\ &= \frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}} \frac{e^2}{mc^2} (\mathbf{e}'_{\lambda'} \cdot \mathbf{e}_{\lambda}) \langle 0 | \sum_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Este elemento de matriz é a amplitude de espalhamento elástico (espalhamento Thomson), deduzido na seção 2.1, que depende apenas da distribuição de elétrons (fator de estrutura atômico) e do produto escalar da polarização da luz espalhada $\mathbf{e}'_{\lambda'}$ e da luz incidente \mathbf{e}_{λ} .

O segundo termo a ser avaliado está relacionado a H_4 . O procedimento é o mesmo que o utilizado para H_1 , sendo que é necessário avaliar antes a derivada temporal do vetor potencial, $\partial\mathbf{A}/\partial t$, que pode ser feito sem maiores dificuldades, dada a expressão para \mathbf{A} na Eq. (2.39). Temos:

$$\langle f | H_4 | i \rangle = \frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}} \frac{e^2}{mc^2} (\mathbf{e}'_{\lambda'} \times \mathbf{e}_{\lambda}) \left(-i \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{mc^2} \right) \langle 0 | \sum_j \mathbf{s}_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} | 0 \rangle \quad (2.43)$$

Este termo depende do spin dos elétrons, na verdade, depende da transformada de Fourier dos momentos de spin presentes no átomo. Vale notar que este termo é menor que o espalhamento de carga por um fator $\hbar\omega_{\mathbf{k}}/mc^2$. Lembrando que $mc^2=511$ keV e considerando fótons com energia de 1 keV, temos que $\hbar\omega_{\mathbf{k}}/mc^2 \approx 0.002$. Com isso, concluímos que o espalhamento magnético não ressonante é muito menos intenso do que o espalhamento de carga, como comprovado experimentalmente.

As expressões para os termos dependentes de H_2 e H_3 podem ser de dois tipos. No primeiro caso, não ressonante, o operador criação contido em \mathbf{A} atua no estado inicial, a energia do estado intermediário $|n\rangle$ será $E_n = E(\Psi_n) + 2\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ e o denominador em (2.38) será $E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} = E_0 - (E(\Psi_n) + 2\hbar\omega_{\mathbf{k}}) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} = E_0 - E(\Psi_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}} < 0$. Já no caso ressonante, o operador aniquilação atua no estado inicial e a energia do estado $|n\rangle$ será $E_n = E(\Psi_n)$. Neste caso, a amplitude do espalhamento magnético é aumentada muitas vezes quando $E(\Psi_n) - E_0 \approx \hbar\omega_{\mathbf{k}}$. Esta é a situação que abordaremos a seguir.

$$\langle n | H_2 + H_3 | i \rangle = \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \frac{e}{mc} \langle n | \sum_j [\mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar(\mathbf{k} \times \mathbf{e}_\lambda) \cdot \mathbf{s}_j] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | 0 \rangle \quad (2.44)$$

Para casos em que o espalhamento se deve principalmente à elétrons das camadas mais internas, a aproximação dipolar é válida e a contribuição quadrupolar pode ser desconsiderada. Neste limite, temos a expansão em multipólos, dada por $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sim 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2/2 + \dots$. Na presente dedução, vamos considerar apenas as transições de dipolo elétrico, onde a exponencial é substituída por 1. Avaliando a expansão em multipólos e a equação (2.44), é possível argumentar que os termos relativos ao Hamiltoniano H_2 dominam sobre os termos de H_3 , pois este não contem \mathbf{p} ou \mathbf{r} . Assim, aplicando teoria de perturbação dependente do tempo em segunda ordem (Eq. 2.41) para H_2 :

$$\begin{aligned}
w &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle f | H_2 | n \rangle \langle n | H_2 | i \rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2}\Gamma_n} \right|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}) = \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega\omega_{\mathbf{k}}} \left(\frac{e}{mc} \right)^{1/2} \sum_n \frac{\langle 0 | \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | 0 \rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2}\Gamma_n} \right|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'})
\end{aligned} \tag{2.45}$$

onde Γ_n é o tempo de vida médio do estado intermediário $|n\rangle$, da ordem de alguns elétron-volts. Usando a aproximação dipolar para avaliar os elementos de matriz em (2.42), temos $\langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | 0 \rangle \simeq \langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{p}_j (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots) | 0 \rangle$ e considerando apenas transições dipolares, esta expressão se simplifica ainda mais para $\langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | 0 \rangle \simeq \langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{p}_j | 0 \rangle$. Lembrando que o Hamiltoniano H_{el}^0 para um elétron na ausência de campo eletromagnético e também desconsiderando a interação spin-órbita, o momento \mathbf{p} está relacionado a posição \mathbf{r} pelo comutador $[\mathbf{r}, H_{el}^0] = i2\pi\hbar\mathbf{p}$, temos:

$$\begin{aligned}
\langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{p}_j | 0 \rangle &= m \langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j | 0 \rangle = \frac{-im}{2\pi\hbar} \langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot [\mathbf{r}_j, H_{el}^0] | 0 \rangle = \\
&= \frac{im}{2\pi\hbar} (E_n - E_0) \langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_j | 0 \rangle
\end{aligned} \tag{2.46}$$

O denominador ressonante na equação (2.45) pode ser reescrito como:

$$\frac{1}{E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2}\Gamma_n} = \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} + \frac{E_n - E_0 - \frac{i}{2}\Gamma_n}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} (E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2}\Gamma_n)} \tag{2.47}$$

O primeiro termo é não ressonante e não será considerado. Usando o segundo termo da equação (2.47) e desconsiderando Γ_n , que é muito pequeno comparado a E_0 ou E_n , e usando também o resultado de (2.43), podemos avaliar w associado a H_2 :

$$\frac{m^2}{\hbar^2} \sum_n \frac{(E_n - E_0)^3}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \frac{\langle 0 | \mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{R} | n \rangle \langle n | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{R} | 0 \rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2}\Gamma_n} , \tag{2.48}$$

onde \mathbf{R} foi definido como $\mathbf{R} = \sum_j \mathbf{r}_j$. Expressando \mathbf{R} em função de suas componentes esféricas, onde $R_0 = iR_z$ e $R_{\pm 1} = (\mp i/\sqrt{2})(R_x \pm R_y)$, podemos ver que o produto escalar entre \mathbf{R} e o vetor de polarização da luz \mathbf{e}_λ será dado pela relação:

$$\mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{R} = \sum_{m=-1}^1 (-1)^{m-1} e_m R_{-m}. \quad (2.49)$$

Daí o podemos avaliar os elementos de matriz em (2.48),

$$\langle 0 | \mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{R} | n \rangle \langle n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{R} | 0 \rangle = \sum_{m,m'} (-1)^{m+m'} e_{\lambda'm}^* e_{\lambda m} \langle 0 | R_{-m} | n \rangle \langle n | R_{-m'} | 0 \rangle. \quad (2.50)$$

Considerando apenas estados esfericamente simétricos, os estados $|0\rangle$ e $|n\rangle$ serão auto-estados do operador momento angular e também auto-estados de sua componente z. Com isso, as únicas transições permitidas serão aquelas tais que:

$$\begin{aligned} \langle 0 | R_{-m} | n \rangle \neq 0 &\Rightarrow -m_0 - m + m_n = 0 \quad \text{e} \quad \langle n | R_{-m'} | 0 \rangle \neq 0 \Rightarrow -m_n - m' + m_0 = 0 \\ &\Rightarrow m = -m' \end{aligned}$$

Avaliando os termos de (2.50) obedecendo a relação $m = -m'$, as seguintes relações podem ser estabelecidas:

$$\langle 0 | R_0 | n \rangle \langle n | R_0 | 0 \rangle = -|\langle n | R_0 | 0 \rangle|^2 \quad (2.51a)$$

$$\langle 0 | R_1 | n \rangle \langle n | R_{-1} | 0 \rangle = |\langle n | R_{-1} | 0 \rangle|^2 \quad (2.51b)$$

$$\langle 0 | R_{-1} | n \rangle \langle n | R_1 | 0 \rangle = |\langle n | R_1 | 0 \rangle|^2 \quad (2.51c)$$

Por fim, é necessário ressaltar que a componente esférica 0 da polarização não necessariamente é o complexo conjugado da componente 0, isto é, se $e_{\lambda 0} = ie_{\lambda z}$, então $e_{\lambda 0}^* = ie_{\lambda z}^*$. A equação (2.50) pode ser avaliada como sendo:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{R} | n \rangle \langle n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{R} | 0 \rangle = \\ -e_{\lambda'0}^* e_{\lambda 0} |\langle n | R_0 | 0 \rangle|^2 + e_{\lambda'1}^* e_{\lambda -1} |\langle n | R_1 | 0 \rangle|^2 + e_{\lambda'-1}^* e_{\lambda 1} |\langle n | R_{-1} | 0 \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.52)$$

O último passo é reescrever estas expressões novamente em coordenadas cartesianas.

$$\begin{aligned}
& -e_{\lambda'z}^* e_{\lambda z} \left(|\langle n | R_0 | 0 \rangle|^2 - \frac{1}{2} |\langle n | R_1 | 0 \rangle|^2 - |\langle n | R_{-1} | 0 \rangle|^2 \right) \\
& + \frac{1}{2} \mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{e}_{\lambda} \left(|\langle n | R_1 | 0 \rangle|^2 + |\langle n | R_{-1} | 0 \rangle|^2 \right) \\
& - \frac{i}{2} (\mathbf{e}_{\lambda'}^* \times \mathbf{e}_{\lambda})_z \left(|\langle n | R_1 | 0 \rangle|^2 - |\langle n | R_{-1} | 0 \rangle|^2 \right)
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Lembrando que z é o eixo de quantização utilizado até agora. Para uma expressão mais geral de (2.52) vamos considerar um momento magnético \mathbf{M} devido ao spin do átomo e sua interação com os termos de polarização. Relembrando a equação (2.45), vamos definir os fatores $F_{l,m}^e$ como sendo

$$F_{l,m}^e = m_{el} \sum_n \frac{E_n - E_0}{\hbar^3 \omega_{\mathbf{k}}} \frac{|\langle n | R_m | 0 \rangle|^2}{E_0 - E_n + \hbar \omega_{\mathbf{k}} + \frac{i}{2} \Gamma_n}, \tag{2.54}$$

onde os índices l representam uma transição dipolar ($l = 1$) elétrica (e). Relembrando que esse termo completa a expressão para a taxa de transição na equação (2.45) e substituindo os $F_{l,m}^e$ em 2.52, podemos determinar o fator de espalhamento magnético ressonante:

$$\begin{aligned}
f_{res} = & -r_0 \left[\frac{1}{2} \mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{e}_{\lambda} (F_{1,1}^e + F_{1,-1}^e) \right. \\
& - \frac{i}{2} (\mathbf{e}_{\lambda'}^* \times \mathbf{e}_{\lambda}) \cdot \mathbf{M} (F_{1,1}^e - F_{1,-1}^e) \\
& \left. + (\mathbf{e}_{\lambda'}^* \cdot \mathbf{M})(\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{M}) \left(F_{1,0}^e - \frac{1}{2} F_{1,1}^e - \frac{1}{2} F_{1,-1}^e \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.55}$$

A seção de choque diferencial será proporcional a $|f_{res}|^2$. No caso ressonante, o espalhamento magnético pode ter intensidade comparável ao espalhamento de carga, sendo que alguns cálculos para terras-raras¹⁹ indicam que a amplitude do espalhamento magnético pode ser da ordem de $\sim 100r_0$.

A grande vantagem de utilizar raios X para estudar sistemas magnéticos é sua especificidade química, pois sintonizando a energia do fóton na borda de absorção de um elemento químico específico seu comportamento magnético é sondado sem influência do sinal de outras espécies magnéticas presentes. Este resultado será extensivamente utilizado no capítulo 5 desta tese no estudo de filmes de MnAs/GaAs e também Fe/MnAs/GaAs.

Diferentes polarizações são sensíveis a diferentes direções de magnetização, como pode ser inferido de (2.55). Seguindo Sacchi *et al.*²⁰, algumas considerações podem ser feitas sobre o fator de espalhamento ressonante magnético. O primeiro termo da Eq 2.55, é independente da magnetização e é responsável pela resposta ressonante do espalhamento de carga. O segundo termo depende do produto vetorial $(\mathbf{e}_{\lambda}^* \times \mathbf{e}_{\lambda}) \cdot \mathbf{M}$, sendo linear em \mathbf{M} . Usando como base de polarização as componentes σ e π , definidas no capítulo 1, os canais de espalhamento para transições dipolares associados a $(\mathbf{e}_{\lambda}^* \times \mathbf{e}_{\lambda}) \cdot \mathbf{M}$ são $\sigma_{in} \rightarrow \pi_{esp}$ ou $\pi_{in} \rightarrow \sigma_{esp}$ e $\pi_{in} \rightarrow \pi_{esp}$. Para metais ferromagnéticos, ao utilizar polarização incidente circular, o experimento será sensível ao momento magnético no plano da amostra e paralelo ao plano de espalhamento (Figura 7a). Já para a radiação incidente com polarização π , momentos magnéticos perpendiculares ao plano são sondados (Figura 7b).

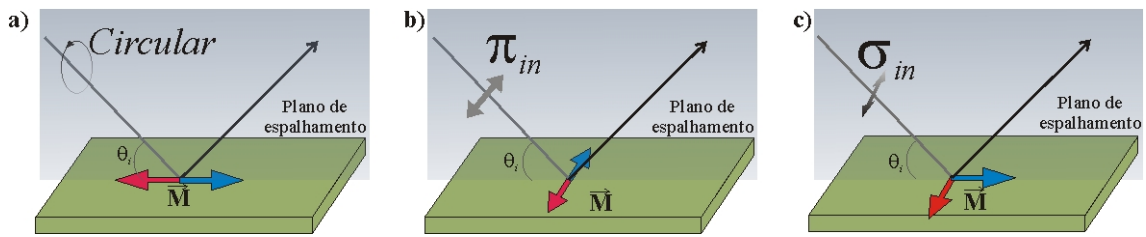


Figura 7 – a) Luz incidente com polarização circular é sensível a momentos magnéticos contidos no plano de espalhamento. b) Luz incidente com polarização π é sensível à magnetização perpendicular ao plano de espalhamento. c) Luz incidente com polarização σ é sensível a momentos magnéticos tanto perpendicular quanto paralela ao plano de espalhamento.

O último termo da Eq. (2.55), $(\mathbf{e}_{\lambda}^* \cdot \mathbf{M})(\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{M})$, depende quadraticamente da magnetização. Para este termo, os canais de espalhamento possíveis são $\sigma_{in} \rightarrow \pi_{esp}$ ou σ_{out} e $\pi_{in} \rightarrow \sigma_{esp}$ ou π_{esp} . Caso seja utilizada polarização incidente σ , a resposta magneto-óptica será proveniente da magnetização paralela ou perpendicular ao plano de espalhamento (Figura 7c).

Para metais de transição, em geral, há sinal magneto-óptico apenas para polarização circular ou elíptica, enquanto que dicróismo linear é observado para ordenamento antiferromagnético²¹. Por esse motivo, ao realizarmos medidas de espalhamento ressonante magnético nos filmes de MnAs e Fe/MnAs utilizamos polarização circular e polarização elíptica (Figura 7a).

2.4. Geometrias de espalhamento utilizadas

Dependendo da informação que se queira obter sobre o material, diferentes geometrias são mais interessantes que outras. A geometria de difração coplanar de raios X sonda distâncias entre os planos atômicos paralelos à superfície do monocristal. Difração de raios X em geometria de incidência rasante (não-coplanar) é sensível a distâncias interplanares perpendiculares à superfície. Medidas de refletividade não-especular fornecem informação sobre correlações laterais presentes na superfície da amostra.

2.4.1. Difração de incidência rasante

Em um experimento de difração convencional, a amostra é colocada a um ângulo ω do feixe incidente e o feixe difratado é detectado pelo detector em um ângulo 2θ . Neste arranjo, representado esquematicamente na Figura 8, obtém-se informação sobre os planos atômicos paralelos à superfície da amostra. O vetor transferência de momento \mathbf{q} está contido no plano definido pelo vetor da onda incidente \mathbf{k} e pelo vetor da onda espalhada \mathbf{k}' , tal que $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ e $|\mathbf{q}| = (2\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$. Quando a diferença de caminho percorrida pelos feixes 1 e 2 refletidos pelos planos atômicos a e b, respectivamente, separados por uma distância d , é um múltiplo do comprimento de onda λ , temos interferência construtiva no detector, segundo a lei de Bragg, $|\mathbf{q}| = (2\pi/d)$, daí $\lambda = 2d \sin(2\theta/2)$, onde d é a distância interplanar naquela direção. Esta geometria é dita coplanar pois os vetores \mathbf{k} , \mathbf{k}' e \mathbf{q} estão contidos num mesmo plano perpendicular à superfície da amostra e penetra muito na amostra, dando informação sobre a configuração volumétrica dos planos atômicos.

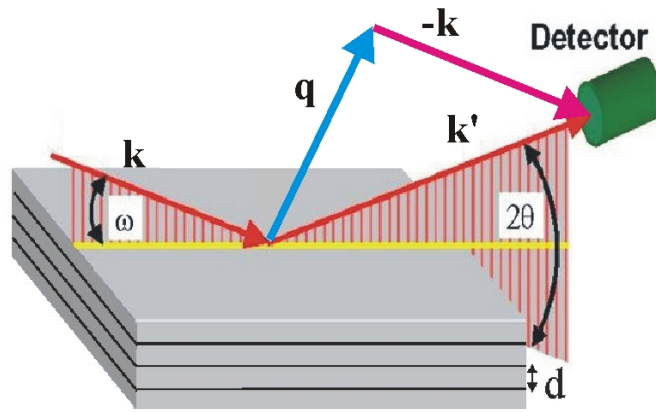


Figura 8 – Geometria de difração convencional, onde os vetores k , k' e q estão contidos no mesmo plano.

Caso o objeto de estudo seja estruturas muito pequenas na superfície de outro material, com volume muito menor que o substrato, é interessante minimizar o sinal do substrato em relação ao espalhamento das estruturas. Como o índice de refração dos materiais é menor que 1 na faixa dos raios X, $n = 1 - \delta + i\beta$, pode-se fazer uso da reflexão externa total, pois ao passar do vácuo para o meio o feixe de luz se afasta da normal à superfície. Para maximizar o sinal das nano-estruturas na superfície de um substrato é necessário utilizar geometria de incidência rasante. Neste caso, o ângulo entre o feixe incidente e os planos atômicos não coincidem mais com o ângulo de incidência na superfície da amostra. Esta geometria sonda planos atômicos perpendiculares ao plano da amostra, como mostra a Figura 9a. Nesta geometria, a amostra é girada em torno do eixo normal à superfície.

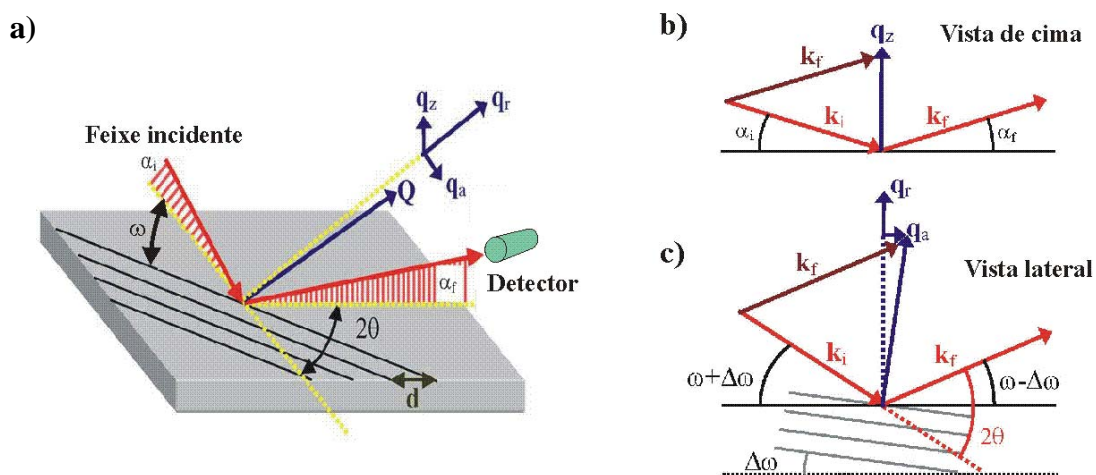


Figura 9 – a) Esquema da difração em incidência rasante com o vetor transferência de momento q e suas componentes angular q_a e radial q_r , b) Projeção de cima da geometria e c) projeção lateral²².

Nesta representação, o vetor transferência de momento \mathbf{q} pode ser decomposto nas seguintes componentes:

$$q_r = 4\pi/\lambda \sin(2\theta/2) \quad (2.56)$$

$$q_a = 4\pi/\lambda \sin(2\theta/2) \sin(2\theta/2 - \omega) \quad (2.57)$$

$$q_z = 4\pi/\lambda (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f) \quad (2.58)$$

A componente radial (q_r) sonda variações das distâncias interplanares como na lei de Bragg para difração coplanar, a componente angular (q_a) sonda o tamanho e a forma do centro espalhador para um valor fixo de parâmetro de rede e q_z é o vetor transferência de momento vertical, que é praticamente zero considerando-se que tanto α_i quanto α_f são menores que 1° . A difração em incidência rasante será utilizada no estudo de ilhas de InP crescidas sobre GaAs no capítulo 3.

2.4.2. Refletividade não-especular

Na maioria dos cristais, as distâncias interplanares são da ordem de alguns Ångstrons, em GaAs, por exemplo, o parâmetro de rede é 5.65 \AA . Só é possível sondar separações desta ordem de grandeza utilizando uma radiação de comprimento de onda compatível. Para a faixa de raios X duros, isto é, fótons com energia acima de 5 keV , o comprimento de onda é menor que 2.5 \AA , sendo uma ótima ferramenta para estudar parâmetros de rede, além de penetrar $\sim 1 \mu\text{m}$ na amostra, quando incide em ângulos maiores que 5° , dependendo do ângulo crítico para cada material. Para energias mais baixas, na faixa de raios X moles, não é possível sondar parâmetros de rede, mas o comprimento de onda que a radiação possui abaixo de 1 keV ($\lambda \approx 13 \text{ \AA}$) mostrou-se muito útil no estudo de multicamadas, cujas espessuras são geralmente compatíveis com comprimentos de onda maiores. A Figura 10 mostra a geometria de espalhamento por refletividade de uma superfície qualquer.

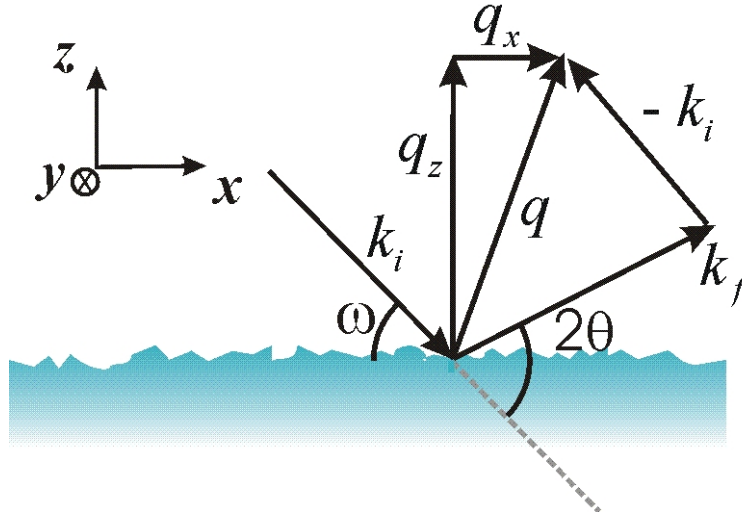


Figura 10 – Geometria de refletividade não-especular com o vetor transferência de momento \mathbf{q} e suas componentes q_x e q_z .

O vetor transferência de momento \mathbf{q} nesta geometria pode ser decomposto em:

$$q_x = (2\pi/\lambda)(\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega)) \quad (2.59)$$

$$q_z = (2\pi/\lambda)(\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega)) \quad (2.60)$$

Variar q_x equivale a manter 2θ fixo e variar ω , sondando assim a rugosidade e possíveis correlações laterais presentes nas superfícies ou interfaces das camadas. Já varreduras em q_z fornecem informação sobre a amostra na direção z normal à superfície, ou seja, sobre a periodicidade/espessura das camadas, no caso de uma amostra de multicamada. Varreduras em q_z com $\omega = 2\theta/2$ correspondem a medidas de refletividade especular.

A amplitude refletida por uma superfície é dada pela soma das amplitudes espalhadas por cada elemento de volume $d\mathbf{r}$ pesadas pelo fator de fase $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$.

$$r_V = -r_0 \int_V (\rho d\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.61)$$

onde r_0 é o comprimento de espalhamento de Thomson, ρ a densidade eletrônica do material, logo, $\rho d\mathbf{r}$ é a quantidade de elétrons em um elemento de volume $d\mathbf{r}$. Utilizamos agora o teorema de Gauss, que diz que $\int_V (\nabla \cdot \mathbf{C}) d\mathbf{r} = \int_S \mathbf{C} \cdot d\mathbf{S}$, para transformar a integral de volume em uma integral de superfície. Considerando que

$\mathbf{C} = \hat{\mathbf{z}}/iq_z \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, então $\nabla \cdot \mathbf{C} = 1/iq_z \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) * iq_z = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$. Assim, a amplitude refletida fica:

$$r_V = -r_0 \int_V (\rho d\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = -r_0 \rho (1/iq_z) \int_S \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{z}} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.62)$$

O produto $\hat{\mathbf{z}} \cdot d\mathbf{S}$ nada mais é senão o diferencial de área no plano $dxdy$. O passo seguinte é escrever a função \mathbf{r} de maneira que ela represente a superfície refletora. Vamos assumir que a função $h(x,y)$ descreva a variação de altura da superfície a cada ponto (x,y) . Temos, então, para a amplitude refletida pela superfície r_S :

$$r_S = -r_0 \rho (1/iq_z) \int_S \exp(iq_z h(x,y) + iq_x x + iq_y y) dxdy \quad (2.63)$$

A intensidade espalhada será proporcional ao quadrado da amplitude refletida:

$$I \propto |r_S|^2 = (r_0 \rho / q_z)^2 \int e^{i[q_z(h(x,y)-h(x',y')) + q_x(x-x') + q_y(y-y')]} dxdx' dydy' \quad (2.64)$$

Se a variação de altura ao longo da superfície depender apenas das distâncias entre dois pontos (x,y) e (x',y') a integral se simplifica:

$$I \propto (r_0 \rho / q_z)^2 \int \langle e^{i[q_z(h(0,0)-h(x,y))]} \rangle e^{i(q_x x + q_y y)} dxdy \quad (2.65)$$

A parte da integral que depende da variação relativa da altura entre dois pontos é associada a função correlação que descreve a superfície. Esta equação será utilizada no capítulo 5.

As ressonâncias para o espalhamento magnético em metais de transição 3d se encontram nesta faixa de energia, de 500 eV a 1000 eV. Numa borda L de um metal de transição, o sinal magnético aumenta muito em comparação a energias fora da borda devido ao espalhamento ressonante já descrito nesse capítulo. Associando a resposta magneto-ótica ressonante à informação estrutural obtida a partir de medidas de refletividade não-especular, muitos avanços têm sido feitos no estudo de materiais magnéticos. Em particular, no capítulo 5 desta tese, o espalhamento ressonante magnético é aplicado no estudo de filmes magnéticos de MnAs/GaAs e Fe/MnAs/GaAs.

Capítulo 3

Espalhamento ressonante em ilhas auto-formadas de InP/GaAs

3. Introdução

Muitas aplicações de semicondutores dependem da capacidade de crescer um material sobre outro com perfil químico, estrutura e epitaxia desejadas. Para os casos onde há uma correlação entre a posição dos átomos depositados e os átomos do substrato onde se deposita o filme, então este crescimento é dito epitaxial. Muitas vezes o parâmetro de rede do material depositado é diferente do parâmetro de rede do substrato. Quando um filme é depositado epitaxialmente sobre um substrato de material diferente, então o crescimento é dito heteroepitaxial. Caso o filme cresça sobre uma fôrma de parâmetro de rede diferente do seu, é natural que surja uma deformação na rede, que gera um acúmulo de energia elástica. Há diversas formas para o sistema relaxar a energia elástica acumulada, dentre elas está a formação de estruturas tridimensionais (ilhas auto-formadas).

Durante algum tempo estas ilhas foram consideradas danosas para o crescimento de filmes. No entanto, a partir de 1990 estas estruturas tridimensionais passaram a receber atenção especial, pois representavam um sistema de confinamento quântico

auto-formado que confinaria portadores de carga em três dimensões^{23,24}. Os então chamados pontos quânticos, ou ilhas auto-formadas, passaram a ser estudados por diversas técnicas e as condições de crescimento que geravam sistemas com estreita distribuição de tamanho (altura e diâmetro) foram aprimoradas. Ainda hoje, pontos quânticos e suas estruturas de bandas são muito estudados, visando aplicações ópticas, como lasers e sensores, e também com objetivos de esclarecer melhor os processos que ocorrem durante o crescimento, como difusão, formação de defeitos, distribuição de energia elástica, dentre outros.

Neste capítulo, apresentaremos um estudo de difusão em ilhas de InP auto-formadas crescidas por Epitaxia de Feixe Químico (CBE – *Chemical Beam Epitaxy*) sobre GaAs(001) em diferentes temperaturas.

3.1. Crescimento heteroepitaxial de filmes finos e nanoestruturas

O crescimento epitaxial ocorre em etapas bem definidas. Inicialmente, o substrato é aquecido em altas temperaturas (650°C para GaAs) para que toda a camada de óxido seja eliminada. Na seqüência, é crescida uma camada buffer do mesmo material que o substrato para garantir a boa qualidade do cristal sobre o qual será depositado o filme. Uma vez pronta a camada buffer, a temperatura do substrato é escolhida de acordo com o material a ser crescido e a deposição se inicia.

Os primeiros átomos a se ligarem à superfície (chamados adátomos) formam uma fina camada superficial (CS), com apenas algumas monocamadas atômicas de espessura, que é molha toda a superfície do substrato. Como o parâmetro de rede do filme é diferente do substrato, haverá uma deformação e acúmulo de energia elástica na CS, que tem o parâmetro de rede do substrato. À medida que novos átomos se depositam sobre a CS já formada, a energia elástica do filme bidimensional fica grande demais e o sistema então relaxa formando estruturas tridimensionais²³, ilhas de material sobre o substrato. Este tipo de crescimento é conhecido com Stranski-Krastanow²⁵.

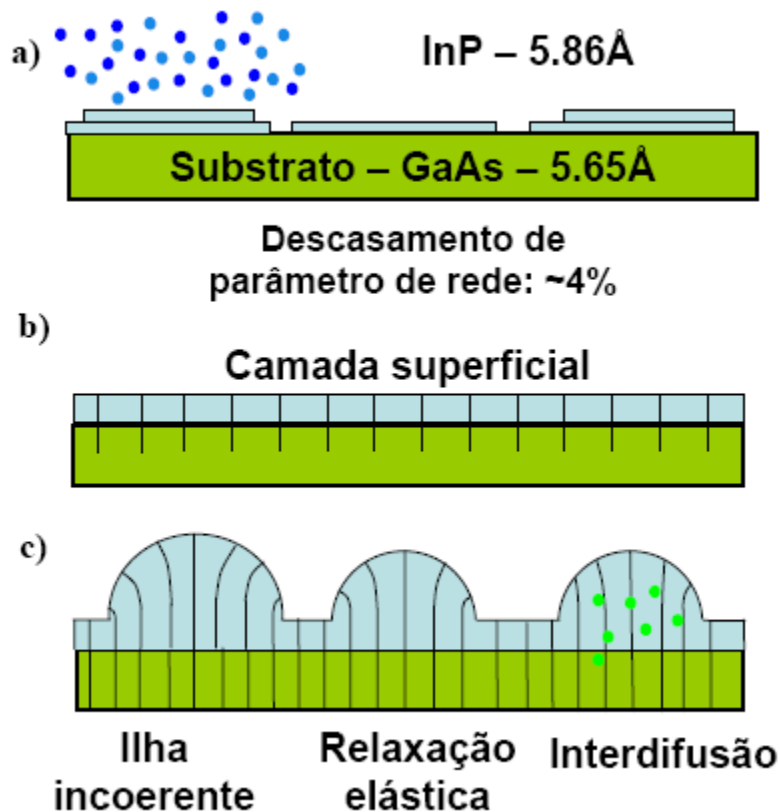


Figura 11 – Esquema que representa o crescimento heteroepitaxial de InP sobre GaAs(001). a) Os primeiros átomos de fósforo e índio iniciam a formação da CS. b) Nesta etapa, o filme tem o mesmo parâmetro de rede do substrato e a energia elástica é alta. c) O sistema diminui a energia elástica formando estruturas tridimensionais (ilhas).

Diversos fatores influenciam na formação das ilhas sobre a CS, dentre eles um importante parâmetro do crescimento é a temperatura do substrato enquanto a deposição de material é feita. Em câmaras de crescimento do tipo Epitaxia de Feixe Molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), as células evaporadoras lançam na câmara de crescimento os átomos já isolados, isto é, átomos de In, átomos de P, átomos de Ge, etc. O papel da temperatura neste sistema é determinar a energia cinética máxima para os adátomos na superfície onde ocorre o crescimento. Já em câmaras de crescimento por CBE, as células evaporadoras lançam na câmara compostos químicos que contém o átomo que se quer depositar, como TMIIn (Tri-metil índio), TEGa (Tri-etil gálio), dentre outros. Estes compostos moleculares se quebram ao entrar em contato com a superfície quente do substrato, separando do átomo a ser depositado a molécula orgânica. Se a temperatura for baixa demais, a quebra não ocorre e não há deposição dos átomos desejados. Por outro lado, para temperaturas muito altas, os compostos evaporam antes que a reação de quebra se conclua e o fluxo real de adátomos na superfície é menor que

o liberado pela célula. Sendo assim, é importante escolher bem a faixa de temperatura do substrato para obter o resultado desejado.

3.1.1. Deformação da rede cristalina

Em certos casos, para ligas compostas por dois ou mais elementos químicos, o parâmetro de rede de equilíbrio será dado pela lei de Vegard²⁶, que é uma média ponderada pelas concentrações dos parâmetros de rede das ligas possíveis. Para uma liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$, o parâmetro de rede de equilíbrio a_{sub} será dado pela equação $a_{sub} = (1-x)(1-y)a_{GaAs} + (1-x)y a_{GaP} + x(1-y)a_{InAs} + xy a_{InP}$ ²⁶. Se outra camada é depositada em seguida, agora com uma concentração $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$, o parâmetro de rede de equilíbrio da liga será outro. Como no crescimento epitaxial os planos atômicos do filme e do substrato estão alinhados, o filme cresce deformado com parâmetro de rede $a_{epi||}$ paralelo à interface igual ao do substrato, isto é, $a_{epi||} = a_{sub}$. A deformação do filme epitaxial é dada por²¹:

$$\varepsilon_{epi||} = 2(a_{epi||} - a_{epi(eq)}) / (a_{epi||} + a_{epi(eq)}) = 2(a_{sub} - a_{epi(eq)}) / (a_{sub} + a_{epi(eq)}) \quad (3.1)$$

onde $a_{epi(eq)}$ é o parâmetro de rede de equilíbrio, não deformado, do filme epitaxial. O descasamento de parâmetro Δa de rede entre dois materiais B e C com parâmetros de rede a_B e a_C é dado por:

$$\Delta a_{BC} = \frac{a_B - a_C}{a_C} \quad (3.2)$$

Para o caso do InP crescido sobre GaAs, temos que $a_{GaAs} = 5.65 \text{ \AA}$, $a_{InP} = 5.86 \text{ \AA}$, levando a um descasamento de parâmetro[†] de rede de $\Delta a = 3.7\%$. Como o parâmetro de rede do filme é maior que o do substrato, este encolhe no plano paralelo à interface filme/substrato e aumenta na direção do crescimento, para manter o volume da célula unitária aproximadamente constante.

Esta deformação no filme pode ser aliviada de duas maneiras principais, a relaxação plástica e a relaxação elástica. Na relaxação plástica ocorrem discordâncias periódicas no filme e os planos atômicos das ilhas não coincidem totalmente com os planos atômicos do substrato. Neste caso, o filme crescido é dito incoerente. Estruturas

[†] O descasamento de parâmetro Δa é a diferença entre parâmetros de rede de dois materiais. A deformação ε é a deformação sofrida pela rede cristalina no crescimento heteroepitaxial.

coerentes ocorrem quando a relaxação é elástica, neste caso não há discordâncias e o filme varia lentamente o parâmetro de rede, desde o parâmetro de rede do substrato até seu parâmetro de rede de equilíbrio à medida que cresce.

3.1.2. Difusão atômica

Dentre os mecanismos de relaxação coerente presentes em sistemas heteroepitaxiais, a difusão de átomos do substrato na nanoestrutura tem importante papel. Como vimos, a deformação ε_{epil} depende da concentração dos elementos químicos no material, seguindo a lei de Vegard. Ao inserir átomos do substrato no ponto quântico, a deformação diminui e o parâmetro de rede de equilíbrio $a_{epi(eq)}$ fica mais próximo de a_{sub} e a energia elástica armazenada na estrutura diminui.

Diversos fatores influenciam a difusão de átomos do substrato para a ilha, mas um dos mais importantes é a temperatura de crescimento, isto é, a temperatura do substrato durante a deposição da camada epitaxial a ser crescida. Se a temperatura é muito baixa, os átomos do substrato terão baixa mobilidade e a difusão é limitada. Já em temperaturas mais altas, a mobilidade desses átomos é maior e a difusão pode ser o principal meio de relaxação da energia elástica.

Estudos têm sido feitos para determinar perfis de concentração em diversos sistemas de ilhas auto-formadas como, por exemplo, Ge sobre Si(001)²⁷, pois a composição química do ponto quântico tem grande influência em sua estrutura de bandas, influenciando fortemente suas propriedades óticas. Determinar o perfil de composição de pontos quânticos e o que influencia neste perfil é um importante passo para que se possa construir dispositivos óticos eficientes.

3.2. Crescimento de InP sobre GaAs(001)

A determinação da composição química das ilhas não é uma tarefa trivial. Técnicas como TEM (*Transmission electron microscopy*) de energia seletiva (*energy selective TEM*) mostraram a difusão de átomos de Ga em ilhas de InAs crescidas sobre GaAs²⁸, mas estas técnicas sondam uma ilha por vez, além de serem trabalhosas. Muito estudo tem sido feito em estruturas binárias, como Ge sobre Si (001)²⁹, e ternárias, como InAs sobre InAsP³⁰ e InGaAs sobre GaAs³¹, mas pouco é encontrado sobre materiais quaternários. Neste capítulo, apresentamos resultados do estudo da influência

da temperatura de crescimento na difusão em três amostras de ilhas auto-formadas InP crescidas por CBE sobre substratos de GaAs(001) em três diferentes temperaturas do substrato (T_C), 470°C (amostra A), 500°C (amostra B), 530°C (amostra C). O óxido natural do substrato é retirado aquecendo a amostra a 600°C por 15 minutos. Em todas as amostras, foi crescida uma camada intermediária sobre o substrato limpo de GaAs(001) em $T = 550^\circ\text{C}$ por 30 minutos, utilizando como precursor de Ga o TEGa (Trietil-gálio) em atmosfera de arsina (AsH_3). O crescimento dessa camada é importante para obter um cristal com as características desejadas para crescer as estruturas. Então a temperatura é diminuída em atmosfera de arsina até a temperatura T_C desejada de crescimento dos pontos. O fluxo de AsH_3 era fechado, a câmara purgada e o fluxo de fosfina (PH_3) iniciado. Durante a troca de atmosfera, certa quantidade de arsina permanece na câmara. Em seguida, o fluxo de TMin (Trimetil-índio) é aberto e o crescimento das nanoestruturas é iniciado, sempre acompanhado de medidas de RHEED. A taxa de crescimento das nanoestruturas é 0.4 monocamadas equivalentes por segundo (0.4EQ-ML/s)³². Em seguida, a amostra foi resfriada em atmosfera de fosfina.

Imagens de microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) das três amostras indicam que elas são bem diferentes (Figura 12). A amostra A tem pontos pequenos permeados por grandes ilhas, com formato variável. Estas ilhas grandes são incoerentes, isto é, ficaram muito grandes até que descolaram do substrato, perdendo a relação entre seus planos atômicos e os do substrato. Já a amostra B, crescida na temperatura padrão para crescimento InP/GaAs(001) em câmaras de CBE, $T_C = 500^\circ\text{C}$, apresenta uma alta concentração de ilhas bem formadas, com uma distribuição de tamanhos mais estreita. Por fim, a amostra C, $T_C = 530^\circ\text{C}$, apresenta uma baixa densidade de ilhas baixas e largas. Nesta temperatura já ocorre forte desorção dos compostos orgânicos que contém In da superfície³¹. Isto porque a alta temperatura de crescimento faz com que o composto orgânico se decomponha em dimetil índio e em seguida deixe a superfície, sem contribuir com átomos de In para a superfície. Assim, poucas ilhas se formam.

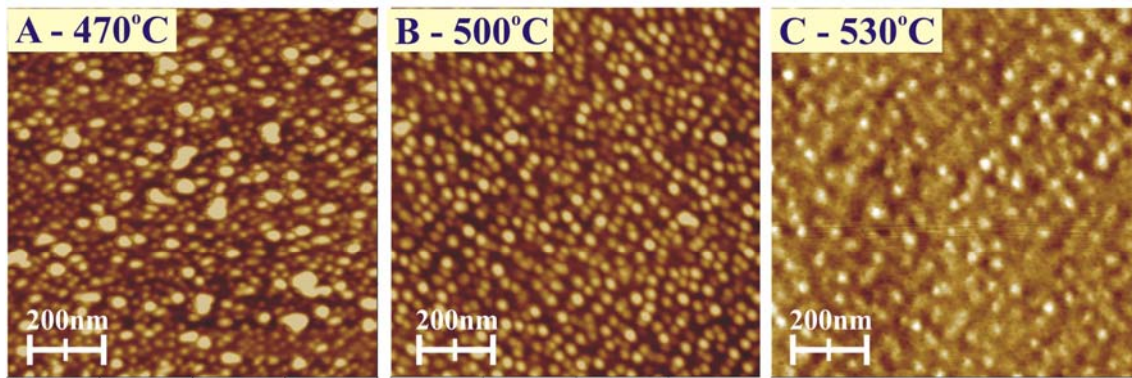


Figura 12 – Imagens de AFM para as três amostras utilizadas e a temperatura de crescimento de cada uma. A amostra A apresenta muitas ilhas, com uma distribuição de tamanhos aproximadamente bi-modal. Amostra B tem também alta densidade de ilhas, mas com uma distribuição de tamanhos mais estreita. A amostra C tem pequena densidade de ilhas baixas e largas.

O estudo da difusão de átomos do substrato em ilhas auto-formadas tem sido feito usando diferentes técnicas^{31,33,34}, sendo que o espalhamento de raios X tem sido muito utilizado^{21,35,36,37}, assim como microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução²⁷ (HR-TEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Neste trabalho, o espalhamento ressonante de raios X foi a ferramenta escolhida para a análise, devido a: (i) complexidade do sistema, que contém quatro espécies químicas; (ii) possibilidade de obter informações estruturais ao mesmo tempo que a concentração química; (iii) resultado de muitas ilhas ao mesmo tempo.

3.3. Mapeamento da deformação por varreduras radiais

Para avaliar a relaxação de parâmetro de rede nas ilhas de InP/GaAs(001) foram feitas medidas na geometria GID nas linhas de difração de raios X duros do LNLS, XRD1 e XRD2. O ângulo de incidência α_i foi o ângulo crítico para reflexão externa total do GaAs, próximo de 0.2° . A energia utilizada foi de 10268 eV.

Duas varreduras diferentes foram feitas. Primeiramente, uma varredura radial onde o ângulo ω da amostra é acoplado ao ângulo do detector 2θ , de modo que $\omega=2\theta/2$. Desta forma, temos que $q_r = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$. Pela lei de Bragg, $\lambda = 2a'\sin(2\theta/2)$, vemos que as varreduras radiais são sensíveis a variações de parâmetro de rede local, contidos na interface entre a ilha e o substrato. Ao variar 2θ , diferentes valores de parâmetro de rede $a' = 2\pi/q_r$ são sondados.

Em seguida, para diferentes valores de 2θ , portanto diferentes valores de parâmetro de rede a' , varreduras angulares foram feitas para obter informações sobre o tamanho lateral da ilha. Nesta varredura, o detector é mantido em uma posição fixa e o ângulo da amostra varia.

A Figura 13a mostra varreduras radiais nas três amostras. A amostra A apresenta três picos em parâmetros de rede mais altos, indicando uma mistura de ilhas coerentes e ilhas incoerentes, que têm parâmetro de rede maior e mais próximo do valor relaxado para o InP (5.86 Å). Na amostra B, a intensidade espalhada vai até valores menores de q_r , correspondendo a valores maiores de parâmetro de rede local a' , indicando que ocorre relaxação nas ilhas desta amostra. Já na amostra C, crescida em mais alta temperatura, o espalhamento se restringe a valores menores de parâmetro de rede, próximos ao do substrato. Daí conclui-se que estas ilhas não chegam a apresentar parâmetros de rede sequer próximos ao do InP. Mas isso não quer dizer que necessariamente as ilhas nesta amostra estão tensionadas, pois alta concentração de átomos do substrato na ilha fazem com que o parâmetro de rede de equilíbrio seja mais próximo de a_{GaAs} , de acordo com a lei de Vegard.

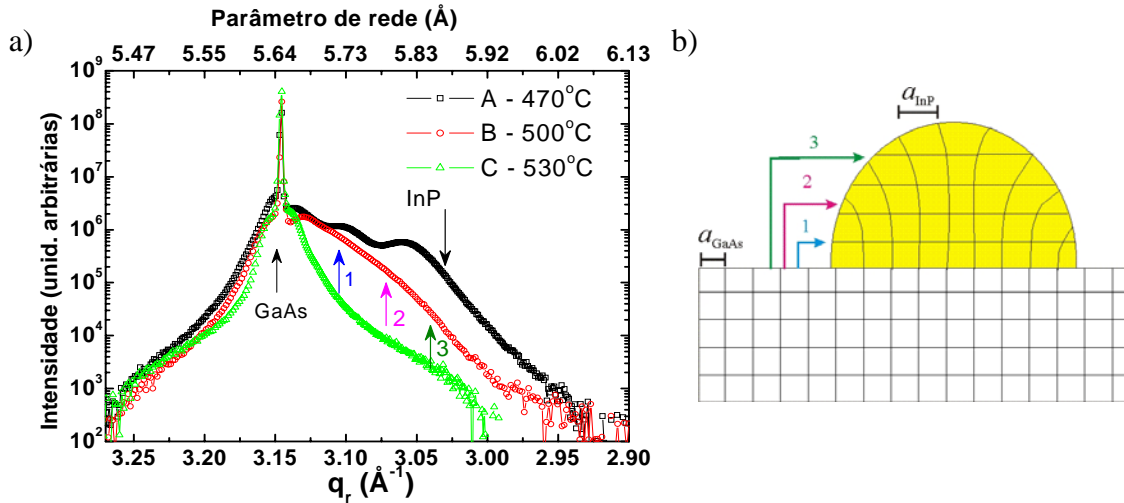


Figura 13 – a) Varreduras radiais das amostras A, B e C. O pico (220) do GaAs aparece nitidamente e a sua direita, em parâmetros de rede maiores, o espalhamento que vem da distribuição de parâmetros de rede das ilhas. Os parâmetros de rede nominais do GaAs e do InP estão indicados (setas pretas). b) Esquema que representa a relaxação dos planos atômicos da ilha.

