



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15392-TDI/1409

**MULTICAMADAS MAGNÉTICAS DE TELURETO DE
EURÓPIO E SEMICONDUTORES IV-VI CRESCIDAS
POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Beatriz Leonila Díaz-Moreno

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr.
Eduardo Abramof, aprovada em 7 de outubro de 2008

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/09.04.21.42>>

INPE
São José dos Campos
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15392-TDI/1409

**MULTICAMADAS MAGNÉTICAS DE TELURETO DE
EURÓPIO E SEMICONDUTORES IV-VI CRESCIDAS
POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Beatriz Leonila Díaz-Moreno

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr.
Eduardo Abramof, aprovada em 7 de outubro de 2008

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/09.04.21.42>>

INPE
São José dos Campos
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D543m Díaz-Moreno, Beatriz Leonila.

Multicamadas magnéticas de telureto de európio e semicondutores IV-VI crescidas por epitaxia de feixe molecular / Beatriz Leonila Díaz-Moreno. – São José dos Campos: INPE, 2008.

151p. ; (INPE-15392-TDI/1409)

Tese (Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

1. Epitaxia de feixe molecular. 2. Difração de raios X. 3. Propriedades magnéticas. 4. Semicondutores. I. Título.

CDU 537.622:548.736

Copyright © 2008 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, microfílmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2008 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi



Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Eduardo Abramof



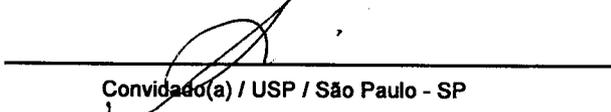
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Enzo Granato



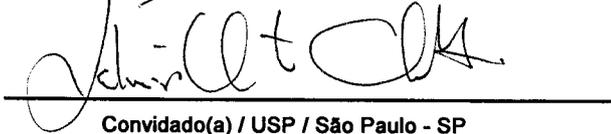
Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Sérgio Luiz Morelhão



Convidado(a) / USP / São Paulo - SP

Dr. Valmir Antonio Chitta



Convidado(a) / USP / São Paulo - SP



Aluno (a): Beatriz Leonila Díaz Moreno

São José dos Campos, 07 de outubro de 2008

“Satisfaction of one's curiosity is one of the greatest sources of happiness in life.”

Linus Pauling

A minha família

AGRADECIMENTOS

A todos os que tiveram a ver positivamente com este trabalho, fico agradecida. Em particular ao meu esposo Emilio Heredia Suárez pelo apoio constante e paciência infinita. Agradeço também ao meu orientador Abramof pela constância, ao Paulo Rappi, ao Eduardo Granado, sem os quais esta tese não teria sido possível. À Maria do Carmo e ao Antonio Yukio pelo apoio. Agradeço ao Huberto Closs, ao Enzo Granato, ao Erasmo Andrada. Agradeço particularmente à Úrsula que me acolheu com tanto entusiasmo, à Claudia Renata, à Lucia Brison pela disposição sempre de ajudar. Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma ou outra forma estiveram envolvidos para que o trabalho resultasse numa tese e fosse ao mesmo tempo divertido. A todos, muito obrigada.

RESUMO

Neste trabalho, foram crescidos e investigados, dos pontos de vista estrutural e magnético, filmes finos de EuTe e superredes (SL) de EuTe/PbTe e de EuTe/SnTe. A primeira etapa do trabalho consistiu na otimização dos parâmetros de crescimento por epitaxia de feixe molecular das amostras, em particular das SLs de EuTe/SnTe. Para isto, foram investigados os modos de crescimento do EuTe sobre o SnTe e vice versa, e a influência da temperatura do substrato e do fluxo de telúrio nas espessuras críticas envolvidas. Várias séries de amostras foram produzidas visando às medidas magnéticas específicas. Paralelamente, foi feita a caracterização das amostras usando a técnica de difração de raios X de alta resolução. Os parâmetros estruturais das amostras foram obtidos ajustando-se os espectros calculados pela teoria dinâmica de difração, aos medidos no difratômetro de alta resolução. Neste procedimento, utilizaram-se as informações obtidas a partir dos mapas da rede recíproca em torno de reflexões assimétricas. O período das SLs, as espessuras individuais das camadas, o estado de *strain*, e a qualidade das interfaces foram determinados através deste procedimento. As informações estruturais tiveram um papel fundamental na otimização dos parâmetros de crescimento e no entendimento das propriedades magnéticas. A caracterização magnética demonstrou a forte dependência das propriedades magnéticas com a espessura dos filmes de EuTe. Os resultados da magnetometria SQUID indicaram uma anisotropia magnética maior nas SLs de EuTe/SnTe com espessuras menores do SnTe, o que pode ser explicado pelas interfaces mais rugosas apontadas na caracterização estrutural. A difração magnética de raios X ressonante combinada com a análise da polarização do feixe difratado mostrou-se muito apropriada para o estudo de filmes finos e multicamadas magnéticas contendo európio. A ressonância nas bordas L_2 e L_3 do európio, a orientação dos *spins* dentro da rede, e a dependência da intensidade do pico magnético com a temperatura foram investigadas por esta técnica em monofilmes de EuTe. Foi demonstrada a importância de considerar as interações de quarta ordem no EuTe, e calculada a razão entre as integrais de troca de quarta e segunda ordens. O pico magnético também foi observado nas SLs de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe. A qualidade superior das superredes de EuTe/PbTe permitiu a detecção das correlações magnéticas entre as camadas alternadas de EuTe. O tipo de ordenamento nas SLs foi obtido com ajustes cinemáticos à estrutura de satélites magnéticos, mostrando estar de acordo com as previsões da teoria das interações mediadas por elétrons de valência. A dependência da intensidade dos satélites com a temperatura indicou uma queda preferencial da magnetização nas monocamadas mais externas dos filmes de EuTe dentro da SL, ao se aproximar da temperatura de Néel, T_N . Também foram investigadas as dependências de T_N e do expoente crítico β com a espessura do EuTe, o *strain*, e a existência ou não de correlações magnéticas.

MAGNETIC MULTILAYERS OF EUROPIUM TELLURIDE AND IV-VI SEMICONDUCTORS GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

ABSTRACT

In this work, thin EuTe films and EuTe/PbTe(SnTe) superlattices were grown, and their structural and magnetic properties were characterized. The molecular beam epitaxial growth parameters of the samples were optimized, particularly those of the EuTe/SnTe SLs. To this goal, the growth modes of EuTe on SnTe and vice versa were investigated, and the influence of substrate temperature and tellurium flux on the critical thicknesses. Several series of samples were grown aiming the specific magnetic measurements. Meanwhile, the structural characterization of the samples was made using high resolution X-ray diffraction. The SLs period, individual layer thicknesses, strain state, and interface quality, were obtained fitting the measured spectra with those calculated using dynamic diffraction theory, considering also the information from the reciprocal space maps around asymmetric reflections. The structural characterization played a significant role in the optimization of the growth parameters, and for the understanding of the magnetic properties. The magnetic characterization demonstrated a strong dependence of the magnetic properties on the thicknesses of the EuTe films. SQUID magnetometry results indicated a higher anisotropy for the EuTe/SnTe SLs with thinner SnTe spacers, which was explained considering the increasing roughness pointed by the structural characterization. Magnetic X-ray resonant diffraction, combined with polarization analysis of the diffracted beam, was found to be extremely useful in the study of the magnetic order of EuTe films and multilayers. Using this technique, we investigated the resonances at the Eu L_2 and L_3 absorption edges, the spins orientation within the lattice, and the temperature dependence of the magnetic peaks. The importance of considering fourth order interactions in EuTe was demonstrated, and the ratio between the fourth order and second order exchange constants was calculated. Magnetic peaks were also observed for the EuTe/PbTe and EuTe/SnTe SLs. The higher quality of the EuTe/PbTe superlattices allowed the observation of magnetic correlations among the EuTe layers across the PbTe spacers. Kinematic fits to the magnetic satellites structure allowed to determine the interlayer order, which was in agreement with the predictions of the theory of magnetic correlations mediated by valence band electrons. The dependence of the satellites intensities with temperature indicated a preferential demagnetization of the external monolayers of the EuTe layers within the SL, as the temperature increased toward T_N . We also investigated the dependences of T_N and critical exponent β on EuTe thickness, strain state, and existence of magnetic correlations.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1	INTRODUÇÃO.....	31
2	PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS IV-VI E CALCOGENETOS DE EURÓPIO	35
2.1	Propriedades gerais.....	35
2.2	Propriedades magnéticas dos calcogenetos de európio	39
2.3	Correlações magnéticas em superredes de EuTe/PbTe	43
3	EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR.....	45
3.1	Sistema MBE para compostos IV-VI.....	45
3.2	Modos de crescimento	47
3.3	Difração de elétrons refletidos de alta energia	48
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	53
4.1	Difração de raios X de alta resolução.....	53
4.1.1	Teoria cinemática da difração.....	54
4.1.2	Teoria dinâmica da difração	58
4.1.3	Configurações do difratômetro de raios X de alta resolução.....	61
4.1.3.1	Mapa da rede recíproca.....	64
4.1.3.2	Varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo	65
4.1.3.3	Medida com detector aberto ou rocking curve	66
4.1.3.4	Refletividade de raios X em incidência rasante	66
4.2	Difração magnética de raios X ressonante	66
4.2.1	Simulação da difração magnética com teoria cinemática.....	73
4.3	Magnetometria SQUID	74

5	RESULTADOS	77
5.1	Crescimento por epitaxia de feixe molecular e caracterização estrutural	77
5.1.1	Preparação dos substratos de BaF ₂	78
5.1.2	Otimização dos parâmetros de crescimento das camadas intermediárias de SnTe e PbTe	78
5.1.3	Superredes de EuTe/SnTe	82
5.1.3.1	Crescimento do EuTe sobre o SnTe e o PbTe	82
5.1.3.2	Crescimento do SnTe sobre o EuTe	84
5.1.3.3	Crescimento das superredes de EuTe/SnTe	86
5.1.4	Superredes de EuTe/PbTe	92
5.1.5	Filmes de EuTe	96
5.2	Caracterização magnética	97
5.2.1	Caracterização por magnetometria SQUID	98
5.2.1.1	Estudo do filme de EuTe	99
5.2.1.2	Estudo das superredes de EuTe/SnTe	100
5.2.2	Caracterização por difração magnética de raios X ressonante	105
5.2.2.1	Filmes finos de EuTe	106
5.2.2.2	Superredes de EuTe/SnTe	124
5.2.2.3	Superredes de EuTe/PbTe	127
6	CONCLUSÕES	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139
	PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DA TESE	147
	TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS NO PERÍODO DA TESE	149

LISTA DE FIGURAS

2.1 – (a) Estrutura cristalina dos compostos IV-VI e dos calcogenetos de európio. Nesta estrutura, cada átomo tem seis vizinhos mais próximos com simetria octaédrica. (b) Energia do <i>gap</i> de alguns semicondutores IV-VI e calcogenetos de európio em função do parâmetro de rede.	36
2.2 – Representação esquemática da estrutura eletrônica (energia versus densidade de estados) dos calcogenetos de európio Eu-VI.....	38
2.3 – Integrais de interação de troca magnética entre primeiros vizinhos (J_1) e segundos vizinhos (J_2) para os compostos Eu-VI em função do parâmetro de rede. As linhas cheias são ajustes polinomiais.....	40
2.4 – Ordenamento magnético nos antiferromagnetos de tipo II como o EuTe.....	41
2.5 - Configurações de <i>spin</i> possíveis numa superrede constituída de camadas de um material antiferromagnético intercaladas com camadas de um material não-magnético: (a) Os <i>spins</i> estão orientados aleatoriamente e nenhuma correlação existe entre as camadas adjacentes. (b) e (c) mostram os dois casos possíveis de correlações, quando o ordenamento em cada camada é oposto (b) ou igual (c) ao da camada adjacente.	44
3.1 - Esquema do sistema de epitaxia de feixe molecular instalado no LAS/INPE. Vista superior mostrando as três câmaras do sistema (painel esquerdo) e esquema detalhado da câmara principal (painel direito).....	46
3.2 – Esquema dos modos de crescimento possíveis: (a) crescimento em ilhas, ou Volmer-Weber; (b) crescimento camada a camada, ou Frank-van der Merwe; (c) crescimento que inicia camada a camada para depois continuar em ilhas, ou Stranski-Krastanov.....	48
3.3 – Esferas de Ewald com raios $1/\lambda_{\text{raiosX}}$ e $1/\lambda_{\text{elétron}}$	49
3.4 – Interseção da esfera de Ewald com a rede recíproca de uma rede bidimensional.	50
4.1 – Construção de Ewald: os pontos da rede recíproca que coincidem com a superfície da esfera de Ewald satisfazem a condição de difração expressa pela Equação 4.10.	57

4.2 – Esquema de um sistema de n camadas, com espessuras d_n , cujas amplitudes refletidas são calculadas recursivamente no formalismo da teoria dinâmica da difração, começando no substrato X_o até a superfície X_n	60
4.3 – Configurações possíveis do difratômetro de raios X de alta resolução: configuração de <i>rocking curve</i> (a), configuração de triplo eixo (b), e configuração para medidas de refletividade e difração com incidência rasante em filmes finos (c).	62
4.4 – Duas das varreduras possíveis no difratômetro de raios X de alta resolução: a varredura ω e a varredura $\omega/2\theta$, exemplificadas para dois pontos da rede recíproca.	63
4.5 – Duas formas de fazer os mapas da rede recíproca: a) através de varreduras $\omega/2\theta$ com diferentes deslocamentos em ω , b) através de varreduras ω com diferentes θ	64
4.6 – Esquema da transição ressonante na borda L_3 das terras raras.	69
4.7 – Esquema ilustrativo da seleção da radiação espalhada pela interação com os momentos magnéticos, $\sigma \rightarrow \pi'$ (a) ou com as cargas, $\sigma \rightarrow \sigma'$ (b).	70
4.8 – Esquema da linha XRD2 no LNLS, usada nas medidas de difração magnética ressonante.	71
4.9 – Difratômetro Huber de 6 círculos instalado na linha XRD2 do LNLS (painel esquerdo). Criostato ARS Displex montado no difratômetro (painel direito).	72
4.10 – Polarímetro montado no braço 2θ do difratômetro Huber para fazer análise da polarização do feixe difratado na amostra.	73
5.1 – Padrão de RHEED da superfície do BaF_2 no azimuth $[1 -1 0]$ depois do tratamento térmico a 400°C na câmara principal. Os pontos de difração na zona de Laue de ordem zero, assim como as linhas de Kikuchi, denotam uma superfície cristalina bidimensional limpa.	78
5.2 – Padrões de difração de RHEED no azimuth $[1 -1 0]$ logo depois de começado o crescimento do SnTe , (a) durante a formação das ilhas, e (b) depois da coalescência das ilhas, quando o crescimento prossegue camada a camada.	79

5.3 – Largura a meia altura obtida das medidas de <i>rocking curve</i> ao redor do pico (222) das camadas intermediárias de SnTe e PbTe crescidas a diferentes temperaturas do substrato.....	81
5.4 - Largura a meia altura do pico (222) das camadas intermediárias de SnTe, em função da relação entre os fluxos das fontes de Te e SnTe.....	82
5.5 – Padrões de RHEED do EuTe, recém-começado o crescimento sobre o SnTe, nos azimuths [1 -1 0] (a) e [-1 -1 2] (b).....	83
5.6 – Padrão de RHEED da superfície do EuTe crescido sobre SnTe, depois de superada a espessura crítica que marca o começo da formação das ilhas.....	83
5.7 – Espessura crítica para a formação das ilhas no crescimento do EuTe sobre o SnTe em função da temperatura do substrato e da razão entre os fluxos de Te e de Eu.....	84
5.8 – Padrões de RHEED do SnTe crescido sobre superfícies bidimensionais de EuTe: (a) no início do crescimento em ilhas, e (b) depois da coalescência das ilhas, quando o crescimento continua camada a camada.	85
5.9 – Número de monocamadas de SnTe, depositadas sobre o EuTe, necessárias para recuperar o crescimento bidimensional camada a camada em função da temperatura do substrato.	85
5.10 – Varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo ao redor do pico (222) de uma superrede EuTe/SnTe (S7019). O espectro teórico foi calculado considerando-se uma SL com $12 \times (2.8/26.9)$ ML completamente tencionada à camada intermediária de SnTe. O lado direito da figura mostra a região central da varredura experimental, onde são observadas oscilações de maior frequência. ..	88
5.11 – Mapa da rede recíproca ao redor da reflexão (224) da SL S7019, com $12 \times (3/27)$ ML.....	89
5.13 – Comparação das varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão (222) de superredes (a) com diferentes espessuras das camadas de SnTe, e (b) com diferente número de repetições.....	90
5.14 – Medidas de refletividade em incidência rasante de duas superredes com diferentes espessuras das camadas de SnTe. A medição da amostra S7038 foi multiplicada por 10 para melhor visualização.	91

5.15 - Varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo ao redor do pico (222) de uma superrede EuTe/PbTe (P7087). O espectro teórico foi calculado considerando-se uma SL $12 \times (5.4/38.5)$ ML completamente tencionada à camada intermediária de PbTe. O lado direito da figura mostra a região central da varredura experimental, onde são observadas oscilações menores.....	93
5.16 – Varredura $\omega/2\theta$ ao longo da reflexão (222) da SL P8020, $50 \times (7/14)$ ML, juntamente com o espectro simulado com teoria dinâmica da difração.....	95
5.17 – Mapa da rede recíproca ao redor da reflexão (224) da superrede P8020, $50 \times (7/14)$ ML.....	96
5.18 – Momento diamagnético do BaF ₂ em função do campo magnético externo aplicado.	98
5.19 – Momento magnético em função da temperatura de um filme de 1 μ m de EuTe (B6127). A linha pontilhada é a derivada da curva experimental, de cujo máximo se obtém a temperatura de Néel.	99
5.20 – Momento magnético em função da temperatura para várias superredes de EuTe/SnTe com distintas espessuras de EuTe: (a) 1 ML, (b) 2 ML, (c) 3 ML, (d) 5 ML, (e) 10 ML, e (f) filme de EuTe de 1 μ m de espessura, sobre BaF ₂ ...	100
5.21 - Momento magnético em função da temperatura da amostra S7052 ($24 \times (3/28)$ ML) para diferentes campos externos aplicados.....	101
5.22 – Diagrama de fases de um filme de 3 ML de EuTe, calculado com a teoria do campo médio. O inserto mostra o diagrama de fases o EuTe volumétrico.....	102
5.23 – (a) Laço de histerese da superrede S7023, medido a 2 K. (b) Magnetização remanente em função da temperatura para três superredes de EuTe/SnTe com diferentes espessuras das camadas de SnTe.....	103
5.24 – Momento magnético em função do campo magnético externo, de três superredes com espessuras diferentes de SnTe, e espessura constante do EuTe igual a 3 ML. As linhas sólidas são ajustes com a função de Brillouin, usando-se como parâmetro de ajuste a temperatura efetiva T_{ef}	104
5.25 – Ressonâncias das intensidades difratadas pela reflexão magnética ($1\frac{1}{2}$ $1\frac{1}{2}$ $1\frac{1}{2}$) do EuTe a 1.6 K, quando a energia é variada em torno das bordas	

<p>L_2 e L_3 do európio (círculos). A fluorescência medida fora da condição de Bragg também é mostrada (linha sólida). A posição das bordas, marcadas com linhas pontilhadas, foi determinada como o máximo da primeira derivada da fluorescência.</p>	106
<p>5.26 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão estrutural (222), usando-se as reflexões (001) (triângulos) e (003) (círculos) do analisador de grafite, com 2θ igual a 28.0° e 93.4°, respectivamente.</p>	108
<p>5.27 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), usando-se as reflexões (001) (triângulos) e (003) (círculos) do analisador de grafite, com 2θ igual a 28.0° e 93.4°, respectivamente.....</p>	108
<p>5.28 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) medidas em diferentes temperaturas, com energia incidente do Eu L_3.</p>	109
<p>5.29 – Magnetização normalizada, obtida da raiz quadrada da intensidade integrada do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), em função da temperatura. As linhas sólida e pontilhada são os resultados do ajuste, considerando-se e ignorando-se as interações de quarta ordem, respectivamente.....</p>	110
<p>5.30 - Magnetização normalizada, obtida da raiz quadrada da intensidade integrada do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), em função da temperatura, na região mais próxima à temperatura de transição. A linha sólida é o resultado do ajuste com uma função de potência $(T-T_N)^\beta$.</p>	112
<p>5.31 – Largura a meia altura do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) em função da temperatura. 113</p>	
<p>5.32 – Parâmetro de rede obtido de diferentes reflexões estruturais hkl em função do $\text{sen}^2\phi$, onde ϕ é o ângulo entre as normais do plano hkl e da superfície da amostra.</p>	115
<p>5.33 – Parâmetro de rede em função da temperatura, obtido das varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão estrutural (222).</p>	117
<p>5.34 – Parâmetros de rede nominais em função da temperatura, obtidos das varreduras $\omega/2\theta$ ao redor das reflexões estrutural (222) e magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) (círculos e cruces, respectivamente). A linha sólida é um ajuste na região</p>	

acima de 20 K com uma lei T^3 , que seria o comportamento esperado na ausência de transições de fase.....	118
5.35 – Intensidade integrada do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) em função do azimute. A linha sólida é a dependência esperada para o caso em que só um dos domínios S está populado, enquanto a linha pontilhada é a previsão para o caso em que os três domínios S estão igualmente populados.....	121
5.36 – Varredura $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão estrutural (222) de um filme de 40 ML de EuTe embebido em PbTe (amostra P7096). A linha sólida é o resultado do ajuste com teoria dinâmica da difração considerando-se o EuTe completamente pseudomórfico ao PbTe.....	122
5.37 - Varredura $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) de um filme de 40 ML de EuTe embebido em PbTe (amostra P7096). A linha sólida é o resultado do ajuste com a teoria cinemática da difração.....	122
5.38 – Intensidade normalizada medida na posição do máximo da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) em função da temperatura. A linha sólida é um ajuste a uma lei de potência, de onde foram obtidos a temperatura de Néel, T_N , e o expoente crítico, β	123
5.39 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) da amostra S7061 (130×(10/20)ML) em duas temperaturas diferentes, acima e abaixo de T_N (borda Eu L_2).....	124
5.40 – Varredura $\omega/2\theta$ de uma superrede 25×(3/36)ML (S7055) ao redor da reflexão estrutural (222), mostrando os picos do substrato de BaF ₂ , da camada intermediária de SnTe, e da superrede (a). A figura (b) mostra o sinal magnético na posição ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$).	125
5.41 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor das reflexões estrutural (222) e magnética ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$) em duas superredes (S7038 e S7023) com diferentes espessuras das camadas de SnTe.....	126
5.42 – Varreduras $\omega/2\theta$ em torno das reflexões estrutural (222) e magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), medidas a 1.5 K, da superrede P8021, 10×(11/23)ML.....	127

- 5.43 - Varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão estrutural (222) da amostra P8020, $50 \times (7/14)$ ML (a). O painel direito (b) mostra a varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). A linha sólida (b) é o resultado do ajuste com teoria cinemática da difração, enquanto a linha pontilhada é o fator de estrutura calculado para uma camada de EuTe de 7 ML. 128
- 5.44 - Varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão estrutural (222) da amostra P7097, $100 \times (5/15)$ ML (a). O painel direito (b) mostra a varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). A linha sólida (b) é o resultado do ajuste com teoria cinemática da difração. 129
- 5.45 – Varredura $\omega/2\theta$ em torno dos satélites magnéticos da amostra P8020, medidos em diferentes temperaturas (a). No painel direito (b) é mostrada a dependência com a temperatura da razão entre as intensidades do satélite central (S_0) e os satélites laterais (S_{-1} e S_1). 130
- 5.46 – Influência do perfil da magnetização no fator de estrutura de um filme de 7 ML de EuTe. A altura das colunas representa o valor da magnetização em cada uma das 7 ML. (a) O fator de estrutura muda só em uma constante multiplicativa quando a magnetização diminui homogêaneamente. (b) O fator de estrutura fica mais largo quando a magnetização cai preferencialmente nas camadas mais externas. 132
- 5.47 – Intensidade no ponto máximo do pico magnético em função da temperatura para diferentes amostras. As linhas sólidas são ajustes com lei de potência, de onde foram obtidos os valores da temperatura da transição T_N e o expoente crítico β (Tabela 5-7). 133

LISTA DE TABELAS

2-1 – Propriedades gerais de alguns compostos IV-VI e do BaF ₂ a 300 K.....	36
2-2 – Propriedades magnéticas e eletrônicas dos calcogenetos de európio.....	39
4-1 – Transições que podem ser utilizadas para difração magnética de raios X ressonante.....	68
5-1 – Dados das amostras crescidas para otimização dos parâmetros MBE das camadas intermediárias de SnTe sobre BaF ₂ . O tempo de crescimento foi de 3 h em todos os casos. T _{sub, SnTe, Te1} : temperaturas do substrato e das fontes, BEP _{SnTe, Te1} : fluxos das fontes, th: espessura, FWHM: largura a meia altura do pico (222) no <i>rocking curve</i>	80
5-2 – Dados das amostras crescidas para otimização dos parâmetros MBE das camadas intermediárias de PbTe sobre BaF ₂ (111). O tempo de crescimento foi de 3 h em todos os casos. T _{sub,PbTe} : temperatura do substrato e da fonte de PbTe, BEP _{PbTe} : fluxo da fonte de PbTe, th: espessura, FWHM: largura a meia altura da medida de <i>rocking curve</i> do pico (222).....	81
5-3 – Dados das superredes de EuTe/SnTe, crescidas sobre camadas intermediárias de SnTe sobre BaF ₂ , para a otimização dos parâmetros MBE e estudos posteriores estruturais e magnéticos. T _{sub, SnTe, Eu, Te1, Te2} : temperaturas do substrato e das fontes, BEP _{SnTe, Eu, Te1, Te2} : fluxos das fontes, t _{EuTe, SnTe} : tempos de abertura dos obturadores para o crescimento das camadas, N : número de repetições das SLs, m e n : espessuras das camadas individuais de EuTe e SnTe, respectivamente.	87
5-4 – Parâmetros do crescimento MBE e características estruturais de algumas SLs de EuTe/PbTe crescidas. T _{sub, PbTe, Eu, Te1, Te2} : temperaturas do substrato e das fontes de PbTe, Eu, Te1 e Te2, respectivamente; BEP _{PbTe, Eu, Te1, Te2} : fluxos das fontes de PbTe, Eu, Te1, e Te2, respectivamente; t _{EuTe, PbTe} : tempos de crescimento das camadas de EuTe e PbTe, respectivamente; N: número de repetições da SL; m e n: espessuras das camadas de EuTe e PbTe, respectivamente.....	94
5-5 – Parâmetros do crescimento MBE e características estruturais dos filmes de EuTe embebidos em BaF ₂ estudados neste trabalho. T _{sub,Eu,Te1,Te2,BaF2} :	

temperaturas do substrato e das fontes de Eu, Te1, Te2, e BaF ₂ . BEP _{Eu,Te1,Te2,BaF2} : fluxos das fontes de Eu, Te1, Te2, e BaF ₂ . t _{EuTe,BaF2} : tempos de crescimento das camadas de EuTe e BaF ₂ . th: espessuras das camadas de EuTe. FWHM: largura a meia altura da medida de <i>rocking curve</i> no pico (222) do EuTe.	97
5-6 – Parâmetros de rede obtidos a partir de diferentes reflexões <i>hkl</i> com ângulos ϕ em relação à normal. Na última coluna é mostrado o comprimento de penetração efetiva z do feixe na amostra.....	114
5-7 – Temperatura de Néel T_N e expoente crítico β para diferentes filmes de EuTe e superredes de EuTe/PbTe.....	134

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Antiferromagnético
arcsec	Arcos de segundo
BEP	<i>Beam Equivalent Pressure</i>
cps	Contagens por segundo
cte	constante
Ex.	Exemplo
FCC	Cúbica de face centrada
FM	Ferromagnético
HRXRD	<i>High Resolution X-Ray Diffraction</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ML	<i>Monolayer</i>
min	Minuto
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>
RX	Raios X
SL	Superredes, do inglês <i>superlattice</i>
SQUID	<i>Superconductor Quantum Interference Device</i>
UNICAMP	Universidade de Campinas

LISTA DE SÍMBOLOS

B	Campo magnético
β	Expoente crítico da magnetização
β_{linear}	Coefficiente de expansão térmica
γ_f	Energia superficial do filme
γ_s	Energia superficial do substrato
γ_i	Energia superficial da interface
E_g	Energia do <i>gap</i>
ΔE_g	Mudança da energia do gap na transição magnética, $(dE_g/dT)_{\text{mag}}$
ϵ_s	Constante dielétrica estática
ϵ_∞	Constante dielétrica ótica
F_s	Fator de estrutura para o feixe difratado nos planos (hkl)
$\overline{F_s}$	Fator de estrutura para o feixe difratado nos planos (\overline{hkl})
H_c	Campo magnético de saturação
J_1	Integral de troca entre primeiros vizinhos
J_2	Integral de troca entre segundos vizinhos
j_1	Integral de troca entre primeiros vizinhos das interações de quarta ordem
j_2	Integral de troca entre segundos vizinhos das interações de quarta ordem
k_B	Constante de Boltzmann
M	Momento magnético
Mr	Magnetização remanente
μ_B	Magneton de Bohr
Q	Vetor da rede recíproca
S	Momento de <i>spin</i>
T	Temperatura
T_{ef}	Temperatura efetiva
th	Espessura

T_N	Temperatura de Nèel
T_s	Temperatura do substrato durante o crescimento
t	Tempo
z	Penetração efetiva

1 INTRODUÇÃO

O estudo dos materiais semicondutores tem sido enormemente impulsionado devido ao seu papel fundamental dentro das indústrias de micro- e optoeletrônica. A procura constante pela miniaturização trouxe um interesse crescente nas propriedades destes materiais com dimensões nanométricas. Hoje um número crescente de dispositivos funciona baseado nas novas propriedades que aparecem quando as dimensões são fortemente reduzidas. Um exemplo recente é o caso dos leitores de discos, baseados na magnetorresistência gigante, fenômeno observado em sistemas de multicamadas magnéticas metálicas [1]. Os semicondutores magnéticos também se apresentam como materiais com grande potencial para a optoeletrônica e dispositivos baseados no transporte do *spin* do elétron, spintrônica [2-4].

Dentro dos materiais semicondutores, os compostos IV-VI possuem *gap* estreito, e por isso encontram sua principal aplicação na fabricação de detectores e lasers para a região do infravermelho termal, de 3 a 12 μm [5-7]. Estes compostos cristalizam-se na estrutura do NaCl, com a simetria da rede cúbica de face centrada. Por outro lado, os calcogenetos de európio Eu-VI ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) têm *gap* largo, com a mesma estrutura cristalina e constante de rede próxima à dos sais de chumbo. A semelhança das estruturas dos compostos IV-VI e Eu-VI possibilita a obtenção dos ternários Eu-IV-VI em uma ampla faixa de concentrações, podendo-se assim sintonizar a energia do *gap* para a aplicação desejada.

Devido aos momentos magnéticos fortemente localizados dos íons Eu^{2+} , os compostos Eu-VI são considerados substâncias padrões para o modelo de Heisenberg de interação de troca entre momentos localizados. Desta forma, os Eu-VI tornam-se candidatos para a construção de dispositivos spintrônicos, como o transistor de Datta-Das [8], onde se necessita de uma corrente eletrônica de *spin* polarizado. Já foi demonstrado que estruturas quânticas contendo EuO podem gerar correntes de *spin* polarizado próximas a 100% [9].

O bom funcionamento dos dispositivos depende da qualidade cristalina das partes que o integram. Entre as diferentes técnicas de crescimento, a epitaxia de feixe molecular (MBE) destaca-se pela elevada qualidade cristalina das amostras obtidas. Esta técnica

permite obter camadas epitaxiais de sais de chumbo, compostos Eu-VI, e multicamadas envolvendo estes materiais, com elevada qualidade cristalina e um controle do crescimento em nível de monocamada [10-14]. A qualidade das amostras produzidas por MBE possibilitou a descoberta de linhas estreitas nos espectros de luminescência [15] e de absorção [16; 17] em filmes finos de EuTe e EuSe, renovando o interesse nesses materiais. Os espectros apresentaram um forte dicroísmo circular e alta sensibilidade à intensidade do campo magnético externo. A técnica MBE também possibilitou produzir amostras para o estudo de efeitos de confinamento quântico em heteroestruturas de PbTe/PbEuTe [18-22].

A qualidade cristalina das amostras produzidas por MBE pode ser avaliada mediante a técnica de difração de raios X de alta resolução (HRXRD). Trata-se de uma técnica de caracterização não destrutiva, que permite avaliar os diferentes tipos de defeitos presentes, o estado de *strain* da amostra, a rugosidade das interfaces, entre outros. A caracterização estrutural com HRXRD é fundamental durante o processo de otimização dos parâmetros de crescimento MBE, e também para a compreensão das propriedades físicas das amostras, que dependem naturalmente das características estruturais.

Com o crescente interesse no estudo das propriedades derivadas do *spin*, grande atenção tem sido dada ao tema das multicamadas que alternam materiais magnéticos e não-magnéticos [23; 24]. Alguns desses sistemas exibem um acoplamento entre as camadas magnéticas alternadas através dos espaçadores não-magnéticos. Esse acoplamento é a base do efeito da magnetorresistência gigante, e acontece nos sistemas mais variados: metal ferromagnético (FM)/ metal não-magnético [25], semicondutor FM/ semicondutor não-magnético [26; 27], semicondutor antiferromagnético (AFM)/ semicondutor não-magnético [28; 29]. Nos casos em que a camada magnética é um material AFM como o EuTe, as interações são mais fracas. Entretanto, nas superredes de EuTe/PbTe correlações magnéticas entre as camadas de EuTe foram reveladas através da técnica de difração de nêutrons, mesmo para espessuras de até 60 Å do PbTe [29]. Outros sistemas, como as superredes de EuTe/SnTe, não foram estudados até o momento. Nelas, a elevada concentração de portadores no SnTe poderia induzir uma interação

RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) modificando as propriedades magnéticas em relação ao sistema EuTe/PbTe.

Várias teorias foram elaboradas para explicar, pelo menos qualitativamente, as correlações magnéticas nos diferentes sistemas [30-32]. Entre elas, a mais apropriada para descrever os sistemas de multicamadas semicondutoras com material magnético AFM é o modelo de Blinowski e Kacman, onde a interação entre as camadas magnéticas é mediada pelos elétrons de valência [30]. Algumas previsões deste modelo têm sido parcialmente comprovadas nas superredes de EuTe/PbTe investigadas por difração de nêutrons. Outras previsões não foram testadas experimentalmente, e algumas parecem contrariar os resultados experimentais. As contradições são geralmente atribuídas à não idealidade das SLs reais, com centenas de repetições necessárias para os experimentos de difração de nêutrons.

A difração magnética de raios X ressonante é uma técnica relativamente nova, que representa uma alternativa à difração de nêutrons. A interação dos raios X com a matéria é muito mais forte do que a dos nêutrons, o que viabiliza o estudo de filmes finos e multicamadas com pouco material magnético e poucas repetições. A principal desvantagem da difração magnética de raios X é a baixa intensidade difratada como resultado da interação com os momentos magnéticos, $\sim 10^8$ vezes mais fraca do que a intensidade difratada pela interação com as cargas. Entretanto, a disponibilidade crescente das fontes de luz síncrotron, e a ressonância geralmente observada em algumas bordas de absorção têm favorecido o uso cada vez mais freqüente desta técnica [33]. A caracterização por difração magnética ressonante de raios X de filmes finos de EuTe e multicamadas de EuTe/PbTe(SnTe) poderia trazer novas informações sobre o ordenamento magnético nessas estruturas. Esses estudos do ordenamento magnético podem ser complementados usando-se a técnica de magnetometria SQUID. O magnetômetro SQUID é atualmente o mais sensível disponível no mercado, e portanto o mais apropriado para o estudo de filmes finos AFM.

Este trabalho tem por objetivo geral investigar a influência da redução das dimensões nas propriedades magnéticas de filmes finos e multicamadas de EuTe alternadas com SnTe e PbTe. Para cumprir este objetivo, as etapas seguintes foram propostas:

- a) Crescimento por MBE das camadas finas de EuTe, e das superredes de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe, otimizando os parâmetros de crescimento para cada uma das estruturas. Um enfoque especial foi dado às SLs de EuTe/SnTe, por não terem sido crescidas anteriormente.
- b) Caracterização estrutural das amostras mediante difração de raios X de alta resolução, tanto para ajudar no processo de otimização dos parâmetros de crescimento como para o entendimento das propriedades magnéticas.
- c) Caracterização das propriedades magnéticas dos filmes finos de EuTe, das superredes de EuTe/PbTe e de EuTe/SnTe, usando-se as técnicas de difração magnética de raios X ressonante e magnetometria SQUID.

2 PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS IV-VI E CALCOGENETOS DE EURÓPIO

Neste capítulo são descritas algumas propriedades dos compostos semicondutores IV-VI e dos calcogenetos de európio Eu-VI ($VI \rightarrow O, S, Se, Te$). Na seção inicial 2.1, dedicada às propriedades gerais, são mencionadas a estrutura cristalina e as características das bandas de energia, entre outras. Seguidamente são descritas as características magnéticas dos calcogenetos de európio. Na seção final, são mencionadas descobertas recentes sobre as propriedades magnéticas de superredes baseadas em semicondutores IV-VI e telureto de európio.

2.1 Propriedades gerais

Os compostos IV-VI, como PbTe, SnTe, PbSe, e PbS, são semicondutores de *gap* estreito. Entretanto, os calcogenetos de európio Eu-VI, são semicondutores de *gap* largo. Todos eles cristalizam-se na estrutura cúbica do NaCl, também denominada sal de rocha. Esta estrutura é uma rede cúbica de face centrada (FCC) com uma base constituída de um átomo na posição (000) e outro na posição ($\frac{1}{2}00$), como mostrado na Figura 2.1(a). A ligação química nestes compostos é considerada predominantemente iônica, com forte contribuição das forças eletrostáticas entre os cátions metálicos e os ânions de calcogênio. As ligas ternárias, como $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Pb_{1-x}Eu_xTe$, também têm estrutura FCC, com ligações químicas de natureza iônico-covalente. A proximidade dos parâmetros de rede dos compostos IV-VI aos dos calcogenetos de európio facilita a obtenção dos ternários numa ampla faixa de concentrações. Nas ligas ternárias é possível variar o *gap* em faixas relativamente grandes. A Figura 2.1(b) mostra a energia do *gap* versus o parâmetro de rede para os compostos Pb-VI, Eu-VI ($VI \rightarrow S, Se, Te$), e o SnTe. A seta indica a constante de rede do BaF₂. A linha sólida (pontilhada) representa uma dependência linear (não linear) da constante de rede e da energia do *gap* com a composição das ligas contendo telúrio.

