

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin

TESE DE DOUTORADO

*Estrutura Atômica e Eletrônica em  
niquelatos ( $TRNiO_3$ ) através de  
Espectroscopia de Níveis Profundos*

Cíntia Piamonteze

Orientador: Dr. Hélio C. N. Tolentino - LNLS

Banca Examinadora:

Dr. Leandro R. Tessler - IFGW/UNICAMP

Dr. Richard Landers - IFGW/UNICAMP

Dr. Miguel Abbate - DF/UFPR

Dr. Renato de Figueiredo Jardim - IF/USP

Dr. Pascoal J. G. Pagliuso - suplente - IFGW/UNICAMP

Dr. Jonder Morais - suplente - IF/UFRGS

---

---

Dedico essa tese à minha mãe  
e ao meu pai (in memória).



---

*(...) mas se deixou levar por sua convicção  
de que os seres humanos não nascem para sempre  
no dia em que as mães os dão à luz,  
e sim que a vida os obriga outra vez e muitas vezes  
a se parirem a si mesmos. (...)*

trecho do livro “Amor nos tempos do cólera”,  
de Gabriel García Márquez,  
tradução de Antonio Callado.

*O meu olhar é nítido como um girassol.  
Tenho o costume de andar pelas estradas  
Olhando para a direita e para a esquerda,  
E de vez em quando olhando para trás...  
E o que vejo a cada momento  
É aquilo que nunca antes eu tinha visto,  
E eu sei dar por isso muito bem...  
Sei ter o pasmo essencial  
Que tem uma criança se, ao nascer,  
Reparasse que nascera deveras...  
Sinto-me nascido a cada momento  
Para a eterna novidade do Mundo...  
(...)*

Fernando Pessoa (como Alberto Caeiro)  
em “O Guardador de Rebanhos”



---

## Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador, Hélio, sempre disposto a ouvir minhas dúvidas e me ajudar. Obrigada também por sua amizade nesses anos de convivência. Agradeço também à Aline que sempre esteve por perto dando sugestões e me incentivando. Aos demais colegas do grupo ERX com quem convivi durante esses quatro anos: Anna Paula, Carlos, Evandro, Flavio, Gustavo, Júlio, Maria, Narcizo, Noêmia, Raquel, Raul, Simone, Tamura, Wladimir. É difícil descrever em palavras a importância de todos vocês durante esse tempo, dando-me apoio tanto acadêmico como pessoal, vocês foram para mim muito mais do que uma pessoa pode desejar de um grupo de trabalho. Agradeço também aos demais sincrotronianos: a competência e dedicação de todas as pessoas que compõem o LNLS tiveram papel fundamental no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço a Dra. Marie-Anne Arrio (LMCP, Université de Paris 6). Muito obrigada por me receber em Paris e por sua dedicação me introduzindo ao mundo dos cálculos de multipletos. Agradeço também ao Dr. Frank de Groot (Faculty of Chemistry, Utrecht University), pela sua imensurável ajuda com os cálculos de multipletos e suas interpretações.

Ao Dr. Néstor Massa (CEQUINOR-Universidad de La Plata), agradeço pelo interesse e motivação. Ao grupo liderado pelo Dr. José Antonio Alonso (Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid), que nos forneceu as amostras utilizadas durante a maior parte desse trabalho. À Dra. Márcia T. Escote e ao Dr. Renato Jardim (Grupo de Transições de Fase e Supercondutividade, IF/USP), que me auxiliou nas medidas de transporte e também forneceu o conjunto de amostras com terras raras substituídas.

Agradeço à FAPESP, por financiar minha bolsa de doutorado.

Agora passo aos agradecimentos pessoais. Apesar dessas pessoas não terem contribuído diretamente ao meu trabalho, seria hipocrisia não mencioná-las já que sem seu apoio não teria conquistado muitas coisas, dentre elas finalizar esse trabalho. Aos meus colegas da pós-graduação: Alexandre, Ana Lúcia, Ana Luiza, Daniela, Fernanda, Laura, Marta, Roma, Sérgio e Tércio. Cada um, a sua maneira, me ajudou durante esse tempo a superar dificuldades, sempre me surpreendendo com sua amizade e doação.

Por fim os agradecimentos mais preciosos, à minha família: Madalena, minha mãe; Luciana e Júnior, meus irmãos companheiros; Marlene, minha cunhada-irmã, Giovanna, Isabella e Fred, os sobrinhos mais queridos desse mundo. Obrigada por todo apoio e amor.



# Índice

Resumo . . . . .	1
Abstract . . . . .	3
<b>Introdução</b>	<b>5</b>
<b>1 Perovskitas de Ni</b>	<b>9</b>
1.1 Propriedades Estruturais e de Transporte . . . . .	9
1.2 Propriedades Magnéticas . . . . .	15
1.3 Estrutura Eletrônica . . . . .	17
1.4 Sistemas estudados . . . . .	19
<b>2 Espectroscopia de Absorção de raios-X</b>	<b>25</b>
2.1 O processo de absorção de fótons pela matéria . . . . .	25
2.2 Espectroscopia de absorção . . . . .	27
2.3 EXAFS . . . . .	29
2.3.1 Origem do sinal EXAFS . . . . .	29
2.3.2 Equação de EXAFS . . . . .	31
2.4 Análise padrão do sinal EXAFS . . . . .	34
2.4.1 Efeito da extensão em $k$ do sinal EXAFS . . . . .	38
2.5 Batimento - Método da derivada da fase . . . . .	39
2.5.1 Derivação Matemática . . . . .	41
2.5.2 Variação da derivada da fase com $N_1/N_2$ . . . . .	45
2.6 XANES . . . . .	47
2.7 Teoria de Multipletos em Campo ligante . . . . .	48
2.7.1 Hamiltoniano Atômico . . . . .	50
2.7.2 Efeitos da matéria condensada: Campo Cristalino . . . . .	54
2.7.3 Efeitos da matéria condensada: Hibridização . . . . .	56

---

2.7.4	Funcionamento do programa TT-MULTIPLETS . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Estrutura atômica local</b>	<b>61</b>
3.1	Resultados experimentais para PrNiO <sub>3</sub> , NdNiO <sub>3</sub> e EuNiO <sub>3</sub> . . .	62
3.1.1	Análise da esfera de coordenação do Ni . . . . .	71
3.1.2	Análise da dispersão de distâncias Ni-O . . . . .	76
3.2	Sistema YNiO <sub>3</sub> . . . . .	84
3.2.1	Discussão . . . . .	89
<b>4</b>	<b>Estrutura Eletrônica</b>	<b>91</b>
4.1	XANES na borda L <sub>III</sub> do terra rara . . . . .	91
4.2	XANES na borda K do Ni . . . . .	96
4.2.1	Resultados . . . . .	96
4.2.2	Discussão . . . . .	98
4.3	XANES bordas L <sub>II</sub> , L <sub>III</sub> Ni . . . . .	99
4.3.1	Resultados Experimentais . . . . .	99
4.3.2	Simulações com teoria de Multipletos em Campo Ligante	104
4.3.3	Discussão . . . . .	113
<b>5</b>	<b>Sistemas Nd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub></b>	<b>115</b>
5.1	EXAFS na borda K do Ni . . . . .	115
5.2	XANES nas bordas L <sub>II</sub> ,L <sub>III</sub> do Ni . . . . .	118
5.3	Discussão . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Conclusões Gerais</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Aspectos experimentais de XAS</b>	<b>125</b>
A.1	Características da luz síncrotron . . . . .	125
A.2	A fonte de luz síncrotron do LNLS . . . . .	126
A.3	A linha XAS do LNLS . . . . .	128
A.4	A linha SGM do LNLS . . . . .	132
A.4.1	Dificuldades experimentais - Medidas na borda K do O	134

# Lista de Figuras

1.1	Esquema de uma estrutura perovskita cúbica e distorcida . . .	10
1.2	Medida de resistividade (a), volume da célula unitária (b) e fração paramagnética (c) em função da temperatura para alguns sistemas $TRNiO_3$ . . . . .	11
1.3	Diagrama de fase proposto por Torrance, Lacorre e colaboradores. . . . .	12
1.4	Valência dos íons Ni e $TR$ em função do raio iônico de $TR$ calculado a partir da distância interatômica. . . . .	14
1.5	Estrutura magnética encontrada para sistemas $TRNiO_3$ com estrutura cristalográfica ortorômbica. . . . .	16
1.6	Estrutura magnética encontrada para $HoNiO_3$ que tem estrutura cristalográfica monoclinica. . . . .	17
1.7	Representação esquemática do efeito de correlação eletrônica no diagrama de bandas de um óxido de metal de transição para o caso de isolantes de Mott-Hubbard e de transferência de carga. . . . .	18
1.8	Medida de resistência elétrica para a amostra de $PrNiO_3$ . . . .	21
1.9	Medida de resistência elétrica para a amostra de $NdNiO_3$ . . . .	21
2.1	Seção de choque de absorção para um átomo de cobre. . . . .	26
2.2	Espectro de absorção do NiO na borda K do Ni demonstrado as regiões descritas pelas teorias de XANES e EXAFS. . . . .	28
2.3	Esquema da função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. . . . .	30
2.4	Funções de fase e amplitude calculadas teoricamente. . . . .	32
2.5	A análise de dados de EXAFS mostrada passo a passo. . . . .	35

2.6	Sinal EXAFS pesado em $k^3$ para a amostra $\text{NdNiO}_3$ medido a 10K demonstrando o efeito da extensão em $k$ na TF. . . . .	39
2.7	Figura da transformada de Fourier do sinal EXAFS medido a 10K para a amostra $\text{NdNiO}_3$ cortando em diferentes valores de $k_{max}$ . . . . .	40
2.8	Comparação da função de fase e sua derivada a primeira entre uma simulação considerando uma distância Ni-O e outra considerando duas distâncias diferentes separadas de $\Delta R = 0,12\text{\AA}$ . . . . .	41
2.9	Funções de amplitude calculadas pelo programa FEFF, para um sítio $\text{NiO}_6$ com diferentes distâncias Ni-O. . . . .	43
2.10	Derivada primeira de funções de fase extraídas da média ponderada de dois sinais EXAFS simulados. . . . .	45
2.11	Espectro de absorção na borda K do Ni para $\text{Ni}^{2+}$ ( $\text{NiO}$ ) e $\text{Ni}^{3+}$ ( $\text{NdNiO}_3$ ). . . . .	48
2.12	Espectro de absorção na borda $L_{III}$ do Nd para $\text{NdCl}_2$ ( $\text{Nd}^{2+}$ ), $\text{NaNd}_2\text{Cl}_6$ ( $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ ) e $\text{NdF}_3$ ( $\text{Nd}^{3+}$ ). . . . .	49
2.13	Efeito dos diferentes termos do hamiltoniano atômico nos possíveis estados da configuração final após um processo de absorção na borda L. . . . .	52
2.14	Efeito dos multipletos no espectro de absorção. . . . .	53
2.15	Orientação espacial dos orbitais d. . . . .	54
2.16	Diagrama de energia dos orbitais d em um átomo isolado; em simetria octaédrica e em simetria tetragonal. . . . .	55
3.1	Sinal EXAFS pesado em $k^3$ para a amostra $\text{NdNiO}_3$ ( $T_{MI}=200\text{K}$ ) medido a diferentes temperaturas. . . . .	63
3.2	Sinal EXAFS pesado em $k^3$ para a amostra $\text{EuNiO}_3$ ( $T_{MI}=460\text{K}$ ) medido a diferentes temperaturas. . . . .	64
3.3	Sinal EXAFS pesado em $k^3$ para a amostra $\text{PrNiO}_3$ ( $T_{MI}=130\text{K}$ ) medido a diferentes temperaturas. . . . .	65
3.4	Módulo e parte imaginária da transformada de Fourier do sinal EXAFS pesado em $k^3$ medido a diferentes temperaturas para $\text{NdNiO}_3$ . . . . .	67
3.5	Módulo e parte imaginária da transformada de Fourier do sinal EXAFS pesado em $k^3$ medido a diferentes temperaturas para $\text{EuNiO}_3$ . . . . .	68