3.4. Interdependência entre tamanho e forma obtida por varreduras angulares

A partir das varreduras angulares é possível obter o tamanho do espalhador que possui o parâmetro de rede a' correspondente à posição em q_r onde a varredura angular é feita, isto é, à posição de 2θ . Para relacionar o tamanho lateral da ilha com o parâmetro de rede local, o detector é colocado em uma posição 2θ e o ângulo ω da amostra é variado. A largura a meia altura da varredura angular é inversamente proporcional ao tamanho do objeto espalhador³⁸ sendo, portanto, possível estabelecer o tamanho da região que corresponde a uma região de parâmetro de rede constante.

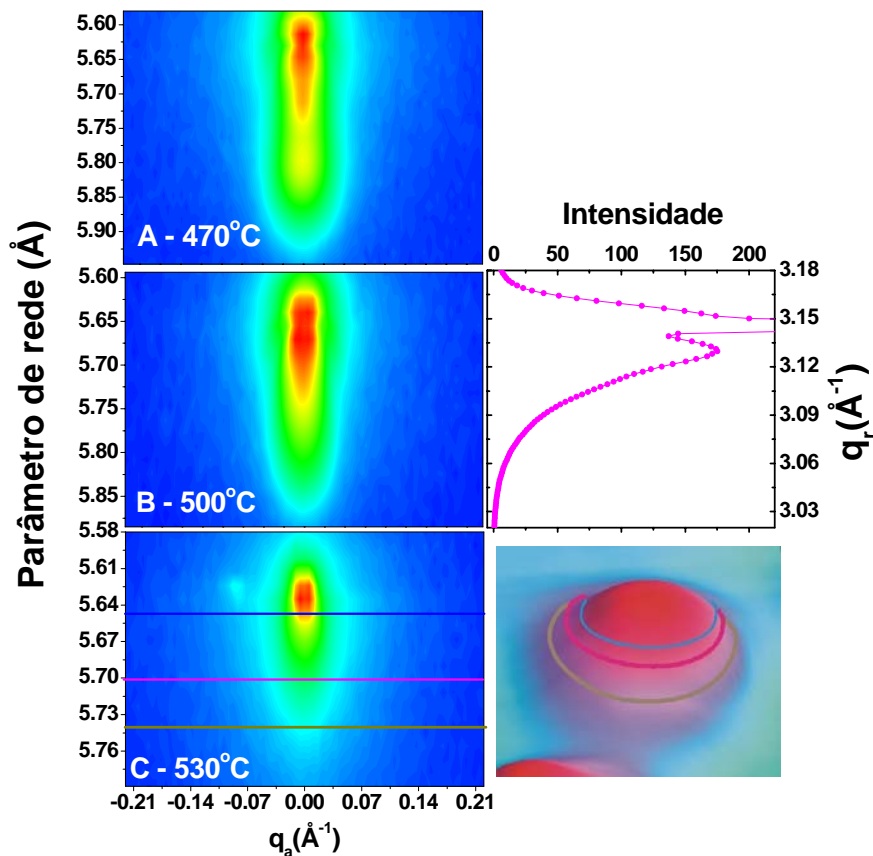


Figura 14 – Varreduras angulares para as três amostras. A variação de parâmetro de rede corresponde a diferentes posições na varredura radial, como mostra a direita o gráfico de q_r para a amostra B. Os cortes no mapa para a amostra C correspondem às regiões marcadas na ilha. Nas amostras B e C, a base da ilha é maior, resultando em picos mais estreitos. À medida que nos aproximamos do topo da ilha, a varredura angular fica mais larga. O mesmo não ocorre na amostra A, pois ela contém pontos incoerentes.

A Figura 14 mostra mapas das varreduras regulares em função do parâmetro de rede e também uma ilustração da ilha, com linhas representando no espaço real a região

medida nas varreduras angulares. Cada corte linear nos mapas das varreduras angulares corresponde a diferentes posições q_r na varredura radial. Esta relação está representada pelo gráfico da varredura radial ao lado do mapa angular da amostra B.

A partir dos ajustes das varreduras angulares é possível relacionar o tamanho lateral da ilha com o parâmetro de rede local. Varreduras angulares para a amostra B são mostradas na Figura 15a, onde a variação da largura a meia altura fica clara. As curvas foram ajustadas com curvas gaussianas, já que estamos interessados na largura a meia altura da curva. Figura 15b mostra a relação entre o tamanho lateral da ilha, obtido a partir dos ajustes das varreduras angulares, em função do parâmetro de rede para a amostra A. Esta amostra tem ilhas muito grandes, incoerentes, que geram artefatos nos ajustes das curvas angulares, pois o sinal obtido é na verdade uma média da ilha como um todo, e não de regiões bem definidas³⁵. Já o comportamento da amostra B (Figura 15c) é típico de ilhas que relaxam elasticamente seu parâmetro de rede desde a base da ilha até o topo. A amostra C (Figura 15d), por sua vez, apresenta uma variação quase exponencial entre o tamanho lateral e o parâmetro de rede, indicando um mecanismo mais rápido de relaxação que o das outras amostras.

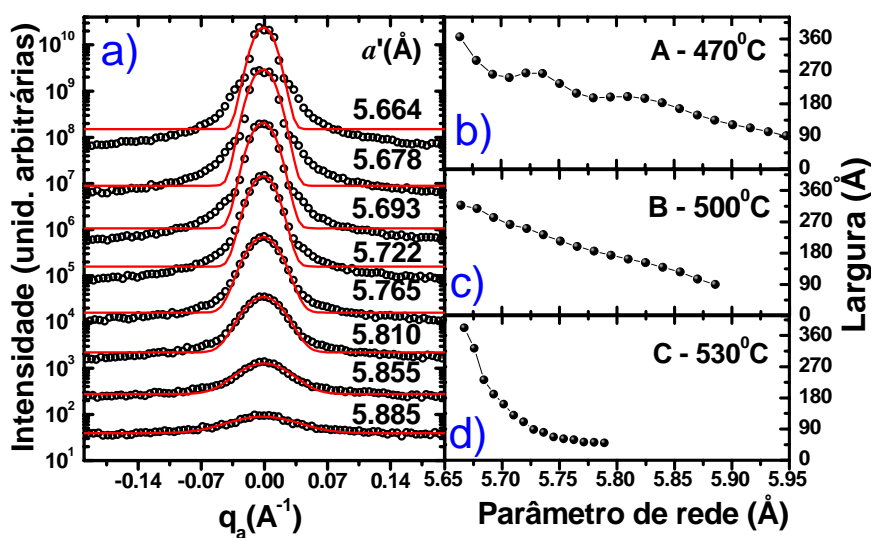


Figura 15 – a) Varreduras angulares da amostra B, para diferentes parâmetros de rede e ajustes gaussianos das varreduras. A partir da largura a meia altura, é possível obter a largura lateral das ilhas em função do parâmetro de rede, como mostrado para as três amostras em b), c) e d).

Comparando a largura das ilhas obtidas pelas varreduras angulares com perfis de topografia de medidas de AFM é possível relacionar o tamanho lateral com a altura das ilhas, e logo associar certa altura a um dado valor de parâmetro de rede.

3.5. Determinação dos perfis verticais de concentração

Para determinar a concentração vertical dos elementos químicos presentes nas ilhas foram feitas varreduras radiais ao longo da direção (220) nas três amostras em quatro energias diferentes. As bordas dos elementos químicos presentes estão dispostas na Tabela 1³⁹:

Tabela 1– Valores das energias das bordas para P, Ga, As e In, incluindo as bordas K e L.

Elemento	Borda K (eV)	Borda L _I (eV)	Borda L _{II} (eV)	Borda L _{III} (eV)
P	2146	189	136	135
Ga	10367	1299	1144	1117
As	11867	1527	1359	1323
In	27940	4237	3938	3730

Caso as bordas escolhidas fossem as do fósforo e do índio, seria impossível na mesma montagem experimental usar as duas bordas K. Caso escolhêssemos usar a borda L_{III} do In, há uma diferença de quase 1600 eV, que é razoável e possível atingir com a mesma montagem experimental. No entanto, o comprimento de onda nessa faixa de energia (raios X moles) é grande, sendo que $\lambda(E = 2146 \text{ eV}) = 5.794 \text{ \AA}$ e para a borda L_{III} do In temos $\lambda = 3.32 \text{ \AA}$, o que dificultaria a sondagem dos parâmetros de rede de interesse.

Como consequência, a escolha foi determinar a concentração de átomos do substrato que migraram para as ilhas auto-formadas. Para isso, varreduras radiais foram feitas nas bordas K do gálio ($E_1 = 10367 \text{ eV}$) e do arsênio ($E_4 = 11867 \text{ eV}$) e fora das bordas, em $E_2 = 10267 \text{ eV}$ e $E_3 = 11751 \text{ eV}$. Caso átomos de Ga (ou As) estejam presentes, haverá uma variação de intensidade entre as varreduras radiais feitas nas energias E_1 e E_2 (E_3 e E_4), chegando a ~9 unidades de elétrons para o gálio e ~6 unidades de elétrons para o arsênio. Esta diferença em elétrons corresponde a uma variação de 42% para Ga e 30% para As nos fatores de espalhamento desses átomos.

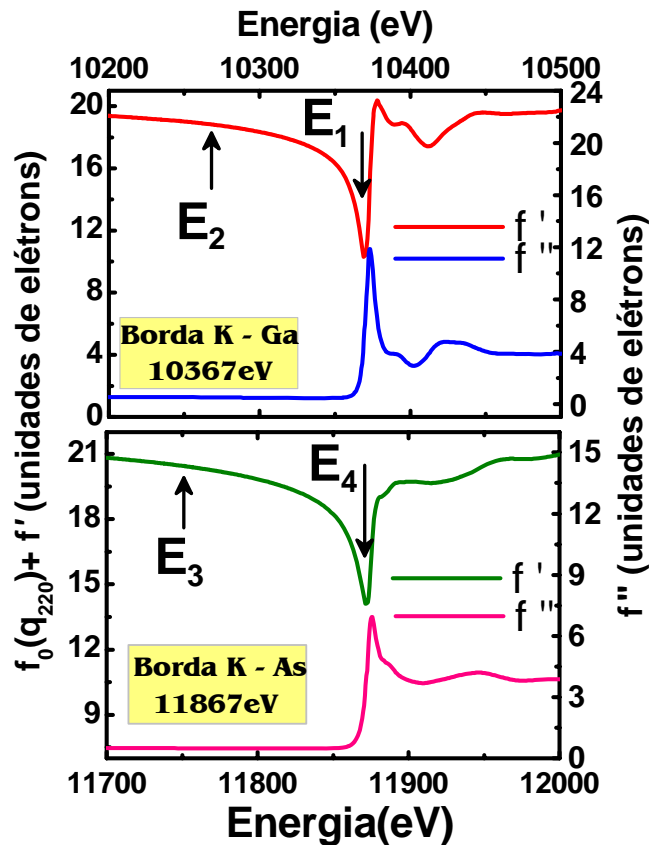


Figura 16 – Fatores de espalhamento em função da energia próxima da borda K do gálio e do arsênio.

A Figura 16 mostra a variação nos fatores de espalhamento próximo das bordas do gálio e do arsênio. As energias utilizadas nas varreduras radiais estão indicadas por setas. Como o fator de espalhamento dos elementos varia drasticamente no fundo das bordas (E_1 e E_3), é interessante que a resolução em energia não seja muito alta (5 eV) para minimizar os efeitos de possíveis variações indesejadas de energia. Os resultados apresentados na Figura 16 foram obtidos a partir da transformada de Kramers-Kronig para dados de absorção obtidos com filtros de Ga e As, disponíveis na linha XRD2 do LNLS.

A Figura 17 mostra o contraste de intensidade nas varreduras radiais na direção (220) ao variar a energia do fóton⁴⁰. Próximo ao pico do GaAs o contraste é mais alto, como era de se esperar, pois essa região é mesmo mais rica nessas espécies químicas. À medida que nos afastamos da base das ilhas, o contraste diminui até sumir em parâmetros de rede maiores, que correspondem ao topo das ilhas. Comparando as medidas feitas para a borda do Ga (Figura 17 – a, c e e) com as feitas para a borda do As (Figura 17 – b, d e f) é possível notar que, em todas as amostras, o contraste de Ga perdura até parâmetros de rede maiores que o As. Isso indica que há mais Ga no topo

das ilhas do que As. Em sistemas III-V crescidos por CBE, o átomo do tipo III é o de maior mobilidade⁴¹, o que corrobora com a existência de Ga em posições mais distantes do substrato.

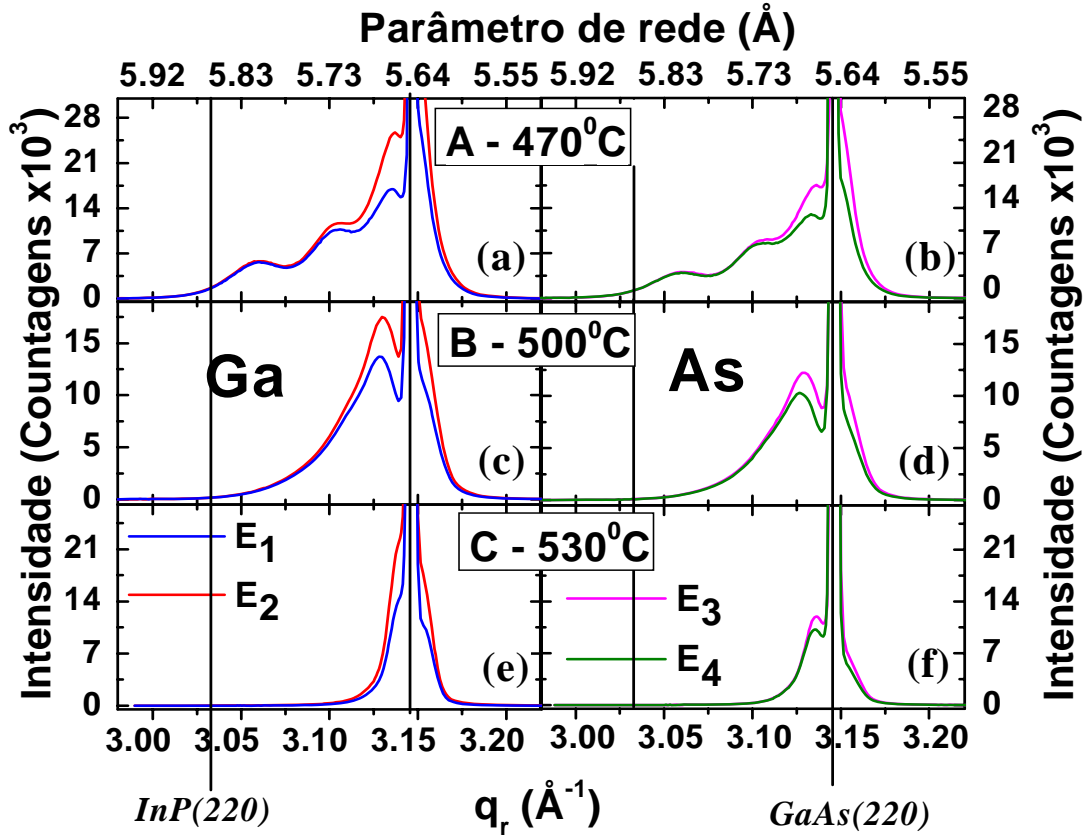


Figura 17 – Varreduras radiais das três amostras nas quatro energias utilizadas (bordas K do Ga e As). Em todas as varreduras há contraste notável de intensidade quando a energia do fóton é variada entre a borda (E_1 e E_3) e abaixo da borda (E_2 e E_4)⁴⁰.

Para a reflexão (220), a intensidade espalhada pela ilha será proporcional ao quadrado da soma da concentração de cada espécie química presente multiplicada pelo fator de espalhamento atômico:

$$I(E) = \text{Constante} \left| f_{Ga}(E)C_{Ga} + f_{In}C_{In} + f_{As}(E)C_{As} + f_P C_P \right|^2 \quad (3.3)$$

Neste caso, consideramos que os fatores de espalhamento tanto do índio quanto do fósforo não variam notavelmente para as energias utilizadas. Dados tabelados³⁹ indicam uma variação menor que 1% (Tabela 2). Na Constante estão inclusos parâmetro de espalhamento, como fluxo de fótons, área da amostra, variação de fluxo com energia, etc.

Tabela 2 – Correções de dispersão para os quatro elementos químicos presentes nas amostras função das energias utilizadas. Os valores para f' e f'' do Ga e As foram determinados experimentalmente enquanto que para o In e o P utilizamos valores tabelados³⁹.

	Energia (eV)	f' Ga	f'' Ga	f' As	f'' As	f' P	f'' P	f' In	f'' In
E ₂	10268	-4.47	0.50	-1.8	0.65	0.21	0.272	-0.18	3.33
E ₁	10368	-12.35	2.95	-1.86	0.64	0.21	0.267	-0.19	3.28
E ₄	11752	-1.1	3.12	-4.27	0.49	0.18	0.208	-0.32	2.64
E ₃	11871	-1.01	3.07	-10.42	2.93	0.17	0.204	-0.34	2.59

Após normalizar as varreduras radiais com a linha de base, a razão entre a intensidade espalhada em duas energias será essencialmente dependente dos fatores de espalhamento dos elementos químicos:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{I(E_1)}{I(E_2)} = \left| \frac{f_{Ga}(E_1)C_{Ga} + f_{In}C_{In} + f_{As}(E_1)C_{As} + f_P C_P}{f_{Ga}(E_2)C_{Ga} + f_{In}C_{In} + f_{As}(E_2)C_{As} + f_P C_P} \right|^2 \quad (3.4)$$

É mais interessante analisar cada conjunto de medidas separadamente, isto é, as medidas em E₁ e E₂ seguidas das medidas em E₃ e E₄. Assumindo então que as concentrações não mudam com a energia e que também permanecem constantes os fatores de espalhamento para os outros elementos químicos, a concentração de Ga pode ser escrita como⁴⁰:

$$C_{Ga} = B_{Ga} \frac{1 - \sqrt{I(E_1)/I(E_2)}}{f_{Ga}(E_2) \sqrt{I(E_1)/I(E_2)} - f_{Ga}(E_1) + f_{In} \sqrt{I(E_1)/I(E_2)}} \quad (3.5)$$

Assumimos que a concentração de elementos tipo III é complementar, isto é, $C_{Ga} + C_{In} = 1$, bem como para elementos do grupo V, $C_{As} + C_P = 1$. Esta suposição é bem razoável, pois são necessários um átomo do grupo III e outro do grupo V para que se forme a rede cristalina. Na constante B_{Ga} estão contidos termos como os fatores de espalhamento do fósforo e do arsênio. Uma expressão análoga é obtida para a concentração de arsênio:

$$C_{As} = B_{As} \frac{1 - \sqrt{I(E_3)/I(E_4)}}{f_{As}(E_4) \sqrt{I(E_3)/I(E_4)} - f_{As}(E_3) + f_P \sqrt{I(E_3)/I(E_4)}} \quad (3.6)$$

A partir dessas equações e da razão entre intensidades na borda e abaixo da borda, é possível determinar o perfil vertical de composição química de todos os elementos químicos presentes nos pontos quânticos para as três amostras. A Figura 18 mostra os perfis de concentração para as três amostras em função do parâmetro de rede a' obtido a partir dos valores de q_r .

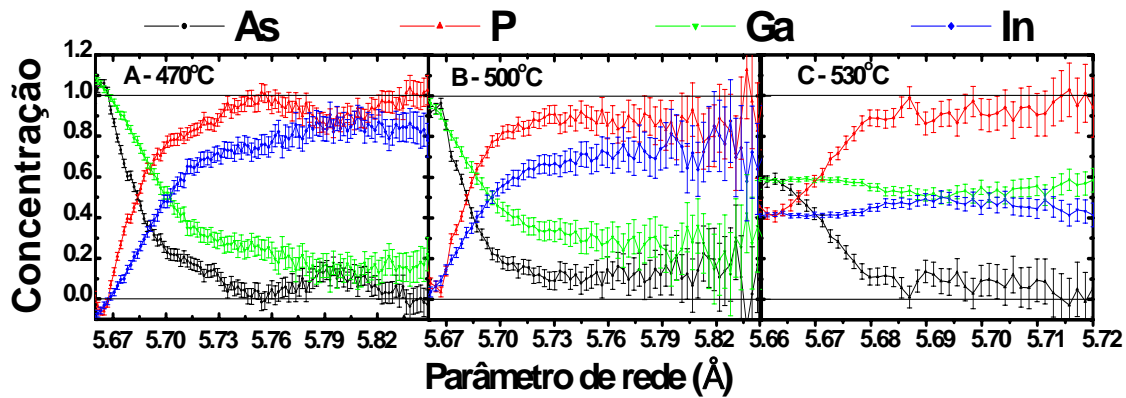


Figura 18 – Concentração de As, P, Ga e In nas amostras A, B e C obtida a partir das varreduras radiais em diferentes energias e das equações (3.5) e (3.6). O perfil de concentração de arsênio é semelhante nas três amostras, enquanto que o perfil de concentração de gálio na amostra C é bem diferente do observado nas amostras crescidas em mais baixa temperatura.⁴⁰

É possível notar que em todas as amostras a presença de Ga ocorre em parâmetros de rede maiores, que correspondem ao topo das ilhas. Esse comportamento era esperado já pela análise das varreduras radiais, que apresentavam contraste de Ga até maiores valores de a' do que As.

As amostras A e B apresentam qualitativamente o mesmo comportamento, com a queda das concentrações de arsênio e gálio em grandes parâmetros de rede (topo da ilha). Já a amostra C, crescida em alta temperatura, tem um perfil de concentração de gálio bem diferente das outras duas. A concentração de Ga nesta amostra está por volta de 50% em toda a extensão do ponto quântico. Como consequência da alta temperatura do substrato, ocorre grande desorção de índio. Na atmosfera de fósforo, átomos do substrato migram para a ilha para completar a rede. Com isso, as ilhas são ricas em gálio, baixas, largas e escassas.

O tamanho lateral obtido a partir das varreduras angulares foi relacionado ao tamanho lateral obtido a partir dos perfis de AFM. Desta forma, foi possível relacionar largura L da ilha a sua altura h e associar os dois a valores de parâmetro de rede local a' . Os perfis de concentração C estão expressos em função também de a' . Temos, então, C vs. a' , h vs. a' e L vs. a' . Estas três análises juntas permitem montar mapas de concentração para as ilhas em espaço real, mostrados na Figura 19. Não é possível construir mapas para a amostra A pois ela possui ilhas incoerentes, sendo impossível, portanto, associar um valor de altura a uma certa largura.

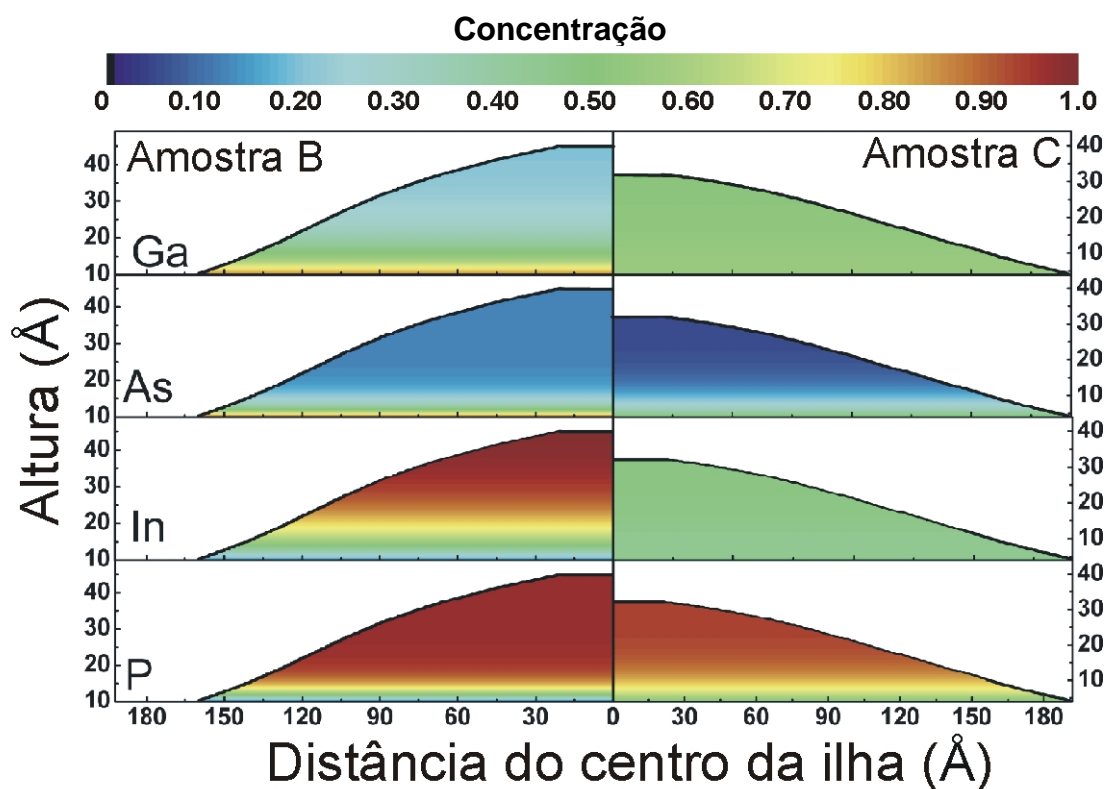


Figura 19 – Mapas de concentração em espaço real para os pontos quânticos das amostras B e C⁴⁰. Note que na amostra B existe um gradiente de concentração de Ga e In, enquanto que na amostra C, a concentração desses elementos é praticamente constante em toda ilha.

Pelos mapas, pode-se ver que a concentração de arsênio em todas as amostras cai rapidamente à medida que a ilha cresce e se distancia do substrato. Como o crescimento é feito em atmosfera de arsina, o fornecimento de átomos de fósforo é farto. Possivelmente todo o arsênio presente nas ilhas vem de uma atmosfera residual que ficou na câmara durante a troca de gases, de arsina para fosfina. Além disso, do ponto de vista termodinâmico, a formação de InAs ($a_{\text{InAs}} = 6.08 \text{ \AA}$) aumentaria o parâmetro de rede da liga, o que aumentaria ainda mais a deformação e a energia elástica. Já o gálio está presente até maiores alturas na ilha auto-formada. Na liga GaAs, o átomo de Ga tem maior mobilidade. Além disso, os átomos de In tem aderência à superfície limitada, sendo que muitas das moléculas de TMIIn que chegam a superfície evaporam antes que o átomo de índio seja liberado para se incorporar a rede cristalina das ilhas. Além disso, foi verificada em amostras crescidas por CBE³⁴ a ocorrência de transporte de massa durante o resfriamento das nanoestruturas em atmosfera de fosfina, levando a desorção de átomos de arsênio e conseqüentemente à migração do átomo do grupo III para as nanoestruturas. Isso explica a presença de gálio em toda a extensão das ilhas presentes na amostra B ($T_C = 500^\circ\text{C}$). No caso da amostra de mais alta temperatura, amostra C

($T_C = 530^\circ\text{C}$), soma-se a esse fenômeno a baixa adsorção de átomos de índio a superfície, criando vacâncias de elementos III na rede, supridas pela migração de Ga do substrato para as ilhas. Por fim, a formação de pontos quânticos de InP está ligada a segregação de índio para o topo das ilhas, como já foi verificado por Cullis *et al.*²⁷. Caso ocorra escassez de índio, a formação das ilhas ocorre já num estágio mais avançado da deposição, gerando uma amostra com baixa densidade de ilhas.

A partir dos mapas de concentração é possível obter um valor médio para a concentração e para a deformação das ilhas nas amostras B e C. Integrando o perfil de concentração em função da altura em toda a ilha, isto é⁴⁰:

$$\bar{C}_{Ga} = \frac{\int_0^H C_{Ga}(h) [L(h)]^2 dh}{\int_0^H [L(h)]^2 dh}, \quad (3.7)$$

e também o parâmetro de rede local:

$$a_{av} = \frac{\int_0^H a'(h) [L(h)]^2 dh}{\int_0^H [L(h)]^2 dh}, \quad (3.8)$$

podemos então aplicar a lei de Vegard:

$$a_{Vegard} = \bar{C}_{Ga} \bar{C}_{As} a_{GaAs} + (1 - \bar{C}_{Ga}) \bar{C}_{As} a_{InAs} + \bar{C}_{Ga} (1 - \bar{C}_{As}) a_{GaP} + (1 - \bar{C}_{Ga}) (1 - \bar{C}_{As}) a_{InP} \quad (3.9)$$

e obter o valor médio da deformação nas ilhas, de acordo com a equação (3.1):

$$\varepsilon = 2[a_{Vegard} - a_{av}] / [a_{Vegard} + a_{av}]. \quad (3.10)$$

Para a amostra B, $\bar{C}_{Ga} = 44.4\%$, $\bar{C}_{As} = 25.8\%$, $a_{av} = 5.707 \text{ \AA}$ e $\varepsilon = 0.36\%$, sendo que para a amostra C, $\bar{C}_{Ga} = 54.4\%$, $\bar{C}_{As} = 19.6\%$, $a_{av} = 5.68 \text{ \AA}$ e $\varepsilon = 0.004\%$. Estes valores indicam que a amostra B relaxa elasticamente desde a base até o topo, com alguma difusão de átomos do substrato. Já a amostra C tem alta concentração de Ga até o topo da ilha, o que diminui a deformação nas ilhas dessa amostra, chegando a praticamente zero.

3.6. Comparação entre resultados obtidos com fotoluminescência de pontos quânticos

Para confirmar os resultados obtidos por raios X, medidas de fotoluminescência (PL) foram feitas nas ilhas auto-formadas das amostras A, B e C (Figura 20). As medidas de PL foram feitas em 13 K, utilizando um laser de Ar com potência de 5 mW.

O *inset* na Figura 20 mostra um esquema da estrutura de bandas de ilhas de InP sem cobertura crescidas sobre GaAs. O fóton emitido por fotoluminescência tem energia indicada por E_{PL} .

O perfil de PL da amostra A ($T_C = 470^\circ\text{C}$) apresenta um pico em 1.25 eV (9918 Å), pouco intenso. As ilhas maiores nesta amostra são incoerentes, e portanto têm baixa eficiência para emitir, devido a recombinações não radiativas. Toda a emissão observado advém de pontos coerentes menores na amostra, que podem ser vistos na imagem de AFM (Figura 12). O pico de emissão de pontos quânticos depende do volume dos pontos⁴². Ainda assim, acredita-se que essas ilhas tenham uma certa quantidade de defeitos que favoreçam a recombinação não radiativa. Daí a baixa eficiência da emissão da amostra.

A amostra B ($T_C = 500^\circ\text{C}$) tem um pico de emissão bem definido em 1.33 eV, largo. Apesar desta amostra possuir pontos quânticos maiores que os pequenos pontos presentes na amostras A, a energia da PL é maior. Este desvio para o azul pode estar associado ao perfil de concentração da amostra³².

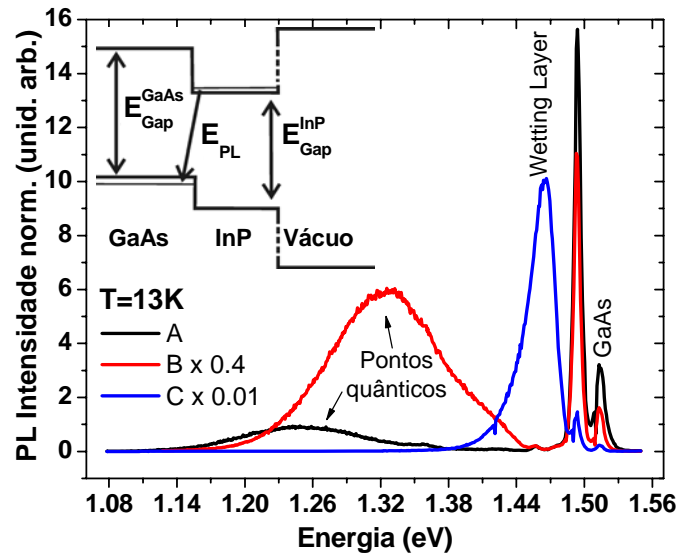


Figura 20 – Medidas de fotoluminescência para as três amostras em $T=13\text{K}$. *Inset*: esquema da estrutura de bandas para pontos descobertos de InP crescidos sobre GaAs e as energias. A energia do fóton detectado por fotoluminescência será E_{PL} .

Por fim, a amostra C ($T_C = 530^\circ\text{C}$) não apresenta pico de emissão dos pontos quânticos, apenas da CS de InP, que emite intensamente. Isso está de acordo com a formação atrasada dos pontos quânticos. A não detecção de emissão dos pontos pode se justificar pela baixa densidade dos mesmos e pela pequena deformação dos pontos⁴³.

3.7. Conclusões sobre InP/GaAs(001)

Determinar o perfil de concentração em ilhas auto-formadas é importante para entender melhor os processos de crescimento e formação dessas estruturas, bem como para melhorar a eficiência das ilhas como dispositivos óticos e eletrônicos. O espalhamento ressonante de raios X em geometria de incidência rasante é uma excelente ferramenta para estudar a difusão e os processos de relaxação nas ilhas pois permite determinar o perfil químico e ao mesmo tempo o parâmetro de rede local, possibilitando uma análise completa da deformação e energia elástica nas ilhas^{28,21,40}.

Para ilhas auto-formadas de InP/GaAs verificou-se que a difusão ocorre em três diferentes temperaturas de crescimento, gerando ilhas com características morfológicas e óticas bem distintas. Inicialmente, ao subir a temperatura de crescimento de 470°C para 500°C , não há grande variação na difusão de átomos do substrato na ilha, sendo que a mudança é principalmente morfológica. Em 470°C , a baixa mobilidade dos átomos gera defeitos, deslocamentos, gerando grande número de pontos incoerentes. A temperatura de 500°C é a temperatura padrão para crescimento de InP/GaAs em

câmaras de CBE^{31,41}. Aumentando ainda mais a temperatura, a adsorção de átomos de índio na superfície da amostra diminui drasticamente, levando a uma alta difusão de átomos de gálio do substrato para dentro da ilha. Como consequência da baixa concentração de índio, a formação das ilhas é mais demorada. A deformação nessas ilhas é praticamente zero, desde a base até o topo, pois a alta concentração de Ga nas estruturas leva o parâmetro de rede de equilíbrio para valores muito próximos ao do substrato. Ao variar a temperatura de crescimento de 500°C para 530°C todas as ilhas geradas são coerentes pois os átomos têm grande mobilidade, mas ocorre grande variação no perfil de concentração de átomos do grupo III.

Capítulo 4

Princípios de magnetismo

4. Introdução

Os primeiros fenômenos magnéticos foram descobertos ainda na antiguidade quando verificou-se que havia pedras (magnetitas) que atraíam certos metais. Desde então, várias teorias têm sido elaboradas para explicar esta interação entre materiais. Atualmente, é impossível pensar num mundo moderno que não faça uso do magnetismo, desde brinquedos a memórias de computador e até tratamentos médicos avançados com nanopartículas magnéticas. Neste capítulo, apresentamos de forma simplificada alguns aspectos de magnetismo.

4.1. Tipos de materiais magnéticos

Ao submeter qualquer material a um campo magnético externo, este mudará as características do material, mesmo que apenas fracamente. Ou seja, para todos os materiais, a aplicação de um campo externo \mathbf{H} implica numa magnetização \mathbf{M} de acordo com a susceptibilidade magnética χ do material em questão. Os materiais são classificados de acordo com a magnetização induzida pelo campo magnético externo aplicado, dada pela susceptibilidade magnética:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (4.1)$$

O material é classificado como diamagnético se sua susceptibilidade magnética é menor que zero ($\chi < 0$) e a magnetização \mathbf{M} induzida nele pelo campo externo se orienta antiparalelamente ao campo aplicado, diminuindo assim o campo interno resultante no material. Supercondutores são diamagnetos perfeitos, dentro de uma faixa de campo magnético aplicado. Já em materiais paramagnéticos, a susceptibilidade é positiva ($\chi > 0$) e a magnetização induzida se alinha com o campo externo. O paramagnetismo vem dos spins de elétrons desemparelhados nos átomos que compõem o material e que interagem com o campo magnético aplicado mas que não interagem uns com os outros, por isso a magnetização desaparece quando o campo externo é retirado. Materiais ferromagnéticos apresentam magnetização não nula mesmo quando o campo externo é zero. Para esta classe de materiais não há uma relação simplificada entre \mathbf{M} e \mathbf{H} , sendo que \mathbf{M} depende de valores de campo aplicados anteriormente, isto é, da história magnética do material. Em geral, ao medir a magnetização em função do campo, obtemos uma curva de histerese, exemplificada na Figura 21. A magnetização de saturação M_S é o valor máximo atingido por $M(H)$, em altos campos magnéticos. A magnetização de remanência M_R é a magnetização do material medida em $H=0$ após aplicação de um magnético. O campo coercivo H_C é o valor do campo magnético aplicado para o qual a magnetização é nula, $M(H)=0$.

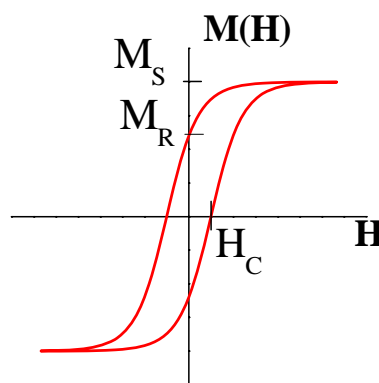


Figura 21 – Curva de histerese magnética para um ferromagneto com remanência. A magnetização não é uma função simples do campo magnético aplicado.

Em materiais ferromagnéticos, os spins de um átomo interagem com os spins de átomos vizinhos através da interação de troca. Pode-se dizer que a interação de troca

resulta do efeito do campo médio de todos os spins S_j sobre o spin S_i , quando calculamos o campo no sítio i gerado por todos os outros spins j presentes ($j \neq i$). A energia da interação de troca é escrita como:

$$E = - \sum_{ij, i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (4.2)$$

O termo J_{ij} é a constante de acoplamento entre os spins chamada integral de troca. A interação de troca é uma interação de curto alcance, pois as integrais J dependem da sobreposição das funções de onda da nuvem eletrônica de um átomo com o seu vizinho. Sendo assim, a energia da interação de troca, definida pelo Halmiltoniano de Heisenberg, envolve apenas vizinhos na rede onde há notável sobreposição das funções de onda. Em materiais ferromagnéticos, J é positivo e a energia do sistema diminui quando os spins S_i e S_j apontam no mesmo sentido, gerando uma magnetização total diferente de zero. Já em materiais antiferromagnéticos a integral de troca é negativa ($J < 0$) e o arranjo de equilíbrio dos spins no material é antiparalelo. Pode-se imaginar um material antiferromagnético como sendo a sobreposição de duas redes ferromagnéticas, cada uma com seus spins alinhados antiparalelos aos spins da outra rede interpenetrante. Neste caso, a magnetização total (macroscópica) é zero. Para materiais ferrimagnéticos, as duas redes não possuem os mesmos valores de momentos magnéticos, de forma que os momentos não se cancelam totalmente. O quadro na Figura 22 mostra o efeito da aplicação de um campo magnético H em diferentes materiais.

	Diamagnetismo	Paramagnetismo	Ferromagnetismo	Antiferromagnetismo	Ferrimagnetismo
$H=0$					
$H \neq 0$ $\vec{H} \rightarrow$					

Figura 22 – Quadro representativo das configurações magnéticas para cada tipo de material magnético. No caso do diamagnetismo, as setas amarelas representam o momento angular orbital e a seta verde é a magnetização total resultante. Em todos os outros, as setas pequenas verdes indicam o momento magnético do átomo. Em um ferromagneto abaixo da temperatura de Curie há formação de domínios até que H sature o material alinhando todos os momentos magnéticos. Cores diferentes em antiferromagnetos e ferrimagnetos apenas realçam as orientações antiparalelas.

Em altas temperaturas, a agitação térmica é maior que a interação entre os spins e materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos se tornam paramagnéticos, com momentos magnéticos permanentes localizados nos átomos mas ordenados aleatoriamente (Figura 22). A temperatura em que esta transição ocorre é dada pela lei de Curie-Weiss:

$$M = \frac{HC}{T - T_C} \text{ para ferromagnetos e} \quad (4.3)$$

$$M = \frac{HC}{T + T_N} \text{ para antiferromagnetos.} \quad (4.4)$$

H é o módulo do campo externo aplicado, C uma constante que depende das características do átomo magnético, e T_C é a chamada temperatura de Curie, acima da qual materiais ferromagnéticos se tornam paramagnéticos. T_N é a temperatura de Néel, acima da qual materiais antiferromagnéticos se tornam paramagnéticos. Os valores de T_C e T_N dependem do spin total que contribui para o magnetismo e também das integrais de troca, bem como do arranjo da rede cristalina. Considerando amostras volumétricas, o ferro tem temperatura de Curie de 770°C , para o níquel temos 350°C e para o arseneto de manganês, 45°C ⁴⁴.

4.2. Paramagnetismo

Em átomos paramagnéticos, há elétrons desemparelhados em alguns orbitais, de forma que o momento de spin total do átomo é diferente de zero. Sendo assim, localmente, há um momento magnético não nulo. No entanto, como não há interação magnética entre um sítio e seus vizinhos ou mesmo uma direção preferencial para a magnetização, a média temporal de \mathbf{M} é nula em cada átomo e a média espacial é nula em toda a rede. Ao aplicar um campo magnético geramos uma quebra de simetria que alinha os momentos magnéticos dos átomos gerando uma magnetização média não nula, como veremos a seguir. A energia de interação de um momento de dipolo \mathbf{m} com um campo magnético \mathbf{H} é $E_z = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$. Para um campo aplicado na direção z em uma temperatura fixa T , a média da magnetização \mathbf{m} na direção do campo será:

$$\langle m_z \rangle = \frac{\sum m_z \exp(m_z H \beta)}{\sum \exp(m_z H \beta)} \quad (4.5)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$ e k_B é a constante de Boltzmann. A magnitude do momento magnético m de cada átomo é $g\mu_B S$, g é o fator de Landé, S é o número de spin e μ_B é o magnéton de Bohr, dado por $\mu_B = |e|\hbar/2m_e c$. Vale lembrar que a componente S_z do número de spin pode assumir apenas $2S+1$ valores, tal que $S_z = -S, -S+1, \dots, S-1, S$. Substituindo a magnetização m_z no cálculo da média, temos:

$$\langle m_z \rangle = \frac{\sum_{S_z=-S}^S g\mu_B S_z \exp(g\mu_B S_z H \beta)}{\sum_{S_z=-S}^S \exp(g\mu_B S_z H \beta)}. \quad (4.6)$$

Devido à propriedade já citada da componente S_z do spin, esta média pode ser avaliada e o resultado final é:

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B S \times B_S(g\mu_B S H \beta), \text{ onde}^{45} \quad (4.7)$$

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) \quad (4.8)$$

$B_S(x)$ é conhecida como função de Brillouin. Esta função relaciona a magnetização induzida $\langle m_z \rangle$ em um paramagneto em com o campo magnético externo aplicado H (Figura 23a). Para o caso em que $S=1/2$, a equação se simplifica para:

$$\langle m_z \rangle = g \mu_B S \tanh(g \mu_B S H \beta). \quad (4.9)$$

Um limite interessante para a função de Brillouin é quando $H \rightarrow 0$. A componente z da magnetização será:

$$\langle m_z \rangle = \frac{1}{3} (g \mu_B)^2 S(S+1) \beta H \quad (4.10)$$

É possível obter a susceptibilidade magnética a partir da equação (4.10) acima em função da temperatura, no limite em que o campo tende a zero:

$$\chi_{inicial} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M_z \rangle}{\partial H} = \frac{C}{T}, \quad (4.11a)$$

$$C = \frac{1}{3k_B} (g \mu_B)^2 N S(S+1), \quad (4.11b)$$

onde agora diferenciamos a média macroscópica da magnetização considerando N spins por unidade de volume. A medida que a temperatura tende a zero a susceptibilidade tende a infinito.

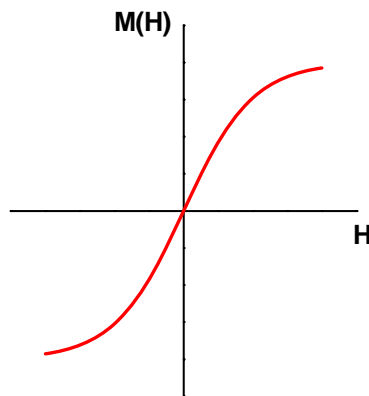


Figura 23 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para uma amostra paramagnética.

4.3. Ferromagnetismo

A interação de troca, descrita no Hamiltoniano de Heisenberg, é responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos de átomos vizinhos em ferrromagnetos abaixo da temperatura de Curie. Ainda assim, a interação de troca não define uma direção preferencial para o alinhamento dos momentos magnéticos. A cada instante, os momentos de todos os átomos podem variar de direção resultando numa média temporal nula, já que o Hamiltoniano de Heisenberg é isotrópico. No entanto, materiais ferromagnéticos possuem magnetização média não nula mesmo em campo zero. Há uma direção preferencial dentro do cristal que favorece uma direção espacial em detrimento das outras levando à orientação dos momentos magnéticos. O termo anisotrópico no Hamiltoniano pode ter diversas origens, como a rede cristalina (anisotropia cristalina), pressão (anisotropia por magnetostricção), forma do magneto (anisotropia de forma), condições de crescimento (anisotropia induzida), assimetria de fronteiras (anisotropia superficial), dentre outras⁴⁵. Uma vez definida uma direção preferencial para a magnetização no material temos o ferromagnetismo. Neste caso, estamos interessados apenas na anisotropia causada pela rede cristalina.

A anisotropia cristalina surge do acoplamento spin-órbita que faz com que os spins dos elétrons se alinhem com os planos cristalográficos, que contém os momentos orbitais e depende da simetria da rede cristalina que contém os átomos magnéticos. Em redes hexagonais, a quebra de simetria ocorre em torno do eixo c , dando origem à anisotropia cristalina uniaxial. Esta forma de anisotropia pode ser escrita como função de apenas um parâmetro, o ângulo φ formado entre a magnetização e o eixo c do cristal (Figura 24a). A densidade de energia decorrente da anisotropia cristalina uniaxial pode ser escrita como:

$$w_u = K_1 \sin^2 \varphi, \quad (4.12)$$

sendo que o valor da constante K_1 é determinado experimentalmente e varia com a temperatura. Caso K_1 seja positivo, a energia será mínima se \mathbf{M} estiver paralelo ao eixo c ($\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$) e este é então dito eixo de fácil magnetização, ou eixo preferencial. Já para materiais onde $K_1 < 0$, o estado de menor energia é aquele onde o momento magnético está contido no plano hexagonal ab perpendicular ao eixo c ($\varphi = \pi/2$ ou

$\varphi = 3\pi/2$), que então é chamado eixo duro de magnetização. Neste caso, é possível que exista ainda alguma anisotropia entre os eixos a e b, mas em geral ela é pequena.

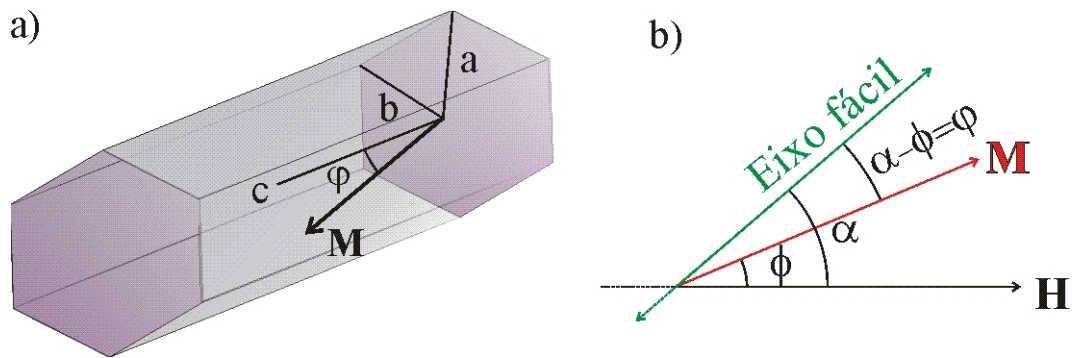


Figura 24 – a) Cristal hexagonal e o ângulo φ entre o eixo c do hexágono e a magnetização M. b) Campo magnético externo H é aplicado num ângulo α com relação ao eixo de fácil magnetização.