A Tabela 2-1 mostra a energia do *gap* e a constante de rede (aresta do cubo da célula unitária) juntamente com outras propriedades físicas importantes para os principais compostos binários IV-VI e os calcogenetos de európio. O BaF₂ também é incluído na tabela, pois é o material usado como substrato para as amostras deste trabalho.

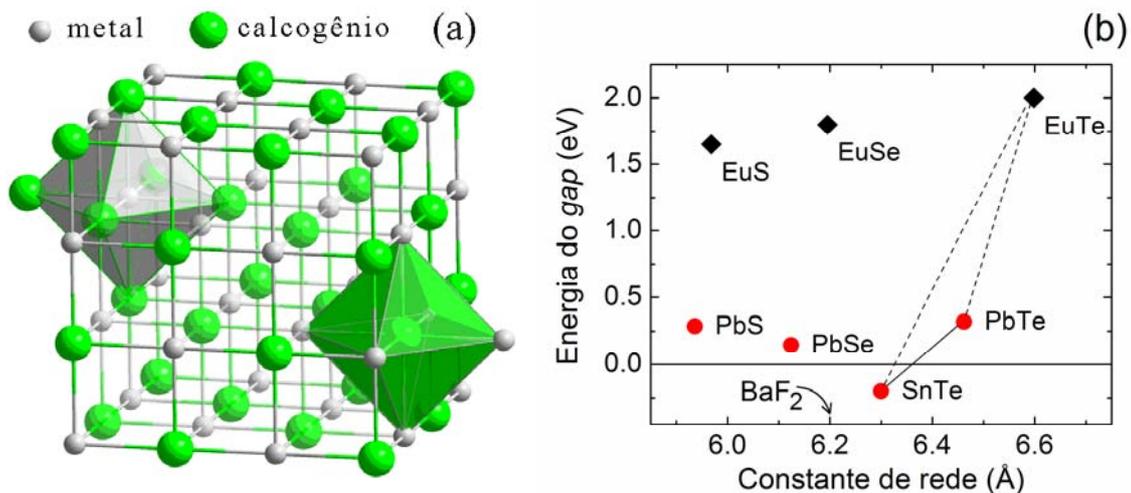


Figura 2.1 – (a) Estrutura cristalina dos compostos IV-VI e dos calcogenetos de európio. Nesta estrutura, cada átomo tem seis vizinhos mais próximos com simetria octaédrica. (b) Energia do *gap* de alguns semicondutores IV-VI e calcogenetos de európio em função do parâmetro de rede.

Tabela 2-1 – Propriedades gerais de alguns compostos IV-VI e do BaF₂ a 300 K.

Compostos	E _g (eV)	Constante de rede (Å)	β _{linear} (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Densidade (g/cm ³)
PbTe	0,319	6,462	19,8	8,16
PbSe	0,278	6,124	19,4	8,15
PbS	0,410	5,936	20,3	7,61
SnTe	0,26	6,327	21,0	6,45
EuTe	2,00	6,598	13,6	6,45
EuSe	1,80	6,195	13,1	6,44
EuS	1,65	5,968	12,6	5,75
EuO	1,12	5,141	13,2	8,21
BaF ₂	> 8	6,198	18,2	4,83

Fonte: Adaptada de [34, 35]

Devido à simetria de inversão da estrutura cúbica do sal de rocha, em adição aos elementos de simetria da estrutura do ZnS, a estrutura de bandas dos sais de chumbo

(PbTe, PbSe e PbS) apresenta propriedades peculiares e diferentes dos outros materiais semicondutores [36]. Os extremos das bandas (*gap* direto) ocorrem no ponto L da zona de Brillouin com as superfícies de energia constante dadas por elipsóides alongados com o eixo principal nas direções $\langle 111 \rangle$. Assim, uma estrutura de muitos vales é formada, sendo um vale longitudinal (paralelo à direção [111]) e três outros vales equivalentes chamados de oblíquos. A estrutura de bandas com muitos vales e a anisotropia das superfícies de Fermi peculiares aos compostos IV-VI causam efeitos bem distintos e interessantes nos níveis confinados em estruturas quânticas baseadas nestes materiais [18; 37]. As bandas de valência e de condução destes compostos são muito simétricas, sendo praticamente a imagem especular uma da outra, o que determina massas efetivas semelhantes entre elétrons e buracos. A relação de dispersão de energia-momento nestas bandas é não-parabólica. Este fato, aliado às pequenas energias do *gap*, resulta em massas efetivas pequenas tanto para elétrons como para buracos [37].

No SnTe, a banda de condução (de valência) tem o mínimo (máximo) no ponto L da célula de Brillouin na direção longitudinal Γ -L. Na direção transversal, dois mínimos (máximos) acontecem dos lados do ponto L, determinando o *gap* direto [38]. Esta diferença entre as bandas do SnTe e os sais de chumbo é devida à inversão dos estados das bandas de condução e valência, que por sua vez resulta da diferença do parâmetro de rede dos sais e dos potenciais cristalinos do Sn e o Pb [39]. A inversão dos estados das bandas no SnTe determina que a dependência do *gap* com a temperatura e com a pressão seja inversa àquela dos sais de chumbo, e explica o comportamento do *gap* em ligas $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, que pode chegar a zero para uma certa concentração x [40].

O diagrama do equilíbrio de fases do SnTe estende-se para o lado do telúrio, até 1% fora da composição estequiométrica [41]. Isto explica a elevada concentração de buracos normalmente presente no SnTe, devida à deficiência de Sn, e a observação do deslocamento de Burstein-Moss no SnTe [42]. Manipulando os parâmetros do crescimento por MBE é possível variar a concentração de portadores do SnTe entre 10^{19} e 10^{21} buracos/cm³.

Nos semicondutores de *gap* largo Eu-VI (VI → O, S, Se, Te), a energia do *gap* cresce de 1.12 eV para o EuO até 2.0 eV para o EuTe, como mostrado na Tabela 2-1. Uma representação esquemática da estrutura de bandas para estes compostos, derivada de estudos óticos, é mostrada na Figura 2.2, onde a densidade de estados é mostrada em função da energia. A banda de condução é composta das bandas 5d e 6s. A banda 5d forma o mínimo da banda de condução no ponto X da zona de Brillouin, enquanto o mínimo da banda 6s é mais alto em energia e está localizado no ponto Γ . Entre a banda de condução 5d e a banda cheia $5p^6$, encontra-se o nível $4f^7$ semipreenchido. A energia entre os estados $4f^7$ e o fundo da banda 5d determina o *gap* de energia nos compostos Eu-VI. Como os elétrons $4f^7$ são fortemente localizados e não participam da ligação química, eles são pouco afetados pelo campo cristalino e formam uma estreita banda praticamente sem dispersão. Os detalhes desta complexa estrutura de banda ainda não são totalmente conhecidos.

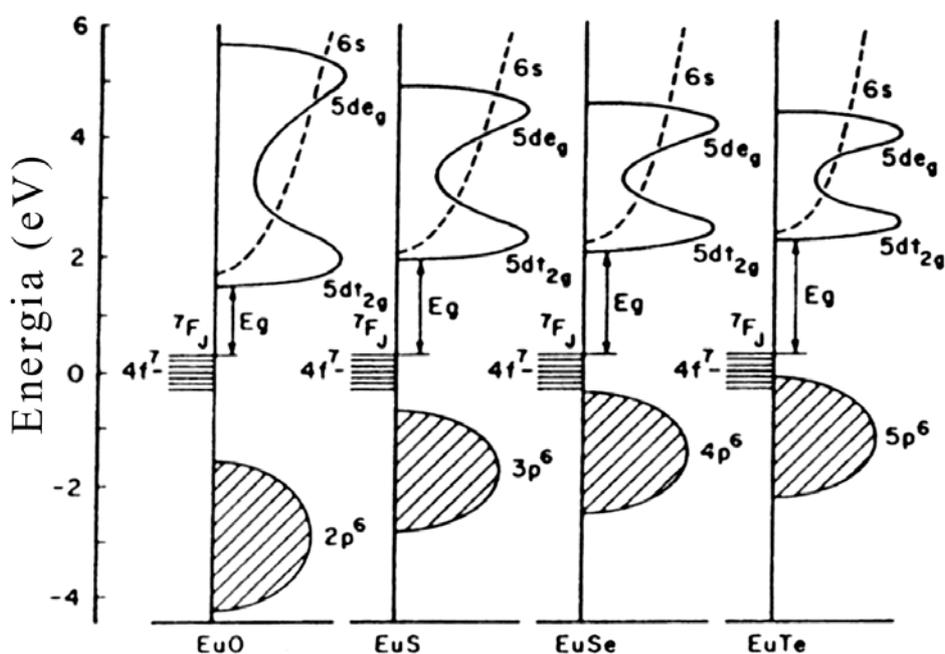


Figura 2.2 – Representação esquemática da estrutura eletrônica (energia versus densidade de estados) dos calcogenetos de európio Eu-VI.

Fonte: Adaptado de [35, p. 537].

2.2 Propriedades magnéticas dos calcogenetos de európio

Nos compostos fortemente iônicos Eu-VI, os íons de Eu^{2+} têm a configuração eletrônica $5s^2p^6$ com 7 elétrons adicionais 4f, isto é, com a camada 4f semipreenchida. Isto resulta em momentos magnéticos de *spin* puro $S=7/2$, blindados do exterior pelos elétrons das camadas 5s e 5p preenchidas. Pela forte localização dos momentos magnéticos, os compostos Eu-VI são considerados substâncias padrões para o modelo de Heisenberg de interação de troca entre momentos localizados. Nestes compostos, as integrais de troca magnética efetivas entre primeiros vizinhos, J_1 , e entre segundos vizinhos, J_2 , são extremamente dependentes das distâncias interatômicas. A Tabela 2-2 mostra parâmetros magnéticos e eletrônicos para os calcogenetos de Eu, e a Figura 2.3 mostra as integrais de troca J_1 e J_2 para a série Eu-VI em função do parâmetro de rede da célula unitária. Para os compostos EuO e EuS, a interação de troca resultante é positiva, e conseqüentemente é observada uma ordenação ferromagnética a baixas temperaturas. No caso do EuSe, a interação positiva J_1 é praticamente cancelada pela negativa J_2 , de forma que diferentes fases magnéticas (ferrimagnética, antiferromagnética I e II) são observadas a baixas temperaturas.

Tabela 2-2 – Propriedades magnéticas e eletrônicas dos calcogenetos de európio.

Composto	T_N ou T_C (K)	J_1/k_B (K)	J_2/k_B (K)	ϵ_s	ϵ_∞	ΔE_g (eV)
EuTe	9,58 (AFM II)	+0,043	-0,150	6,9	5,74	-0,03
EuSe	4,6 (AFM I)	+0,073	-0,110	9,5	5,35	0,07
EuS	16,6 (FM)	+0,228	-0,102	11,1	4,7	0,18
EuO	69,3 (FM)	+0,606	+0,119	26,5	4,7	0,27

Fonte: Adaptada de [34, 35]

Para o composto EuTe, a interação de troca é dominada por J_2 , e ele se torna um antiferromagneto do tipo II abaixo da temperatura de Nèel, de 9.6 K. A estrutura magnética do EuTe consiste de planos de Eu (111) ordenados ferromagneticamente

seguidos de planos de Eu (111) adjacentes com momentos magnéticos orientados no sentido oposto, como é mostrado na Figura 2.4. Portanto, a célula unitária magnética tem uma constante de rede duas vezes maior que a da célula unitária cristalina. Nesta estrutura, compartilhada por outros compostos como o MnO, CoO e o NiO, os *spins* estão orientados dentro dos planos (111) [43]. No EuTe volumétrico existem domínios magnéticos nas quatro direções equivalentes $\langle 111 \rangle$, que são conhecidos como domínios T. Acredita-se que a formação dos domínios T esteja associada a uma distorção trigonal da rede cúbica, como acontece com o NiO. A distorção favorece energeticamente uma das quatro famílias de planos (111) equivalentes [44]. Isto explica por que nos filmes epitaxiais de EuTe com *strain* biaxial existe só um domínio T [29]. Dentro de cada domínio T, os *spins* podem alinhar-se ao longo de qualquer uma das três direções de fácil magnetização $\langle 11-2 \rangle$, formando domínios conhecidos como S [44].

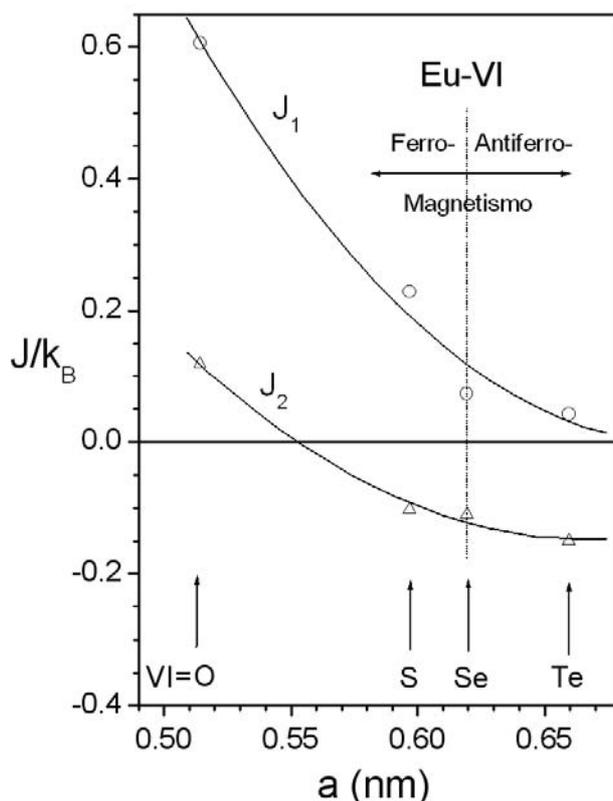


Figura 2.3 – Integrais de interação de troca magnética entre primeiros vizinhos (J_1) e segundos vizinhos (J_2) para os compostos Eu-VI em função do parâmetro de rede. As linhas cheias são ajustes polinomiais.

Fonte: Adaptado de [45].

Cada átomo magnético no EuTe tem 12 primeiros vizinhos, dos quais 6 estão no mesmo plano (111) e os outros 6 estão nos dois planos (111) adjacentes. Cada átomo de európio tem também 6 segundos vizinhos, situados metade em cada plano (111) adjacente.

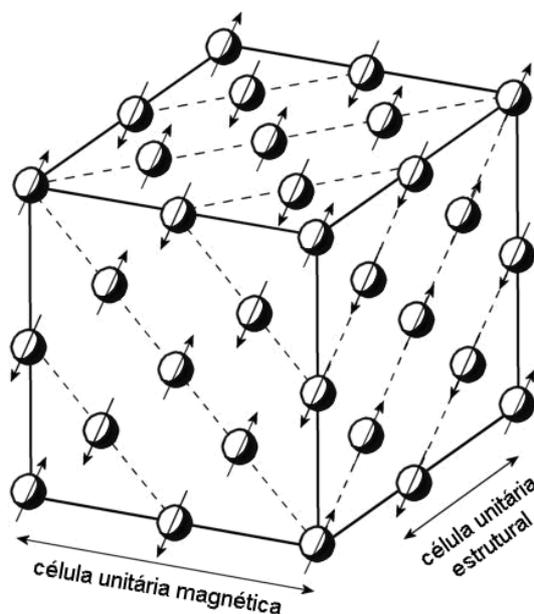


Figura 2.4 – Ordenamento magnético nos antiferromagnetos de tipo II como o EuTe.

Devido à frustração da metade dos primeiros vizinhos, as interações magnéticas de quarta ordem são muito importantes no EuTe, e foi sugerido que elas podem gerar uma ordem ferromagnética na direção transversal ao ordenamento antiferromagnético nos planos (111). Esta ordem transversal é consistente com anomalias observadas na susceptibilidade magnética do EuTe [46; 47].

As interações num sistema de *spins* localizados como o EuTe são usualmente descritas com o hamiltoniano de Heisenberg [48]

$$H_{troca} = -2 \sum_{i < j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

onde $S_{i,j}$ são os momentos magnéticos e $J_{i,j}$ são as integrais de troca. Idealmente, a soma deveria se estender a todos os pares de *spins* da rede. Na prática, muitas vezes é

suficiente considerar só os primeiros e segundos vizinhos, com integrais de troca J_1 e J_2 , respectivamente. A dependência de J_1 e J_2 com a distância entre os átomos resulta no fenômeno de magneto-estrição, que consiste na mudança do parâmetro de rede em função da magnetização.

A interação de segunda ordem no *spin* mostrada na Equação 2.1, também conhecida como interação bilinear ou de Heisenberg, nem sempre é suficiente para descrever os sistemas magnéticos. Assim, termos de ordem superior $-2j(\bar{S}_i \cdot \bar{S}_j)^2$ podem ser necessários para descrever o comportamento magnético nos compostos de terras raras, entre outros [49].

Para calcular a dependência da magnetização com a temperatura num sistema magnético, pode-se seguir a abordagem descrita em [50], considerando primeiro a energia livre do sistema magnético

$$F = U - TS^* \quad (2.2)$$

onde S^* é a entropia do sistema de *spins* e U é a energia interna. A energia interna devida às interações de troca pode ser escrita como

$$U_{troca} = -\frac{1}{2}N[z_2J_2(\sigma S)^2 + z_2j_2(\sigma S)^4 + z_1j_1(\sigma S)^4] \quad (2.3)$$

onde z_1 e z_2 são o número de primeiros e segundos vizinhos, respectivamente; j_1 e j_2 são as constantes de interação de troca de quarta ordem envolvendo primeiros e segundos vizinhos, respectivamente; N é o número total de átomos magnéticos; e σ é a magnetização relativa ($0 \leq \sigma \leq 1$). Observe que não há termos incluindo J_1 porque metade dos primeiros vizinhos estão frustrados no EuTe.

Para achar a magnetização em função da temperatura do sistema de *spins*, partimos da consideração de que no equilíbrio

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_T = 0 \quad (2.4)$$

De 2.4 e 2.2 obtém-se

$$T = \frac{(\partial U / \partial \sigma)_T}{(\partial S^* / \partial \sigma)_T} \quad (2.5)$$

Substituindo 2.3 em 2.5, e considerando-se que $T_N = 2S(S+1)J_2/k_B$, onde k_B é a constante de Boltzmann, tem-se [51]

$$\frac{T}{T_N} = F(\sigma)[1 + 2S^2\sigma^2(2j_1 + j_2)/J_2] \quad (2.6)$$

onde

$$F(\sigma) = -\frac{3Nk_B S \sigma}{(S+1) \left(\frac{\partial S^*}{\partial \sigma} \right)_T}$$

A entropia S^* do sistema de *spins* pode ser obtida calculando-se os termos da série de potências $S^*(\sigma)$, como descrito na referência [52].

A Equação 2.6 permite calcular a dependência da magnetização com a temperatura num sistema de *spins*. O ajuste da Equação 2.6 à curva experimental permitirá saber a relação entre integrais de troca de quarta e segunda ordens, $(2j_1+j_2)/J_2$. Se j_1 e j_2 são consideradas nulas, i.e. desprezando as interações de quarta ordem, a Equação 2.6 se reduz à dependência da magnetização com a temperatura

$$\sigma(T) = B_J \left(cte \cdot \frac{\sigma(T)}{T} \right) \quad 2.7$$

onde B_J é a função de Brillouin.

2.3 Correlações magnéticas em superredes de EuTe/PbTe

Como foi mencionado na introdução, as correlações magnéticas nas superredes que alternam um material magnético com outro não magnético têm sido observadas nos sistemas mais variados. Recentemente, estas correlações foram detectadas em superredes de EuTe/PbTe [29]. Na Figura 2.5 são mostradas as possíveis configurações magnéticas nas superredes quando o material magnético é AFM, como é o caso do EuTe. Estas configurações podem ser detectadas através da difração de nêutrons [28] ou da difração magnética de raios X, tanto ressonante quanto não ressonante [33].

Existem muitos modelos teóricos para explicar as correlações entre as camadas magnéticas nos diferentes sistemas. Quando o material magnético é FM, ou o material espaçador é metálico, são válidos modelos baseados na interação dipolar de longo alcance [32] e/ou na influência dos elétrons de condução na transmissão da interação (modelo de Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida, RKKY [53]). No caso das superredes semicondutoras onde o material magnético é AFM, a teoria mais apropriada é a de Blinowski e Kackman [30]. Nessa teoria, a interação entre as camadas é mediada através dos elétrons de valência. Esse modelo foi parcialmente comprovado no caso das superredes de EuTe/PbTe. No entanto, nas superredes EuTe/SnTe pesquisadas neste trabalho, a elevada concentração de portadores no SnTe poderia induzir uma interação RKKY.

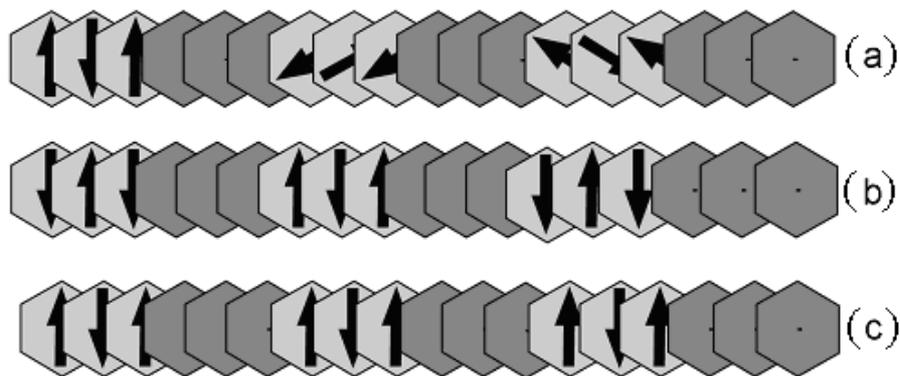


Figura 2.5 - Configurações de *spin* possíveis numa superrede constituída de camadas de um material antiferromagnético intercaladas com camadas de um material não-magnético: (a) Os *spins* estão orientados aleatoriamente e nenhuma correlação existe entre as camadas adjacentes. (b) e (c) mostram os dois casos possíveis de correlações, quando o ordenamento em cada camada é oposto (b) ou igual (c) ao da camada adjacente.

Nas superredes magnéticas observa-se também a mudança da temperatura de Néel (ou de Curie) comparada com a temperatura de transição do material magnético volumétrico [29; 54]. A presença das interfaces e do *strain* são fatores que influenciam nesse comportamento. O *strain* em particular acarreta mudanças nas distâncias entre os átomos e, portanto, nos valores das integrais de troca e da temperatura da transição.

3 EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR

Este capítulo descreve a técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), com ênfase particular no sistema MBE dedicado aos compostos IV-VI instalado no LAS/INPE. São descritos os diferentes modos de crescimento epitaxial, e as condições energéticas em que eles ocorrem. Na última seção do capítulo é descrita a técnica de difração de elétrons refletidos de alta energia (RHEED – *Reflection High Energy Electron Diffraction*), instalada no sistema MBE, e que permite o monitoramento *in situ* obtendo-se informações importantes sobre o modo do crescimento, entre outras.

3.1 Sistema MBE para compostos IV-VI

A epitaxia de feixe molecular é uma técnica de crescimento epitaxial em ultra-alto vácuo que permite a obtenção de amostras de altíssima qualidade, com controle de espessura no nível de monocamadas. As amostras deste trabalho foram crescidas no sistema MBE Riber 32P dedicado a compostos IV-VI, instalado no LAS/INPE, mostrado na Figura 3.1. Este sistema compõe-se de três câmaras: uma de carregamento, para a entrada e saída de substratos e amostras no sistema; uma câmara de preparação, para tratamentos térmicos como a degasagem inicial do substrato; e uma câmara principal, onde é feito o crescimento.

Na Figura 3.1 é mostrado também um esquema da câmara principal ou câmara de crescimento. No centro desta câmara é colocado o substrato, com as células de efusão apontadas para ele. Atualmente estão disponíveis células carregadas com PbTe, SnTe, Eu, Bi₂Te₃, BaF₂, CaF₂, e duas células de Te. Quando as células são aquecidas, o material no interior sublima e deposita no substrato, podendo-se crescer sequencialmente camadas de diferentes materiais controlando os obturadores individuais de cada célula. O sistema dispõe também de medidores iônicos de pressão do tipo Bayard-Alpert que, quando colocados na posição do substrato, permitem monitorar o fluxo incidente, medindo-se o valor do BEP – *Beam equivalent pressure*. Um circuito de nitrogênio líquido ao redor da câmara e das células de efusão permite o isolamento térmico destas últimas, e atua como armadilha para vapores residuais. O vácuo no sistema do MBE é mantido com uma bomba turbo-molecular na câmara de

carregamento, uma bomba iônica na câmara de preparação, e uma bomba iônica e outra de sublimação de titânio na câmara de crescimento, atingindo uma pressão mínima de 10^{-10} Torr.

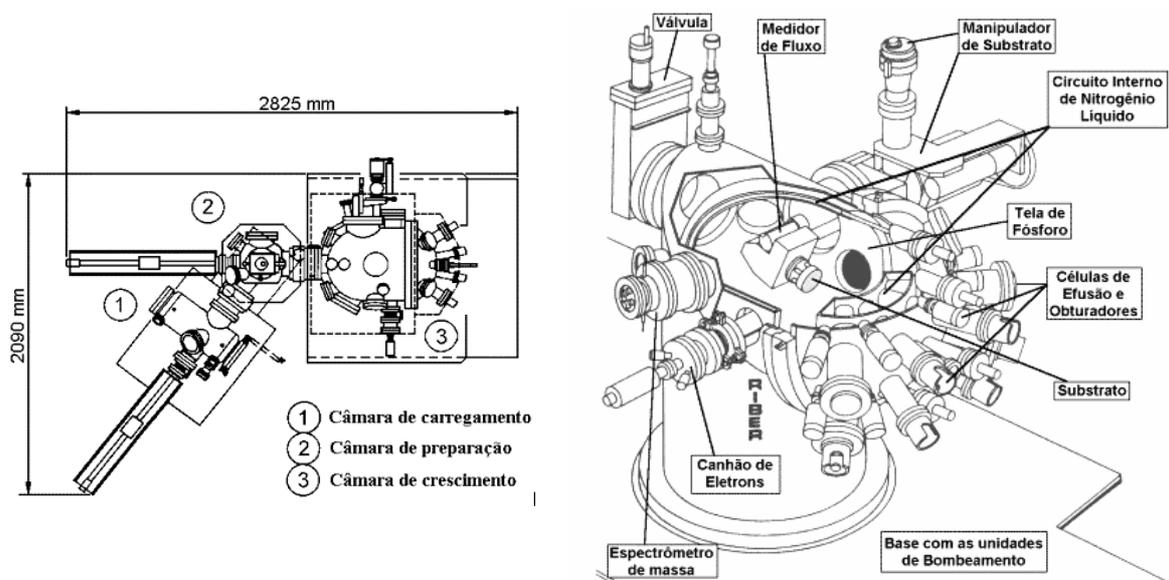


Figura 3.1 - Esquema do sistema de epitaxia de feixe molecular instalado no LAS/INPE. Vista superior mostrando as três câmaras do sistema (painel esquerdo) e esquema detalhado da câmara principal (painel direito).

O canhão de elétrons e a tela de fósforo permitem o monitoramento do crescimento, mediante a técnica RHEED. Com esta técnica, que será descrita mais detalhadamente na seção 3.3, é possível determinar o tipo de crescimento, o parâmetro de rede, a reconstrução da superfície, a velocidade do crescimento através das oscilações de intensidade no caso do crescimento camada a camada, e a espessura crítica para a formação das ilhas no crescimento Stransky-Krastanov (seção 3.2).

As amostras estudadas neste trabalho são crescidas sobre substratos de BaF_2 . A escolha deste material é baseada em vários fatores. O BaF_2 tem estrutura cúbica com constante de rede próxima à do EuTe e a dos semicondutores IV-VI (Tabela 2-1). Além disso, o coeficiente de expansão térmica é similar ao dos sais de chumbo. Isto é importante porque a diferença entre estes coeficientes gera um *strain* térmico adicional quando a

amostra é resfriada da temperatura de crescimento para a temperatura ambiente ou inferiores durante a caracterização. Antes do crescimento dos filmes de EuTe e das superredes, é crescida uma camada intermediária de SnTe ou PbTe de aproximadamente 3 μm de espessura, de forma a acomodar o descasamento das redes, e possibilitar a obtenção de estruturas de maior qualidade.

Na técnica de MBE é muito importante a determinação dos parâmetros do crescimento ótimos para cada tipo de amostra. Durante o crescimento, parâmetros como os fluxos incidentes e a temperatura do substrato são determinantes na qualidade da amostra final, já que eles determinam o caminho médio dos átomos adsorvidos, a taxa de re-evaporação, a estequiometria, e a velocidade do crescimento. Estes parâmetros foram otimizados para obter amostras de elevada qualidade, como descrito na seção 5.1.

3.2 Modos de crescimento

Existem três modos fundamentais possíveis de crescimento epitaxial, conhecidos como Volmer-Weber, Frank-van der Merwe e Stranski-Krastanov (Figura 3.2). As altas temperaturas utilizadas no crescimento epitaxial levam a uma mobilidade elevada das espécies absorvidas na superfície, atingindo-se um estado de quase equilíbrio. Assim, a ocorrência de um ou outro modo de crescimento dependerá das energias superficiais do filme γ_f , do substrato γ_s , e da interface γ_i entre os dois [55; 56].

Quando a energia superficial do substrato é menor que a soma das energias da interface e da superfície do filme, $\gamma_s < \gamma_i + \gamma_f$, o material depositado formará ilhas sobre o substrato, num modo de crescimento conhecido como Volmer-Weber (Figura 3.2(a)). Se a desigualdade tiver o sinal contrário, $\gamma_s > \gamma_i + \gamma_f$, a tendência do material depositado será de “molhar” o substrato, no modo de crescimento conhecido como Frank-van der Merwe (Figura 3.2(b)). Um fator adicional a ser considerado é a energia de *strain* gerada pelo crescimento de materiais com descasamento de parâmetro de rede. A relaxação da energia de *strain* no crescimento camada a camada leva eventualmente à formação de ilhas. O modo de crescimento que começa camada a camada para depois formar ilhas é conhecido como Stranski-Krastanov (Figura 3.2(c)).

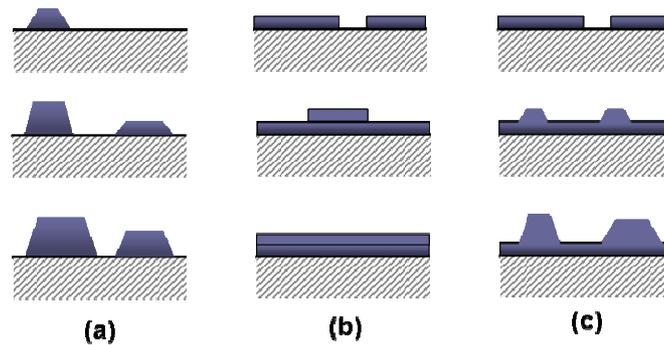


Figura 3.2 – Esquema dos modos de crescimento possíveis: (a) crescimento em ilhas, ou Volmer-Weber; (b) crescimento camada a camada, ou Frank-van der Merwe; (c) crescimento que inicia camada a camada para depois continuar em ilhas, ou Stranski-Krastanov.

Fonte: Adaptado de [56, p. 13]

No crescimento de heteroestruturas, quando a presença de pontos quânticos não interessa, é desejável o modo de crescimento Frank-van der Merwe, para minimizar os defeitos cristalinos que acompanham a formação de ilhas. Porém, no crescimento de estruturas sanduíches A/B/A de dois materiais A e B, não é energeticamente possível o crescimento Frank-van der Merwe na heteroestrutura toda [55]. Em efeito, o cumprimento da desigualdade $\gamma_{s,B} > \gamma_{i,A-B} + \gamma_{f,A}$ que possibilita o crescimento Frank-van der Merwe de A sobre B, implica imediatamente que B tem um crescimento em ilhas, ou Volmer-Weber, sobre A ($\gamma_{s,A} < \gamma_{i,A-B} + \gamma_{f,B}$). O uso de surfactantes durante o crescimento para modificar as energias superficiais tem sido um método eficaz de evitar a formação de ilhas no crescimento de estruturas sanduíches, como o Si/Ge/Si. A diminuição da temperatura do substrato e o aumento da velocidade de crescimento também podem retardar a formação das ilhas, pois produzem uma redução da mobilidade das espécies absorvidas no substrato [57]. Estas são estratégias comumente utilizadas quando se deseja obter heteroestruturas com a maior qualidade possível.

3.3 Difração de elétrons refletidos de alta energia

A técnica de difração de elétrons refletidos de alta energia (RHEED) encontra-se disponível no sistema MBE do LAS/INPE para a análise *in-situ* das amostras durante o

crescimento. Um canhão de elétrons na câmara de crescimento produz um feixe de elétrons que incide na superfície da amostra com um ângulo rasante entre 1° e 3° aproximadamente. Os elétrons são difratados na superfície da amostra, para depois incidir numa tela fluorescente no extremo oposto da câmara de crescimento. Devido ao baixo ângulo de incidência e à forte interação do elétron com a matéria, o padrão de RHEED pode ser interpretado, em primeira aproximação, como resultado da difração do feixe de elétrons nas camadas mais externas da amostra. As reflexões múltiplas também são desprezadas, devido à baixa intensidade do feixe difratado. Esta interpretação simplificada da difração dos elétrons na superfície da amostra tem muitas características em comum com o modelo cinemático da difração de raios X, descrito na seção 4.1.1. No caso do RHEED, o comprimento de onda é o comprimento de de Broglie dos elétrons [56]

$$\lambda \approx \frac{12,247}{\sqrt{V(1+10^{-6}V)}} \quad (3.1)$$

onde V é a voltagem aceleradora expressada em volts, e o resultado é obtido em angstroms. A voltagem aceleradora máxima do sistema RHEED utilizado aqui é de 12 keV, resultando num comprimento de onda de de Broglie de 0.11 \AA .

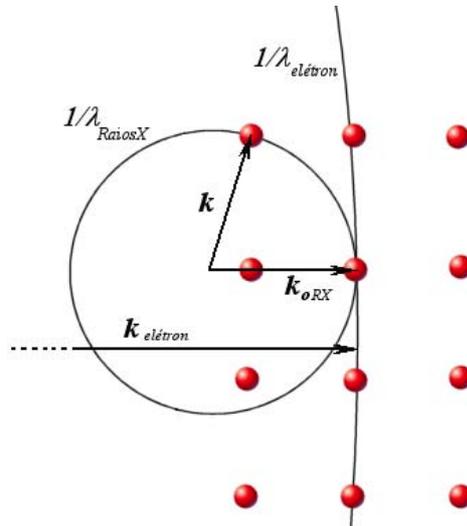


Figura 3.3 – Esferas de Ewald com raios $1/\lambda_{\text{RaiosX}}$ e $1/\lambda_{\text{elétron}}$.

Devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons comparado com o dos raios X, a esfera de Ewald (veja seção 4.1.1) tem um raio, $1/\lambda$, muito maior. Assim, a condição de difração poderá ser satisfeita para vários pontos da rede recíproca ao mesmo tempo, como mostrado na Figura 3.3.

Quando a superfície da amostra é rugosa devido, por exemplo, à formação de ilhas, o feixe rasante de elétrons é difratado através das ilhas, e o padrão de RHEED é a interseção da esfera de Ewald com a rede recíproca de um cristal tridimensional. Entretanto, quando a superfície é plana, como acontece durante o crescimento camada a camada, a difração acontece essencialmente na camada superficial, e o padrão de RHEED é a interseção da esfera de Ewald com a rede recíproca de uma rede bidimensional. A redução da dimensão normal à superfície no espaço direto produz o alongamento dos pontos da rede recíproca, que consiste de um arranjo de linhas na direção normal à superfície. A interseção desta rede recíproca com a esfera de Ewald produz padrões muito característicos, consistentes de pontos alongados situados em arcos conhecidos como zonas de Laue (Figura 3.4). O alongamento dos pontos é resultado tanto de imperfeições da superfície como da dispersão em energia dos elétrons emitidos pelo canhão de RHEED.

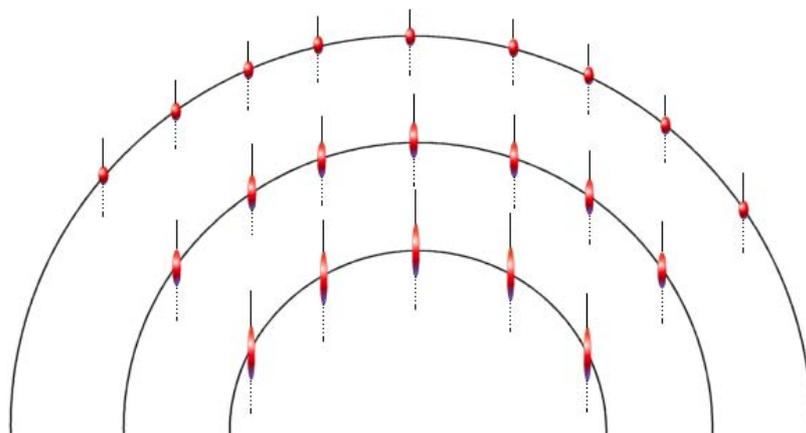


Figura 3.4 – Interseção da esfera de Ewald com a rede recíproca de uma rede bidimensional.

A diferença entre os padrões de RHEED correspondentes a superfícies planas e rugosas permite identificar *in-situ* o modo de crescimento, Volmer-Weber ou Frank-van der

Merwe. No caso do crescimento no modo Stranski-Krastanov, o momento em que começa a formação das ilhas pode ser identificado, e portanto, as espessuras críticas para a formação das ilhas (seção 3.2).

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As principais técnicas de caracterização usadas neste trabalho foram a difração de raios X de alta resolução, a difração magnética de raios X ressonante e a magnetometria SQUID. A seguir, a descrição de cada uma delas, destacando-se alguns aspectos da teoria e das instalações experimentais utilizadas.