## Lista de Figuras

---

3.6	Módulo e parte imaginária da transformada de Fourier do sinal EXAFS pesado em $k^3$ medido a diferentes temperaturas para $\text{PrNiO}_3$ . . . . .	69
3.7	Ampliação do primeiro pico da transformada de Fourier para as amostras: $\text{NdNiO}_3$ , $\text{EuNiO}_3$ e $\text{PrNiO}_3$ . . . . .	70
3.8	Transformada inversa da TF para $\text{NdNiO}_3$ , $\text{PrNiO}_3$ e $\text{EuNiO}_3$ . . . . .	72
3.9	Funções de fase extraídas da transformada inversa da amostra $\text{NdNiO}_3$ e as respectivas derivadas primeira. . . . .	73
3.10	Funções de fase extraídas da transformada inversa da amostra $\text{EuNiO}_3$ e as respectivas derivadas primeira. . . . .	74
3.11	Funções de fase extraídas da transformada inversa da amostra $\text{PrNiO}_3$ e as respectivas derivadas primeira. . . . .	75
3.12	Transformada de Fourier do sinal EXAFS limitado até $k=12\text{\AA}^{-1}$ para $\text{NdNiO}_3$ . . . . .	77
3.13	Transformada de Fourier do sinal EXAFS limitado até $k=12\text{\AA}^{-1}$ para $\text{EuNiO}_3$ . . . . .	77
3.14	Transformada de Fourier do sinal EXAFS limitado até $k=12\text{\AA}^{-1}$ para $\text{PrNiO}_3$ . . . . .	78
3.15	Fator de desordem versus a temperatura da medida para a amostra $\text{NdNiO}_3$ . . . . .	79
3.16	Fator de desordem versus a temperatura da medida para a amostra $\text{EuNiO}_3$ . . . . .	80
3.17	Fator de desordem versus a temperatura da medida para a amostra $\text{PrNiO}_3$ . . . . .	81
3.18	Sinal EXAFS ( $\chi(k) * k^3$ ) e sua transformada de Fourier para a amostra $\text{YNiO}_3$ ( $T_{MI}=582\text{K}$ ). . . . .	84
3.19	Função de fase e sua derivada primeira para as amostras $\text{YNiO}_3$ , $\text{EuNiO}_3$ e $\text{NdNiO}_3$ todas medidas a temperatura ambiente. . . . .	86
3.20	Transformada inversa do primeiro pico da TF para a amostra $\text{YNiO}_3$ comparada com dois ajustes diferentes. . . . .	87
3.21	Fator de desordem versus a temperatura da medida para os sistemas $\text{YNiO}_3$ , $\text{EuNiO}_3$ , $\text{NdNiO}_3$ e $\text{PrNiO}_3$ . . . . .	88
4.1	Medida de absorção na borda $L_{III}$ do Pr em $\text{PrNiO}_3$ a temperatura ambiente e 10K. . . . .	92
4.2	Medida de absorção na borda $L_{III}$ do Nd em $\text{NdNiO}_3$ a temperatura ambiente e 10K e em $\text{Nd}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente. . . . .	93

4.3	Medida de absorção na borda $L_{III}$ do Eu em $\text{EuNiO}_3$ e em $\text{Eu}_2\text{S}_3$ a temperatura ambiente. . . . .	94
4.4	Medida de XANES na borda do Ni para a amostra de $\text{PrNiO}_3$ . . . . .	97
4.5	Ampliação da região do pré-pico para os mesmos espectros mostrados na figura 4.4. . . . .	97
4.6	Medida a temperatura ambiente nas bordas $L_{II}$ e $L_{III}$ do Ni para $\text{PrNiO}_3$ , $\text{NdNiO}_3$ , $\text{EuNiO}_3$ , $\text{YNiO}_3$ e $\text{LuNiO}_3$ . . . . .	99
4.7	Medida a temperatura ambiente e a 96K para os sistemas $\text{PrNiO}_3$ ( $T_{MI}=130\text{K}$ ). . . . .	101
4.8	Medida a temperatura ambiente e a 96K para os sistemas $\text{NdNiO}_3$ ( $T_{MI}=200\text{K}$ ). . . . .	102
4.9	Simulações feitas variando-se o campo cristalino $10D_q$ . . . . .	106
4.10	Comparação entre as simulações e os espectros de absorção nas bordas L do Ni. . . . .	107
4.11	Simulação mostrada na figura 4.10 com $10D_q=2.3\text{eV}$ . Espectro de absorção a partir do estado fundamental do sistema sem acoplamento spin-órbita. Espectro de absorção a partir do primeiro estado excitado do sistema sem acoplamento spin-órbita. . . . .	109
4.12	Componentes z dos momentos angulares orbital e de spin calculadas em função de $10D_q$ . . . . .	110
4.13	Composição do estado fundamental em função de $10D_q$ . . . . .	111
4.14	Componente majoritária no estado fundamental da simulação isolante, com $10D_q=2,3\text{eV}$ e da simulação metálica $10D_q=2,6\text{eV}$ . . . . .	112
5.1	Sinal EXAFS pesado em $k^3$ para $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ medido a temperatura ambiente. . . . .	116
5.2	Transformada de Fourier de $\chi(k)*k^3$ para amostras de $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ . . . . .	116
5.3	Ampliação da transformada de Fourier em torno do pico correspondente ao vizinho para sistemas $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ . . . . .	117
5.4	Fator de desordem obtido do ajuste com uma distância Ni-O dos espectros medidos para os sistemas $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ . . . . .	118
5.5	Medidas a temperatura ambiente nas bordas $L_{II}$ e $L_{III}$ do Ni para sistemas $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ . . . . .	119
6.1	Fator de desordem para todos os sistemas medidos nessa tese após a subtração da contribuição térmica versus a diferença ( $T-T_{MI}$ ) para todos os sistemas medidos nessa tese. . . . .	124

## Lista de Figuras

---

A.1	Fluxo de fótons em função da energia para a fonte de luz síncrotron do LNLS. . . . .	127
A.2	Esquema da linha XAS do LNLS. . . . .	129
A.3	Esquema dos processos secundários decorrentes da fotoabsorção. . . . .	131
A.4	Esquema da linha SGM do LNLS. . . . .	133
A.5	Espectros de XANES na borda do O para PrNiO <sub>3</sub> , NdNiO <sub>3</sub> e EuNiO <sub>3</sub> medidos em diferentes turnos de feixe. . . . .	135
A.6	Medida na borda K do O para PrNiO <sub>3</sub> comparada com duas medidas de I <sub>0</sub> tomadas em turnos diferentes. . . . .	136
A.7	Medida na borda K do O para EuNiO <sub>3</sub> comparando uma medida da amostra como montada no porta-amostras com uma medida após o ataque da superfície com <i>sputtering</i> . . . . .	137
A.8	Medida de XANES na borda do O para as amostras de NdNiO <sub>3</sub> , YNiO <sub>3</sub> e LuNiO <sub>3</sub> . . . . .	138
A.9	Medida de XANES na borda do O para as amostras de Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> . . . . .	139



# Lista de Tabelas

1.1	Ângulo de inclinação $\phi$ , distância Ni-O média encontrada por difração e fator de tolerância $t$ . . . . .	13
1.2	Temperatura de Néel e de transição metal-isolante para alguns sistemas $TRNiO_3$ . . . . .	15
1.3	Temperaturas de transição metal-isolante de todos os sistemas estudados nessa tese. . . . .	20
2.1	Energia dos orbitais $d$ em função dos parâmetros de campo cristalino $D_q$ , $D_t$ e $D_s$ . . . . .	56
A.1	Parâmetros da fonte de luz síncrotron do LNLS. . . . .	128



## Resumo

Neste trabalho de tese estudamos a estrutura atômica e eletrônica de sistemas de perovskitas de Ni com terras-raras ( $TRNiO_3$ ) utilizando a espectroscopia de absorção de níveis profundos. A fonte de luz síncrotron foi explorada na região de raios X moles para o estudo das bordas  $L_{III}$  e  $L_{II}$  do Ni, e na região de raios X duros para o estudo da borda K do Ni e  $L_{III}$  dos terras raras. A propriedade mais notável nesses sistemas é a ocorrência de uma transição metal-isolante ao variarmos a temperatura da amostra. Essa temperatura de transição depende do íon terra-rara, e aumenta ao reduzirmos o tamanho do mesmo. Esses sistemas possuem uma estrutura perovskita distorcida, onde os octaedros  $NiO_6$  giram para preencher o espaço em torno do íon terra-rara. Quanto menor o íon, maior a distorção. Observamos assim uma estreita correlação entre a distorção da rede e a transição metal-isolante. Para sistemas com  $TR$  variando desde Pr ao Gd foi encontrada uma estrutura cristalográfica de simetria ortorômbica, onde o Ni ocupa um sítio simétrico. Baseado nisto, um primeiro modelo proposto sugeria que a transição seria devido ao estreitamento da banda formada pelos orbitais hibridizados Ni-3d e O-2p, quando o ângulo Ni-O-Ni diminui. No entanto, modificações na temperatura de transição metal-isolante pela substituição isotópica do O mostraram que o acoplamento elétron-fônon deveria ser importante. De fato, para sistemas com íons  $TR$  menores (de Ho a Lu) foi encontrada uma distorção monoclinica na fase isolante desses sistemas. Em tal estrutura o Ni ocupa sítios distintos com distâncias Ni-O diferentes. Um ordenamento de cargas nesses sítios distintos explica a fase isolante, bem como o ordenamento antiferromagnético observado para alguns dos compostos. Nossos resultados mostram que essas duas distâncias Ni-O coexistem para todos os sistemas, independentemente da estrutura cristalográfica de longo alcance, e em ambas fases eletrônicas. O sítio maior, de fraca hibridização, é o responsável pela localização eletrônica e coexiste com uma matriz condutora de forte hibridização. A transição metal isolante é explicada pelas modificações na proporção entre esses dois sítios. Dentro deste contexto, um forte acoplamento dos elétrons de condução com a rede é esperado, bem como a supressão da fase isolante sob pressão.