Em redes cúbicas, o sinal de K_1 define se o eixo fácil estará contido em ao longo de alguma aresta do cubo ($K_1 > 0$) ou se a direção preferencial será ao longo da diagonal do cubo ($K_1 < 0$).

Segundo o Hamiltoniano de Heisenberg associado à anisotropia uniaxial, a configuração de mínima energia seria aquela na qual os momentos de todos os átomos presentes na amostra apontassem num mesmo sentido ao longo da direção de fácil magnetização definida pela anisotropia cristalina. No entanto, não é assim que encontramos a maioria dos materiais. A menos que submetidos a um campo magnético externo forte o bastante para atingir a magnetização de saturação, os materiais se apresentam separados em regiões de magnetização homogênea mas apontando em diferentes sentidos. Estas regiões de magnetização homogênea, onde todos os momentos magnéticos apontam na mesma direção, são chamadas de domínios magnéticos. Em um corpo onde os domínios magnéticos são pequenos demais, a magnetização resultante é zero. Amostras ferromagnéticas abaixo da temperatura de Curie com magnetização espontânea nula estão desmagnetizadas. Na região que separa um domínio magnético de outro a energia de troca é alta, pois há momentos magnéticos vizinhos desalinhados. Ainda assim, há domínios magnéticos em quase todos os materiais ferromagnéticos na natureza.

4.3.1. Modelo de Stoner-Wohlfarth

A anisotropia cristalina, como a maioria das anisotropias magnéticas, define apenas uma direção preferencial, não havendo distinção entre um sentido ou outro de \mathbf{M} , como explícito na dependência quadrática do seno na equação (4.12). Ao aplicar um campo magnético externo definimos um sentido para a magnetização que minimiza a energia, pois se adiciona à energia total também a energia decorrente da interação entre o campo e o momento magnético (interação Zeeman), dada por $\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$. Supondo que o campo magnético forme um ângulo α com o eixo fácil e que a magnetização está a um ângulo ϕ do campo magnético (Figura 24b), a energia do sistema será escrita como:

$$E = K_1 V \sin^2(\alpha - \phi) - M_s H V \cos \phi \quad (4.13)$$

onde K_1 é a constante de anisotropia cristalina em um sistema com anisotropia uniaxial, V é o volume do sistema, H é o módulo do campo magnético aplicado e M_s a magnetização de saturação, que é o valor máximo de magnetização que um sistema magnético pode ter. No estudo de materiais magnéticos e seu comportamento na presença de um campo magnético externo, Stoner e Wohlfarth⁴⁶ consideraram um volume V com uma expressão para a energia dada pela energia reduzida ε definida como:

$$\frac{E}{2K_1 V} = \frac{\sin^2(\alpha - \phi)}{2} - \frac{M_s H}{2K_1} \cos \phi = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \cos 2(\alpha - \phi)}{2} \right) - \frac{M_s H}{2K_1} \cos \phi \quad (4.14)$$

$$\frac{E}{2K_1 V} - \frac{1}{4} = \varepsilon = -\frac{\cos 2(\alpha - \phi)}{4} - h \cos \phi, \quad (4.15)$$

sendo que $h = \frac{M_s H}{2K_1}$. (4.16)

Para encontrar os mínimos de energia, tomamos:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \varepsilon' = -\frac{\sin 2(\alpha - \phi)}{2} + h \sin \phi = 0 \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta^2} = \varepsilon'' = -\cos 2(\alpha - \phi) + h \cos \phi > 0 \quad (4.18)$$

Caso o campo magnético seja aplicado na direção do eixo de fácil magnetização, isto é, $\alpha = 0$, as soluções para os extremos da função energia são:

$$\phi_1 = 0, \varepsilon_1'' = 1 + h > 0 \Rightarrow h > -1 \quad (4.19)$$

$$\phi_2 = \pi, \varepsilon_2'' = 1 - h > 0 \Rightarrow h < 1 \quad (4.20)$$

$$\phi_3 = \cos^{-1} h, \varepsilon_3'' = h^2 - 1 > 0, \text{ mas } h \in [-1, 1] \Rightarrow \varepsilon_3'' < 0, \phi_3 \text{ é um máximo.} \quad (4.21)$$

A Figura 25 mostra o gráfico da energia e em função do ângulo ϕ para $\alpha=0$, onde podemos identificar os três extremos da função.

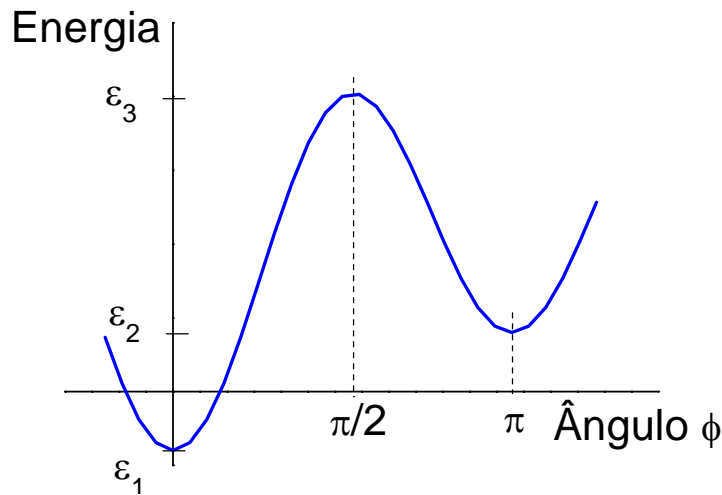


Figura 25 – Gráfico da energia magnética para $h=0.1$ em função do ângulo ϕ entre o campo magnético H a direção da magnetização M (ver Figura 24b).

Há dois mínimos de energia bem definidos separados por uma barreira de potencial cujo valor máximo é dado por h . A cada valor de campo magnético, portanto a cada valor de h , a solução ϕ_1 ou ϕ_2 minimiza a energia magnética, com uma região de interseção entre elas, como mostrado na Figura 26.

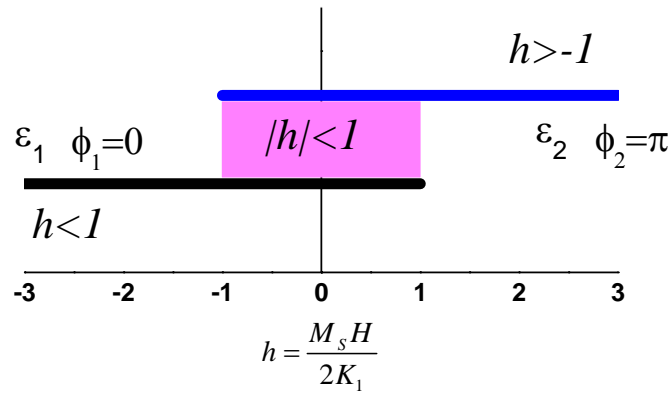


Figura 26 – Esquema que mostra a inversão do sentido da magnetização em função do campo H. A região em rosa indica valores degenerados da energia em função de H. Neste caso, o sentido da magnetização depende da história magnética do corpo estudado.

A partir desta expressão para a energia é possível entender como se forma a curva de histerese magnética de um magneto com anisotropia uniaxial na direção z e com campo aplicado na direção do eixo fácil, desenhada passo a passo na Figura 27. Inicialmente, consideramos que o sistema está desmagnetizado, sendo composto por muitos pequenos domínios com magnetizações apontando para +z e -z tal que a magnetização total da amostra seja zero. Aplicamos um campo crescente a partir de zero em intensidade na direção +z. Aos poucos, os domínios magnéticos passam a apontar no mesmo sentido que o campo H e a magnetização aumenta (1) até um valor máximo M_s quando todos os momentos magnéticos presentes na amostra apontam na mesma direção. Há apenas um domínio magnético presente. Neste ponto, \mathbf{M} está alinhado com \mathbf{H} e temos $\phi=0$, que é mínimo de energia ε_1 com $h>-1$. Em seguida, diminuimos o campo até chegar a zero. Se a configuração +M for estável por um intervalo de tempo razoável, o magneto irá manter esta configuração mesmo em $H=0$ e a magnetização de remanência M_R , será igual à magnetização de saturação M_S (2). O próximo passo é aplicar agora um campo de módulo crescente na direção -z. Agora a magnetização +M aponta na direção oposta do campo, que é uma condição desfavorável energeticamente, mas há uma barreira de potencial igual a $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ a ser vencida antes que a magnetização inverta seu sentido. Esta inversão ocorre justamente quando a solução com $h>-1$ deixa de ser válida, em $h=-1$, e neste valor de H a magnetização total do sistema inverte seu sentido e passa a apontar na direção -z (3). Mesmo aumentando o campo até $-H_{max}$ a magnetização não muda, pois já atingiu o valor de saturação (4). Fazendo agora o caminho reverso, diminuimos o campo até zero novamente. Mais uma vez, a magnetização de remanência será igual a M_S , pois o único termo que diferencia

energeticamente uma direção de magnetização da outra, a interação Zeeman, é zero quando $H=0$ (5). Agora, aumentamos o campo no sentido $+z$. A magnetização mais uma vez manterá o sentido $-z$ até que se aplique um campo suficientemente forte, $h=1$, que inverta a direção de todos os momentos magnéticos ao mesmo tempo (6). Temos assim uma curva de histerese magnética para o campo magnético aplicado na mesma direção que o eixo fácil. A partir desta análise, pode-se obter o campo coercivo H_c , que corresponde a $|h|=1$, como sendo $H_c = 2K_1/M_s$.

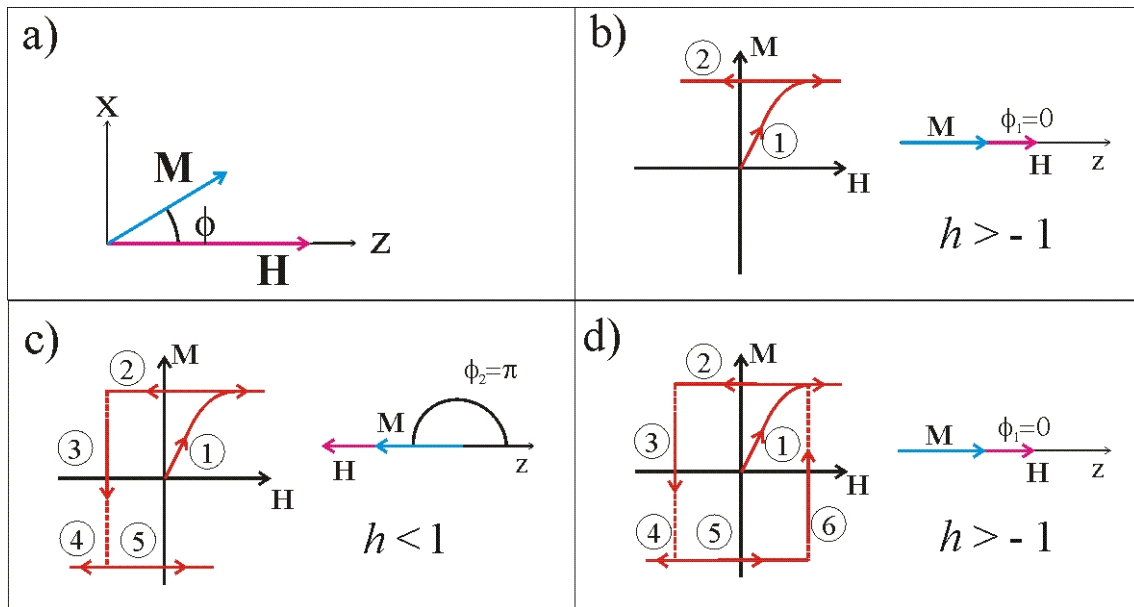


Figura 27 – a) Definição do ângulo ϕ entre a magnetização e o campo magnético aplicado. b) Em (1), os domínios se alinham com o campo a medida que este aumenta até que se atinge a magnetização de saturação M_s . O campo diminui e inverte seu sentido em (2). c) A magnetização só se inverte em (3) quando $h=1$. H aumenta até que $M=-M_s$ (4). O campo começa a diminuir e a magnetização de remanência $|M_R|$ é igual a M_s (5). d) Novamente a magnetização se inverte quando $h=1$ (6).

Outro caso interessante ocorre quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, isto é, quando $\alpha = \pi/2$. Neste caso, é como se não houvesse anisotropia cristalina. A magnetização de remanência é zero, pois em campo zero todos os momentos magnéticos se alinham na direção z do eixo fácil, com componente na direção x igual a zero (Figura 28). Agora a solução $\cos \phi = h$ ($|h| < 1$) também é um mínimo de energia e a magnetização aumenta linearmente com o campo, como em um paramagneto, até que $h = \pm 1$, quando passamos para as outras soluções possíveis e a magnetização atinge a saturação.

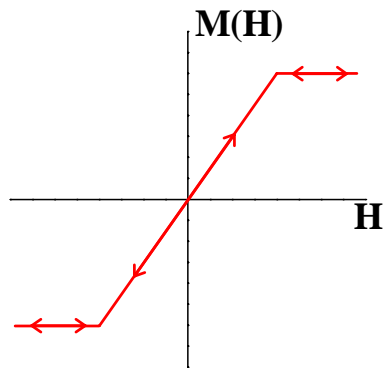


Figura 28 – Curva de histerese para o campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, isto é, $\alpha=\pi/2$ (Ver Figura 24b).

4.3.2. Formação de domínios magnéticos

A interação de troca é uma interação de curto alcance, pois vem da superposição da função de onda das nuvens eletrônicas de átomos vizinhos na rede cristalina. Já a anisotropia cristalina surge do campo cristalino e atua em todo o cristal tendo um efeito de quebra de simetria magnética. Nenhuma dessas interações implicaria na formação de domínios magnéticos. Qual termo então gera essa separação do corpo magnético gerando regiões de magnetização em diferentes direções? Na análise feita até agora da energia de um sistema ferromagnético não foi considerada a interação dipolar entre os momentos magnéticos. Pela interação dipolar, o campo interno gerado pelo momento magnético de um domínio favorece o surgimento de outro domínio de magnetização oposta (Figura 29). A formação de domínios minimiza também as linhas de campo magnético, através da geração de mais pólos norte (N) e sul (S). Configurações mais elaboradas são também observadas, como vórtices ou diamantes (Figura 29d). Em alguns sistemas há também a formação de domínios que "fecham" as linhas de campo (*closure domains*), como na Figura 29d e e.

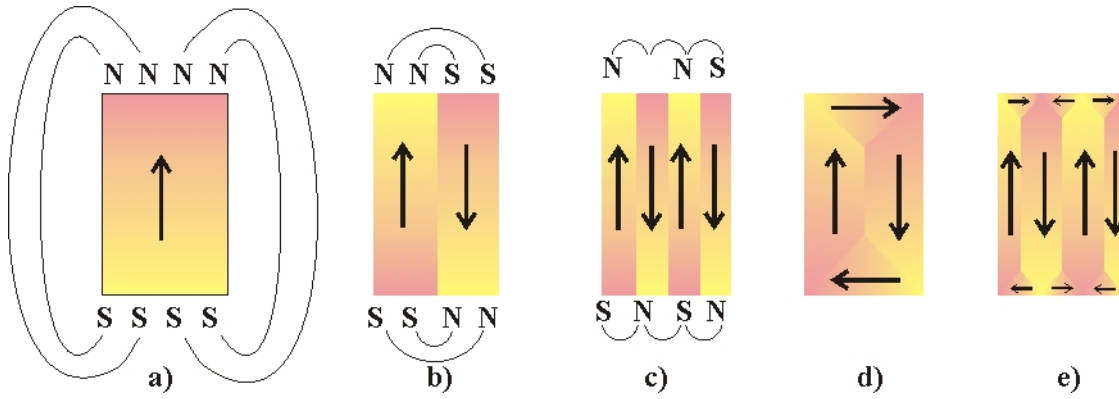


Figura 29 – Possíveis divisões em domínios de um ferromagneto.⁴⁷ Dependendo da energia da interação de troca, muitos ou poucos domínios se formam. Em a, b e c) a magnetização em todos os domínios está na mesma direção. d) e e) Estrutura de domínios em diamante e *closure domains*, em que as linhas de campo desmagnetizante se fecham dentro do magneto.

A interação dipolar (ou interação magnetostática) é uma interação de longo alcance e decorre naturalmente das equações de Maxwell para um ferromagneto. Sua origem está no campo H' interno gerado pela magnetização interna própria do ferromagneto. Supondo que o material seja contínuo, sem correntes ou correntes de deslocamento, temos:

$$\nabla \times \mathbf{H}' = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0.$$

Lembrando que $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \gamma_B \mathbf{M})$, onde $\gamma_B = 1$ para grandezas expressas em unidades do S.I. e $\gamma_B = 4\pi$ para unidades cgs, e supondo uma solução do tipo $\mathbf{H}' = -\nabla U$, onde U é um potencial escalar, temos a equação para o potencial dentro de um magneto de magnetização \mathbf{M} :

$$\nabla^2 U_{in} = \gamma_B \nabla \cdot \mathbf{M}. \quad (4.22)$$

As condições de contorno são sobre a componente de \mathbf{H} paralela à superfície e a componente de \mathbf{B} perpendicular à superfície e exigem a continuidade das mesmas na fronteira do ferromagneto. Com isso, temos um problema diferencial completo, com a equação (4.22) e as condições de contorno:

$$U_{in} = U_{out} \quad \frac{\partial U_{in}}{\partial n} - \frac{\partial U_{out}}{\partial n} = \gamma_B \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} \quad (4.23)$$

onde \mathbf{n} é o vetor normal à superfície. Resolvendo a equação para a interação magnetostática em uma esfera de raio R (Figura 30a) uniformemente magnetizada ($\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$) na direção z , $\mathbf{M} = M_S \mathbf{z}$ (Figura 30b), chegamos a:

$$U = \gamma_B \frac{M_S}{3} \cos \theta \times \begin{cases} r & r \leq R \\ R^3/r^2 & r \geq R \end{cases}, \quad (4.24)$$

onde θ é o ângulo azimutal das coordenadas esféricas. O potencial dentro da esfera é $U_{in} = \frac{1}{3} \gamma_B M_S r \cos \theta = \frac{1}{3} \gamma_B M_S z$, que resulta em um campo desmagnetizante interno:

$$\mathbf{H}' = -\nabla U \quad \Rightarrow \quad H'_{x_{in}} = H'_{y_{in}} = 0, \quad H'_{z_{in}} = -\frac{1}{3} \gamma_B M_S \quad (4.25)$$

O campo desmagnetizante interno decorrente da própria magnetização da esfera é uniforme, igual a $-\frac{1}{3} \gamma_B M_S$ e na direção z , com sentido oposto ao da magnetização \mathbf{M} . Este alinhamento antiparalelo entre \mathbf{H}' e \mathbf{M} leva a um aumento na energia total do sistema, representado pela energia magnetostática E_M definida como:

$$E_M = -\frac{1}{2} \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}' d^3 r. \quad (4.26)$$

Apesar do sinal negativo na frente da integral, E_M será sempre positiva pois o campo desmagnetizante \mathbf{H}' está sempre alinhado antiparalelo à magnetização \mathbf{M} (Figura 30b). Para a esfera de raio R , a energia magnetostática é⁴⁵:

$$E_M = \frac{2\pi}{9} \gamma_B M_S^2 R^3 \quad (4.27)$$

Ao calcular a energia magnetostática é importante ter em mente a forma e o tamanho do corpo ferromagnético. Uma esfera é simétrica e o eixo z foi escolhido ao acaso e o resultado seria o mesmo se escolhêssemos o eixo x ou y , contanto que nos mantivéssemos paralelos ao eixo fácil da anisotropia cristalina, pois caso contrário o problema se complicaria.

Como outro exemplo, podemos calcular o campo desmagnetizante de um cilindro infinito ao longo do eixo z e com raio R (Figura 30c) Inicialmente, consideremos o caso onde a magnetização é uniforme $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$ ao longo do eixo x ,

$\mathbf{M}=M_S \mathbf{x}$, (Figura 30d). Usamos agora coordenadas cilíndricas para obter o potencial interno:

$$U_{in} = \frac{1}{2} \gamma_B M_S \rho \cos \phi \Rightarrow H'_{x_{in}} = -\frac{1}{2} \gamma_B M_S, \quad H'_{y_{in}} = H'_{z_{in}} = 0$$

O resultado é análogo ao da esfera, exceto pelo fato do campo desmagnetizante no cilindro ser maior que na esfera, para materiais com a mesma magnetização de saturação M_S . Sendo R o raio da base circular do cilindro, a energia magnetostática é:

$$E_M = \frac{\pi}{4} \gamma_B M_S^2 R^2. \quad (4.28)$$

Se o cilindro estivesse magnetizado na direção z , ao resolver a equação diferencial temos substituir nas condições de contorno $\mathbf{M} \cdot \mathbf{n} = 0$, já que o cilindro é infinito nesta direção e não há superfície sobre a qual definir \mathbf{n} , portanto a componente superficial de \mathbf{M} é nula. A solução resultante desta condição de contorno é $U=0$, que leva a $H'=0$, resultando em $E_M=0$, menor valor possível para a energia magnetostática. Considerando apenas a energia magnetostática, o eixo mais longo do corpo magnético é o eixo mais favorável para a magnetização. Como muitas vezes esse eixo não coincide com o eixo fácil da anisotropia cristalina, a situação se complica e outra configuração magnética pode ser mais favorável.

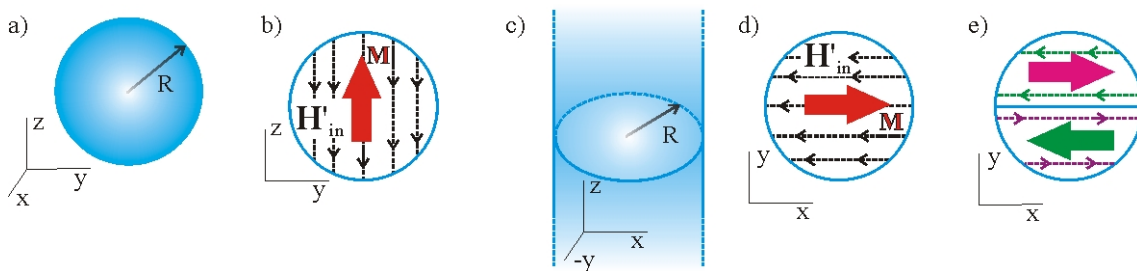


Figura 30 – a) Esfera de raio R . b) Magnetização M da esfera e campo desmagnetizante interno H'_{in} resultante da magnetização. c) Cilindro de raio R infinito ao longo do eixo z . d) Magnetização uniforme (monodomínio) e campo desmagnetizante resultante. e) Campo desmagnetizante gerado no plano xy do cilindro para a configuração de dois domínios magnéticos.

Caso fizéssemos a mesma conta para a energia magnetostática de um cilindro infinito ao longo de z , mas agora dividido em duas metades, uma com magnetização $+M_S \mathbf{x}$ e a outra com magnetização $-M_S \mathbf{x}$ (Figura 30e), obteríamos para a energia magnetostática:

$$E_M^{2dom} = \frac{1}{\pi} \gamma_B M_S^2 R^2 \quad (4.29)$$

Comparando este valor com o valor obtido para a configuração de um domínio para o cilindro, pode-se determinar qual configuração tem menor energia:

$$\frac{E_M^{1dom}}{E_M^{2dom}} = \frac{\pi^2}{4} > 1 \quad (4.30)$$

A configuração de dois domínios tem energia menor que a configuração de um domínio. Note que o resultado não depende de R ou de M_S , sendo válida para qualquer tamanho da base do cilindro e para qualquer material ferromagnético. A energia magnetostática é o principal motivo pelo qual mais de um domínio se forma em cristais ferromagnéticos. Naturalmente, é necessário considerar outros termos energéticos na determinação da configuração de menor energia. Ao formar dois domínios, na fronteira entre eles os momentos magnéticos dos átomos estarão alinhados antiparalelamente, que contraria a interação de troca. Esta configuração tem alta energia quando analisada do ponto de vista da interação de troca. Esta energia é minimizada pela formação de uma parede de domínio, ao longo da qual a magnetização gira gradualmente até inverter-se totalmente no domínio seguinte. Há dois tipos principais de paredes de domínios, parede de Bloch e parede de Néel. A formação de um tipo ou de outro depende da forma do corpo magnético bem como do material do qual ele é formado. Com base no sistema de coordenadas xyz para o cilindro infinito da Figura 30c onde há dois domínios, caso eles fossem separados por uma parede de Bloch, ao longo da parede os momentos magnéticos iriam girar em torno do eixo x , com componentes M_y , até girar completamente. Por outro lado, em uma parede de Néel a magnetização gira em torno do eixo y com componentes em x . Uma parede de domínio tem certo custo energético que deve ser compensado pela diminuição de energia magnetostática para que a formação de mais de um domínio seja favorável. Isso não acontece em partículas muito pequenas, onde o custo da parede é alto demais comparado à diminuição de EM e a partícula inteira forma então um monodomínio. Caso esta partícula esteja livre para girar, isto é, não há quebra de simetria esférica, ela então comporta-se como um "átomo" paramagnético, mas com enorme momento magnético, correspondente a soma de todos os momentos magnéticos de todos os átomos que compõem a partícula. Este fenômeno é conhecido como superparamagnetismo.

Em geral, o campo desmagnetizante dentro de um corpo uniformemente magnetizado não é uniforme, exceto para corpos com superfícies de segunda ordem, isto é, descritas por uma função do tipo r^2 . A esfera e o cilindro são casos especiais do elipsóide uniformemente magnetizado, que pode ser resolvido analiticamente. A equação da superfície de um elipsóide genérico é, em coordenadas cartesianas:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 + \left(\frac{z}{c}\right)^2 = 1 \quad a \leq b \leq c \quad (4.31)$$

Para um elipsóide uniformemente magnetizado, o campo desmagnetizante interno está relacionado à magnetização \mathbf{M} pelo fator desmagnetizante D :

$$\mathbf{H}'_{in} = -\gamma_B D \cdot \mathbf{M}, \quad (4.32)$$

onde D é um tensor de traço 1. No caso em que a magnetização \mathbf{M} é paralela a um dos eixos principais do elipsóide, D é escrito como uma matriz diagonal. No caso de uma esfera, temos $a=b=c$ e os fatores desmagnetizantes são todos iguais a $1/3$ ($D_x = D_y = D_z = 1/3$), pois o sistema é simétrico. Para um cilindro infinito, temos que a energia desmagnetizante na direção z é zero, sendo que também o campo interno nesta direção é também nulo e, portanto, $D_z = 0$, enquanto $D_x = D_y = 1/2$.

Substituindo a equação para o campo interno em função do fator desmagnetizante D na expressão para a energia magnetostática, temos:

$$E_M = \frac{\gamma_B}{2} \int D \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} d^3r \quad (4.33)$$

Para um elipsóide de volume V , o tensor D é diagonal e a expressão da energia se simplifica para:

$$E_M = \frac{\gamma_B}{2} V (D_x M_x^2 + D_y M_y^2 + D_z M_z^2) \quad (4.34)$$

Os valores dos fatores desmagnetizantes são determinados unicamente pela forma do corpo magnético, como pudemos verificar comparando uma esfera com o cilindro. Por esse motivo a energia magnetostática é também chamada anisotropia de forma. É importante ressaltar que os eixos principais do elipsóide não necessariamente

coincidem com o eixo fácil da anisotropia cristalina ou mesmo com o campo magnético aplicado. Em princípio, estas direções podem formar qualquer ângulo entre si (Figura 31).

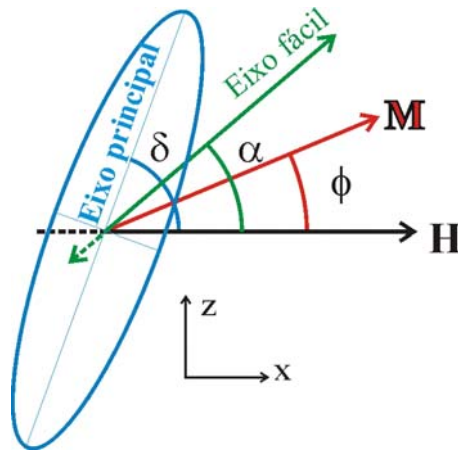


Figura 31 – Elipsóide com um de seus eixos principais orientado a um ângulo δ do campo magnético aplicado H . O ângulo entre o eixo principal e o eixo fácil será $\delta - \alpha$.

A expressão para a energia total magnética que será considerada neste trabalho é a soma da contribuição da energia magnetostática (anisotropia de forma), anisotropia cristalina e interação com o campo magnético aplicado. A interação de troca não será considerada para os ajustes, bem como não faremos suposições sobre as paredes de domínio, exceto que elas não possuem energia muito alta⁴⁸.

Estes conceitos básicos de magnetismo serão aplicados ao estudo de camadas magnéticas no capítulo 5.

Capítulo 5

Espalhamento ressonante em filmes de MnAs/GaAs e Fe/MnAs/GaAs

5. Introdução

A possibilidade de integração de materiais magnéticos a semicondutores tem sido muito estudada com o objetivo de propiciar avanços tecnológicos, principalmente na área de dispositivos eletrônicos⁴⁹. Muitos trabalhos têm sido feito nesse sentido para se obter válvulas de spin, dispositivos que façam uso da magnetoresistência gigante, memórias para discos rígidos cada vez mais densas, etc. Esses avanços têm sido possíveis em grande parte devido ao estudo de nanomateriais magnéticos.

O estudo desses materiais avançou muito nos últimos anos devido a novos e melhores métodos de medida, como microscopia eletrônica, microscopia de força magnética, nano-sondas Hall, dispositivos SQUID e medidas óticas, como efeito Kerr, SNOM, dicroísmo magnético e espalhamento magnético.

Um problema sempre presente é a temperatura de operação destes dispositivos, que deve estar abaixo da temperatura de Curie para que se obtenha o efeito magnético. A possibilidade de mudar a temperatura de Curie em um material magnético integrado a

um semicondutor é atraente. Qual o comportamento magnético deste material com temperatura? Quais os campos magnéticos necessários para inverter sua magnetização? Neste capítulo, vamos apresentar estudos sobre filmes finos de MnAs (arseneto de manganês) crescidos epitaxialmente sobre GaAs(001) e a configuração magnética adotada por esse material em diferentes temperaturas. A boa integração entre o MnAs e o substrato de GaAs torna-o um promissor candidato para válvulas de spin, apesar de sua baixa temperatura de Curie. Também vamos apresentar estudos sobre o filme de MnAs/GaAs(001) recoberto por uma fina camada de ferro (Fe/MnAs/GaAs(001)), feitos no intuito de entender a interação entre os dois filmes magnéticos.

5.1. Propriedades estruturais e magnéticas de MnAs em volume

O arseneto de manganês (MnAs) começou a ser estudado no início do século XX. Seu magnetismo foi descoberto em 1911 por Hilpert e Dieckmann⁵⁰, que estabeleceram a temperatura de Curie T_C estando por volta de 40°C. Medidas mais precisas e mais completas mostraram que a transição magnética era também acompanhada por uma transição metal-isolante e uma variação de ~2% no volume da célula unitária. A temperatura de Curie do material foi também determinada como sendo 45°C⁵¹. Abaixo de T_C , a estrutura cristalina do MnAs é do tipo hexagonal NiAs, com átomos de manganês nos vértices e no centro do hexágono e os átomos de arsênio intercalando os planos. Os eixos do hexágono, a e c, estão representados na Figura 32a. A Figura 32b mostra uma projeção de dois planos atômicos, isto é, do plano hexagonal que contem os átomos de manganês e o plano seguinte que contem os átomos de arsênio. Durante a transição de fase em $T_C=45^\circ\text{C}$, o eixo c não muda enquanto que uma variação de ~1% é observada no eixo a, com uma histerese de 10°C⁵². A variação de 2% no volume da célula unitária se deve à variação no eixo a, que deforma a base do hexágono levemente, conferindo ao MnAs uma estrutura ortorrômbica. Abaixo de T_C , a estrutura hexagonal é associada à fase α -MnAs, que apresenta características ferromagnéticas. Acima de T_C , a fase ortorrômbica é designada como β -MnAs e é paramagnética. Em seguida, há ainda outra transição de fase, desta vez de segunda ordem e sem mudança volumétrica, em $T=126^\circ\text{C}$, para uma fase também paramagnética, γ -MnAs, que é estável até mais altas temperaturas (~250°C). Devido a esta grande variação volumétrica associada à transição de fase em 45°C, há grande

dificuldade em produzir monocristais de MnAs de grande volume, sendo que as maiores amostras possuíam apenas algumas dezenas de milímetros cúbicos.

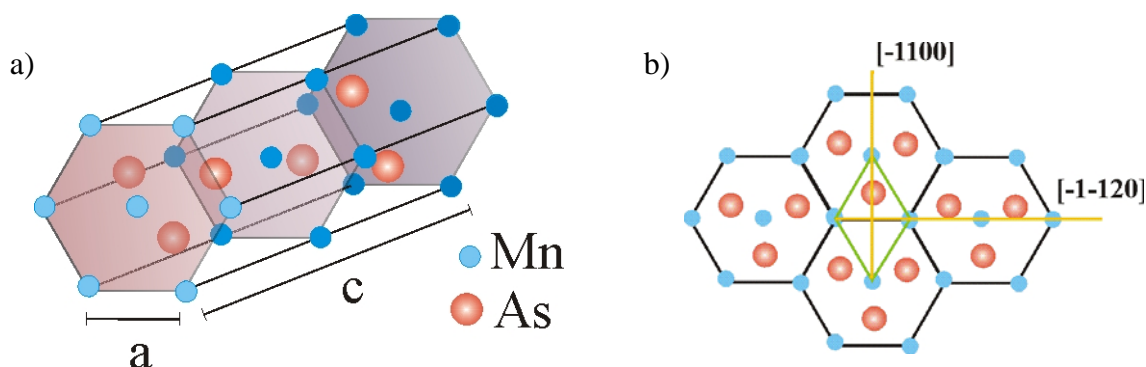


Figura 32 – a) Estrutura da célula unitária hexagonal da fase α -MnAs. b) Projeção de dois planos atômicos, com a célula unitária ressaltada em verde.

5.2. Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de MnAs/GaAs(001)

A procura pela integração de magnetismo com semicondutores levou cientistas a testar diversas ligas, em diferentes condições de crescimento, sobre diferentes substratos. Sucesso foi obtido com MnGa⁵³ e MnAl⁵⁴ sobre GaAs em 1993, mas com campos coercivos altos e também baixas magnetizações de remanência. O arseneto de manganês tem uma estrutura muito diferente do arseneto de gálio, as diferenças entre os parâmetros de rede são enormes e também anisotrópicas. É notável que se tenha conseguido crescer filmes de MnAs epitaxialmente sobre GaAs, com boa qualidade interfacial e com pequenas deslocamentos. Citando L. Däweritz⁵⁵: "*The epitaxial growth of MnAs on GaAs, i.e. the combination of a ferromagnetic metal with hexagonal NiAs-type structure with a zincblend-structure semiconductor, is a distinct example of extreme heteroepitaxy.*" Em 1994, Tanaka *et al.*⁵⁶ descreveram o crescimento epitaxial de MnAs sobre GaAs(001) e também algumas medidas magnéticas iniciais que despertaram grande interesse devido à alta magnetização de remanência e baixos campos coercivos quando comparados a MnGa e MnAl. Este trabalho foi também o primeiro a documentar a coexistência de fases α e β -MnAs em temperatura ambiente através de medidas de difração coplanar de raios X e o primeiro a realizar medidas magnéticas nestes filmes finos, definindo já os eixos fácil e difícil do MnAs. Desde então, outros grupos repetiram este processo de crescimento, utilizando substratos com outras orientações, como (110)⁵⁷, (111)⁵⁸ e (113)⁵⁹. Propriedades estruturais e magnéticas de

filmes finos de MnAs/GaAs têm sido estudadas nos últimos anos por diversas técnicas, como microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução⁶¹, SQUID^{54,57,60}, difração de raios X^{57,58,59,62}, espalhamento ressonante de raios X^{64,71}, ressonância ferromagnética⁶⁷, microscopia de força magnética⁶⁰, dentre outras⁵⁶.

5.2.1. Crescimento e epitaxia

As amostras de MnAs usadas neste trabalho foram crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE – Molecular Beam Epitaxy) em substratos de GaAs(001)⁶⁰ pelo grupo do Dr. Lutz Däweritz, Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, na Alemanha. Tipicamente, após o crescimento de uma camada intermediária de GaAs (T=550-600°C), a temperatura do substrato é reduzida para 250°C e a deposição de manganês se inicia numa atmosfera de As₄. O processo de formação do filme ocorre por coalescência de ilhas formadas durante o crescimento a baixa temperatura. Um sumário sobre caracterização durante o crescimento e parâmetros utilizados para obter os filmes pode ser encontrado em [57].

Nestas condições de crescimento, o MnAs se orienta epitaxialmente em relação ao substrato de GaAs tal que MnAs[0001]||GaAs[-110] e MnAs[11-20]||GaAs[110], e a direção de crescimento é a MnAs[-1100], paralela a GaAs[001] (notação da fase hexagonal do MnAs). O descasamento de parâmetro de rede entre as duas redes é definido como:

$$f = \left(d_{hkl}^{MnAs} - d_{h'k'l'}^{GaAs} \right) / d_{h'k'l'}^{GaAs},$$

onde d_{hkl}^{MnAs} e $d_{h'k'l'}^{GaAs}$ são as distâncias interplanares nas direções MnAs[hkl] e GaAs[h'k'l'], respectivamente. Por essa definição, em um substrato GaAs(001), o descasamento de parâmetro de rede associado ao eixo aeixo a do hexágono é de 7% (direção MnAs[11-20]), enquanto que para o eixo c (direção MnAs[0001]) é de 30%. Este grande descasamento é contornado pela forma como os planos de MnAs se organizam sobre o substrato. A cada quatro planos MnAs(0002) há seis planos GaAs(-220), diminuindo o descasamento de parâmetro de rede de 30% para 5%, um valor razoável para heteroepitaxia.

5.2.2. Coexistência de fases

Sendo assim, o arseneto de manganês cresce epitaxialmente sobre o GaAs(001) com o eixo *a* contido no plano da interface MnAs/GaAs. Ao baixar a temperatura próxima a temperatura de Curie do MnAs, este eixo se expande, variando o volume da célula unitária em até 2%. Como isso ocorre, já que os átomos do MnAs estão ligados aos átomos do substrato? Após o crescimento, a amostra é resfriada e a primeira transição de fase é uma transição de segunda ordem da fase hexagonal paramagnética γ -MnAs para a fase ortorrômbica, também paramagnética, β -MnAs em $T=125^{\circ}\text{C}$, sem mudança significativa no volume da célula unitária. Resfriando ainda mais a amostra até $T\sim 45^{\circ}\text{C}$, onde ocorre a transição de fase de primeira ordem no MnAs volumétrico, nos filmes sobre GaAs o eixo *a* aumenta em aproximadamente 1% enquanto o eixo *c* permanece inalterado, e ainda mais, o coeficiente de dilatação térmica do eixo *a* muda de sinal, de forma que ele se expande a medida que a temperatura diminui ainda mais. Como consequência, o filme sofre uma deformação compressiva ao longo da direção [11-20] e uma extensiva na direção [0001]. Por estar preso ao substrato, a transição de fase em 45°C nos filmes é diferente da transição em amostras volumétricas. Como resultado, as fases ferromagnética e paramagnética coexistem durante uma faixa de temperatura de dezenas de graus Celsius, desde $T=45^{\circ}\text{C}$ até 0°C , também com histerese térmica.

Devido à ligação do filme com o substrato, é impossível diminuir a energia elástica que surge durante a transição através de deslocamentos. A maneira encontrada pelo filme para minimizar a energia é através da formação de domínios periódicos alternando a fase α e a fase β^{f1} . Por imagens de microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), é possível verificar a existência de terraços periódicos ao longo da direção [0001], isto é, ao longo do eixo *c* da célula unitária hexagonal. A diferença em parâmetro de rede de uma fase para a outra se acumula ao longo do filme e resulta em terraços mais altos que contem a fase α , com parâmetro de rede $a \sim 1\%$ maior do que o mesmo parâmetro de rede da fase β . A altura desses terraços é de apenas alguns nanômetros e varia conforme a espessura do filme, já que sua origem é a diferença cumulativa no parâmetro de rede das várias células unitárias contidas no filme.

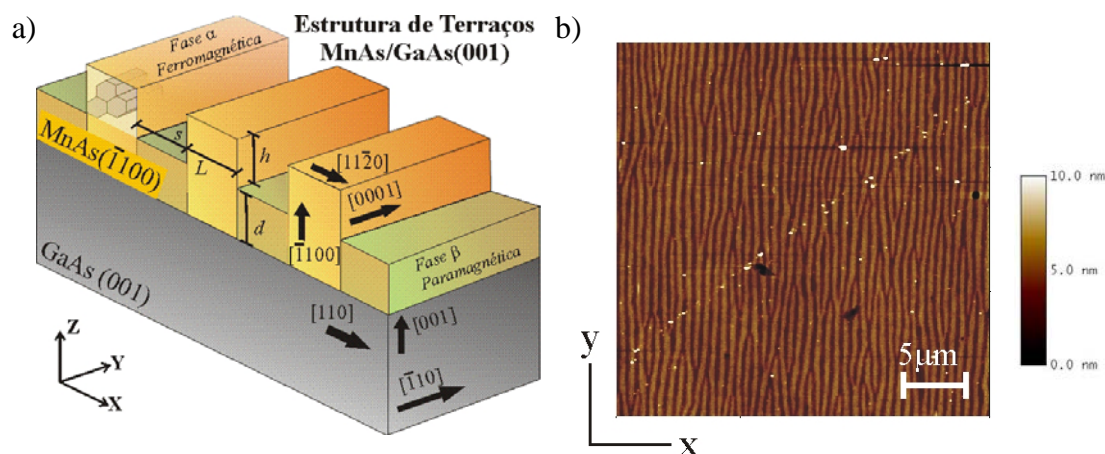


Figura 33 – a) Representação gráfica dos terraços formados pelo filme de MnAs sobre GaAs(001) com as direções cristalográficas, em x MnAs[11-20]||GaAs[110], em y MnAs[0001]||GaAs[-110] e em z MnAs[-1100]||GaAs[001]. b) Imagem de AFM de um filme de 130nm de espessura de MnAs/GaAs(001) em temperatura ambiente. É possível identificar os terraços ferromagnéticos, mais altos e claros, e os vales paramagnéticos, mais escuros.

A estrutura de terraços ferromagnéticos alternados por vales paramagnéticos tem um período s que é constante em toda a faixa de coexistência e que depende da espessura d do filme de MnAs⁶², sendo que $s \approx 4.8d$. Medidas de AFM em função da temperatura também mostram que a altura dos terraços ferromagnéticos é constante durante a coexistência de fases.

5.3. Dependência da estrutura de terraços com a temperatura

A coexistência de fases em larga faixa de temperatura já havia sido verificada por medidas de AFM⁵⁷ e também por medidas de raios X^{56,57,58,61}. Em um experimento de difração coplanar θ - 2θ em um monocristal com duas fases que possuam parâmetros de rede diferentes, serão observados dois picos. No caso do MnAs/GaAs, é possível detectar o sinal da fase ortorrômbica paramagnética, com parâmetros de rede $a_\beta=3.66 \text{ \AA}$ e $c_\beta=5.72 \text{ \AA}$ e também o pico correspondente à fase hexagonal paramagnética com $a_\alpha=3.725 \text{ \AA}$ e $c_\alpha=5.71 \text{ \AA}$ ⁵⁶. Utilizando teoria de espalhamento cinemática e também a teoria de minimização de energia elástica pela coexistência das fases α e β , Kaganer *et al.*⁶¹ determinaram a relação entre o percentual da fase α e a temperatura T , determinando a largura L do terraço ferromagnético em função de T . Dependendo da espessura d do filme, foi detectada uma histerese na transição de até 7°C.

Por imagens de AFM, o período s dos terraços ferromagnéticos é da ordem de centenas de nanômetros. No caso da amostra de 130nm, cuja imagem de AFM está na

Figura 33b, o período é de aproximadamente 700nm. Esta periodicidade superficial pode ser sondada em medidas de refletividade com raios X de comprimento de onda compatível ao período a ser medido. Ao utilizar raios X duros, $\lambda \sim 1-2\text{\AA}$, sensíveis a distâncias da ordem do parâmetro de rede do MnAs e do GaAs, não é possível observar satélites decorrentes da correlação entre os terraços devido às diferentes ordens de grandezas entre λ e s . Já para energias mais baixas, como a energia correspondente a borda de absorção L_{III} do manganês, em 640 eV, o comprimento de onda da radiação é de 19 Å, muito maior que as distâncias inter-atômicas mas compatível com as correlações superficiais entre os terraços. Sendo assim, uma maneira de determinar a largura de cada fase em função da temperatura alternativa a apresentada por Kaganer *et al*⁶¹. foi elaborada por nós e será aqui apresentada⁶³.

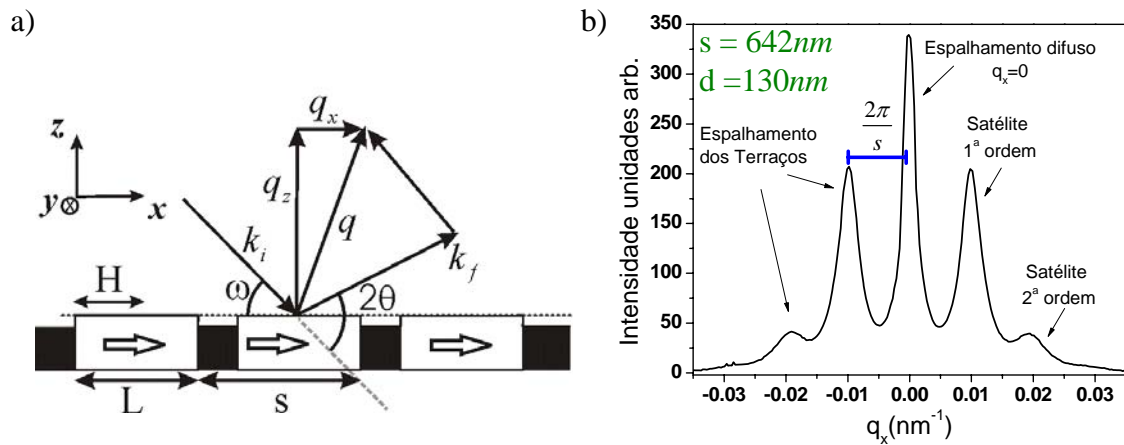


Figura 34 – a) Geometria de refletividade não-especular descrita no capítulo 2. b) Varredura em q_x para uma amostra de 130nm de MnAs em temperatura ambiente⁶³ realizada na linha Polar do Elettra. É possível ver os picos satélites em primeira e segunda ordem decorrentes da interferência construtiva dos terraços periódicos. A periodicidade s das fases é dada pela posição em q_x dos satélites. O pico que se encontra em $q_x \sim 0$ é o pico de espalhamento difuso decorrente de rugosidades não correlacionadas presentes na superfície da amostra. O pico especular em $q_x = 0$ foi omitido para dar mais clareza ao gráfico.

A intensidade de luz refletida por um filme depende de sua superfície: se ela é rugosa, se há alguma estrutura periódica ou se a superfície é atômica e lisa. Durante a coexistência de fases, a superfície de um filme de MnAs apresenta uma estrutura periódica de terraços com 2-5nm de altura que interferem no perfil de refletividade obtido.