4.1 Difração de raios X de alta resolução

A difração de raios X de alta resolução (HRXRD - *High Resolution X-Ray Diffraction*) compreende um conjunto de técnicas usadas na caracterização de cristais quase perfeitos. A HRXRD é hoje uma ferramenta fundamental nos laboratórios de materiais e dispositivos semicondutores, através da qual é possível obter-se informações sobre a composição e a uniformidade de camadas epitaxiais, a espessura delas e a qualidade cristalina relacionada com a densidade de defeitos, a mosaicidade, o estado de *strain* e o grau de relaxamento. É possível também estudar a difusão nas interfaces, assim como a rugosidade das superfícies. A obtenção destas e outras informações dos cristais quase perfeitos através da HRXRD só é possível devido a várias mudanças significativas com relação à técnica de raios X convencional, mudanças tanto no âmbito teórico quanto no experimental.

No âmbito teórico, a caracterização de cristais quase perfeitos exige uma nova teoria mais exata que a teoria da difração cinemática convencional usada no tratamento de materiais policristalinos. A primeira versão dessa nova teoria, conhecida como teoria dinâmica da difração, foi apresentada em 1914 por Darwin. Ela leva em consideração vários fatores ignorados na teoria cinemática, como a atenuação do feixe quando atravessa o material, o valor real do índice de refração do material no comprimento de onda dos raios X, e a dispersão múltipla do feixe incidente. Estes fatores ganham importância na caracterização de cristais quase perfeitos, nos quais o volume capaz de difratar coerentemente é muito maior do que nos materiais policristalinos. Assim, torna-se importante considerar a atenuação do feixe ao atravessar o material. Na condição de Bragg esta atenuação é muito mais forte, e é conhecida como extinção.

No âmbito experimental, a caracterização de cristais quase perfeitos, incluindo a determinação de constantes de rede com grande precisão, exige medir picos de larguras de uns poucos segundos de arco, o que impõe sérias exigências ao difratômetro. Assim, é necessário eliminar os efeitos que produzem o alargamento instrumental dos picos, como a dispersão espectral ou a divergência do feixe. Também é importante poder determinar os ângulos de incidência e difração com boa precisão, para obter os perfis dos picos mais finos. O difratômetro convencional é assim substituído por difratômetros equipados com óticas de maior resolução e goniômetros com passos de até 0.0001° .

A seguir apresentam-se de forma resumida os fundamentos da difração de raios X, primeiro na sua forma mais simples, ou teoria cinemática, e depois na mais elaborada teoria dinâmica. Depois serão detalhadas as medidas possíveis no difratômetro de raios X de alta resolução, e as informações que cada uma delas fornece.

4.1.1 Teoria cinemática da difração

A primeira aproximação da teoria da difração é conhecida como teoria cinemática da difração. Considerando-se que a energia espalhada por um número finito de centros de espalhamento é muito menor do que a energia incidente, a teoria cinemática considera que o feixe incidente tem uma energia constante em qualquer ponto do cristal. Com o mesmo argumento, é desconsiderado o espalhamento dos feixes difratados, por terem uma energia muito menor que o feixe incidente.

Um elétron acelerado por uma radiação incidente é capaz de espalhar uma pequena fração desta radiação, numa quantidade E_e que depende do ângulo de espalhamento e da polarização do feixe incidente, de acordo com a lei de Thomson. Como se vê a seguir, E_e é comumente usada como unidade para expressar as amplitudes espalhadas por um átomo e por uma célula unitária.

Num átomo com vários elétrons, todos eles vão espalhar a radiação incidente. O quociente

$$f = \frac{\textit{amplitude espalhada por um átomo}}{\textit{amplitude espalhada por um elétron}} \quad (4.1)$$

é conhecido como fator de espalhamento atômico. Ele é igual ao número atômico para um ângulo de espalhamento zero e diminui com o aumento do ângulo de espalhamento, devido ao aumento da diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons.

Similarmente, o quociente

$$F = \frac{\text{amplitude espalhada por uma célula unitária}}{\text{amplitude espalhada por um elétron}} \quad (4.2)$$

é conhecido como fator de estrutura. Ele depende da distribuição de cargas na célula unitária. Seja $\Omega(\mathbf{r})$ a densidade de elétrons no cristal, sendo $\Omega d\nu$ o número de elétrons no volume $d\nu$. A amplitude espalhada na direção do vetor de onda \mathbf{k} ($|\mathbf{k}|=1/\lambda$) pelo volume $d\nu$ na posição \mathbf{r} será $E_e e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_o)\cdot\mathbf{r}} \Omega d\nu$, ou $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_o)\cdot\mathbf{r}} \Omega d\nu$ se for expressa em termos da amplitude espalhada por um elétron E_e . O termo exponencial considera as diferenças de fase entre feixes espalhados em posições \mathbf{r} diferentes. Para obter o fator de estrutura, deve-se integrar sobre o volume da célula unitária

$$F = \int \Omega(\mathbf{r}) e^{is\cdot\mathbf{r}} d\nu \quad (4.3)$$

onde $s = 2\pi(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)$. A densidade eletrônica Ω na célula unitária é a soma das densidades eletrônicas ρ dos diferentes átomos que a compõem,

$$\Omega(\mathbf{r}) = \sum_k \rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (4.4)$$

Substituindo 4.4 em 4.3, obtém-se a seguinte expressão para o fator de estrutura

$$F = \sum_k f_k e^{is\cdot\mathbf{r}_k} \quad (4.5)$$

onde f_k é o fator de espalhamento do átomo na posição k . Para obter-se a amplitude espalhada por um cristal com $N_1 \times N_2 \times N_3$ células unitárias, basta estender a soma anterior a cada uma das células unitárias, considerando uma diferença de fase adicional

$$E_{\text{cristal}} = E_e \sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} \sum_k f_k e^{is\cdot(\mathbf{r}_k + \mathbf{A}_L)} = E_e F \sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} e^{is\cdot\mathbf{A}_L} \quad (4.6)$$

onde $A_L=L_1\mathbf{a}_1+L_2\mathbf{a}_2+L_3\mathbf{a}_3$ é um vetor da rede cristalina com vetores base $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$; e L_1, L_2, L_3 são números inteiros.

Expressando mais detalhadamente as somas anteriores obtém-se

$$\sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} e^{is \cdot A_L} = \sum_{L_1=0}^{N_1-1} e^{iL_1 s \cdot \mathbf{a}_1} \sum_{L_2=0}^{N_2-1} e^{iL_2 s \cdot \mathbf{a}_2} \sum_{L_3=0}^{N_3-1} e^{iL_3 s \cdot \mathbf{a}_3} \quad (4.7)$$

Partindo de 4.6 e 4.7, demonstra-se com considerações simples que [58]

$$\frac{E_{cristal}}{E_e} = F \prod_i \frac{e^{iN_i s \cdot \mathbf{a}_i} - 1}{e^{is \cdot \mathbf{a}_i} - 1} \quad (4.8)$$

Multiplicando a Equação 4.8 pelo seu complexo conjugado, obtém-se a razão da intensidade espalhada pelo cristal àquela espalhada por um elétron

$$\frac{I_{cristal}}{I_e} = |F|^2 \prod_i \frac{\sin(\pi N_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) \cdot \mathbf{a}_i)^2}{\sin(\pi (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) \cdot \mathbf{a}_i)^2}$$

A equação anterior permite calcular a intensidade espalhada em função do ângulo de espalhamento e a orientação relativa do cristal. A intensidade será máxima sempre que

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) \cdot \mathbf{a}_1 &= H_1 \\ (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) \cdot \mathbf{a}_2 &= H_2 \\ (\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) \cdot \mathbf{a}_3 &= H_3 \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde H_1, H_2 e H_3 são números inteiros. As Equações 4.9 são conhecidas como equações de Laue, e são inteiramente equivalentes à conhecida lei de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$. As equações de Laue podem ser expressas em forma resumida como

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o) = \mathbf{B}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (4.10)$$

onde h, k, l são números inteiros e $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ são os vetores da rede recíproca

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} ; \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} ; \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

Cada ponto na posição \mathbf{B}_{hkl} da rede recíproca pode ser associado a um plano cristalino da rede direta que intercepta os eixos em a_1/h , a_2/k , a_3/l . O vetor \mathbf{B}_{hkl} é perpendicular ao plano hkl , e a distância entre os planos d_{hkl} é igual ao inverso de $|\mathbf{B}_{hkl}|$ [56]. A Equação 4.10 expressa que haverá um máximo de intensidade toda vez que a diferença $\mathbf{k}-\mathbf{k}_o$ seja igual a um vetor \mathbf{B}_{hkl} da rede recíproca. Desta forma, o padrão de difração medido no experimento é uma representação da rede direta no espaço recíproco, e cada máximo de difração em \mathbf{B}_{hkl} está ligado ao conjunto de planos hkl que o originam.

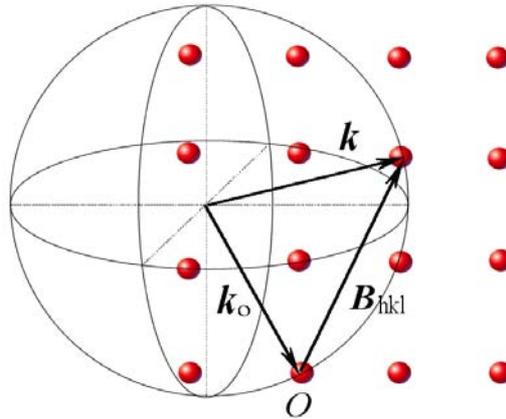


Figura 4.1 – Construção de Ewald: os pontos da rede recíproca que coincidem com a superfície da esfera de Ewald satisfazem a condição de difração expressa pela Equação 4.10.

A condição de difração, expressa pela Equação 4.10, pode ser representada geometricamente com ajuda da esfera de Ewald, de raio $1/\lambda$, que passa pela origem, O , da rede recíproca. Os vetores de onda \mathbf{k} e \mathbf{k}_o ($|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}_o|=1/\lambda$) são desenhados com a origem no centro da esfera de Ewald, como mostrado na Figura 4.1. Desta forma, todos os pontos da rede recíproca situados na superfície da esfera de Ewald satisfazem a condição de difração 4.10. Os diferentes planos cristalinos, ou pontos da rede recíproca, podem ser colocados em condição de difração, girando-se a esfera de Ewald ao redor do centro O (movimentando a amostra), sempre que $2k \geq B_{hkl}$.

4.1.2 Teoria dinâmica da difração

Em 1914, Darwin elaborou a primeira teoria dinâmica da difração dos raios X. Diferentemente da teoria cinemática, a teoria dinâmica considera o valor real do índice de refração do material no comprimento de onda dos raios X, $n=1-\delta-i\beta$ ($\delta\sim 10^{-5}$ e $\beta\sim 10^{-6}$). Além da atenuação por simples absorção, representada pelo termo $i\beta$, esta teoria considera também a atenuação adicional do feixe incidente quando a condição de Bragg é satisfeita. A consideração dos feixes transmitido e refletido em cada plano cristalino e, por sua vez, dos feixes transmitidos e refletidos por eles gerados, leva a um sistema de equações recorrentes que, quando resolvido, permite achar a amplitude refletida pela superfície do cristal. Esta amplitude tem um leve deslocamento em relação ao resultado da lei de Bragg, além de serem os picos muito menos intensos do que prediz a teoria cinemática.

Desde 1914 até o presente, várias modificações da teoria dinâmica de Darwin têm aparecido na literatura. Entre elas, o formalismo de Takagi-Taupin permite calcular a dispersão no caso de cristais distorcidos com um *strain* não uniforme, sendo o formalismo mais usado no cálculo da intensidade dispersada por cristais em geral. A teoria da difração dinâmica de Takagi-Taupin considera uma aproximação de primeira ordem da equação da onda que se propaga no cristal, resultando em duas equações diferenciais acopladas, uma para a radiação incidente, D_i , e outra para a difratada, D_s . No caso de sistemas uniformes lateralmente e não uniformes na profundidade z , tais como as camadas epitaxiais, os semicondutores implantados ou as amostras difundidas termicamente, as equações tornam-se mais simples [59]

$$i \frac{\lambda \gamma_s}{\pi} \frac{\partial D_s}{\partial z} = \psi_i D_s + C \psi_s D_i - \alpha_s D_s \quad (4.11)$$

$$i \frac{\lambda \gamma_i}{\pi} \frac{\partial D_i}{\partial z} = \psi_i D_i + C \psi_s D_s \quad (4.12)$$

onde $\alpha_s(\omega) = -2\lambda(\theta - \theta_B)/d_{hkl}$, θ_B é o ângulo de Bragg ao redor do qual é feito o cálculo, $\psi_{i,s} = -\lambda r_e F_{i,s} / \pi V$, r_e é o raio clássico do elétron, V é o volume da célula unitária, $F_{i,s}$ são os fatores de estrutura (números complexos), λ é o comprimento de onda, C denota a

polarização ($C=1$ para polarização σ e $C=|\cos(2\theta_B)|$ para polarização π), e $\gamma_{i,s}$ são os cossenos diretores da radiação incidente e difratada relativos à normal da superfície.

Combinando as Equações 4.11 e 4.12 no caso de Bragg, obtém-se uma única equação diferencial para o quociente das amplitudes D_s/D_i

$$-i \frac{dX}{dT} = X^2 - 2\eta X + 1 \quad (4.13)$$

onde

$$X = \sqrt{\frac{F_s}{F_i}} \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_i}} \frac{D_s}{D_i}$$

$$\eta = \frac{-b(\theta - \theta_B) \sin 2\theta_B - \frac{1}{2} \Gamma F_o (1-b)}{\sqrt{|b|} C \Gamma \sqrt{F_s F_i}}$$

$$T = \frac{\pi C \Gamma \sqrt{F_s F_i} d}{\lambda \sqrt{|\gamma_i \gamma_s|}}$$

onde $\Gamma = r_e \lambda^2 / \pi V$, $b = \gamma_i / \gamma_s$, F_o é o fator de estrutura para (000), F_s e $\overline{F_s}$ são os fatores de estrutura para os feixes difratados nos planos (hkl) e $(\overline{h}\overline{k}\overline{l})$ respectivamente, e d é a distância interplanar.

A Equação diferencial 4.13 para X é um caso especial da equação diferencial de Riccati. Ela pode ser resolvida analiticamente para η constante e espessura arbitrária

$$X(T) = \eta + \zeta \frac{S_1 + S_2}{S_1 - S_2} \quad (4.14)$$

onde

$$S_1 = (X_o - \eta + \zeta) \exp(-i\zeta T)$$

$$S_2 = (X_o - \eta - \zeta) \exp(+i\zeta T)$$

$$\zeta = \sqrt{\eta^2 - 1}$$

O termo X_o refere-se à camada imediata inferior. Numa estrutura com várias camadas, como exemplificado na Figura 4.2, cada X_n é calculado a partir de X_{n-1} . O cálculo começa no substrato, o qual é considerado de espessura infinita

$$X_{d=\infty} = \eta - \text{sign}(\text{Re}(\eta)) \cdot \zeta$$

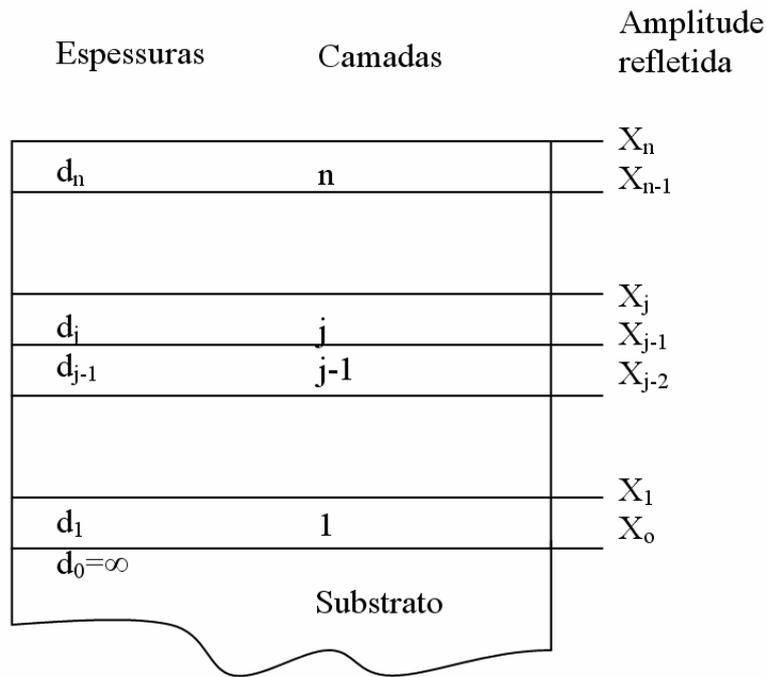


Figura 4.2 – Esquema de um sistema de n camadas, com espessuras d_n , cujas amplitudes refletidas são calculadas recursivamente no formalismo da teoria dinâmica da difração, começando no substrato X_o até a superfície X_n .

Assim, a aplicação recursiva da Equação 4.14 permite o cálculo da amplitude refletida por um sistema de n camadas. Finalmente, a refletividade do sistema é obtida mediante

$$P_H = \frac{1}{|b|} \frac{I_s}{I_i} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_i} \right| \left| \frac{D_s}{D_i} \right|^2 = \left| \frac{F_s}{F_i} \right| |X|^2$$

No cálculo do espectro difratado por um sistema de múltiplas camadas periódicas, o método recursivo, descrito acima, se torna redundante, e o enfoque matricial da teoria da difração [60] oferece uma redução considerável do tempo de cálculo.

Além das teorias puramente cinemáticas ou dinâmicas, também têm sido desenvolvidos enfoques semi-cinemáticos da teoria da difração. Neles, o substrato é tratado com a teoria dinâmica e as camadas depositadas com a teoria cinemática. O método é aplicável quando a refletividade de cada camada individual é inferior a ~10 %. A vantagem do enfoque semi-cinemático é a redução do tempo de cálculo. Porém, ele apresenta erros maiores no caso de camadas muito finas com parâmetro de rede similar ao do substrato.

4.1.3 Configurações do difratômetro de raios X de alta resolução.

O difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD, instalado no LAS/INPE, foi usado extensivamente neste trabalho para a caracterização estrutural das amostras produzidas. Ele constitui-se de um goniômetro de alta resolução equipado com dois discos óticos para movimentos independentes de ω e 2θ , com resolução de 0.0001° . O porta-amostra acoplado ao goniômetro permite a realização dos seguintes movimentos motorizados: translação ao longo da normal à amostra (eixo Z), permitindo ajustar a altura da mesma ao eixo do difratômetro; translação no plano da amostra (X/Y), que permite medidas em diferentes pontos; rotação azimutal ϕ (360°), permitindo incidir o feixe de raios-x em diferentes azimutes; rotação ψ ($\pm 90^\circ$), permitindo ajustar a amostra ao plano de difração ou se fazer a incidência inclinada, dependendo da técnica.

O equipamento possui ainda uma série de módulos óticos pré-alinhados para o feixe incidente e o difratado em aplicações de foco ponto e foco linha. A remoção e colocação dos acessórios óticos, que já entram alinhados, são feitos facilmente, levando a uma grande versatilidade. Estes vários módulos óticos permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada.

O difratômetro de raios X de alta resolução permite fazer medidas em três configurações principais. Na primeira delas, conhecida como configuração de *rocking curve*, o feixe que sai do tubo de raios X atravessa o monocromador de Bartels, incide na amostra, e vai diretamente para o detector, como mostrado na Figura 4.3(a).

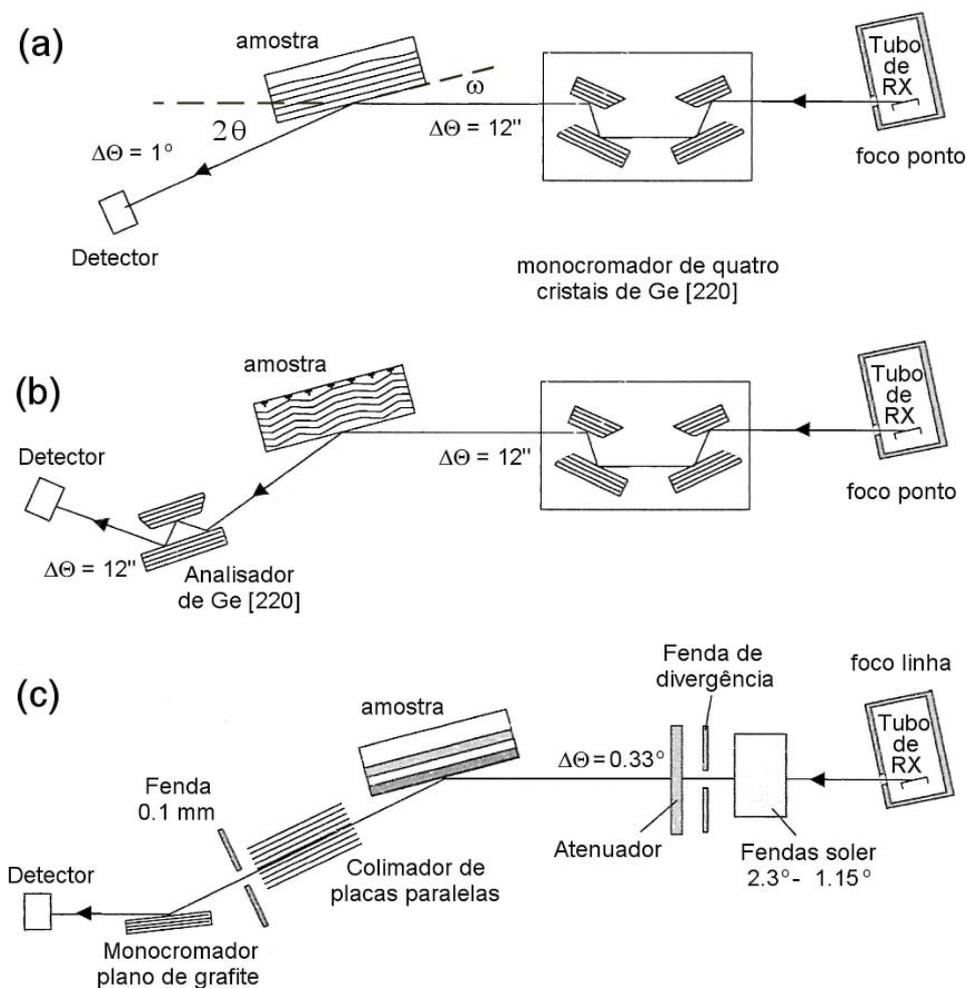


Figura 4.3 – Configurações possíveis do difratômetro de raios X de alta resolução: configuração de *rocking curve* (a), configuração de triplo eixo (b), e configuração para medidas de refletividade e difração com incidência rasante em filmes finos (c).

O monocromador de Bartels tem a função de colimar e monocromatizar o feixe que sai do tubo de raios X. O monocromador aqui usado consiste de 4 cristais de germânio, arranjados para que o feixe reflita nos planos (220). A disposição dos 4 cristais evita a dispersão espectral, presente no difratômetro de duplo cristal. No monocromador de Bartels, o terceiro cristal diminui a dispersão espectral, pois os raios emergentes do segundo cristal com um ângulo rasante maior (menor), incidem sobre o terceiro cristal com um ângulo rasante menor (maior), não satisfazendo mais a condição de Bragg.

Com o monocromador de Bartels na configuração (220), a divergência do feixe na saída é de 12'', e a dispersão espectral $\Delta\lambda/\lambda \approx 2 \times 10^{-4}$.

Na segunda configuração, Figura 4.3(b), coloca-se um analisador entre a amostra e o detector. No caso do X'Pert MRD presente no LAS/INPE, usa-se um analisador de corte de germânio, constituído de dois cristais de germânio posicionados paralelamente, de forma tal que a radiação proveniente da amostra sofre três reflexões nos planos (220), antes de atingir o detector. O analisador de corte reduz a abertura angular do detector, originalmente de 1°, a somente 12'', aumentando consideravelmente a resolução da medida. Essa configuração do difratômetro é conhecida como configuração de triplo eixo, onde os três eixos são: o monocromador de Bartels, a amostra, e o analisador de germânio.

A terceira configuração possível, mostrada na Figura 4.3 (c), é utilizada nas medidas de refletividade a baixo ângulo e de difração em incidência rasante. Nesse caso, a colimação do feixe é feita com fendas nas óticas primária e secundária, onde também é colocado um monocromador de grafite. Utiliza-se também um atenuador na ótica primária, para evitar danos ao detector, resultado das elevadas intensidades na região de reflexão total das medidas de refletividade (seção 4.1.3.4).

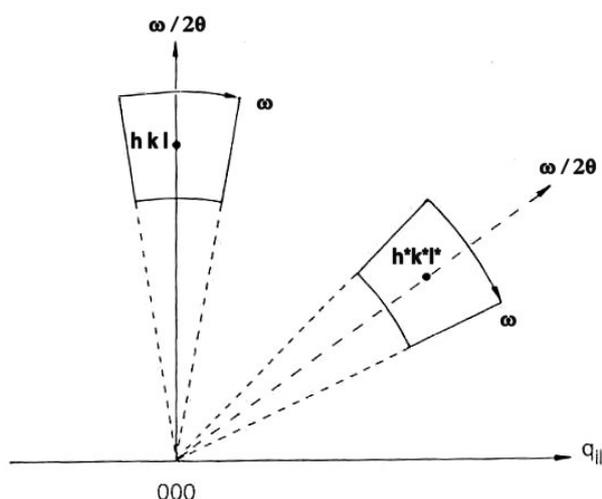


Figura 4.4 – Duas das varreduras possíveis no difratômetro de raios X de alta resolução: a varredura ω e a varredura $\omega/2\theta$, exemplificadas para dois pontos da rede recíproca.

A movimentação independente da amostra e do detector permite fazer diferentes varreduras no espaço recíproco, cada uma delas contendo informações particulares. A Figura 4.4 mostra as duas varreduras principais que podem ser feitas.

Uma varredura ω consiste na movimentação da amostra variando-se o ângulo ω , entre a superfície da amostra e o feixe incidente, definido na Figura 4.3(a). O detector é mantido fixo no ângulo 2θ , entre os feixes incidente e difratado (Figura 4.3(a)). A varredura ω no espaço recíproco corresponde a um movimento circular centrado no ponto 000 da rede recíproca, como exemplificado na Figura 4.4. Na prática, o intervalo varrido é tão pequeno que a varredura pode ser considerada uma linha reta no espaço recíproco.

Uma varredura $\omega/2\theta$ consiste na movimentação simultânea da amostra e do detector, de modo que a variação do ângulo ω da amostra com o feixe incidente seja metade da variação do ângulo 2θ do detector. Este movimento resulta numa varredura radial no espaço recíproco, como exemplificado na Figura 4.4.

4.1.3.1 Mapa da rede recíproca

Um mapa da rede recíproca é uma medida em duas dimensões da intensidade difratada pelo material em questão. É possível obter um mapa da rede recíproca fazendo-se várias varreduras $\omega/2\theta$ com diferentes deslocamentos em ω , ou fazendo-se várias varreduras ω com diferentes θ , Figura 4.5.

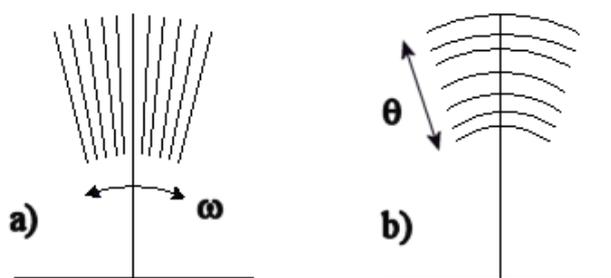


Figura 4.5 – Duas formas de fazer os mapas da rede recíproca: a) através de varreduras $\omega/2\theta$ com diferentes deslocamentos em ω , b) através de varreduras ω com diferentes θ .

O mapa da rede recíproca mede a distribuição de intensidades ao redor de um ponto da rede recíproca. Para isto é importante uma alta resolução, que é obtida usando-se a configuração de triplo eixo mostrada na Figura 4.3 (b). A distribuição de intensidade ao redor de um ou mais pontos da rede recíproca fornece informação sobre as dimensões da amostra, a mosaicidade, o *strain*, sendo possível separar a influência de cada um destes efeitos.

4.1.3.2 Varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo

A medida de triplo eixo consiste numa varredura $\omega/2\theta$ ao redor do pico de interesse. Ela é feita na configuração de triplo eixo mostrada na Figura 4.3(b).

Uma varredura $\omega/2\theta$ contém muito menos informação do que um mapa da rede recíproca. Porém, ela é muito mais rápida e capaz de fornecer dados importantes, como o parâmetro de rede, o perfil de *strain* na direção normal à superfície, e a espessura individual dos filmes depositados.

No caso das superredes, dois ou mais materiais se alternam periodicamente. Assim, à periodicidade das redes cristalinas de cada um deles, superpõe-se à periodicidade da própria superrede. Como resultado, na rede recíproca aparecem satélites na direção da modulação da composição, normal à superfície. Esta estrutura de satélites pode ser observada através de uma varredura $\omega/2\theta$ ao redor de uma reflexão simétrica.

A intensidade dos satélites depende do perfil de *strain* da superrede e da rugosidade das interfaces. Em geral, o satélite de ordem zero é pouco afetado pela rugosidade, e os satélites de ordem superior diminuem em intensidade e são mais largos na presença de interfaces menos definidas [61]. Assim, o número de satélites observáveis é um parâmetro que avalia a qualidade das superredes.

O cálculo mediante a teoria dinâmica da difração do espectro teórico e o ajuste posterior ao espectro experimental, constituem o melhor método para obter informações estruturais das superredes, partindo das varreduras $\omega/2\theta$. Entre as informações que podem ser obtidas estão: a periodicidade da superrede, as espessuras individuais das camadas, os parâmetros de rede, o perfil de *strain*, e qualidade das interfaces.

4.1.3.3 Medida com detector aberto ou rocking curve

Uma medida de *rocking curve* consiste em uma varredura ω sobre o pico de interesse. Ela é feita na configuração de *rocking curve* mostrada na Figura 4.3(a). O detector tem normalmente uma abertura angular de 1° . Logo, uma varredura assim vai integrar a cada passo a intensidade espalhada devido a diferentes defeitos na estrutura: mosaicos, discordâncias, vacâncias, intersticiais, variações no parâmetro de rede, etc. Portanto, a largura do pico do *rocking curve* fornece uma medida da qualidade cristalina da amostra, sem distinguir o tipo de defeito predominante. Tem a vantagem de ser uma medida rápida, pelo que comumente é um passo preliminar para posteriores estudos mais profundos.

4.1.3.4 Refletividade de raios X em incidência rasante

A refletividade de raios X a baixo ângulo é essencialmente diferente dos casos descritos até agora, já que não se trata de um fenômeno de difração, mas sim de simples reflexão nas diferentes interfaces da amostra. A configuração utilizada para esta medida é mostrada na Figura 4.3(c). A medida geralmente começa num ângulo abaixo do ângulo crítico, onde ocorre a reflexão total. É feita uma varredura $\omega/2\theta$, até um valor máximo de ω entre 2 e 3 graus, ao longo da qual a intensidade vai diminuindo com pequenas oscilações que resultam da interferência construtiva ou destrutiva do feixe nas camadas da amostra. O espectro difratado pode ser calculado com ajuda das equações de Fresnel, ou com abordagens mais elaboradas como, por exemplo, a de Václav Holý [62], permitindo obter não só as espessuras das camadas individuais, mais também informações sobre a rugosidade das interfaces e possíveis gradientes de composição.

4.2 Difração magnética de raios X ressonante

A difração magnética de raios X ressonante é uma técnica relativamente nova, que despontou na década de 80, quando apareceram trabalhos como o de Gibbs sobre a terra rara hólmio [63]. A interação da radiação eletromagnética com o momento magnético já era conhecida há muito tempo [64; 65]. Porém, a baixa intensidade desta interação fez com que a realização experimental tivesse que esperar o advento das fontes de luz

síncrotron, brancas e muito intensas. A difração por nêutrons era então a técnica por excelência para o estudo de ordenamentos magnéticos.

A radiação eletromagnética tem campos elétricos e magnéticos que interagem com a carga e o momento magnético do elétron, produzindo a radiação espalhada. O espalhamento pela carga é o mecanismo dominante, e constitui a base da difração de raios X. A interação com o momento magnético é muito mais fraca, como demonstra a comparação da força, f_e , do campo elétrico sobre a carga do elétron, com a força, f_z , do campo magnético sobre o *spin*, derivada da interação de Zeeman [33]

$$\frac{f_z}{f_e} = \frac{1}{2} \frac{q\hbar c}{mc^2} = \frac{\tau}{2} \quad (4.15)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, $q = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda, λ é o comprimento de onda, e m é a massa do elétron. Para um comprimento de onda de 1.54 \AA , comum em experimentos de difração, $\tau = 0.016$. Isto é, a força sobre o *spin* é 1.6% da força sobre a carga. A intensidade espalhada magneticamente será τ^2 vezes menor que a espalhada pela carga, $\sim 10^4$ vezes menor. Além disto, só os elétrons não parelhos (com momento de *spin* resultante) contribuem ao espalhamento magnético, enquanto todos os elétrons contribuem ao espalhamento pela carga. Experimentalmente, a intensidade espalhada magneticamente é entre 10^6 e 10^8 vezes mais fraca que a espalhada pela carga.

Entretanto, se o comprimento de onda é sintonizado com a energia de uma transição eletrônica de um elemento magnético da amostra, a intensidade do sinal de origem magnética pode aumentar várias ordens [33; 66; 67]. No caso das terras raras como o európio, e dos metais de transição, geralmente são utilizadas as transições das bordas $L_{2,3}$. No caso dos actínídeos são usadas as bordas $M_{4,5}$. Essas bordas têm energias apropriadas para experimentos de difração em cristais, como mostrado na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Transições que podem ser utilizadas para difração magnética de raios X ressonante.

Elemento	Transição	Estado final	Borda	E (keV)	Borda	E (keV)
Fe	p-d	3d	L ₂	0,72	L ₃	0,71
Rh	p-d	4d	L ₂	3,14	L ₃	3,00
Pt	p-d	5d	L ₂	13,27	L ₃	11,56
Eu	p-f	4f	L ₂	7,61	L ₃	6,97
Gd	d-f	4f	M ₄	1,22	M ₅	1,19
Ho	p-d	4f	L ₂	8,92	L ₃	8,07
U	d-f	5f	M ₄	3,73	M ₅	3,55

Fonte: Parcialmente reproduzido de [33].

Na difração ressonante, o fóton incidente excita um elétron das camadas mais internas para um estado não ocupado nas camadas externas, e depois relaxa na mesma configuração inicial. A amplitude do sinal ressonante dependerá da sobreposição dos estados básico e excitado, permitida pelo princípio de exclusão de Pauli [68], enquanto o caráter magnético dependerá da polarização magnética do estado intermediário [33; 67]. Por isso, a ressonância observada nas bordas M é geralmente maior do que nas bordas L. Entretanto, os comprimentos de onda típicos das transições das bordas M nas terras raras não são apropriados para o estudo estrutural, além de sofrerem uma forte atenuação pelo ar, e por isso o experimento de difração deve ser realizado em vácuo. No caso das terras raras, incluído o európio, as ressonâncias nas bordas mais usadas L_{2,3} envolvem transições dipolares 2p→5d (E1), e transições quadrupolares menos prováveis 2p→4f (E2) que geralmente ficam fora dos modelos mais simples (veja Figura 4.6).

As fontes de luz síncrotron são fundamentais para a realização dos experimentos de difração magnética de raios X ressonante, não só pela alta intensidade, mas pelo fato de oferecer luz branca, necessária para poder escolher o comprimento de onda adequado para a borda de cada material. Se a amostra estudada tiver dois ou mais elementos

magnéticos, com a técnica de difração ressonante será possível determinar os ordenamentos separadamente, ao sintonizar a energia para cada elemento [69].

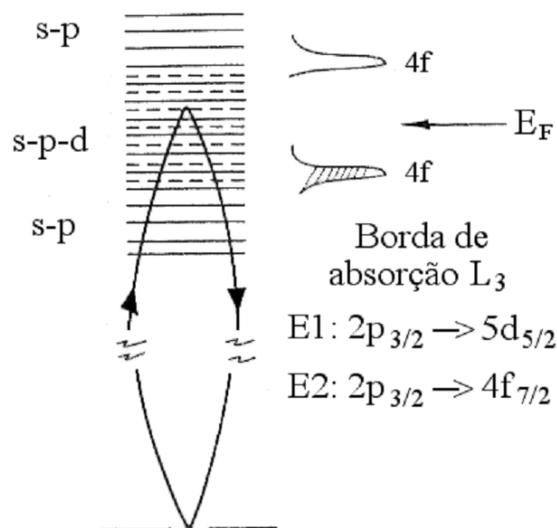


Figura 4.6 – Esquema da transição ressonante na borda L_3 das terras raras.

Fonte: Adaptado de [70].

Enquanto a interação com a carga não muda a polarização do feixe, a interação principal com o momento magnético a gira em 90° . Portanto, se a radiação incidente tiver polarização σ perpendicular ao plano de difração, a radiação espalhada pela carga também terá polarização σ' , e a radiação espalhada magneticamente será predominantemente π' . Como a luz síncrotron é altamente polarizada na horizontal, basta analisar a polarização do feixe difratado para distinguir o sinal magnético. As montagens experimentais mostradas na Figura 4.7 podem ser usadas para separar as componentes $\sigma \rightarrow \sigma'$ e $\sigma \rightarrow \pi'$. Escolhendo um cristal analisador com uma reflexão com 2θ próximo de 90° para o comprimento de onda utilizado, a luz espalhada pelo momento magnético (pela carga) poderá ser separada se o plano de difração do analisador estiver perpendicular (paralelo) ao plano de difração da amostra (Figura 4.7 (a) e (b), respectivamente). A separação do sinal magnético através da análise da polarização também permite melhorar a relação sinal ruído, já que o ruído tem origem na interação com a carga.

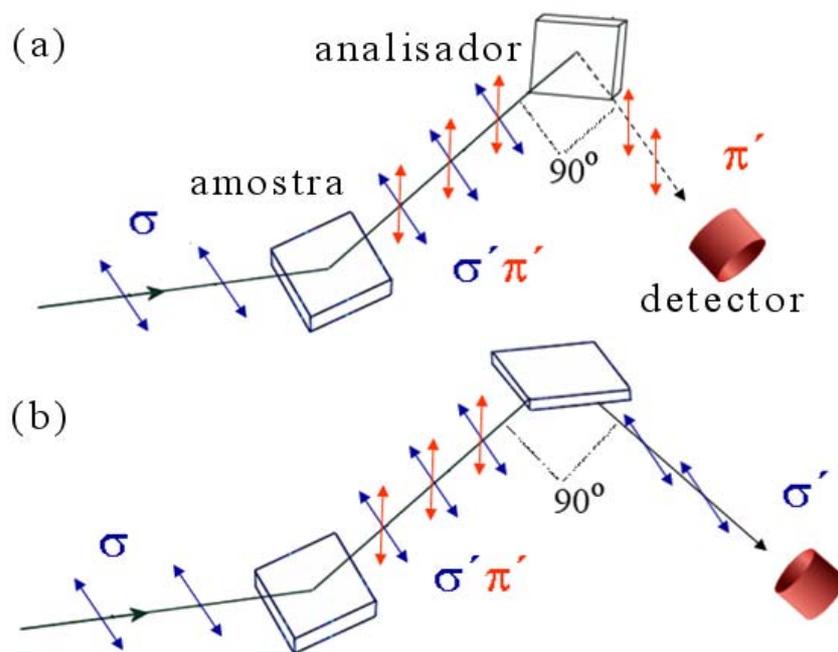


Figura 4.7 – Esquema ilustrativo da seleção da radiação espalhada pela interação com os momentos magnéticos, $\sigma \rightarrow \pi'$ (a) ou com as cargas, $\sigma \rightarrow \sigma'$ (b).