## Abstract

In this work, we studied the atomic and electronic structure of Ni perovskite systems ( $TRNiO_3$ ,  $TR$ =rare earth) using core level absorption spectroscopy. The synchrotron light source was exploited in the soft X-ray range to study Ni  $L_{III}$  and  $L_{II}$  edges and in the hard X-ray range to study Ni K edge and rare earths  $L_{III}$  edges. The most remarkable property in these systems is a metal to insulator transition with temperature. This transition temperature depends on the rare-earth ion, increasing its value as the rare earth size is reduced. These systems have a distorted perovskite structure, where the  $NiO_6$  octahedra rotate to fill the empty space left around the rare-earth ion. The smaller the ion, the larger the distortion. This indicates a straight correlation between the net distortion and the metal-insulator transition. For systems with  $TR$  varying from Pr to Gd it was found a crystallographic structure with orthorhombic symmetry, where Ni occupies a very symmetric site. Based on these results, it was proposed a model suggesting that the bandwidth would decrease due to a smaller hybridization between Ni3d and O2p bands caused by a decrease at the Ni-O-Ni angle. However, modifications in the transition temperature by the O isotope substitution, showed that the electron-phonon coupling plays an important role. Indeed, for systems with smaller  $TR$  ions (from Ho to Lu) it was found a monoclinic distortion in the insulating phase. In such structure Ni occupies two different sites with different Ni-O distances. A charge ordering associated to these different sites explains the insulating phase, as well as the antiferromagnetic ordering observed for some systems. Our results show that these two Ni-O distances coexist in all systems, independent of its long range crystallographic structure, and in both electronic phases. The site with longer Ni-O distance, which is weakly hybridized, is the responsible for the electronic localization and it is immersed in a conducting matrix with stronger hybridization. The metal-insulator transition is explained by the modifications in the proportion between these two Ni sites. In this context, a strong electron-phonon coupling is expected, as well as the suppression of the insulating phase under pressure.



# Introdução

Os óxidos de Ni com estrutura perovskita  $TRNiO_3$ , onde  $TR$  é normalmente um elemento terra rara, apresentam uma transição metal-isolante ( $MI$ ) com o decréscimo da temperatura [1, 2].  $LaNiO_3$  é o único da série que é metálico até temperaturas próximas de 4K. A partir do La, ao se reduzir o tamanho do íon  $TR$ , esses sistemas apresentam um comportamento isolante/semicondutor que se manifesta para temperaturas abaixo da temperatura de transição  $MI$ . A passagem de um caráter eletrônico localizado para o comportamento itinerante em diversos sistemas permanece ainda como um problema fundamental em física do estado sólido. Propriedades tão interessantes quanto complexas, como a supercondutividade a altas temperaturas em cupratos e a magnetoresistência colossal em manganitas, todos esses sendo compostos de valência mista, ocorrem em torno dessa passagem. Devido ao fato de não serem dopados e apresentarem uma única valência para os cátions, as perovskitas de Ni constituem uma família de compostos modelos para o estudo das interações relevantes a nível atômico e de sua relação com as propriedades de transporte e magnéticas. A relação entre estrutura atômica e eletrônica pode ser estudada em diferentes fases (metálica ou isolante) pois é possível variar a temperatura de transição metal-isolante sobre um vasto intervalo, simplesmente pela substituição do elemento  $TR$ .

Na estrutura perovskita o metal de transição está rodeado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro quase regular. Entre os octaedros  $NiO_6$  localiza-se o íon  $TR$ , com valência formalmente igual a 3+. Isto implica em uma valência formal igual a 3+ para os íons de Ni. O íon  $TR$  não preenche totalmente o espaço entre os octaedros e isto faz com que a estrutura perovskita seja distorcida. Tanto o grau de distorção como a temperatura de transição metal-isolante aumentam com a diminuição do tamanho do íon  $TR$ , indicando uma estreita correlação entre a estrutura e as propriedades de transporte desses sistemas. Além da transição metal isolante, esses sistemas

apresentam uma transição de um estado paramagnético para um estado de ordenamento antiferromagnético. Esta transição coincide com a transição metal-isolante para os primeiros sistemas da série,  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  [3], porém, para terras raras menores, a temperatura de ordenamento antiferromagnético mantém-se em torno de 200K abaixo da transição  $MI$  [4].

Ao iniciarmos este trabalho de tese, pouco se conhecia sobre a estrutura local em torno dos átomos de Ni e ainda não estava claro quais eram as modificações relevantes ocorrendo na passagem da transição metal isolante. Para sistemas com íons  $TR$  maiores (de Pr a Gd) foi encontrada uma estrutura ortorômbica onde o íon  $\text{Ni}^{3+}$  ocupa um único sítio muito simétrico [5, 6]. Posteriormente, para íons  $TR$  menores (de Ho a Lu e Y) na fase isolante foi encontrada uma distorção monoclinica, onde o Ni ocupa dois sítios com diferentes distâncias médias [7, 8]. Na fase metálica a simetria ortorômbica é estabelecida [9]. Uma explicação baseada no ordenamento de cargas, alternando entre sítios grandes e pequenos para o Ni, buscava explicar a fase isolante. Esse ordenamento de cargas também é compatível com o ordenamento antiferromagnético complexo [10] encontrado em alguns sistemas. No entanto, para íons terras raras maiores a explicação da transição estava baseada simplesmente na diminuição da largura de banda devido à mudança nos ângulos da ligação Ni-O-Ni, e esse modelo não explicava de forma alguma a transição antiferromagnética. Um resultado que veio perturbar ainda mais esse panorama foi o efeito da substituição isotópica dos átomos de oxigênio na temperatura de transição metal isolante [11]. Modificando apenas a massa atômica do oxigênio foi observado um deslocamento em  $T_{MI}$  de até 10K, mostrando que o acoplamento entre os elétrons de condução e os fônons da rede certamente deveriam ser levados em conta na descrição da transição  $MI$ .

Esse panorama controverso das propriedades estruturais e eletrônicas desses sistemas estimularam nosso trabalho em espectroscopia de absorção de níveis profundos. Diferente da difração, a técnica de XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) é uma sonda local e seletiva ao elemento químico e por isso pode trazer informações únicas sobre a estrutura atômica desses sistemas. Nessa tese foram feitas medidas de XAS na borda K do Ni (transição  $1s \rightarrow 2p$ ) para sistemas  $TR\text{NiO}_3$  com diferentes íons  $TR$ . Até hoje, poucos são os trabalhos em medidas de espectroscopia de absorção de raios-X em sistemas  $TR\text{NiO}_3$  [12, 13], e nenhum deles envolve medidas de EXAFS. Também foram realizadas medidas de absorção nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Ni (transição  $2p \rightarrow 3d$ ). As medidas de absorção em bordas L de metais de transição sondam direta-

mente estados 3d do metal e trazem informações sobre a estrutura eletrônica desses sistemas, como estado de valência e grau de hibridização.

Nosso trabalho traz novas informações sobre as modificações estruturais e eletrônicas a nível local através da transição metal-isolante, ajudando em um maior entendimento do mecanismo da transição eletrônica. Nossos resultados demonstram claramente a existência de dois sítios distintos para os átomos de Ni, independente do elemento  $TR$  e do grau de distorção na estrutura. Os sítios maiores, de menor grau de hibridização, criam as condições para a localização eletrônica e para o ordenamento antiferromagnético.

Essa tese está dividida da seguinte maneira. No capítulo 1 é apresentado um panorama detalhado dos resultados atuais da literatura sobre sistemas  $TRNiO_3$ . Em seguida, o capítulo 2 apresenta os aspectos teóricos da técnica de espectroscopia de absorção de raios-X, empregada nessa tese. Nesse capítulo também são apresentados os métodos de análise de dados empregados nessa tese. As linhas de luz utilizadas em nossas medidas, bem como uma breve introdução à luz síncrotron, são apresentados no apêndice A. Os resultados da estrutura atômica local para sistemas  $TRNiO_3$  são apresentados no capítulo 3 e os resultados envolvendo a estrutura eletrônica desses sistemas são apresentados no capítulo 4. As mesmas técnicas foram empregadas também em sistemas  $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ , com diferentes concentrações  $x$ . Os resultados para esses sistemas são apresentados no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6 são discutidas as conclusões gerais do trabalho.



# Capítulo 1

## Perovskitas de Ni: $TRNiO_3$ ( $TR$ =terra rara, Y)

Esse capítulo tem como objetivo apresentar os resultados já conhecidos da literatura e algumas das questões em aberto a respeito dos sistemas  $TRNiO_3$ . Nas seções que seguem discutiremos suas propriedades estruturais, magnéticas e sua estrutura eletrônica. Ao final desse capítulo, os sistemas estudados nessa tese são apresentados.

### 1.1 Propriedades Estruturais e de Transporte

Os óxidos de Ni com estrutura perovskita ( $TRNiO_3$ , onde  $TR$  é normalmente um terra rara) apresentam, exceto para  $LaNiO_3$ , uma transição metal-isolante com o decréscimo da temperatura [1, 2].

Conforme esquematizado na figura 1.1, na estrutura perovskita o metal de transição (Ni) é rodeado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro quase regular. Esses octaedros estão conectados entre si pelos vértices. Nesse arranjo estrutural os átomos de Ni estão ligados via átomos de O, formando um alinhamento Ni-O-Ni. Entre os octaedros  $NiO_6$  localiza-se o íon  $TR$ , que formalmente possui valência 3+. Na estrutura perovskita perfeita, o átomo  $TR$  está localizado no centro de um cubo em cujos vértices estão os átomos de níquel e no ponto médio das arestas localizam-se os átomos de oxigênio. A estrutura é perfeitamente cúbica quando  $d_{R-O} = d_{Ni-O}\sqrt{2}$ . Para o caso dos sistemas  $TRNiO_3$  essa condição não é satisfeita e por isso os octaedros giram de forma a diminuir o ângulo Ni-O-Ni, preenchendo o espaço deixado

em torno do íon  $TR$ . No lado direito da figura 1.1 é exemplificado uma estrutura perovskita distorcida. O grau de distorção da estrutura perovskita é quantificado pelo fator de tolerância  $t = d_{R-O}/d_{Ni-O}\sqrt{2}$ .

A figura 1.2 mostra medidas de transporte para alguns sistemas  $TRNiO_3$ . Dessa figura vemos que a fase metálica é estabelecida a alta temperatura enquanto que o comportamento isolante é observado abaixo da temperatura de transição ( $T_{MI}$ ). Além disso, esses sistemas apresentam uma transição do estado paramagnético para antiferromagnético em  $T_N$ . Para os sistemas  $PrNiO_3$  e  $NdNiO_3$ ,  $T_N$  é coincidente com  $T_{MI}$  e por isso, a princípio imaginou-se que a transição metal-isolante estivesse diretamente correlacionada à transição magnética. No entanto, para sistemas com íons  $TR$  menores,  $T_N$  ocorre a pelo menos 200 graus abaixo de  $T_{MI}$ . A estrutura magnética desses sistemas será apresentada na próxima seção.

O valor de  $T_{MI}$  depende do íon  $TR$ , sendo tanto maior quanto menor o raio iônico de  $TR$ . Ou seja, a temperatura de transição aumenta com o grau de distorção da estrutura perovskita em relação a uma estrutura cúbica perfeita. De fato, um comportamento quase linear de  $T_{MI}$  com  $t$  é observado (figura 1.3) no diagrama de fase para esses sistemas proposto por Torrance, Lacorre e colaboradores [2]. Esse fato indica uma estreita correlação entre as propriedades estruturais e a transição metal-isolante.