Vamos considerar a mesma montagem experimental do capítulo 2 (Figura 34a), onde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ é o vetor transferência de momento, decomposto em

$$q_x = 2\pi/\lambda(\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega)), \quad q_y = 0 \quad \text{e} \quad q_z = 2\pi/\lambda(\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega)).$$

Varreduras em q_x consistem em manter 2θ fixo e variar ω , sendo também referidas como varreduras *rocking*. O perfil de altura dos terraços, $t(x)$, pode ser descrito como sendo t_o para $0 < x < L$ e 0 para $L < x < s$ (Figura 35). A coordenada y , ao longo dos terraços, não tem influência no perfil de altura. Nesta representação, temos $x||\text{MnAs}[11-20]$, $y||\text{MnAs}[0001]$ e $z||\text{MnAs}[-1-100]$. Ao variar ω para 2θ fixo, sondamos as correlações que a superfície apresenta na direção de q_x que, neste caso, são os terraços. Surgem picos igualmente espaçados para $q_x < 0$ e $q_x > 0$ (Figura 34b). O pico mais próximo do pico especular em $q_x = 0$ é o satélite de primeira ordem, e sua posição $q_x^{(1)}$ está relacionada a periodicidade dos terraços pela equação $q_x^{1^{\text{a}} \text{ ordem}} = 2\pi/s$. A posição do segundo pico, mais distante de $q_x = 0$, está também relacionada a periodicidade dos terraços, uma vez que $q_x^{2^{\text{a}} \text{ ordem}} = 2q_x^{1^{\text{a}} \text{ ordem}} = 4\pi/s$.

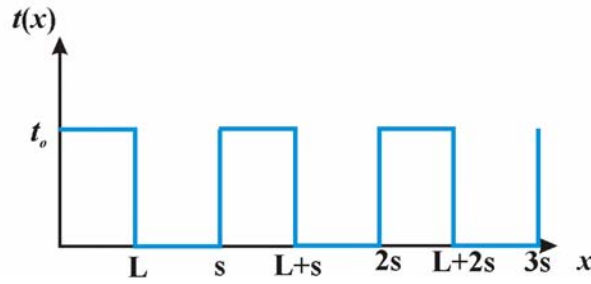


Figura 35 – Perfil de altura $t(x)$ dos terraços em função da coordenada x , ao longo da direção [11-20] do MnAs.

Partindo-se da eq. 2.65, a intensidade refletida dependerá da transformada de Fourier do perfil da superfície, $F(q_x, q_z)$, e também da correlação C entre um terraço e outro na direção x , $C(q_x)^{63}$:

$$I(q_x, q_z) \propto |C(q_x)|^2 |F(q_x, q_z)|^2, \text{ onde} \quad (5.1)$$

$$F(q_x, q_z) = \int_0^s \exp[-i(q_x x + q_z t(x))] dx. \quad (5.2)$$

$F(q_x, q_z)$ é o espalhamento de apenas 1 terraço, a intensidade total será proporcional à soma dos terraços que espalham em fase, avaliada pela função correlação⁶⁴,

$$C(q_x) = \left\langle \sum_m \sum_n e^{-i(R_m - R_n)q_x} \right\rangle. \quad (5.3)$$

Para escrever a função correlação, vamos supor que os terraços obedecem um modelo de ordenamento de curto alcance (SRO – *Short range order*) e que estejam separados por uma distância S aleatória mas com média s , $\langle S \rangle = s$, sendo que não há correlação entre as separações de um terraço e seus vizinhos, $\langle S_i, S_{i+1} \rangle = 0$. Neste modelo, a função correlação é obtida como sendo a média geométrica de vários arranjos de terraços perfeitamente periódicos, cada arranjo com um período S . Sendo assim, cada arranjo periódico tem como função correlação uma função delta de Dirac centrada em S , de forma que podemos escrever a função correlação para o sistema como sendo:

$$C(q_x) = N \left\langle g \sum_{b=-\infty}^{\infty} \delta(q_x - bg) \right\rangle, \text{ onde } g = 2\pi/s. \quad (5.4)$$

Esta seqüência de deltas será substituída por uma seqüência de Lorentzianas de largura σ , resultado da coerência finita entre os terraços e também da coerência espacial limitada do feixe de raios X. Substituindo essa expressão na equação da intensidade, obtemos⁶³:

$$I(q_x, q_z) \propto \frac{L^2 + (s-L)^2 + 2\cos(q_z t_0)L(s-L)}{q_x^2 + \sigma^2} + 16\sin^2\left(\frac{q_z t_0}{2}\right) \sum_{b=-2, b \neq 0}^{b=2} \frac{\sin(\pi b L/s) / [|b|^3 (2\pi/s)^2]}{(q_x/b - 2\pi/s)^2 + \sigma^2} \quad (5.5)$$

Esta equação é usada para reproduzir o espalhamento da estrutura periódica de terraços. Mais ainda, é possível determinar a largura de cada fase, sendo que, conforme definimos aqui para o MnAs, L é a largura da fase ferromagnética, $s-L$ a largura da fase paramagnética e s o período da estrutura de terraços.

A partir da equação (5.5) é possível avaliar o tamanho do terraço ferromagnético em função da temperatura, bastando para tanto realizar varreduras em q_x para valores conhecidos de q_z . Na Figura 36 há uma série de varreduras *rocking* para diferentes temperaturas. É possível ver os picos satélites decorrentes da correlação entre os

terraços durante a coexistência de fases. Em baixas temperaturas, não há satélites pois apenas a fase ferromagnética está presente e a superfície da amostra possui apenas rugosidades não correlacionadas. À medida que a temperatura aumenta, surgem os terraços e também os picos satélites de correlação nas posições $q_x = \pm 2\pi/s$ (1ª ordem) e $q_x = \pm 4\pi/s$ (2ª ordem). Quando as fases α e β têm a mesma largura, a intensidade dos picos satélites é máxima. Ao aumentar ainda mais a temperatura, a fase α desaparece e o espalhamento corresponde a um filme com rugosidades não correlacionadas que contribuem para o espalhamento difuso em torno de $q_x = 0$, sob o pico especular.

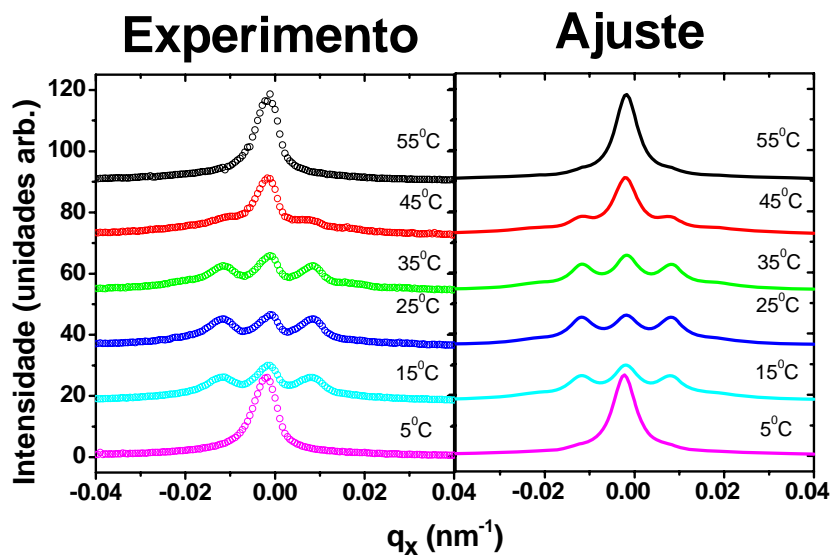


Figura 36 – Varreduras em q_x e seus ajustes para diferentes temperaturas. Medidas realizadas na linha SU-7, LURE, em um filme 130nm aquecendo a amostra após resfriá-la abaixo de 0°C. O pico especular foi retirado das varreduras por motivos de clareza⁶³.

A partir dos valores de L obtidos nos ajustes das curvas em q_x para diferentes temperaturas usando a equação (5.5), a dependência da fase ferromagnética com a temperatura pode ser estabelecida. Esta dependência é aproximadamente linear durante a faixa de coexistência de fases e concorda com resultados para $L(T)$ obtidos por difração de raios X duros⁶¹.

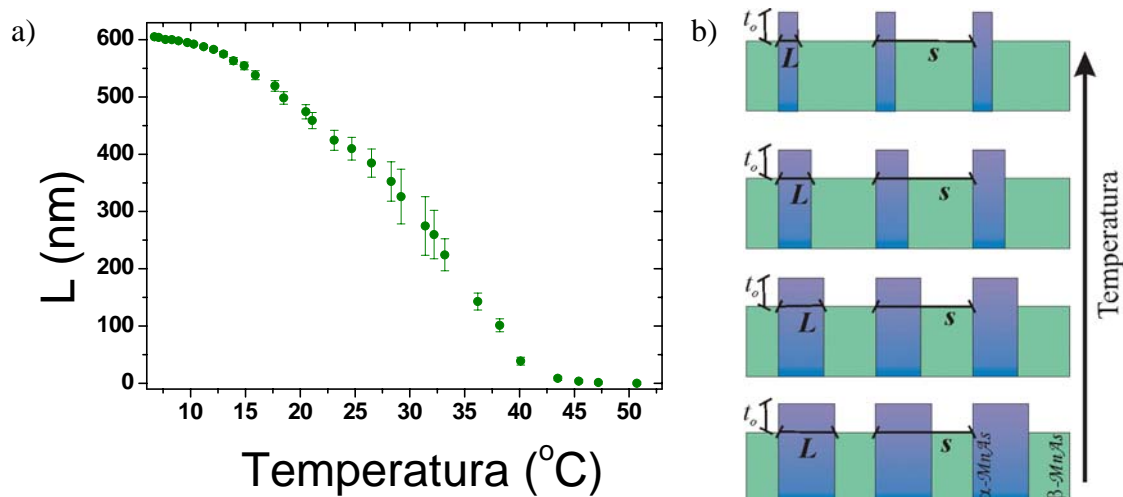


Figura 37 – a) Gráfico que mostra a relação entre a largura L do terraço ferromagnético, obtida pelos ajustes na Figura 36, e a temperatura⁶³. Inicialmente, L se iguala ao período s dos terraços pois os vales paramagnéticos são ainda muito estreitos. Ao aumentar a temperatura, L diminui até chegar a zero quando a fase ferromagnética já não está mais presente e o filme está totalmente na fase paramagnética. b) Esquema representativo que mostra a variação de L com a temperatura.

5.4. Orientação magnética e microscopia de força magnética

A estrutura auto-organizada de terraços do MnAs/GaAs(001) despertou grande interesse na comunidade de nanomagnetismo e se tornou uma estrutura muito estudada por microscopias magnéticas. As medidas de SQUID e outras técnicas magnéticas forneciam informação da amostra como um todo, sem detalhes sobre as estruturas de domínios. A microscopia de força magnética (MFM – *Magnetic Force Microscopy*), associada à microscopia de força atômica (AFM), se mostrou uma técnica muito adequada para o estudo da fase ferromagnética do MnAs em escala nanométrica durante a faixa de temperatura onde se observa a coexistência de fases, oferecendo detalhes sobre a magnetização dos terraços de α -MnAs. Uma introdução que relaciona o sinal de MFM com a magnetização da amostra encontra-se no apêndice 1.

As primeiras medidas magnéticas em filmes finos de MnAs feitas por magnetometria de amostra vibrante em temperatura ambiente indicaram um eixo de fácil magnetização no plano na direção [11-20], sendo que nas direções [0001] (ao longo do terraço) e [-1100] (direção de crescimento, perpendicular ao plano do filme) não havia remanência⁵⁶. Medidas feitas em diversas amostras de diferentes espessuras indicam uma forte anisotropia uniaxial com o eixo fácil no plano e perpendicular aos

terraços (direção [11-20]). Estas medidas foram repetidas por diversos grupos^{65,66,67} com, essencialmente, os mesmos resultados. Alguns trabalhos⁶⁸ detectaram uma componente perpendicular ao plano do filme, que sempre foi associada a pequenos domínios de epitaxia diferente do resto do filme (orientação B – MnAs[11-20]||GaAs[001]), na qual o eixo a seria paralelo à direção de crescimento. No entanto, medidas de ressonância ferromagnética⁶⁶ mostraram que a constante de anisotropia cristalina no eixo a e b são praticamente as mesmas, sendo que a anisotropia de forma favoreceria o alinhamento da magnetização no plano do filme.

Nos terraços ferromagnéticos, é detectada por MFM uma complexa estrutura de domínios, que muda à medida que a temperatura varia. Em baixas temperaturas, os terraços ferromagnéticos são largos e verifica-se uma estrutura magnética que forma meandros ao longo do terraço, alternando regiões claras com regiões escuras. Este tipo de arranjo magnético (Tipo I) corresponde a momentos magnéticos alternados contidos no plano da amostra. Para temperaturas mais altas, o terraço ferromagnético é mais estreito e ocorre o predomínio de outro arranjo, com linhas claras e escuras ao longo da direção [0001] (Tipo II)⁶⁹. Associada a este arranjo está a configuração de momentos magnéticos alternados para cima e para baixo, apontando perpendicular ao plano da amostra.

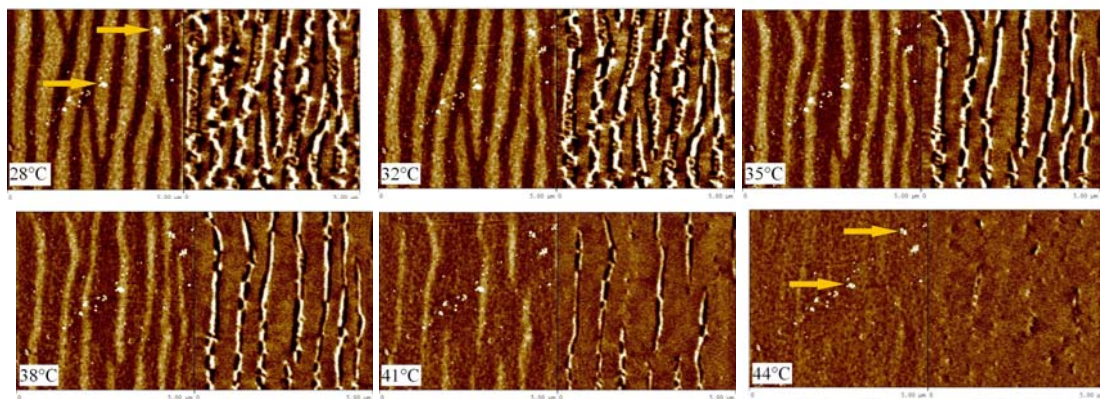


Figura 38 – Imagens duais com $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ cada, da topografia (esquerda) e de força magnética (direita), para temperaturas entre 28°C e 44°C . A fase ferromagnética diminui gradativamente, até desaparecer. Note que as marcas apontadas nas imagens de topografia não aparecem nas imagens de MFM. Filme de MnAs/GaAs(001) com 160nm de espessura.

Na Figura 38 é possível observar a evolução da estrutura de terraços e também da configuração magnética em função da temperatura para um filme de 160nm de espessura, crescido sobre GaAs(001) na orientação A⁶¹. Todas as imagens foram feitas

na mesma região, como pode ser confirmado pela posição de algumas sujeiras sobre o filme, ressaltadas por setas na Figura 38a e f. À medida que a temperatura aumenta, a largura dos terraços ferromagnéticos diminui até que em $T=44^{\circ}\text{C}$ temos apenas alguns indícios da fase ferromagnética. Nas imagens de MFM, nota-se que a estrutura de meandros (tipo I), presente em baixas temperaturas, desaparece completamente ao aquecer a amostra dando lugar a estruturas lineares (tipo II). Uma representação desse arranjo magnético está apresentada na Figura 39⁷⁰.

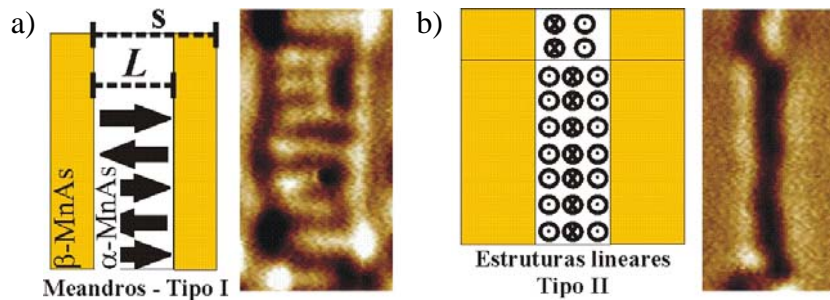


Figura 39 – Ordenamentos magnéticos de meandros (a) e estruturas lineares (b). Dependendo da temperatura, uma configuração é favorecida em detrimento da outra⁷⁰. Amostra de MnAs de 130nm de espessura.

De acordo com os dados de [66], as constantes de anisotropia cristalina perpendicular $K_{I\perp}$, na direção de crescimento $[-1-100]$ e paralela $K_{I\parallel}$, na direção $[11-20]$ no plano do filme, são praticamente as mesmas, com uma diferença menor que 10%, indicando que o plano hexagonal do MnAs é um plano de fácil magnetização onde os eixos a e b são energeticamente equivalentes. No entanto, como estamos tratando de um filme fino, a anisotropia de forma favorece a magnetização no plano. Mas, à medida que a temperatura aumenta, L diminui, até que a orientação no plano não é mais favorável para a anisotropia de forma e a magnetização se alinha fora do plano. Este comportamento explicaria a mudança nos padrões obtidos por MFM, indicando uma transição de domínios do tipo I (meandros) para tipo II (estruturas lineares).

5.5. Espalhamento ressonante magnético de filmes finos de MnAs/GaAs(001)

Conforme foi visto no capítulo 2, a luz pode interagir com a magnetização dos materiais. Dependendo de sua polarização, o fóton será sensível a uma ou outra direção de magnetização, aplicando-se diferentes polarizações para estudo de diferentes aspectos do magnetismo em diversos materiais. Além disso, ao escolher a energia do

fóton próximo a uma borda sensível a magnetização (bordas L em metais de transição e bordas M nas terras raras) o sinal magnético aumenta muitas vezes, sendo mensurável mesmo em comparação ao espalhamento de carga, propiciando ainda seletividade química, já que as bordas são únicas para cada elemento químico.

Medidas de MFM podem ser muito sensíveis a magnetização dos materiais, mas não oferecem resultados de grandes áreas na amostra ou sobre periodicidades que porventura estejam presentes. Estas vantagens são oferecidas pelo espalhamento ressonante magnético de raios X (XMRS – *X-ray magnetic resonant scattering*), que também propicia medidas com seletividade química através da escolha da energia do fóton incidente.

Realizamos medidas de espalhamento ressonante de raios X em filmes finos de MnAs/GaAs(001) com o intuito de obter informação sobre a configuração magnética do filme, seu arranjo espacial e também o comportamento dos domínios em função da temperatura. A Figura 40 mostra a dependência em energia da intensidade do pico satélite e o contraste em intensidade para diferentes estados de magnetização. Isto indica que medidas da intensidade do pico satélite são sensíveis a configuração magnética do filme de MnAs.

As medidas de refletividade para diferentes orientações magnéticas são em geral apresentadas em função da razão de assimetria, que dá a variação percentual do sinal magnético total. A razão de assimetria é definida como $(I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$, onde I_+ (I_-) corresponde a intensidade espalhada para a amostra magnetizada no sentido $+$ ($-$), sendo que a definição de $+$ e $-$ é arbitrária mas deve ser sempre a mesma para uma série de experimentos. Muitas vezes, o máximo do sinal magnético não coincide exatamente com a borda, localizando-se 1 ou 2eV acima ou abaixo da mesma. A energia para as medidas de XMRS é aquela para a qual o sinal magnético é máximo.

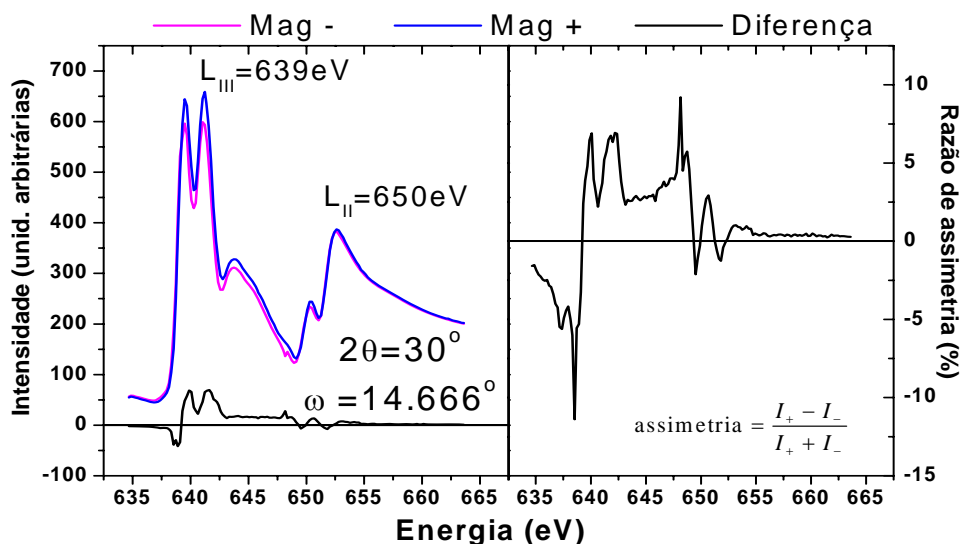


Figura 40 – Varredura em energia próximo à borda de absorção L do manganês. A refletividade do filme aumenta próximo à borda de absorção e é sensível ao estado de magnetização do material, como fica evidente pelo gráfico da razão de assimetria. A polarização circular é sensível à magnetização contida no plano de espalhamento. Medidas feitas em remanência após um pulso do campo magnético de ~300Oe, na linha de luz Polar, Elettra.

A variação de intensidade observada ao saturar a amostra numa direção e noutra é equivalente a inverter a helicidade da luz circularmente polarizada mantendo a magnetização fixa, isto é, sem aplicar campo magnético. Neste caso, a razão de assimetria será $(I_{C+} - I_{C-}) / (I_{C+} + I_{C-})$. Em geral, é mais fácil inverter a magnetização da amostra. Medidas feitas com polarização circular ou elíptica são sensíveis à magnetização no plano da amostra (Figura 41b).

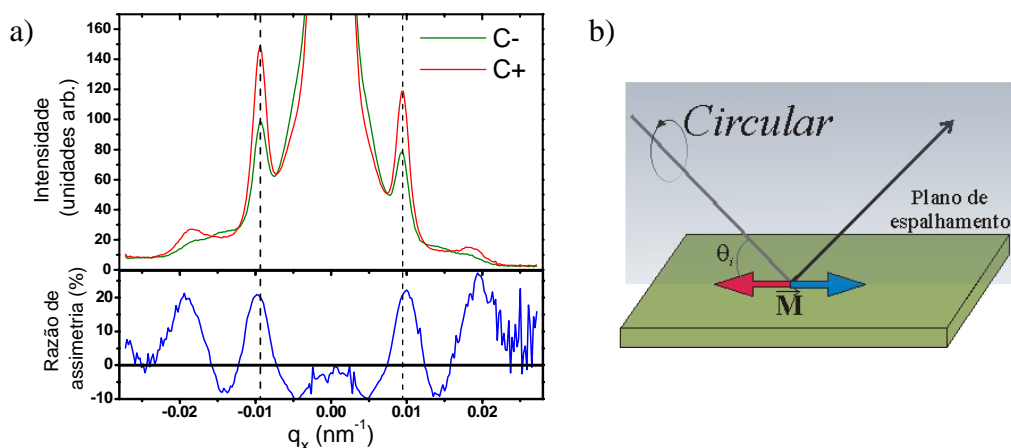


Figura 41 – a) Varredura em q_x da amostra MnAs/GaAs(001) com 130nm de espessura para helicidades opostas da luz incidente, sem aplicação de campo magnético. Estas medidas foram feitas em $T=15^\circ\text{C}$ após aquecer a amostra até 50°C . O maior contraste (20%) é observado nos picos satélites, de primeira e segunda ordem. Em b), desenho que mostra o plano de espalhamento e a direção de magnetização a qual luz circularmente polarizada é sensível. Medidas realizadas na linha Polar, Elettra.

Como a intensidade captada do pico satélite depende da configuração magnética da amostra, é possível obter curvas de histerese para o MnAs mantendo o detector e a amostra fixos em posições 2θ e ω correspondentes a q_x do satélite e medindo a intensidade em função do campo magnético externo. Estas medidas foram realizadas para diferentes temperaturas, sempre com polarização circular para a esquerda C+ e energia do fóton próxima da borda L_{III} de absorção do Mn, em 639eV. Estas medidas foram realizadas na linha de polarização circular (CIPO) do síncrotron Elettra, na Itália. A montagem experimental, representada na Figura 42, mostra a amostra sobre um módulo Peltier, que permite variar a temperatura de -10°C até acima da temperatura de Curie do MnAs, 50°C , bem como os pólos do eletroímã, capaz de gerar um campo no plano de até 800Oe. Neste arranjo experimental, os terraços estão perpendiculares ao plano de espalhamento, que contém \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f , e o campo magnético é aplicado perpendicular aos terraços, paralelo a k_{ix} , na direção [11-20] do MnAs.

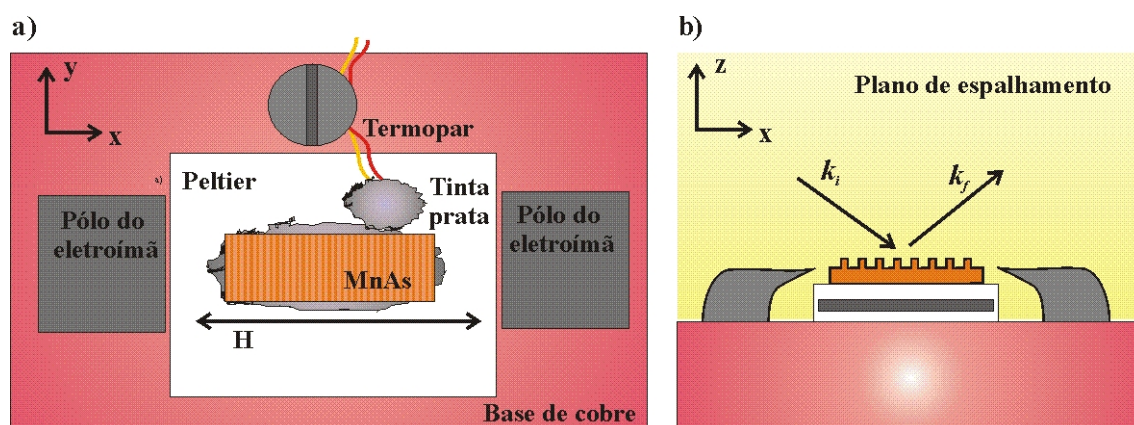


Figura 42 – Desenho que representa a montagem experimental utilizada para obtenção das medidas de XMRS nos filmes finos de MnAs. a) Montagem vista de cima e b) representação lateral.

Por ser uma transição de primeira ordem com histerese estrutural de até 7°C , é importante seguir sempre os mesmos procedimentos para garantir resultados comparáveis em diferentes temperaturas. Sendo assim, como rotina, a amostra era aquecida até 50°C , até encontrar-se totalmente na fase paramagnética, e então era resfriada até -5°C , temperatura onde apenas a fase ferromagnética está presente. Para esta série de medidas de histerese magnética, toda a seqüência foi feita aquecendo a amostra a partir de -5°C , tomando o cuidado para não exceder a temperatura desejada, pois isso implicaria recomençar o ciclo.

Para estudar a configuração magnética do MnAs em função da temperatura, curvas de histerese foram obtidas no pico satélite, já que nesta posição o sinal é proporcional apenas ao sinal dos terraços periódicos. O sinal magnético obtido no pico especular corresponde à média da magnetização da amostra, dificultando uma análise mais direta, e por isso as curvas medidas no pico especular não foram utilizadas, apesar da intensidade maior. Ainda assim, qualitativamente, séries de resfriamento e aquecimento no satélite e no pico especular apresentaram o mesmo comportamento em função da temperatura. Por fim, é importante ressaltar que a amplitude das curvas de histerese no satélite apresentadas é influenciada por diversos fatores, como a intensidade do pico satélite, o percentual da fase ferromagnética no filme, dentre outros, sendo, portanto, impossível associá-la de maneira direta à magnetização da amostra, como é feito em medidas de SQUID ou magnetometria de amostra vibratória.

Em baixas temperaturas, a curva de histerese tem forma quadrada. Esta se mantém até a temperatura de 24°C, quando a curva deixa de ser quadrada e passa a ter um formato em S. Esta mudança no formato da curva de histerese é também observada nas medidas feitas no pico especular, ocorrendo por volta de 23°C.

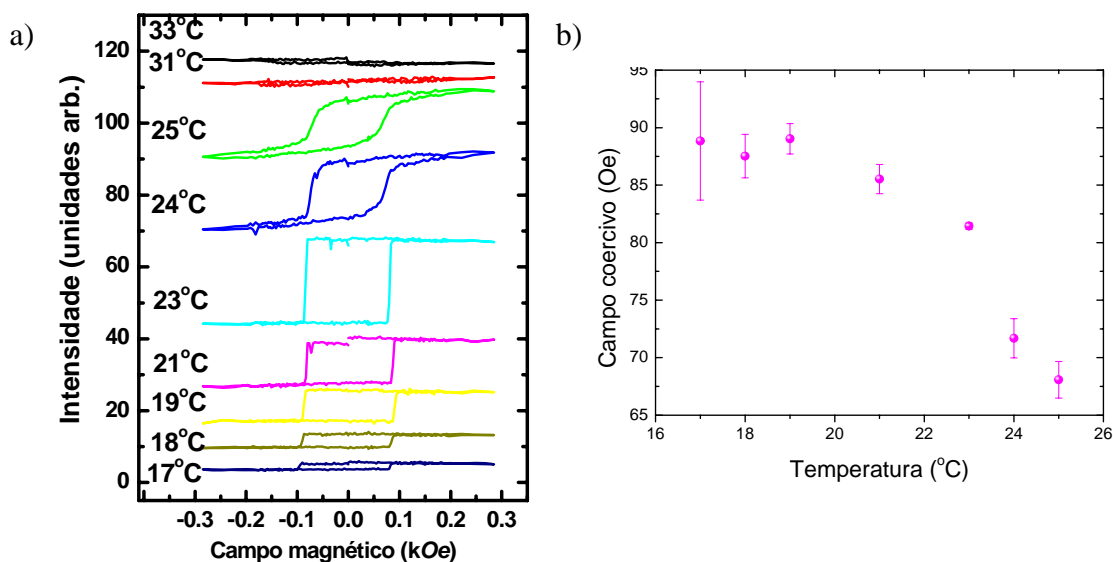


Figura 43 – a) Curvas de histerese magnética medidas no pico satélite para temperaturas desde 17°C até 33°C⁷⁰. Para outras temperaturas, a intensidade do sinal era muito fraca. b) Campo coercivo em função da temperatura para as curvas de histerese apresentadas em a). Medidas realizadas na linha de luz Polar, Elettra, utilizando a amostra de 130nm de espessura.

A variação na forma da curva está associada ao tamanho do terraço ferromagnético, que muda com a temperatura conforme mostrado na Figura 37b e

também nas imagens de AFM (Figura 38). Uma análise inicial nos leva a crer que a direção preferencial de magnetização resultante de todas as energias magnéticas que atuam no filme varia com a temperatura. Inicialmente, em baixas temperaturas, tanto a anisotropia de forma quanto a anisotropia cristalina favorecem o alinhamento dos momentos magnéticos ao longo da direção [11-20] do MnAs, que está contida no plano do filme. À medida que a temperatura aumenta e os terraços diminuem de largura, a anisotropia de forma passa a favorecer o alinhamento dos momentos magnéticos fora do plano do filme, ao longo da direção [-1-100]. Como a diferença entre constantes de anisotropia cristalina para essas duas direções é pequena⁶⁶, a direção preferencial de magnetização passa a ser a direção z, fora do plano. Esta suposição está de acordo com o que é observado nas imagens de MFM como transição de padrões tipo I para tipo II. O padrão de meandros (tipo I) é observado apenas em terraços mais largos, indicando que a magnetização está no plano alternando de sentido ao longo do terraço e resultando em meandros (Figura 39). Para temperaturas mais altas e terraços mais estreitos, apenas as estruturas lineares (tipo II) são observadas, consistentes com momentos magnéticos fora do plano.

Para confirmar esta suposição, foi feito um cálculo da energia total envolvida no sistema em função da razão p entre a espessura d do filme (constante) e a largura L do terraço ferromagnético, que varia com a temperatura, $p(T) = L(T)/d$.

5.5.1. Modelo teórico para a energia magnética em filmes finos de MnAs

A energia magnetostática, associada à anisotropia de forma, é dada no capítulo 4:

$$E_M = -\frac{1}{2} \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}'_{in} d^3r, \text{ onde} \quad (5.6)$$

$$\mathbf{H}'_{in} = -\gamma_B \mathbf{D} \cdot \mathbf{M}. \quad (5.7)$$

Modelando o terraço ferromagnético por um prisma quadrado infinito da direção y (MnAs[0001]), pode-se encontrar uma expressão para o fator desmagnetizante para as direções x e z com um número N de domínios⁴⁸:

$$D_{zz}^{(N)}(p) = \frac{4}{\pi} p \int_0^{\infty} \tan^2\left(\frac{\xi}{2p}\right) \left[1 - (-1)^N \cos(\xi)\right] \sinh\left(\frac{\xi}{2p}\right) d\xi, \quad (5.8)$$

sendo que $D_{xx}^{(N)}(p)$ é obtido a partir da mesma equação substituindo p por $1/p$. A partir desta expressão para o fator desmagnetizante (5.8) e da fórmula para a energia magnetostática ((5.6) e (5.7)) é possível comparar a energia associada a cada configuração de domínios em função de $p(T)$, portanto em função da temperatura.

A Figura 44a mostra a energia E_M calculada através da equação (5.6) para cinco configurações diferentes. A curva sólida é a energia magnetostática para a configuração de um domínio no plano da amostra, IP1. As curvas pontilhadas correspondem à energia calculada para a magnetização perpendicular ao plano, com um domínio (OP1), dois domínios (OP2), três domínios (OP3) e finalmente com quatro domínios (OP4) na direção z (Figura 44b).

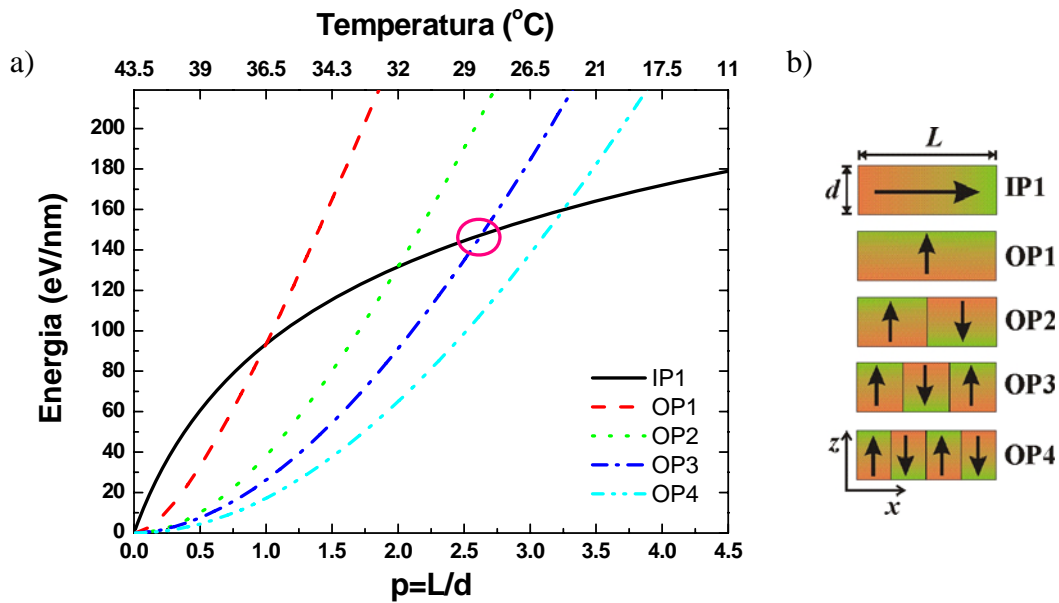


Figura 44 – a) Gráfico da energia em função da razão $p=L/d$ para quatro arranjos de domínios magnéticos diferentes. A curva sólida representa a energia da configuração de um domínio no plano, as curvas pontilhadas representam as configurações de 1, 2, 3 e 4 domínios perpendiculares ao plano. À medida que a temperatura varia a configuração de menor energia muda, passando de IP1 para OP3, como indicado pelo círculo. b) Configuração de domínios representada pelas siglas IP1, OP1, OP2, OP3 e OP4. $x||\text{MnAs}[11-20]$ e $z||\text{MnAs}[-1100]$ ⁷⁰.

Em baixas temperaturas, o terrço ferromagnético é largo (p grande) e a configuração de menor energia é IP1. Por volta de $p = 3.3$, esta curva se cruza com a curva de quatro domínios na direção z , mas esta configuração não é observada nas imagens de MFM. Em temperaturas ainda mais altas, para $p = 2.6$ surge a interseção

entre IP1 e OP3, quando o arranjo de três domínios fora do plano se torna a configuração de menor energia. Este arranjo é observado em imagens de MFM nos terraços mais estreitos. Sendo essas duas configurações (IP1 e OP3) as observadas nas imagens de MFM, elas foram utilizadas no ajuste das curvas de histerese magnética medidas no pico satélite. Para obter o valor real da largura do terraço ferromagnético na temperatura em que a curva de histerese foi medida, fizemos concomitantemente varreduras em q_x . A largura real do terraço ferromagnético L_a foi obtida a partir do ajuste da varredura em q_x utilizando a equação (5.5) e os fatores desmagnetizantes $D_{zz}^{(3)}$ e $D_{xx}^{(1)}$ foram calculados para o valor de p_a obtido a partir do ajuste através da equação (5.8).

No ajuste das curvas de histerese, consideramos uma distribuição de larguras em torno de $p_a = L_a/d$, uma vez que é possível notar pelas imagens de AFM que os terraços têm larguras variáveis dentro de uma certa faixa de valores $L_{medio} \pm \delta$. O modelo de ajuste das curvas de histerese utilizado foi o modelo de Stoner-Wohlfarth, descrito no capítulo 4, considerando a competição entre os dois eixos de anisotropia magnetostática x e z, tal que a energia é escrita como:

$$E(p, \varphi, H) = \left[\frac{1}{2} M^2 4\pi (D_{zz}^{(3)}(p) - D_{xx}^{(1)}(p)) \right] \sin^2 \varphi - HM \cos \varphi, \quad (5.9)$$

onde φ é o ângulo entre a magnetização e o eixo x [11-20]. O fator 4π aparece antes dos fatores desmagnetizantes para corrigir as unidades de medidas. A magnetização para o MnAs utilizada, $M=0.67 \text{ MA/m}^{65}$, foi retirada da literatura. Este valor de magnetização corresponde a $2.5 \mu_B$ por átomo de manganês e está próximo ao valor de magnetização de amostras volumétricas de MnAs^{44,65}.

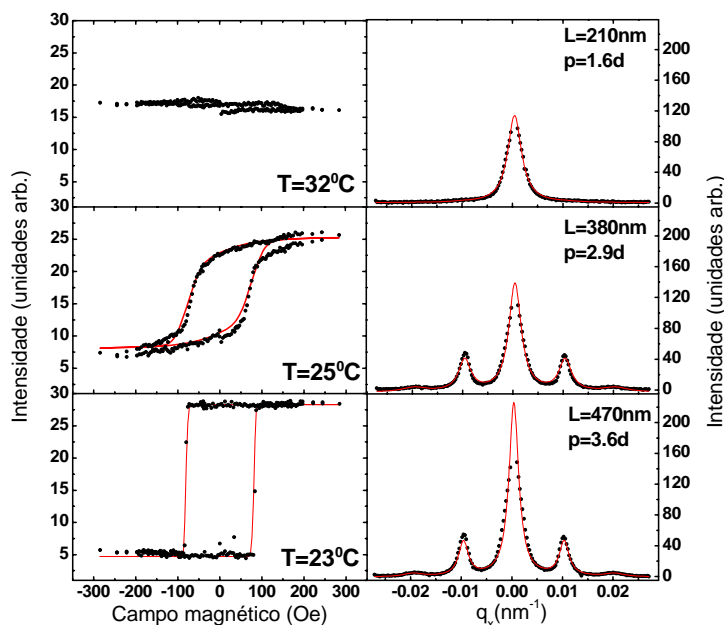


Figura 45 – Curvas de histerese com o ajuste feito a partir do modelo de Stoner-Wohlfarth e as varreduras em q_x ajustadas com os valores correspondentes obtidos para L e p ⁷⁰. Medidas feitas na linha Polar, Elettra.

Os valores do campo coercivo fornecidos pelo modelo de Stoner-Wohlfarth são dados por $4\pi(D_{zz}^{(3)}(p) - D_{xx}^{(1)}(p))M$ e são muito maiores do que o campo coercivo observado. Isso se deve ao fato do modelo ser uma simplificação que não faz nenhuma menção a paredes de domínio ou centros de nucleação e de *pinning*. Outros trabalhos de simulação das curvas de histerese também encontraram valores muito maiores para o campo coercivo⁷².

Pelos ajustes das curvas de histerese, a reorientação dos domínios magnéticos ocorre para $p = 2.9$, que corresponde a uma temperatura de 25°C. Este valor de p para a reorientação está em excelente acordo com o previsto pelo cálculo de energia apresentado na Figura 44, que sugere que a reorientação ocorre em $p = 2.6$. Esta diferença é muito pequena se considerarmos o modelo simplificado utilizado para ajustar as curvas de histerese. Outro valor encontrado por Fernandes *et al.*⁴⁸ indica a mudança na orientação em $p = 1.8$, levando em consideração a energia envolvida nas paredes de domínios e também a anisotropia cristalina. Neste caso, a transição ocorre para uma temperatura bem mais alta, com terraços bem mais finos.

5.6. Conclusões sobre filmes finos de MnAs/GaAs(001)

Através de medidas de espalhamento ressonante magnético de raios X foi possível verificar o re-ordenamento de domínios magnéticos em filmes finos de MnAs crescidos sobre GaAs (001), bem como determinar a largura do terraço ferromagnético em função da temperatura. Foi possível verificar que a direção preferencial de alinhamento dos momentos magnéticos muda à medida que a temperatura aumenta. Modelos mais completos^{48,71} apresentados concordam com o modelo simplificado utilizado nesse trabalho, sendo que mesmo a inclusão da energia cristalina ou de paredes de domínio ainda não muda o comportamento qualitativo observado.

Há outras teorias para a mudança na forma da curva de histerese do MnAs em mais altas temperaturas que leva em conta principalmente a interação entre os terraços ferromagnéticos. Em baixas temperaturas, os terraços estão próximos e interagem fortemente uns com os outros, resultando em uma curva de histerese quadrada. Com o aumento da temperatura e conseqüente diminuição da fase ferromagnética, a interação entre os terraços diminui drasticamente, devido ao aumento da distância entre eles⁷². Assim, cada terraço se comporta independentemente e a curva de histerese deste sistema não é quadrada, mas apresenta um formato em S.

5.7. Fe/MnAs/GaAs(001)

A técnica de espalhamento ressonante magnético tem sido aplicada com muito sucesso no estudo de multicamadas magnéticas. A possibilidade de obter informação sobre cada elemento químico separadamente é um grande atrativo dessa forma de medida, pois pode-se obter diretamente medidas magnéticas de uma camada sem influência do sinal da outra camada. Além disso, o comprimento de onda das ressonâncias 2p dos metais de transição ($\lambda \sim 20\text{\AA}$) é compatível para sondar a periodicidade típica dessas multicamadas, de dezenas de nanômetros.

Fazendo uso dessa grande vantagem do espalhamento ressonante de raios X, utilizamos esta técnica para estudar um filme de ferro crescido sobre um filme de MnAs/GaAs(001), já estudado previamente. Foi crescida por MBE uma amostra de MnAs de 100 nm sobre GaAs(001). Em seguida, 5 nm de Fe foram depositados sobre o MnAs a uma temperatura de 80°C e recobertos com uma camada de ZnSe (4 nm) para proteção contra oxidação. Essa amostra foi crescida pelo Dr. Victor Etgens no Institut des NanoSciences de Paris (INSP), França.

A montagem experimental usada para realizar a maior parte das medidas nesta multicamada é muito semelhante à apresentada na Figura 42, sendo que o controle de temperatura foi feito por um dedo frio resfriado por um compressor de hélio. Uma descrição completa desta montagem experimental e da câmara para medidas de espalhamento magnético e dicroísmo projetada e construída no LNLS é feita no Apêndice 3.

A refletividade desta amostra depende da energia da luz utilizada, sendo muito amplificada quando a energia do fóton corresponde a uma borda de absorção. Na Figura 46 fica clara a dependência do sinal medido com a energia do fóton. Ao sintonizar a energia para a borda L_{III} do manganês, toda a informação magnética será decorrente do filme de MnAs, enquanto que para energias na borda L_{III} do ferro, o sinal medido é apenas o da camada de Fe recobrindo o MnAs.

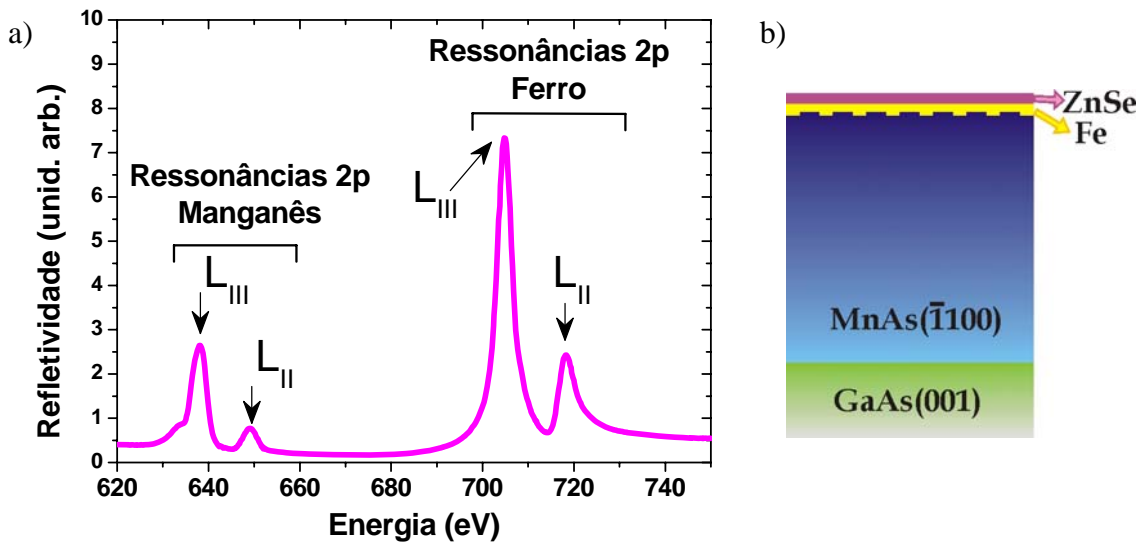


Figura 46 – a) Gráfico que mostra a refletividade da amostra de Fe/MnAs em função da energia obtida na linha SGM do LNLS. É possível distinguir as ressonâncias 2p do manganês L_{III} em 640eV ($2p_{1/2}$) e L_2 em 650eV ($2p_{3/2}$) e as do ferro, em 706eV ($2p_{1/2}$) e L_2 em 720eV ($2p_{3/2}$). Escolhendo a energia do fóton para uma dessas bordas, o sinal medido será decorrente do comportamento magnético do elemento químico ao qual corresponde a borda. b) Desenho que representa as camadas de ZnSe/Fe/MnAs/GaAs(001) com as espessuras em escala para um filme de MnAs de 100nm, Fe 5nm e ZnSe 4nm. Os terraços nesta amostra têm altura de aproximadamente 2nm.

Varreduras em q_x para a $E=640$ eV com polarização linear mostraram que ainda há a formação de terraços no filme de MnAs, apesar deles não aparecerem claramente em medidas de AFM/MFM feitas em temperatura ambiente. É possível ver o pico satélite e seu comportamento em função da temperatura é o mesmo que o observado para filmes de MnAs/GaAs(001) sem cobertura.

A Figura 47a mostra imagens de AFM/MFM desta amostra em três diferentes temperaturas. Na temperatura ambiente, há sinal magnético em quase toda a superfície sondada. À medida que a temperatura aumenta ($T=37^\circ\text{C}$), há muitas regiões na imagem de MFM onde não há sinal magnético. Na imagem feita em 50°C , temperatura na qual o MnAs é puramente paramagnético, nenhum sinal magnético é detectado na imagem de MFM.