As vantagens já mencionadas do uso da luz síncrotron em experimentos de difração ressonante, adiciona-se a elevada colimação do feixe, que possibilita medições com alta resolução no espaço recíproco. Esta resolução é comumente uma ordem de grandeza superior à obtida em experimentos com difração de nêutrons [33; 69].

A difração magnética de raios X ressonante é usada neste trabalho para estudar o ordenamento magnético em filmes finos de EuTe, e em superredes de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe. As medidas foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas-SP (Figura 4.8).

A linha XRD2 está instalada depois do magneto *bending* inserido no anel (Figura 4.8). O primeiro elemento óptico da linha é um espelho coberto de ródio, a 7 m do magneto. O objetivo deste espelho é focar o feixe na direção vertical. Segue um monocromador de dois cristais de Si(111), com uma resolução em energia de 5 eV, situado a 8,7 m do magneto. O segundo cristal deste monocromador pode ser curvado para a focalização sagital do feixe. O feixe colimado e monocromático entra na cabana, onde atravessa uma série de filtros e detectores antes de chegar ao difratômetro. É utilizado um

difratômetro Huber de 4+2 círculos, com plano de difração na vertical (Figura 4.9). Portanto, a radiação incidente terá polarização σ , como mostrado na Figura 4.7. Na posição da amostra, as dimensões do feixe são: 2 mm na horizontal por 0.6 mm na vertical, e um fluxo de $\sim 10^{10}$ fótons por segundo para as energias utilizadas, de 7300 ± 400 eV. Dois detectores encontram-se disponíveis: um Cyberstar, de cintilação, e um Canberra, de estado sólido (Ge), com uma resolução em energia de 160 eV.

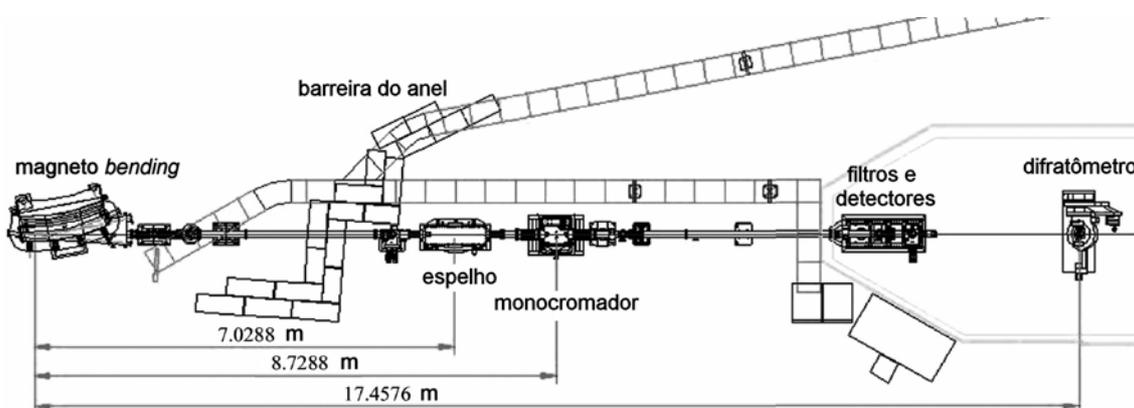


Figura 4.8 – Esquema da linha XRD2 no LNLs, usada nas medidas de difração magnética ressonante.

Como a temperatura de Néel do EuTe é de 9.6 K, o estudo do ordenamento magnético neste material exige medir em temperaturas inferiores. Para isto foi utilizado um criostato ARS Displex DE-202 (Figura 4.9), especialmente adquirido com recursos da FAPESP, para o estudo destas amostras, através do projeto "Difração magnética ressonante de raios X em multicamadas de EuTe/SnTe(PbTe)" (2005/05194-1). Trata-se de um criostato com dois circuitos de hélio: um circuito fechado, Displex, e um circuito aberto, Joule Thompson, que permitem atingir uma temperatura base de 1.6 K, com estabilidade de 0.001 K. Três domos de berílio separam o ambiente da amostra imersa em atmosfera de 0.5 psi de hélio.



Figura 4.9 – Difratorômetro Huber de 6 círculos instalado na linha XRD2 do LNLS (painel esquerdo). Criostato ARS Displex montado no difratorômetro (painel direito).

No braço 2θ do difratorômetro podem ser colocados cristais analisadores para aumentar a resolução e/ou analisar a polarização do feixe difratado. Encontra-se também disponível um polarímetro, que possibilita diferentes rotações do cristal analisador e do detector (Figura 4.10). Este polarímetro foi utilizado para implementar as geometrias mostradas na Figura 4.7, durante os estudos de difração magnética de raios X ressonante (seção 5.2.2).

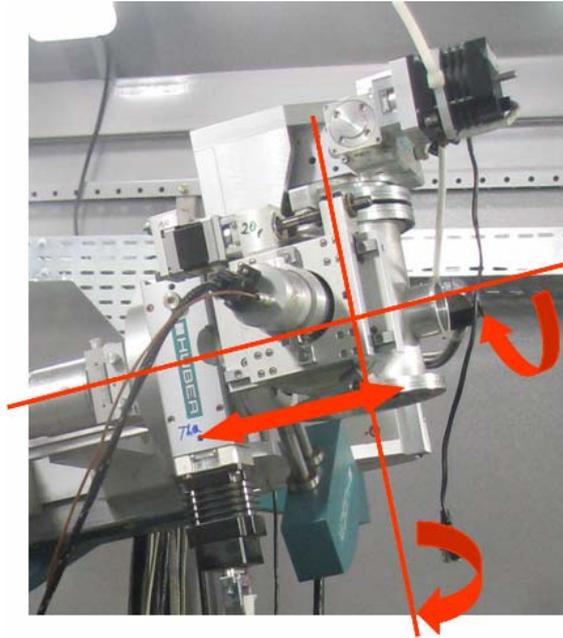


Figura 4.10 – Polarímetro montado no braço 2θ do difratômetro Huber para fazer análise da polarização do feixe difratado na amostra.

4.2.1 Simulação da difração magnética com teoria cinemática

A teoria cinemática da difração (seção 4.1.1) pode ser adaptada para o estudo da difração magnética de filmes finos e superredes magnéticas baseadas no EuTe, como feito na referência [29]. Considerando um filme de m monocamadas de EuTe, ou qualquer outro antiferromagneto do tipo II, crescido na direção [111], obtém-se a seguinte expressão para o fator de estrutura magnético

$$|F_{BL}(Q_z)|^2 \propto \begin{cases} \frac{\cos^2(mQ_z d/2)}{\cos^2(Q_z d/2)} & \text{para } m \text{ ímpar} \\ \frac{\sin^2(mQ_z d/2)}{\cos^2(Q_z d/2)} & \text{para } m \text{ par} \end{cases} \quad (4.16)$$

onde d é a espessura de uma monocamada de EuTe, e $Q_z=2\pi/d$ é um vetor da rede recíproca. A Equação 4.16 também descreve o fator de estrutura de uma superrede com camadas não correlacionadas de EuTe. No caso de uma superrede de N repetições e período D , onde as camadas magnéticas estão perfeitamente correlacionadas, a intensidade difratada será

$$I(Q_z) \propto |F_{BL}(Q_z)|^2 \frac{\sin^2(NQ_z D/2)}{\sin^2(Q_z D/2)} \quad (4.17)$$

se o ordenamento de cada camada magnética for igual ao da anterior, e

$$I(Q_z) \propto |F_{BL}(Q_z)|^2 \begin{cases} \frac{\cos^2(NQ_z D/2)}{\cos^2(Q_z D/2)} & \text{para } N \text{ ímpar} \\ \frac{\sin^2(NQ_z D/2)}{\cos^2(Q_z D/2)} & \text{para } N \text{ par} \end{cases} \quad (4.18)$$

se o ordenamento de cada camada for oposto ao da anterior, como mostrado na Figura 2.5.

No caso das superredes correlacionadas de forma imperfeita, obtém-se a seguinte expressão para a intensidade difratada

$$I(Q_z) \propto |F_{BL}(Q_z)|^2 \frac{1-p^2}{1-2p \cos(Q_z D) + p^2} \quad , \quad (4.19)$$

onde p é uma constante, cujo módulo é a probabilidade de duas camadas adjacentes estarem correlacionadas. O sinal de p determina se o ordenamento é igual ($p > 0$, Figura 2.5(c)) ou oposto ($p < 0$, Figura 2.5(b)) em camadas adjacentes de EuTe.

4.3 Magnetometria SQUID

Dos diferentes magnetômetros que existem atualmente, o magnetômetro SQUID - *Superconducting Quantum Interferometer Device*, é o mais sensível. O SQUID usa uma ou mais junções Josephson (RF ou DC SQUID) num anel supercondutor para detectar campos magnéticos muito pequenos, com um limite inferior de 10^{-14} T (10^{-6} emu). Por isso, o SQUID é o magnetômetro mais apropriado para estudar filmes finos onde o material magnético é AFM. Através do SQUID é possível achar a temperatura do ordenamento magnético, o tipo da transição magnética (primeira ou segunda ordem), e o tipo do ordenamento magnético (FM ou AFM).

Neste trabalho foi usado um magnetômetro SQUID MPMS5 da *Quantum Design*, instalado no Instituto de Física Gleb Wataghin, na UNICAMP. Um sistema de resfriamento com He líquido permite resfriar as amostras até 2 K, e campos magnéticos

entre 0 e 5 T podem ser aplicados durante as medições. O campo magnético é aplicado por um magneto supercondutor constituído por vários fios supercondutores, de modo a produzir um campo estável na posição da amostra.

A amostra é fixada no interior de um canudo plástico que fica preso no final de uma vareta de fibra de carbono. A parte superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento vertical das amostras através das bobinas de captação, acopladas ao sensor SQUID. A amostra é centralizada num conjunto de três espiras supercondutoras, montadas como um gradiômetro de segunda ordem. O motor realiza um movimento vertical da amostra, que por sua vez causa uma variação de fluxo magnético nas espiras, gerando uma supercorrente, que é proporcional ao momento magnético da amostra. A supercorrente é então conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID, que age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível. Pela comparação com o sinal de uma amostra com momento conhecido, geralmente paládio, o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material.

5 RESULTADOS

5.1 Crescimento por epitaxia de feixe molecular e caracterização estrutural

Esta seção está dedicada à descrição do crescimento por epitaxia de feixe molecular das amostras estudadas: filmes finos de EuTe, superredes de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe, sobre substratos de BaF₂. Nesta tese enfatiza-se o crescimento do sistema SnTe/EuTe, já que os crescimentos do EuTe e do EuTe/PbTe já foram estudados em outros trabalhos [10; 34; 71; 72].

Com o objetivo de obter amostras de elevada qualidade cristalina, foi feito um estudo detalhado das características dos crescimentos, e da influência dos parâmetros do crescimento na qualidade das amostras. Para isto utilizou-se a técnica RHEED, que permitiu determinar os modos de crescimento e as espessuras críticas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada na determinação das espessuras das camadas intermediárias de SnTe e de PbTe.

As características estruturais das amostras crescidas foram analisadas por difração de raios X, estudando-se a influência dos parâmetros do crescimento na qualidade cristalina. Tudo isto permitiu a otimização do processo de crescimento, visando obter amostras de elevada qualidade cristalina.

Ao longo deste trabalho adotou-se a seguinte nomenclatura para as amostras. Os nomes das amostras consistem de uma letra seguida do número de quatro dígitos que identifica o crescimento no banco de dados do sistema MBE. As superredes de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe começam com “S” e “P”, respectivamente. Os filmes finos de EuTe embebidos em PbTe também começam com “P”. “B” denota os filmes de EuTe embebidos em BaF₂. As camadas intermediárias de SnTe ou de PbTe são referidas só pelo número de quatro dígitos do crescimento correspondente. No caso das superredes, a nomenclatura $N \times (m/n)ML$ significa uma SL de N repetições, onde cada repetição consiste de m monocamadas (ML) de EuTe e n monocamadas de PbTe ou de SnTe. Na ausência de strain, a espessura de 1 ML é de 3.81 Å, 3.65 Å e 3.73 Å, para o EuTe, o SnTe, e o PbTe, respectivamente.

Em todos os crescimentos foi utilizado o porta-amostras de molibdênio Mo1, salvo quando especificado diferente.

5.1.1 Preparação dos substratos de BaF₂

As amostras foram crescidas sobre substratos de BaF₂ recém clivados. Os substratos foram previamente aquecidos a 150 °C, durante 30 min, na câmara intermediária, para a remoção, em especial, de vapor de água adsorvido. Em seguida, na câmara de crescimento, eles foram submetidos à limpeza térmica, a 400 °C, por 15 min. Depois da limpeza térmica, o padrão de RHEED do BaF₂ denota uma superfície cristalina bidimensional (Figura 5.1), própria para o crescimento.

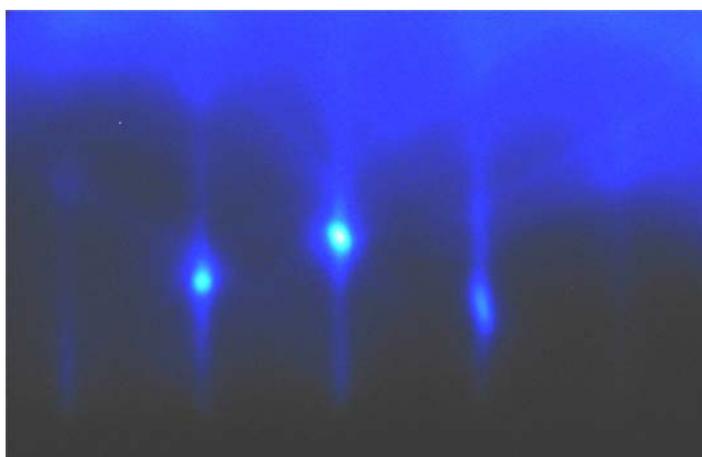


Figura 5.1 – Padrão de RHEED da superfície do BaF₂ no azimute [1 -1 0] depois do tratamento térmico a 400°C na câmara principal. Os pontos de difração na zona de Laue de ordem zero, assim como as linhas de Kikuchi, denotam uma superfície cristalina bidimensional limpa.

5.1.2 Otimização dos parâmetros de crescimento das camadas intermediárias de SnTe e PbTe

O crescimento tanto do SnTe como do PbTe sobre BaF₂ começa no modo de ilhas, também chamado de Volmer-Weber, como demonstrado pelo padrão de RHEED típico da difração no volume (Figura 5.2(a)). Depois de começado o crescimento, num intervalo de 1 a 3 min que depende da temperatura do substrato, ocorre a coalescência das ilhas e o crescimento continua camada a camada. Esta transição é marcada pela transformação do padrão de RHEED para o padrão típico da difração numa superfície

bidimensional (Figura 5.2 (b)). O crescimento inicialmente em ilhas e depois camada a camada determina que os defeitos do cristal estejam concentrados na interface do filme com o substrato de BaF₂. Em geral, quanto mais espesso for o filme, mais perfeita e relaxada estará a superfície final, destinada ao crescimento das superredes.

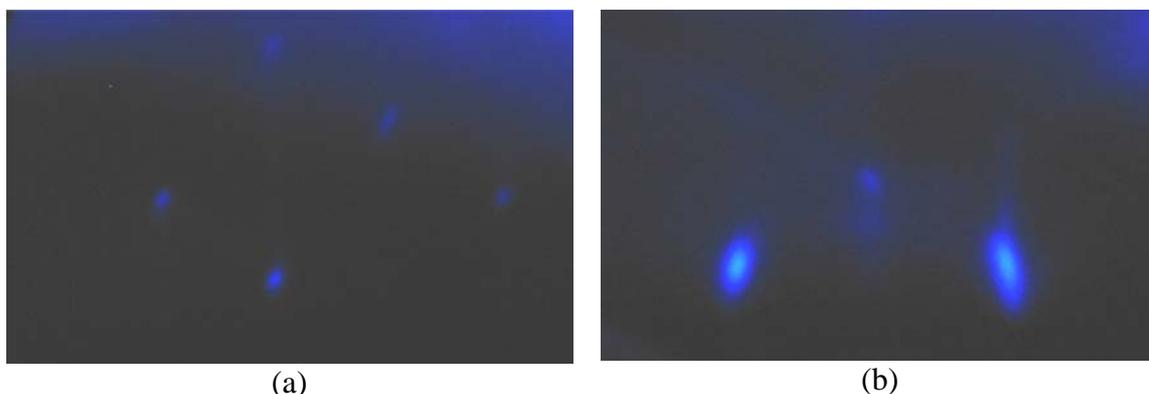


Figura 5.2 – Padrões de difração de RHEED no azimuth $[1 -1 0]$ logo depois de começado o crescimento do SnTe, (a) durante a formação das ilhas, e (b) depois da coalescência das ilhas, quando o crescimento prossegue camada a camada.

Para a otimização dos parâmetros do crescimento das camadas de SnTe e PbTe sobre BaF₂, foram crescidas duas séries de amostras variando-se a temperatura do substrato, e mantendo-se constantes os demais parâmetros do crescimento. O critério utilizado para avaliar a qualidade dos filmes foi a largura a meia altura (FWHM) da medida de *rocking curve* no pico (222) do SnTe ou do PbTe. Os resultados destes estudos são mostrados na Figura 5.3, Tabela 5-1 e Tabela 5-2. No caso do SnTe, a menor FWHM, indicativa de melhor qualidade no filme, foi obtida para uma temperatura do substrato de 310 °C. Para o PbTe, a melhor temperatura de crescimento resultou ser 330 °C. Nessa temperatura relativamente elevada, a coalescência das ilhas demorava mais de 4 min, aumentando a região de defeitos. Então se adotou o esquema de começar o crescimento a 300 °C, e depois da coalescência das ilhas a temperatura do substrato foi aumentada a 5 °C/min até 330 °C, temperatura que era mantida fixa durante o resto do crescimento.

Tabela 5-1 – Dados das amostras crescidas para otimização dos parâmetros MBE das camadas intermediárias de SnTe sobre BaF₂. O tempo de crescimento foi de 3 h em todos os casos. T_{sub}, T_{SnTe}, T_{Te1}: temperaturas do substrato e das fontes, BEP_{SnTe, Te1}: fluxos das fontes, th: espessura, FWHM: largura a meia altura do pico (222) no *rocking curve*.

Amostra	T _{sub} (°C)	T _{SnTe} (°C)	BEP _{SnTe} (Torr)	T _{Te1} (°C)	BEP _{Te1} (Torr)	BEP _{Te1} /BEP _{SnTe} (%)	th (μm)	FWHM (arcsec)
7009	300	670	-	25	0	0	3.3	133
7010	310	670	7.8E-7	25	0	0	3.4	113
7012	310	670	8.2E-7	25	0	0	3.2	110
7014	320	670	8.5E-7	25	0	0	3.5	122
7015	330	670	8.4E-7	25	0	0	3.3	131
7020	310	660	7E-7	300	2.8E-9	0.4	2.4	138
7021	310	660	6E-7	310	5.4E-9	0.9	2.2	146
7022	310	660	6E-7	320	8.4E-9	1.4	2.3	172
7023	310	660	5.6E-7	290	1.4E-9	0.25	2.1	170
7024	310	660	5.2E-7	280	9.4E-10	0.18	2.0	189
7025	310	660	5.4E-7	25	0	0	2.0	200

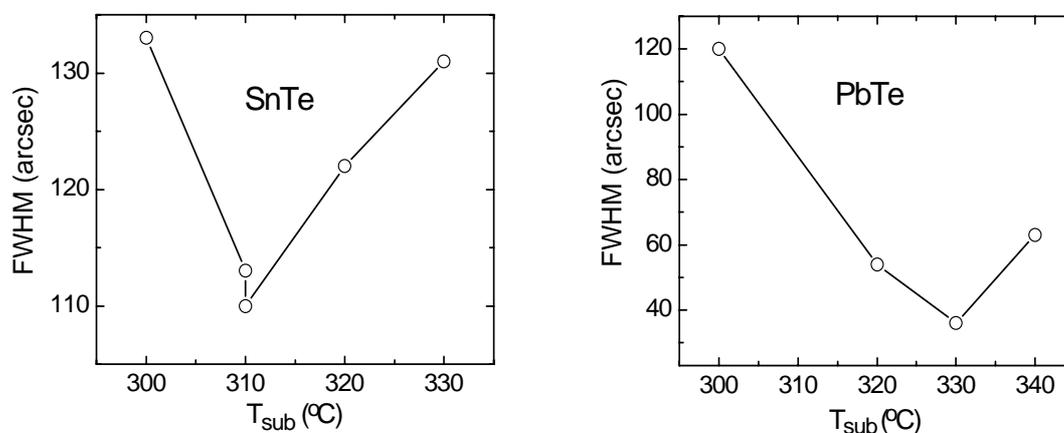


Figura 5.3 – Largura a meia altura obtida das medidas de *rocking curve* ao redor do pico (222) das camadas intermediárias de SnTe e PbTe crescidas a diferentes temperaturas do substrato.

Tabela 5-2 – Dados das amostras crescidas para otimização dos parâmetros MBE das camadas intermediárias de PbTe sobre BaF₂ (111). O tempo de crescimento foi de 3 h em todos os casos. $T_{sub,PbTe}$: temperatura do substrato e da fonte de PbTe, BEP_{PbTe} : fluxo da fonte de PbTe, th: espessura, FWHM: largura a meia altura da medida de *rocking curve* do pico (222).

Amostra	T_{sub} (°C)	T_{PbTe} (°C)	BEP_{PbTe} (Torr)	th (μ m)	FWHM (arcsec)
7029	300	650	7.6E-7	2.6	120
7030	320	650	6.9E-7	2.4	54
7031	340	655	7.6E-7	2.5	63
7032	330	655	8E-7	2.7	36

No caso do crescimento do SnTe, também foi estudada a influência de um pequeno fluxo adicional de telúrio na qualidade final do filme. Este fluxo tem por objetivo compensar uma possível falta de telúrio, resultado da sublimação preferencial do Te da fonte de SnTe, e da sua dessorção do substrato. Numa primeira série de amostras, a largura a meia altura da medida de raios X indicou que um fluxo adicional de telúrio de 0.5 % do fluxo do SnTe resultava em amostras de maior qualidade cristalina (Figura 5.4

e Tabela 5-1). Porém, este resultado não foi reproduzível, devido principalmente à mudança contínua da estequiometria da fonte de SnTe. Outros fatores, como pequenas mudanças ou instabilidades nos fluxos das fontes e na superfície e temperatura do substrato, também podem ter influenciado na pouca reprodutibilidade deste resultado.

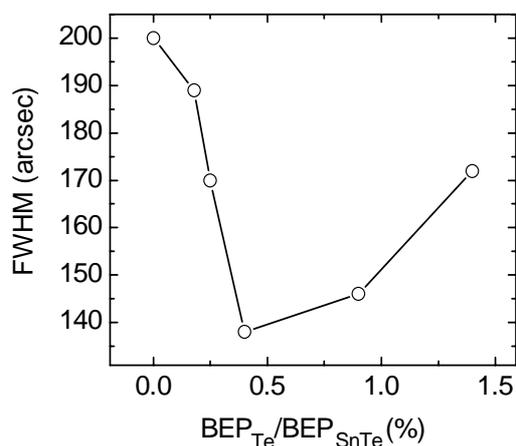


Figura 5.4 - Largura a meia altura do pico (222) das camadas intermediárias de SnTe, em função da relação entre os fluxos das fontes de Te e SnTe.

5.1.3 Superredes de EuTe/SnTe

As próximas três seções descrevem o processo de otimização dos parâmetros de crescimento das superredes de EuTe/SnTe. Antes de abordar o crescimento das superredes propriamente ditas, foram estudados os crescimentos do EuTe sobre SnTe, e do SnTe sobre EuTe (seções 5.1.3.1 e 5.1.3.2, respectivamente). A seção 5.1.3.3 descreve os resultados do crescimento das superredes.

5.1.3.1 Crescimento do EuTe sobre o SnTe e o PbTe

O crescimento do EuTe sobre o SnTe (PbTe) começa camada a camada, como indicado pelos padrões de RHEED típicos da difração numa superfície bidimensional (Figura 5.5). Devido ao descasamento entre os parâmetros de rede do EuTe e o SnTe (PbTe), depois de uma certa espessura crítica torna-se energeticamente mais favorável aumentar a energia superficial do que seguir acumulando energia elástica, e o crescimento continua em ilhas.

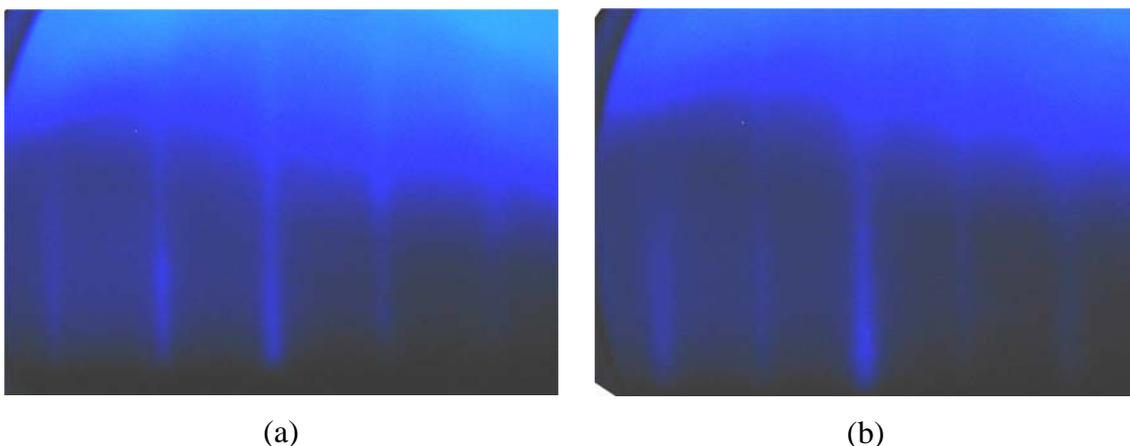


Figura 5.5 – Padrões de RHEED do EuTe, recém-começado o crescimento sobre o SnTe, nos azimuths $[1 -1 0]$ (a) e $[-1 -1 2]$ (b).

O começo da formação das ilhas é marcado pela transformação do padrão de RHEED para a difração típica no volume (Figura 5.6). A partir dos fluxos e do tempo transcorrido desde o começo do crescimento, foram calculadas as espessuras críticas do EuTe para diferentes temperaturas do substrato e relações de fluxo Te/Eu.

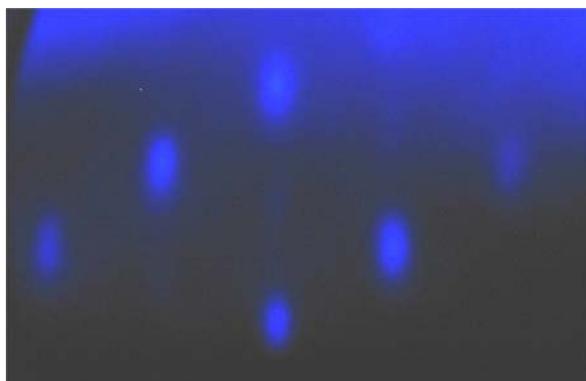


Figura 5.6 – Padrão de RHEED da superfície do EuTe crescido sobre SnTe, depois de superada a espessura crítica que marca o começo da formação das ilhas.

A Figura 5.7 mostra que a espessura crítica para a formação das ilhas de EuTe aumenta para menores temperaturas e maiores relações de fluxo Te/Eu. Uma relação de fluxos Te/Eu maior implica que os átomos de Eu adsorvidos na superfície encontrarão mais rapidamente um átomo de Te para se associar. Depois desta associação, a mobilidade será substancialmente reduzida, o que diminui a formação das ilhas, como observado

aqui. O incremento da espessura crítica para menores temperaturas do substrato também pode ser explicado pela redução da mobilidade, resultante não só pela diminuição da temperatura, mas também pelo aumento do fluxo “efetivo” Te/Eu. Como a taxa de dessorção do Te é muito maior do que a do Eu, a diminuição da temperatura do substrato leva efetivamente a um enriquecimento de Te na superfície.

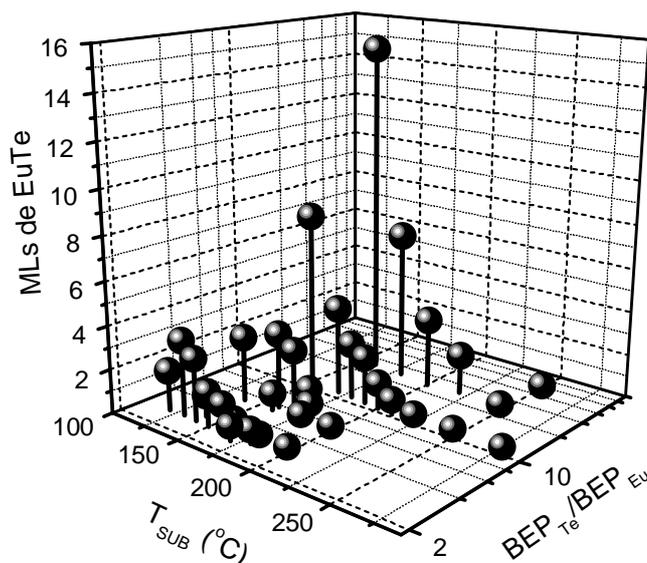


Figura 5.7 – Espessura crítica para a formação das ilhas no crescimento do EuTe sobre o SnTe em função da temperatura do substrato e da razão entre os fluxos de Te e de Eu.

5.1.3.2 Crescimento do SnTe sobre o EuTe

O crescimento do SnTe sobre superfícies planas de EuTe (filmes de EuTe de espessuras inferiores à espessura crítica), começa na forma de ilhas, como indicado pelo padrão de RHEED (Figura 5.8(a)). Isto é consistente com o resultado da seção anterior, onde foi visto que o EuTe começa a crescer camada a camada sobre o SnTe. Como explicado na seção 3.2, em estruturas de dois materiais alternados A/B/A, obtém-se que, no início da deposição, se A cresce camada a camada sobre B, então B crescerá em ilhas sobre A, e vice versa.

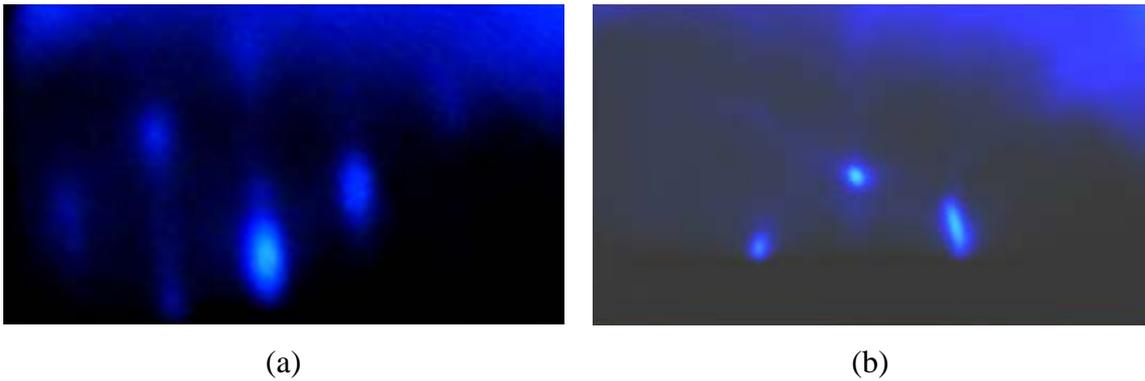


Figura 5.8 – Padrões de RHEED do SnTe crescido sobre superfícies bidimensionais de EuTe: (a) no início do crescimento em ilhas, e (b) depois da coalescência das ilhas, quando o crescimento continua camada a camada.

Ao continuar o crescimento, as ilhas de SnTe coalescem e o crescimento prossegue camada a camada. Esta transição é indicada pela transformação do padrão de RHEED para o padrão de difração típico de superfícies bidimensionais (Figura 5.8(b)). O número de MLs de SnTe necessárias para restaurar o crescimento camada a camada diminui ao aumentar a temperatura do substrato, como mostrado na Figura 5.9. A coalescência das ilhas de SnTe acontece não só nas superfícies de EuTe bidimensionais, mas também naquelas onde as ilhas começaram a se formar.

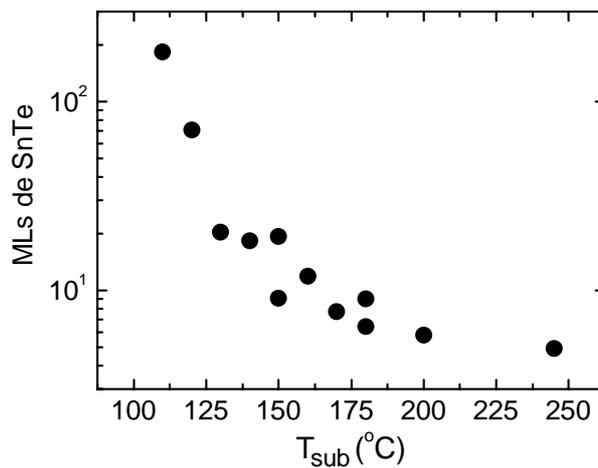


Figura 5.9 – Número de monocamadas de SnTe, depositadas sobre o EuTe, necessárias para recuperar o crescimento bidimensional camada a camada em função da temperatura do substrato.

5.1.3.3 Crescimento das superredes de EuTe/SnTe

No crescimento das superredes de EuTe/SnTe de elevada qualidade cristalina são desejáveis interfaces abruptas. Para isto, as espessuras das camadas de EuTe devem ser mantidas menores que as espessuras críticas para a formação de ilhas. Também, as espessuras das camadas de SnTe devem ser superiores à necessária para a coalescência das ilhas. Assim, encontra-se aqui um compromisso entre diminuir a temperatura do substrato para retardar a formação das ilhas de EuTe, e aumentá-la para acelerar a coalescência das ilhas de SnTe.

A Tabela 5-3 mostra as superredes de EuTe/SnTe crescidas, algumas durante o processo de otimização dos parâmetros de crescimento, e outras específicas para a caracterização magnética. Como resultado dos modos de crescimento do EuTe no SnTe e do SnTe no EuTe, as melhores superredes obtidas foram aquelas com filmes mais espessos de SnTe e mais finos de EuTe.

A Figura 5.10 mostra a varredura $\omega/2\theta$ ao redor do pico (222) de uma superrede de elevada qualidade cristalina, a S7019 com $12 \times (3/27)$ ML. A presença de satélites até o de terceira ordem indica a elevada qualidade da SL. Observe também as oscilações menores entre os satélites da SL. Estas oscilações aparecem como resultado da interferência dos feixes refletidos na superfície da SL e na interface da SL com a camada intermediária, e também são um indicativo de elevada qualidade cristalina.

Como comentado anteriormente, as espessuras das camadas individuais das superredes foram determinadas ajustando-se os espectros de raios X com a teoria dinâmica da difração (seção 4.1.2). A Figura 5.10 mostra o espectro simulado junto com a varredura experimental para a amostra S7019. Nos casos como este, em que a qualidade da SL é elevada, a simulação dinâmica permite a determinação das espessuras individuais das camadas com uma exatidão de ± 0.5 ML.

Tabela 5-3 – Dados das superredes de EuTe/SnTe, crescidas sobre camadas intermediárias de SnTe sobre BaF₂, para a otimização dos parâmetros MBE e estudos posteriores estruturais e magnéticos. T_{sub, SnTe, Eu, Te1, Te2} : temperaturas do substrato e das fontes, BEP_{SnTe, Eu, Te1, Te2} : fluxos das fontes, t_{EuTe, SnTe} : tempos de abertura dos obturadores para o crescimento das camadas, N : número de repetições das SLs, m e n : espessuras das camadas individuais de EuTe e SnTe, respectivamente.