Para os sistemas com  $TR$  variando de Pr a Gd, a simetria da estrutura cristalina é ortorrômbica  $Pbnm$  [5, 6]. Nessa estrutura os átomos de Ni ocupam um único sítio quase simétrico. A separação entre as diferentes distâncias Ni-O encontradas é de, no máximo,  $0,012\text{\AA}$ . Essa constatação des-

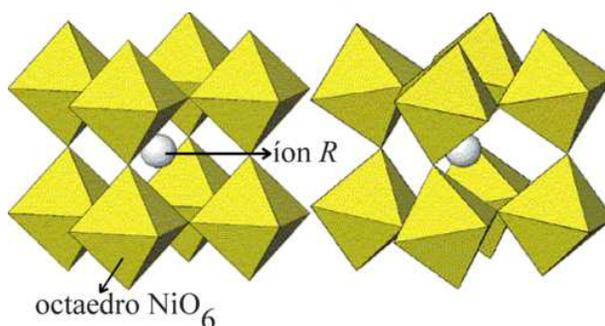


Figura 1.1: Esquema de uma estrutura perovskita. À esquerda é mostrado uma estrutura cúbica perfeita e à direita uma estrutura perovskita distorcida.

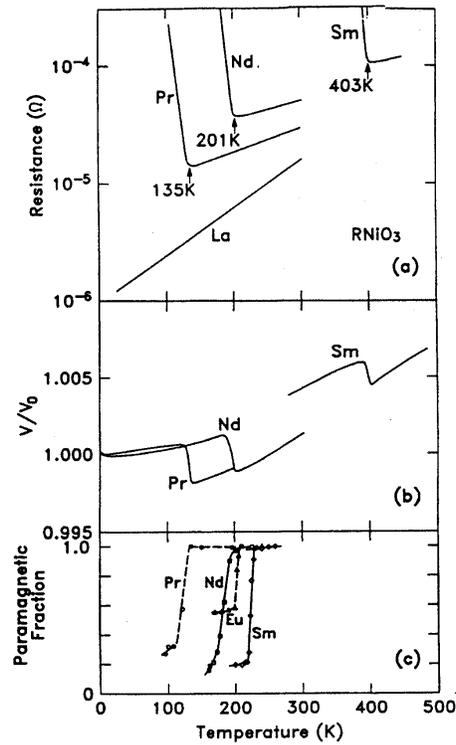


Figura 1.2: Medida de resistividade (a), volume da célula unitária (b) e fração paramagnética (c) em função da temperatura para alguns sistemas  $TRNiO_3$ . Essa figura foi retirada da referência [2].

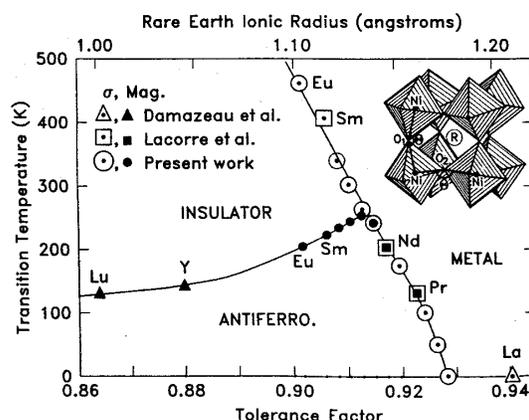


Figura 1.3: Diagrama de fase proposto por Torrance, Lacorre e colaboradores [2].

pertou surpresa já que o íon  $\text{Ni}^{3+}$  em configuração de spin baixo é um íon Jahn-Teller [14]. Entretanto, a forte covalência do estado fundamental do íon  $\text{Ni}^{3+}$  [13, 15] tende a suprimir este efeito.

A tabela 1.1 mostra a distância média Ni-O e o ângulo de inclinação  $\phi$  juntamente com o fator de tolerância para diferentes sistemas  $TR\text{NiO}_3$ . O ângulo  $\phi$  é dado por  $(180^\circ - \theta)/2$ , onde  $\theta$  é o ângulo Ni-O-Ni e vale  $180^\circ$  para a estrutura perovskita cúbica perfeita. Portanto,  $\phi$ , assim como  $t$ , é uma medida da distorção da estrutura perovskita.

Da tabela 1.1 vemos que a distância média Ni-O aumenta menos de 1% com a diminuição do raio iônico de  $TR$ . Por outro lado, o aumento de  $\phi$  com a diminuição do raio iônico de  $TR$  é da ordem de 6,5%. Esses resultados indicam que a principal função do íon  $TR$  está em modificar os ângulos Ni-O-Ni, aumentando a distorção da estrutura perovskita para menores raios iônicos de  $TR$ . Além disso, a maior distorção estrutural leva a um aumento da temperatura de transição metal-isolante,  $T_{MI}$ , como mostra a figura 1.3. A partir desses resultados, Lacorre, Torrance e colaboradores [1, 2] explicam a transição metal-isolante supondo uma largura de banda dada por  $W=W_0\cos(\phi)$ . Esse modelo parte do fato de que quanto maior o ângulo de inclinação  $\phi$  entre os octaedros, menor é a superposição entre os níveis eletrônicos dos átomos de Ni com os átomos vizinhos de O e, conseqüentemente, menor é a largura de banda. Esse modelo foi inicialmente proposto

$TR$	$\phi$ (graus)	$\langle Ni - O \rangle$ (Å)	t	$T_{MI}$ (K)
Pr	10,7	1,942	0,925	130
Nd	11,5	1,942	0,915	200
Sm	13,7	1,954	0,894	400
Eu	14,2	1,955	0,887	462,5
Gd	14,7	1,956	0,881	510,9
Dy	16,1	1,961	0,868	546,1
Ho	16,3	1,958	0,866	572,9
Y	16,3	1,959	0,864	582,1

Tabela 1.1: Ângulo de inclinação  $\phi$ , distância Ni-O média encontrada por difração e fator de tolerância t. Valores retirados da referência [6].

para explicar a variação de  $T_{MI}$  com o tamanho do íon  $TR$  [1] mas foi aplicado para explicar vários resultados posteriores como veremos a seguir.

Em  $T_{MI}$  foi observada uma abrupta, porém pequena, expansão do volume da célula unitária, da ordem de 0,2%, para os sistemas  $PrNiO_3$ ,  $NdNiO_3$  e  $SmNiO_3$  [5] como mostrado na figura 1.2b. Essa expansão é causada por um aumento na distância Ni-O de 0,004Å, que, por sua vez, acarreta a diminuição do ângulo Ni-O-Ni de 0,5°, distanciando-se ainda mais do valor de 180° para uma estrutura cúbica perfeita. Seguindo o modelo de Lacorre e Torrance, Muñoz *et al.* propõem em seu trabalho que a transição metal-isolante em função da temperatura está associada à diminuição do ângulo Ni-O-Ni (aumento de  $\phi$ ), que leva a um estreitamento da largura de banda.

Medidas de resistividade com aplicação de pressão hidrostática mostram que sob pressão a fase metálica é estabilizada [16, 17]. Embora os dois trabalhos mostrem uma discordância a respeito do fator responsável por essa variação (aumento ou diminuição de  $\phi$ ), Medarde *et al.* [18] mostraram por medidas de difração que o ângulo  $\phi$  diminui com aplicação de pressão e as medidas de resistividade das referências [16] e [17] também são explicadas dentro do modelo de uma largura de banda proporcional a  $\cos(\phi)$ . No entanto, Zhou *et al.* argumentam que o fator relevante modificado sob pressão não é o ângulo de inclinação (ou, analogamente, o fator de tolerância) [19]. Nesse trabalho, a largura de banda é proposta segundo um modelo polarônico como sendo  $W = W_b \exp(-\lambda \varepsilon_{sc} / \hbar \omega_O)$ , onde  $W_b$  é a largura de banda do modelo de Lacorre e Torrance e  $\omega_O$  é a frequência de vibração dos átomos de

oxigênio. Assim, o comportamento da resistividade sob pressão é explicada em termos da diminuição nas distâncias Ni-O que levariam a um aumento em  $\omega_O$  tendo como conseqüência um aumento em  $W$ . Esse modelo de largura de banda aplicado aos niquelatos foi inicialmente proposto para explicar um aumento de 10K em  $T_{MI}$  pela substituição isotópica do oxigênio:  $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ , isto é, sem nenhuma alteração em  $t$  ou  $\phi$  [11].

Já em sistemas com íons  $TR$  menores, variando de Ho a Lu [8], incluindo-se aí também  $YNiO_3$  [7], foi encontrada uma distorção monoclínica na fase isolante. Em tal estrutura existem dois sítios diferentes para o Ni, com distâncias médias Ni-O distantes entre si de  $\sim 0,1\text{\AA}$ . Além disso, através de  $T_{MI}$  há uma mudança de simetria e a estrutura ortorrômbica é estabelecida na fase metálica [9]. Às diferentes distâncias Ni-O encontradas na fase isolante foram associadas diferentes valências para o Ni, definindo-se assim uma desproporção de carga entre os sítios Ni1 e Ni2 [7, 8], como mostra a figura 1.4. A magnitude da desproporção de carga, que por sua vez está relacionada com a diferença entre as distâncias  $\langle Ni1-O \rangle$  e  $\langle Ni2-O \rangle$ , depende pouco do tamanho do terra rara [8] e, portanto, não é entendido porque tal distorção não é observada em sistemas com  $TR$  maior que Ho.

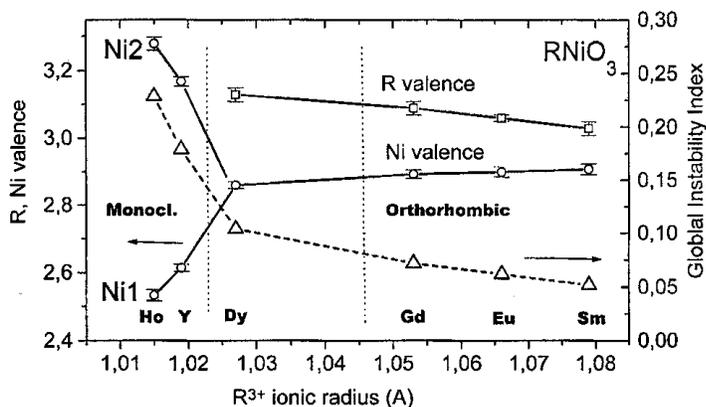


Figura 1.4: Valência dos íons Ni e  $TR$  em função do raio iônico de  $TR$  calculado a partir da distância interatômica. Essa figura foi retirada da referência [6].

Recentemente, uma mudança de simetria através da transição  $MI$  foi observada por medidas de Raman e difração de elétrons em filmes finos de

NdNiO<sub>3</sub> [20]. Também em filmes finos de NdNiO<sub>3</sub> foi observado um ordenamento de carga na fase isolante [21]. Vale lembrar que o sistema NdNiO<sub>3</sub> está entre os sistemas para os quais foi medido por difração uma estrutura ortorrômbica bastante simétrica em ambas fases eletrônicas [5]. No entanto é preciso cautela já que a transposição desses resultados em filmes finos para amostras policristalinas não é direta.