Apesar dos terraços ferromagnéticos não serem claramente visíveis na imagem topográfica, eles estão orientados ao longo da direção $[0001]$, como afirmado na seção 5.2 deste capítulo. Esta direção está representada na Figura 47a.

A Figura 47b mostra varreduras em q_x em diferentes temperaturas feitas na linha Polar, Elettra, com energia sintonizada na borda L_{III} do ferro. É possível identificar o

pico especular, o pico difuso em torno de $q_x=0$ ($\omega=2\theta/2$) e os picos satélites devido a correlação dos terraços. A posição dos picos satélites corresponde a uma periodicidade de 520nm para os terraços, compatível com um filme de 100nm de espessura de MnAs.

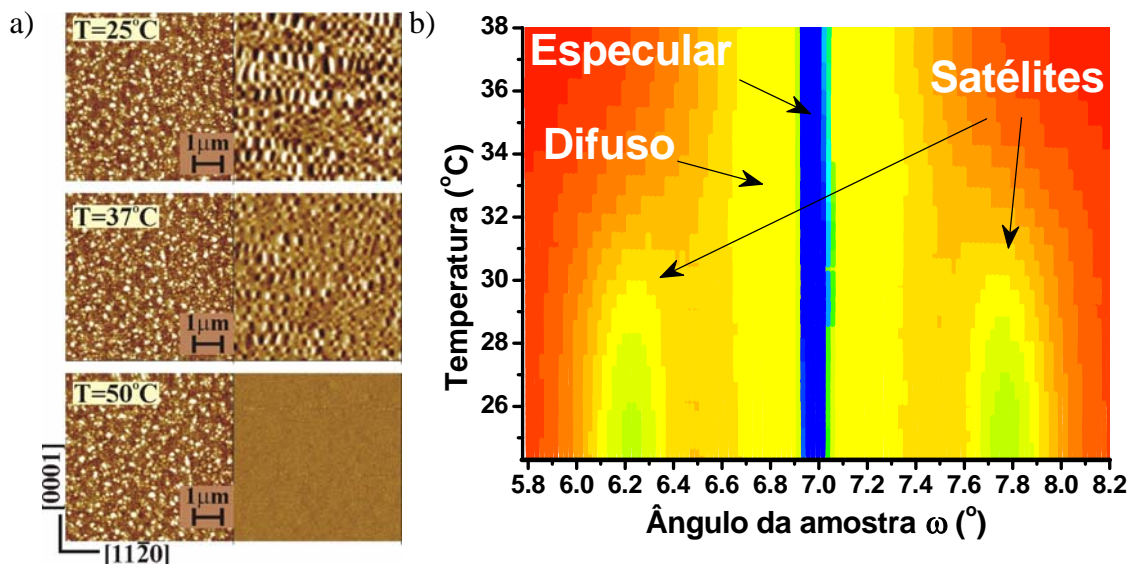


Figura 47 – a) Imagens de AFM/MFM para $T=25^\circ\text{C}$, 37°C e 50°C . É praticamente impossível identificar os terraços ferromagnéticos na imagem de AFM, mas eles ficam mais claros na imagem de MFM a 37°C . b) Mapa que mostra a intensidade do pico satélite em função da temperatura. A posição 2θ do detector é 14° , e a periodicidade s dos terraços é de 520nm.

As medidas de XRMS apresentadas na Figura 48 foram feitas utilizando-se o feixe fora da órbita dos elétrons no anel, na linha SGM no LNLS, resultando numa polarização elíptica com aproximadamente 60% de circularidade. Para cada temperatura, foi medida a curva de histerese com energia na borda L_{III} do Mn e em seguida a mesma curva foi repetida com a energia agora na borda L_{III} do Fe. Somente depois de obter as curvas de histerese para as duas espécies químicas a temperatura era variada. Assim, as medidas foram realizadas no mesmo estado magnético para os dois filmes.

As medidas nesta amostra foram feitas no pico especular e não no pico satélite devido à intensidade. Ao sair do plano da órbita dos elétrons no anel de armazenamento, a intensidade detectada na linha de luz diminui para aproximadamente 30% da intensidade total com polarização linear. O pico satélite é muito menos intenso que o especular, sendo impossível detectá-lo usando polarização circular. Outras medidas realizadas com a radiação proveniente do ondulador da linha Polar do Elettra mostraram comportamento análogo ao apresentado na Figura 48.

Na Figura 48 podemos comparar a histerese decorrente de cada filme para várias temperaturas, obtidas no pico especular ($\omega=2\theta/2$). O comportamento do filme de MnAs é qualitativamente o mesmo do observado na outra amostra 130nm MnAs. Em baixas temperaturas a curva é quadrada. À medida que aumentamos a temperatura o campo coercivo aumenta e, por fim, em $T=27^\circ\text{C}$, a curva de histerese fica em forma de S. Para temperaturas mais altas, não é possível detectar nenhum magnetismo para o manganês.

Na borda do ferro, a curva de histerese tem formato de S desde baixa temperatura, sendo que o campo coercivo também aumenta com T ao passo que a magnetização de remanência diminui. Em $T=17^\circ\text{C}$ ocorre uma drástica mudança na forma da curva (veja seta na Figura 48), que parece se alinhar antiparalelo ao campo aplicado e também ao filme de manganês. Esse comportamento perdura até 22°C . Na medida seguinte a curva volta ao seu comportamento original, com formato de S e com a magnetização na mesma direção das curvas de baixa temperatura. Esta dupla inversão de magnetização observada no filme de ferro ainda está sendo estudada, tendo sido detectada em outra amostra, mais espessa de MnAs com a mesma cobertura de Fe.

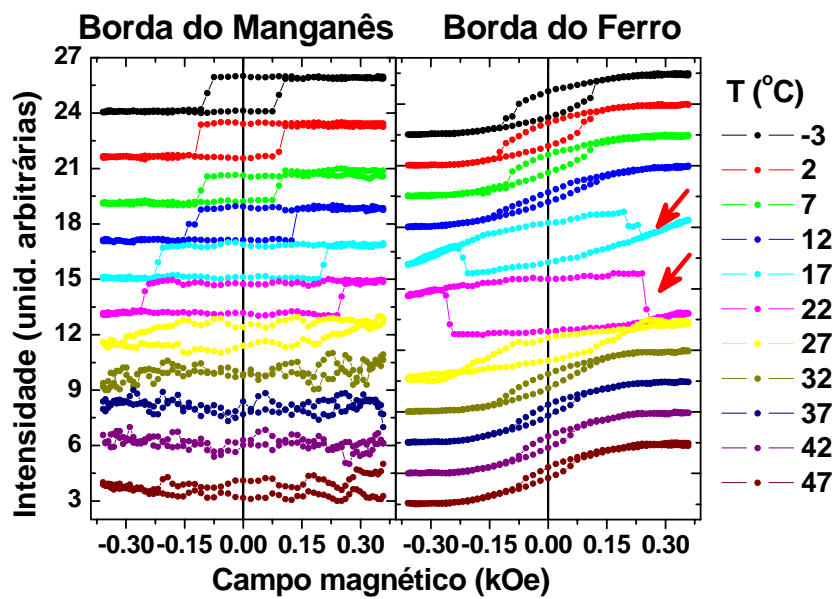


Figura 48 – Curvas de histerese obtidas na borda do manganês e do ferro, nas mesmas temperaturas. O comportamento do MnAs é comparável ao observado para o filme sem recobrimento de Fe. Já a camada de Fe sobre o MnAs apresenta uma inversão do momento magnético, alinhando-se antiparalelo ao campo magnético aplicado em uma faixa de temperatura e, uma vez que o MnAs é quase completamente paramagnético, voltando a alinhar-se paralelo a H. Medidas realizadas na linha SGM do LNLS.

Apresentamos a seguir uma interpretação preliminar do comportamento observado do Fe/MnAs/GaAs(001). Em baixa temperatura, os terraços ferromagnéticos

do MnAs são largos e estão próximos, separados por estreitas faixas paramagnéticas. As linhas de campo dos momentos magnéticos nos terraços (campo desmagnetizante H_{desmag}) se fecham como indicado na Figura 49a, sem influenciar muito no filme de Fe. À medida que a temperatura aumenta, os terraços ferromagnéticos ficam mais distantes uns dos outros e suas linhas de campo afetam o filme de ferro, fazendo com que os momentos magnéticos neste filme se alinhem antiparalelamente ao campo magnético aplicado e também ao filme de MnAs (Figura 49b). Por fim, ao sofrer a reorientação magnética, o filme de MnAs atua pouco sobre o filme de Fe e este passa a se orientar novamente no sentido do campo magnético externo aplicado (Figura 49c). Em temperaturas onde o filme de MnAs é puramente paramagnético (Figura 49d), o filme de ferro se comporta independentemente, se alinhando com o campo externo aplicado.

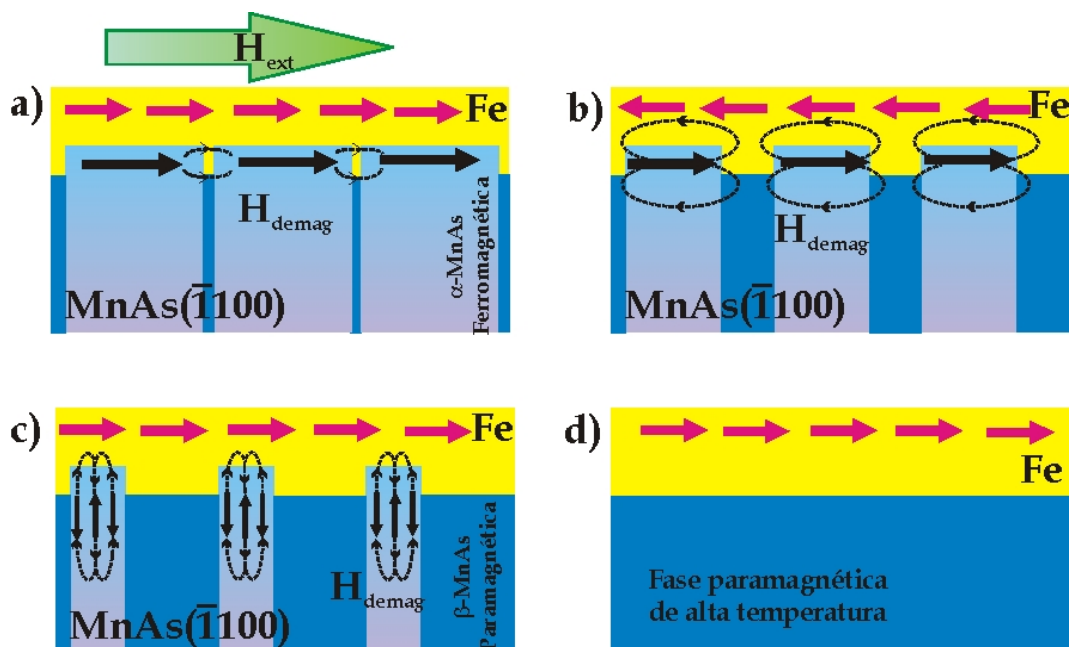


Figura 49 – Representação da interação entre os filmes de ferro e de arseneto de manganês. a) Em baixas temperaturas, os terraços estão próximos e as linhas de campo se fecham sem penetrar muito no filme de Fe. b) À medida que a temperatura aumenta, os terraços se distanciam e as linhas de campo se fecham através do filme de Fe, fazendo que a magnetização deste se oriente antiparalela ao filme de MnAs. c) Ao ocorrer a reorientação dos momentos magnéticos do MnAs, as linhas de campo passam a influenciar menos o filme de ferro. d) O filme de MnAs é totalmente paramagnético e o Fe se comporta independentemente.

Este trabalho ainda está em andamento há ainda outros fatores a serem levados em conta, como a a energia de interface Fe/MnAs e outros termos que ainda não foram considerados. Medidas complementares de magneto-ótica (efeito Kerr) estão sendo programadas e poderão fornecer informações adicionais sobre o sistema, permitindo medidas em diferentes orientações relativas ao campo aplicado.

Capítulo 6

Conclusão

Nesta tese de doutorado aplicamos diferentes técnicas que fazem uso de ressonâncias atômicas na faixa dos raios X no estudo de diferentes sistemas nanoestruturados. Para tanto, é essencial a utilização de uma fonte de radiação síncrotron, já que essas fontes permitem sintonizar a energia do fóton utilizado, além de possuir alto brilho, importante no espalhamento de nano-estruturas e fornecem radiação com diferentes polarizações.

Inicialmente, uma série de amostras de ilhas auto-formadas de InP/GaAs crescidas em diferentes temperaturas foi estudada e o efeito da temperatura de crescimento na difusão de átomos do substrato nas ilhas e conseqüente diminuição de sua deformação foi determinado. Ao realizar medidas de difração em geometria de incidência rasante utilizando fótons com energias diferentes foi possível reconstruir em espaço real mapas de concentração química das ilhas, que mostram a variação da concentração de cada elemento químico presente em função da altura. Em todas as amostras, uma pequena quantidade de átomos de arsênio é detectada na base das ilhas, próximo ao substrato, que diminui rapidamente à medida que se distancia do substrato. A amostra crescida em mais alta temperatura apresenta alta concentração de gálio em

toda sua extensão, indicando que a desorção de índio leva à migração de átomos do substrato para a ilha para completar a rede cristalina. A difusão de átomos do substrato para as ilhas diminui o parâmetro de rede de equilíbrio e também a energia elástica do sistema⁴⁰.

Na segunda parte da tese foi utilizada a técnica de refletividade não-especular para determinar o comportamento morfológico em função da temperatura de terraços. Através de medidas que sondavam correlação lateral na superfície foi possível determinar a largura do terraço em função da temperatura⁶³. Em seguida, são apresentados resultados que fazem uso de transições eletrônicas sensíveis ao estado de magnetização do átomo, também em geometria de refletividade não-especular. utilizando fótons com a energia das bordas L_{III} de metais de transição 3d permitiram determinar o arranjo magnético em filmes finos. Um primeiro estudo foi feito em um filme de MnAs/GaAs(001) para determinar o comportamento magnético do filme em função da temperatura, na faixa em que há coexistência de fases, ferromagnética e paramagnética. Em mais altas temperaturas, um reordenamento dos domínios magnéticos é observado⁷⁰. Esse reordenamento ocorre para minimizar a energia magnetostática no terraço ferromagnético⁴⁸. Na seqüência, um filme de MnAs/GaAs(001) recoberto por uma camada de ferro foi estudado sintonizando a energia do fóton ora na borda do Mn, ora na borda do Fe. Dessa forma, cada camada magnética foi estudada separadamente. Durante uma estreita faixa de temperatura, os momentos magnéticos no filme de Fe se alinham antiparalelos ao filme de MnAs e também ao campo magnético aplicado, devido ao campo desmagnetizante da camada de MnAs.

Apêndice 1

Microscopia de força magnética

Nos últimos anos, as técnicas de microscopia de sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) têm permitido a sondagem de características que antes não eram possíveis de medir com as técnicas disponíveis, como configurações magnéticas, elétricas, fases de diferentes durezas, viscosidades, potenciais químicos, etc, com resolução sub-microscópica. Diversas técnicas de SPM são utilizadas para caracterizar a amostra conforme o interesse de cada pesquisador, havendo pontas e métodos de medidas próprios para cada tipo de informação que se queira obter. As diversas técnicas de SPM, no entanto, seguem um mesmo procedimento básico de medida, que é o seguinte: uma sonda varre a amostra, a uma distância definida, e a interação entre a sonda e a amostra faz com que a primeira deforme-se, resultando na deflexão do sinal luminoso refletido na sonda e detectado por um fotodiodo. Essa variação da posição do sinal luminoso no fotodetector é convertida em uma imagem pelo controlador do microscópio.

Dependendo do tipo de amostra, da característica a ser estudada, a distância entre a sonda e a amostra é muito pequena ou grande, definindo três regiões de interação sonda-amostra, ditos contato (C), não-contato (NC) e contato intermitente (CI). No modo contato, sugerido para amostras mais duras, a ponta fica muito próxima da superfície, a interação de van der Waals entre a sonda e a amostra é muito intensa. Caso a amostra seja muito macia, ela pode ser danificada pela sonda. O contrário pode também ocorrer, de forma que as pontas para medidas no modo contato são bastante

duras, de silício. No modo não-contato a ponta mantém-se distante, mas ainda dentro dos limites de atuação da força de van der Waals (~5nm). Neste modo é mais difícil fazer boas imagens, sendo ele indicado para amostras muito macias que se deformarão com a proximidade da ponta. O terceiro modo possível é chamado de contato intermitente ou *Tapping Mode*[‡]. No modo *Tapping* a ponta oscila próxima da amostra que depende principalmente da constante elástica da alavanca. Este modo é bastante versátil, pois oferece como sinal a ser detectado não só a deflexão da alavanca, mas também mudanças na sua frequência de oscilação, diferença de fase na mesma e também variações da amplitude de vibração. A frequência ω de oscilação forçada (exercida por um piezo elétrico na base da alavanca) é próxima da sua frequência de ressonância ω_0 da sonda e o controlador mede mudanças na amplitude de vibração da ponta, fortemente dependente de forças que atuam sobre a mesma. A Figura 50 mostra a montagem do microscópio de varredura por sonda e um gráfico com as interações entre sonda e superfície.

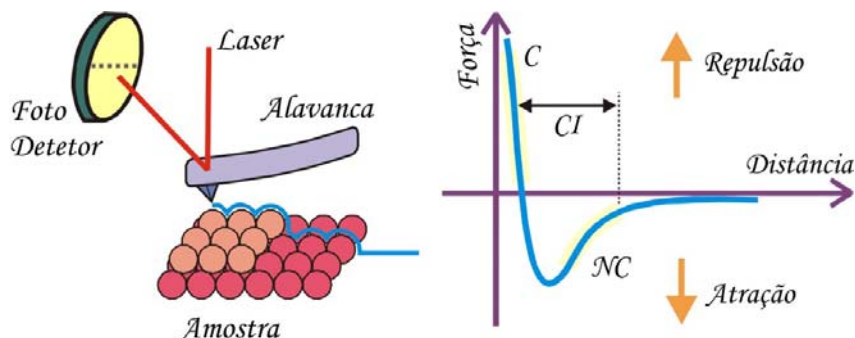


Figura 50 – Esquema da montagem do SPM e gráfico representativo das regiões de interação entre a ponta e a amostra. Dependendo do tipo de medida, a distância sonda/amostra é ajustada. Figuras cedidas pelo Prof. Bernardo R. A. Neves.

As medidas de força magnética podem ser realizadas a uma boa distância da superfície da amostra, uma vez que, ao contrário da força de van der Waals, a força magnética é de longo alcance. Esse fato favorece muito a imagem magnética, uma vez que é possível medir o perfil de magnetismo sem a influência de artefatos topográficos. Para tanto, as medidas são sempre feitas a uma certa altura h (~20-100nm), a ser definida pelo operador. Também é importante utilizar uma ponta magnética, em geral uma ponta de silício recoberta com alguns nanômetros de cromo-cobalto. O microscópio utilizado nesse trabalho, *MultiMode Nanoscope IV* da Veeco Instruments,

[‡] Marca registrada da Veeco Inc.

permite realizar as medidas de Microscopia de Força Magnética (MFM – *Magnetic Force Microscopy*) de uma forma bastante simples, bastando para tanto habilitar o modo *lift* (*Lift mode*). Neste modo de operação, cada linha é varrida duas vezes. Na primeira varredura, o perfil da topografia é obtido e armazenado na memória do controlador. Este perfil formará a imagem topográfica da amostra. Em seguida, a alavanca é suspensa até uma altura pré-definida pelo operador e varre a mesma linha uma segunda vez a uma distância sonda-amostra constante, seguindo o padrão de topografia já conhecido, obtendo agora um sinal decorrente de uma interação de longo alcance, sem interferência da topografia da superfície. Este procedimento está esquematizado na Figura 51. As duas imagens são salvas juntas, e em geral são bastante diferentes uma da outra.

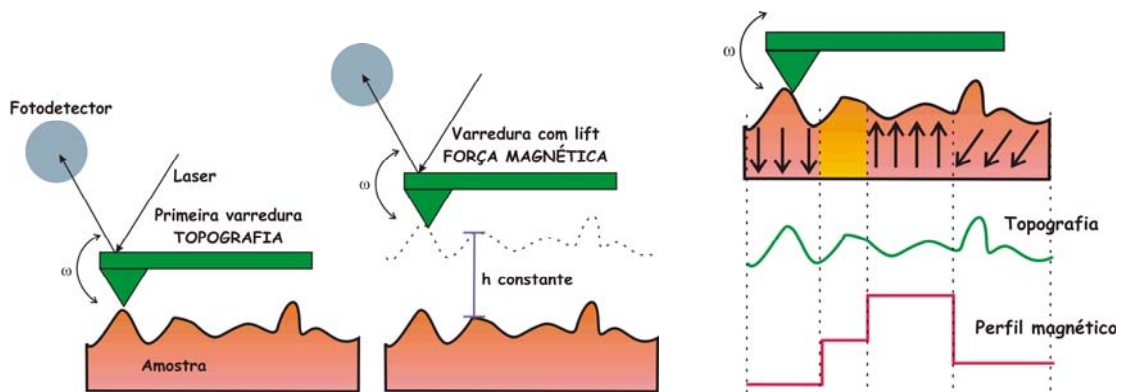


Figura 51– Esquema da medida de MFM usando o modo lift (esquerda). À direita, comparação entre os perfis obtidos pela varredura de topografia e de força magnética.

As medidas de AFM e MFM foram ambas realizadas no modo *Tapping*, por motivos a serem descritos abaixo. A medida de topografia é realizada em uma frequência de *drive* ω um pouco diferente da frequência de ressonância ω_0 , onde uma pequena mudança em frequência resulta em uma grande diferença na amplitude de vibração, que é medida como grande deflexão no fotodetector. A força de van der Waals é bastante forte a curta distância para causar uma variação mensurável na amplitude de vibração. Para a segunda varredura, de força magnética, a frequência de vibração ω deve ser ajustada para o valor exato da frequência de ressonância, pois o que se mede agora não são mudanças na amplitude de vibração, muito pequenas a essa distância, mas sim diferenças na frequência $\Delta\omega$ em que a ponta é colocada para oscilar (*drive frequency* - ω) e a frequência real de oscilação medida pelo fotodiodo ω_F . Esta variação de frequência $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_F$ está relacionada à interação entre a ponta e o campo

magnético gerado pelos momentos magnéticos da amostra. A seguir, apresentaremos um modelo simplificado que relaciona a variação de frequência com a magnetização.

A frequência de ressonância ω_0 da alavanca depende de sua constante elástica

$$\omega_0 = c\sqrt{k}, \quad (\text{A1.1})$$

sendo c uma constante da ponta utilizada.

Ao se submeter a ponta a um gradiente de força, a frequência de oscilação da mesma muda, de forma que o efeito desse gradiente de força possa ser comparado a uma variação na constante elástica da mola. A nova frequência de vibração será:

$$\omega_F = c\sqrt{k - F'} \quad (\text{A1.2})$$

No caso da microscopia de força magnética, o gradiente de força será devido a interação entre o momento magnético da ponta e o campo magnético acima da superfície da amostra gerado por seu magnetismo.

$$\vec{F} = -\nabla U = -\nabla(-m_i B_i) = \sum_j m_i \frac{\partial B_i}{\partial x_j} \hat{x}_j \quad (\text{A1.3})$$

Devido à forma da alavanca, a direção de vibração da mesma é perpendicular ao plano da amostra, definido como o eixo z . Sendo assim, somente o gradiente nessa direção influenciará a frequência de vibração.

$$\vec{F}' = \frac{\partial \vec{F}}{\partial z} \quad (\text{A1.4})$$

Considerando $F' \ll k$ e a magnetização da ponta como sendo m_i , $i = x, y, z$, temos uma expressão para a variação de frequência gerada por um gradiente de força magnética:

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega_F = \frac{\omega_0}{2k} F' \quad (\text{A1.5})$$

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{2k} m_i \frac{\partial^2 B_i}{\partial z^2} \quad (\text{A1.6})$$

A variação de frequência $\Delta\omega$ medida pela segunda varredura é então proporcional a segunda derivada do campo com relação a altura. Se a ponta é magnetizada na direção x , então a imagem obtida será proporcional a variação com

altura do gradiente de campo na direção x . A interpretação da imagem de MFM é complexa, principalmente para outras direções de magnetização da ponta que não a direção z . Mesmo para $m_x = m_z$ vale lembrar que o modelo apresentado é uma primeira aproximação para as imagens. Este será o modelo utilizado ao longo do trabalho.

O microscópio utilizado (*MultiMode Nanoscope IV*) nos permite realizar medidas para várias temperaturas, de modo que a dinâmica da estrutura magnética com temperatura foi também estudada.

Apêndice 2

Goniômetros de difração de raios X duros

Há no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) dois goniômetros nos quais é possível realizar medidas na geometria de incidência rasante, que se encontram instalados nas linhas XRD1 e XRD2. O difratômetro da linha XRD1 é utilizado quase exclusivamente para medidas de GID, sendo um difratômetro de 2+1 círculos. Neste sistema, a radiação incide sobre a superfície da amostra num ângulo α_i , a intensidade difratada é detectada a um ângulo 2θ , sendo que o círculo ω define o ângulo entre os planos atômicos e o feixe incidente. O círculo α_i é horizontal enquanto os eixos 2θ e ω giram ao longo de um plano vertical. Esta nomenclatura para os ângulos é a mesma que a utilizada no capítulo 2, onde as varreduras radiais e angulares são descritas.

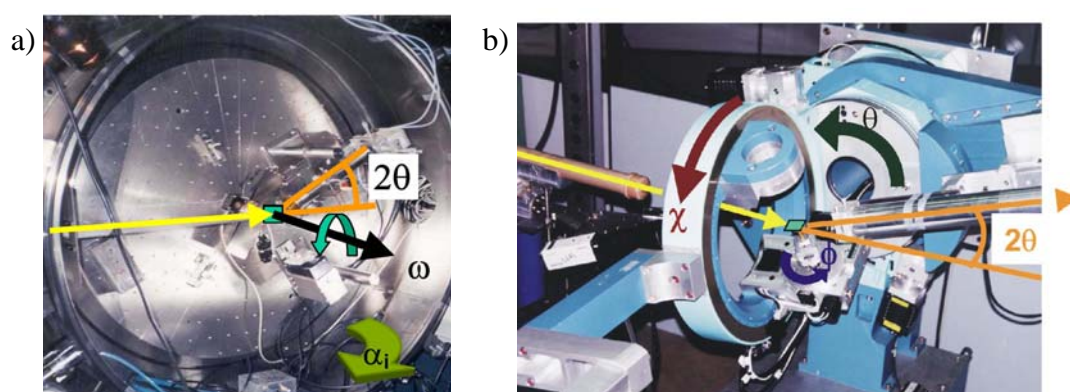


Figura 52 – Difratômetros das linhas XRD1 (a) e XRD2 (b) com os respectivos ângulos.

O difratômetro da linha XRD2 é mais versátil, possuindo 4 círculos e permitindo diversas geometrias. Neste arranjo, o ângulo α_i correspondente é determinado pelo eixo χ com θ fixo e igual a 90° . O ângulo entre os planos atômicos e o feixe incidente é definido pelo eixo ϕ .

Apêndice 3

Câmara para medidas de espalhamento ressonante magnético e dicroísmo

A possibilidade de obter informações magnéticas com seletividade química e também com resolução espacial levou à construção de uma câmara com goniômetro para medidas de espalhamento magnético e dicroísmo no LNLS. Neste apêndice, algumas especificações e caracterizações da câmara serão apresentadas com o intuito de expor as possibilidades que ela oferece para medidas magneto-ópticas.

Esta câmara foi construída visando medidas na faixa do ultra-violeta de vácuo até os raios X moles, isto é, entre 100eV e 3000eV. As bordas ressonantes magnéticas dos metais de transição 3d estão contidas nessa faixa de energia, conforme disposto na Tabela 3. Os comprimentos de onda são de dezenas de Ångstrons, impróprios para sondar distâncias interatômicas, mas compatíveis com a espessura de filmes que compõem multicamadas ou mesmo estruturas que possuam padrões da ordem de alguns nanômetros.

Tabela 3 – Bordas L de absorção de alguns metais de transição 3d.

Metal	L _{III}	L _{II}	L _I
Mn	638.9 eV – $\lambda=19.41 \text{ \AA}$	649.9 eV – $\lambda=19.08 \text{ \AA}$	769.1 eV – $\lambda=16.12 \text{ \AA}$
Fe	706.8 eV – $\lambda=17.54 \text{ \AA}$	719.9 eV – $\lambda=17.22 \text{ \AA}$	844.6 eV – $\lambda=14.68 \text{ \AA}$
Co	778.1 eV – $\lambda=15.93 \text{ \AA}$	793.2 eV – $\lambda=15.63 \text{ \AA}$	925 eV – $\lambda=13.4 \text{ \AA}$
Ni	852.7 eV – $\lambda=14.54 \text{ \AA}$	870 eV – $\lambda=14.25 \text{ \AA}$	1008.6 eV – $\lambda=12.29 \text{ \AA}$

Em baixas energias, é crucial que se faça vácuo em todo o caminho ótico para evitar perdas consideráveis de fluxo devido à interação da radiação com o ar. A câmara possui uma bomba turbo-molecular Pfeiffer TMU521YP de 520 L/s, capaz de atingir pressões de 5.0×10^{-7} mbarr em 1-2h. O sensor de pressão é um Pfeiffer PKR261 Compact Full Range, capaz de medir desde 1 mbarr até 1.0×10^{-8} mbarr.

O sensor utilizado nessa faixa de energia é comumente um fotodiodo, que capta fótons desde o ultravioleta até toda a faixa de raios X moles. Em particular, na câmara de dicroísmo no LNLS o sensor é um AXUV, um fotodiodo de silício produzido pela IRD[§] (*International Radiation Detectors, Inc.*). A leitura da corrente fornecida pelo fotodiodo é feita através de um PicoAmperímetro Keithley 6385. Apesar desse sensor suportar altos fluxos, podendo ser colocado diretamente no feixe direto, o sinal de refletividade fica na casa de alguns picoAmpères ou nanoAmpères, sendo, portanto, necessário um leitor de corrente sensível. Há também um channeltron^{**}, deslocado verticalmente em relação ao diodo, que é um detector de fótons, elétrons e íons. Este sensor é mais sensível e tem resposta mais rápida que o diodo. No entanto, a medida é mais ruidosa. Na frente de cada sensor há um conjunto de fendas verticais e horizontais com lábios acoplados. Com isso a resolução angular máxima medida com o feixe visível na linha SGM é de 0.12° (2.1 mrad), usando a fenda vertical na posição 125 μm . Na Figura 53 estão identificados os sensores, as fendas e a amostra.

[§] <http://www.ird-inc.com/axuv.html>

^{**} <http://www.sjuts.com/>

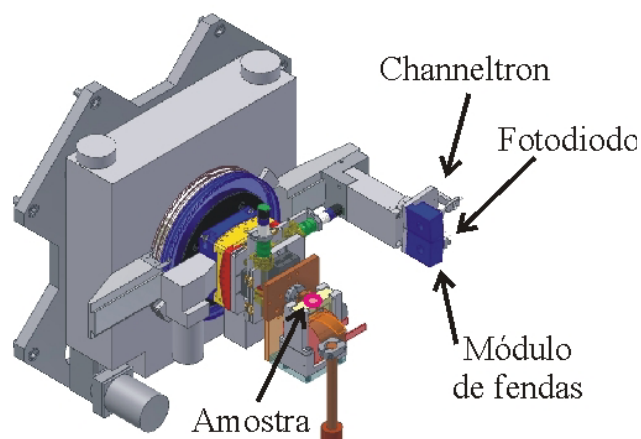


Figura 53 – Desenho do goniômetro e dos detectores da câmara.

Na câmara está montado um goniômetro de 4 círculos, com ângulos χ , ϕ , ω e 2θ (Figura 55a). Estes ângulos nos permitem alinhar melhor a amostra e também varrer diferentes posições no espaço recíproco. Os limites aproximados dos ângulos são, em graus, χ [-10,10], ϕ [-10,10], ω [-2, 90] e 2θ [-10,120]. Não foram feitas medidas sistemáticas de *backlash* dos motores, mas medidas de refletividade já realizadas indicam alta confiabilidade e reprodutibilidade.

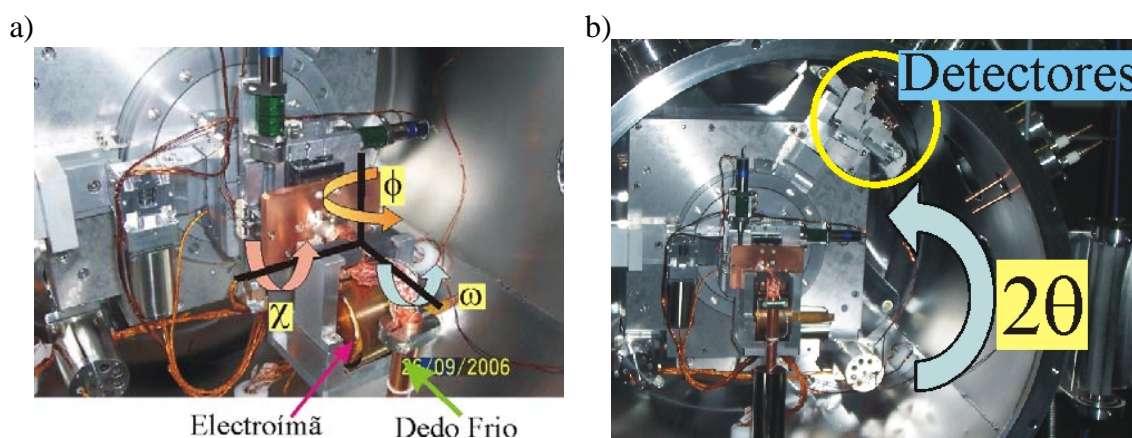


Figura 54 – a) Ângulos da amostra. Ao mover qualquer um desses ângulos, o eletroímã se move também, mudando a direção do campo aplicado em relação à câmara. b) Ângulo 2θ dos detectores, o channeltron e o fotodiodo.

Sob o porta-amostra está uma malha de cobre conectada a um dedo frio (Advanced Research Systems Inc., modelo DE202AB) resfriado por um compressor de Hélio resfriado a água (modelo ARS-2HW). Medidas de caracterização mostram que o dedo frio chega a 20K, sendo que a amostra vai até uma temperatura de 80K. Temperaturas mais baixas não foram registradas. O sensor de temperatura é um diodo de silício (DT-670-SD-13), localizado em uma abertura na base de cobre do porta-

amostra (Figura 55a). O contato térmico do sensor com o corpo de cobre é feito com pasta térmica. Há também um sensor de temperatura na base do dedo frio. O controle de temperatura é feito por duas resistências de potência colocadas sob a base de cobre do porta-amostra. Todo este sistema está ligado a um controlador de temperatura LakeShore 331, com precisão de ~1 mK e estabilidade de ~10 mK. Com este sistema é possível também aquecer a amostra acima da temperatura ambiente, até 400K (127°C). Medidas iniciais mostram que a resposta do sistema é rápida e estável, com nenhum *overshooting* de temperatura para pequenas variações de temperatura.

Sob a base de cobre que suporta a amostra está um eletroímã com núcleo de ferro que permite aplicar campo magnético no plano da amostra (Figura 55a). Este eletroímã é controlado por uma fonte capaz de aplicar corrente de -10 A até +10 A. O campo resultante máximo fornecido pela fonte é de ± 500 Oe. O campo é bastante homogêneo em uma faixa de 8 mm, que é aproximadamente o espaço entre os pólos do ímã (Figura 55 b e c). A relação entre a corrente aplicada e o campo resultante obtido no centro dos pólos foi ajustado pela seguinte fórmula:

$$H(Oe) = a \left[1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{I(A)^2}{b}}\right) \right] \frac{I(A)}{\sqrt{I(A)^2}} \quad (A3.1)$$

onde $I(A)$ é a corrente aplicada em Ampères. Os valores de $a = -525.1 \pm 5.7$ e $b = 6.8 \pm 0.5$ foram obtidos pelo ajuste dos dados medidos de $H(Oe)$ vs. $I(A)$ por mínimos quadrados (Figura 55d).

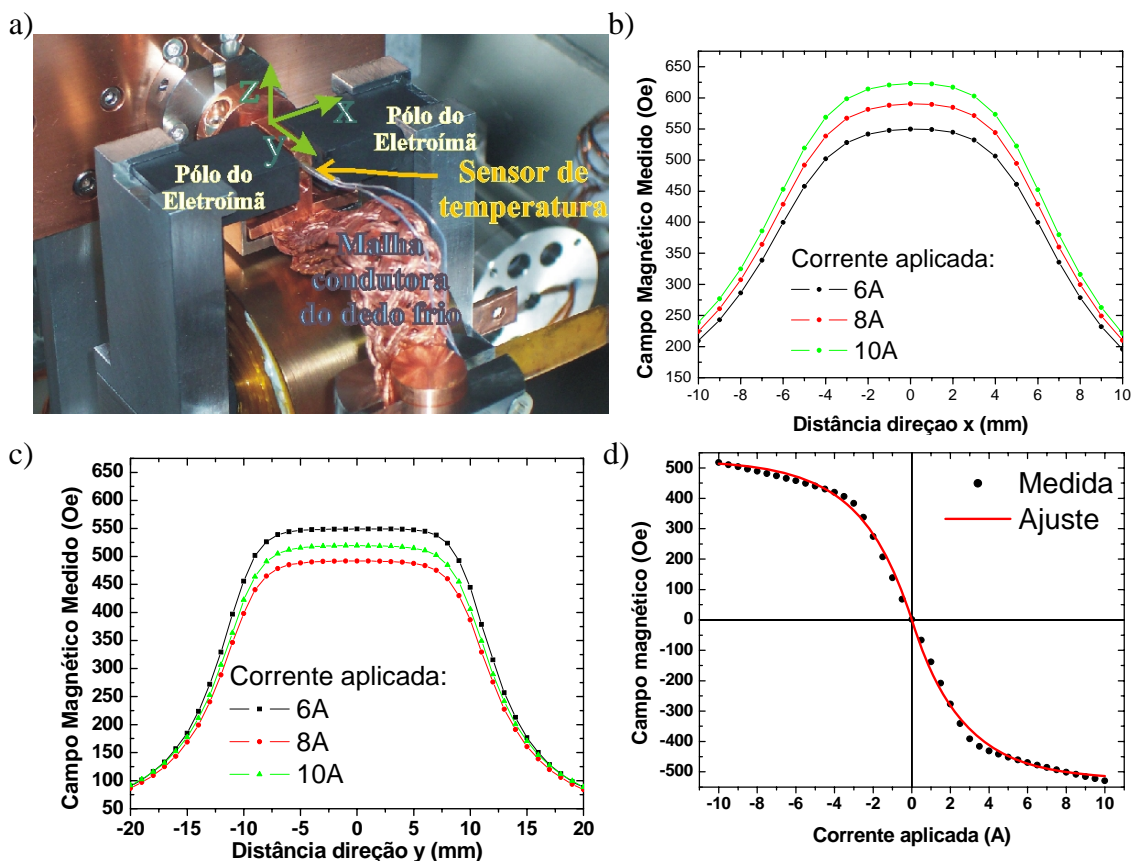


Figura 55 – a) Esquema que mostra os pólos do eletroímã e o porta-amostra, com os eixos x e z ao longo dos quais foi medida a homogeneidade do campo. Está também representado o orifício destinado a colocação do sensor de temperatura. b) Medida da homogeneidade do campo magnético entre os pólos magnéticos ao longo da direção x e c) ao longo da direção y. d) Curva de calibração do campo magnético no centro dos pólos do eletroímã em função da corrente aplicada.

Todos os motores são controlados por computador através do programa SPEC, assim como o controlador de temperatura. Este sistema também controla a corrente aplicada no imã.

O procedimento de alinhamento da câmara de difração é demorado e requer aproximadamente 4 horas. Em sua base há quatro parafusos independentes que permitem regular a altura a câmara ou incliná-la num ângulo compatível com a saída da linha de luz. Em algumas linhas, o feixe chega a estação de trabalho com um certo ângulo, e não paralela ao chão. Nestes casos, é importante que a câmara tenha o mesmo ângulo de o ângulo de saída do feixe de luz. Isto é possível através do ajuste adequado dos quatro parafusos independentes.

O alinhamento é feito usando o feixe visível, disponível das linhas de luz na faixa dos raios X moles. Há uma marca no *viewport* posterior que está alinhado com o ponto de encontro dos eixos de rotação χ , ϕ , ω e 2θ do goniômetro e também com

posições pré-definidas das fendas de entrada da câmara. No procedimento de alinhamento, move-se a câmara até que o feixe visível atinja a marca no *viewport* posterior (ajuste grosso). Em seguida, as fendas de entrada são fechadas para as posições pré-definidas e um ajuste fino do alinhamento é feito até que o feixe atinja a marca passando pelo orifício definido pelas fendas de entrada. Com isso, o alinhamento com os eixos de rotação está feito. Caso se faça necessário, há um sistema externo de rotação cujo eixo coincide com os eixos do goniômetro interno. Esse eixo de rotação externo gira a câmara em torno do eixo z (Figura 55a) e propicia um alinhamento fino da câmara.

Uma vez alinhada a câmara, procede-se ao alinhamento da amostra. Inicialmente, a amostra é baixada para que o detector possa ser alinhado no feixe direto da amostra. Caso se deseje, é possível realizar um alinhamento preliminar usando o feixe visível no ar. As fendas do detector devem ser fechadas antes que se inicie o bombeamento de vácuo, pois estas fendas não possuem controle externo. Uma vez definidas as fendas do detector, a câmara é fechada e evacuada. Na energia onde as medidas serão realizadas, o detector é alinhado e a posição $2\theta = 0$ é definida. Uma vez definida, não pode mais ser mudada, pois esse alinhamento define o espaço recíproco. Em seguida, alinhamos a altura da amostra, fazendo uma varredura no motor z. A posição em z quando a intensidade do feixe cai pela metade é a posição correta para a amostra. Em seguida, o ângulo ω da amostra é alinhado, através de uma varredura em ω com 2θ fixo em 0° . A posição correta da amostra é aquela correspondente ao máximo de intensidade. Recomenda-se que este procedimento seja repetido em um ângulo superior a $2\theta = 0$, variando ω em torno de $2\theta/2$, pois os pólos dos ímãs podem afetar o alinhamento feito em baixos ângulos, já que estão praticamente na mesma altura da amostra. Por fim, numa condição $\omega = 2\theta/2$, os ângulos ϕ e χ são alinhados da mesma forma que ω .

Finalmente, existe a possibilidade de transladar a câmara como um todo na direção y. Para medidas em ω e 2θ esta translação não tem efeitos no alinhamento. No entanto, caso se movimente a câmara em relação ao feixe na direção y, os eixos de rotação de χ e ϕ não mais coincidirão com o feixe. (Figura 56)

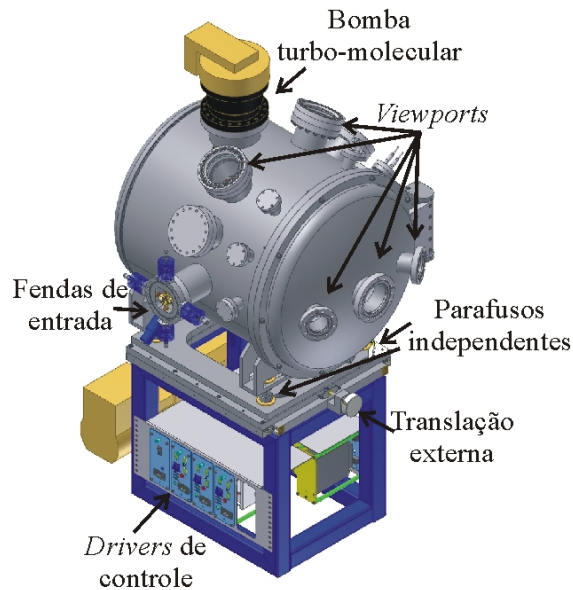


Figura 56 – Desenho da câmara fechada, onde estão indicados os parafusos externos para alinhamento da câmara, bem como o translador externo.

Além de medidas de refletividade é possível fazer medidas de dicroísmo circular magnético por rendimento total de elétrons (TEY – *Total Electron Yield*). Este é o método mais usual para realizar medidas de magnetismo com seletividade química. Não há, no entanto, informação espacial neste método de medida. Numa medida de dicroísmo por TEY mede-se a corrente de elétrons emitida pela amostra em função da energia para duas configurações magnéticas diferentes (ou elicidade opostas de polarização da luz). A corrente emitida é medida através da corrente de aterramento que passa por um detector de corrente antes de chegar até a amostra. Para tanto, basta isolar eletricamente a amostra da carcaça e conectá-la a um picoamperímetro. O fio para medidas de dicroísmo circular magnético (XMCD – *X-ray magnetic circular dichroism*) já está conectado a um passante externo. Basta colocá-lo em contato elétrico com a amostra. Este contato geralmente é feito com tinta prata.

Com a nova câmara de dicroísmo desenvolvida no LNLS e aqui apresentada foram feitas parte das medidas da amostra de Fe/MnAs/GaAs(001) apresentadas no capítulo 5 desta tese. O sistema se mostrou muito estável, os motores confiáveis e também o controle de temperatura. As condições de pressão necessárias às medidas são atingidas rapidamente, o que facilita a troca de amostras. Alguns melhoramentos estão sendo planejados, especialmente no controle e na saída dos dados. Ainda assim, o sistema é versátil e está à disposição de toda a comunidade científica.

Apêndice 4

Artigos publicados durante a realização desta tese

1. *X-ray method to study temperature-dependent stripe domains in MnAs/GaAs(001)*, R. Magalhães-Paniago, **L.N. Coelho**, B.R.A. Neves, W. Westfahl, F. Iikawa, L. Däweritz, C. Spezzani, M. Sacchi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053112 (2005)
2. *General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman Spectroscopy*, L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, **L.N. Coelho**, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006)
3. *Magnetic reconfiguration of MnAs/GaAs(001) observed by magnetic force microscopy and resonant x-ray scattering*, **L.N. Coelho**, B.R.A. Neves, R. Magalhães-Paniago, F.C. Vicentin, H. Westfahl, Jr., R.M. Fernandes, F. Iikawa, L. Däweritz, C. Spezzani, M. Sacchi, *J. Appl. Phys.* **100**, 083906 (2006)
4. *Domain wall formation and spin reorientation in finite-size magnetic systems*, R.M. Fernandes, H.W. Westfahl Jr., R. Magalhães-Paniago, **L.N. Coelho**, *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 314 (2007)
5. *Resonant x-ray scattering from self-assembled InP/GaAs(001) islands: Understanding the chemical structure of quaternary quantum dots*, **L.N. Coelho**, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, J.G. Zelcovit, M.A. Cotta, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 021903 (2008)

X-ray method to study temperature-dependent stripe domains in MnAs/GaAs(001)

R. Magalhães-Paniago

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, Belo Horizonte MG, 30123-970 Brazil and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, Campinas SP, 13084-971, Brazil

L. N. Coelho and B. R. A. Neves

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, Belo Horizonte MG, 30123-970 Brazil

H. Westfahl

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

F. Iikawa

Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, CP 6165, 13083-970 SP, Brazil

L. Daweritz

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

C. Spezzani and M. Sacchi

Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Centre Universitaire Paris-Sud, Boîte Postale 34, 91898 Orsay, France

(Received 2 July 2004; accepted 2 November 2004; published online 27 January 2005)

MnAs films grown on GaAs (001) exhibit a progressive transition between hexagonal (ferromagnetic) and orthorhombic (paramagnetic) phases at wide temperature range instead of abrupt transition during the first-order phase transition. The coexistence of two phases is favored by the anisotropic strain arising from the constraint on the MnAs films imposed by the substrate. This phase coexistence occurs in ordered arrangement alternating periodic terrace steps. We present here a method to study the surface morphology throughout this transition by means of specular and diffuse scattering of soft x rays, tuning the photon energy at the Mn 2*p* resonance. The results show the long-range arrangement of the periodic stripe-like structure during the phase coexistence and its period remains constant, in agreement with previous results using other techniques. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1844599]

The integration of magnetic films in semiconductor devices represents one of the major challenges in materials science. MnAs is a very promising material for spin injection, in combination with III-V semiconductor compounds (such as GaAs).^{1,2} Around room temperature (RT), bulk MnAs undergoes a first order structural and magnetic phase transition³⁻⁵ between the low temperature α phase, hexagonal and ferromagnetic, and the high temperature β phase, orthorhombic and paramagnetic. MnAs films grown on GaAs(001)⁶⁻⁸ exhibit a phase coexistence over a temperature range that can extend between 0 and 55 °C, depending on the thickness of the film.⁹⁻¹² Several local probe techniques have been used to characterize the surface morphology and magnetic structure, such as atomic force microscopy (AFM),¹² magnetic force microscopy (MFM),¹³ and x-ray magnetic dichroism photoemission electron microscopy (XMCDPEEM).¹⁴ They highlighted the formation of periodic terraces and magnetic domains at intermediate temperatures for the phase transition. Information on the long range order of terraces is usually gained through scattering experiments. In the case of MnAs, x-ray diffraction experiments showed the coexistence of the two crystallographic phases,^{9,11} but could not address the formation of periodic domains with long range order.