SL	T _{sub} (°C)	T _{SnTe} (°C)	BEP _{SnTe} (Torr)	T _{Eu} (°C)	BEP _{Eu} (Torr)	T _{Te1} (°C)	BEP _{Te1} (Torr)	T _{Te2} (°C)	BEP _{Te2} (Torr)	BEP _{Te} /BEP _{Eu}	t _{EuTe} (s)	t _{SnTe} (s)	N	m (ML)	n (ML)
S7019	180	660	7,3E-7	440	1,5E-7	360	1E-6	360	1,1E-7	7,3	10	40	12	3	27
S7020	180	660	7,9E-7	440	1,5E-7	360	1,1E-6	360	1E-7	7,8	6	21,5	24	2	16
S7023	180	660	6,5E-7	440	1,4E-7	365	1,8E-6	365	1,4-7	13,4	10,2	18,2	22	3	13
S7033	180	659	6E-7	445	1,2E-7	375	2,6E-6	355	5,5E-8	22,1	5,6	19,3	24	1	12
S7037	180	678	9,7-7	490	3,7E-7	390	4,2E-6	360	8,7E-8	11,6	6,3	27	24	5	22
S7038	180	678	9,3E-7	490	3,7E-7	390	4,5E-6	360	1,0E-7	12,3	3,8	27	24	3	22
S7039	180	679	9,5E-7	490	3,7-7	390	4,5E-6	360	1,1E-7	12,5	4,2	24,4	50	3	22
S7041	180	680	9,5E-7	491	3,5E-7	390	4,5E-6	360	1,6E-7	13,1	4,1	21,1	24	3	22
S7051	250	686	9,8E-7	440	7,1E-8	399	5,7E-7	399	2,8E-6	47,1	67,8	42,1	80	10	40
S7052	180	686	1,0E6	473	1,7E-7	390	4,2E-7	395	2,5E-6	17,5	11,2	30,6	24	3	28
S7055	180	675	1,0E-6	440	4,6E-7	380	1,7E-6	395	3,1E-6	10,5	4,4	41,5	25	3	36
S7061	250	676	1,1E-6	380	1,0E-7	400	3,4E-6	400	3,7E-6	68,5	50,1	20,4	130	10	20

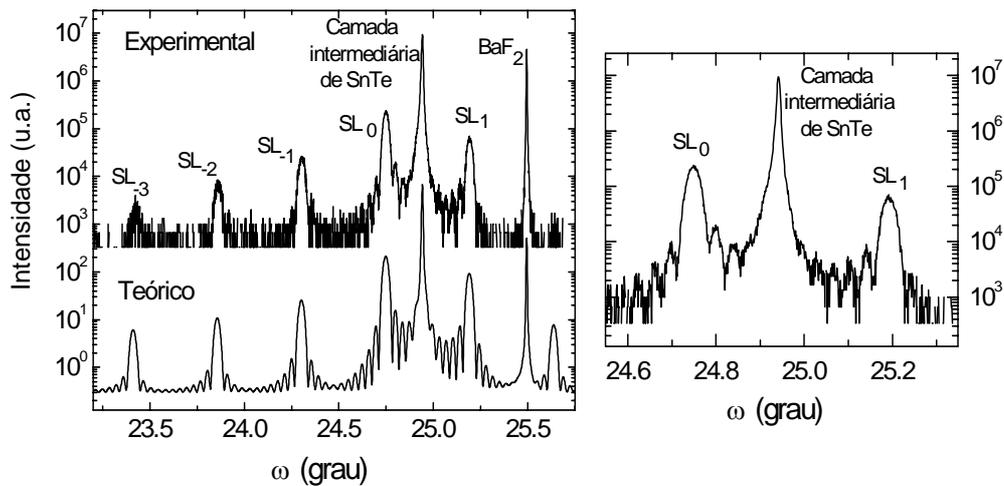


Figura 5.10 – Varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo ao redor do pico (222) de uma superrede EuTe/SnTe (S7019). O espectro teórico foi calculado considerando-se uma SL com $12 \times (2.8/26.9)$ ML completamente tencionada à camada intermediária de SnTe. O lado direito da figura mostra a região central da varredura experimental, onde são observadas oscilações de maior frequência.

Durante o cálculo do espectro de difração é preciso considerar o estado de *strain* da SL. O espectro teórico mostrado na Figura 5.10 foi calculado considerando-se que as camadas de SnTe estavam completamente relaxadas, com parâmetro de rede igual ao da camada intermediária relaxada de SnTe, enquanto as camadas de EuTe foram consideradas completamente tencionadas ao SnTe. Esta aproximação é justificada pelo resultado da medida do mapa da rede recíproca ao redor da reflexão assimétrica (224), mostrado na Figura 5.11. A posição dos picos da SL, praticamente no mesmo Q_x que o da camada intermediária de SnTe, indica que os seus parâmetros de rede no plano coincidem, i.e., a SL está completamente tencionada à camada intermediária. O alargamento dos picos na direção Q_x é resultado da estrutura mosaico tanto da camada intermediária como da SL.

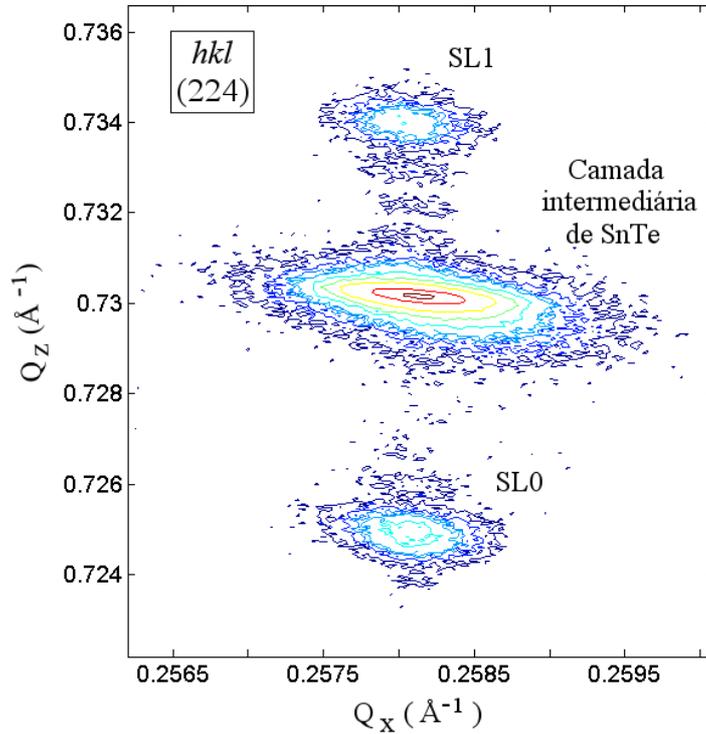


Figura 5.11 – Mapa da rede recíproca ao redor da reflexão (224) da SL S7019, com $12 \times (3/27)$ ML.

Superredes com maior número de repetições, ou com maior quociente m/n entre as espessuras das camadas alternadas, tendem a relaxar em relação à camada intermediária de SnTe. A relaxação pode ser observada no mapa da rede recíproca ao redor de uma reflexão assimétrica, pelo deslocamento dos picos da SL em relação ao da camada intermediária na direção Q_x . Nestes casos, a relaxação é quantificada, e considerada no ajuste da varredura $\omega/2\theta$ com a teoria dinâmica, pois ela influi nas espessuras obtidas das camadas individuais.

O aumento do número de repetições das SLs ou da relação entre as espessuras m/n , traz consigo uma queda na qualidade cristalina. Esta queda se reflete primeiro no desaparecimento das oscilações de maior frequência, e depois na diminuição e alargamento de satélites de ordem superior da SL. Na Figura 5.12(a) são comparadas as varreduras $\omega/2\theta$ ao redor do pico (222) de duas superredes com diferentes espessuras das camadas de SnTe. Observa-se que a SL com menor espessura das camadas de SnTe

tem satélites mais fracos, indicando uma qualidade cristalina inferior, devido à maior rugosidade final das camadas de SnTe. A rugosidade das interfaces também aumenta com o número de repetições, como mostrado na Figura 5.12(b).

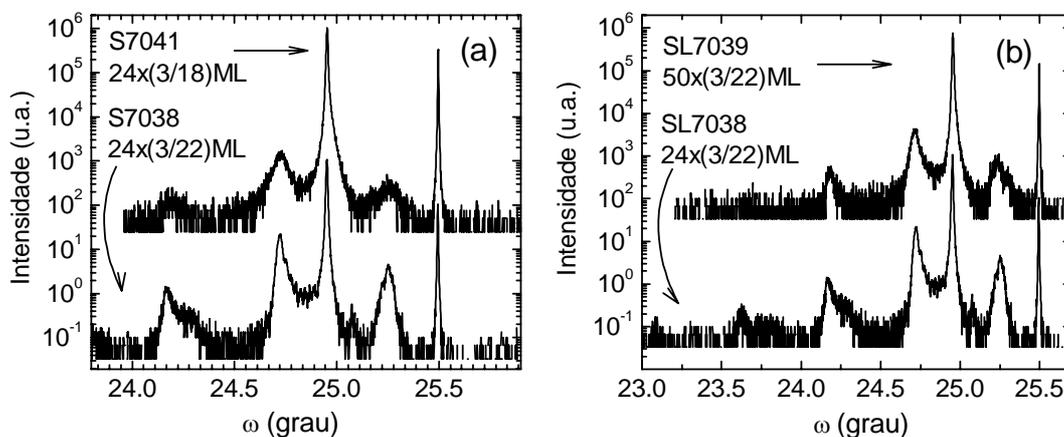


Figura 5.12 – Comparação das varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão (222) de superredes (a) com diferentes espessuras das camadas de SnTe, e (b) com diferente número de repetições.

A rugosidade maior nas interfaces das superredes com camadas mais finas de SnTe também foi conferida usando-se refletividade de raios X em incidência rasante (seção 4.1.3.4). A Figura 5.13 mostra as medidas de refletividade das superredes S7041 e S7038, cujos espectros de difração foram comparados na Figura 5.12(a). Nos espectros de refletividade, observa-se que acima do ângulo de reflexão total, a intensidade da amostra S7041, com camadas mais finas de SnTe, cai mais rapidamente. Observa-se também a presença de oscilações no espectro da amostra S7038, que resultam da interferência do feixe nas diferentes camadas. Estas oscilações não são observadas no espectro da amostra S7041. Tanto a queda rápida da intensidade acima do ângulo de reflexão total como a ausência de oscilações, são resultado da maior rugosidade das interfaces.

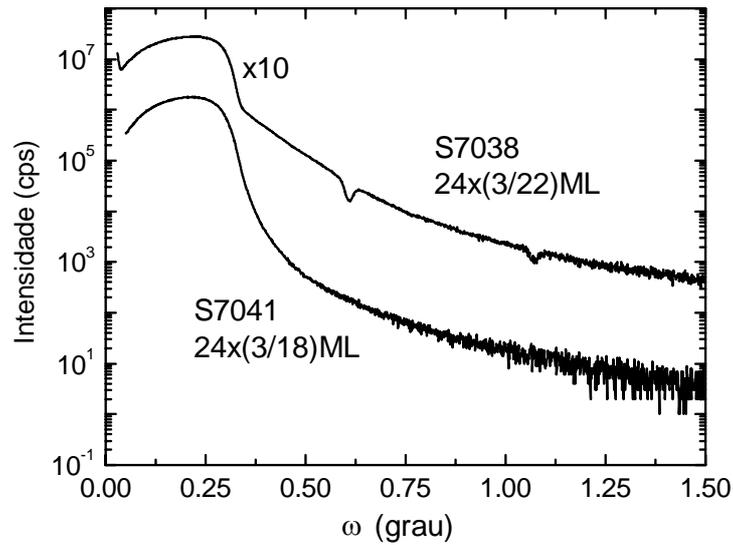


Figura 5.13 – Medidas de refletividade em incidência rasante de duas superredes com diferentes espessuras das camadas de SnTe. A medição da amostra S7038 foi multiplicada por 10 para melhor visualização.

A observação (seção 5.1.3.2) de que no crescimento do SnTe sobre o EuTe a coalescência das ilhas e a transição ao crescimento camada a camada acontecem mesmo sobre superfícies moderadamente rugosas, alivia um pouco as condições para o crescimento das superredes. Isto é importante por que as espessuras críticas do EuTe sobre o SnTe são muito pequenas (Figura 5.7), e elas diminuem com o aumento do número de repetições (e de defeitos!) das SLs. Portanto, as superredes terão em geral interfaces EuTe/SnTe mais lisas do que as interfaces SnTe/EuTe, o que foi conferido com RHEED e refletividade de raios X.

Com o objetivo de aumentar as espessuras críticas do EuTe, e poder crescer SLs com camadas mais espessas de EuTe, foram feitos vários crescimentos aumentando-se o fluxo de telúrio. Isto permitiu também aumentar-se a temperatura do substrato durante o crescimento (Tabela 5-3), favorecendo uma maior qualidade das camadas de SnTe. Entretanto, esta prática gerou um acúmulo de material na boca das fontes de telúrio, levando ao entupimento, e por isso foi abandonada. Explorou-se também a possibilidade de aumentar a relação entre os fluxos de Te e Eu, diminuindo o fluxo do Eu. Porém, isto resultou em crescimentos mais lentos, favorecendo a formação das ilhas de EuTe.

A Tabela 5-3 também mostra os intervalos de tempo de abertura dos obturadores durante o crescimento das camadas de EuTe e SnTe. Estes tempos são calibrados considerando-se os fluxos e espessuras de crescimentos anteriores. As espessuras são obtidas com o melhor ajuste da teoria dinâmica da difração às medidas de raios X no triplo eixo. Os intervalos de tempo entre o crescimento das camadas foram de 2 a 3 segundos após o crescimento das camadas de EuTe, e de 2 a 5 segundos após o crescimento do SnTe. Um intervalo de tempo após o crescimento de cada camada ajuda o reordenamento dos átomos, melhorando a superfície. Contudo, para o EuTe intervalos prolongados favorecem também a formação de ilhas, e por isso tempos menores foram utilizados. Durante o intervalo após o crescimento das camadas de SnTe, uma fonte de telúrio foi mantida aberta, favorecendo o crescimento bidimensional da camada posterior de EuTe.

Também foi estudado o crescimento de SLs com temperatura menor para as camadas de EuTe (~150 °C), para aumentar a espessura crítica; e temperatura maior para as camadas de SnTe (~190 °C), favorecendo-se a transição mais rápida ao crescimento camada a camada. Neste caso, os intervalos de tempo após os crescimentos de EuTe e SnTe foram aumentados para ~20 e ~130 segundos, respectivamente, para permitir a mudança da temperatura. Uma fonte de telúrio, aberta após o crescimento do EuTe, impedia ou retardava a formação de ilhas durante o aumento da temperatura. Entretanto, pequenas mudanças nas condições iniciais de cada repetição geraram curvas de temperatura com o tempo diferentes, e os crescimentos não foram reproduzíveis, mesmo com a automação do processo. Assim, esta abordagem foi abandonada.

Em geral, no sistema de MBE utilizado, as melhores superredes EuTe/SnTe foram obtidas com o substrato na temperatura de 180 °C, constante durante o crescimento da SL, e uma relação de fluxo de telúrio para európio em torno de 10 [73]. Este é o caso da SL mostrada na Figura 5.10.

5.1.4 Superredes de EuTe/PbTe

O crescimento das superredes de EuTe/PbTe apresenta menos dificuldades do que o das de EuTe/SnTe, devido ao menor descasamento de parâmetro de rede (Tabela 2-1). O menor descasamento também resulta em maiores espessuras críticas para a formação

das ilhas no crescimento Stranski-Krastanov do EuTe sobre o PbTe [71], o que facilita o crescimento das SLs. Além disto, as superredes de EuTe/PbTe já foram crescidas por outros grupos de pesquisa [10; 72]. Baseado nos dados da literatura, foi escolhida uma temperatura do substrato de 250 °C, e uma relação entre os fluxos de telúrio e európio entre 3 e 4.

A Figura 5.14 mostra a varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo ao redor do pico (222) da primeira SL de EuTe/PbTe crescida (P7087). A presença de satélites até a terceira ordem e das oscilações de maior frequência indicam elevada qualidade cristalina.

As outras superredes de EuTe/PbTe estudadas neste trabalho foram crescidas em condições similares, como mostrado na Tabela 5-4. Como esperado, as SLs de EuTe/PbTe apresentaram maior qualidade cristalina em relação às SLs de EuTe/SnTe.

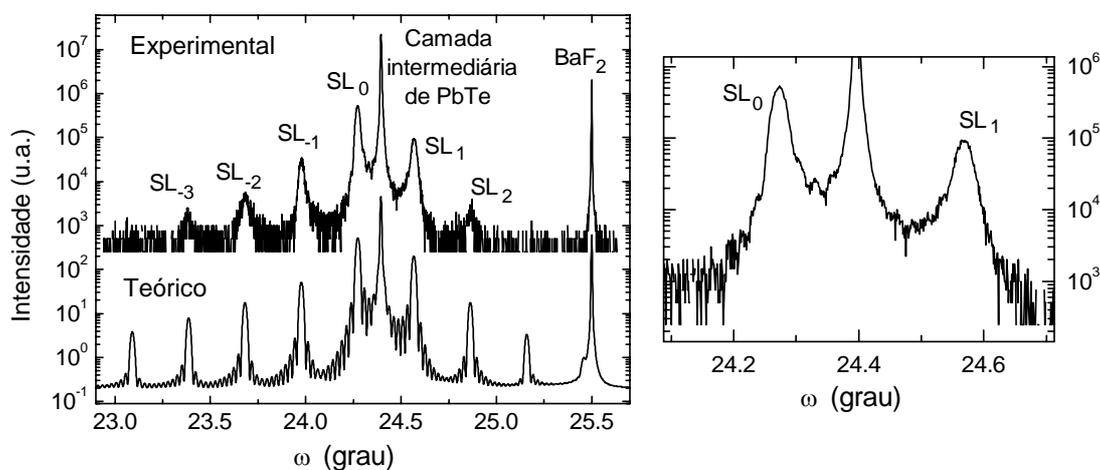


Figura 5.14 - Varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo ao redor do pico (222) de uma superrede EuTe/PbTe (P7087). O espectro teórico foi calculado considerando-se uma SL $12 \times (5.4/38.5)$ ML completamente tencionada à camada intermediária de PbTe. O lado direito da figura mostra a região central da varredura experimental, onde são observadas oscilações menores.

Tabela 5-4 – Parâmetros do crescimento MBE e características estruturais de algumas SLs de EuTe/PbTe crescidas. $T_{\text{sub, PbTe, Eu, Te1, Te2}}$: temperaturas do substrato e das fontes de PbTe, Eu, Te1 e Te2, respectivamente; $\text{BEP}_{\text{PbTe, Eu, Te1, Te2}}$: fluxos das fontes de PbTe, Eu, Te1, e Te2, respectivamente; $t_{\text{EuTe, PbTe}}$: tempos de crescimento das camadas de EuTe e PbTe, respectivamente; N : número de repetições da SL; m e n : espessuras das camadas de EuTe e PbTe, respectivamente.

SL	T_{sub} (°C)	T_{PbTe} (°C)	BEP_{PbTe} (Torr)	T_{Eu} (°C)	BEP_{Eu} (Torr)	T_{Te1} (°C)	BEP_{Te1} (Torr)	T_{Te2} (°C)	BEP_{Te2} (Torr)	$\text{BEP}_{\text{Te}} / \text{BEP}_{\text{Eu}}$	t_{EuTe} (s)	t_{PbTe} (s)	N	m (ML)	n (ML)
P7087	250	654	1,2E-6	420	3E-7	359	5,4E-7	353	5.3E-7	3,6	11,2	39,8	12	5	38
P7090	250	653	1,2E-6	420	2,8E-7	359	4,9E-7	355	5E-7	3,5	10,8	15,5	13	5	17
P7093	250	654	1,1E-6	425	2,7E-7	365	5,6E-7	357	5E-7	3,9	10,7	15,7	100	4	19
P7096	200/300*	653	1,2E-7	420	2,9E-7	359	5E-7	356	4.9E-7	3,4	96,9	47,5	1	40	50
P7097	250	654	1,2E-6	425	2,8E-7	365	5,9E-7	357	5E-7	3,9	11,5	12,2	100	5	15
P7098	250	654	1,1E-6	425	2,7E-7	365	5,5E-7	358	4.6E-7	3,7	10,1	8,8	100	4	13
P8020	250	654	**	425	**	360	**	366	**	**	15,9	11,5	50	7	14
P8021	250	654	**	425	**	360	**	366	**	**	24,9	20,1	10	11	23

*O filme de EuTe foi crescido a 200 °C e o do PbTe a 300 °C.

**Medidor de fluxo inoperante

Semelhante ao crescimento das SLs de EuTe/SnTe, o aumento do número de repetições, N , ou da relação entre as espessuras das camadas de EuTe e PbTe, m/n , levam a uma redução da qualidade das SLs. Isto pode ser observado na Figura 5.15, onde é mostrada a varredura $\omega/2\theta$ na configuração de triplo eixo de uma SL P8020, com $50 \times (7/14)$ ML. Neste caso, as oscilações menores não aparecem, o número de satélites diminui, e a largura deles aumenta.

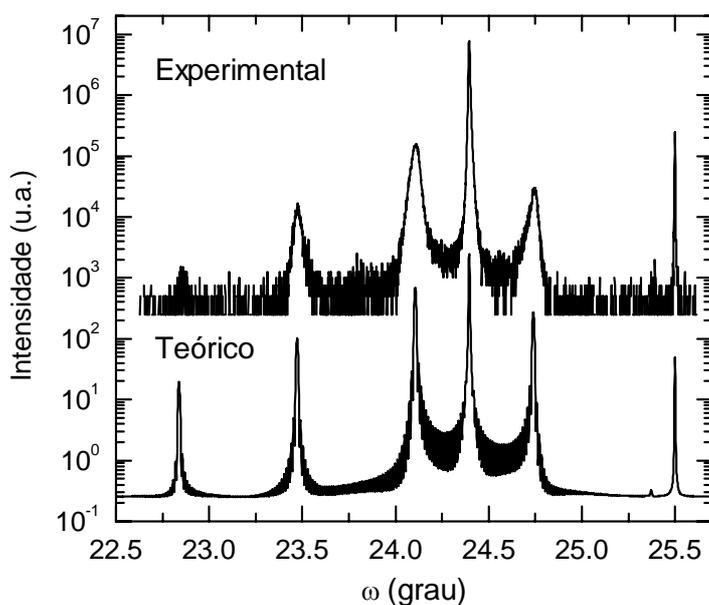


Figura 5.15 – Varredura $\omega/2\theta$ ao longo da reflexão (222) da SL P8020, $50 \times (7/14)$ ML, juntamente com o espectro simulado com teoria dinâmica da difração.

Como resultado do aumento do número de repetições e da relação entre as espessuras de EuTe e PbTe, a relaxação da SL em relação à camada intermediária também é maior. A Figura 5.16 mostra o mapa da rede recíproca ao redor da reflexão (224) da P8020, onde é fácil apreciar o deslocamento no eixo Q_x dos picos da SL em relação ao pico da camada intermediária. Este deslocamento foi considerado para calcular o parâmetro de rede da SL no plano, incluído no cálculo do espectro mostrado na Figura 5.15, procedimento necessário para obter as espessuras corretas das camadas individuais.

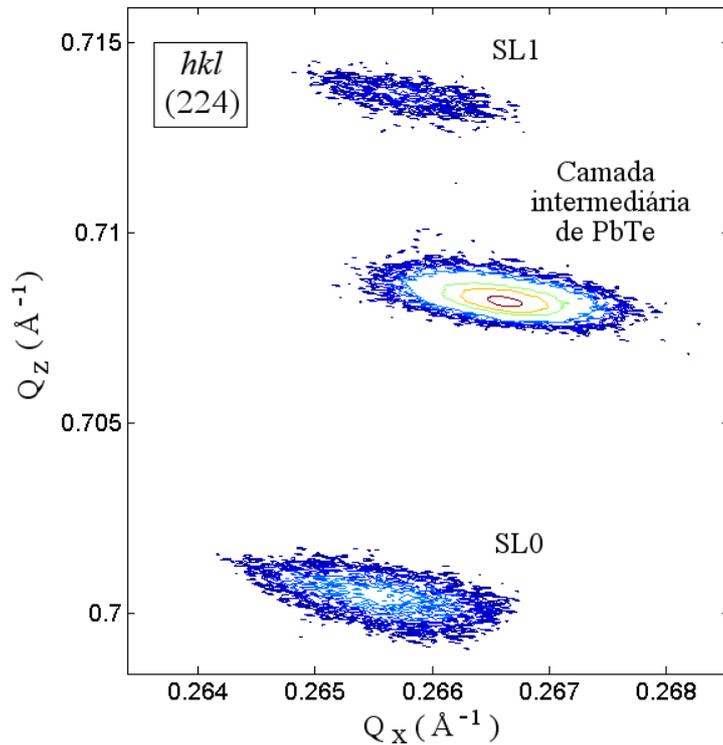


Figura 5.16 – Mapa da rede recíproca ao redor da reflexão (224) da superrede P8020, $50 \times (7/14) \text{ML}$.

5.1.5 Filmes de EuTe

Durante a caracterização das propriedades magnéticas, também foram estudados vários filmes de EuTe com espessuras entre 1 e 1.5 μm , com o intuito de comparar as suas propriedades com as dos filmes mais finos de EuTe dentro das SLs. Os filmes entre 1 e 1.5 μm já tinham sido crescidos anteriormente a este trabalho, diretamente sobre substratos de BaF_2 . Uma camada protetora de BaF_2 crescida sobre o filme de EuTe tem como objetivo proteger a superfície da amostra contra a oxidação. Os parâmetros dos crescimentos são mostrados na Tabela 5-5. A tabela também mostra a largura a meia altura dos filmes de EuTe, obtida das varreduras ω ao redor do pico (222) na configuração de *rocking curve*.

Tabela 5-5 – Parâmetros do crescimento MBE e características estruturais dos filmes de EuTe embebidos em BaF₂ estudados neste trabalho. T_{sub,Eu,Te1,Te2,BaF2}: temperaturas do substrato e das fontes de Eu, Te1, Te2, e BaF₂. BEP_{Eu,Te1,Te2,BaF2}: fluxos das fontes de Eu, Te1, Te2, e BaF₂. t_{EuTe,BaF2}: tempos de crescimento das camadas de EuTe e BaF₂. th: espessuras das camadas de EuTe. FWHM: largura a meia altura da medida de *rocking curve* no pico (222) do EuTe.

filme	T _{sub} (°C)	T _{Eu} (°C)	T _{Te1} (°C)	T _{Te2} (Torr)	T _{BaF2} (°C)	BEP _{Eu} (Torr)	BEP _{Te1} (Torr)	BEP _{Te2} (Torr)
B6127	143	450	354	354	1150	1,3E-7	2,4E-7	1,5E-7
B7005	134	457	354	354	1150	1,3E-7	2,4E-7	1,5E-7
B7128	180	412	363	-	1150	**	**	-

(continua)

Tabela 5-5 - Continuação

filme	BEP _{BaF2} (Torr)	Porta amostra	t _{EuTe} (min)	t _{BaF2} (min)	th (µm)	FWHM
B6127	2E-8	Nb	106	39	1,0	329''
B7005	2E-8	Nb	176,5	39	1,5	262''
B7128	**	Mo	270	30	1,5	195''

** Medidor inoperante

5.2 Caracterização magnética

Nesta seção são descritos os resultados da caracterização magnética dos filmes finos de EuTe e das superredes de EuTe/PbTe e de EuTe/SnTe. Para estes estudos foram usadas as técnicas de magnetometria SQUID e de difração magnética de raios X ressonante. Com SQUID, foi medido o momento magnético em função da temperatura e do campo magnético externo aplicado em um filme de EuTe, com espessura de 1 µm, e nas SLs de EuTe/SnTe. As SLs de EuTe/PbTe não foram estudadas por SQUID, já que estudos semelhantes podem ser encontrados na literatura [29; 74]. Entretanto a difração magnética de raios X ressonante é uma técnica relativamente nova, muito útil para estudar ordenamentos magnéticos. Por isso, ela foi aplicada neste trabalho para investigar tanto os filmes finos de EuTe quanto as SLs de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe.

Os picos de difração magnética ressonante foram medidos em função da temperatura. Todas estas medidas permitiram investigar o ordenamento magnético e as características da transição magnética em função da espessura das camadas de EuTe, entre outros parâmetros.

5.2.1 Caracterização por magnetometria SQUID

A caracterização por magnetometria SQUID incluiu medidas do momento magnético em função da temperatura e do campo magnético externo aplicado num filme de 1 μm de EuTe e nas SLs de EuTe/SnTe. Em todas as medidas do momento magnético foi preciso eliminar a componente diamagnética devida ao substrato. A componente diamagnética depende linearmente do campo externo, e não depende da temperatura [48]. Um método válido para identificá-la é medir a curva de magnetização em função do campo em temperatura elevada, por exemplo 250 K, na qual o antiferromagnetismo do EuTe não terá nenhuma influência. Medindo a massa do substrato, obtém-se o momento magnético por grama de BaF_2 em função do campo externo (Figura 5.17). O ajuste linear da curva do momento diamagnético por grama de BaF_2 com o campo externo aplicado permite remover posteriormente a influência diamagnética de todas as medidas.

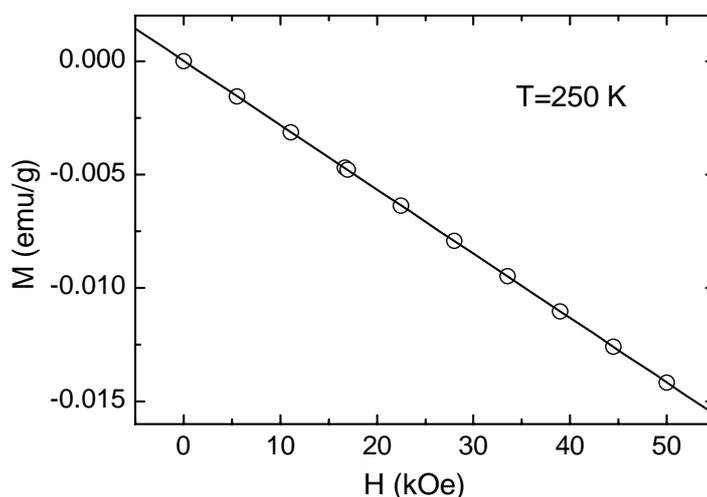


Figura 5.17 – Momento diamagnético do BaF_2 em função do campo magnético externo aplicado.

Para poder medir o momento magnético em função da temperatura, um pequeno campo magnético externo é aplicado, já que de outra forma a ordem AFM resultaria sempre em valores nulos. A direção do campo aplicado foi perpendicular à normal dos filmes em todos os casos. Antes de cada medida, as amostras são pesadas, e a sua área é estimada. Com a massa da amostra, a componente diamagnética é subtraída. Com a área da amostra, e os valores estimados da espessura total dos filmes de EuTe, o momento magnético é expressado em emu por grama de EuTe.

5.2.1.1 Estudo do filme de EuTe

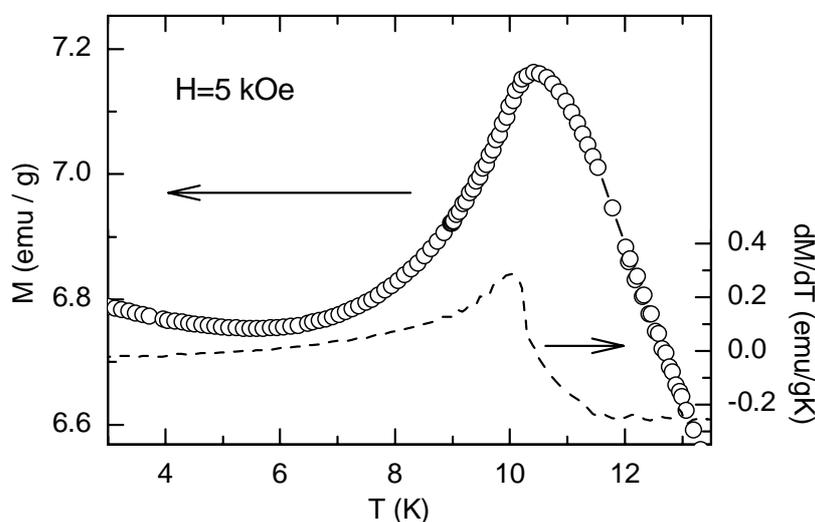


Figura 5.18 – Momento magnético em função da temperatura de um filme de $1 \mu\text{m}$ de EuTe (B6127). A linha pontilhada é a derivada da curva experimental, de cujo máximo se obtém a temperatura de Néel.

Inicialmente, foi medido um filme de EuTe com espessura de $1 \mu\text{m}$ (B6127). A Figura 5.18 mostra a curva do momento magnético em função da temperatura, medida durante o resfriamento e sob um campo externo de 5 kOe. A curva tem a forma típica obtida para materiais antiferromagnéticos. No estado paramagnético acima de T_N , o momento diminui ao aumentar a temperatura. Ao resfriar a amostra abaixo de T_N , o ordenamento AFM causa uma forte diminuição do momento magnético. A temperatura da transição antiferromagnética, determinada pelo ponto onde a derivada é máxima [75], é de 9.99 K. O valor obtido é maior que o reportado na literatura para o EuTe

volumétrico, de 9.6 K [75]. Isso é devido à presença de um *strain* biaxial no filme fino medido aqui. O *strain* biaxial afeta as distâncias entre os átomos, influenciando nas integrais de troca, que por sua vez influem na temperatura da transição magnética [76].

5.2.1.2 Estudo das superredes de EuTe/SnTe

Para estudar a influência da espessura dos filmes de EuTe nas propriedades magnéticas das amostras, foi medido o momento magnético durante o resfriamento, desde 20 K até 2 K, de uma série de superredes com espessuras crescentes dos filmes de EuTe. A Figura 5.19(a-e) mostra os resultados para cinco superredes onde a espessura do EuTe varia de 1 a 10 ML. A curva para o filme simples de 1 μm de EuTe sobre BaF₂ também é mostrada para comparação (Figura 5.19(f)).

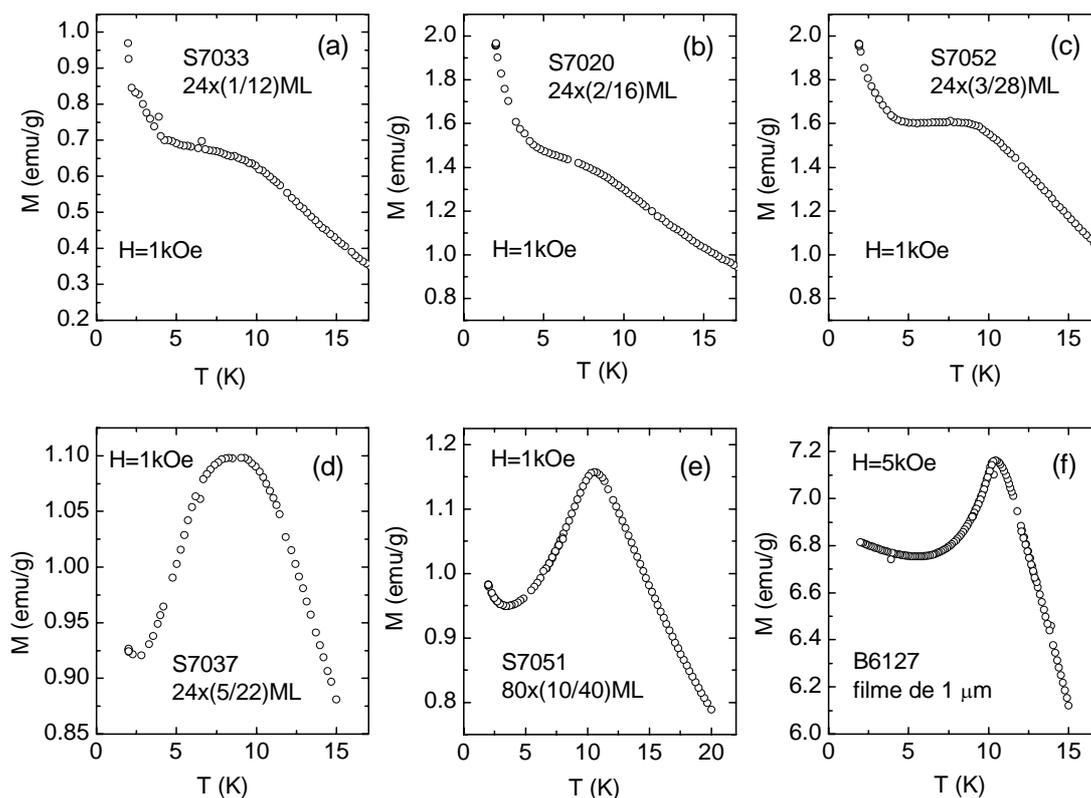


Figura 5.19 – Momento magnético em função da temperatura para várias superredes de EuTe/SnTe com distintas espessuras de EuTe: (a) 1 ML, (b) 2 ML, (c) 3 ML, (d) 5 ML, (e) 10 ML, e (f) filme de EuTe de 1 μm de espessura, sobre BaF₂.

A transição ao estado AFM, bem definida no caso do filme de 1 μm , é cada vez menos nítida quando a espessura dos filmes de EuTe é reduzida nas superredes com SnTe (Figura 5.19). Para espessuras do EuTe de 3 ML ou menores, a região na qual o momento magnético diminui ao resfriar não é mais observada, o que sugere o desaparecimento do estado AFM. Entretanto, as medidas de difração magnética ressonante, realizadas sem campo externo, mostraram que pode existir ordenamento AFM nas SLs com camadas de 3 ML de EuTe (seção 5.2.2.2). O desaparecimento do estado AFM poderia ser então resultado do campo externo aplicado.

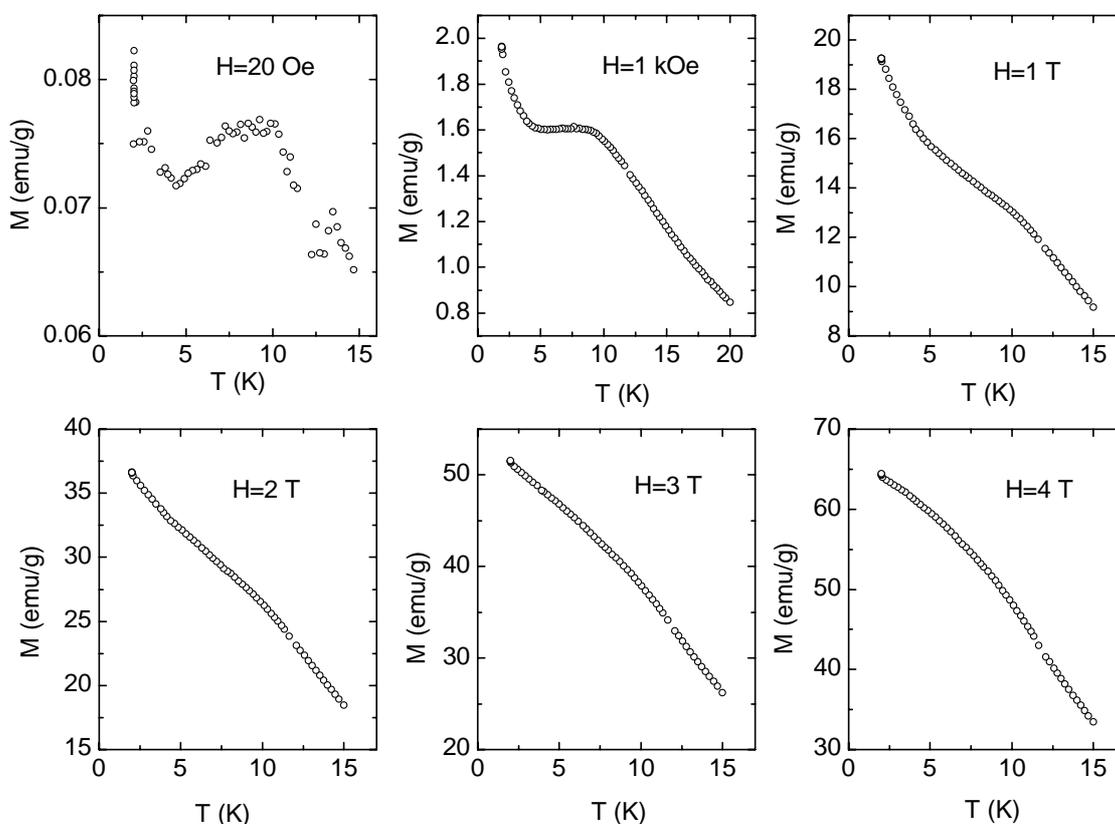


Figura 5.20 - Momento magnético em função da temperatura da amostra S7052 ($24 \times (3/28)$ ML) para diferentes campos externos aplicados

Para investigar este ponto, foram medidas as curvas do momento em função da temperatura para vários campos externos de uma superrede de EuTe/SnTe com $24 \times (3/28)$ ML (S7052). Os resultados mostraram uma forte influência do campo magnético externo na forma da curva obtida (Figura 5.20). A curva medida com um

campo externo mínimo de 20 Oe mostra uma região onde o momento diminui ao resfriar, em concordância com um ordenamento AFM.