## 1.2 Propriedades Magnéticas

Para os sistemas PrNiO<sub>3</sub> e NdNiO<sub>3</sub> o ordenamento antiferromagnético ocorre na mesma temperatura que a transição metal-isolante enquanto que para os demais sistemas, T<sub>N</sub> está a pelo menos 200 graus abaixo de T<sub>MI</sub> (veja tabela 1.2 e figura 1.2). Embora exista um trabalho que sugira correlações antiferromagnéticas de curto alcance ainda presentes entre T<sub>N</sub> e T<sub>MI</sub> para SmNiO<sub>3</sub> [22], a hipótese de uma correlação direta entre a transição metal-isolante e a transição magnética foi praticamente abandonada.

<i>TR</i>	T <sub>N</sub> (K)	T <sub>MI</sub> (K)
Pr	135 <sup>a</sup>	135 <sup>a</sup>
Nd	195 <sup>a</sup>	195 <sup>a</sup>
Sm	225 <sup>a</sup>	400 <sup>a</sup>
Eu	205 <sup>a</sup>	480 <sup>a</sup>
Ho	145 <sup>b</sup>	572,9 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Valores retirados da referência [2].

<sup>b</sup> Valores retirados da referência [10].

<sup>c</sup> Valores retirados da referência [6].

Tabela 1.2: Temperatura de Néel para alguns sistemas *TR*NiO<sub>3</sub>. As respectivas temperaturas de transição metal-isolante também são mostradas.

Um momento magnético próximo a  $1\mu_b$ , que corresponde a íon Ni<sup>3+</sup> em estado spin baixo, foi encontrado em sistemas com *TR*=Pr, Nd [3]. Mizokawa *et al.* [13] discutem como esse valor de momento magnético é condizente com um estado fundamental altamente hibridizado para Ni<sup>3+</sup>. A configuração majoritária ( $\sim 60\%$ ) é  $t_{2g}^6 e_g^2 \mathbf{L}$ , sendo que essa configuração é aproximadamente dividida igualmente entre as configurações  $t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^3 e_{g\uparrow}^2$  e  $t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^3 e_{g\uparrow}^1 e_{g\downarrow}^1$  [13], fazendo com que o spin médio seja próximo ao valor de  $1\mu_b$ .

Por difração de nêutrons polarizada foi encontrado um vetor propagação  $k=(1/2,0,1/2)$  associado a estrutura magnética desses sistemas [3, 4, 10]. Para os sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{SmNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ , cuja estrutura cristalográfica é ortorrômbica, a estrutura magnética que melhor se ajusta ao vetor de propagação dado acima é tal que os planos ab contendo os íons  $\text{Ni}^{3+}$  ordenam-se na direção c como  $A^+A^+A^-A^-A^+\dots$ , onde os íons pertencentes aos planos  $A^+$  estão alinhados antiferromagneticamente àqueles nos planos  $A^-$  [3, 4]. Portanto, a periodicidade da estrutura magnética na direção c é quatro vezes a distância Ni-Ni. Dentro de cada plano ab, os momentos magnéticos são arranjados de tal maneira que cada íon  $\text{Ni}^{3+}$  está acoplado ferromagneticamente a três de seus primeiros vizinhos e antiferro aos outros três. A figura 1.5 mostra um esquema do arranjo antiferromagnético desses sistemas. Tal ordenamento magnético, onde há coexistência de diferentes ordenamentos (ferro e antiferro) entre primeiros vizinhos, está em desacordo com uma ocupação homogênea do orbital  $e_g$ . No entanto, até hoje não foi encontrada nenhuma evidência de ordenamento orbital em amostras policristalinas de  $TR\text{NiO}_3$ .

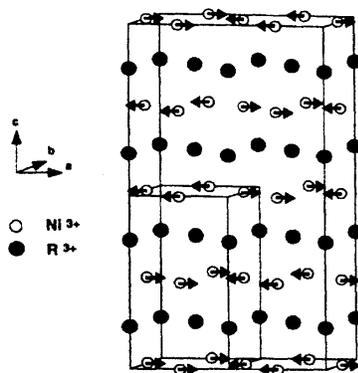


Figura 1.5: Estrutura magnética encontrada para sistemas  $TR\text{NiO}_3$  com estrutura cristalográfica ortorrômbica. Essa figura foi retirada da referência [23].

Em  $\text{NdNiO}_3$  um ordenamento magnético dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  foi observado abaixo de  $\sim 30\text{K}$  [3]. Em sistemas  $\text{NdMO}_3$ , onde  $M$  é um diamagneto, a rede de  $\text{Nd}^{3+}$  ordena-se em torno de  $1\text{K}$  [24]. Em  $\text{NdNiO}_3$ , tal ordenamento nesse valor alto de temperatura deve-se à polarização dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  na presença

do campo de troca criado pelo ordenamento dos íons  $\text{Ni}^{3+}$ . A sub-rede de  $\text{Pr}^{3+}$  não se ordena.

Para a amostra de  $\text{HoNiO}_3$ , que possui estrutura cristalográfica monoclínica [6], o mesmo vetor propagação associado a estrutura magnética foi encontrado por difração de neutrons polarizada [10]. Nesse caso, pelo fato da estrutura cristalina apresentar dois sítios diferentes para o Ni, um outro tipo de estrutura magnética pode ajustar os dados. Em tal estrutura os momentos magnéticos dos íons Ni pertencentes aos diferentes sítios apontam em direções não-colineares. Dessa forma, o acoplamento não é ferro nem antiferro. O mesmo tipo de estrutura encontrada para os sistemas ortorômbicos, citada acima, também ajusta os dados. No entanto, a estrutura com momentos magnéticos não colineares foi escolhida pelos autores pelo fato do acoplamento magnético com todos os primeiros vizinhos ser o mesmo. A figura 1.6 mostra um esquema da estrutura magnética proposta para  $\text{HoNiO}_3$ .

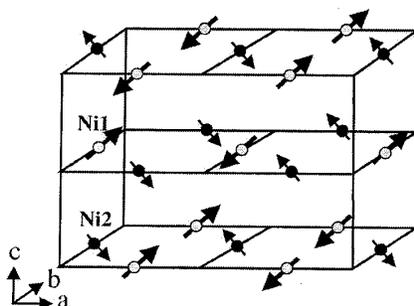


Figura 1.6: Estrutura magnética encontrada para  $\text{HoNiO}_3$  que tem estrutura cristalográfica monoclínica. Esta figura foi retirada da referência [10].

### 1.3 Estrutura Eletrônica

No início da mecânica quântica acreditava-se que metais eram aqueles materiais para os quais o nível de Fermi estava dentro de uma banda semi-preenchida, enquanto que os isolantes possuíam um *gap* (isto é, uma banda de estados proibidos) entre a última banda totalmente preenchida e a primeira banda vazia. No final dos anos 30 trabalhos experimentais mostraram que óxidos de metais de transição com a banda d parcialmente preenchida eram

na verdade isolantes (um exemplo típico é o NiO). Mott e depois Hubbard estudaram exaustivamente como correlações eletrônicas poderiam explicar esse estado isolante e por isso esses sistemas são hoje em dia chamados de isolantes de Mott-Hubbard.

Devido ao fato da banda d ser estreita, a correlação eletrônica é importante e teorias de partícula única não descrevem esses sistemas corretamente. A energia  $U_{dd}$  é a energia necessária para se acrescentar um elétron em uma banda d e envolve a repulsão Coulombiana e a interação de troca entre elétrons d. Com a inclusão dessa energia de correlação é então possível descrever o estado isolante de alguns óxidos. No entanto, ainda não explica porque sistemas como NiS, CuS e CoS são metálicos já que para esses metais de transição a energia  $U_{dd}$  está em torno de 7 a 10 eV. Assim, ficou claro que uma outra flutuação de carga teria que ser considerada: a energia de transferência de carga  $\Delta$ , que é a energia necessária para excitar um elétron da banda p do ligante (O, N, S, etc) para a banda d do metal de transição. A figura 1.7 mostra esquematicamente o diagrama de bandas para isolantes de Mott-Hubbard e de transferência de carga.

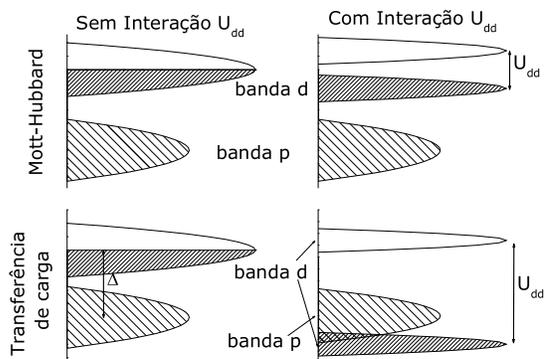


Figura 1.7: Representação esquemática do efeito de correlação eletrônica ( $U_{dd}$ ) no diagrama de bandas de um óxido de metal de transição para o caso de isolantes de Mott-Hubbard (parte superior) e de transferência de carga (parte inferior).

Através de cálculos usando energias de ionização e afinidade eletrônica, Zaanen, Sawatzky e Allen calcularam a energia do *gap* para diferentes valores

de  $U_{dd}$  e  $\Delta$ . Dentro do diagrama ZSA [25], os óxidos de metais de transição podem ser classificados em duas categorias básicas: como isolantes (ou condutores) de Mott-Hubbard ou de transferência de carga. Os parâmetros relevantes nessa definição são  $U_{dd}$ ,  $\Delta$  e a largura de banda  $W$ .  $U_{dd}$  envolve flutuações eletrônicas do tipo  $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$ , enquanto que  $\Delta$  envolve flutuações  $d_i^n \rightarrow d_i^{n+1} \underline{\mathbf{L}}$ , onde  $\underline{\mathbf{L}}$  identifica um buraco na banda 2p do ligante. Sistemas onde  $W < U < \Delta$  são chamados isolantes de Mott-Hubbard e, no caso em que  $W < \Delta < U$  são classificados como isolantes de transferência de carga. Esse diagrama foi posteriormente estendido a óxidos de metais de transição com estrutura perovskita e os sistemas  $TRNiO_3$  foram localizados no limiar entre um condutor de baixo valor de  $\Delta$  e um isolante de transferência de carga, tendo sido previsto que esses sistemas apresentariam transição metal-isolante [26]. Posteriormente observou-se que óxidos de metais de transição onde o metal apresenta-se com altas valências, apresentam baixos valores de  $\Delta$ , chegando até mesmo a valores negativos. Esses sistemas são então classificados como isolantes de  $\Delta$  negativo [27]. Os sistemas  $TRNiO_3$ , onde o Ni se encontra com valência 3+, são fortes candidatos para esse tipo de sistema.