In this work we have used specular and diffuse x-ray reflectivity to follow the formation and evolution with temperature of the terrace morphology throughout the α - β

phase transition. In contrast to the microscopy technique, such as atomic force microscopy, which probes small area and only near the surface, the x-ray reflectivity technique proposed here analyzes over a much larger area of the surface and deepness, providing long range order information.

A 130 nm thick MnAs was grown by molecular beam epitaxy on a GaAs(001) substrate at 250 °C in a growth condition to obtain A-type orientation,⁸ i.e., the MnAs($\bar{1}10$) plane in the α phase parallel to the GaAs (001) plane with the MnAs [0001] *c*-axis along the GaAs[$\bar{1}10$] direction.

We first used AFM to identify the terrace-like steps. Figure 1(a) depicts a room temperature AFM image of the surface topography of the MnAs film, which shows the forma-

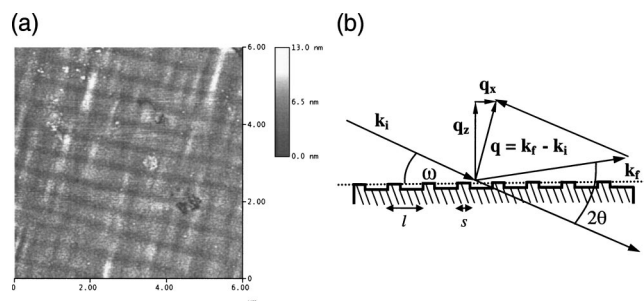


FIG. 1. (a) Atomic force microscopy image of the 130 nm thick MnAs film grown on GaAs(001); (b) scattering geometry used to examine the terrace step structure.

tion of stripe-like domains, elongated along the (0001) direction, during the coexistence of two phases and a clear alternate periodic structure between α and β phases is observed. Over the extension of the AFM image, these terrace steps appear periodic, with a modulation period of about 600 nm. The lower terraces correspond to regions where no magnetic signal is obtained with magnetic force microscopy (MFM), therefore they can be associated to the high temperature paramagnetic β phase. The higher terraces (ferromagnetic α phase) exhibit a complex magnetic structure where domains of opposite orientation seem to be intercalated.^{13,14} Several authors have already addressed the magnetic domain structure of these films using MFM techniques, and at least three different types of domain formations were observed.^{13,14} Here we will concentrate on our x-ray method to study the terrace configuration.

In order to quantitatively evaluate the surface morphology of the sample, we performed resonant x-ray scattering measurements at beamline SU-7 of the SuperACO storage ring (LURE Laboratory, Orsay). The beamline, equipped with a linear undulator source, covers the 100–1000 eV range with a resolving power of about 2000. The endstation is a two-circle ($\omega/2\theta$) reflectometer working in ultrahigh vacuum.¹⁵ As shown in Fig. 1(b), the scattering geometry was coplanar, with the incoming beam (of wave vector \mathbf{k}_i) impinging on 0.5 mm \times 0.5 mm of the MnAs film at a grazing angle ω , and the scattered photons (\mathbf{k}_f) collected at an angle 2θ with respect to the incident beam. The scattering vector $\mathbf{q}=\mathbf{k}_f-\mathbf{k}_i$ can be separated into two components, one parallel $q_x=2\pi/\lambda [\cos(2\theta-\omega)-\cos(\omega)]$ and one perpendicular $q_z=2\pi/\lambda [\sin(2\theta-\omega)+\sin(\omega)]$ to the sample surface. A structure that is periodic with a modulation period l will give rise to constructive interference in the scattering process when $q=2\pi/l$.

The reason to work at the Mn $2p$ resonance is threefold. First, the long wavelengths (~ 1.9 nm) of soft x rays are very well suited to observe large modulated structures, as is the case in our MnAs sample. The resonance increases the scattering amplitude by a factor of 10 in our case, between 600 and 640 eV, leading to an enhanced signal/noise ratio, which is very important for the analysis of weak diffuse scattering. Finally, at resonance the scattering amplitude depends on the details of the electronic structure of the scatter, leading to increased contrast between Mn ions in the α and β phases.

The horizontal terrace step structure can be studied in detail by performing rocking scans of the sample, i.e., ω scans at fixed 2θ . Over a limited range in ω around specular ($\omega=2\theta/2$), a rocking scan corresponds to a q_x scan at fixed q_z . In Fig. 2(a) we show the map of the scattered intensity that results from a series of 66 q_x scans (201 points each) performed as a function of temperature at a given q_z value (1.68 nm^{-1} , corresponding to $2\theta=30^\circ$) and photon energy (640 eV). Figure 2(b) shows the line plots of three of these scans, at temperatures corresponding to the α - β phase coexistence region. In the intermediate temperature region, we observe, besides the specular peak (zero order) at $q_x=0$, two other peaks (first order) at $q_x=\pm 0.0107 \text{ nm}^{-1}$. We ascribe them to the long range lateral order produced by the stripe domains in the phase coexistence temperature region. The associated modulation period is $l=2\pi/q_x=587$ nm. It is worth noticing that, while the intensity of the first order peaks varies drastically as a function of temperature, their

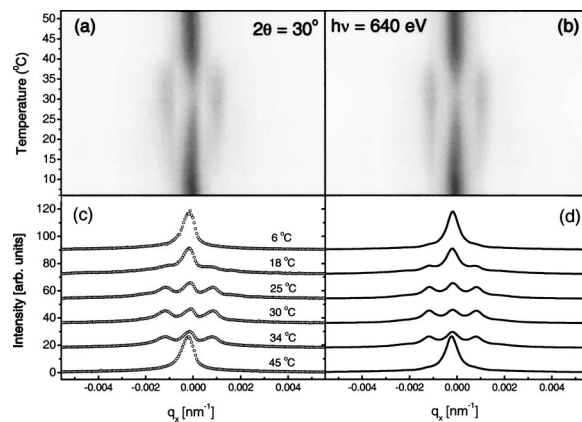


FIG. 2. (a) Two-dimensional plot of diffuse scattered intensity measured at $2\theta=30^\circ$ as a function of q_x (i.e., sample angle ω) and of temperature in the phase coexistence region and (b) corresponding fitted profiles following the model; (c) selected x-ray scans for different temperatures; (d) fitted profiles for corresponding scans on the left. Each profile was fitted separately according to Eq. (6).

position remains unaltered. This implies that the modulation period of the stripes, i.e., the sum of the widths of the two domains with different structures, remains constant. The α - β transition takes place versus temperature with the widths of the β stripe increasing at the expense of the width of the α phase, their sum remaining constant. This has been previously observed by AFM¹² and by XMCDPEEM.¹⁴

In order to reproduce the scattering profiles, a model was introduced. Following Holy *et al.*,¹⁶ the scattering intensity stemming from a lateral periodic structure is given by

$$I(q_x, q_z) = \text{const.} |C(q_x)|^2 |F(q_x, q_z)|^2. \quad (1)$$

$$F(q_x, q_z) \equiv \int_0^l e^{-iq_z h(x) - iq_x x} dx, \quad (2)$$

is the Fourier transform of the height profile function $h(x)$ of the surface, covering one terrace of each kind. In our case $h(x)$ is given by

$$h(x) = \begin{cases} 0, & \text{if } 0 < x < s \\ h_0, & \text{if } s < x < l \end{cases}, \quad (3)$$

where s is the width of the β -phase terrace and l the sum of the widths of the two terraces:

$$C(q_x) = \left\langle \sum_{m,n} \exp[-i(R_m - R_n)q_x] \right\rangle, \quad (4)$$

is the correlation function of different sets of two terraces averaged over the whole sample surface. This correlation function is proportional to a periodic sequence of δ -like functions¹⁶ centered at reciprocal lattice positions at intervals $g=2\pi/l$, resulting in

$$C(q_x) = N \left\langle g \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(q_x - pg) \right\rangle, \quad (5)$$

where N is the number of periods. These δ -like functions take a Lorentzian-like line shape with full width at half-maximum σ . This finite width here represents the combination of the limited coherence length of the x-ray beam and the correlation length of the stripes. We obtain the intensity profile, which was limited to the first four reciprocal lattice points:

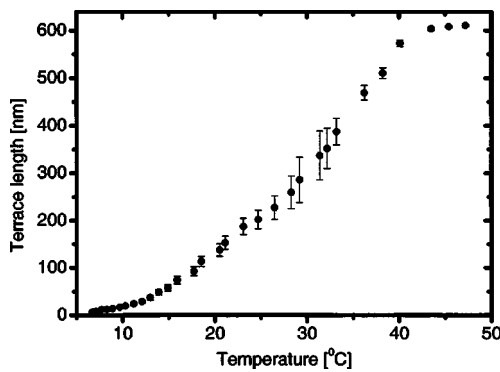


FIG. 3. Temperature dependence of the β phase terrace width. The error bars are estimated from the statistical fluctuation of the scattered intensities of the specular and first diffuse satellite peaks. The error bars are larger in the intermediate temperature region due to the lower intensity of the specular peak.

$$I(q_x, q_z) \propto |T_i T_f|^2 \left\{ \frac{s^2 + (l-s)^2 + 2 \cos(q_z h) l(l-s)}{q_x^2 + \sigma^2} + 16 \sin(hq_z/2) \sum_{p \neq 0, p=-4}^4 \frac{\sin(\pi p s/l)^2 / [p^3 (2\pi/l)^2]}{(q_x/p - 2\pi/l)^2 + \sigma^2} \right\}. \quad (6)$$

In Figs. 2(c) and 2(d) the results of calculations are compared to the corresponding experimental results of Fig. 2(a) and 2(b). The intensity profiles were fitted separately for each temperature, using s, l, σ and an overall scaling factor as fitting parameters. This model clearly reproduces extremely well the scattering data. $\sigma = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ remained constant throughout all measurements, which indicates that the major source of broadening comes from the limited coherence length of the x-ray beam.

In order to evaluate the relative weight of the α and β phases, one can reduce the number of fitting parameters by limiting the analysis to the ratio between the intensities of the first order peak and of the specular reflectivity. In this case the intensity ratio of these two peaks as predicted by Eq. (6) is approximately given by¹⁷

$$\frac{I(q_x = 2\pi/l)}{I(q_x = 0)} = \frac{16 \sin(hq_z/2) \sin(\pi s/l)^2 / (2\pi/l)^2}{s^2 + (l-s)^2 + 2 \cos(q_z h) l(l-s)}. \quad (7)$$

The terrace width was determined by solving numerically Eq. (7) independently from other fitting parameters. As a result, much smaller error bars for the terrace width were obtained. Figure 3 shows the temperature dependence of the β -phase terrace width.

In contrast to the surface morphologic microscopy techniques, the x-ray technique used here probes wide area and the depth of the film including also the different x-ray absorption edges to select the structures involving particular atomic elements. This will allow the determination of chemical/magnetic ordering of specific atoms belonging to the crystal lattice. The introduction of this technique will therefore be useful in special cases where microscopy techniques are not appropriate.

In summary, we demonstrate in this work that the resonant soft x-ray diffuse reflectivity method is a powerful tool to investigate microscopic structures such as the terrace-like structures of MnAs/GaAs(001) films. We observed a clear long range periodic arrangement of stripe-like microstructures alternating between α and β phases during the phase coexistence, which takes place between 10 and 45 °C. The period of the modulation structure obtained is about 600 nm, which remains constant with the temperature. The results are in good agreements with those reported in similar MnAs films using different experimental techniques.

Note added in proof. Recently satellites were observed in x-ray diffraction experiments and the average period of the domain structure was determined.¹⁸ The satellites were visible in the layer and in the substrate reflection indicating that the periodic elastic strain field due to the domain structure is penetrating into the substrate.

The authors thank M. Kästner and C. Herrmann (Paul Drude Institute) for sample growth and the personnel from LURE Laboratory for technical support. R.M-P. and H.W. thank FAPESP, CNPq, FAPEMIG, and Instituto do Milênio (Nanociências) for financial support.

¹M. Tanaka, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 327 (2002).

²M. Ramsteiner, R. H. Hao, A. Kawaharazuka, H. J. Zhu, M. Kästner, R. Hey, L. Däweritz, H. R. Grahn, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 081304(R) (2002).

³C. Guillard, *J. Phys. Radium* **12**, 223 (1951).

⁴B. T. M. Willis and H. P. Rooksby, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **67**, 290 (1954).

⁵N. Menyuk, J. A. Kafala, K. Dwinght, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).

⁶M. Tanaka, J. P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramides, and G. M. Rothberg, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1091 (1994).

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

⁸F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1716 (1999).

⁹V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 341 (2000).

¹⁰V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 045305 (2002).

¹¹M. Kästner, C. Herman, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92**, 5711 (2002).

¹²T. Plake, M. Ramsteiner, V. M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2523 (2002).

¹³F. Schippan, G. Behme, L. Däweritz, K. H. Ploog, B. Dennis, K.-U. Neumann, and K. R. A. Ziebeck, *J. Appl. Phys.* **88**, 2766 (2000); T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kästner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2308 (2003); R. Engel-Herbert, J. Mohanty, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *ibid.* **84**, 1133 (2004).

¹⁴E. Bauer, S. Cherifi, L. Däweritz, M. Kästner, S. Heun, and A. Locatelli, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2539 (2002).

¹⁵M. Sacchi, C. Spezzani, P. Torelli, A. Avila, R. Delaunay, and C. F. Hague, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2791 (2003).

¹⁶V. Holy, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Bauer, T. H. Metzger, Y. H. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **63**, 205318 (2001).

¹⁷In this procedure we have subtracted the contribution of the specular peak from the intensity of the first satellite peak, i.e., we have subtracted the nearly temperature independent component of the intensity of the first satellite. In this case, $I(q_x=2\pi/l)/I(q_x=0)$ is approximately given by the ratio of the second ($p=1$) and first terms of Eq. (6), leading to Eq. (7).

¹⁸B. Jenichen, V. M. Kaganer, C. Herrmann, L. Wan, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Z. Kristallogr.* **219**, 201 (2004).

General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy

L. G. Cançado,^{a)} K. Takai, and T. Enoki

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

M. Endo, Y. A. Kim, and H. Mizusaki

Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-shi 380-8553, Japan

A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, Brazil

(Received 30 December 2005; accepted 4 March 2006; published online 19 April 2006)

This work presents a systematic study of the ratio between the integrated intensities of the disorder-induced D and G Raman bands (I_D/I_G) in nanographite samples with different crystallite sizes (L_a) and using different excitation laser energies. The crystallite size L_a of the nanographite samples was obtained both by x-ray diffraction using synchrotron radiation and directly from scanning tunneling microscopy images. A general equation for the determination of L_a using any laser energy in the visible range is obtained. Moreover, it is shown that I_D/I_G is inversely proportional to the fourth power of the laser energy used in the experiment. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2196057]

Raman spectroscopy has been widely used in the last four decades to characterize nanographitic systems, such as pyrolytic graphite, carbon fibers, glassy carbon, nanographite ribbons, and carbon nanotubes.^{1,2} The Raman spectrum of a crystalline graphite has only one Raman peak at 1580 cm^{-1} , which is called the G band. However, in the case of samples with some structural disorder that breaks the translational symmetry (e.g., impurities, edges, finite size effects, etc.) an additional feature can be observed at 1350 cm^{-1} for excitation laser energy of 2.41 eV , and it is usually called the D band.^{3,4}

In 1970, Tuinstra and Koenig^{3,4} performed systematic Raman and x-ray diffraction studies of many graphitic samples with different in-plane crystallite sizes L_a and concluded that the ratio of the D and G band intensities (I_D/I_G) was inversely proportional to the crystallite sizes L_a , which were obtained from the width of the x-ray diffraction peaks. Knight and White later summarized the Raman spectra of various graphite systems measured using the $\lambda=514.5\text{ nm}$ ($E_l=2.41\text{ eV}$) laser line and derived an empirical expression which allows the determination of L_a from the (I_D/I_G) ratio.⁵ Later on, Mernagh *et al.*⁶ showed that the ratio I_D/I_G depends strongly on the excitation laser energy (E_l) used in the Raman experiment, revealing that the Knight and White empirical formula was only valid when the experiment was done using the $\lambda=514.5\text{ nm}$ ($E_l=2.41\text{ eV}$) laser line. Despite the fact that the empirical relation relating L_a and I_D/I_G has been widely applied to characterize the nanographitic structures, there is no report until now generalizing this relation for Raman experiments performed with different excitation laser energies. In this work, a general formula that gives the crystallite size L_a of nanographitic systems for any excitation laser energy in the visible range is presented. This result is specially important since recent fabrication techniques of graphite nanostructures allowed the observation of the quan-

tum Hall effect in a single layer of graphene.^{7,8}

The samples used in the experiment were diamondlike carbon (DLC) films with thicknesses of several microns, heat treated at different temperatures and, thus, giving rise to nanographites with different L_a values. The films were prepared by a pulsed laser deposition method using a highly oriented pyrolytic graphite target in vacuum conditions (5×10^{-6} Torr). The heat treatment was made using an electrical furnace setup, at heat treatment temperatures (HTTs) of $1800, 2000, 2200, 2300, 2400, 2600,$ and $2700\text{ }^\circ\text{C}$. During the heat treatment process, the samples were kept inside a closed graphite tube, under an inert gas atmosphere (argon with 99.999% of purity) flowing at 1 l/min . Before heat treatment, the sp^3 and sp^2 carbon phases coexist in the samples, but the sp^3 phases completely disappear for heat treatment temperatures above $1600\text{ }^\circ\text{C}$.⁹ Therefore, the samples used in this work correspond to aggregates of nanographite crystals.

Raman scattering experiments were performed at room temperature using a triple monochromator micro-Raman spectrometer (Dilor XY) using the following laser energies (wavelengths): krypton of 1.92 eV (647 nm) and 2.18 eV (568 nm), and argon of 2.41 eV (514.5 nm), 2.54 eV (488 nm), and 2.71 eV (457.9 nm). The laser power density was always less than 10^5 W/cm^2 . The x-ray diffraction measurements were performed in the transmission ($\theta/2\theta$) geometry. The energy of the synchrotron radiation used was 10.0 keV ($\lambda=0.120\text{ nm}$). The transmission geometry was used since the (100) direction lies on the sample surface. Scanning tunneling microscopy (STM) measurements were performed using a Nanoscope II MultiMode microscope from Digital Instruments.

Figure 1(a) shows the STM images of the samples obtained at different heat treatment temperatures. The evolution of the crystallite sizes with increasing heat treatment temperature is clearly observed from the STM images. The grain boundaries are very clear, and the samples present good

^{a)}Electronic mail: luizgustavocancado@yahoo.com.br

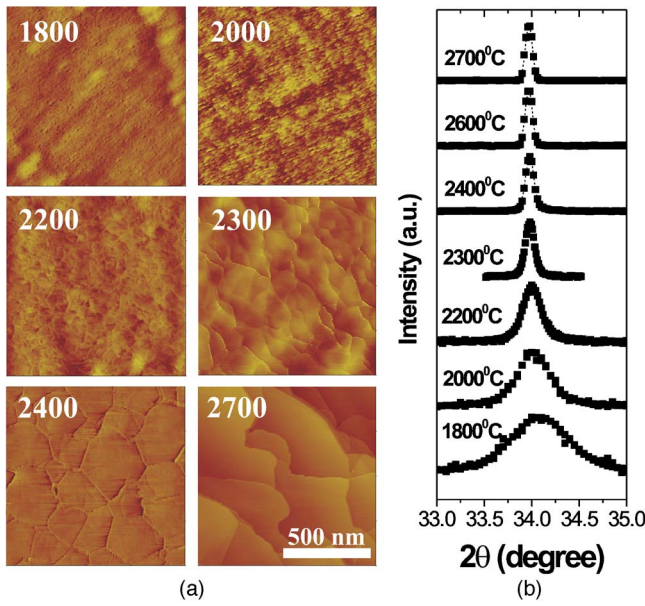


FIG. 1. (Color online) (a) STM images of the sample heat treated at different temperatures. All images are shown in the same scale ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). (b) X-ray diffraction profile of the (100) peak for samples heat treated at different temperatures.

structural homogeneity. A high resolution STM analysis shows that the c axis is always perpendicular to the sample surface.

Figure 1(b) shows the evolution of the (100) x-ray diffraction peak obtained using synchrotron radiation, for the samples heat treated at different temperatures. The crystallite size L_a was obtained by evaluating the Scherrer relation $L_a = 1.84\lambda / \beta \cos \theta$, where λ is the synchrotron radiation wavelength (0.120 nm), θ is the position of the (100) peak, and β is the half-height width of the (100) peak of graphite in 2θ (rad) units.¹⁰ To avoid the intrinsic instrumental broadening, the β parameter was corrected using the equation $\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{Si}^2}$, where β_m is the half-height width of the measured (100) peak of the samples, and β_{Si} is the half-height width of the (220) peak of a standard silicon sample obtained experimentally.

The analysis of x-ray diffraction profiles is the usual and standard way to measure the crystallite size of nanocrystals. However, this is an indirect measurement and the results can be modified by different factors, such as the asymmetric profile of the peak and the low resolution of the x-ray diffraction setup. In the present case, we have used a high resolution synchrotron x-ray apparatus, and the diffraction peaks are quite symmetric. The mean crystallite sizes were also obtained directly from the STM images and are in good agreement with the L_a parameter obtained by x-ray diffraction (see Table I).

Figure 2 shows the Raman spectra of the D , G , and D' bands of the sample heat treated at 2000 °C, for five different laser energy values (1.92, 2.18, 2.41, 2.54, and 2.71 eV). The origin and dispersive behavior of the D and D' bands shown in Fig. 2 were explained by the double resonance Raman mechanism in graphite.^{11–13} Notice that the ratio (I_D/I_G) is strongly dependent on the excitation laser energy. Therefore, it is clear that the empirical formula proposed by Knight and White⁵ for the determination of L_a from the I_D/I_G ratio must be generalized for other excitation laser energies. The ratio of the D' (centered at 1620 cm^{-1}) and G band

TABLE I. L_a values of the heat treated samples obtained by x-ray diffraction analysis and from the STM images.

HTT (°C)	L_a (nm)	
	(X ray)	(STM)
2700	490	550
2600	340	300
2400	190	220
2300	150	120
2200	65	60
2000	35	40
1800	20	20

intensities also exhibits an interesting and particular laser energy dependency, which will be discussed elsewhere.

Figure 3(a) shows the plot of the integrated intensities of the D and G bands (I_D/I_G) vs $1/L_a$ for all samples and laser energies used in the experiment. In order to collapse the different straight lines in a single one, the experimental values I_D/I_G were multiplied by different powers of E_l , and the best result was obtained when we multiplied I_D/I_G by the fourth power of the excitation laser energy (E_l^4). Figure 3(b) shows that all experimental points collapse in the same straight line in the $(I_D/I_G)E_l^4$ vs $1/L_a$ plot. By fitting the data depicted in Fig. 3(b), a general expression that gives the L_a crystallite size from the integrated intensity ratio I_D/I_G by using any laser line in the visible range can be obtained and is given by

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

where E_l is the excitation laser energy used in the Raman experiment in eV units. Considering the laser line wavelength (λ_l) in nanometer units, Eq. (1) can be rewritten as

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}. \quad (2)$$

The constant of proportionality between L_a and $(I_D/I_G)^{-1}$ obtained from Eqs. (1) and (2) by using $E_l = 2.54 \text{ eV}$ (13.5 nm) is higher than that reported by Knight and White (4.4 nm).⁵ First, we have considered here the integrated intensities (areas) of the D and G bands instead of using the ratio of the peak amplitudes, as in Refs. 3 and 4. On the other

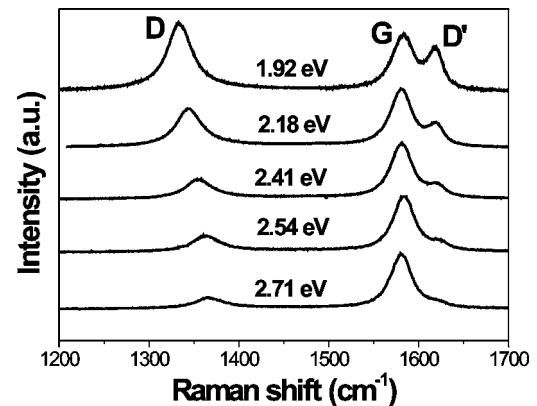


FIG. 2. (Color online) Raman spectra of the sample heat treated at 2000 °C, for five different laser energy values (1.92, 2.18, 2.41, 2.54, and 2.71 eV).

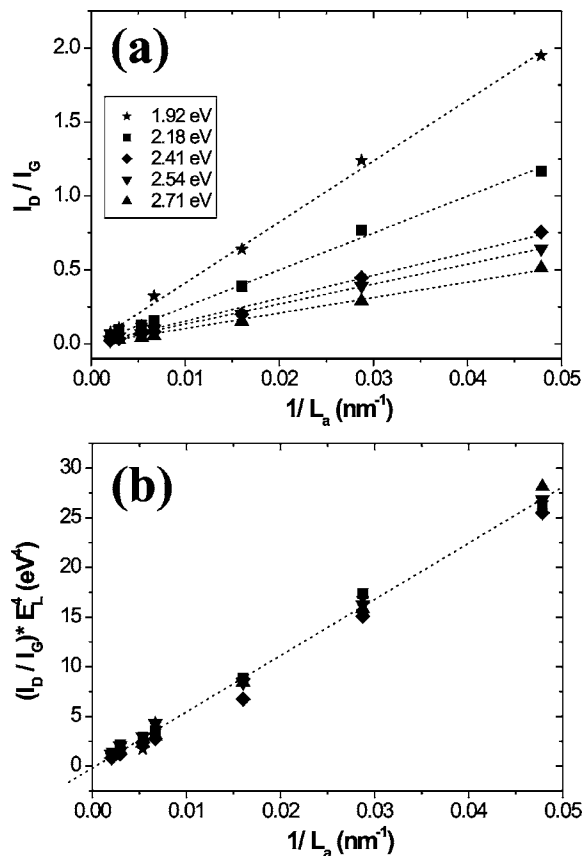


FIG. 3. (Color online) (a) Plot of the ratio of the integrated intensities of the *D* and *G* bands (I_D/I_G) vs $1/L_a$ for all spectra obtained with the five different excitation laser energies. (b) All experimental results shown in part (a) collapse in the same straight line in the $(I_D/I_G)E_l^4$ vs $1/L_a$ plot.

hand, different values of the proportionality constant can also be ascribed to the instrumental width of the x-ray diffraction peaks obtained from different x-ray sources or to a broad distribution of crystallite sizes in different samples. In the present study, the width of the Raman *D* band is very narrow, reflecting the narrow distribution of crystallite sizes. It must be stressed that Eqs. (1) and (2) are certainly valid in the range of laser energies used in this work (visible range).

In summary, a systematic analysis of the dependence of the ratio between the integrated intensities of the *D* and *G*

bands (I_D/I_G) on the crystallite size and on the excitation laser energy is presented. The crystallite sizes L_a of nanographite samples were obtained by x-ray diffraction using synchrotron radiation and directly from scanning tunneling microscopy images. Resonant Raman spectroscopy was performed using five excitation laser energies in the visible range. From the analysis of the experimental results, a general formula that allows the determination of the crystallite size L_a by Raman spectroscopy using any excitation laser energy E_l in the visible range is obtained. We also show that, for a given sample, I_D/I_G is inversely proportional to E_l^4 . A theory that takes into account the E_l dependence of all matrix elements involved in the Raman process, giving rise to the *D* and *G* bands, is needed to explain the dependence of (I_D/I_G) on E_l^4 .

This work was supported by Instituto de Nanociências–MCT and FAPEMIG. One of the authors (L.G.C.) acknowledges the support from the Brazilian Agency CNPq and from TIT during his visit to TIT, and the support from ABTLuz during his visit to Brazilian Synchrotron source.

¹M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer Series in Material Science Vol. 5 (Springer, Berlin, 1988).

²R. Saito, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).

³F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).

⁴F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Compos. Mater.* **4**, 492 (1970).

⁵D. S. Knight and W. White, *J. Mater. Res.* **4**, 385 (1989).

⁶T. P. Mernagh, Ralph P. Cooney, and Robert A. Johnson, *Carbon* **22**, 39 (1984).

⁷Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature (London)* **438**, 201 (2005).

⁸K. S. Noroselov, A. K. Geim, S. M. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature (London)* **438**, 197 (2005).

⁹Kazuyuki Takai, Meigo Oga, Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Yoshimasa Ohki, Akira Taomoto, Kazutomo Suenaga, and Sumio Iijima, *Phys. Rev. B* **67**, 214202 (2003).

¹⁰Mohindar S. Seehra and Arthur S. Pavlovic, *Carbon* **31**, 557 (1992).

¹¹A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Bobovich, and V. I. Petrov, *Opt. Spectrosc.* **62**, 612 (1987).

¹²C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).

¹³R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Fiho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027401 (2002).

Magnetic reconfiguration of MnAs/GaAs(001) observed by magnetic force microscopy and resonant soft x-ray scattering

L. N. Coelho and B. R. A. Neves

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970 Minas Gerais, Brazil

R. Magalhães-Paniago^{a)}

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970 Minas Gerais, Brazil and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, São Paulo, Brazil

F. C. Vicentin and H. Westfahl, Jr.

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, São Paulo, Brazil

R. M. Fernandes

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, São Paulo, Brazil and Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, CP 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

F. Iikawa

Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, CP 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

L. Däweritz

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

C. Spezzani

Sincrotrone Trieste, Strada Statale 14, Basovizza, 34012 Trieste, Italy

M. Sacchi

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, 91192 Gis-sur-Yvette, France and Laboratoire de Chimie Physique—Matière et Rayonnement, UMR 7614, Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

(Received 17 May 2006; accepted 8 July 2006; published online 24 October 2006)

We investigated the thermal evolution of the magnetic properties of MnAs epitaxial films grown on GaAs(001) during the coexistence of hexagonal/orthorhombic phases using polarized resonant (magnetic) soft x-ray scattering and magnetic force microscopy. The results of the diffuse satellite x-ray peaks were compared to those obtained by magnetic force microscopy and suggest a reorientation of ferromagnetic terraces as temperature rises. By measuring hysteresis loops at these peaks we show that this reorientation is common to all ferromagnetic terraces. The reorientation is explained by a simple model based on the shape anisotropy energy. Demagnetizing factors were calculated for different configurations suggested by the magnetic images. We noted that the magnetic moments flip from an in-plane monodomain orientation at lower temperatures to a three-domain out-of-plane configuration at higher temperatures. The transition was observed when the ferromagnetic stripe width L is equal to 2.9 times the film thickness d . This is in good agreement with the expected theoretical value of $L=2.6d$. © 2006 American Institute of Physics.

[DOI: [10.1063/1.2356794](https://doi.org/10.1063/1.2356794)]

I. INTRODUCTION

Magnetic materials integrated to semiconductors have been intensively investigated due to their applications to spin valves and spin-injection based devices.¹ Manganese arsenide (MnAs) is a promising candidate for spin injection devices,² being epitaxially compatible with gallium arsenide (GaAs) based heterostructures^{3,4} forming a good interface between the semiconductor and the ferromagnetic material.⁴ Bulk MnAs undergoes a first order phase transition upon heating at about 40 °C, from a low temperature ferromagnetic α -MnAs to a paramagnetic β -MnAs.⁵ For MnAs thin

films grown epitaxially on GaAs(001) a large temperature range of phase coexistence, ~ 30 °C, is observed, presenting the ferromagnetic α phase and the paramagnetic β phase in a periodically ordered alternated groove-ridge structure,⁶ which can be described as a terracelike formation. The terracelike structure is formed to minimize the strain induced by the constraint imposed by the substrate on the MnAs film.^{7,8} The phase coexistence has been confirmed by x-ray diffraction⁷⁻⁹ measurements and also by atomic force microscopy (AFM).⁶ Several techniques have been used to investigate the magnetic properties of the MnAs films, such as magnetic force microscopy (MFM),¹⁰⁻¹² superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry,¹³ and

^{a)}Electronic mail: rogerio@fisica.ufmg.br

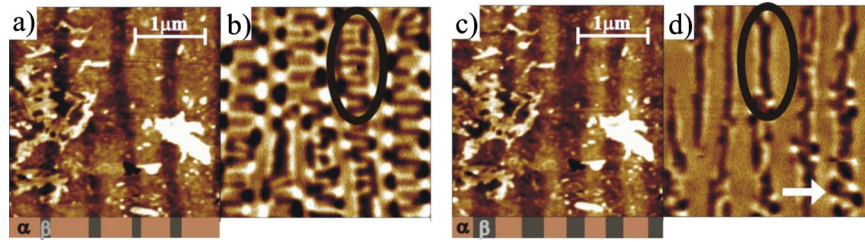


FIG. 1. (Color online) Two $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ dual scans of the sample (130 nm) done in lift mode at different temperatures of 21 (left) and 31 °C (right). It is possible to correlate the brighter areas in the topography images [(a) and (c)] with the intricate pattern in the magnetic force images [(b) and (d)]. The ferromagnetic α phase and the paramagnetic β phase are indicated below the topographic image. Comparing the magnetic images, the meanderlike structure at low temperature disappears at high temperature, as in the terrace indicated by the ellipse. The arrow on the lower right side (d) indicates a wider terrace, where the magnetic reorientation has not yet occurred.

ferromagnetic resonance.¹⁴ Nonetheless, a clear understanding of the magnetic domain configuration as a function of temperature is still lacking.

Resonant magnetic soft x-ray scattering is a technique that can combine magnetic sensitivity with structure determination.¹⁵ By tuning the x-ray photon energy to the absorption edge of one of the atomic constituents of the sample, one can obtain direct information about the magnetic state of this atom. In this paper, we present a study of the magnetic properties of the terraces over the phase coexistence temperature range based on MFM images and polarized resonant soft x-ray scattering. Both techniques show the occurrence of a magnetic domain reconfiguration, due to the change in shape anisotropy energy.

II. SAMPLE CHARACTERIZATION

A 130 nm thick MnAs sample was grown on a GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy under As-rich conditions at 250 °C,³ with the orientation MnAs (-1100) \parallel GaAs(001) and MnAs(0001) \parallel GaAs(1-10). Growth details can be found elsewhere.³

The atomic/magnetic force images were obtained with a Multimode IV microscope (Digital Instruments) using a Co-Cr covered Si probe in tapping mode.¹⁶ The magnetic measurements were performed at a distance between sample and probe of 40 nm (lift mode), where no van der Waals forces are expected to be detected. Therefore, the image is due purely to the interaction between the magnetized probe and the sample stray magnetic field only.

Figure 1 shows topographic [Figs. 1(a) and 1(c)] and the corresponding magnetic [Figs. 1(b) and 1(d)] images at $T = 21$ and 31 °C, where the difference in the magnetic profile is noticeable. Brighter areas in the topographic images indicate higher structures and are identified with the ferromagnetic terraces, about 2 nm higher than the paramagnetic phase (darker stripes). A direct association can be done between the brighter areas in the topography images and the intricate pattern in the MFM images [Figs. 1(b) and 1(d)], showing complex domain structures in the ferromagnetic phase. Bright and dark areas in the magnetic image correspond to changes detected in the probe vibration frequency relative to its resonance frequency. Bright (dark) corresponds to an increase (decrease) in frequency, which is proportional to the derivative of the sample magnetic stray field gradient in the z direction.¹⁷

The x-ray scattering measurements were performed at the circular polarization beamline of the synchrotron ELETTRA, Trieste, Italy. The geometry of the experiment is depicted in Fig. 2, where \mathbf{k}_i and \mathbf{k}_f are the incident and scattered wave vectors, respectively, with $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$. The detector was positioned at an angle 2θ with respect to the incident beam and the sample at an angle ω . Thus, the momentum transfer $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ can be decomposed into its components $q_x = 2\pi/\lambda[\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega)]$ and $q_z = 2\pi/\lambda[\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega)]$. The sample holder mounted a Peltier device for temperature control ($-10/+80$ °C) and an electromagnet [maximum magnetic field of 500 Oe along the MnAs (11 $\bar{2}$ 0) direction (see Fig. 2)]. The photon energy was tuned to the manganese L_{III} edge, $E = 639$ eV ($\Delta E = 1$ eV), to ensure that the measured signal was due mainly to the manganese atoms, with minimum influence from the substrate. In Fig. 3(a) energy scans for two opposite directions of magnetization (denoted Mag+ and Mag-) were performed using circular polarization showing the magnetic signal at the Mn- L_{III} edge. The maximum difference observed was 7% at the edge. The asymmetry ratio, defined as $(I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$, is shown in the right panel of Fig. 3(a) and gives a measure of the magnetic-to-charge signal ratio. In this geometry, measurements are sensitive to the variation of the magnetization along the x direction. Temperature, angular [Fig. 3(b)], and field dependent measurements were performed at 640 eV, where a maximum magnetic contrast is observed.

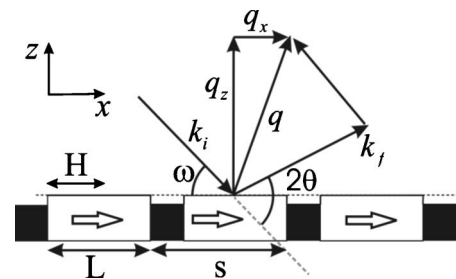


FIG. 2. Schematics of the x-ray scattering experiment. H is the direction of applied field H . L is the width of the ferromagnetic terrace and s the period of the terrace. The dark area represents the paramagnetic β phase. Light is circularly polarized and sensitive to magnetic moments in the x direction, indicated by the arrows.

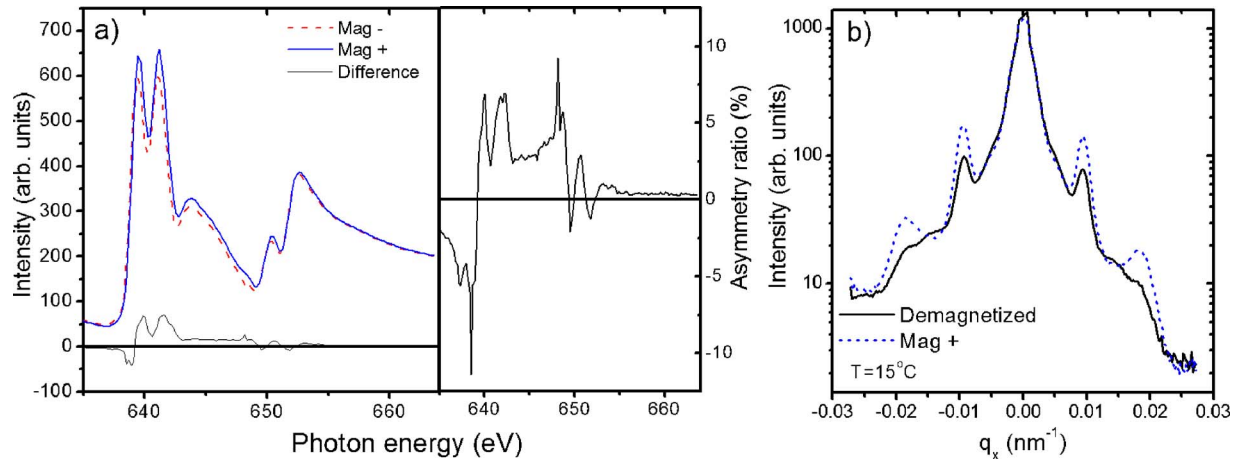


FIG. 3. (Color online) (a) Energy scan (left) at the satellite peak angular position, across the $2p$ edge of Mn for two opposite magnetization directions and (right) corresponding asymmetry ratio (difference divided by the sum). (b) Rocking scans (specular intensity removed) at $T = 15^\circ\text{C}$ for two different magnetic states, the sample demagnetized (full line), and after a pulse of 290 Oe parallel to the sample plane (dashed).

III. RESULTS AND ANALYSIS

A. Magnetic force microscopy

On the topographic image [Figs. 1(a) and 1(c)], one notices that the bright stripes narrow as the temperature rises from 21 to 31 $^\circ\text{C}$, an indication that the α -MnAs phase terrace shrinks. In Fig. 1(b), for $T = 21^\circ\text{C}$, the predominant magnetic domain configuration is a meanderlike structure with alternating bright and dark areas, referred to as type I, as in Ref. 10. In Fig. 1(d), this structure gives way to a line-shaped one, with linear structures along the terraces—direction $[0001]$ of MnAs, referred to as type II. The change of the feature in the magnetic profile as the temperature increases follows the decrease of the ferromagnetic terrace width, as shown in the topographic images. The rearrangement of magnetic structure in MnAs films has been observed in previous works and it is associated with the change of the terraces width.¹⁰ The schematic drawing of Fig. 4 is based on that work and relates each magnetic configuration to the magnetic image observed by MFM. Such structures have been explained as follows: at temperatures where the ferromagnetic terraces are wide enough, shape anisotropy favors the in-plane alignment of the magnetic moments (type I). As the terraces become narrower, the out-of-plane orientation of magnetic moments is energetically favorable (type II), forming long stripes of two and three domains along the y direction. This accounts for the noticeable change in the magnetic

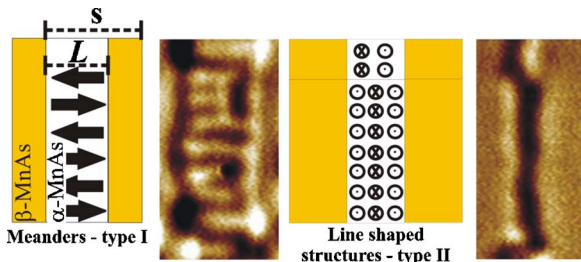


FIG. 4. (Color online) Schematic representation of the magnetic configurations of α -MnAs at low temperature (type I) and high temperature (type II). These configurations would each result in the magnetic images shown to their right, zoom images from the marked areas in Figs. 1(b) and 1(d).

images. In order to reassure the magnetic configuration dependence on terrace width, a rather wide terrace has been marked with an arrow in Fig. 1(d), where all other terraces have line-shaped structures except for this one. Such magnetic reorientation has been suggested earlier¹⁰ but no confirmation by an alternative experimental technique has been reported so far.

B. Resonant soft x-ray scattering

Primarily, q_x scans (rocking scans) were performed to detect long range structural correlations between the terraces. These correlations produce satellite peaks on both sides of the specular reflection (see Fig. 5) at $q_x = 2\pi/s$, where s is the modulation period of the terrace structure. Following Holy *et al.*,¹⁸ the intensities of these peaks can be written as a function of the terrace structure as $I(q_x, q_z) \propto |D(q_x)|^2 |F(q_x, q_z)|^2$, where $F(q_x, q_z)$ is the Fourier transform of the terrace height profile and $D(q_x)$ is the correlation function of different sets of two terraces averaged over the whole sample.¹⁹ The scattered intensity can be written as a function of the terrace period s and of the width L of the α phase,¹⁹

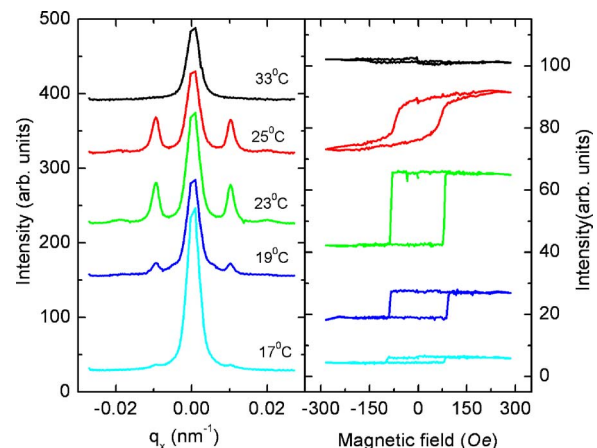


FIG. 5. (Color online) Rocking scans for different temperatures and the respective hysteresis loops. One sees the change in shape of the hysteresis curves from square in $T = 23^\circ\text{C}$ to S shaped in $T = 25^\circ\text{C}$.

$$I(q_x, q_z) \propto \frac{L^2 + (s-L)^2 + 2 \cos(q_z h) L(s-L)}{q_x^2 + \sigma^2} + 16 \sin^2(q_z h/2) \times \sum_{n=-2, n \neq 0}^{n=2} \frac{\sin(\pi n L/s) / [n^3 (2\pi/s)^2]}{(q_x/n - 2\pi/s)^2 + \sigma^2}, \quad (1)$$

where h is the terrace height (about 2.0 nm from AFM images and constant with temperature) and σ is the peak width and corresponds to the inverse of the correlation length (number of correlated terraces times the modulation period s). By fitting q_x scans, it is possible to determine the temperature dependent values of L to be used for fitting the hysteresis loops (see below). Values of $s=631$ nm and $\sigma=(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ nm⁻¹ were found not to depend on temperature. There are equivalent methods to determine the ferromagnetic phase width L directly using diffraction peaks.^{7,8} However, these are not accessible in our experiment due to the long soft x-ray wavelength $\lambda=19.4$ Å corresponding to the Mn- L_{III} edge used here.

The intensity of the satellite peaks is also sensitive to the magnetization state of the terraces. At the satellite peak, only periodic arrangements contribute to the scattering, hence both the charge and the magnetic configurations must be replaced by their Fourier transforms. Following Lee *et al.*,²⁰ the scattered intensity is given by

$$I(\mathbf{q}) \propto \left| \sum_{\alpha} e_{s\alpha}^* e_{i\alpha} \rho_{\text{eff}}(\mathbf{q}) - i \sum_{\alpha\beta\gamma} e_{s\alpha}^* e_{i\beta} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} B M_{\gamma}^{(1)}(\mathbf{q}) + \sum_{\alpha\beta} e_{s\alpha}^* e_{i\beta} C M_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{q}) \right|^2, \quad (2)$$

where α , β , and γ are the Cartesian components, $e_{i\alpha}$ and $e_{s\alpha}$ are the α th component of the polarization vectors of the incident and scattered beams, respectively, and $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ is the antisymmetric Levi-Civita symbol. $\rho_{\text{eff}}(\mathbf{q})$ is the charge Fourier transform of $\rho_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, responsible for the satellite peaks, which can be separated into two parts $\rho_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) - r_0^{-1} A n_m(\mathbf{r})$, one coming from nonresonant atoms $\rho_0(\mathbf{r})$ and one containing the resonant part proportional to the density of magnetic atoms $n_m(\mathbf{r})$, where r_0 is the classical Thomson scattering length. The factor $A = f_0 + 3\lambda/8\pi(F_{1+1} + F_{1-1})$ contains the resonant component of the $F_{L\Delta m}$ factors, which are dipolar transition probabilities determined by Fermi's golden rule.²⁰ f_0 is the usual Thomson charge scattering. Factors $B = 3\lambda/8\pi(F_{1+1} - F_{1-1})$ and $C = 3\lambda/8\pi(2F_{10} - F_{1+1} - F_{1-1})$ are responsible for the resonant effect in the magnetic terms of the scattering amplitude. Magnetic contributions to the scattering amplitude can be written as a function of the magnetic profile $M(\mathbf{r})$ of the sample in a linear term and a quadratic term,

$$M_{\gamma}^{(1)}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} n_m(\mathbf{r}) M_{\gamma}(\mathbf{r}), \quad (3a)$$

$$M_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} n_m(\mathbf{r}) M_{\alpha}(\mathbf{r}) M_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (3b)$$

The Fourier transform in these equations shows the relationship between the scattered intensity and the magnetic profile. In contrast to magnetometry techniques, such as

SQUID or Kerr effect measurements, which give the average magnetization, the magnetic signal of the satellite peak is only related to the periodic arrangement of the magnetic domains of the terraces. The magnetic measurements on the satellite peak show that the reorientation observed is common to all ferromagnetic terraces and only cases where the magnetic periodicity is equal to the structural periodicity are measured. Considering the experimental conditions $C \ll B$ (Ref. 20) and the contribution of $M^{(2)}(\mathbf{q})$ is negligible. Therefore the magnetic contribution to the x-ray scattered intensity is proportional to $M_x^{(1)}(q_x = 2\pi/s) = M_x^{(1)}(9.96 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1})$, which corresponds to the mean periodic magnetization of the terraces in the x direction. Figure 3(b) shows rocking scans with the sample before (demagnetized) and after (ordered) applying an external magnetic field at 15 °C. Comparing the two rocking scans, we observed the difference in intensity of the diffuse satellite peaks as the magnetic state is changed, thus indicating the effects of the periodic magnetic structure on the x-ray scattering signal.