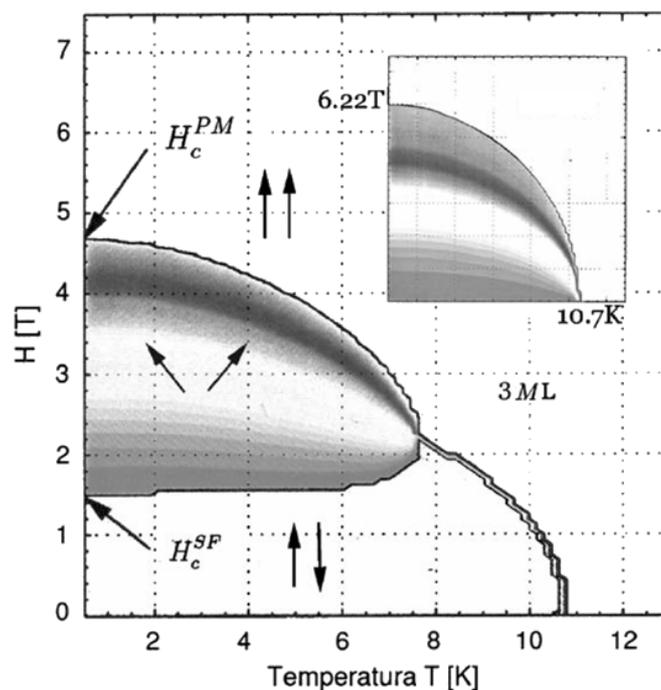


Figura 5.21 – Diagrama de fases de um filme de 3 ML de EuTe, calculado com a teoria do campo médio. O inserto mostra o diagrama de fases o EuTe volumétrico.

Fonte: Adaptado de K. Rumpf et. al. [77].

O ordenamento AFM observado a 20 Oe, e que desaparece para campos de 1 kOe ou superiores, concorda qualitativamente com o diagrama de fases calculado com a teoria do campo médio para um filme de 3 ML de EuTe [77], mostrado na Figura 5.21. O diagrama mostra três regiões: uma região paramagnética, a temperaturas e/ou campos suficientemente elevados; uma região AFM para temperaturas e campos externos baixos; e uma terceira região sombreada, a baixas temperaturas, conhecida como *spin flop*. Esta região existe entre os campos externos críticos H_c^{SF} e H_c^{PM} que definem as fronteiras das regiões AFM, *spin flop*, e paramagnética a $T=0$ K. O desaparecimento do ordenamento AFM a 1 kOe ou mais nas superredes, indica que o H_c^{SF} do EuTe (3 ML) já foi superado.

O aumento gradual do momento magnético ao diminuir a temperatura abaixo de 5 K aproximadamente (Figura 5.19, Figura 5.20), pode ser resultado de um ordenamento ferromagnético (ou *spin flop*), ou de um comportamento paramagnético devido à perda dos vizinhos ou ao campo externo elevado. O comportamento paramagnético e FM ou *spin flop* podem ser diferenciados pela presença de histerese, que só é esperada nestes dois últimos.

Para esclarecer que fase magnética está presente nas diferentes faixas de temperatura, foram medidos os laços de histerese em três temperaturas diferentes, 15 K, 7 K e 2 K, de três superredes com espessuras do EuTe de 3 ML, e espessuras do SnTe variáveis. Os laços foram medidos variando o campo magnético continuamente, até um valor máximo de 1000 Oe, como indicado na Figura 5.22(a), levando 30 min cada laço. Antes de cada laço, as amostras eram aquecidas acima da temperatura de Néel (~30K), e resfriadas novamente em campo externo zero. Dos laços de histerese foi obtida a magnetização remanente, M_r (Figura 5.22(a)). A histerese, e portanto a M_r , foram maiores em temperaturas mais baixas, e para as SLs com espessuras menores de SnTe, como mostrado na Figura 5.22(b).

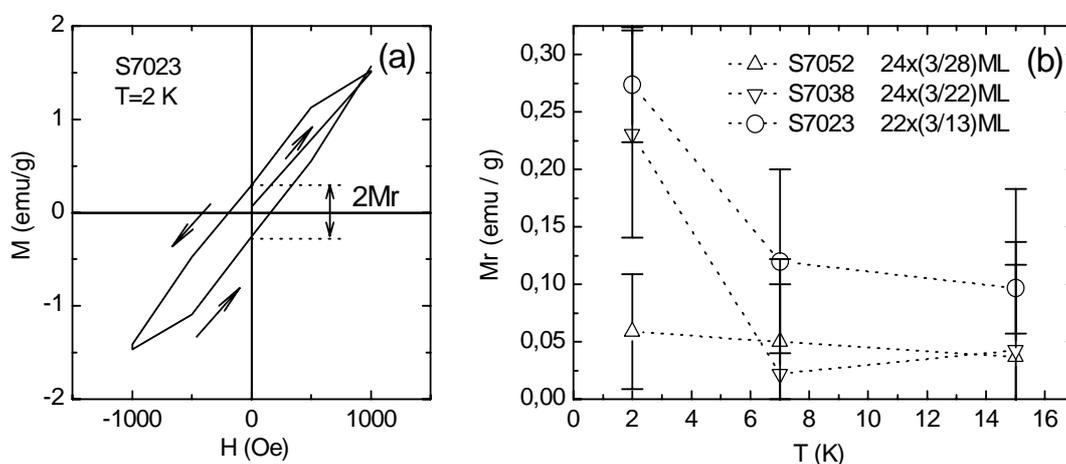


Figura 5.22 – (a) Laço de histerese da superrede S7023, medido a 2 K. (b) Magnetização remanente em função da temperatura para três superredes de EuTe/SnTe com diferentes espessuras das camadas de SnTe.

A presença de histerese a temperaturas mais baixas indica a existência de um estado ordenado. A diminuição da histerese com o aumento da temperatura, 2K→7K→15K, é um efeito esperado pela aproximação e passagem pela fronteira com o estado paramagnético. O aumento da histerese com a diminuição da espessura das camadas de SnTe poderia ser explicado pelo aumento da anisotropia, resultado das interfaces cada vez mais rugosas (seção 5.1.3.2).

Com o intuito de entender melhor o ordenamento magnético destas três superredes com diferentes espessuras do SnTe, foram medidas as curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado. A Figura 5.23 mostra os resultados obtidos. A aplicação de um campo magnético crescente produz o alinhamento progressivo dos *spins* na direção do campo. Como observado na Figura 5.23, este alinhamento é maior nas superredes com camadas mais espessas de SnTe.

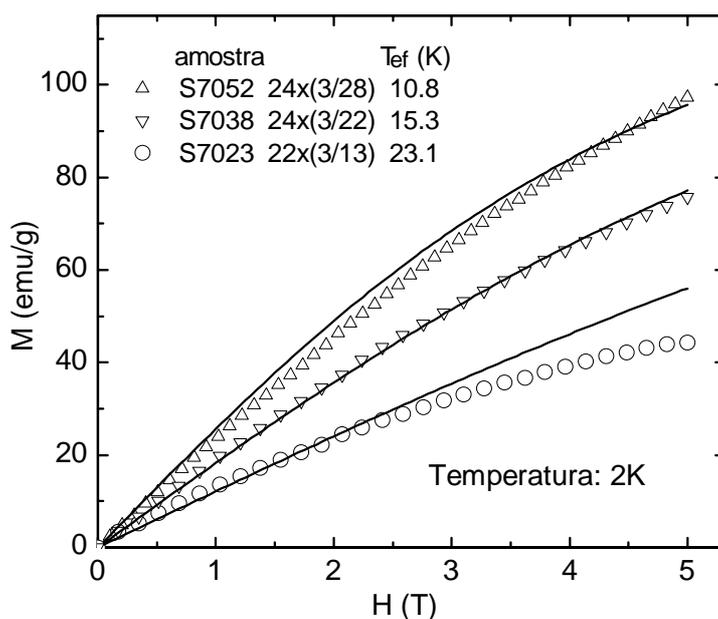


Figura 5.23 – Momento magnético em função do campo magnético externo, de três superredes com espessuras diferentes de SnTe, e espessura constante do EuTe igual a 3 ML. As linhas sólidas são ajustes com a função de Brillouin, usando-se como parâmetro de ajuste a temperatura efetiva T_{ef} .

Para avaliar melhor a evolução com o campo externo do momento magnético das superredes (Figura 5.23), é preciso lembrar que o campo de saturação H_c para o EuTe

volumétrico é de 7.2 T [75]. Ao aplicar este campo no EuTe volumétrico, obtém-se uma magnetização de saturação, M_s , de 132 emu/g [75], valor correspondente a uma contribuição de $6.6 \mu_B$ por cada íon Eu^{2+} . O campo máximo aplicado nas medidas mostradas na Figura 5.23 foi de 5 T, e não foi atingida a condição de saturação. Entretanto, o gráfico sugere que a superrede com camadas mais espessas de SnTe tem um campo de saturação semelhante ao do EuTe volumétrico, e que o valor de H_c aumenta ao diminuir a espessura do SnTe.

As curvas do momento magnético em função do campo externo foram ajustadas com a função de Brillouin, B_J

$$M = M_s \cdot B_J \left(\frac{gJ \mu_B \mu_o H}{k_B T_{ef}} \right)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, g é o fator de Landé, J é o número quântico do momento angular total ($J=7/2$ para o Eu^{2+}), μ_B é o magneto de Bohr, μ_o é a permeabilidade do vácuo, e k_B é a constante de Boltzmann. O único parâmetro de ajuste usado foi a temperatura efetiva, T_{ef} .

Como observado na Figura 5.23, a temperatura efetiva diminui ao aumentar a espessura do SnTe, em concordância com a maior facilidade de se alinhar. O aumento mais lento do momento magnético nas SLs com camadas mais finas de SnTe está em concordância com uma anisotropia maior, resultado das interfaces mais rugosas, como foi sugerido também para explicar o comportamento da histerese. Alternativamente, a diminuição da espessura do SnTe também poderia estar propiciando uma interação mais forte entre as camadas alternadas de EuTe, aumentando a resistência ao alinhamento com o campo.

5.2.2 Caracterização por difração magnética de raios X ressonante

As medidas por difração magnética de raios X ressonante foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas [78], cujas características principais foram descritas na seção 4.2. A seguir serão descritos os resultados dessas medidas, começando pelo estudo de dois filmes de EuTe de 1.5 μm de espessura. Este estudo incluiu a determinação das energias da ressonância e a verificação do caráter magnético dos picos com hkl semi-inteiro, entre outros aspectos.

Depois serão apresentados os resultados obtidos com filmes cada vez mais finos de EuTe, até chegar às superredes de EuTe/SnTe e de EuTe/PbTe. Os picos magnéticos foram estudados em função da temperatura, extraíndo-se conclusões sobre as características do ordenamento magnético e da transição magnética em cada caso. As medidas nas superredes de EuTe/PbTe permitiram a observação das correlações magnéticas entre as camadas alternadas de EuTe.

5.2.2.1 Filmes finos de EuTe

5.2.2.1.1 Determinação da condição da ressonância e do caráter magnético dos picos com hkl semi-inteiros

Inicialmente, foi analisado um filme de EuTe com 1.5 μm de espessura (B7005). A largura a meia altura desse filme, medida no pico (222) na configuração de *rocking curve*, foi de $262''$ (Tabela 5-5). O pico estrutural exibiu um perfil simétrico, indicativo de um perfil de *strain* constante na profundidade.

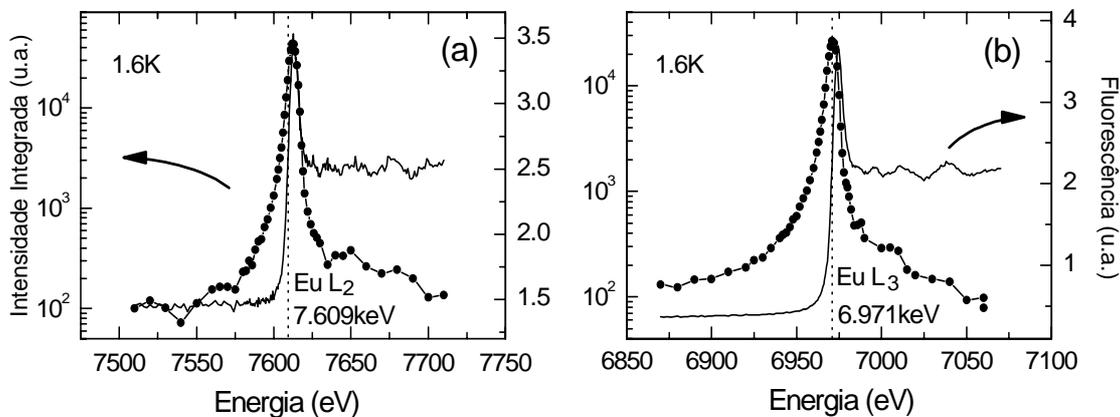


Figura 5.24 – Ressonâncias das intensidades difratadas pela reflexão magnética ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$) do EuTe a 1.6 K, quando a energia é variada em torno das bordas L₂ e L₃ do európio (círculos). A fluorescência medida fora da condição de Bragg também é mostrada (linha sólida). A posição das bordas, marcadas com linhas pontilhadas, foi determinada como o máximo da primeira derivada da fluorescência.

Antes de começar a estudar a difração magnética ressonante do EuTe, as bordas de absorção L₂ e L₃ do európio foram localizadas com medidas de fluorescência num

intervalo de 200 eV em torno dos valores tabelados [79]. Para medir a fluorescência, o detector foi colocado numa posição 2θ fora da condição de difração, enquanto a energia da radiação incidente na amostra foi variada. Os resultados das medidas de fluorescência são mostrados na Figura 5.24 (a) e (b). As posições das bordas L_2 e L_3 , determinadas como o máximo da primeira derivada, foram 7609.5 e 6970.9 eV, respectivamente.

Havendo localizado as bordas, passou-se a investigar o comportamento da difração magnética ressonante em seu entorno. Para isto, foram realizadas varreduras $\omega/2\theta$ no pico magnético ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$), com diferentes energias incidentes. A dependência da intensidade integrada do pico magnético com a energia incidente é mostrada na Figura 5.24. Foi observada uma forte ressonância perto das bordas, em energias de 7612 e 6971 eV, onde a intensidade integrada aumentou em mais de duas ordens de grandeza.

Num estudo do Gd_2IrIn_8 , foi observada uma ressonância nas bordas $L_{2,3}$ do gadolínio de mais de três ordens de grandeza [67]. O motivo para uma ressonância superior no Gd_2IrIn_8 do que no $EuTe$ poderia ser uma polarização magnética maior dos orbitais 5d envolvidos na transição dipolar $2p \rightarrow 5d$. Em efeito, a intensidade da difração magnética aumenta com a polarização magnética do estado intermediário (seção 4.2). Essa polarização ocorre como resultado da hibridação com os orbitais 4f, onde estão os elétrons não parelhos. No caso do Gd_2IrIn_8 , a hibridação pode acontecer através dos elétrons 5p do In, ou diretamente entre os orbitais 4f-5d do Gd. No caso do $EuTe$, a polarização direta é proibida porque o Eu está numa posição centrosimétrica. A polarização acontece somente através dos átomos de Te, o que explicaria a ressonância menos intensa. Em princípio a polarização pode acontecer também por hibridação com os orbitais 4f de Eu vizinhos, só que como eles são orbitais muito localizados (seção 2), isto é bastante improvável.

O caráter magnético da intensidade difratada em hkl semi-inteiro ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$),..., também foi comprovado com um estudo da polarização do feixe difratado. Para este estudo foi usado um analisador de grafite, cujas reflexões (003) e (001), acontecem em ângulos 2θ de 93.3 e 27.96 graus, respectivamente, para o comprimento de onda 1.6289 Å, correspondente à borda L_2 do európio. Utilizando a

configuração mostrada na Figura 4.7(b), foram medidas duas reflexões do EuTe: a estrutural (222), e a magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$).

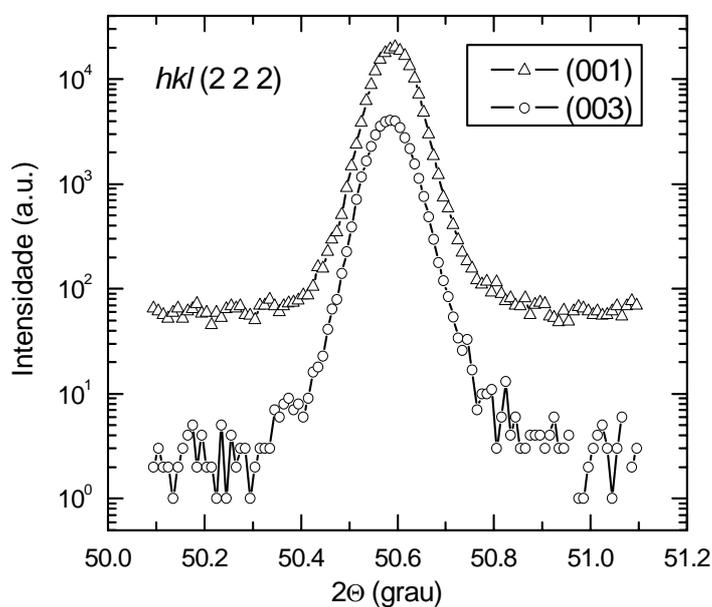


Figura 5.25 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão estrutural (222), usando-se as reflexões (001) (triângulos) e (003) (círculos) do analisador de grafite, com 2θ igual a 28.0° e 93.4° , respectivamente.

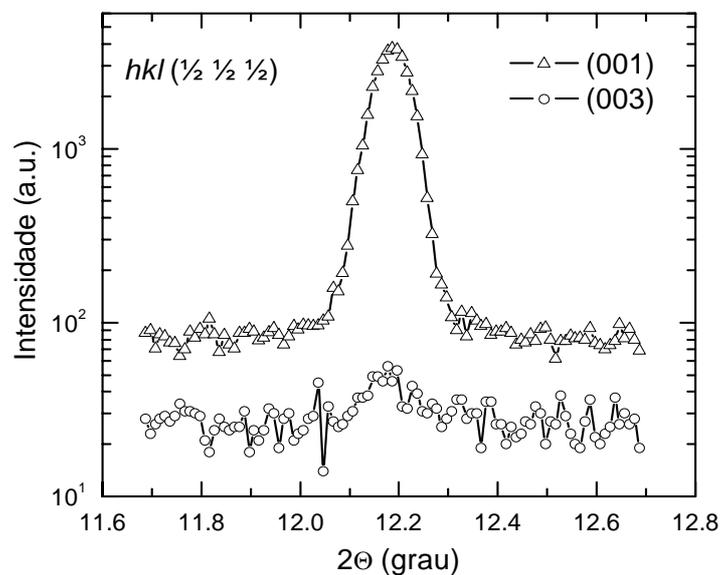


Figura 5.26 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), usando-se as reflexões (001) (triângulos) e (003) (círculos) do analisador de grafite, com 2θ igual a 28.0° e 93.4° , respectivamente.

As reflexões estrutural (222) e magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) foram medidas nas duas posições do analisador, (003) e (001). No caso da reflexão estrutural (222), o pico pode ser observado nos dois casos (Figura 5.25), em concordância com o caráter $\sigma \rightarrow \sigma'$ da dispersão pela carga. No caso da reflexão ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), o pico praticamente desapareceu ao usar a reflexão (003) do grafite, com 2θ muito perto de 90° (Figura 5.26). Isto confirmou o caráter $\sigma \rightarrow \pi'$ da dispersão, e portanto a sua origem magnética.

5.2.2.1.2 Medidas do pico magnético em função da temperatura

Havendo provado o caráter magnético da intensidade difratada em hkl semi-inteiro, passou-se a estudar a transição magnética, observando o comportamento dos picos magnéticos com a temperatura. Para este estudo, foi utilizado um filme de EuTe, de $1.5 \mu\text{m}$ de espessura, mas com uma largura a meia altura menor, de $195''$ (B7128, Tabela 5-5), indicativo de uma qualidade cristalina superior. Em todas as medições, as contagens foram normalizadas com o valor contabilizado por um detector colocado antes da amostra, para compensar a queda contínua do fluxo depois da injeção.

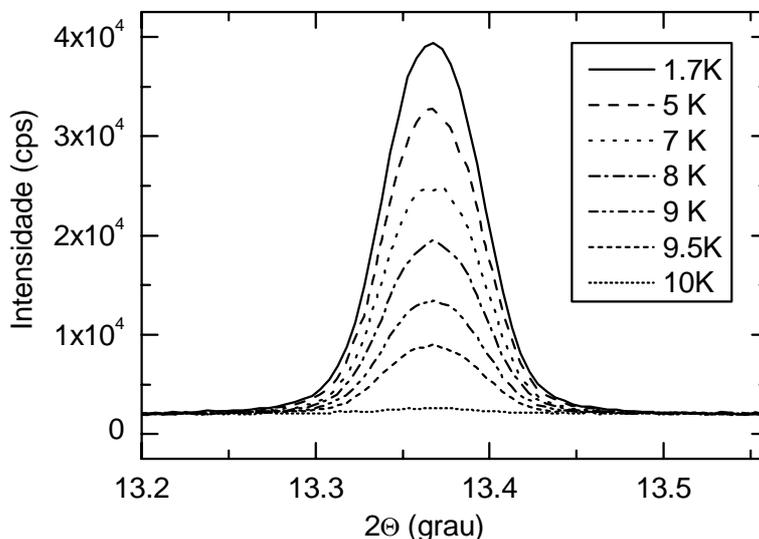


Figura 5.27 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) medidas em diferentes temperaturas, com energia incidente do Eu L_3 .

A Figura 5.27 mostra o pico magnético medido em diferentes temperaturas. As intensidades elevadas na condição de Bragg, atingindo 39.000 cps para a temperatura

mais baixa de 1.7 K, permitiram medir picos bem definidos e denotaram a elevada qualidade cristalina da amostra. A intensidade do pico magnético diminui ao aumentar a temperatura. Isso era esperado, já que a intensidade magneticamente difratada depende do quadrado do momento magnético dos planos cristalinos. A desordem crescente devida ao aumento da temperatura, diminui o ordenamento magnético, e também a intensidade difratada magneticamente.

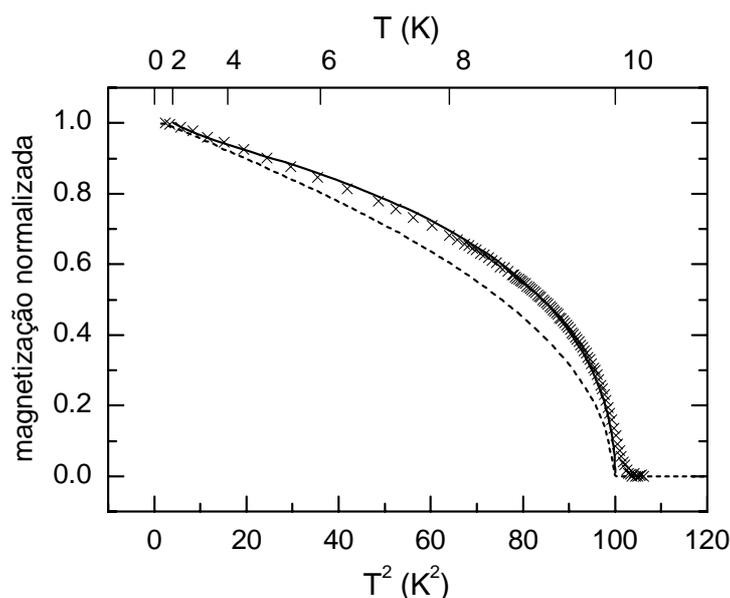


Figura 5.28 – Magnetização normalizada, obtida da raiz quadrada da intensidade integrada do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), em função da temperatura. As linhas sólida e pontilhada são os resultados do ajuste, considerando-se e ignorando-se as interações de quarta ordem, respectivamente.

A Figura 5.28 mostra a magnetização normalizada das sub-redes, obtida da raiz quadrada da intensidade integrada, em função da temperatura. A diminuição monotônica da magnetização ao se aproximar da temperatura de Nèel, indica uma transição de fase de segunda ordem. As medições feitas esquentando-se e resfriando-se a amostra não mostraram histerese, o que reforça a hipótese de uma transição de segunda ordem. Entretanto, dentro da teoria da renormalização, espera-se que as transições de fase do EuTe e do MnO sejam de primeira ordem [80; 81]. A presença de *strain* no filme de EuTe poderia ser o motivo para se observar uma transição de segunda ordem. Em efeito, no caso do MnO foi demonstrado que a transição de primeira ordem

observada no material relaxado, evolui para segunda ordem quando o *strain* sobrepassa certo valor crítico [82]. Em qualquer caso, a teoria da renormalização também prevê transições de primeira ordem para outros materiais como CeS, CeSe e CeTe, que dentro da precisão experimental exibem transições de segunda ordem [80].

A dependência da magnetização das sub-redes com a temperatura foi calculada usando dois modelos (seção 2.2). No primeiro foram consideradas somente as interações de segunda ordem, ou de Heisenberg; e no segundo foram consideradas interações de segunda e quarta ordens (Figura 5.28, linhas pontilhada e sólida, respectivamente). Como observado na Figura 5.28, o modelo que inclui as interações de quarta ordem reproduz muito melhor o resultado experimental, o que demonstra a importância de considerá-las para descrever as propriedades magnéticas do EuTe. O melhor ajuste foi obtido com um valor de 0.009 para a relação entre as integrais de troca de quarta e segunda ordem, $(2j_1 + j_2)/J_2$. Este valor é menor do que o reportado anteriormente, de 0.016 [43]. Entretanto, a temperatura de Néel de 7.8 K reportada na referência [43] também está um pouco longe do valor usual de 9.6 K, o que provavelmente resulta de problemas com a estequiometria da amostra que também afetaram a relação entre as integrais de troca.

Na Figura 5.28, a magnetização aparece em função de T^2 (ao invés de T) para mostrar que ela é aproximadamente proporcional a T^2 para temperaturas menores que $\sim 0.8 T_N$. Muitos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos seguem também a lei T^2 em intervalos relativamente grandes de temperatura, contrastando com a lei $T^{3/2}$ predita por Bloch. Este comportamento tem sido atribuído a interações de quarta ordem [46; 47].

A importância relativa das interações de quarta ordem no EuTe pode ser compreendida considerando-se que metade dos átomos de Eu vizinhos mais próximos está frustrada. No EuTe, a integral de troca J_1 é positiva, favorecendo o alinhamento ferromagnético. Entretanto, dos 12 vizinhos mais próximos, apenas os 6 no mesmo plano (111) estão alinhados paralelamente. Os outros 6, metade em cada plano (111) adjacente, estão antiparalelos (frustrados). Assim, o termo $J_1(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ no Hamiltoniano é cancelado, favorecendo a influência das interações de quarta ordem. Este termo reaparece

fracamente na presença de uma distorção romboédrica, devido à dependência de J_I com a distância entre os átomos Eu-Eu (seção 2.2).

Para obter a temperatura da transição T_N e o expoente crítico β , a magnetização da sub-rede em função da temperatura foi ajustada com uma lei de potência nas proximidades de T_N , $0.1 > t > 0.006$, onde $t = (T_N - T)/T_N$ é a temperatura reduzida (Figura 5.29). O ajuste deu como resultados $T_N = 9.99(1)$ K e $\beta = 0.36(1)$. Os mesmos resultados são obtidos quando o intervalo do ajuste é mudado para $0.05 > t > 0.006$. A fronteira inferior do intervalo do ajuste, $t > 0.006$, deixa uma região da curva perto de T_N fora do cálculo. Nesta região, foi observado um incremento da largura do pico magnético ao aumentar a temperatura (Figura 5.30). A temperatura da transição magnética T_N obtida coincide com a encontrada com as medidas SQUID da magnetização em função da temperatura, mostradas na seção 5.2.1.1.

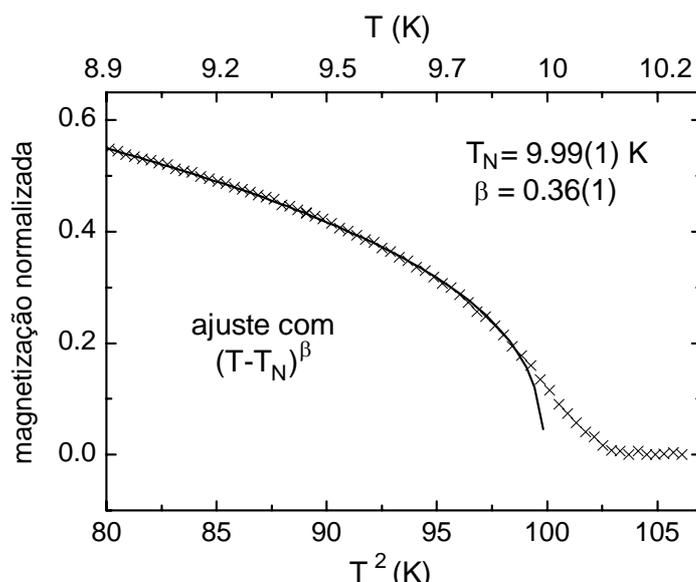


Figura 5.29 - Magnetização normalizada, obtida da raiz quadrada da intensidade integrada do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), em função da temperatura, na região mais próxima à temperatura de transição. A linha sólida é o resultado do ajuste com uma função de potência $(T - T_N)^\beta$.

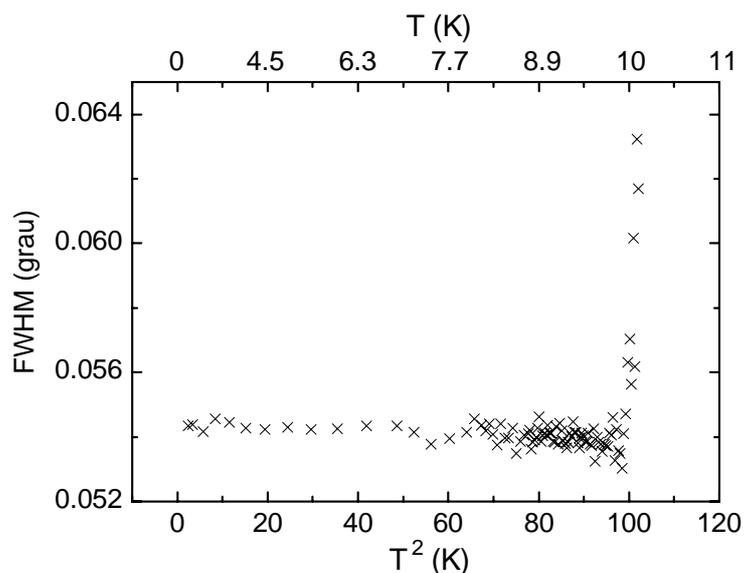


Figura 5.30 – Largura a meia altura do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) em função da temperatura.

O espalhamento magnético observado na região perto de T_N da curva da magnetização em função da temperatura pode ser devido à dispersão crítica, como sugerido pelo aumento da largura do pico nesta região (Figura 5.30), ou à heterogeneidade no *strain* da amostra. Para o EuTe, a integral de troca entre segundos vizinhos, J_2 , e a temperatura de ordenamento T_N são só fracamente dependentes do parâmetro de rede [76]. Heterogeneidades no *strain* capazes de produzir uma variação de T_N de $\sim 0.15\text{K}$, também produziriam picos muito mais largos dos que os observados aqui. Além disto, se a região arredondada fosse originada por heterogeneidades no *strain*, na vizinhança de T_N só as regiões mais tencionadas, que manteriam a ordem magnética, seriam capazes de dispersar coerentemente. Isto provocaria o deslocamento do pico para menores θ ao aumentar a temperatura [82], o que não é observado. Portanto, o espalhamento observado perto de T_N é provavelmente devido à dispersão crítica.

Tabela 5-6 – Parâmetros de rede obtidos a partir de diferentes reflexões hkl com ângulos ϕ em relação à normal. Na última coluna é mostrado o comprimento de penetração efetiva z do feixe na amostra.

hkl	ϕ (grau)	$a^* = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	z (μm)
111	0	6,5874	0,43
222	0	6,5875	0,86
224	19,47	6,5849	0,97
313	22,00	6,5843	1,00
202	35,26	6,5797	0,34
115	38,94	6,5786	0,33
024	39,23	6,5781	0,22
3-11	58,52	6,5726	0,83

Para obter mais informações sobre o estado de *strain* do filme de EuTe, foram medidas várias reflexões simétricas e assimétricas, com diferentes inclinações ϕ relativas à normal da superfície, a 15 K. A mudança de ϕ nestas reflexões implica a mudança na penetração efetiva, z , do feixe na amostra, e portanto diferentes volumes são investigados com cada uma delas. O resultado deste estudo é mostrado na Tabela 5-6. Os parâmetros de rede obtidos da posição dos picos estão numa linha reta se plotados em função de $\sin^2\phi$ (Figura 5.31), indicando que o *strain* é homogêneo na profundidade [83]. Também, os perfis simétricos dos picos (Figura 5.27) indicam que o *strain* é homogêneo na profundidade.

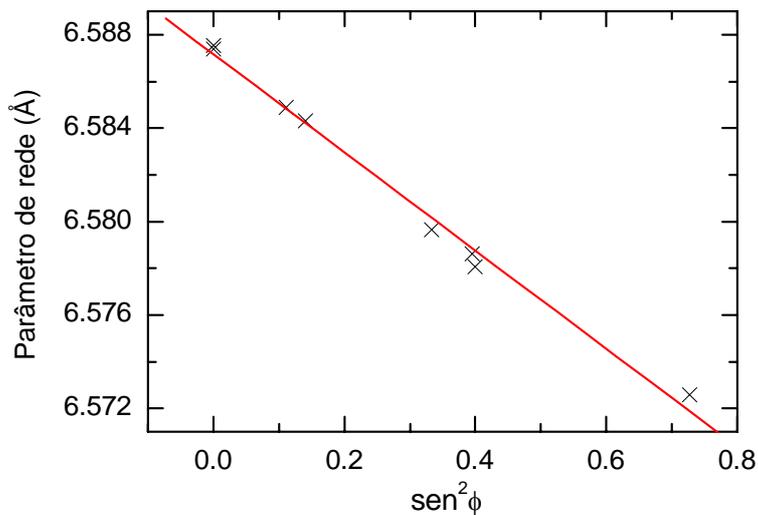


Figura 5.31 – Parâmetro de rede obtido de diferentes reflexões estruturais hkl em função do $\text{sen}^2\phi$, onde ϕ é o ângulo entre as normais do plano hkl e da superfície da amostra.

O *strain* aproximadamente constante no filme estudado, crescido sobre BaF_2 , contrasta com o de filmes de EuTe crescidos sobre camadas intermediárias de PbTe , cujo perfil assimétrico indica um perfil de *strain* variável com a profundidade [29]. O PbTe tem um descasamento de rede com o EuTe menor do que com o BaF_2 , e por isso filmes de EuTe menos defeituosos seriam esperados se crescidos sobre PbTe . A aparente contradição pode ser explicada considerando-se os modos de crescimento do EuTe sobre o PbTe e o BaF_2 . O EuTe cresce camada a camada sobre o PbTe (seção 5.1.3.1), e portanto a relaxação do *strain* acontece lentamente ao longo da espessura do filme. Entretanto, o modo de crescimento do EuTe sobre o BaF_2 , inicialmente em ilhas que depois coalescem para continuar camada a camada, cria uma região de alta densidade de defeitos, que é muito mais eficaz na relaxação do *strain*.

O valor de $T_N=9.99(1)$ K obtido do ajuste com a lei de potência (Figura 5.29) é um pouco maior do que o reportado para o material volumétrico, de 9.6 K [75]. Pequenas variações da temperatura de Néel em filmes finos de EuTe têm sido observadas anteriormente [29], e podem ser atribuídas ao *strain* presente no filme. Da teoria do campo médio sabemos que $T_N=-4J_2S(S+1)/k_b$ [76; 84]. Portanto, uma mudança no T_N é

esperada se J_2 muda. Estudos anteriores do EuTe volumétrico em altas pressões encontraram um leve incremento de $|J_2|$ para menores parâmetros de rede [76]. Entretanto, a situação é mais complexa no caso dos filmes finos de EuTe, com *strain* biaxial compressivo no plano e tênsil na direção [111] normal à superfície do filme. O efeito do *strain* biaxial no EuTe é uma distância cátion-ânion menor. A diminuição desta distância poderia favorecer a integral de troca indireta, J_2 , e provocar o aumento de T_N aqui observado.

O valor obtido para o expoente crítico, $\beta=0.36(1)$, coincide com a previsão da teoria da renormalização para o magneto tridimensional de Heisenberg [85]. Entretanto, outros expoentes críticos do EuTe, como o do calor específico (α), exibem comportamentos anômalos [86]. O expoente crítico α mostrou uma mudança a temperaturas reduzidas $|t|\sim 0.01$, tendo um valor maior (menor) para $|t|<0.01$ ($|t|>0.01$) do que o previsto pela teoria da renormalização. Foi sugerido que essa anomalia poderia ser resultado da anisotropia resultante da interação dipolo-dipolo, ou devida a ocorrência de uma transição de primeira ordem [86], o que estaria em concordância com a existência de um ponto tricrítico para o EuTe. As interações de quarta ordem, cuja importância no caso do EuTe foi demonstrada neste trabalho, também são anisotrópicas, e poderiam ser o motivo das anomalias observadas.

Espera-se também que a transição ao estado ordenado afete o parâmetro de rede do EuTe, devido ao efeito de magneto-estrição. Para investigar este aspecto, o pico estrutural (222) foi medido entre 1.5 e 90 K, e a partir da sua posição foi obtido o parâmetro de rede em função da temperatura (Figura 5.32). Ao diminuir a temperatura de 90 a 20 K, observa-se uma contração da rede, como esperado ao resfriar um material qualquer. Da região aproximadamente linear entre 90-50 K foi obtido um valor de $1,4\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para o coeficiente de expansão térmica, β_{linear} , em concordância com o valor reportado [34; 35, p. 511], também mostrado na Tabela 2-1.