Sendo  $\Delta$  a energia que governa a *gap* nas perovskitas de Ni, é de se esperar que o grau de hibridização entre as bandas 3d do Ni e 2p do O tenha um papel importante nas propriedades eletrônicas. Uma grande hibridização entre as bandas Ni3d e O2p foi mostrada por Mizokawa *et al.* em medidas de fotoemissão em  $PrNiO_3$  em conjunto com cálculos de interação de configuração [13]. Nesse trabalho foi encontrado um estado fundamental composto por 34% $d^7$ +56% $d^8 \underline{\mathbf{L}}$ +10% $d^9 \underline{\mathbf{L}}^2$ . Nesse trabalho foi encontrado que o *gap* não é do tipo p-d, como seria esperado para um isolante de transferência de carga, mas sim tem um caráter pd-pd, ocasionado pelo alto grau de hibridização. Utilizando a mesma técnica e tipo de cálculo Abbate *et al.* encontraram um estado fundamental com 28% $d^7$ +60% $d^8 \underline{\mathbf{L}}$ +10% $d^9 \underline{\mathbf{L}}^2$  para  $LaNiO_3$  [15].

## 1.4 Sistemas estudados

Nessa tese foram estudadas amostras de  $PrNiO_3$ ,  $NdNiO_3$ ,  $EuNiO_3$ ,  $YNiO_3$ ,  $LuNiO_3$  e  $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ , com  $x=0,15;0,25;0,30;0,35;0,40$  e  $0,50$ . As temperaturas de transição metal-isolante de todas essas amostras estão apresentadas na tabela 1.3. Essas temperaturas correspondem aos valores encontrados no sentido crescente da temperatura, já que em alguns desses sistemas

há uma grande histerese térmica na transição  $MI$ .

AMOSTRA	$T_{MI}$ (K)
PrNiO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	130
NdNiO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	200
Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> , x=0,15 <sup>b</sup>	232
Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> , x=0,25 <sup>b</sup>	265
Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> , x=0,30 <sup>b</sup>	281
Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> , x=0,35 <sup>b</sup>	306
Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> , x=0,40 <sup>b</sup>	320
Nd <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> , x=0,50 <sup>b</sup>	352
EuNiO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	460
YNiO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	582
LuNiO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	599

<sup>a</sup> Valores retirados da referência [6].

<sup>b</sup> Valores retirados da referência [28].

<sup>c</sup> Valores retirados da referência [8].

Tabela 1.3: Temperaturas de transição metal-isolante de todos os sistemas estudados nessa tese.

As amostras de PrNiO<sub>3</sub>, NdNiO<sub>3</sub>, EuNiO<sub>3</sub>, YNiO<sub>3</sub> e LuNiO<sub>3</sub> foram sintetizadas pelo grupo do Dr. José Antonio Alonso do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Espanha [29, 30]. As amostras de Nd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> foram sintetizadas pela Dra. Márcia T. Escote sob supervisão do Dr. Renato Jardim no grupo de Transições de Fase e Supercondutividade do Instituto de Física da USP, São Paulo [28].

As figuras 1.8 e 1.9 mostram medidas de resistência elétrica em função da temperatura para as amostras PrNiO<sub>3</sub> e NdNiO<sub>3</sub>. Essas medidas foram realizadas usando um sistema de 4 pontas em um dedo frio em contato com nitrogênio líquido. Para essas medidas foram utilizadas amostras compactadas em pastilha, que é a forma final das mesmas no processo de síntese. As medidas foram feitas utilizando as instalações do grupo de Transições de Fase e Supercondutividade do Instituto de Física da USP, São Paulo, e teve a cola-

boração do Dr. Renato Jardim. Das figuras 1.8 e 1.9 vemos a grande histerese térmica na transição metal-isolante dessas amostras, uma das características de uma transição de primeira ordem.

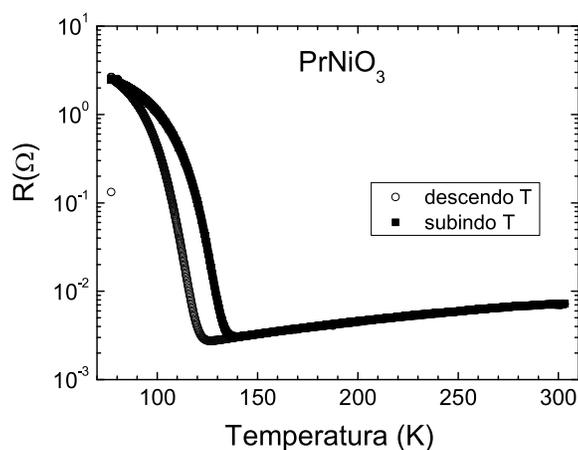


Figura 1.8: Medida de resistência elétrica para a amostra de PrNiO<sub>3</sub>.

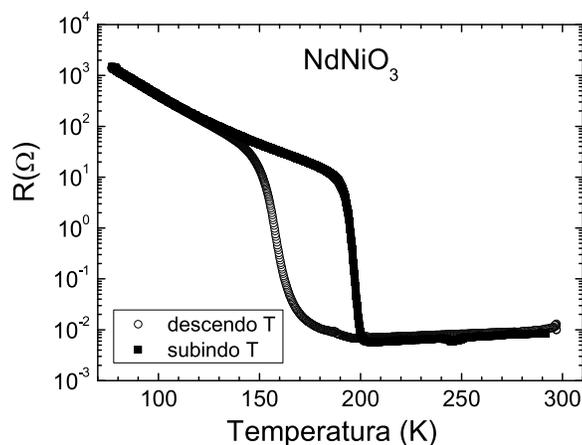


Figura 1.9: Medida de resistência elétrica para a amostra de NdNiO<sub>3</sub>.

Todas as amostras estudadas nesta tese já haviam sido estudadas por técnicas de difração e transporte. Nosso objetivo com as medidas de trans-

porte apresentadas nessa seção foi apenas no sentido de confirmar a qualidade das mesmas e ganhar um mínimo de experiência em medidas de transporte. Esses resultados serão utilizados no decorrer deste trabalho nas comparações com os resultados provenientes da espectroscopia de absorção de níveis profundos.

## Bibliografía

- María Luisa Medarde, *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 1679 (1997)
- Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori e Yoshinori Tokura, *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039-1262 (1998)



## Capítulo 2

# Espectroscopia de Absorção de raios-X

### 2.1 O processo de absorção de fótons pela matéria

A interação entre o fóton incidente e os elétrons dos átomos que constituem o material pode se dar por diferentes processos, a saber:

- espalhamento Thomson (elástico);
- espalhamento Compton (inelástico);
- efeito fotoelétrico;
- produção de pares.

Nos dois últimos processos listados acima, o fóton cede toda sua energia a um ou mais elétrons do material, sendo, portanto, totalmente absorvido. Já nos processos de espalhamento, o produto da interação, é um fóton com direção de propagação diferente à do fóton incidente. O fóton espalhado pode ter energia menor (espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Compton) ou igual (espalhamento elástico, chamado de espalhamento Thomson) à do fóton incidente. Todos esses processos retiram fótons do feixe incidente, atenuando sua intensidade.

A probabilidade de ocorrência de cada um desses processos é dada por sua seção de choque. A figura 2.1 mostra um gráfico da seção de choque total

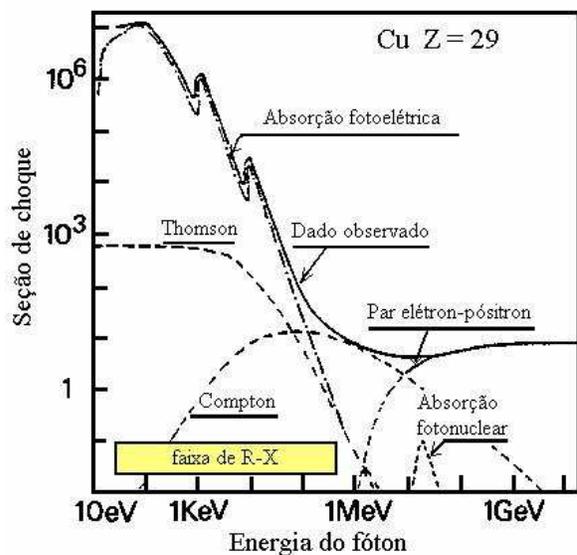


Figura 2.1: Seção de choque de absorção para um átomo de cobre.

e parcial devido a cada um dos processos de interação listados acima, em função da energia do fóton para um átomo de chumbo. Em geral, a faixa de energia de interesse para XAS é determinada pelo intervalo que compreende as bordas K, L e M dos elementos químicos, que varia desde centenas de eV até  $10^5$  eV. Pela figura 2.1 vemos que para energias até  $10^5$  eV o efeito fotoelétrico tem uma seção de choque cerca de uma ordem de grandeza maior do que a dos processos de espalhamento e o processo de produção de pares só tem probabilidade não nula acima de  $10^6$  eV.

O coeficiente de absorção linear,  $\mu$ , é definido pela relação:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.1)$$

onde  $I$  é a intensidade da radiação transmitida,  $I_0$  é a intensidade incidente e  $t$  a espessura do material.

No efeito fotoelétrico o fóton incidente é completamente absorvido, transferindo toda sua energia para um elétron do material (chamado de fotoelétron). Esse elétron será excitado a um nível desocupado com uma energia cinética ( $E_c$ ) dada por:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (2.2)$$

Na equação acima,  $p$  é o momento linear do elétron,  $E_0$  é a sua energia de ligação e  $h\nu$  é a energia do fóton incidente, sendo  $\nu$  a frequência da radiação incidente e  $h$  a constante de Planck.

A energia cinética do elétron, dada na expressão 2.2, também pode ser escrita em função do número de onda eletrônico ( $k$ ), que se relaciona com o momento linear  $p$  e o comprimento de onda do elétron ( $\lambda_e$ ) por:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (2.3)$$

## 2.2 Espectroscopia de absorção

Na espectroscopia de absorção um fóton de energia definida atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro mostra um salto como o visto na figura 2.2. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível 1s, chamamos essa borda de absorção de borda K. A borda L corresponde a retirada de um elétron do nível n=2, a borda M corresponde ao nível n=3, e assim por diante. Na verdade existem 3 bordas L pois o nível n=2 é dividido nos níveis 2s (borda  $L_I$ ),  $2p_{1/2}$  ( $L_{II}$ ) e  $2p_{3/2}$  ( $L_{III}$ ). Analogamente existem 5 bordas M. A figura 2.2 mostra um espectro de absorção para o óxido de níquel (NiO) medido na região da borda K do Ni.

Para energias do fóton maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação surgem oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como observado na figura 2.2. Essas oscilações são chamadas de sinal EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e dão informações sobre o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor, como detalhado na seção 2.3.

Na figura 2.2 o espectro de absorção está dividido em duas regiões: a região de XANES e a região de EXAFS. A região de EXAFS cobre a região estendida do espectro onde se encontram as oscilações de EXAFS citadas

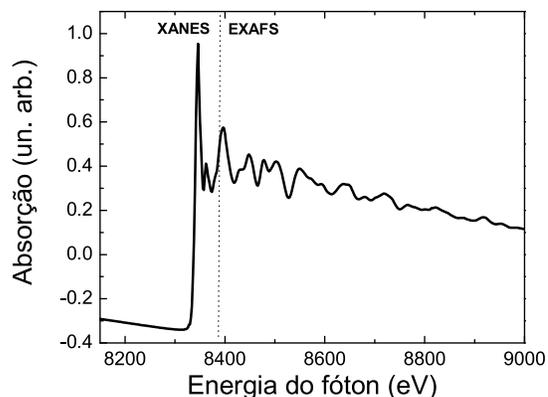


Figura 2.2: Espectro de absorção do NiO na borda K do Ni. A linha pontilhada separa, a grosso modo, as regiões descritas pelas teorias de XANES e EXAFS.

acima. A região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) compreende a região próxima a borda de absorção. Para valores de energia logo acima da borda de absorção o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Por esse motivo o XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica, como grau de hibridização e estado de oxidação. Na região de XANES o fotoelétron possui baixa energia cinética (tipicamente abaixo de 50eV). Para esses valores de energia a probabilidade de ocorrerem espalhamentos múltiplos do fotoelétron com os átomos vizinhos ao absorvedor é alta. Por isso, a forma do espectro de XANES é muito sensível a geometria local do sítio ocupado pelo átomo absorvedor e sua análise é mais complexa.