We measured the intensity of the first satellite peak as a function of an external magnetic field applied along the x direction from -300 to 300 Oe. The magnetic field range used is enough to achieve the saturation of the magnetization, where the coercive field is less than 100 Oe. The x-ray magnetic signal is sensitive to the direction of the magnetization, therefore we obtain different intensities for positive and negative magnetic fields, resulting in a hysteresis loop, as shown in Fig. 5. The hysteresis measurements were performed with the detector at $2\theta=11^\circ$ and sample at $\omega=4.56^\circ$ (see Fig. 2) for different temperatures and a rocking scan was also performed for each temperature. Figure 5 shows hysteresis loops and rocking scans measured as a function of temperature. At low temperatures, below 23 °C, the hysteresis loop is square shaped, while at 25 °C, it changes to S shaped. At 33 °C, the hysteresis loop reduces its amplitude until it vanishes, indicating that the ferromagnetic phase is transforming progressively into the paramagnetic β phase. The satellite intensity dependence on temperature is addressed elsewhere.¹⁹

The evolution of the feature of the hysteresis loops versus temperature can be associated with the change in the magnetic moment configuration observed in the MFM images. The change of the magnetic configuration is related to the shape anisotropy energy²¹ due to the change of the width of the ferromagnetic terrace. The MnAs crystalline anisotropy defines the y direction as a uniaxial hard axis for the magnetization, forcing the magnetic moment to lie in the xz plane. On the other hand, the values for the crystalline anisotropy constants of the x and z directions of MnAs are nearly the same¹⁴ and the preferred magnetization direction will be determined only by the shape anisotropy energy. For a MnAs thin film in the α phase, the magnetic moments tend to lie in the film plane and in the x direction. When the paramagnetic phase starts to appear and the terraces are formed, one has to consider the α -MnAs stripes as slabs such as the one depicted in Fig. 6. The favored magnetic axis depends thus on the ratio p between the slab width L and thickness d of the ferromagnetic terrace (i.e., $p=L/d$). Once the terraces are narrow enough, the shape anisotropy favors

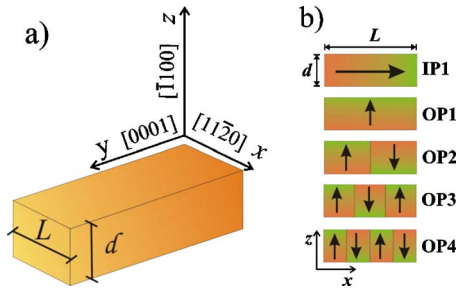


FIG. 6. (Color online) (a) Slab representing the ferromagnetic terrace during the coexistence phase, with variable width L in the x -direction ($11\bar{2}0$) and constant thickness d in the z -direction ($\bar{1}100$). The y -direction (0001) is a hard magnetic axis and is not considered for shape anisotropy energy configurations. (b) Representations of the magnetic configurations.

magnetic moments aligned perpendicular to the film plane in the z direction. This suggests a change in the preferred axis of magnetization as temperature rises.

In order to determine which magnetic configuration of the MnAs stripes should be compatible with the experimental results, one must determine the shape anisotropy energy as a function of the terrace width L . The magnetic shape anisotropy energy is given by $E_{\text{mag}} = -1/2 \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} dV = \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{M}$, where $\mathbf{H} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{D}$ is the demagnetizing field (created by the magnetization) and \mathbf{D} is the demagnetization factor. The shape anisotropy energy was calculated considering the stripe as an infinite slab in the y direction (hard axis) with width L (x direction) and thickness d (z direction) for a number of N domains. The demagnetization factors $D^{(N)}(p)$ in the x and z directions for a number of N domains were found modeling the magnetization of the domains as a square wave with infinitely thin domain walls. A complete derivation of the demagnetization factor can be found in Ref. 22. More elaborate magnetic models can be found in Ref. 23. According to the schematic diagram shown in Fig. 6(b), the in-plane one domain configuration will be referred to as IP1 and the out-of-plane N -domain configuration as OPN. It is possible to identify IP1 with the suggested configuration drawn in Fig. 3(a) (meanders—type I) and both OP2 and OP3 with Fig. 3(b) (linear structures—type II). The expression for the demagnetizing factor is

$$D_{zz}^{(N)}(p) = \frac{4}{\pi} p \int_0^{\infty} \tan^2\left(\frac{\xi}{2p}\right) [1 - (-1)^N \cos(\xi)] \sinh\left(\frac{\xi}{2p}\right) d\xi, \quad (4)$$

where $p = L/d$ (see Fig. 7). The demagnetizing factor $D_{xx}^{(1)}(p)$ in the x direction can be obtained from Eq. (5) by replacing p by $1/p$. The shape anisotropy energy per unit length was then calculated for different magnetic configurations as shown in Fig. 7. Apparently, the larger the number of domains along the z direction the lower the energy. However, no more than three domains are observed in the MFM images, suggesting that the reconfiguration involves a transition from the IP1 to OP3 configuration. This is probably due to the energy cost of formation of more domain boundaries. It is noticeable that the expected transition from IP1 to OP3 is predicted for $p = 2.6$, which is close to the observed transition

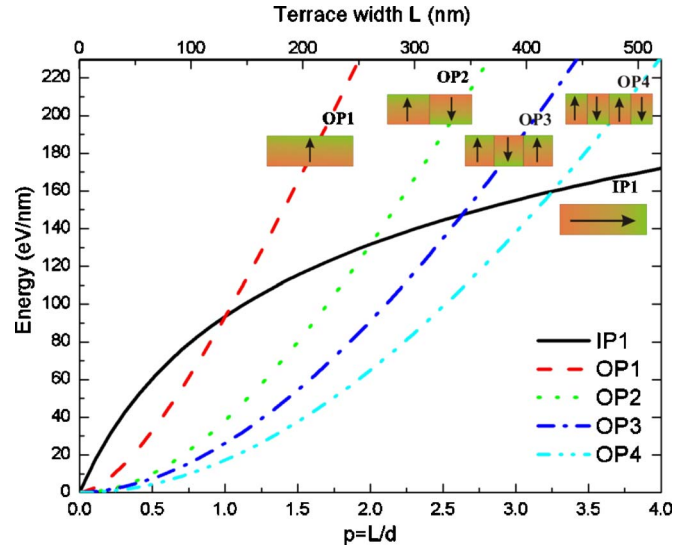


FIG. 7. (Color online) Shape anisotropy energy per unit length as a function of the ratio p for a 130 nm thick sample. For large p , the in-plane moment configuration has lowest energy. When the terrace width is 2.6 times its thickness, the three domain out-of-plane configuration prevails. Based on MFM analysis, configurations with more than three domains are not expected to occur.

at $p = 2.9$, determined from the fit of the rocking scan shown in Fig. 8.

Based upon this information, the hysteresis loops were fitted using the Stoner-Wohlfahrt model^{24,25} considering the energy competition between IP1 and OP3,

$$E(p, \varphi, H) = \left\{ \frac{1}{2} M^2 4\pi [D_{zz}^{(3)}(p) - D_{xx}^{(1)}(p)] \right\} \sin^2 \varphi - HM \cos \varphi, \quad (5)$$

where φ is the angle between the magnetization and the x direction, M is the saturation magnetization (taken to be 0.67 MA/m ,²¹ corresponding to $2.5 \mu_B/\text{Mn atom}$), and H is the applied magnetic field (see Fig. 2). The first term in Eq. (5) can be associated with a uniaxial anisotropy energy term that changes the easy axis direction with temperature. At low temperatures, the difference $D_{zz}^{(3)} - D_{xx}^{(1)}$ is negative and the preferred axis is in the x direction. As temperature rises, the ratio p decreases, causing the anisotropy easy axis to flip from the x direction to the z direction (see Fig. 7). Based on the change of anisotropy axis direction, we have fitted the hysteresis curves with a Gaussian distribution for p around $p = L_c/d$, where L_c is the best fit parameter of the rocking scan using Eq. (1), as shown in Fig. 8 (left), along with hysteresis loops fitted according to this model (right). The Stoner-Wohlfahrt model sets a limiting value for the coercive field given by $4\pi [D_{zz}^{(3)}(p) - D_{xx}^{(1)}(p)] M$,²⁵ which is much higher than observed. Therefore, the magnetic field in all scans was rescaled to fit the observed coercive field.

The squared-shape loop at 23°C was fitted using a terrace width distribution of $0.05L_c$. Since the terraces are much wider than thicker, the size distribution plays a secondary role, with all terraces with the easy axis of magnetization in the x direction. At 25°C , the size distribution becomes important, with some terraces presenting the easy axis in the x

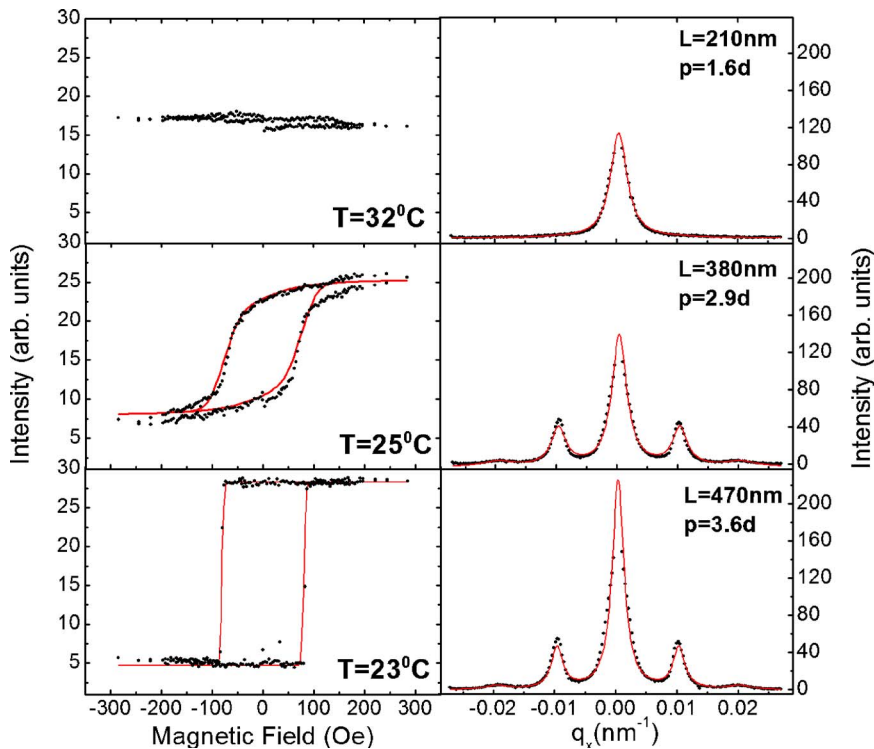


FIG. 8. (Color online) Temperature dependent rocking scans (left) and corresponding hysteresis loops (right). The fitted width L_c of the terrace was obtained from the rocking scan and used as the center of the Gaussian size distribution in the hysteresis fit ($p_c = L_c/d$). All hysteresis loops were shifted and centered at the same position and the magnetic field of the fit was rescaled to fit the loops.

direction and others in the z direction. Associating the shape anisotropy energy with an internal demagnetizing field, the sample may be compared with an ensemble of randomly oriented particles with uniaxial anisotropy. The demagnetizing fields associated with the terraces add vectorially and the corresponding effect is that of terraces with easy axes that span the whole xz plane. As a result, one obtains the S-shaped hysteresis loop.

IV. CONCLUSIONS

We used polarized resonant soft x-ray scattering and magnetic force microscopy techniques to investigate the magnetic and structural properties and their evolution with the temperature in MnAs thin films during the phase coexistence temperature range. Each method provides particular and complementary information, making them excellent tools to investigate magnetic thin films. Magnetic force microscopy profiles show meander-like magnetic structures (in-plane domains) that change to line-shaped structures associated with out-of-plane domains as temperature increases. This reconfiguration is confirmed by magnetic field and temperature dependent x-ray resonant scattering with a distinct change in the shape of the hysteresis loops at 25 °C and is explained by a simple model based on magnetic shape anisotropy energy. The magnetic force microscopy images suggest a transition from an in-plane one domain configuration to a three domain out-of-plane one. Demagnetizing factors calculated for different magnetic configurations are used to fit the hysteresis loops obtained by x-ray resonant scattering, yielding a transition when $p=2.9$. The x-ray measurements also show that these configurations of the magnetic domains present long range periodicity.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank M. Kästner and C. Herrmann (Paul Drude Institute) for sample growth. C. Grazioli and S. Rinaldi (Circular Polarisation Beamline) and the personnel of Sincrotrone Trieste helped the authors during the x-ray experiments. This research was supported by CNPq, FAPESP, FAPEMIG, and a bilateral CNPq-CNRS agreement.

- ¹S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnas, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (1994).
- ²M. Ramsteiner *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 081304 (2002).
- ³F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1716 (1999).
- ⁴K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **91**, 7256 (2002).
- ⁵C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
- ⁶M. Kastner, C. Herrmann, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92**, 5711 (2002).
- ⁷V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 045305 (2002).
- ⁸V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 341 (2000).
- ⁹B. Jenichen, V. M. Kaganer, C. Herrmann, L. Wan, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Z. Kristallogr.* **219**, 201 (2004).
- ¹⁰T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kastner, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2308 (2003).
- ¹¹A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, J. Mohanty, A. K. Das, L. Däweritz, R. Koch, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2850 (2003).
- ¹²R. Engel-Herbert, J. Mohanty, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1132 (2004).
- ¹³B. Jenichen, V. M. Kaganer, M. Kastner, C. Herrmann, L. Däweritz, K. H. Ploog, N. Darowski, and I. Zizak, *Phys. Rev. B* **68**, 132301 (2003).
- ¹⁴J. Lindner *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **277**, 159 (2004) and references therein.
- ¹⁵J.-M. Tonnerre, L. Seve, D. Raoux, G. Soullie, B. Rodmacq, and P. Wolfers, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 740 (1995).
- ¹⁶Trade Mark, Digital Instruments.
- ¹⁷K. Babcock, V. Elings, M. Dugas, and S. Loper, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 4503 (1994); D. Sarid, *Scanning Force Microscopy with Applications to*

Electric, Magnetic and Atomic Forces (Oxford University Press, New York, 1991).

- ¹⁸V. Holy *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 205318 (2001).
- ¹⁹R. Magalhaes-Paniago, L. N. Coelho, B. R. A. Neves, H. Westfahl, F. Iikawa, L. Däweritz, C. Spezzani, and M. Sacchi, Appl. Phys. Lett. **86**, 053112 (2005).
- ²⁰D. R. Lee, S. K. Sinha, C. S. Nelson, J. C. Lang, C. T. Venkataraman, G. Srajer, and R. M. Osgood III, Phys. Rev. B **68**, 224409 (2003); D. R. Lee, S. K. Sinha, C. S. Nelson, J. C. Lang, C. T. Venkataraman, G. Srajer, and R. M. Osgood III, Phys. Rev. B **68**, 224410 (2003).
- ²¹F. Schippan, G. Behme, L. Däweritz, K. H. Ploog, B. Dennis, K.-U Neumann, and K. R. A. Ziebeck, J. Appl. Phys. **88**, 2766 (2000).
- ²²R. M. Fernandes, H. Westfahl Jr., R. Magalhães-Paniago, and L. N. Coelho, J. Magn. Magn. Mater. (in press).
- ²³R. Engel-Herbert, T. Hesjedal, J. Mohanty, D. M. Schaadt, and K. H. Ploog, Phys. Rev. B **73**, 104441 (2006).
- ²⁴E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **240**, 599 (1948); E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, IEEE Trans. Magn. **27**, 3475 (1991).
- ²⁵A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism* (Clarendon, Oxford 1998).

Domain wall formation and spin reorientation in finite-size magnetic systems

R.M. Fernandes^{a,b,*}, H.W. Westfahl Jr.^a, R. Magalhães-Paniago^{a,c}, L.N. Coelho^{a,c}

^aLaboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil

^bInstituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

^cDepartamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

Received 31 July 2006; received in revised form 4 October 2006

Available online 13 November 2006

Abstract

We investigate the formation of stable one-dimensional Néel walls in a ferromagnetic slab with finite thickness and finite width. Taking into account the dipolar, the exchange and the uniaxial anisotropic crystalline field interactions, we derive an approximative analytical self-consistent expression that gives the wall width in terms of ratios between the three different energy scales of the problem. We also show that, even when the crystalline anisotropy does not favour the formation of domain walls, they can yet be formed due to the dipolar interaction and the finiteness of the system. Moreover, using a Stoner–Wohlfarth approach, we study the magnetization reorientation inside the domains under the action of an external magnetic field and obtain the respective hysteresis loops, showing that their shapes change from squared to inclined as the width of the slab varies. Finally, we discuss possible applications of this model to describe qualitatively some recent experimental data on thin films of MnAs grown over GaAs substrates.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.70.Ak; 75.60.Ch; 76.60.Es

Keywords: Néel walls; Finite systems; Thin films; Hysteresis loops

1. Introduction

Magnetism in the micro and nanoscales is a source of promising technological advances in a very broad range of interests, from spintronics and quantum computation [1] to biophysics and pharmacology. Nowadays, with the improvement of experimental methods for growth and characterization of magnetic thin films, this particular class of mesoscopic (quasi)two-dimensional systems has been largely investigated [2,3]. Particularly, one of the properties of such films that has been calling more attention is their magnetic domain structures and their dependence on temperature, film thickness and applied magnetic field [4–8]. Many of these systems present a

competition between a short-range, strong interaction (exchange) and a long-range, weak one (dipolar), from which it is expected the emergence of spatially modulated configurations [9,10]. However, rarely these theoretical models consider possible size effects due to the finiteness of the film width; on the contrary, usually they describe the films as infinite plates, which is fair description of most experimental systems (see, for example, Refs. [11–14]).

One class of magnetic materials that cannot be described as an infinite plate and that has been recently subjected to deep experimental analysis are the thin films of MnAs grown over GaAs substrates (MnAs:GaAs) [8]. In bulk, MnAs exhibits a simultaneous abrupt first-order magnetic/structural transition from a ferromagnetic, hexagonal phase (α phase) to a paramagnetic, orthorhombic one (β phase) [15]. However, MnAs:GaAs films do not show this abrupt transition; conversely, a large region of coexistence between α and β phases arises from 0 to 50 °C, characterized by the formation of periodic ($\alpha + \beta$) stripes of constant

*Corresponding author. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil. Tel.: +55 19 3512 1035.

E-mail address: rfernandes@lnls.br (R.M. Fernandes).

width. The relative widths of the α and β phases varies with temperature while the total ($\alpha + \beta$) width remains constant [16–20]. This phenomenon is structural and due to the lattice parameter mismatch between the film and the substrate. Here we will analyse the magnetic properties of an isolated stripe of the ferromagnetic α phase. To understand the domain structure inside each ferromagnetic stripe, and how it varies with temperature, it is important to consider its finite width, specially because in most experimental studies it is of the same order of its thickness.

In this work, we apply the general method of energy minimization well established in the literature [21–23] to study the formation of stable unidimensional domain walls in a slab with finite thickness and finite width subjected to Dirichlet boundary conditions (vanishing of the magnetization on the slab's edges). The main purpose of such common procedure is to obtain an expression for the total energy that includes the different interactions contributions. In our case, there are three terms: the exchange term (which tends to unfavour sharp walls); the uniaxial anisotropic crystalline term (which can favour or not the formation of sharp walls, depending on the easy axis of magnetization) and the dipolar term. This last one is rather important in finite systems, as already pointed out by others [10]; we show that, in the system considered here, it is fundamental to form stable walls, specially when the crystalline anisotropy does not favour them. From this energy expression, it is possible to discuss the different solutions for the wall width depending on the three scales of energy involved.

We also generalize the energy expression to include domains whose main magnetization axis is tilted by an angle ϕ with respect to the normal direction to the film. With such expression, it is possible to study how the magnetization is reorientated under the action of an external magnetic field in the direction of the easy axis. This is achieved by calculating theoretical hysteresis curves through a method similar to the one proposed by Stoner and Wohlfarth [24]. This procedure does not take into account nucleation or pinning effects, but only the rotation of the domains and may lead to values of magnetic coercive fields that are not exactly the measured ones. However, as it is a microscopic method, and not a phenomenological one, the main properties predicted are expected to be followed by a variety of experimental systems at least qualitatively.

Here is an outline of the article: in Section 2, we propose a general expression describing the magnetization corresponding to N domains whose walls width is σ in a slab of thickness D and width d and calculate the corresponding total energy, obtaining an approximative analytical equation. Next, we minimize it with respect to σ and discuss various possible solutions for the wall width depending on the axis of magnetization (if it is the easy or the hard one) and the relationship among the three distinct energy scales. In Section 3, we generalize the previous procedure to inclined domains and discuss the different shapes of the

hysteresis loops that describe spin reorientation (i.e., if they are squared or inclined and the values of the coercive fields). Section 4 is devoted to discuss a possible application of the model developed to understand some properties of MnAs thin films (particularly, recent experimental hysteresis curves). Section 5 contains the conclusions and final remarks of the work.

2. Energy minimization and wall width

Through all this paper, we will use the coordinate system shown in Fig. 1: the z -axis corresponds to the slab thickness (which we shall call D), the x -axis, to the slab width (which we shall call d) and the y -axis, to the slab length (considered infinite for our purposes). The origin of the axes is located at the middle point of one of the slab's faces, in a way that the x -axis points in the direction of the other parallel face. We consider that there is a strong crystalline field that does not allow the magnetization to point in the y direction (xz spin model). This is the case for many experimental systems and, specially, for the MnAs thin films. But we will postpone the discussion about realistic applications of the model until Section 4.

Accordingly, the only kind of unidimensional domain walls that may be formed in this system are Néel walls. Initially, we choose the magnetization to lie along the z direction, in such a way that the walls are along the x direction. Although we are considering an uniaxial anisotropic system, we will not define yet which of the axis is the easy one. To consider the role of the slab thickness on the formation of these domains, we bound the magnetization to be nonzero only inside it and to vanish on the edges of the material (Dirichlet boundary conditions):

$$\vec{M} = [M_x(x)\hat{x} + M_z(x)\hat{z}]\theta(D/2 + z)\theta(D/2 - z), \quad (1)$$

where $\theta(x)$ is the Heaviside step function. It can be shown that this formulation would be equivalent to consider sharp domain walls in the upper and lower borders of the slab such that their width is much smaller than the width of the walls along the x direction. As we are concerned with the latter, there is no significant role played by the former in what follows, and we can do $\sigma_z \rightarrow 0$.

To investigate the formation of one-dimensional sharp domain walls along the x direction, we propose to study the configuration in which the z component of the

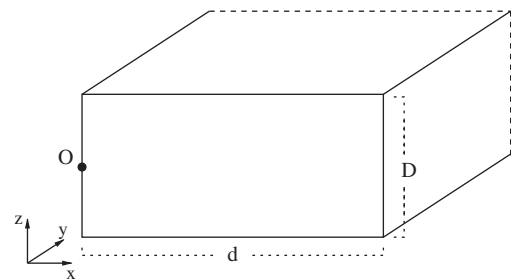


Fig. 1. General picture of the coordinate system used to describe the ferromagnetic slab.

magnetization is given by

$$M_z(x) = M_0 \sum_{i=1}^N \frac{(-1)^{i-1}}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[-\frac{x - d(i-1)/N}{\sqrt{2}\sigma} \right] - \operatorname{erfc} \left[-\frac{x - di/N}{\sqrt{2}\sigma} \right] \right\}, \quad (2)$$

where M_0 is the saturation magnetization, $\operatorname{erfc}(x)$ is the complementary error function, N is the number of domains inside the slab and σ corresponds to the wall width along the x -axis, which will be varied to minimize the total energy. This model resembles the one used in Ref. [23]; the choice of using the complementary error function is due to its analytical properties that will allow us to obtain simple expressions for the wall width.

As we are considering a crystalline anisotropy such that $M_y = 0$, we can obtain M_x using the fact that the module of the total magnetization is constant and equal to M_0 . Hence, if we meet the condition:

$$\sigma \ll d, \quad (3)$$

then we can obtain a simple approximate expression for M_x in terms of Gaussian functions:

$$M_x(x) = M_0 \sum_{i=1}^{N-1} e^{-(x-di/N)^2/2\sigma^2}. \quad (4)$$

A typical domain configuration described by Eqs. (2) and (4) is shown in Fig. 2, where the z and x components of the magnetization are shown as a function of the slab's width.

As we discussed in the previous section, several works [9,10] have shown that, in systems with competing interactions, a spatially modulated configuration is expected. One may interpret these configurations as “spread” domain walls with sinusoidal domains; however, in this article, we will investigate the formation of sharp walls, for which condition (3) is expected to be satisfied.

With the aid of expressions (2) and (4), we can calculate the total energy of a specific domain configuration. However, it is necessary to make an assumption about the microscopic nature of the system if we want to include not only the “macroscopic” terms concerning the dipolar

and the crystalline anisotropy interactions, but also the “microscopic” exchange energy. For long wavelengths, one expects that the particular lattice structure (i.e., if it is cubic, hexagonal, etc.) will not substantially change the qualitative physical properties derived for another kind of lattice. Hence, to simplify the calculations, we follow Ref. [10] and choose the system lattice to be cubic, with lattice parameter a and gyromagnetic factor g . Therefore, it is straightforward to relate the saturation magnetization to the microscopic parameters:

$$M_0 = \frac{g\mu_B}{a^3}, \quad (5)$$

where μ_B is the Bohr's magneton. Now, it is possible to obtain the three different energy terms. The exchange term is obtained from the “classical” Heisenberg nearest-neighbours Hamiltonian:

$$\begin{aligned} H_{\text{exc}} &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{m}_i \vec{m}_j \\ &= \frac{J}{2a} \int d^3r [|\vec{\nabla} m_x(\vec{r})|^2 + |\vec{\nabla} m_z(\vec{r})|^2], \end{aligned}$$

where we moved to the continuum limit of the lattice (see, for instance, Ref. [25]) and defined $\vec{m} = \vec{M}/M_0$. Using Eqs. (1), (2) and (4), we obtain that the exchange energy density is given by

$$\frac{E_{\text{exc}}}{V} = \frac{2J}{a^3} \left[\frac{2N + \pi(N-1)}{8\sqrt{\pi}(d/a)(\sigma/a)} \right]. \quad (6)$$

To obtain the dipolar energy, as there are no free currents, we can use equation (see, for instance, Chapter 5 of Ref. [26]):

$$E_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \int \phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r, \quad (7)$$

where $\rho = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M}$ is the effective magnetic charge density and $\phi(\vec{r})$ is the scalar magnetic potential, which satisfies the Poisson equation:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho.$$

Taking the Fourier transforms of $\rho(\vec{r})$ and $\phi(\vec{r})$, the Poisson equation can be easily solved and Eq. (7) can be

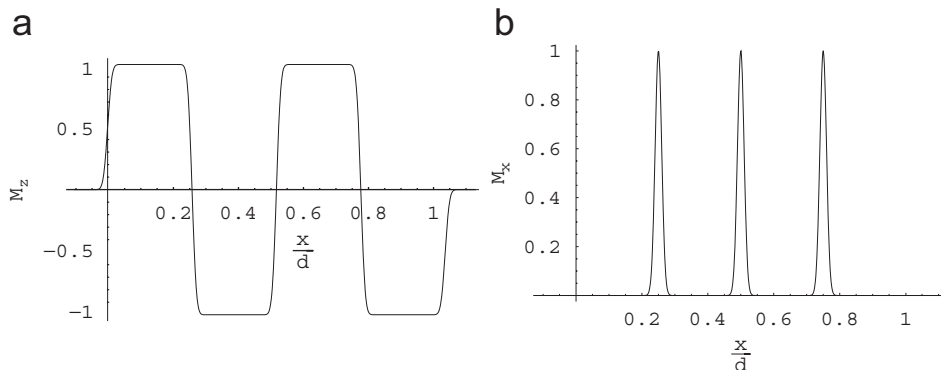


Fig. 2. Components (a) M_z and (b) M_x of the magnetization described by Eqs. (2) and (4) for a four-domain configuration along the reduced slab's width x/d .

written as

$$E_{\text{dip}} = 2\pi \int \frac{|\rho(\vec{k})|^2}{k^2} d^3k.$$

Substituting expressions (1), (2) and (4), a straightforward calculation yields, for the magnetostatic energy density:

$$\frac{E_{\text{dip}}}{V} = \frac{2}{a^3} \left(\frac{g^2 \mu_B^2}{a^3} \right) \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \varepsilon_x \left(\frac{\sigma}{d}, N, p \right) + \varepsilon_z \left(\frac{\sigma}{d}, N, p \right) \right], \quad (8)$$

where $p = d/D$ is the slab's aspect ratio and:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x \left(\frac{\sigma}{d}, N, p \right) &= 2\pi p \int_0^\infty du \frac{e^{-u^2(\sigma/d)^2}}{u} \left(\frac{u}{p} + e^{-u/p} - 1 \right) \\ &\quad \times \left[1 + \frac{\sin^2 u/2}{\sin^2 u/2N} - 2 \cos \left(\frac{u(N-1)}{2N} \right) \frac{\sin u/2}{\sin u/2N} \right] \\ \varepsilon_z \left(\frac{\sigma}{d}, N, p \right) &= 4p \int_0^\infty du e^{-u^2(\sigma/d)^2} \frac{e^{-u/2p}}{u^3} \sinh \left(\frac{u}{2p} \right) \\ &\quad \times \tan^2 \left(\frac{u}{2N} \right) [1 - (-1)^N \cos u]. \end{aligned} \quad (9)$$

Finally, we can calculate the uniaxial crystalline anisotropic term (see, for instance, Chapter 5 of Ref. [23]):

$$E_{\text{cryst}} = -\Delta K \int d^3r m_x^2,$$

where ΔK , the anisotropy constant, can be positive or negative, depending if the x axis is the easy ($\Delta K > 0$) or the hard one ($\Delta K < 0$). Evaluating this calculation, we obtain that the density of anisotropic crystalline energy is

$$\frac{E_{\text{cryst}}}{V} = -2\Delta K \frac{(N-1)\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\sigma}{d} \right). \quad (10)$$

Hence, the total energy is given by

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{dip}} + E_{\text{cryst}}. \quad (11)$$

As we are assuming condition (3) to be satisfied, we can make a further approximation to obtain a simpler expression for the total energy. Using such condition, we can approximate the exponential $e^{-u^2(\sigma/d)^2}$ in the integrals (9) to 1, as long as we take an appropriate upper limit to them:

$$\varepsilon_x \left(\frac{\sigma}{d}, N, p \right) \approx \varepsilon_x(0, N, p), \quad \varepsilon_z \left(\frac{\sigma}{d}, N, p \right) \approx \varepsilon_z(0, N, p). \quad (12)$$

This procedure implies in errors of the order of 10–20%, if compared to numerical calculations. The choice of the upper limit of the integrals has a small impact on the final result since we are going to apply a self-consistent method in the end of the calculation. Therefore, the qualitative physical properties are still valid in this approximation, and we can minimize (11) as

$$\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \sigma} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \sigma^2} > 0.$$

To solve these equations, it is convenient to use the following auxiliary variables:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\sigma'}{a} \right) &= \left(\frac{\sigma}{a} \right) \left(\frac{J}{g^2 \mu_B^2 / a^3} \right)^{-1/3} \left(\frac{2N + \pi(N-1)}{64\sqrt{\pi}(a/d)\varepsilon_x(0, N, p)} \right)^{-1/3}, \\ \lambda &= \left[\frac{(\Delta K a^3)^3}{J(g^2 \mu_B^2 / a^3)^2} \right]^{1/3} \\ &\quad \times \left[\frac{2(N-1)^3 \pi^2}{27(a\varepsilon_x(0, N, p)/d)^2 (2N + \pi(N-1))} \right]^{1/3}. \end{aligned} \quad (13)$$

Then, the equation for the domain wall width can be written as

$$\left(\frac{\sigma'}{a} \right)^3 - 3\lambda \left(\frac{\sigma'}{a} \right)^2 - 4 = 0. \quad (14)$$

It is easy to see that the auxiliary variables (13) are just relations between the three different energy scales involved in the system: in σ' , there is the ratio between the typical value of the exchange energy and the typical value of the dipolar energy. The other term is just a numerical one and depends only on the ratio a/d , the number of domains N and the aspect ratio p . For thickness of the order of hundreds of lattice parameters, this numerical factor is usually of the order of 10^{-1} , what implies that the relationship between the typical exchange and dipolar energies will determine the order of the wall width. From this, it is clear that when $J \gg g^2 \mu_B^2 / a^3$ no sharp walls would be formed, as it would be expected.

The parameter λ is a relationship between the three types of energy and can be positive or negative, depending if the x -axis is the easy or the hard one, respectively. The numerical factor again depends only on a/d , N and p , and for thickness of the order of hundreds of lattice parameters, it is usually of the order of 10^{-1} .

Let us study the solutions of (14); independently of the sign of λ , Eq. (14) always has only one positive solution. If $\lambda \geq 0$, this solution is

$$\left(\frac{\sigma'}{a} \right) = \lambda + \frac{\lambda^2}{(1 + \sqrt{1 + \lambda^3})^{2/3}} + (1 + \sqrt{1 + \lambda^3})^{2/3}, \quad (15)$$

while, for $-1 \leq \lambda < 0$, we have

$$\left(\frac{\sigma'}{a} \right) = \lambda + \frac{\lambda^2}{(1 - \sqrt{1 + \lambda^3})^{2/3}} + (1 - \sqrt{1 + \lambda^3})^{2/3}, \quad (16)$$

and in the case where $\lambda < -1$:

$$\left(\frac{\sigma'}{a} \right) = \lambda - 2\lambda \cos \left[\frac{\arg(2 + \lambda^3 - 2\sqrt{\lambda^3 + 1})}{3} \right]. \quad (17)$$

In Fig. 3, we show the graphics of the positive solution as a function of the parameter λ . As expected, when λ is negative (magnetization lying on the easy axis), the walls width is smaller than when λ is positive (magnetization lying on the hard axis). We note that even when $\lambda > 0$, i.e., the crystalline anisotropy does not favour the formation of

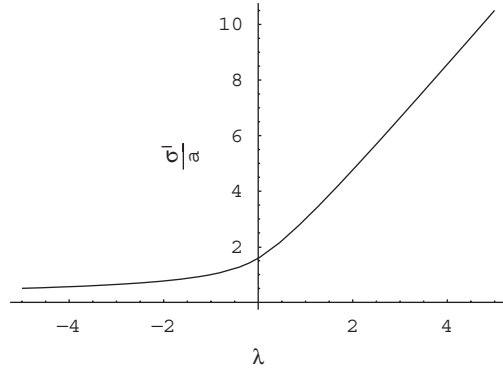


Fig. 3. Plot of the general solution σ'/a for the cubic Eq. (14) as a function of the parameter λ .

walls, it is possible for the system to be divided in stable domains, as long as the dipolar interaction is large enough compared to both the other two energy scales (as they appear in Eq. (13)).

An interesting situation that deserves a deeper analysis is when $0 < \lambda \ll 1$. Such case would occur, for example, if the energy scales satisfied $J \sim g^2 \mu_B^2 / a^3$ and $g^2 \mu_B^2 / a^3 \gg \Delta K a^3$. Then, we can expand Eq. (15) and obtain:

$$\left(\frac{\sigma'}{a}\right) = 2^{2/3} + \lambda + \mathcal{O}(\lambda^2),$$

from which we get, to first order in λ :

$$\left(\frac{\sigma}{a}\right) = \left(\frac{a^3 J}{g^2 \mu_B^2}\right)^{1/3} \left(\frac{2N + \pi(N-1)}{16\sqrt{\pi} \left(\frac{a}{d}\right) \varepsilon_x(0, N, p)}\right)^{1/3} + \left(\frac{\Delta K a^6}{g^2 \mu_B^2}\right) \frac{(N-1)\sqrt{\pi}}{12a \varepsilon_x(0, N, p)}. \quad (18)$$

To avoid numerical problems and reduce the errors concerning the approximation (12), it is useful to transform the general solution for the walls width in a self-consistent equation:

$$\left(\frac{\sigma}{a}\right) = \left(\frac{\sigma'}{a}\right) \left(\frac{a^3 J}{g^2 \mu_B^2}\right)^{1/3} \left(\frac{2N + \pi(N-1)}{64\sqrt{\pi} \frac{a}{d} \varepsilon_x\left(\frac{a}{d}, N, p\right)}\right)^{1/3}, \quad (19)$$

in which there is an implicit dependence of σ'/a upon σ . Although this procedure does not give exactly the same result as a numerical method, it prevents one from making further errors due to the integral that appears in $\varepsilon_x(\sigma/d, N, p)$.

Finally, it is interesting to study this model in the limit of $d, D \rightarrow \infty$, where one expects to recover the result known as Landau–Lifshitz wall (see, for instance Ref. [23]). From Eq. (11), it is clear that the terms referring to the exchange and to the crystalline anisotropy are proportional to d^{-1} . The dipolar term has two parts: ε_z , which is due to the surface charge on the upper and lower faces of the slab, goes to zero as $D \rightarrow \infty$; ε_x is just a finite number for a constant aspect ratio p . Then, making p constant as $d, D \rightarrow \infty$, it is clear that this term is proportional to d^{-2}

and is negligible if compared to the others. Hence, as pointed in Ref. [23], the dipolar energy vanishes in the limit of an “infinite” crystal and domain walls will be formed only if $\Delta K < 0$. Minimizing the energy with respect to σ and putting $N = 2$, we find the result:

$$\left(\frac{\sigma}{a}\right) = 1.06 \sqrt{\frac{J}{2|\Delta K|a^3}},$$

which is just 6% greater than the value of the Landau–Lifshitz wall.

3. Theoretical hysteresis loops

We now want to study how this system responds to an external magnetic field applied along the x -axis. It is expected that, for strong enough fields, the magnetization will lie along the x -axis and will follow the field direction. Our main objective is to determine the qualitative features of the hysteresis curves that would be observed for different slab widths. Therefore, we must generalize our previous model to include rotations of the domains magnetization. Introducing the angle ϕ between the magnetization and the z -axis, we can write its components approximately as

$$M_z(x) = M_0 \cos \phi \sum_{i=1}^N \frac{(-1)^{i-1}}{2} \times \left\{ \operatorname{erfc} \left[-\frac{x - d(i-1)/N}{\sqrt{2}\sigma} \right] - \operatorname{erfc} \left[-\frac{x - di/N}{\sqrt{2}\sigma} \right] \right\}$$

$$M_x(x) = M_0(1 - \sin \phi) \sum_{i=1}^{N-1} e^{-(x-di/N)^2/2\sigma^2} + M_0 \frac{\sin \phi}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[-\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right] - \operatorname{erfc} \left[-\frac{x-d}{\sqrt{2}\sigma} \right] \right\}, \quad (20)$$

assuming that the condition (3) is satisfied. In what follows, we will consider that the width of the walls is constant, to simplify the calculations. Using the formalism of last section, it is straightforward to conclude that an external magnetic field along the x -axis usually will not substantially change the value of the minimum wall width.

It is important to notice that this expression for M_x , (20), as well as the previous one, (4), assumes that the domains are along the positive x direction. Although this feature does not influence any of the results obtained in the last section, it must be taken into account in this one, since we are dealing with spin rotation. If we were to make a complete description of this phenomenon, it would be necessary to include domains in the y direction, otherwise the magnetization inside the walls could never rotate properly. Hence, bidimensional domains would have to be considered, but this is beyond the scope of this article. Therefore, as the domain walls are very small, we will not treat their rotation, but only the domains rotation. This procedure will then be enough to give us the main qualitative characteristics of the hysteresis loops.

Repeating the procedure of the last section, it is straightforward to calculate the total energy density referring to the configuration (20). We substitute it in the expressions for the exchange, dipolar and crystalline anisotropic energies, obtaining the total energy according to Eq. (11). Leaving only the terms proportional to ϕ , we obtain:

$$\frac{E}{2M_0^2} = A(N, d, D)\sin^2\phi - \left[B(N, d, D) + \frac{H}{M_0} C\left(N, \frac{\sigma}{d}\right) \right] \times \sin\phi, \quad (21)$$

where H is the external magnetic field along the x direction and:

$$\begin{aligned} A(N, d, D) &= 2\pi p \int_0^\infty \frac{e^{-u^2(\sigma/d)^2}}{u} \left(\frac{u}{p} + e^{-u/p} - 1 \right) \\ &\times \left\{ \left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \left[1 + \frac{\sin^2 u/2}{\sin^2 u/2N} - 2 \cos\left(\frac{u(N-1)}{2N} \right) \right. \right. \\ &\times \left. \left. \frac{\sin u/2}{\sin u/2N} \right] + \frac{2 \sin^2 u/2}{\pi u^2} \right. \\ &\left. - \left(\frac{\sigma}{d} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin u/2}{u} \left[\cot\left(\frac{u}{2N} \right) \tan\left(\frac{u}{2} \right) - 1 \right] du \right\} \\ &- 4p \int_0^\infty e^{-u^2(\sigma/d)^2} \frac{e^{-u/2p}}{u^3} \sinh\left(\frac{u}{2p} \right) \tan^2\left(\frac{u}{2N} \right) \\ &\times [1 - (-1)^N \cos u] du \\ &+ \left(\frac{J}{g^2 \mu_B^2 / a^3} \right) \left[\frac{-2N + \pi(N-1) + 2}{8\sqrt{\pi}(d/a)(\sigma/a)} \right] \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta K a^3}{g^2 \mu_B^2 / a^3} \right), \\ B(N, d, D) &= 2\pi p \int_0^\infty \frac{e^{-u^2(\sigma/d)^2}}{u} \left(\frac{u}{p} + e^{-u/p} - 1 \right) \\ &\times \left\{ \left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \left[1 + \frac{\sin^2 u/2}{\sin^2 u/2N} - 2 \cos\left(\frac{u(N-1)}{2N} \right) \right. \right. \\ &\times \left. \left. \frac{\sin u/2}{\sin u/2N} \right] - \left(\frac{\sigma}{d} \right) \frac{1}{2\pi} \frac{\sin u/2}{u} \right. \\ &\times \left. \left[\cot\left(\frac{u}{2N} \right) \tan\left(\frac{u}{2} \right) - 1 \right] du \right\} \\ &+ 2 \left(\frac{J}{g^2 \mu_B^2 / a^3} \right) \left[\frac{\pi(N-1)}{8\sqrt{\pi}(d/a)(\sigma/a)} \right], \\ C\left(N, \frac{\sigma}{d}\right) &= \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\sigma}{d} \right) \sqrt{2\pi}(N-1) \right]. \quad (22) \end{aligned}$$

If condition (3) is satisfied, one can usually make the approximation $C \approx \frac{1}{2}$, as long as there are few domains inside the slab.

As we did not consider the terms independent of ϕ in the total energy expression (21), we note that the energy of the configuration studied in the previous section, corresponding to $\phi = 0$, would be $E = 0$. Indeed, the terms that appear in Eq. (21) are a combination of the exchange,

dipolar and crystalline anisotropic energies referring to the components of the magnetization (20) that are not parallel to the z direction. It is clear that the total energy will be non-zero only for configurations in which the magnetization is tilted by some angle with respect to the z -axis.

Now, it is possible to apply a procedure similar to the one developed by Stoner and Wohlfarth [24] to analyse the spin reorientation in the presence of a magnetic field. Minimizing Eq. (22) with respect to ϕ leads us to

$$\frac{\partial E}{\partial \phi} = 2A \sin\phi \cos\phi - \left(B + \frac{H}{M_0} C \right) \cos\phi = 0, \quad (23)$$

while the second derivative is given by

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} = 2A \cos 2\phi + \left(B + \frac{H}{M_0} C \right) \sin\phi. \quad (24)$$

Eq. (23) has two possible solutions: the first one refers to the two possible orientations for which the magnetization lies on the x -axis:

$$\cos\phi_1 = 0 \Rightarrow \phi_1 = \pm \frac{\pi}{2}, \quad (25)$$

and is a minimum as long as:

$$-2A + \left(B + \frac{H}{M_0} C \right) \geq 0, \quad (26)$$

if $\phi_1 = \pi/2$, or:

$$-2A - \left(B + \frac{H}{M_0} C \right) \geq 0, \quad (27)$$

if $\phi_1 = -\pi/2$. The second solution is

$$\phi_2 = \arcsin\left(\frac{B + \frac{H}{M_0} C}{2A} \right), \quad (28)$$

and it is a minimum for

$$2A \geq \frac{\left(B + \frac{H}{M_0} C \right)^2}{2A}. \quad (29)$$

Therefore, we can build a procedure to trace the upper curve of the hysteresis loop. Applying a strong enough positive magnetic field, the magnetization will lie along the positive x direction, since $\phi_1 = \pi/2$ will be the global minimum. As H diminishes, and eventually becomes negative, condition (26), at some moment, will no more be satisfied and two options will raise. If $A \leq 0$, while condition (29) will never be satisfied, condition (27) will be, and the system will jump to the configuration in which the magnetization lies along the negative x direction ($\phi = -\pi/2$). Hence, the upper curve of the hysteresis loop has the shape of an abrupt step when $A \leq 0$. The remanent magnetization along the x -axis is simply

$$M_r = M_0, \quad (30)$$

and the coercive field is given by

$$H_c = -M_0 \left(\frac{B - 2A}{C} \right). \quad (31)$$

However, if $A > 0$, other stable states will raise before $\phi = -\pi/2$ is reached, since condition (29) is satisfied. Then, the system jumps continuously from minimum to minimum, as none of them can be a metastable state. This behaviour continues until H is strong enough to not satisfy condition (29) anymore. Hence, condition (27) is satisfied and the magnetization lies along the negative x direction. In this case, in which $A > 0$, the upper curve has the shape of an inclined step. The remanent magnetization along the x -axis is given by

$$M_r = \begin{cases} M_0 & \text{if } B > 2A, \\ M_0 \left(\frac{B}{2A}\right) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (32)$$

and the coercive field by

$$H_c = -M_0 \left(\frac{B}{2C}\right). \quad (33)$$

To obtain the lower curve of the hysteresis loop, we have to perform a slight modification. As previously explained, the configuration considered assumes that the domain walls are along the positive x direction. However, after the magnetization is reoriented, we must consider a new configuration in which the domain walls are along the negative x direction, so we avoid additional errors for not considering domains along the y direction. Hence, we take:

$$M_x(x) = M_0(-1 - \sin \phi) \sum_{i=1}^{N-1} e^{-(x-di/N)^2/2\sigma^2} + M_0 \frac{\sin \phi}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[-\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right] - \operatorname{erfc} \left[-\frac{x-d}{\sqrt{2}\sigma} \right] \right\}. \quad (34)$$

Eq. (21) is then replaced by

$$\frac{E}{2M_0^2} = A(N, d, D) \sin^2 \phi + \left[B(N, d, D) - \frac{H}{M_0} C \left(N, \frac{\sigma}{d} \right) \right] \times \sin \phi. \quad (35)$$

Following the same procedure as before, we obtain that the lower curve has the same shape of the upper one, and the remanent magnetization along the x -axis and the coercive field are symmetrical to the ones presented previously, (30)–(33).