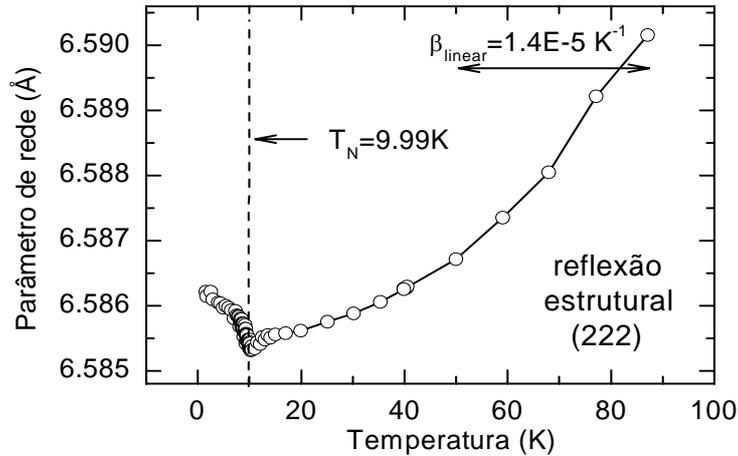


Figura 5.32 – Parâmetro de rede em função da temperatura, obtido das varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão estrutural (222).

Na região perto de T_N o comportamento do parâmetro de rede muda, diminuindo mais rapidamente de 15 a 10 K, para depois aumentar ao continuar resfriando, como mostrado em detalhe na Figura 5.33. A figura também mostra um ajuste feito à região de 20-40 K com uma lei T^3 , que é o comportamento esperado a baixas temperaturas na ausência de transições de fases [87, p. 493]. O afastamento do comportamento do parâmetro de rede da lei T^3 é atribuído à transição para a fase ordenada AFM, ainda que uma influência até 5 K acima de T_N não era esperada. A expansão observada abaixo de 10 K é contrária à única medida de raios X do EuTe em temperaturas tão baixas encontrada na literatura [88], datada de 1965, onde foi reportada uma contração da rede do EuTe ao diminuir a temperatura abaixo de T_N . Uma contração da rede também foi reportada abaixo da temperatura do ordenamento para o MnO, material também AFM de tipo II como o EuTe [51]. É pouco provável que a expansão observada aqui esteja ligada à característica da amostra ser um filme epitaxial com *strain* biaxial, enquanto as amostras estudadas em [51; 88] eram volumétricas. Nota-se finalmente que a expansão aqui observada está fora do erro da medida.

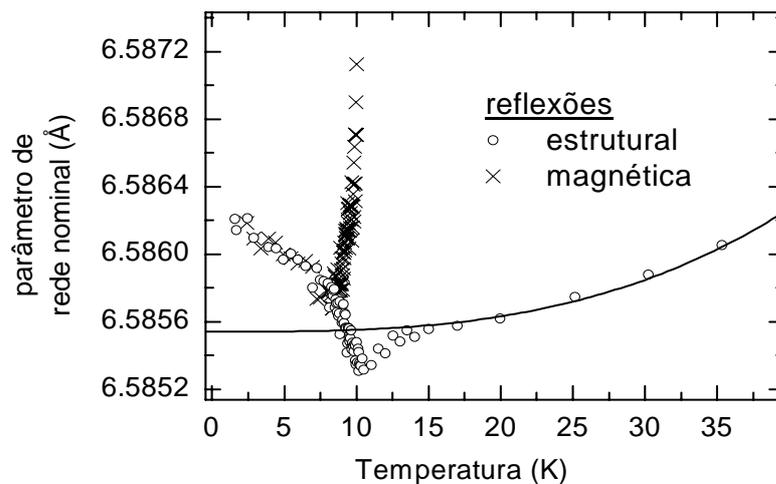


Figura 5.33 – Parâmetros de rede nominais em função da temperatura, obtidos das varreduras $\omega/2\theta$ ao redor das reflexões estrutural (222) e magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) (círculos e cruzes, respectivamente). A linha sólida é um ajuste na região acima de 20 K com uma lei T^3 , que seria o comportamento esperado na ausência de transições de fase.

Um resultado mais surpreendente foi obtido ao comparar os comportamentos dos parâmetros de rede obtidos das reflexões estrutural e magnética na região de 1.5 a 10 K. O esperado seria que os parâmetros de rede obtidos das duas reflexões fossem iguais em toda a faixa de temperatura, já que se trata do mesmo cristal. Entretanto, na faixa de 8 a 10 K, os comportamentos dos parâmetros obtidos das reflexões estrutural e magnética são opostos (Figura 5.33). Este comportamento anômalo também tem sido observado em outros compostos de terras raras, incluindo metais e isolantes com transições de fases de primeira e segunda ordens [89]. Na mesma referência, a existência de uma região de incomensurabilidade entre os picos estrutural e magnético é explicada em termos da teoria generalizada de correção de fases de Berry. Esta teoria prevê também um aumento da largura do pico magnético, proporcional à distância no espaço recíproco entre as reflexões estrutural e magnética. O aumento da largura foi observado nos materiais estudados na referência [89]. Porém, ele não é observado no EuTe na região de incomensurabilidade entre 8-10 K (Figura 5.30). Além disso, nos exemplos citados a região de incomensurabilidade começa na temperatura da transição, na qual os picos magnético e estrutural começam a separar-se no espaço recíproco ao aumentar a

temperatura [68; 89], salvo no caso do URu₂Si₂, cujo ordenamento magnético não é ainda completamente compreendido.

A temperatura da transição do EuTe foi identificada em 9.99 K, ao menos para o parâmetro de ordem longitudinal convencional. Se o começo da região incomensurável está relacionado com uma transição magnética, poderia tratar-se da transição associada ao parâmetro de ordem transversal. Como comentado na seção 2.2, a existência de uma ordem transversal é prevista para os materiais onde as interações de quarta ordem são importantes [46]. Indícios da existência desta ordem transversal no EuTe têm sido observados no comportamento da susceptibilidade magnética [46; 47].

Observe também que o comportamento do parâmetro de rede com a temperatura, obtido da reflexão estrutural, exibe duas regiões praticamente lineares abaixo de 10 K, de 1.5 a 8 K e de 8 a 10 K (Figura 5.33). Além disto, a relação linear entre a magnetização e T² observada em baixas temperaturas se estende até 0.8 T_N, de 1.5 a 8 K aproximadamente (Figura 5.28). Tudo isso parece indicar uma mudança nas propriedades magnéticas do EuTe a 8 K, e poderia se tratar da transição ao estado ordenado transversal. De qualquer forma, mais experimentos são necessários para confirmar esta hipótese, ou para determinar o motivo da incomensurabilidade entre os picos magnético e estrutural.

5.2.2.1.3 Estudo da população dos domínios S no EuTe

Como comentado na seção 2.2, no EuTe volumétrico podem existir 4 domínios T diferentes com os *spins* alinhados em qualquer um dos planos equivalentes {111}. Dentro de cada domínio T, os *spins* podem formar 3 domínios S diferentes ao se alinhar ao longo de uma das três direções de fácil magnetização $\langle 11-2 \rangle$ [44]. Estudos anteriores em amostras epitaxiais de EuTe (111) sinalizaram que o *strain* compressivo no plano favorece energeticamente o domínio T contido no plano da amostra [29]. Entretanto, os três domínios S neste domínio T poderiam estar populados homoganeamente ou não.

Inicialmente foi investigado se os *spins* estavam contidos nos planos (111) do domínio T contido no plano da amostra, ou inclinados, com uma componente não nula na direção da normal. Para isto foram comparadas as intensidades de duas reflexões magnéticas: a $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ e a $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$. Como a intensidade espalhada magneticamente depende em

primeira aproximação do quadrado do produto escalar entre o vetor de onda espalhado e a direção do momento magnético, $\cos(\vec{k} \cdot \vec{m})^2$, no caso de que os *spins* estejam contidos nos planos (111), é esperada uma relação de

$$\frac{I_{\frac{111}{222}}}{I_{\frac{333}{222}}} = \frac{d_{\frac{111}{222}}}{d_{\frac{333}{222}}} \cdot \frac{\cos\left(\theta_{\frac{111}{222}}\right)^2}{\cos\left(\theta_{\frac{333}{222}}\right)^2} = 3.38 \quad (5.1)$$

onde θ_{hkl} é o ângulo de Bragg, e d_{hkl} é a penetração efetiva do feixe na reflexão hkl . A partir das varreduras ω e $\omega/2\theta$ em torno das reflexões $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ e $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$, a intensidade de cada uma delas foi calculada integrando no “elipsóide de revolução” com perfis iguais à varredura ω nos eixos x e y, e à varredura $\omega/2\theta$ no eixo z. A relação obtida entre as intensidades integradas das reflexões $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ e $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ foi de 3.4(1), em concordância com o valor calculado na Equação 5.1 para o caso em que os *spins* estão completamente contidos nos planos (111).

Depois de ter conferido que os *spins* estão completamente contidos nos planos (111), passou-se a investigar a população relativa dos domínios S. Para isto, a reflexão magnética $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ foi medida em diferentes azimutes. Considerando a dependência $\cos(\vec{k} \cdot \vec{m})^2$ da intensidade espalhada magneticamente, se só um dos domínios S estiver populado é esperada a dependência representada pela linha sólida na Figura 5.34. Entretanto, a dependência da intensidade integrada com o azimute é praticamente constante, como mostrado na Figura 5.34. Este comportamento é consistente com uma população homogênea de todos os domínios S dentro do domínio T contido no plano da amostra (linha pontilhada).

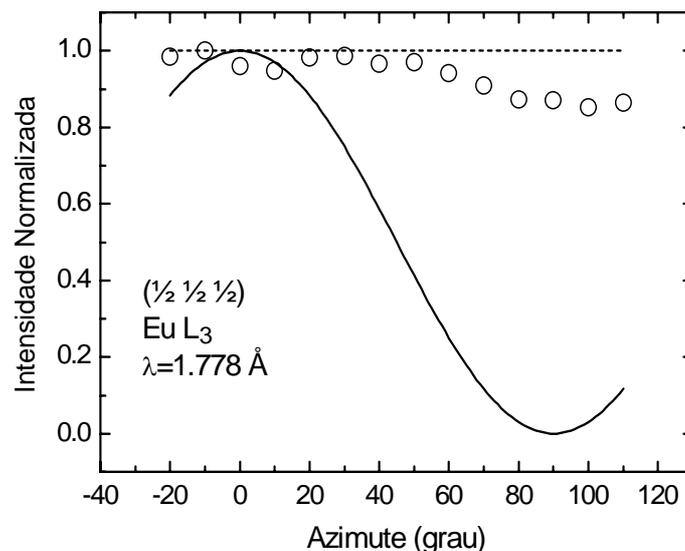


Figura 5.34 – Intensidade integrada do pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ em função do azimute. A linha sólida é a dependência esperada para o caso em que só um dos domínios S está populado, enquanto a linha pontilhada é a previsão para o caso em que os três domínios S estão igualmente populados.

5.2.2.1.4 Estudo de um filme de 40 ML de EuTe

Depois de ter estudado o ordenamento magnético em filmes relativamente espessos de EuTe, passou-se a investigar um filme de só 40 ML de EuTe embebido em PbTe (P7096) para testar os limites da técnica e a influência da redução das dimensões nas propriedades magnéticas. A varredura $\omega/2\theta$ ao redor das reflexões estruturais do substrato de BaF₂, da camada intermediária de PbTe e do filme de EuTe é mostrada na Figura 5.35. Esta medição foi feita na linha XRD2 do síncrotron, onde a elevada intensidade permitiu observar claramente o sinal do filme de EuTe de só 40 ML. Na mesma figura é mostrado também o espectro calculado com teoria dinâmica da difração, a partir do qual foi obtida a espessura da camada de EuTe, considerando-se ela completamente tencionada ao PbTe.

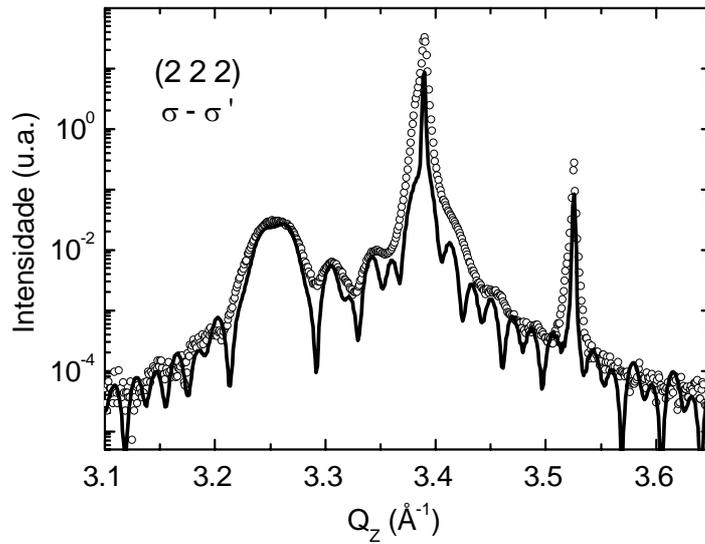


Figura 5.35 – Varredura $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão estrutural (222) de um filme de 40 ML de EuTe embebido em PbTe (amostra P7096). A linha sólida é o resultado do ajuste com teoria dinâmica da difração considerando-se o EuTe completamente pseudomórfico ao PbTe.

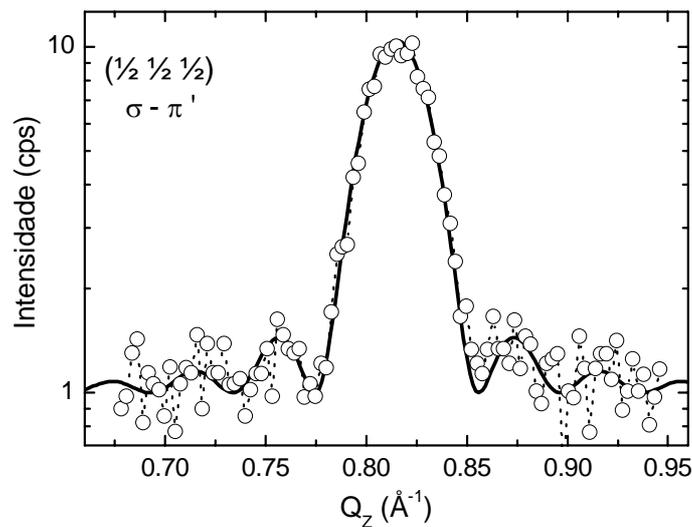


Figura 5.36 - Varredura $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) de um filme de 40 ML de EuTe embebido em PbTe (amostra P7096). A linha sólida é o resultado do ajuste com a teoria cinemática da difração.

Para se medir o pico magnético proveniente de tão pouco material foi utilizado um polarímetro (Figura 4.10). O polarímetro permitiu colocar o detector na posição 2 da configuração mostrada na Figura 4.7(a). Dentro do polarímetro, um analisador de grafite

alinhado para refletir nos planos (003), resultou num $2\theta=93.4^\circ$ para o comprimento de onda do Eu L₂. Desta forma, somente a radiação $\sigma \rightarrow \pi'$, espalhada pelos momentos magnéticos, chega ao detector, o que elimina quase todo o ruído da medida, já que o ruído é gerado predominantemente na dispersão $\sigma \rightarrow \sigma'$ pelas cargas.

A Figura 5.36 mostra o resultado de uma varredura $\omega/2\theta$ ao redor da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) da amostra P7096 com 40 ML de EuTe, usando-se a configuração descrita no parágrafo anterior. O pico magnético é claramente observável, e o ruído ficou bem baixo, em torno de 1 cps. O pico magnético medido foi ajustado com a teoria cinemática da difração, descrita na seção 4.2.1. O melhor ajuste, mostrado na Figura 5.36, foi obtido considerando uma espessura de 40 ML de EuTe, em concordância com o resultado do ajuste dinâmico da medida em torno do pico estrutural (222) (Figura 5.35).

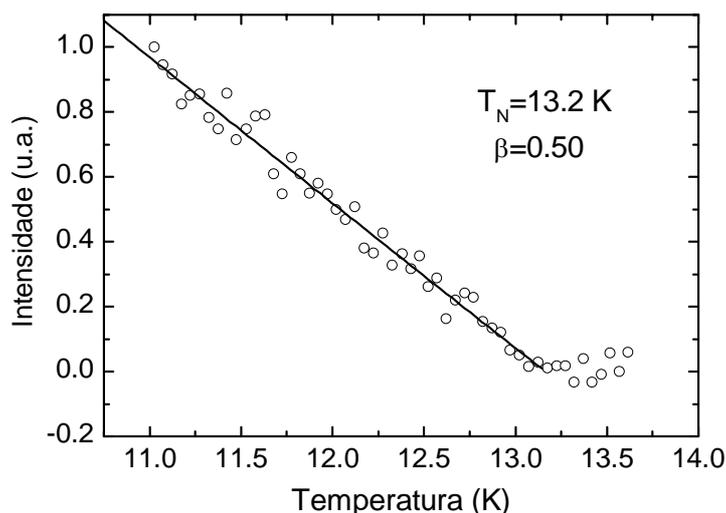


Figura 5.37 – Intensidade normalizada medida na posição do máximo da reflexão magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) em função da temperatura. A linha sólida é um ajuste a uma lei de potência, de onde foram obtidos a temperatura de Néel, T_N , e o expoente crítico, β .

Em seguida, foi medida a intensidade no máximo do pico magnético em função da temperatura. A Figura 5.37 mostra que a intensidade diminui monotonicamente com o aumento da temperatura, sendo zero para temperaturas superiores a T_N . O ajuste a lei de potência $(T-T_N)^\beta$ resultou em $T_N=13.2 \text{ K}$, para a temperatura de transição, e $\beta=0.50$, para o expoente crítico. Observe que o valor de T_N obtido é superior ao de 9.99 K,

obtido para o filme de 1.5 μm (seção 5.2.2.1.2). Existem dois fatores fundamentais que influem no valor de T_N , e eles são o *strain* e o número de vizinhos do Eu. A diminuição do número de vizinhos traz uma diminuição de T_N , enquanto um *strain* compressivo no plano da amostra resulta no aumento de T_N [29]. Evidentemente, este último fator é predominante no caso da amostra estudada aqui (P7096) com 40 ML de EuTe, acarretando o aumento observado no valor de T_N .

5.2.2.2 Superredes de EuTe/SnTe

O estudo com difração magnética ressonante das superredes de EuTe/SnTe começou pela detecção do sinal magnético proveniente de uma SL com alto conteúdo de európio, nominalmente $130 \times (10/20)\text{ML}$ (S7061). A Figura 5.38 mostra o resultado de duas varreduras $\omega/2\theta$ ao redor da posição do pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, realizadas em duas temperaturas diferentes, uma inferior e outra superior a T_N . Como observado, a varredura feita abaixo de T_N exibe um pico em relação àquela acima de T_N , devido ao espalhamento magnético. Este pico demonstra a existência do ordenamento AFM dentro de cada camada de 10 ML de EuTe na SL.

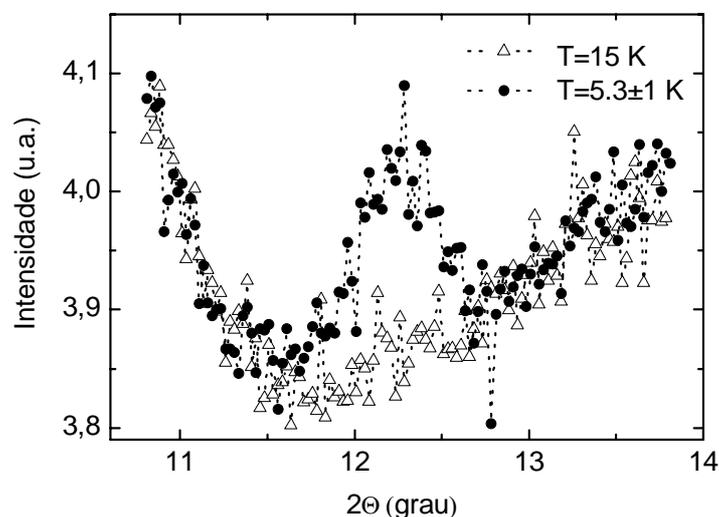


Figura 5.38 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor do pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ da amostra S7061 ($130 \times (10/20)\text{ML}$) em duas temperaturas diferentes, acima e abaixo de T_N (borda Eu L_2).

Posteriormente passou-se a procurar o pico magnético numa SL com menor conteúdo e camadas mais finas de európio. Para isto foi escolhida a amostra S7055, de $25 \times (3/36) \text{ML}$. Repare que ela tem no total só 75 ML de EuTe distribuídas em 900 ML de SnTe. A varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão estrutural (222) é mostrada na Figura 5.39 (a). Nela podem ser observados satélites de até sexta ordem, demonstrando a elevada qualidade cristalina desta SL.

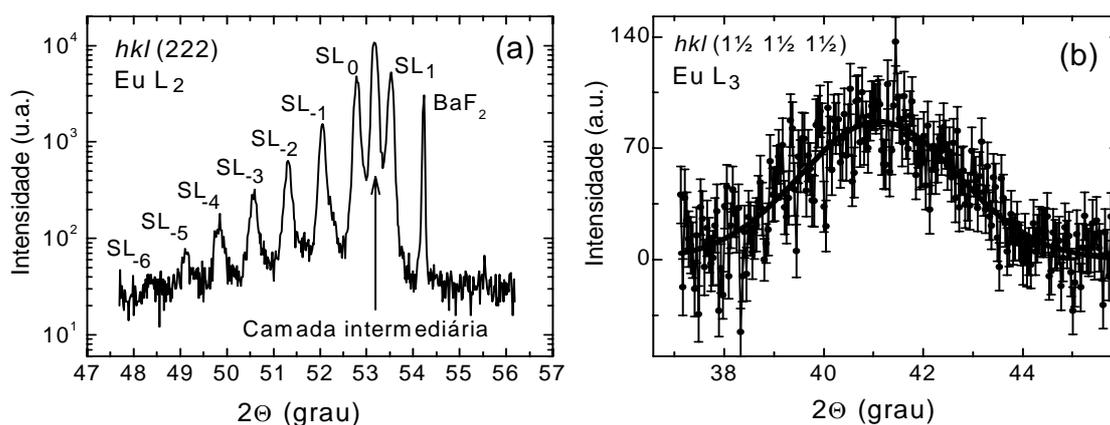


Figura 5.39 – Varredura $\omega/2\theta$ de uma superrede $25 \times (3/36) \text{ML}$ (S7055) ao redor da reflexão estrutural (222), mostrando os picos do substrato de BaF_2 , da camada intermediária de SnTe, e da superrede (a). A figura (b) mostra o sinal magnético na posição $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$.

A Figura 5.39 (b) mostra o pico magnético $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ da amostra S7055. Ele foi obtido pela diferença entre as médias de 15 varreduras a 1.5 K e 15 varreduras a 15 K. Apesar do esforço estatístico para a detecção deste pico, o fato dele estar presente prova o ordenamento AFM das camadas individuais de EuTe de só 3 ML. Este ordenamento em um sistema praticamente bidimensional é notável, já que nos magnetos de Heisenberg estritamente bidimensionais, a existência de um ordenamento magnético de longo alcance está proibida pelo teorema de Mermin-Wagner a qualquer temperatura diferente de 0 K [90]. Geometricamente, a menor espessura possível das camadas de EuTe para um ordenamento AFM existir é de 2 ML, onde cada ML teria os *spins* orientados em direções opostas. De fato, um ordenamento AFM em camadas de 2 ML de EuTe já foi observado previamente, usando-se difração de raios X moles ressonante [91].

O pico magnético também foi procurado em mais duas superredes de EuTe/SnTe, com espessuras iguais a 3 ML para o EuTe, e espessuras do SnTe cada vez menores (S7038 e S7023). A diminuição da espessura das camadas de SnTe traz consigo a deterioração da qualidade cristalina das SLs, como foi comentado na seção 5.1.3.3. Isso pode ser observado nas varreduras $\omega/2\theta$ em torno da reflexão estrutural (222) das SLs, onde os satélites diminuem em número e ficam mais largos ao diminuir a espessura do SnTe (Figura 5.40 (a) e (b)).

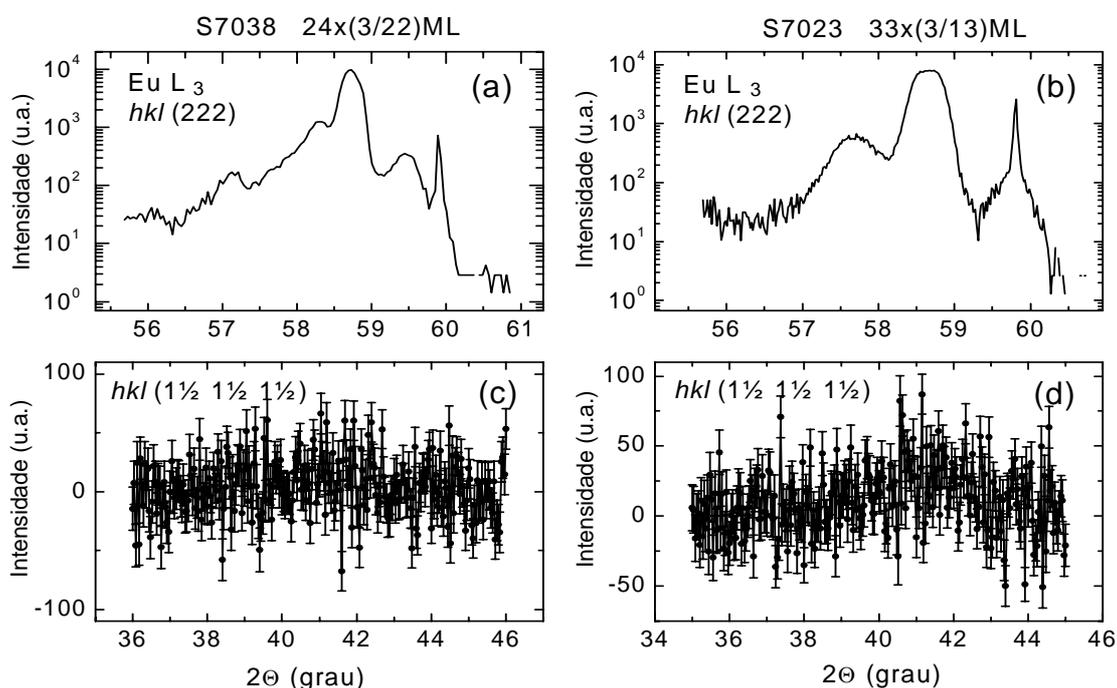


Figura 5.40 – Varreduras $\omega/2\theta$ ao redor das reflexões estrutural (222) e magnética ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$) em duas superredes (S7038 e S7023) com diferentes espessuras das camadas de SnTe.

Contrariamente ao observado para a superrede S7055, mostrada na Figura 5.39, nas SLs S7038 e S7023 não foi possível detectar o pico magnético (Figura 5.40 (c) e (d)). Isto deve ser resultado da qualidade inferior das amostras, significando interfaces mais rugosas e a perda crescente de vizinhos do Eu. Uma comparação semelhante entre três superredes com espessuras decrescentes de SnTe e espessura constante do EuTe, igual a 3 ML, foi feita na seção 5.2.1.2 durante os estudos com a técnica SQUID. Os resultados

ali mostrados (Figura 5.23) também estão em concordância com um desordem crescente nas SLs com camadas mais finas de SnTe.

5.2.2.3 Superredes de EuTe/PbTe

O estudo por difração magnética ressonante das superredes de EuTe/PbTe incluiu três amostras: $10 \times (11/23) \text{ML}$ (P8021), $50 \times (7/14) \text{ML}$ (P8020), e $100 \times (5/15) \text{ML}$ (P7097) (Tabela 5-4). As medições foram feitas com o polarizador no braço 2θ do difratômetro, usando-se as configurações $\sigma\text{-}\sigma'$ e $\sigma\text{-}\pi'$ para medir as reflexões estruturais e magnéticas, respectivamente (Figura 4.7).

A Figura 5.41 mostra as varreduras $\omega/2\theta$ da superrede P8021 em torno das reflexões estrutural (222) (a) e magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) (b). A medida da reflexão estrutural (222) mostra dois picos mais intensos correspondentes à camada intermediária de PbTe e ao substrato de BaF_2 , e vários satélites da superrede, observáveis até a ordem -4. A varredura em torno da reflexão magnética (Figura 5.41(b)) mostra um pico bem definido, proveniente do ordenamento AFM nas camadas individuais de 11 ML de EuTe.

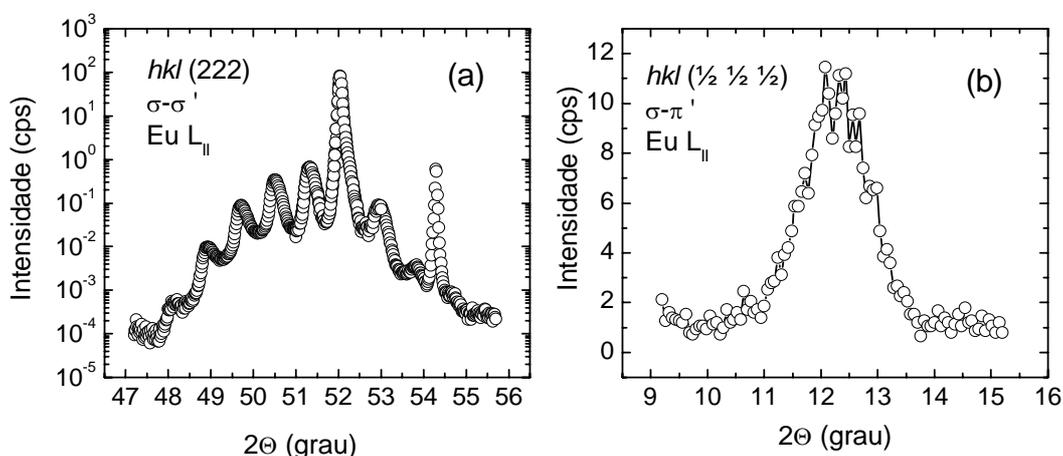


Figura 5.41 – Varreduras $\omega/2\theta$ em torno das reflexões estrutural (222) e magnética ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), medidas a 1.5 K, da superrede P8021, $10 \times (11/23) \text{ML}$.

A segunda SL estudada foi a P8020, $50 \times (7/14) \text{ML}$, com espessuras das camadas de EuTe e PbTe menores que a P8021, $10 \times (11/23) \text{ML}$. A varredura $\omega/2\theta$ em torno da

reflexão (222) e o mapa da rede recíproca em torno da reflexão (224) da amostra P8020 foram mostrados na Figura 5.15 e na Figura 5.16, respectivamente, mostrando uma superrede parcialmente relaxada, de elevada qualidade cristalina e interfaces abruptas.

A Figura 5.42(a) mostra a varredura $\omega/2\theta$ sobre a reflexão estrutural (222) realizada na linha XRD2 do síncrotron. O alargamento dos picos em relação à varredura feita no difratômetro X'Pert (Figura 5.15) é devido à menor resolução da configuração na linha XRD2. O objetivo de medir novamente a reflexão estrutural é precisamente avaliar a resolução da configuração usada na linha. Esta configuração é também usada nas medidas do pico magnético, onde só muda a posição do detector para receber a radiação $\sigma\text{-}\pi'$ espalhada magneticamente.

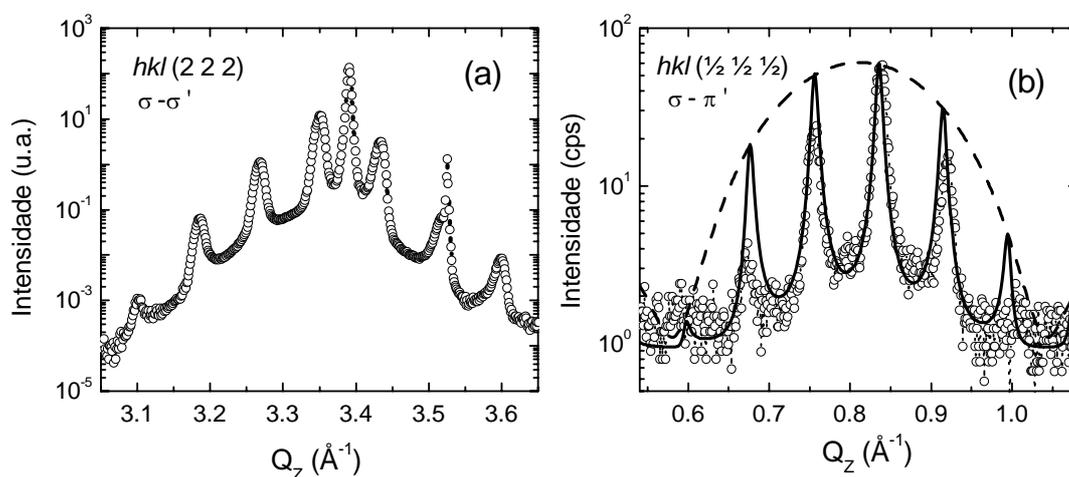


Figura 5.42 - Varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão estrutural (222) da amostra P8020, $50 \times (7/14)$ ML (a). O painel direito (b) mostra a varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão magnética $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. A linha sólida (b) é o resultado do ajuste com teoria cinemática da difração, enquanto a linha pontilhada é o fator de estrutura calculado para uma camada de EuTe de 7 ML.

A Figura 5.42 (b) mostra a varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão magnética $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ da superrede P8020. Repare que no lugar de um pico largo como observado no caso da amostra P8021 (Figura 5.41) vários picos são observados na posição do pico magnético. Este desdobramento do pico magnético em satélites é devido a existência de correlações magnéticas entre as camadas alternadas de EuTe (seção 2.3). Este novo ordenamento

magnético, que transcende as camadas individuais de EuTe, introduz uma nova periodicidade no sistema, provocando o desdobramento do pico magnético em vários satélites. O ordenamento não foi observado no caso da superrede P8021, porque a espessura das camadas de PbTe, de 23 ML, era muito grande para permitir a existência de correlações. No caso da superrede P8020, as camadas de PbTe são só de 14 ML, e as correlações magnéticas são confirmadas pela presença dos satélites.

A Figura 5.42(b) mostra também o ajuste com teoria cinemática da difração dos satélites magnéticos (seção 4.2.1). O valor do parâmetro p obtido do ajuste foi de -0.7 , indicando que a seqüência do ordenamento magnético nas camadas adjacentes de EuTe está revertida (Figura 2.5(b)). Este ordenamento está de acordo com a previsão da teoria de correlações magnéticas mediadas por elétrons de valência, de Blinowski e Kacman [30].

A Figura 5.43 mostra as varreduras sobre as reflexões estrutural (a) e magnética (b) para a terceira superrede, P7097, com camadas de EuTe de 5 ML, mais finas que nos dois casos anteriores. Novamente, a presença de satélites na posição do pico magnético indica a existência de correlações magnéticas entre as camadas alternadas. O ajuste dos satélites magnéticos com a teoria cinemática da difração deu um valor de -0.6 , indicando que a seqüência do ordenamento magnético nas camadas adjacentes é oposta. Mais uma vez este resultado está de acordo com a teoria de Blinowski e Kacman [30].

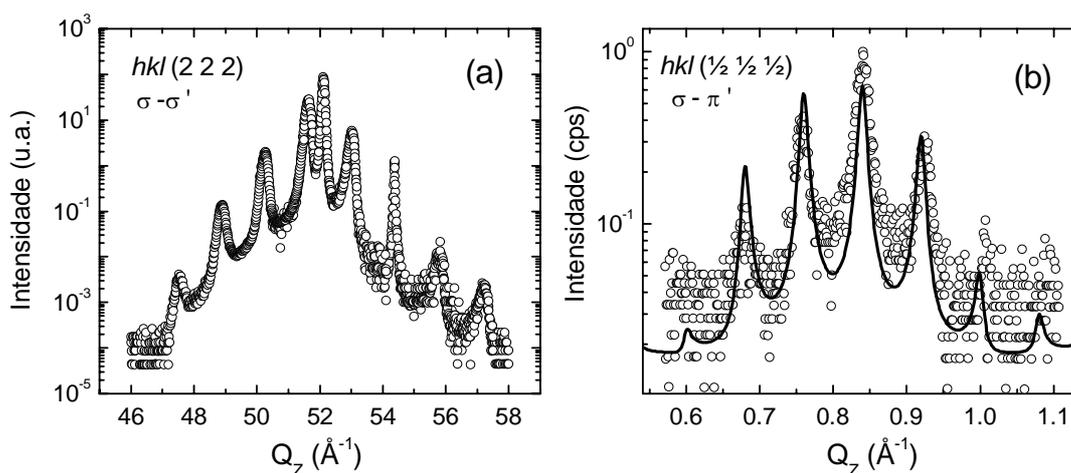


Figura 5.43 - Varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão estrutural (222) da amostra P7097, $100 \times (5/15)$ ML (a). O painel direito (b) mostra a varredura $\omega/2\theta$ em torno da reflexão magnética $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. A linha sólida (b) é o resultado do ajuste com teoria cinemática da difração.

Como comentado na introdução, as correlações magnéticas nas superredes de EuTe/PbTe foram observadas anteriormente usando-se a técnica de difração de nêutrons [29]. Porém, devido à fraca interação dos nêutrons com a matéria e à baixa sensibilidade superficial resultante, estes experimentos precisaram de superredes com várias centenas de repetições ($N \sim 300-400$). No caso da difração magnética ressonante, com a configuração utilizada aqui, superredes com 50 repetições são suficiente para a observação clara da estrutura de satélites magnéticos (Figura 5.42). Também, o elevado número de repetições das SLs usadas para as medidas com nêutrons acaba afetando a qualidade cristalina, e as correlações observadas nelas nem sempre estão de acordo com a teoria [29; 30]. A elevada sensibilidade superficial da difração magnética de raios X ressonante possibilitou também medir os picos magnéticos até temperaturas muito próximas a T_N . A dependência dos picos magnéticos com a temperatura permitiu tirar informações sobre a transição magnética e sobre o perfil de magnetização nas camadas individuais de EuTe dentro das superredes [92], como descrito a seguir.