A análise dos dados de EXAFS segue, na maioria das vezes, um procedimento padrão e existem alguns programas dedicados a isso. Já no caso de XANES, excluindo os casos de análise qualitativa ou semi-quantitativa por comparação com padrões, a análise dos espectros requer o acionamento de cálculos mais avançados.

A técnica de espectroscopia de absorção de raios-X tem sido usada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura atômica local e de médio alcance de átomos em fases condensadas. Em

contraste com métodos de difração de raios-X, esta técnica não necessita de ordem a longo alcance no sistema em estudo. Através da escolha da borda de absorção adequada, essa técnica fornece informação sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor, sendo, portanto, uma técnica seletiva ao elemento químico. Estas vantagens conduziram ao uso desta ferramenta nos mais variados sistemas desde sólidos amorfos e sistemas dispersos, assim como filmes finos e materiais cristalinos.

## 2.3 EXAFS

### 2.3.1 Origem do sinal EXAFS

O coeficiente de absorção  $\mu$  para o efeito fotoelétrico é dado pela regra de ouro de Fermi [31, 32]:

$$\mu \propto |\langle i | V | f \rangle|^2 \delta(h\nu - E_f + E_i) \quad (2.4)$$

onde  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado,  $E_i$  e  $E_f$  são as energias desses estados,  $V$  é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material e  $h\nu$  a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia. O potencial de interação  $V$  pode ser escrito em uma expansão de multipolos. Considerando apenas o primeiro termo não nulo dessa expansão, obtemos a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar. Dentro dessa aproximação existe uma relação de simetria entre os estados inicial e final do fotoelétron que dá origem as chamadas regras de seleção na aproximação dipolar, sendo elas  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta s = 0$ . Isso quer dizer que ao medirmos um espectro de absorção em bordas K (nível  $1s$ ) e  $L_I$  (nível  $2s$ ) estaremos sondando estados finais de simetria  $p$ ; em bordas  $L_{II}$ ,  $L_{III}$  (níveis  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ) sondamos estados  $s$  e  $d$ , e assim por diante.

Segundo a equação 2.4, o coeficiente de absorção depende dos estados inicial e final do fotoelétron. O estado inicial é um estado do nível  $n=1$  ou 2 dependendo se estamos tratando de uma borda K ou L. Esses níveis, exceto para átomos muito leves como hidrogênio e hélio, são pouco afetados pela vizinhança do átomo absorvedor porque estão blindados das ligações químicas pelos elétrons de níveis de energia mais externos.

O estado final do fotoelétron, após o processo de absorção, corresponde ao elétron em um nível excitado com uma energia cinética dada pela equação

abaixo.

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (2.5)$$

O comprimento de onda desse elétron é dado pela relação de De Broglie:

$$\lambda_e = \frac{h}{p}. \quad (2.6)$$

Das relações 2.5 e 2.6 vemos que o comprimento de onda do fotoelétron arrancado depende da energia do fóton incidente.

Quando o átomo absorvedor está inserido em uma matriz sólida, a função de onda do fotoelétron será espalhada pelos átomos em torno do absorvedor como mostra esquematicamente a figura 2.3.

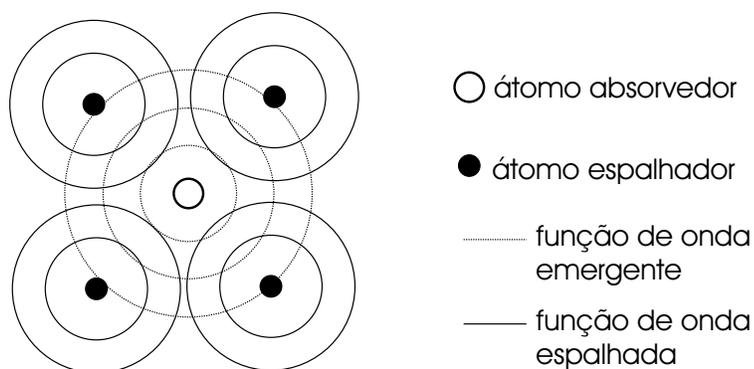


Figura 2.3: Esquema da função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.

A parte da função de onda que é retroespalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência é construtiva ou destrutiva a amplitude total do estado final eletrônico será amplificada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton segundo a equação 2.4. Variando-se a energia do fóton incidente e, conseqüentemente,  $\lambda_e$ , a fase relativa entre a onda emergente e a fração retroespalhada é modificada. Por isso, o coeficiente de absorção em função da energia do fóton, alterna entre picos e vales (como visto na figura 2.2) correspondentes às interferências construtivas e destrutivas.

### 2.3.2 Equação de EXAFS

A função que descreve o sinal de EXAFS,  $\chi(k)$ , é definida como a parte oscilatória do coeficiente de absorção ( $\mu - \mu_0$ ) normalizada pelo salto da absorção atômica ( $\Delta\mu_0$ ).

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0} \quad (2.7)$$

A absorção atômica ( $\mu_0$ ) consiste na absorção devido unicamente ao átomo absorvedor, desconsiderando a perturbação dos átomos vizinhos.

Considerando que estamos tratando uma borda K,  $\chi(k)$  é descrito pela equação [32]:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} |F_j(k, \pi)| \text{sen} [2kR_j + \phi_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/L(k)} \quad (2.8)$$

A equação acima descreve a modificação no coeficiente de absorção devido ao espalhamento da função de onda do fotoelétron por  $N_j$  vizinhos distantes  $R_j$  do absorvedor. A soma em  $j$  é feita sobre todas as esferas de vizinhos. O número de onda  $k$  do elétron é dado por:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{2m(\hbar\nu - E_0)}/\hbar \quad (2.9)$$

onde  $E_0$  é a energia de ligação do fotoelétron.

O resultado do processo de interferência entre a função de onda emergente e a função de onda retroespalhada é descrito pela função seno na equação 2.8. O argumento da função seno tem duas parcelas. A primeira ( $2kR_j$ ) é a defasagem da função de onda do fotoelétron após percorrer  $2R_j$  (sair do átomo absorvedor, ser espalhado e voltar). A segunda é a defasagem  $\phi_j(k)$  sofrida pela função de onda do fotoelétron ao interagir com os potenciais dos átomos absorvedor e espalhador. Por isso,  $\phi_j(k)$  é, na verdade, dividido em duas parcelas:

$$\phi_j(k) = \psi_j(k) + 2\delta(k). \quad (2.10)$$

onde  $\psi_j(k)$  é a diferença de fase devido ao espalhamento da função de onda eletrônica pelo potencial atômico do  $j$ -ésimo vizinho e  $\delta(k)$  é a defasagem devido ao espalhamento pelo potencial do átomo central. O fator 2 conta a ida e a volta. A figura 2.4 mostra exemplos de funções de fase calculadas

para diferentes elementos químicos. Podemos ver que para elementos leves a função de fase tem um comportamento quase linear com  $k$ .

$F_j(k, \pi)$  na equação 2.8 é a amplitude de retroespalhamento e é dada pela probabilidade da função de onda do fotoelétron ser espalhada em um ângulo de  $180^\circ$  pelos átomos vizinhos. Como mostra a figura 2.4, para átomos leves  $F(k, \pi)$  é grande para pequenos valores de  $k$ , decrescendo rapidamente com o aumento de  $k$ . Para maiores valores do número atômico  $Z$  aparecem máximos na função  $F(k, \pi)$  para valores intermediários de  $k$ . Esse comportamento característico da amplitude de retroespalhamento com  $Z$  permite a distinção entre diferentes elementos espalhadores, desde que os possíveis espalhadores não tenham números atômicos muito próximos.

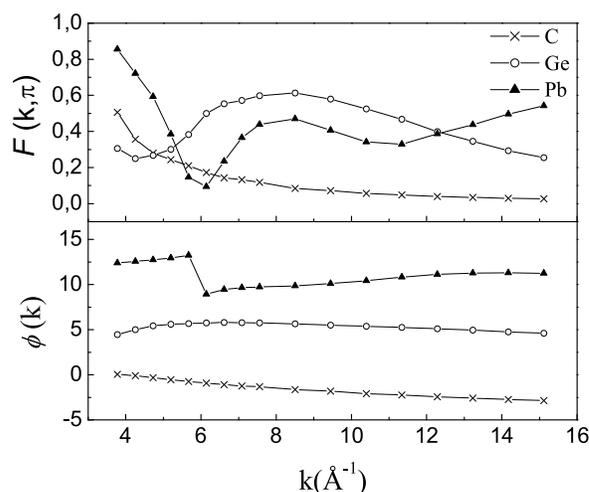


Figura 2.4: Funções de fase e amplitude calculadas teoricamente. Os dados para essa figura foram retirados da referência [33].

Devido a desordem tanto térmica como estrutural, os átomos espalhadores de uma mesma esfera de vizinhos não estão todos exatamente a mesma distância do absorvedor. Aproximando a distribuição de distâncias interatômicas por uma forma gaussiana (chamada de aproximação harmônica), o efeito da desordem é descrito na equação de EXAFS pelo termo  $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ , onde  $\sigma^2$  é o desvio quadrático médio da distribuição de distâncias, definido como  $\sigma^2 = \langle |r - \bar{R}|^2 \rangle$ . O termo  $\exp[-2\sigma^2 k^2]$  também é chamado de fator de Debye-Waller, no entanto, vale a pena ressaltar que o fator de Debye-

Waller encontrado por EXAFS tem algumas diferenças em relação ao que é obtido por difração. Em primeiro lugar EXAFS não é sensível a variações angulares que mantêm a distância interatômica fixa. Além disso, como  $\sigma^2$  mede a largura da distribuição de distâncias em torno de  $R_j$ , no caso de haver uma desordem estrutural estática na esfera de vizinhos  $j$ , essa desordem também será incluída no valor de  $\sigma^2$  medido por EXAFS. Finalmente, devido a maneira como o fator de Debye-Waller é extraído dos dados experimentais (ver seção 2.4), seu valor é, em geral, relativo a um padrão utilizado.