Therefore, we conclude that, if $A \leq 0$, the hysteresis loop is squared, the remanent magnetization is M_0 and the coercive field is given by Eq. (31). If $A > 0$, instead, the hysteresis loop is inclined, the remanent magnetization is given by Eq. (32) and the coercive field by Eq. (33).

4. Application to MnAs:GaAs

Several works were done regarding magnetic properties of MnAs thin films grown over GaAs substrates. Here we will discuss possible applications of our model to the experimental hysteresis loops recently obtained [27–29]. To make correspondence between our model and the real system, it is useful to identify the following crystallographic

directions of MnAs to the axis considered in Fig. 1: $[\bar{1} \bar{1} 2 0] = x$, $[0 0 0 1] = y$ and $[\bar{1} 1 0 0] = z$.

First of all, let us outline the parameters of the MnAs thin films that we will use in our calculations. As measured in Ref. [30], the anisotropy constants associated to the z and to the x -axis are, respectively, $K_z = 7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ and $K_x = 7.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Hence, the x -axis is the easy one, and we can use $\Delta K = 0.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. From the crystalline structure of MnAs [8], which is in fact hexagonal, we estimate the value of the equivalent cubic lattice parameter to be $a = 4 \text{ \AA}$. The gyromagnetic factor was estimated as $g = 4.5$, from which we obtain a magnetization of $M_0 = 0.65 \times 10^6 \text{ A/m}$, that is very close to the experimental value measured of $M_0 = 0.67 \times 10^6 \text{ A/m}$ [31]. As we are interested in orders of magnitude, we estimate $J = 4.5 \text{ meV}$ from the Curie temperature of MnAs. Finally, as these films have constant thickness, we take the fixed value $D = 130 \text{ nm}$, which is the thickness of the sample used in Ref. [29] and of the same order of magnitude of usual samples. We note that for materials whose thickness is of the order of hundred nanometers, a more realistic model would consider the formation of bidimensional (or even tridimensional) domains, such as done in Ref. [28]. However, we believe that our simple model of unidimensional Néel walls can provide the main qualitative aspects of the domain structure of MnAs:GaAs thin films.

Magnetic force microscopy (MFM) images of MnAs:GaAs films have suggested that [29,32], as the temperature rises in the coexistence region (implying in smaller widths of the ferromagnetic stripe), the system undergoes a transition from a configuration in which the magnetization lies along the easy x -axis to another one in which it lies along the growth axis (the hard z -axis) and is divided in three domains. Let us verify the predictions of our model for these situation: substituting the experimental parameters of MnAs in the self-consistent Eq. (19) for $N = 3$ domains, we obtain that the domain walls are stable and that their width is given by $\sigma = 3.8a$. The solution to the cubic Eq. (14) used was Eq. (18), since the experimental parameters of MnAs imply $\lambda \ll 1$. A numerical calculation in fact gives a width of about $5a$, what confirms our expectations that the approximative self-consistent method gives errors less than 20%.

Using Eq. (21), it is possible to obtain the energy difference between the two configurations seen in the MFM images. In Fig. 4, we show the plot of this difference as a function of the aspect ratio p and notice that there is a transition at $p_c \approx 1.5$. The measurements realized by Coelho et al. [29] suggest that this transition takes place around $p_c \approx 2.9$. However, as mentioned previously, we do not take into account the domains along the y direction or the inter-stripe interaction, a feature always observed in the MFM images. This seems to be particularly important not only to provide more precise values for p_c but also to ensure that the most stable configuration has three domains. Without taking into account such features, our

model would predict also transitions to $N > 3$ domain configurations before the one at $N = 3$, what is not observed in the MFM images. Hence, we can only predict a qualitative behaviour of the real system.

It is interesting to plot the theoretical hysteresis loops predicted by our model for a $N = 3$ domain configuration with the MnAs experimental parameters. Applying the procedure developed in the previous section, we see that $B > 0$ for any value of the aspect ratio p and A is negative until $p \approx 1.8$, where it becomes positive. Hence, it is

expected that the hysteresis shape is squared until $p \approx 1.8$, where it becomes inclined. For $1.65 < p < 1.8$, the remanent magnetization is expected to be yet M_0 , and only for $p < 1.65$ it will start to decrease. Figs. 5–7 show the three different possible shapes of the hysteresis loops, according to the procedure of the last section.

It is worth to notice that hysteresis loops of shapes similar to Figs. 7 and 6 (but more rounded) were observed in Refs. [28,29], respectively, while shapes like the one in Fig. 5 were seen in both of them. Coelho et al. showed that

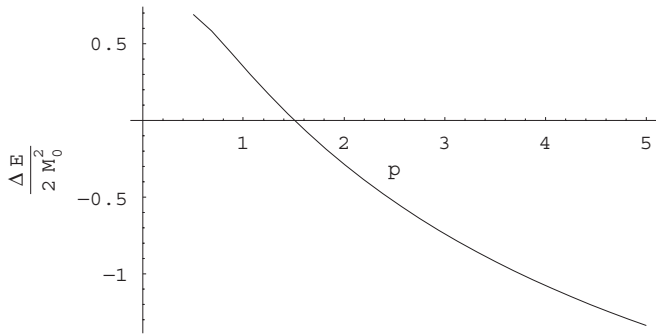


Fig. 4. Plot of the energy difference between the configuration in which the magnetization lies along the x -axis and the one in which there are three domains lying along the z -axis as a function of the aspect ratio p of the ferromagnetic stripe.

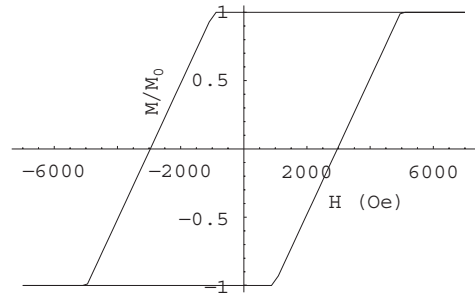


Fig. 6. Plot of the hysteresis loop predicted by the model for $p = 1.7$. The vertical axis represents the relative magnetization M/M_0 along the x -axis and the horizontal axis represents the external magnetic field H applied in the x direction in Oe.

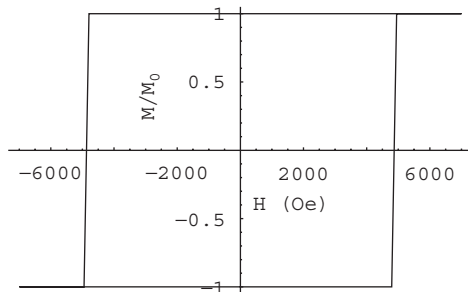


Fig. 5. Plot of the hysteresis loop predicted by the model for $p = 1.9$. The vertical axis represents the relative magnetization M/M_0 along the x -axis and the horizontal axis represents the external magnetic field H applied in the x direction in Oe.

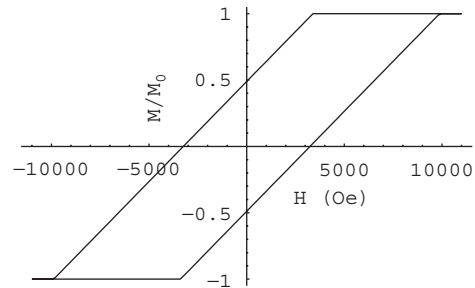


Fig. 7. Plot of the hysteresis loop predicted by the model for $p = 1.5$. The vertical axis represents the relative magnetization M/M_0 along the x -axis and the horizontal axis represents the external magnetic field H applied in the x direction in Oe.

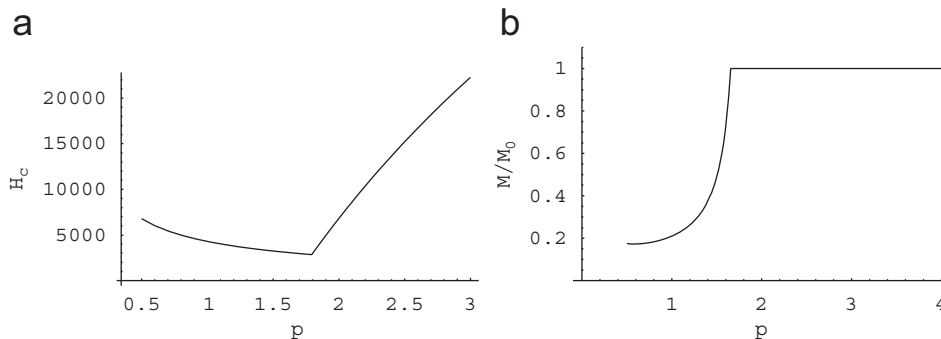


Fig. 8. Plot of the (a) modulus H_c of the coercive field (in Oe) and (b) of the relative remanent magnetization M/M_0 along the x -axis as a function of the aspect ratio p of the ferromagnetic stripe.

the change in the shape of the hysteresis loops occurs for $p \approx 2.9$, which is not too far from our prediction ($p \approx 1.8$). However, our coercive fields are one order of magnitude greater than the values obtained by both [28,29]. It is interesting to notice that simulations performed by Engel-Herbert et al. [28] considering other configurations and other methods led to the same order of magnitude for the coercive fields than our model. The graphics of the coercive field and the remanent magnetization predicted by our model are shown in Fig. 8, where it is easy to verify the paths for the transitions among the three different types of hysteresis loops pointed before.

Finally, we point out that, in Ref. [27], Takagaki et al. found a hysteresis loop similar to the squared one (Fig. 5) for MnAs thin films and another similar to the inclined one (Fig. 6) (but more rounded, again) for disks of MnAs fabricated from thin films. It is evident that our model cannot be applied to disks (in such case, there is the possibility of more complex configurations, like vortices, for example), but it may give a hint about their physical behaviour.

5. Conclusions

In this article, we have shown, using an approximative analytical self-consistent equation, that multiple-domains configurations with sharp walls in a ferromagnetic slab with finite dimensions can be stable. We arrived at ratios among the three typical magnetic energy scales of the system (exchange, dipolar and crystalline anisotropic) that can determine the stability of these configurations and also give the order of magnitude for the walls width. Although the approximations done to achieve these equations introduce imprecision on the predictions of the model, they do not significantly change the orders of magnitude involved. Moreover, this model shows that, even when the crystalline anisotropy prefers spread walls, the dipolar interaction can compensate it to form sharp ones. In what concerns thin films of MnAs grown over GaAs substrates, which could be an observable realization of our model, we corroborated the suggestions based on MFM images that predicts the formation of three-domain configurations along the hard axis, for temperatures above 25 °C. The transition between this state and the configuration in which the magnetization lies completely along the easy axis was also predicted, but the value of the film aspect ratio for which this transition occurs was far from the experimental one.

In addition, we compared the hysteresis loops that appear when an external magnetic field is applied along the easy axis direction for such three-domain configurations. Qualitatively, we obtained, using an approach similar to Stoner and Wohlfarth [24], all the three shapes of loops observed in the literature (squared, inclined with large remanent magnetization and inclined with small remanent magnetization). The main differences are that the inclined loops measured experimentally are more rounded than

ours and that the experimental coercive fields are one order of magnitude smaller.

Several factors help us to understand why all these differences between the predictions of the model and the experimental measurements occur. Firstly, the simple model we used here does not consider features that are essential in the MnAs:GaAs real system, like the modulation along the y and z direction and the inter-stripe dipolar interaction. To include these features, a more sophisticated model with bidimensional domains and topological defects would be necessary. Moreover, in what concerns the hysteresis loops, the Stoner–Wohlfarth method deals only with the collective spin rotation, and does not take into account nucleation or pinning, which can be responsible for the rounded shape of the curves and the smaller coercive fields observed in the experiments. As already pointed out in Ref. [28], due to the lack of complete knowledge about the exact geometrical forms of the ferromagnetic stripes, the materials inhomogeneities (that can induce nucleation) and the correct microscopic parameters, we cannot expect an exact reproduction of the experimental hysteresis loops. Nonetheless, the qualitative physical properties predicted here give an insight for a more complete understanding of the complex domain structure of systems like MnAs:GaAs films.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq and FAPESP for financial support.

References

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnás, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (1994) 1488.
- [2] T.L. Jones, D. Venus, *Surf. Sci.* 302 (1994) 126.
- [3] M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*, Clarendon, Oxford, 1994.
- [4] D.P. Pappas, K.-P. Kamper, H. Hopster, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 3179.
- [5] R. Allenspach, M. Stampanoni, A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3344.
- [6] R. Allenspach, A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3385.
- [7] A. Berger, H. Hopster, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 519.
- [8] A.K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Daweritz, R. Koch, K.H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 087203.
- [9] M. Seul, D. Andelman, *Science* 267 (1995) 476.
- [10] T. Garel, S. Doniach, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 325.
- [11] J.A. Cape, G.W. Lehman, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 5732.
- [12] Ar. Abanov, V. Kalatsky, V.L. Pokrovsky, W.M. Saslow, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 1023.
- [13] P.J. Jensen, K.H. Bennemann, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 16012.
- [14] I. Booth, A.B. MacIsaac, J.P. Whitehead, K. De'Bell, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 950.
- [15] C.P. Bean, D.S. Rodbell, *Phys. Rev.* 126 (1962) 104.
- [16] R. Engel-Herbert, J. Mohanty, A. Ney, T. Hesjedal, L. Daweritz, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1132.
- [17] V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Daweritz, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 045305.

- [18] A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, A.K. Das, L. Daweritz, R. Koch, K.H. Ploog, T. Tolinski, J. Lindner, K. Lenz, K. Baberschke, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 081306.
- [19] R. Magalhães-Paniago, L.N. Coelho, B.R.A. Neves, H. Westfahl, F. Iikawa, L. Daweritz, C. Spezzani, M. Sacchi, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 053112.
- [20] F. Iikawa, M. Knobel, P.V. Santos, C. Adriano, O.D.D. Couto, M.J.S.P. Brasil, C. Giles, R. Magalhães-Paniago, L. Daweritz, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 045319.
- [21] C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* 21 (1949) 541.
- [22] Z. Málek, V. Kambersky, *Czech. J. Phys.* 21 (1958) 416.
- [23] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon, Oxford, 1996.
- [24] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 240 (1948) 599 reprinted *IEEE Trans. Magn.* 27 (1991) 3475.
- [25] J.W. Negele, H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems*, Advanced Book Classics, Perseus, USA, 1998.
- [26] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, USA, 1998.
- [27] Y. Takagaki, C. Herrmann, E. Wiebicke, J. Herfort, L. Daweritz, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 032504.
- [28] R. Engel-Herbert, T. Hesjedal, J. Mohanty, D.M. Schaadt, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 104441.
- [29] L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, B. R. A. Neves, F. C. Vicentin, H. Westfahl, R. M. Fernandes, F. Iikawa, L. Daweritz, C. Spezzani, M. Sacchi, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 083906.
- [30] J. Lindner, T. Tolinski, K. Lenz, E. Kosubek, H. Wende, K. Baberschke, A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, R. Koch, L. Daweritz, K.H. Ploog, *J. Magn. Magn. Mater.* 277 (2004) 159.
- [31] F. Schippan, G. Behme, L. Daweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 2766.
- [32] T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kastner, L. Daweritz, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1132.

Resonant x-ray scattering from self-assembled InP/GaAs(001) islands: Understanding the chemical structure of quaternary quantum dots

L. N. Coelho and R. Magalhães-Paniago^{a)}

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS, Campinas, São Paulo 13083-970, Brazil

A. Malachias

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS, Campinas, São Paulo 13083-970, Brazil

J. G. Zelcovit and M. A. Cotta

Instituto de Física “Gleb Wataghin,” Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, São Paulo 13083-970, Brazil

(Received 28 August 2007; accepted 12 November 2007)

Lattice parameter profiles and the chemical structure of InP self-assembled islands grown on GaAs(001) were determined with x-ray resonant scattering. By accessing four different photon energies, near x-ray absorption edges of two of the atomic species present on the samples, composition maps of all four atomic constituents of these islands were obtained. This experiment was performed for samples grown at two different temperatures and the effect of temperature was associated to Ga-interdiffusion and strain relief in the dots. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2820756]

Heteroepitaxial self-assembled quantum dots (QDs) have provided the scientific community with interesting systems not only for their quantum properties but also for possible fine tuning of such properties in the design of devices.¹ QDs are epitaxially grown on a substrate with a different lattice parameter and the resulting strain is relieved by the formation of three-dimensional structures.² Relaxation may occur with the creation of dislocations that render the dots optically inactive, while other means of strain relaxation that result in a coherent, dislocation-free, optically active QD, are also possible,³ such as interdiffusion of substrate atoms into the QD.¹

Among growth parameters, temperature plays a fundamental role, affecting the interdiffusion and altering the adatoms mobility on the surface, influencing the competition between kinetic⁴ and thermodynamic⁵ factors. At optimal growth temperatures (T_G), kinetically driven diffusion occurs due to enhanced atom mobility, favoring the formation of smaller coherent dots.⁶ For higher T_G , severe interdiffusion can reduce the strain inside the dots, resulting in a less efficient luminescence. Many works have addressed the composition of QDs in the case of binary [Ge on Si(001) (Ref. 7)] and ternary systems [e.g., InAs/InAsP (Ref. 8) and InGaAs on GaAs(001) (Ref. 9)], but little is known about the interdiffusion of systems with four chemical elements. Quaternary InP/GaAs self-assembled QDs contain a number of variables that can be tuned for applications. The energy gap of the four possible binary compounds ranges from 2.350 eV for GaP to 0.418 eV for InAs. Depending on the composition of the dot, formation of type I or type II QDs is possible.¹⁰

In this work, we have grown uncapped InP QDs on GaAs(001) by chemical beam epitaxy in thermally cracked phosphine atmosphere at two different T_G , keeping all other growth parameters fixed. Eight equivalent monolayers of InP were deposited on a GaAs buffer layer, with a growth rate of 0.2 ML/s at 500 and 530 °C (samples A and B, respec-

tively). Figure 1(top) shows atomic force microscopy (AFM) images of both samples. Sample A shows a narrow size distribution and a high density of dots. Sample B has a low density of small, wide dots, indicating the possibility of either atomic desorption and/or high interdiffusion.

In order to probe the interdiffusion of substrate atoms in the QDs, as well as the strain profile, grazing incidence resonant x-ray scattering was performed at four different x-ray energies at XRD2 beamline of the Brazilian National Light Source (LNLS). Varying the x-ray photon energy in the vicinity of an atomic absorption edge, a change in intensity is

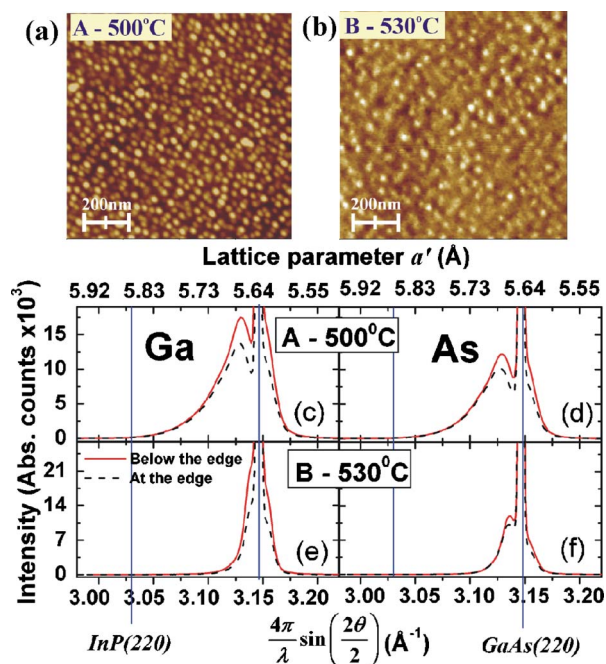


FIG. 1. (Color online) AFM images of samples (a) A and (b) B. The volume of the dots decrease as temperature rises. (c) and (e) are scans for the samples at the Ga K edge and below it, (d) and (f) show scans at the As K edge and below it. The contrast observed in all scans is directly related to the presence of Ga or As. The GaAs (220) diffraction peak is not shown for clarity.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rogerio@fisica.ufmg.br.

observed for positions where the corresponding chemical element is present. Scans were done at the Ga and As edges ($E_1=10\,367$ eV and $E_3=11\,867$ eV, respectively) and out of the edges ($E_2=10\,268$ eV and $E_4=11\,751$ eV). For energies only 100 eV below the edges, the scattering factors vary as much as 42% (for Ga) and 30% (for As).

Figures 1(c)–1(f) show longitudinal θ - 2θ scans (or radial scans) at the x-ray photon energies listed above for both samples near the substrate (220) peak. The local lattice parameter a' is obtained using Bragg's law ($a'=\lambda(h^2+k^2+l^2)^{1/2}/[2\sin(2\theta/2)]$). The varying a' inside the QDs leads to a broad diffraction peak on the left side of the substrate peak. The scattered intensity at a' closer to that of the substrate a_{GaAs} comes from the base of the islands, where the strain is large.⁷ The apices of the islands have a larger lattice parameter and scatter at intermediate values of a' .

Comparing samples A and B, the lattice parameter span dependence on T_G is noticeable as a suppression of the scattered intensity at larger a' values for high T_G . The position of the maximum of the diffraction peak from the dots moves to the right as T_G rises, a clear indication that the average a' gets smaller and closer to a_{GaAs} (5.65 Å). Although the diffraction peak in B indicates an average lattice parameter closer to the substrate value, it does not directly mean that dots in this sample are the most strained, since higher interdiffusion of Ga and As atoms and subsequent lowering of a' is expected at high T_G .

In both samples, the largest chemical contrast is observed close to the GaAs (220) diffraction peak, due to the composition of the substrate. To the right of the GaAs peak, there is a region with high contrast and smaller a' than 5.65 Å that results from tensile strained regions of the substrate itself, directly below the dot.⁷ The contrast of Ga persists up to larger a' than As, indicating that the dots apices have more Ga than As, independent of T_G . This is expected for III-V compounds, where the mobile element is usually from group III. The presence of As in the first few monolayers probably comes from a small amount of As_2 on the surface and from the residual As_2 in the growth chamber when the atmosphere was changed from arsine to phosphine.

At specific $2\theta=2\theta_B$ positions (meaning specific a' values), angular scans were done to assess the lateral size of the QDs. The island lateral width L is inversely proportional to the width at half maximum σ of the angular scan,³ so that $L=2\pi/\sigma$. Figure 2(a) shows angular scans for sample A at indicated a' values. The dots are wider at the base, as seen by AFM profiles, presenting an angular scan with smaller σ . As a' relaxes to a_{InP} (5.86 Å), σ increases, a clear indication of a narrower scattering region, that is, the top of the QDs.³

Figures 2(b) and 2(c) show the dependence of L with a' . QDs present in A show a monotonic decrease of L as a' increases, indicating that the lattice relaxes elastically as it grows away from the substrate.³ As for B, a more pronounced descent occurs, indicating that a second mechanism of lattice relaxation is present.⁶ Comparing the slope of L as a function of a' for A and B we conclude that relaxation is mainly elastically driven for the former and chemically driven for the latter.

A semiquantitative analysis of the concentrations of the four elements present in the dots was performed by comparing radial intensities of Fig. 1 below and at the Ga and As edges. The energy dependence of the x-ray scattered intensity for the (220) reflection can be written as⁷ $I(E)$

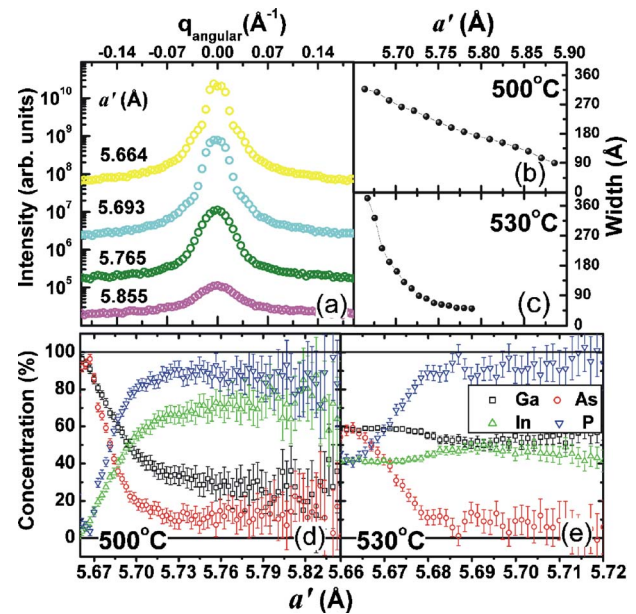


FIG. 2. (Color online) (a) Angular scans of sample A yielding the dots size-lattice parameter relationship for different a' values. [(b) and (c)] QDs lateral width L as function of a' . (d) and (e) show concentration profiles for all chemical elements as function of a' .

$=k|f_{\text{Ga}}(E)C_{\text{Ga}}+f_{\text{In}}C_{\text{In}}+f_{\text{As}}(E)C_{\text{As}}+f_{\text{P}}C_{\text{P}}|^2$, where C_{Ga} , C_{In} , C_{As} , and C_{P} are the concentrations of the four chemical elements, and f_{Ga} , f_{In} , f_{As} , and f_{P} are the corresponding x-ray atomic scattering factors, respectively. Near their absorption edges f_{Ga} and f_{As} vary considerably, whereas the scattering factors for In and P remain constant. k is an energy independent constant which depends on the experimental setup. The concentrations of Ga and As were directly obtained from the ratios of the scattered intensities at energies below and at their respective absorption edges.⁷ It was considered that type III and type V elements are complementary, in a way that only As (Ga) atoms can replace P (In) atoms in the lattice, i.e., $C_{\text{Ga}}+C_{\text{In}}=1$ and $C_{\text{As}}+C_{\text{P}}=1$. Hence, the concentrations of In and P were directly derived from the Ga and As concentrations. By dividing $I(E_1)$ by $I(E_2)$ and isolating C_{Ga} , one obtains

$$C_{\text{Ga}} = B_{\text{Ga}} \frac{1 - \sqrt{I(E_1)/I(E_2)}}{f_{\text{Ga}}(E_2)\sqrt{I(E_1)/I(E_2)} - f_{\text{Ga}}(E_1) + f_{\text{In}}\sqrt{I(E_1)/I(E_2)}} \quad (1)$$

and a similar equation for C_{As} . In this representation, both B_{Ga} and B_{As} (for the corresponding C_{As} calculation) contain the terms that do not vary as the energy is changed at the edges from E_1 to E_2 or E_3 to E_4 , respectively.

The concentration profiles obtained for samples A and B are shown in Figs. 2(d) and 2(e) for all four chemical elements. In both samples, one notices that the concentration of As rapidly decreases toward the apices of the islands, while Ga is present at larger lattice parameter values. The growth in phosphine atmosphere guarantees the availability of type V atoms, hence, the limited diffusion of As atoms. The increased Ga interdiffusion at high T_G is caused by desorption of In (or conversely their low adherence to the surface) in order to maintain the supply of type III atoms in the lattice. This effect is weakly noticed in A since its lower T_G favors the adsorption of In atoms on the surface and at the same

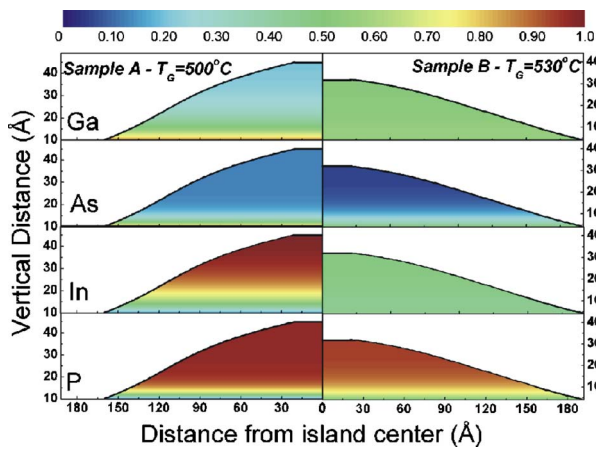


FIG. 3. (Color online) Concentration maps for all chemical elements present for InP/GaAs(001) QD samples grown at (A) 500 °C and (B) 530 °C.

time limits the mobility of substrate atoms, decreasing their overall diffusion into the dots.

In order to obtain average numbers of chemical concentration and strain relaxation, a plot of chemical composition as function of height and width is necessary. From the AFM profile, the height of a typical island was related to its lateral width L , corrected to yield maximum L at $h=0$. The angular scans showed L as function of the local lattice parameter a' . The chemical concentration on the islands obtained from the radial scans in Fig. 1 was also displayed as a function of a' [Figs. 2(d) and 2(e)]. The data of these three analyses were combined to build maps where the chemical concentration averaged over L for each element in the dot is shown as function of height h (Fig. 3). When combining the analysis from the AFM with the one from the angular scans, an error of 10% in the dots dimensions is expected due to convolution of the dot with the tip (influences the AFM profile) and to an amorphous oxide cap on the QDs, which results in a maximum width from AFM larger than the one from the angular scans, since the amorphous oxide layer does not contribute to σ . Lateral concentration profiles are not probed in the direction of the radial scan, so the results presented give the variation of concentration as function of h averaged over L of the QDs. This result, though semiquantitative, allows comparison in real space between concentration profiles of the sample grown at 500 °C and the one grown at 530 °C.

A first analysis of the maps shows a striking difference in the Ga concentration maps of the two samples. In sample A, a rapid decrease occurs up to $h \sim 20$ Å, while sample B has a nearly constant Ga content in the whole island, indicating a strong interdiffusion. The average island chemical composition \bar{C} and lattice parameter can be obtained for A and B by integrating the concentration profiles of Fig. 3 and the lattice parameter of Figs. 2(b) and 2(c) as a function of height h ,

$$\bar{C}_{\text{Ga}} = \frac{\int_0^H C_{\text{Ga}}(h)[L(h)]^2 dh}{\int_0^H [L(h)]^2 dh} \quad (2a)$$

and

$$a_{\text{av}} = \frac{\int_0^H a'(h)[L(h)]^2 dh}{\int_0^H [L(h)]^2 dh}, \quad (2b)$$

where $L(h)$ is the island lateral width as function of h . The integration is from the dot base to its maximum height H . Using Vegard's law⁷ one obtains the lattice parameter the island should have if it was unstrained, i.e.,

$$a_{\text{Vegard}} = \bar{C}_{\text{Ga}}\bar{C}_{\text{As}}a_{\text{GaAs}} + (1 - \bar{C}_{\text{Ga}})\bar{C}_{\text{As}}a_{\text{InAs}} + \bar{C}_{\text{Ga}}(1 - \bar{C}_{\text{As}})a_{\text{GaP}} + (1 - \bar{C}_{\text{Ga}})(1 - \bar{C}_{\text{As}})a_{\text{InP}}. \quad (3)$$

From that the average strain of the islands was obtained according to $\varepsilon = 2[a_{\text{Vegard}} - a_{\text{av}}]/[a_{\text{Vegard}} + a_{\text{av}}]$. For sample A, we obtained $\bar{C}_{\text{Ga}} = 44.4\%$, $\bar{C}_{\text{As}} = 25.8\%$, $a_{\text{av}} = 5.707$ Å, and $\varepsilon = 0.36\%$. For sample C, $\bar{C}_{\text{Ga}} = 54.4\%$, $\bar{C}_{\text{As}} = 19.6\%$, $a_{\text{av}} = 5.68$ Å, and $\varepsilon = 0.004\%$. Sample A relaxes elastically from bottom to top with limited interdiffusion from substrate atoms. On the other hand, sample B, grown at the limit of In desorption, presents a high concentration of Ga up to the top of the island, which relieves the strain on the QD. In this sample, the high T_G enhances the In desorption on the surface, delaying the QDs formation and favoring the interdiffusion of Ga atoms into the islands.

Concluding, we have used resonant x-ray scattering to obtain lattice parameter profiles and concentration maps of quaternary alloy regions inside InP/GaAs QDs. As T_G rises, InP QDs present a drastic increase in interdiffusion of substrate atoms, changing from strained to highly Ga interdiffused and nearly strain-free for T_G near the In desorption limit. This chemical information should provide an important input for the determination of optoelectronic properties of these quantum dots.

The authors acknowledge support of the agencies FAPEMIG, FAPESP, and CNPq.

- ¹See, e. g., V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000); A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. Hu, P. M. Petroff, and A. Imamoglu, *ibid.* **308**, 1158 (2005).
- ²A. G. Cullis, D. J. Norris, T. Walther, M. A. Migliorato, and M. Hopkinson, *Phys. Rev. B* **66**, 081305 (2002).
- ³I. Kegel, T. H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Europhys. Lett.* **45**, 222 (1999).
- ⁴J. L. Gray, N. Singh, D. M. Elzey, R. Hull, and J. A. Floro, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 135504 (2004).
- ⁵G. Medeiros-Ribeiro and R. S. Williams, *Nano Lett.* **7**, 223 (2007).
- ⁶A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A. Neves, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, H.-D. Pfannes, A. G. de Oliveira, S. Kycia, and T. H. Metzger, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4342 (2001).
- ⁷R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, and R. Stan Williams, *Phys. Rev. B* **66**, 245312 (2002); T. U. Schüllli, J. Stangl, Z. Zhong, R. T. Lechner, M. Sztucki, T. H. Metzger, and G. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066105 (2003).
- ⁸M. Tchernycheva, G. E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, and J.-C. Harmand, *Nano Lett.* **7**, 1500 (2007).
- ⁹N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A. L. Holmes, Jr., and C. K. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 334 (2000).
- ¹⁰E. Ribeiro, R. L. Maltez, W. Carvalho, Jr., D. Ugarte, and G. Medeiros-Ribeiro, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2953 (2002).

Referências Bibliográficas

- ¹ Special Issue: X Rays 100 years later, *Phys. Today* **48** (1995)
- ² *Ultrafast X-ray Pulses from Laser-Produced Plasmas*, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, M. D. Rosen e R. W. Falcone, *Science* **251**, 531 (1991).
- ³ *Elements of modern X-ray Physics*, J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Wiley, New York (2001)
- ⁴ *Radiation from electrons in a synchrotron*, F.R. Elder, A.M. Gurewitsch, R.V. Langmuir e H.C. Pollock, *Phys. Rev.* **71**, 829 (1947)
- ⁵ *Optics*, E. Hecht, Pearson, San Francisco, Fourth edition (2002)
- ⁶ As imagens de campo elétrico foram obtidas a partir do programa Radiation2D.exe, que pode ser obtido no site: <http://www-xfel.spring8.or.jp/>
- ⁷ *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*, J.C. Maxwell, *Phil. Trans. Royal Soc. London* **155**, 459 (1865).
- ⁸ H. H. Seliger, *Phys. Today*, **48**, 25 (1995)
- ⁹ D. Coster, K.S. Knol, J.A. Prinz, *Z. Phys.* **63**, 345 (1930)
- ¹⁰ J.M. Bijvoet, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. B* **52**, 313 (1949)
- ¹¹ *Resonant anomalous X-ray scattering: Theory and applications*, G. Materlik, C.J. Sparks, K. Fischer (editores); North-Holland, 1994 – Particularmente: X-Ray resonance, then and now, D. H. Templeton, p. 1.
- ¹² <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>
- ¹³ *Classical Electrodynamics (3rd ed.)*, J.D. Jackson, John Wiley & Sons (1999)

- ¹⁴ *Contribuição ao estudo de terras-raras e metais de transição por técnicas espectroscópicas de raios X moles usando luz síncrotron*, Tese de doutorado, Flávio César Vicentin, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP.
- ¹⁵ *Diffraction of X-rays by magnetic materials. I. General Formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds*, F. de Bergevin, M. Brunel, *Acta Cryst. A* **37**, 314 (1981); *Diffraction of X-rays by magnetic materials. II. Measurements on antiferromagnetic Fe₂O₃*, F. de Bergevin, M. Brunel, *Acta Cryst. A* **37**, 324 (1981)
- ¹⁶ *Magnetic scattering of X-rays*, M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57**, 3615 (1985)
- ¹⁷ *X-ray magnetic scattering: Theoretical introduction*, M. Altarelli, material fornecido durante palestra na School on Synchrotron Radiation, Trieste – Itália, 2004; *Studies of magnetic order with synchrotron radiation: where do we go from here*, M. Altarelli, *J. Mag. Mag. Mat.* **233**, 1 (2001)
- ¹⁸ *Modern Quantum Mechanics – Revised edition*, J.J. Sakurai, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1994.
- ¹⁹ *X-Ray resonance exchange scattering*, J.P. Hannon, G.T. Trammell, M. Blume, Doon Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988)
- ²⁰ *Magnetic coupling in thin layers and superlattices investigated by resonant scattering of polarized X-rays*, M. Sacchi, C.F. Hague, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 811 (2002)
- ²¹ *Polarization dependence of magnetic X-ray scattering*, M. Blume, Doon Gibbs, *Phys. Rev. B* **37**, 1779 (1988)
- ²² *X-ray study of strain, composition, elastic energy and atomic ordering in Ge islands on Si(001)*, Tese de doutorado, A. Malachias, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais.
- ²³ *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures*, J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004) – artigo de revisão
- ²⁴ *Dislocation free Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(100)*, D.J. Eaglesham, M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990); *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)*, Y.-W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1020 (1990)
- ²⁵ I.N. Stranski, L. Von Krastanov, *Akad. Wiss. Let. Mainz Math-Naturwiss. Kl., Abt 2b* **146**, 797 (1938)
- ²⁶ *Band gap versus composition and demonstration of Vegard's law for In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y} lattice matched to InP*, R.E. Nahory, M.A. Pollack, W.D. Johnston, Jr., R.L. Barns, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 659 (1978)

- ²⁷ *3D composition of epitaxial nanocrystals by anomalous x-ray diffraction*, A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhães-Paniago, T.I. Kamins, R. Stanley Williams, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 176101 (2003)
- ²⁸ *Stranski-Krastanow and epitaxial island growth*, A.G. Cullis, D.J. Norris, T. Walther, M.A. Migliorato, M. Hopkinson, *Phys. Rev. B* **66**, 081305(R) (2002)
- ²⁹ *Direct evaluation of composition profile, strain relaxation, and elastic energy of Ge on Si(001) self-assembled islands by anomalous x-ray scattering*, R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, and R. Stanley Williams, *Phys. Rev. B* **66**, 245312 (2002); *Direct Determination of Strain and Composition Profiles in SiGe Islands by Anomalous X-Ray Diffraction at High Momentum Transfer*, T. U. Schüllli, J. Stangl, Z. Zhong, R. T. Lechner, M. Sztucki, T. H. Metzger, G. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066105 (2003)
- ³⁰ M. Tchernycheva, G. E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, and J.-C. Harmand, *Nano Lett.* **7**, 1500 (2007).
- ³¹ *Nonuniform composition profile in In_{0.5}Ga_{0.5}As alloy quantum dots*, N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A. L. Holmes, Jr., and C. K. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 334 (2000).
- ³² *Crescimento e caracterização estrutural de nanoestruturas semicondutoras baseadas na liga InP*, Tese de doutorado, J. R. R. Bortoleto, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- ³³ *Growth and optical properties of type-II InP/GaAs self-organized quantum dots*, B. Wang, S.-J. Chua, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 628 (2001)
- ³⁴ *Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures*, H.R. Gutiérrez, M.A. Cotta, J.R.R. Bortoleto, M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **92**, 7523 (2002)
- ³⁵ *Determination of Ga interdiffusion in InAs:GaAs(001) islands by x-ray reciprocal space mapping*, A. Malachias, W. N. Rodrigues, M.V.B. Moreira, S. Kycia, R. Magalhães-Paniago, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, A249 (2003)
- ³⁶ *X-ray study of strain and composition of Si/Ge_{0.85}Si_{0.15}(111) islands grown in Volmer-Weber mode*, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, S. Kycia, D. G. Cahill, *J. Appl. Phys.* **96**, 3234 (2004)
- ³⁷ *Anomalous X-ray diffraction on InAs/GaAs quantum dot systems*, T. U. Schüllli, M. Sztucki, V. Chamard, T.H. Metzger, D. Schuh, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 448 (2002)
- ³⁸ *Interdependence of strain and shape in self-assembled coherent InAs islands on GaAs*, I. Kegel, T.H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J.M. Garcia, P.M. Petroff, *Europhys. Lett.* **45**, 222 (1999); *Nanometer scale resolution of strain and interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum dots*, I. Kegel, T.H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J.M. Garcia, P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1694 (2000)

³⁹ <http://www-cxro.lbl.gov/>

⁴⁰ *Resonant x-ray scattering from self-assembled InP/GaAs(001) islands: Understanding the chemical structure of quaternary quantum dots*, **L.N. Coelho**, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, J.G. Zelcovit, M.A. Cotta, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 021903 (2008)

⁴¹ O. Kayser, *J. Cryst. Growth* **107**, 989 (1991); Y. L. Wang, A. Feygenson, R. A. Hamm, D. Ritter, J. S. Weiner, H. Temkin, and M. B. Panish, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 443 (1991); D. J. Arent, S. Nilsson, Y. D. Galeuchet, H. P. Meier, and W. Walter, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2611 (1989); M. Hata, A. Watanabel, Y. Katayama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 692 (1990)

⁴² *Optical and structural properties of InAsP ternary self-assembled quantum dots embedded in GaAs*, E. Ribeiro, R.L. Maltez, W. Carvalho, Jr., D. Ugarte, G. Medeiros-Ribeiro, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2953 (2002)

⁴³ *Structural and optical investigations of 1-, 2- and 3-dimensional InAs quantum dot arrays*, H. Heidemeiyer, C. Müller, O.G. Schmidt, *Physica E* **23**, 237 (2004)

⁴⁴ *Introduction to solid state physics*, C. Kittel, (Wiley, New York, 1976).

⁴⁵ *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, Oxford University Press. 1998

⁴⁶ *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*, E. C. Stoner, e E. P. Wohlfarth, *IEEE Transactions on magnetics* **27**, 3475 (1991).

⁴⁷ *Physical theory of ferromagnetic domains*, C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949)

⁴⁸ *Domain wall formation and spin reorientation in finite-size magnetic systems*, R.M. Fernandes, H.W. Westfahl Jr., R. Magalhães-Paniago, **L.N. Coelho**, *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 314 (2007)

⁴⁹ *Spintronics: A spin-based electronics vision for the future*, S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnas, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* **294**, 1488 (1994); *Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic*, H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998); *Imaging spin transport in lateral ferromagnet/semiconductor structures*, S. A. Crooker *et al.*, *Science* **309**, 2191 (2005); *Magnetology with α -MnAs thin films*, C. Pampuch, A.K. Das, A. Ney, L. Däweritz, R. Koch, K.H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 147203 (2003)

⁵⁰ S. Hilpert, T. Dieckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges A* **44**, 2378 (1911)

⁵¹ F. Bates, *Phil. Mag.* **8**, 714 (1929); A. Serres, *J. Phys. Radium* **8**, 146 (1947); C. Guillaud, *J. Phys. Radium* **12**, 223 (1951)

⁵² B.T.M. Willis, H.P. Rooksby, *Proc. Phys. Soc. London B* **67**, 290 (1954)

- ⁵³ *Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs*, M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B.A. Phillips, T.L. Cheeks, V.G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1565 (1993)
- ⁵⁴ *Epitaxial τ (Mn,Ni)Al/(Al,Ga)As heterostructures: Magnetic and magneto-optic properties*, T.L. Cheeks, M.J.S.P. Brasil, J. DeBoeck, J. P. Harbison, T. Sands, M. Tanaka, A. Scherer, V.G. Keramidas, *J. Appl. Phys.* **72**, 6121 (1993)
- ⁵⁵ *Interplay of stress and magnetic properties in epitaxial MnAs films*, L. Däweritz, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 2581 (2006).
- ⁵⁶ *Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular-beam epitaxy on GaAs: Structure and magnetic properties*, M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G.M. Rothberg, *J. Appl. Phys.* **76**, 6278 (1994)
- ⁵⁷ *Structural and magnetic properties of epitaxially grown MnAs films on GaAs(110)*, D. Kolovos-Vellianitis, C. Herrmann, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092505 (2005)
- ⁵⁸ *Epitaxial MnAs/GaAs/MnAs trilayer magnetic heterostructures*, M. Tanaka, K. Saito, and T. Nishinaga, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 64 (1999); *Surface reconstruction, screw dislocations and anisotropic step flow growth of MnAs on GaAs(111)B substrates*, M. Kästner, L. Däweritz, K. H. Ploog, *Surf. Sci.* **511**, 323 (2002)
- ⁵⁹ *Thickness dependence of the magnetic properties of MnAs films on GaAs: role of a natural array of ferromagnetic stripes*, L. Däweritz, L. Wan, B. Jenichen, C. Herrmann, J. Mohanty, A. Trampert, K.H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **96**, 5056 (2004)
- ⁶⁰ *Kinetics of MnAs growth on GaAs(001) and interface structure*, F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1716 (1999).
- ⁶¹ *Strain mediated phase coexistence in heteroepitaxial films*, V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 341 (2000); *Strain-mediated phase coexistence in MnAs heteroepitaxial films on GaAs: an X-ray diffraction study*, V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 045305 (2002)
- ⁶² *Atomic scale morphology of self-organized periodic elastic domains in epitaxial ferromagnetic MnAs films*, M. Kästner, C. Herrmann, L. Däweritz, K.H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92**, 5711 (2002)
- ⁶³ *X-ray method to study temperature-dependent stripe domains in MnAs/GaAs(001)*, R. Magalhães-Paniago, **L.N. Coelho**, B.R.A. Neves, W. Westfahl, F. Iikawa, L. Däweritz, C. Spezzani, M. Sacchi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053112 (2005)
- ⁶⁴ *Grazing incidence small-angle x-ray scattering study of self-organized SiGe wires*, V. Holý, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Brauer, T.H. Metzger, Y.H. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **63**, 205318 (2001)

- ⁶⁵ *Magnetic structure of epitaxially grown MnAs on GaAs(001)*, F. Schippan, G. Behme, L. Däweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, *J. Appl. Phys.* **88**, 2766 (2000)
- ⁶⁶ *Magnetic Anisotropy of MnAs films on GaAs(001) studied with ferromagnetic resonance*, J. Lindner, T. Tolinski, K. Lenz, E. Kosubek, H. Wende, K. Baberschke, A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, R. Koch, L. Däweritz, and K.H. Ploog, *J. Magn. Mater.* **277**, 159 (2004)
- ⁶⁷ *ferromagnetism of MnAs studied by heteroepitaxial film on GaAs(001)*, A.K. Das, c. Pampuch, A. Ney, T. hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, K.H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087203-1 (2003)
- ⁶⁸ *Magnetic out-of-plane component in MnAs/GaAs(001)*, A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, J. Mohanty, A.K. Das, L. Däweritz, R. Koch, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2850 (2003).
- ⁶⁹ *Temperature-dependent magnetic force microscopy investigation of epitaxial MnAs films on GaAs(001)*, T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kastner, L. Däweritz, and K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2308 (2003)
- ⁷⁰ *Magnetic reconfiguration of MnAs/GaAs(001) observed by magnetic force microscopy and resonant x-ray scattering*, **L. N. Coelho**, B.R.A. Neves, R. Magalhães-Paniago, F.C. Vicentin, H. Westfahl, Jr., R.M. Fernandes, F. Iikawa, L. Däweritz, C. Spezzani, M. Sacchi, *J. Appl. Phys.* **100**, 083906 (2006)
- ⁷¹ *Magnetization reversal in MnAs films: Magnetic force microscopy, SQUID magnetometry and micromagnetic simulations*, R. Engel-Herbert, T. Hesjedal, J. Mohanty, D.M. Schaadt, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* **73**, 104441 (2006)
- ⁷² *Magnetic coupling and exchange stiffness in striped MnAs film*; T. Tolinski, J. Lindner, K. Lenz, K. Baberschke, A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, L. Däweritz, R. Koch, K. H. Ploog, *Europhys. Lett.* **68**, 726 (2004)