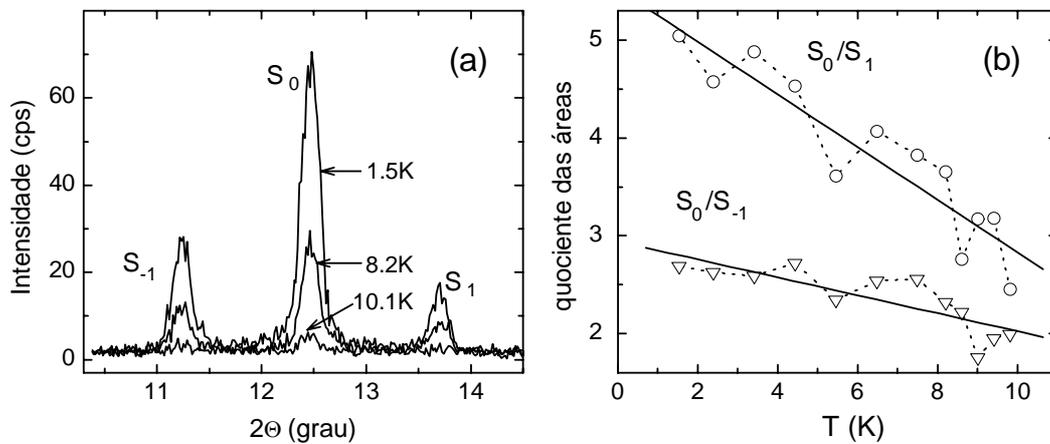


Figura 5.44 – Varredura $\omega/2\theta$ em torno dos satélites magnéticos da amostra P8020, medidos em diferentes temperaturas (a). No painel direito (b) é mostrada a dependência com a temperatura da razão entre as intensidades do satélite central (S_0) e os satélites laterais (S_{-1} e S_1).

A Figura 5.44(a) mostra as varreduras em torno dos satélites magnéticos da amostra P8020 para diferentes temperaturas. Como esperado, a intensidade dos satélites diminui ao aumentar a temperatura. A observação da estrutura de satélites até $0.98 T_N$, indicou

que as correlações magnéticas entre as camadas alternadas persistem enquanto existe ordenamento nas camadas individuais. A extensão das correlações também permanece constante, já que não foi observado alargamento dos satélites ao aumentar a temperatura. Portanto, a possibilidade de um estado não correlacionado abaixo de T_N , como sugerido na referência 93, pode ser descartada ou reduzida a um intervalo de temperaturas muito pequeno.

A Figura 5.44(b) mostra também a dependência com a temperatura dos quocientes S_0/S_1 e S_0/S_{-1} com as intensidades integradas do satélite central de ordem zero e os satélites externos, de ordem 1 e -1. Estes quocientes diminuem ao aumentar a temperatura, indicando uma queda mais rápida da intensidade do satélite central em relação aos satélites externos. Isto pode ser explicado considerando-se que a intensidade dos satélites é modulada pelo fator de estrutura de uma camada individual de EuTe, de 7ML no caso da amostra P8020. O fator de estrutura é mostrado com uma linha pontilhada na Figura 5.42(b). Ele depende da forma do perfil de magnetização nas camadas individuais de EuTe, como mostrado na Figura 5.45. Ao aumentar a temperatura é esperada uma diminuição na magnetização das camadas de EuTe, que pode acontecer homogeneamente em todas as camadas ou preferencialmente nas camadas mais externas. Uma diminuição homogênea na magnetização das camadas mudará o fator de estrutura em um fator constante (Figura 5.45(a)). Neste caso, as intensidades dos satélites mudarão também num fator constante, e não é esperada mudança na relação entre as intensidades. Se a magnetização diminui preferencialmente nas camadas mais externas, o fator de estrutura vai ficar mais largo (Figura 5.45(b)). Neste caso a intensidade do satélite central diminui mais rápido do que a dos satélites externos, tal como foi observado aqui (Figura 5.44(b)). Portanto, pode-se concluir que ao aumentar a temperatura, a magnetização nas camadas de EuTe diminui preferencialmente nas MLs mais externas.

A diminuição preferencial da magnetização nas camadas superficiais é um efeito esperado, devido à perda de parte dos vizinhos dos átomos da superfície. Este efeito foi previsto teoricamente por Binder e Hohenberg em 1974 [94], usando o método de Monte Carlo para simular os perfis de magnetização perto da superfície em função da

temperatura. Entretanto, observações experimentais deste fenômeno são pouco frequentes, já que ele acontece apenas muito perto da superfície, com pouca influência sobre as propriedades magnéticas do material volumétrico. No caso em análise, as dimensões reduzidas das camadas de EuTe dentro das SLs, unido à elevada sensibilidade superficial da difração magnética ressonante, permitiram obter informação qualitativa sobre a evolução dos perfis de magnetização com a temperatura [92].

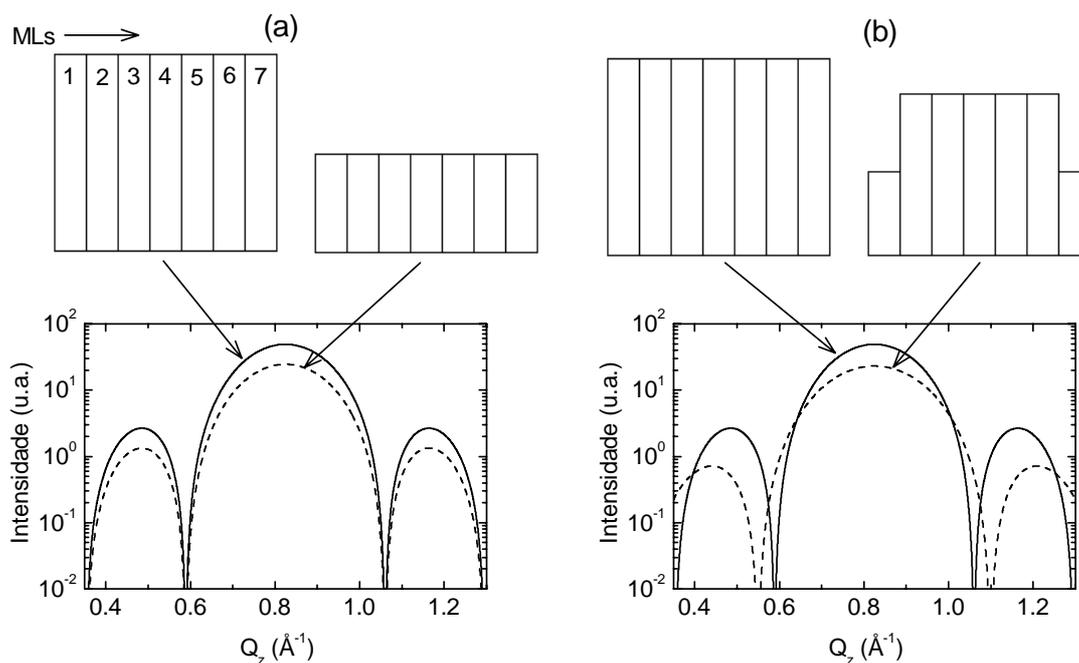


Figura 5.45 – Influência do perfil da magnetização no fator de estrutura de um filme de 7 ML de EuTe. A altura das colunas representa o valor da magnetização em cada uma das 7 ML. (a) O fator de estrutura muda só em uma constante multiplicativa quando a magnetização diminui homogeneamente. (b) O fator de estrutura fica mais largo quando a magnetização cai preferencialmente nas camadas mais externas.

A redução das dimensões também influi na temperatura da transição, como demonstrado pelas medidas da intensidade no ponto máximo do pico magnético em função da temperatura, de várias amostras com espessuras decrescentes de EuTe (Figura 5.46).

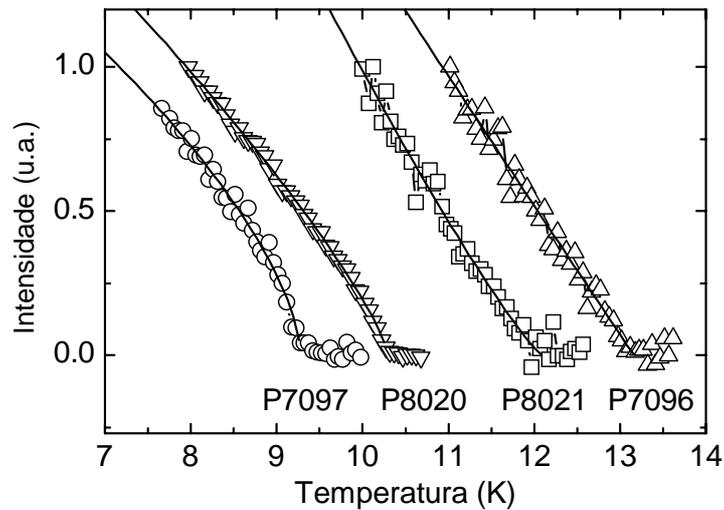


Figura 5.46 – Intensidade no ponto máximo do pico magnético em função da temperatura para diferentes amostras. As linhas sólidas são ajustes com lei de potência, de onde foram obtidos os valores da temperatura da transição T_N e o expoente crítico β (Tabela 5-7).

As dependências das intensidades magnéticas com a temperatura foram ajustadas com uma lei de potência (linhas sólidas na Figura 5.46) para obter a temperatura da transição T_N e o expoente crítico β . Os resultados destes ajustes são mostrados na Tabela 5-7, onde também inclui-se os dados da amostra B7128, de 1.5 μm de EuTe. A evolução da temperatura da transição com a espessura das camadas pode ser explicada considerando-se o estado de *strain* e a espessura dos filmes de EuTe. Entre estas amostras, a B7128 é a mais espessa e a única embebida em BaF_2 , enquanto as outras são muito mais finas e estão embebidas em PbTe . Assim, o *strain* compressivo nos filmes de EuTe é menor para a amostra B7128, e maior (perto de 2%) para o resto das amostras. Isto explica o aumento do T_N da amostra P7096 relativo à B7128, como comentado na seção 5.2.2.1.4.

Nas amostras P7096, P8021, P8020 e P7097, todas com um estado de *strain* similar, o T_N diminui monotonicamente (Tabela 5-7). Nelas a espessura das camadas de EuTe diminui progressivamente, trazendo uma influência cada vez mais importante da superfície, onde o número de vizinhos é menor. A perda de vizinhos traz consigo a diminuição do campo efetivo sobre um dado *spin*. Como dentro da teoria do campo

médio, a temperatura da transição é considerada proporcional ao campo efetivo [29], esta teoria prevê uma diminuição de T_N ao diminuir a espessura, tal como observado aqui.

Tabela 5-7 – Temperatura de Néel T_N e expoente crítico β para diferentes filmes de EuTe e superredes de EuTe/PbTe.

Amostra	Espessura do EuTe	T_N (K)	β
B7128	1,5 μm	9,99	0,36
P7096	40 ML	13,165	0,50
P8021	11 ML	12,094	0,58
P8020	7 ML	10,302	0,40
P7097	5 ML	9,285	0,32

A Tabela 5-7 mostra também o expoente crítico β para diferentes amostras. Os valores obtidos podem ser comparados com as previsões da teoria da renormalização para magnetos 3D de Heisenberg, de 0.325-0.365 para o material volumétrico e de 0.75-0.8 para a superfície [94; 95]. Segundo estes valores, seria esperado um aumento no valor de β ao diminuir a espessura das amostras. Isto é observado nas primeiras três amostras, onde a espessura varia de 1.5 μm \rightarrow 40 ML \rightarrow 11 ML. Porém, nas últimas duas amostras mostradas na Tabela 5-7 o expoente crítico diminui novamente, contrariando aparentemente a tendência. Entretanto, é precisamente nestas duas amostras que foram observadas as correlações magnéticas entre as camadas alternadas de EuTe. As correlações através das camadas de PbTe devolvem às interações magnéticas o “caráter tridimensional”, o que poderia explicar a evolução do expoente crítico.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram caracterizados, dos pontos de vista estrutural e magnético, filmes finos de EuTe e superredes de EuTe/PbTe e de EuTe/SnTe crescidos por epitaxia de feixe molecular.

A primeira etapa do trabalho envolveu o crescimento e a caracterização estrutural das amostras. Entre as estruturas investigadas, só as superredes de EuTe/SnTe não tinham sido crescidas anteriormente, e por isto foi feito um estudo detalhado para a otimização das condições do seu crescimento. Para as camadas intermediárias de SnTe, foi achada uma temperatura do substrato ótima de crescimento de 310 °C. O crescimento do EuTe sobre o SnTe é do tipo Stranski-Krastanov, com espessuras críticas que aumentam com a diminuição da temperatura do substrato e com o aumento da relação entre os fluxos de Te e Eu. Por outro lado, o crescimento do SnTe sobre superfícies de EuTe começa em ilhas, que depois coalescem e o crescimento continua camada a camada. Esta coalescência das ilhas acontece mais rapidamente quanto maior a temperatura do substrato. Com este compromisso, um resultado satisfatório no crescimento das superredes de EuTe/SnTe é obtido com uma temperatura do substrato de 180 °C e uma relação de 10 entre os fluxos de Te e Eu.

A caracterização estrutural mediante difração de raios X de alta resolução foi feita em paralelo com os crescimentos, sendo fundamental no processo de otimização das condições de crescimento. Os parâmetros estruturais das superredes foram obtidos ajustando-se os espectros calculados pela teoria dinâmica da difração às varreduras $\omega/2\theta$ medidas em torno da reflexão de Bragg (222). O grau de relaxação das SLs, determinado a partir do mapa da rede recíproca em torno da reflexão assimétrica (224), foi utilizado nos ajustes dos espectros (222). A análise com difração de raios X permitiu determinar o período das SLs, a espessura das camadas individuais, o estado de *strain*, e a qualidade das interfaces. A caracterização estrutural confirmou que as melhores superredes de EuTe/SnTe foram aquelas com espessuras menores de EuTe (2-3 ML) e maiores de SnTe (>25 ML). Ela confirmou também que a qualidade estrutural das

superredes de EuTe/PbTe é superior as de EuTe/SnTe, devido ao menor descasamento de rede (2% no sistema EuTe/PbTe e 4% no sistema EuTe/SnTe).

A caracterização magnética dos filmes foi feita usando-se as técnicas de magnetometria SQUID e difração magnética de raios X ressonante. A caracterização mediante SQUID incluiu as superredes de EuTe/SnTe e um filme de 1.5 μm EuTe. As curvas de magnetização em função da temperatura (M vs T), sob um campo externo de 1 kOe, mostraram forte dependência com a espessura das camadas de EuTe. Nas curvas M vs T, o pico sinalizador da transição AFM no filme de 1.5 μm foi ficando cada vez mais largo ao diminuir a espessura do EuTe dentro das superredes, até desaparecer nas superredes com espessuras de EuTe ≤ 3 ML. A supressão da transição ao estado AFM pode ser devida à redução das dimensões e à aplicação do campo externo. No caso das superredes com espessuras do EuTe de 3 ML, o pico que marca esta transição foi observado na medição M vs T sob um campo externo de 20 Oe. O estudo de várias superredes com espessuras de EuTe igual a 3 ML e de SnTe variando entre 13 e 28 ML, sugeriu o aumento da anisotropia ao diminuir-se a espessura do SnTe. O aumento da anisotropia poderia ser resultado das interfaces mais rugosas nas superredes com espessuras menores de SnTe, como conferido durante a caracterização estrutural.

A caracterização por difração magnética de raios X ressonante dos filmes de 1.5 μm de EuTe começou pelo estudo da ressonância nas bordas L_2 e L_3 do európio. Nestas bordas, a intensidade difratada magneticamente aumentou em mais de duas ordens de grandeza. A comparação de diferentes picos magnéticos permitiu conferir o ordenamento dos *spins* dentro da rede como sendo AFM do tipo II, com os três domínios S igualmente populados. A transição magnética foi estudada com medidas do pico magnético em função da temperatura, determinando-se o valor do T_N e do expoente crítico β . Com o ajuste da curva da magnetização da sub-rede em função da temperatura foi demonstrada a importância das interações de quarta ordem para descrever corretamente o comportamento do EuTe, e foi determinada a relação entre as integrais de troca de quarta e segunda ordens, $(2j_1 + j_2)/J_2 = 0.009$.

As medidas de difração magnética de raios X ressonante nas superredes de EuTe/SnTe detectaram picos magnéticos em superredes com espessuras mínimas do EuTe igual a

3 ML, demonstrando um ordenamento AFM nestas camadas. A diminuição da espessura das camadas de SnTe trouxe consigo o desaparecimento do pico magnético, devido à queda na qualidade cristalina das SLs.

Devido à qualidade superior das SLs de EuTe/PbTe, foi possível observar a existência de correlações magnéticas entre as camadas de EuTe através de espaçadores de PbTe suficientemente finos. Estas correlações foram demonstradas pela observação de satélites magnéticos, que foram ajustados com a teoria cinemática da difração para obter os ordenamentos presentes. Nas duas amostras onde foram observadas as correlações, SLs P8020 e P7097, os ordenamentos obtidos dos ajustes estiveram de acordo com as previsões da teoria de Blinowski e Kackman [30], aplicável a estes sistemas. A análise das intensidades relativas dos satélites magnéticos em função da temperatura mostrou uma queda preferencial da magnetização nas monocamadas mais externas dos filmes de EuTe dentro das SLs ao aumentar a temperatura em direção a T_N . As mudanças nos valores da temperatura de transição T_N e do expoente crítico β nos filmes finos de EuTe e nas superredes de EuTe/PbTe foram explicadas considerando-se as espessuras, o estado de *strain* dos filmes de EuTe, e a existência de correlações magnéticas nas SLs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, v.61, n.21, p.2472-2475. 1988.
2. DIVINCENZO, D. P. Quantum computing and single-qubit measurements using the spin-filter effect (invited). **Journal Applied Physics**, v.85, n.8, p.4785-4787. 1999.
3. WOLF, S. A. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. **Science**, v.294, n.5546, p.1488-1495. 2001.
4. ZUTIC, I.; FABIAN, J.; DAS SARMA, S. Spintronics: fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, v.76, n.2, p.323-410. 2004.
5. BAUER, G. et al. IV–VI quantum wells for infrared lasers. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials**, v.4, n.2, p.283-312. 1995.
6. ZOGG, H. et al. Photovoltaic lead-chalcogenide on silicon infrared sensor arrays. **Optical Engineering**, v.33, n.5, p.1440-1449. 1994.
7. PASCHER, H.; BAUER, G. **Optical properties and low dimensional systems of IV-VI semiconductors**. Dmitriy Khokhlov. London: Taylor & Francis. 2002. p. 211-298 (In: Lead chalcogenides. Physics and applications)
8. DATTA, S.; DAS, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. **Applied Physics Letters**, v.56, n.7, p.665-667. 1990.
9. SCHMEHL, A. et al. Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN. **Nature Materials**, v.6, n.11, p.882-887. 2007.
10. SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G. Molecular beam epitaxy of strained PbTe/EuTe superlattices. **Applied Physics Letters**, v.62, n.19, p.2399-2401. 1993.
11. SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G.; IHNINGER, G. MBE of high mobility PbTe films and PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe heterostructures. **Journal of Crystal Growth**, v.127, n.1-4, p.302-307. 1993.
12. ABRAMOF, E. et al. Strain determination in PbEuTe/PbTe multi-quantum wells. **Journal of Applied Physics**, v.88, n.2, p.725-729. 2000.
13. UETA, A. Y. et al. IV-VI compound heterostructures grown by molecular beam epitaxy. **Microelectronics Journal**, v.33, n.4, p.331-335. 2002.

14. ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; UETA, A. Y. High-resolution X-ray diffraction analysis of SnTe/Sn_{1-x}Eu_xTe superlattices grown on (111)BaF₂ substrates. **Physica E**, v.20, n.3-4, p.462-465. 2004.
15. HEISS, W. et al. Magnetic polaron induced near-band-gap luminescence in epitaxial EuTe. **Physical Review B**, v.70, n.3, p.035209-035209. 2004.
16. HENRIQUES, A. B. et al. Band-edge polarized optical absorption in europium chalcogenides. **Physical Review B**, v.72, n.15, p.155337-155335. 2005.
17. HENRIQUES, A. B. et al. Magnetic field dependence of the circular dichroism in EuTe. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.19, n.40, p.406234-406211. 2007.
18. ABRAMOF, E. et al. Optical spectra of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells. **Physical Review B**, v.63, n.8, p.085304-085308. 2001.
19. ABRAMOF, E. et al. Absorption and photoluminescence in PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells. **Physica E**, v.13, n.2-4, p.1224-1228. 2002.
20. ZASAVITSKII, I. I. et al. Optical deformation potentials for PbSe and PbTe. **Physical Review B**, v.70, n.11, p.115302-115310. 2004.
21. CHITTA, V. A. et al. Multivalley transport and the integer quantum Hall effect in a PbTe quantum well. **Physical Review B**, v.72, n.19, p.195326-195326. 2005.
22. CHITTA, V. A. et al. Integer quantum Hall effect in a PbTe quantum well. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v.34, n.1-2, p.124-127. 2006.
23. CAMLEY, R. E.; STAMPS, R. L. Magnetic multilayers: spin configurations, excitations and giant magnetoresistance. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.5, n.23, p.3727-3786. 1993.
24. HIMPSEL, F. J. et al. Magnetic nanostructures. **Advances in Physics**, v.47, n.4, p.511-597. 1998.
25. COELHOORN, R. Period of oscillatory exchange interactions in Co/Cu and Fe/Cu multilayer systems. **Physical Review B**, v.44, n.17, p.9331-9337. 1991.
26. KEPA, H. et al. Antiferromagnetic interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor EuS/PbS(001) superlattices. **Europhysics Letters**, v.56, n.1, p.54-60. 2001.
27. KEPA, H. et al. Antiferromagnetic interlayer coupling in EuS/YbSe superlattices. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.272-276, p.323-324. 2004.

28. GIEBULTOWICZ, T. M. et al. Neutron diffraction and reflectivity studies of interlayer correlations in magnetic semiconductor superlattices. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v.10, p.411-418. 2001.
29. KEPA, H. et al. Magnetic interactions in EuTe epitaxial layers and EuTe/PbTe superlattices. **Physical Review B**, v.68, p.024419. 2003.
30. BLINOWSKI, J.; KACMAN, P. Interlayer exchange coupling mediated by valence-band electrons. **Physical Review B**, v.64, n.4, p.045302. 2001.
31. BRUNO, P. Theory of interlayer magnetic coupling. **Physical Review B**, v.52, n.1, p.411. 1995.
32. DEMOKRITOV, S. et al. Magnetic-dipole mechanism for biquadratic interlayer coupling. **Physical Review B**, v.49, n.1, p.720-723. 1994.
33. LOVESEY, S. W.; COLLINS, S. P. **X-ray scattering and absorption by magnetic materials**. Clarendon Press, Oxford. New York: Oxford University Press Inc. 1996.
34. SPRINGHOLZ, G. **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductors heterostructures**. (Dissertation). University of Linz, Linz, 1993.
35. WACHTER, P. **Alloys and Intermetallics**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, v.2. 1979. (In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths)
36. DIMMOCK, J. O.; WRIGHT, G. B. Band Edge Structure of PbS, PbSe, and PbTe. **Physical Review**, v.135, n.3A, p.A821-A830. 1964.
37. DE ANDRADA E SILVA, E. A. Optical transition energies for lead-salt semiconductor quantum wells. **Physical Review B**, v.60, n.12, p.8859-8865. 1999.
38. RABII, S. Energy-band structure and electronic properties of SnTe. **Physical Review**, v.182, n.3, p.821-828. 1969.
39. TUNG, Y. W.; COHEN, M. L. Relativistic band structure and electronic properties of SnTe, GeTe, and PbTe. **Physical Review**, v.180, n.3, p.823-826. 1969.
40. DIMMOCK, J. O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A. J. Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. **Physical Review Letters**, v.16, n.26, p.1193-1196. 1966.

41. ROGACHEVA, E. I.; FEDORENKO, A. I. Low-temperature lattice instability in SnTe. **Low Temperature Physics**, v.25, n.4, p.285-289. 1999.
42. SCHOOLAR, R. B.; RIEDL, H. R.; DIXON, J. R. Burstein shift of the fundamental absorption edge of tin telluride. **Solid State Communications**, v.4, n.9, p.423-424. 1966.
43. WILL, G. et al. Antiferromagnetic structure of EuTe. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.24, n.12, p.1679-1681. 1963.
44. SHAPIRA, Y.; REED, T. B. EuTe III: Ultrasonic behavior. **Physical Review B**, v.5, n.7, p.2657-2667. 1972.
45. ZINN, W. Microscopic studies of magnetic properties and interactions recent results on europium-monochalcogenides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.3, n.1-2, p.23-36. 1976.
46. MUELLER, R. M.; KÖBLER, U.; FISHER, K. On the T^2 Bloch law in magnets with fourth-order exchange interaction. **The European Physical Journal B**, v.8, p.207-216. 1999.
47. KÖBLER, U. et al. Investigations of the sublattice magnetizations $M_{\text{sub}}(T)$ in antiferromagnets with fourth-order exchange interactions: $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Te}$. **The European Physical Journal B**, v.8, p.217-224. 1999.
48. BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic Publishers. 2003.
49. AKSAMIT, J. Exact ferromagnetic ground state of a spin-1 system with the three-atom interaction. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v.13, n.30, p.L871-L874. 1980.
50. RODBELL, D. S. et al. Biquadratic exchange and the behavior of some antiferromagnetic substances. **Physical Review Letters**, v.11, n.1, p.10-12. 1963.
51. RODBELL, D. S.; OWEN, J. Sublattice magnetization and lattice distortions in MnO and NiO. **Journal of Applied Physics**, v.35, n.3, p.1002-1003. 1964.
52. BEAN, C. P.; RODBELL, D. S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation. **Physical Review**, v.126, n.1, p.104-115. 1962.
53. BRUNO, P.; CHAPPERT, C. Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling. **Physical Review B**, v.46, n.1, p.261-270. 1992.

54. SEIDOV, Y. M.; SHAULOV, G. R. Phase transitions in a magnetic superlattice: effective-field-theory approach. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.6, n.45, p.9621-9631. 1994.
55. BAUER, E.; VAN DER MERWE, J. H. Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice. **Physical Review B**, v.33, n.6, p.3657- 3671. 1986.
56. HERMAN, M. H.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy fundamentals and current status**. Berlin: Springer-Verlag, v.7. 1988. (In: Springer series in materials science)
57. COPEL, M. et al. Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001). **Physical Review B**, v.42, n.18, p.11682-11689. 1990.
58. ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-ray diffraction in crystals**. New York: Dover Publications Inc. 1967.
59. ALOIS KROST, G. B., JOACHIM WOITOK. **Optical characterization of epitaxial semiconductor layers**. Berlin: Springer-Verlag. 1996.
60. WIE, C. R.; KIM, H. M. Kinematical x-ray diffraction model with a new boundary condition for analysis of Bragg-peak profiles of layered crystals. **Journal of Applied Physics**, v.69, n.9, p.6406-6412. 1991.
61. HOLÝ, V.; KUBENA, J.; PLOOG, K. X-Ray analysis of structural defects in a semiconductor superlattice. **physica status solidi (b)**, v.162, p.347-361. 1990.
62. PIETSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. **High-resolution x-ray diffraction from thin films to lateral nanostructures**. 2.ed. New York: Springer. 2004. (In: Advanced Texts in Physics)
63. GIBBS, D. et al. Magnetic x-ray scattering studies of holmium using synchrotron radiation. **Physical Review Letters**, v.55, n.2, p.234-237. 1985.
64. KLEIN, O.; NISHINA, Y. Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac. **Zeitschrift für Physik**, v.52, n.11-12, p.853-868. 1929.
65. GELL-MANN, M.; GOLDBERGER, M. L. Scattering of low-energy photons by particles of spin 1/2. **Physical Review**, v.96, n.5, p.1433-1438. 1954.
66. NAMIKAWA, K. et al. X-ray resonance magnetic scattering. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.54, n.11, p.4099-4102. 1985.

67. GRANADO, E. et al. Magnetic structure and fluctuations of Gd₂IrIn₈: A resonant x-ray diffraction study. **Physical Review B**, v.69, n.14, p.144411-144415. 2004.
68. WATSON, G. M. et al. Origin of the second length scale found above T_N in UO₂. **Physical Review B**, v.53, n.2, p.686-698. 1996.
69. HILL, J. P. et al. Incommensurate antiferromagnetism in the intermetallic superconductor HoNi₂B₂C. **Physical Review B**, v.53, n.6, p.3487-3491. 1996.
70. GIBBS, D. X-ray magnetic scattering. **Synchrotron Radiation News**, v.5, n.5, p.18-23. 1992.
71. SPRINGHOLZ, G.; FRANK, N.; BAUER, G. Surface roughening transition and critical layer thickness in strained-layer heteroepitaxy of EuTe on PbTe (111). **Applied Physics Letters**, v.64, n.22, p.2970-2972. 1994.
72. KOPPENSTEINER, E. et al. Molecular beam epitaxy of PbTe/EuTe superlattices and their structural investigation by X-ray diffraction using reciprocal space mapping. **Journal of Applied Physics**, v.74, n.10, p.6062-6071. 1993.
73. DÍAZ, B.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E. Molecular beam epitaxial growth of EuTe/SnTe strained superlattices. **Journal of Crystal Growth**, v.308, n.1, p.218-222. 2007.
74. BERGOMI, L.; CHEN, J. J. Magnetic susceptibility of EuTe/PbTe Heisenberg antiferromagnetic superlattices: Experimental and theoretical studies. **Physical Review B**, v.56, n.6, p.3281-3289. 1997.
75. OLIVEIRA, N. F. et al. EuTe I: Magnetic Behavior of Insulating and Conducting Single Crystals. **Physical Review B**, v.5, n.7, p.2634-2646. 1972.
76. GONCHARENKO, I. N.; MIREBEAU, I. Magnetic order in EuTe under pressures up to 17 GPa: A neutron study. **Europhysics Letters**, v.37, n.9, p.633. 1997.
77. RUMPF, K. et al. Magnetization and phase diagram of EuTe/PbTe superlattices. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.290-291, n.1, p.742-745. 2005.
78. GILES, C. et al. High-resolution X-ray diffraction beamline at the LNLS for the study of charge, orbital and magnetic structures. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.10, p.430-434. 2003.
79. THOMPSON, A.; ATTWOOD, D. **X-ray data booklet**: center for X-ray optics and advanced light source 2001.

80. MUKAMEL, D.; WALLACE, D. J. Phase transitions in n=4 type-II antiferromagnets. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v.12, n.22, p.L851-L857. 1979.
81. JOHANSON, W. R.; MCCOLLUM, D. C. Specific heats of EuTe and EuSe near their magnetic transitions. **Physical Review B**, v.22, n.5, p.2435-2438. 1980.
82. BLOCH, D. et al. Stress-induced tricritical phase transition in manganese oxide. **Physical Review Letters**, v.35, n.14, p.963-967. 1975.
83. PESEK, A. **Characterization of semiconductors by high resolution x-ray diffraction**. Institut für Experimentalphysik der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Johannes Kepler Universität, Linz, 1993.
84. GONCHARENKO, I. N.; MIREBEAU, I. Ferromagnetic Interactions in EuS and EuSe Studied by Neutron Diffraction at Pressures up to 20.5 GPa. **Physical Review Letters**, v.80, n.5, p.1082-1085. 1998.
85. LE GUILLOU, J. C.; ZINN-JUSTIN, J. Critical exponents from field theory. **Physical Review B**, v.21, n.9, p.3976-3998. 1980.
86. SCHEER, E. et al. Critical exponents of EuTe from specific-heat and thermal-expansion measurements. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.104-107, n.Part 1, p.175-176. 1992.
87. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Dorothy Garbose Crane. Philadelphia: Saunders College. 1976.
88. RODBELL, D. S.; OSIKA, L. M.; LAWRENCE, P. E. Low-temperature lattice distortions in MnO and EuTe. **Journal of Applied Physics**, v.36, n.2, p.666-667. 1965.
89. BERNHOEFT, N. et al. Anomalous displacement of magnetic Bragg peaks in the presence of short range order. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.16, n.23, p.3869-3878. 2004.
90. BRUNO, P. Absence of spontaneous magnetic order at nonzero temperature in one- and two-dimensional Heisenberg and XY systems with long-range interactions. **Physical Review Letters**, v.87, n.13, p.137203. 2001.
91. SCHIERLE, E. **Antiferromagnetism in thin films studied by resonant magnetic soft x-ray scattering**. Fachbereich Physik, Berlin: Freie Universität, 2007.

92. DIAZ, B. et al. Magnetic ordering of EuTe/PbTe multilayers determined by X-ray resonant diffraction. **Applied Physics Letters**, v.92, n.24, p.242511-242513. 2008.
93. NUNEZ, V. et al. Interlayer spin coherence in antiferromagnetic EuTe/PbTe superlattices observed by polarized neutron diffraction. **Superlattices and Microstructures**, v.23, n.1, p.41-46. 1998.
94. BINDER, K.; HOHENBERG, P. C. Surface effects on magnetic phase transitions. **Physical Review B**, v.9, n.5, p.2194-2214. 1974.
95. LE GUILLOU, J. C.; ZINN-JUSTIN, J. Critical exponents for the n-vector model in three dimensions from field theory. **Physical Review Letters**, v.39, n.2, p.95-98. 1977.

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DA TESE

B. Díaz, E. Granado, E. Abramof, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. Henriques
“Magnetic resonant x-ray diffraction study of europium telluride”
Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) v.78, p.134423-6, 2008.

B. Díaz, E. Granado, E. Abramof, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. Henriques
“Magnetic ordering of EuTe/PbTe multilayers determined by x-ray resonant diffraction”
Applied Physics Letters, v.92, p.242511-3, 2008.

A. Henriques, G. D. Galgano, B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof
“Exchange interaction effects on the optical properties of $\text{Eu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ ”
AIP Conference Proceedings, v.893, p.1233 - 1234, 2007.

A. Henriques, M. A. Manfrini, G. D. Galgano, B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof
“Magnetic circular dichroism in EuTe in the ferromagnetic order”
International Journal of Modern Physics B, v.21, p.1247 - 1253, 2007.

A. Henriques, G. D. Galgano, B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof
“Magnetic field dependence of the circular dichroism in EuTe”
Journal of Physics: Condensed Matter, v.40, p.406234 - 406244, 2007.

B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof
“Molecular beam epitaxial growth of EuTe/SnTe strained superlattices”
Journal of Crystal Growth, v.308, p.218 - 222, 2007.

B. Díaz, E. Abramof, E. Granado, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. Henriques, N. F. Oliveira Jr.

“Magnetic resonant x-ray diffraction applied to the study of EuTe films and multilayers”

Enviado a International Journal of Modern Physics B.

B. Díaz, E. Abramof, E. Granado, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. Henriques, N. F. Oliveira Jr.

“Structural and magnetic characterization of EuTe/SnTe superlattices grown by molecular beam epitaxy”

Enviado a AIP Conference Proceedings.

B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof

“Growth and characterization of EuTe/SnTe magnetic superlattices”

Enviado a Brazilian Journal of Physics.

I. H. Tan, M. Ueda, J. O. Rossi, B. Díaz, E. Abramof, H. Reuther.

“Nitrogen plasma ion implantation in silicon using short pulse high voltage glow discharges”

Journal of Physics D: Applied Physics, v.40, p.5196 - 5201, 2007.

B. Díaz, E. Abramof, R. M. Castro, M. Ueda, H. Reuther

“Strain profile of (001) silicon implanted with nitrogen by plasma immersion”

Journal of Applied Physics, v.101, p.103523 - 103528, 2007.

R. M. Oliveira, M. Ueda, J. O. Rossi, B. Díaz, K. Baba

“Plasma immersion ion implantation with lithium atoms”

Aceito no IEEE Transactions on Plasma Science

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS NO PERIODO DA TESE

B. Díaz, E. Abramof, E. Granado, P. H. O. Rappl.

“Structural and magnetic order in EuTe/PbTe(SnTe) superlattices”

9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP,
Linz, Austria, 15-19 Setembro, 2008.

R.O. Freitas, B. Díaz, E. Abramof, A.A. Quivy, S.L. Morelhão.

“Influence of quantum dots density on average in-plane strain of opto-electronic devices investigated by high-resolution x-ray diffraction”

9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP,
Linz, Austria, 15-19 Setembro, 2008.

B. Díaz, E. Abramof, E. Granado, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. B. Henriques, N. F. Oliveira Jr.

“Magnetic properties of EuTe films and EuTe/PbTe multilayers studied by x-ray resonant diffraction”

18th International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology – HMF18, São Pedro, SP, Brasil, 3-8 Agosto, 2008.

B. Díaz, E. Abramof, E. Granado, P. H. O. Rappl, V. A. Chitta, A. B. Henriques, N. F. Oliveira Jr.

“Structural and magnetic characterization of EuTe/SnTe superlattices grown by molecular beam epitaxy”

29 International Conference on the Physics of Semiconductors – ICPS, Rio de Janeiro, Brasil, 27 Julio - 01 Agosto, 2008.

B. Díaz, E. Abramof, E. Granado, C. Azimonte, P. H. O. Rappl

“X-ray resonant diffraction of EuTe films and EuTe based superlattices”

6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science - SRMS,
Campinas, SP, Brasil, 20-23 Julio, 2008.

B. Díaz, E. Granado, P.H.O. Rappl, E. Abramof
“Resonant x-ray diffraction study of EuTe films and EuTe based superlattices”
18 Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas, Brasil, 18-19 Fevereiro, 2008.

B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof
“EuTe/SnTe superlattices grown by molecular beam epitaxy”
13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São Paulo, SP, Brasil, 1–5 Abril,
2007.

A. B. Henriques, G. D. Galgano, B. Díaz, P. H. Rappl, and E. Abramof
“Exchange interaction effects on the optical properties of $\text{Eu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ ”
28th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS, Vienna,
Austria, 24-28 Julio, 2006.

A. B. Henriques, B. Díaz, E. Abramof, and P. H. O. Rappl
“Magnetic circular dichroism in EuTe in the ferromagnetic order”
17th International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics -
HMF, Würzburg, Germany, 30 Julio - 4 Agosto, 2006.

M. A. Manfrini, A. B. Henriques, P. H. O. Rappl, E. Abramof, B. Díaz
“Band-edge Polarized Optical Absorption in Europium Telluride”
XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, Minas
Gerais, 11-14 Maio 2006.

B. Díaz, P. H. O. Rappl, E. Abramof, G. D. Galgano, A. B. Henriques
“High Resolution x-ray diffraction analysis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$) epitaxial layers”
XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, Minas
Gerais, 11-14 Maio, 2006.

M. Ueda, G. Silva, M. A. S. Oliveira, H. Reuther, B. Díaz, E. Abramof

“Surface improvement of Al7475 aluminum alloy treated by nitrogen plasma immersion ion implantation”

15th International Conference on Ion Beam Modification of Materials - IBMM, Taormina, Itália, 18-22 Setembro, 2006.

R. M. Castro, M. Ueda, R. M. Oliveira, H. Reuther, B. Díaz

“Influence of the plasma density on the performance of plasma immersion ion implantation of silicon surface”

8^o Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas, Niteroi, Rio de Janeiro, 27-30 Novembro, 2005.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)