Os espalhamentos inelásticos sofridos pelo fotoelétron dentro da matriz sólida fazem o mesmo perder coerência e, portanto, deixar de contribuir para o fenômeno de interferência, tendo como resultado uma atenuação do sinal EXAFS. Essa atenuação é descrita atribuindo-se ao fotoelétron um tempo de vida finito ou, equivalentemente, um livre caminho médio. O livre caminho médio,  $L(k)$ , é um parâmetro que representa de maneira estatística a distância média percorrida pelo fotoelétron antes de ser espalhado inelasticamente. Na expressão 2.8 o efeito dos espalhamentos inelásticos é levado em conta através do termo  $\exp[-2R_j/L(k)]$  onde  $L(k)$  é o livre caminho médio do fotoelétron e, para a região de EXAFS, assume valores da ordem de 10 a 20Å. O decaimento exponencial da amplitude do sinal EXAFS com a distância faz com que essa técnica seja sensível apenas a estrutura local em torno do átomo absorvedor.

O fator  $S_0^2$  em 2.8, é chamado de fator de redução de amplitude e assume valores típicos entre 0,7 e 0,9. A inclusão de  $S_0^2$  é uma maneira aproximada de considerar efeitos de muitos corpos.

A equação de EXAFS (equação 2.8) considera apenas espalhamentos simples, isto é, o fotoelétron é retroespalhado uma única vez por uma determinada esfera de vizinhos e volta ao absorvedor. No entanto, a probabilidade de que espalhamentos múltiplos ocorram não é nula e depende sensivelmente da energia do fotoelétron. Uma teoria foi desenvolvida onde formalmente a equação 2.8 é mantida, porém  $R_j$  passa a representar o meio caminho percorrido pelo fotoelétron considerando os diferentes espalhamentos múltiplos possíveis (incluindo os espalhamentos simples). Os termos de amplitude e fase são substituídos por funções efetivas. Essa é a base dos cálculos feitos com o programa FEFF [34], utilizado nessa tese nos cálculos de funções de fase e amplitude teóricas.

Nas próximas duas seções apresentamos a metodologia de análise de dados de EXAFS.

## 2.4 Análise padrão do sinal EXAFS

O resultado de uma medida de EXAFS consiste em um espectro de absorção em função da energia do fóton incidente na amostra, como mostra a figura 2.5a. A análise de dados padrão consiste em extrair o sinal EXAFS desse espectro e obter os valores para número de vizinhos ( $N$ ), distância interatômica ( $R$ ) e fator de desordem ( $\sigma^2$ ) para a esfera de vizinhos de interesse.

O primeiro passo na análise de dados é a subtração da linha de base de absorção ( $\mu_b$  na figura 2.5a) que tem sua origem na atenuação devido a fotoexcitação de elétrons menos ligados e a outros fenômenos como espalhamento elástico e Compton. Esta atenuação antes da borda possui um comportamento monotônico com a energia. Para a subtração de  $\mu_b$  é feito um ajuste na região antes da borda estendendo-o para todo o intervalo medido. Normalmente é usada como curva de ajuste para  $\mu_b$  uma função bem comportada, como um polinômio de grau 1. A figura 2.5a mostra um exemplo de ajuste de  $\mu_b$  para os nossos dados.

Após a subtração de  $\mu_b$  é necessário separar o sinal EXAFS ( $\chi(k)$ ) da absorção total. Para isso, subtrai-se do sinal total a parte que chamamos de absorção atômica ( $\mu_0$ ).  $\mu_0$  consiste na absorção do material devido unicamente ao elemento absorvedor desconsiderando a interação com os átomos vizinhos. Na prática, as variações senoidais em  $\chi(k)$  são de frequência suficientemente alta em relação às variações em  $\mu_0$ , de tal forma que, ajustando-se a região de EXAFS por um polinômio de baixo grau o ajuste irá aproximar  $\mu_0$ . Assim, a absorção atômica é ajustada por um polinômio de grau entre 3 e 5, como mostra a linha vermelha na figura 2.5a, e subtraída. Esse passo da análise dos dados deve ser feito com muito cuidado, pois o uso de uma função de ajuste inadequada pode distorcer o sinal EXAFS. O uso de funções que oscilem em alta frequência para ajustar  $\mu_0$  pode levar ao ajuste das próprias oscilações do sinal EXAFS tendo como consequência a perda de informação. Por outro lado, se for usada uma função que não acompanhe bem a variação de inclinação da absorção atômica, após a subtração restarão somadas ao sinal EXAFS, oscilações de baixa frequência.

O sinal EXAFS é sempre mostrado em função do número de onda  $k$ , como mostra a figura 2.5b. A relação entre  $k$  e a energia do fóton incidente é dada pela equação 2.11, onde  $E_0$  é a energia de ligação do elétron excitado. Normalmente estipula-se  $E_0$  como sendo um ponto característico da subida da borda, adotando-se o mesmo critério para todos os espectros. Em nosso caso, o ponto adotado para  $E_0$  foi o ponto de inflexão máxima na região da

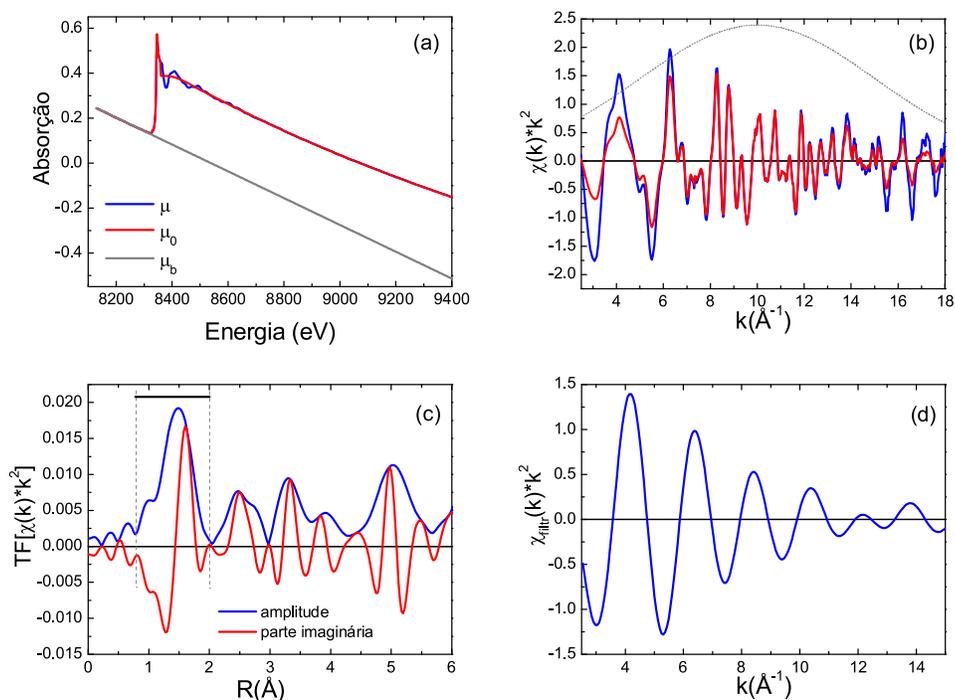


Figura 2.5: A análise de dados de EXAFS mostrada passo a passo. (a) subtração da linha de base  $\mu_b$  e da absorção atômica  $\mu_0$ . (b) Curva azul: sinal EXAFS extraído pesado em  $k^2$  em função do número de onda  $k$ . A linha tracejada mostra a função janela usada e a curva vermelha mostra o produto do sinal EXAFS pela função janela. (c) Transformada de Fourier do sinal EXAFS indicando o intervalo usado para a transformada inversa, mostrada em (d).

borda de absorção.

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{2m(h\nu - E_0)}/\hbar \quad (2.11)$$

O sinal EXAFS obtido consiste na soma de contribuições de várias esferas de vizinhos, representada pela somatória na equação EXAFS (equação 2.8, página 31). Ou seja,  $\chi(k)$  é dado pela soma de senóides de diferentes frequências. Para separar as contribuições de cada distância (ou frequência) é feita uma transformada de Fourier do espectro da figura 2.5b. Como o sinal EXAFS decai exponencialmente em  $k$  através do termo de Debye-Waller (ver equação 2.8), usualmente, antes de passar pela transformação de Fourier, o sinal  $\chi(k)$  é multiplicado por um fator de peso em  $k$  ( $k^1$ ,  $k^2$  ou  $k^3$ ). Isso é feito para que as oscilações ao longo de todo intervalo tenham aproximadamente a mesma amplitude e assim contribuam de maneira equivalente.

A linha tracejada indicada na figura 2.5b é uma função janela pela qual o sinal  $\chi(k) * k^n$  é multiplicado antes da transformação de Fourier. Por definição, a transformada de Fourier é feita de  $-\infty$  a  $+\infty$ . No entanto, a medida possui um intervalo limitado. Assim, ao efetuarmos a transformação de Fourier o decaimento abrupto das oscilações nos extremos do intervalo medido gera um ruído de alta frequência no sinal transformado. Os efeitos de borda, como são chamados, podem ser minimizados impondo-se uma função janela que tenda suavemente a zero nos extremos, como o exemplo que mostramos na figura 2.5b. Além disso, toma-se o cuidado de definir os extremos dos intervalos em pontos onde  $\chi(k)$  cruza o zero. É claro que mesmo uma janela suave modifica o resultado da transformada de Fourier de alguma maneira. Por isso, é imprescindível que dados que serão comparados posteriormente sejam analisados da mesma maneira, com os mesmos pesos em  $k$  e mesmas janelas. Além disso, o intervalo  $\Delta k$  escolhido para a transformação deve ser o mesmo para todos espectros, pois o intervalo em  $k$  modifica a resolução em  $R$ , como será mostrado na seção 2.4.1.

A transformada de Fourier (TF) do espectro está indicada na figura 2.5c. Essa curva é chamada de pseudo-RDF (RDF é a sigla em inglês para Função de Distribuição Radial). Ela define a probabilidade de se encontrar um átomo qualquer distante  $R$  do elemento absorvedor, localizado em  $R=0$ . O termo pseudo vem do fato da escala  $R$  mostrada na figura 2.5c não corresponder às distâncias interatômicas reais. Isso porque a função de fase  $\phi(k)$ , presente juntamente com  $R$  no argumento da função seno da equação de EXAFS (equação 2.8) não foi levada em consideração até o momento. O efeito da

função de fase no espaço real é produzir um deslocamento  $\delta R$ . Essa correção pela função de fase é feita, geralmente, no passo seguinte da análise, que consiste no ajuste dos dados. A menos deste deslocamento, é possível ter uma idéia de como a vizinhança química do elemento absorvedor se compõe ou evolui através da comparação com TFs de outros espectros.

A maneira padrão para obter os valores de  $R$ ,  $N$  e  $\sigma^2$  é filtrar a contribuição ao sinal EXAFS proveniente da esfera de vizinhos de interesse e ajustar o sinal obtido usando a equação de EXAFS. Em outras palavras, é feita a transformada de Fourier inversa do intervalo que compreende o pico da TF referente a esfera de vizinhos escolhida. Na figura 2.5c é assinalado um exemplo de intervalo para selecionar a esfera de coordenação. O resultado da transformada inversa é o sinal EXAFS proveniente apenas da esfera de vizinhos escolhida. Isto é, foi eliminada a somatória da equação de EXAFS.

Analisando a equação de EXAFS (equação 2.8, página 31), vemos que além de  $N$ ,  $R$  e  $\sigma^2$ , as funções amplitude de retroespalhamento,  $F(k)$ , e fase,  $\phi(k)$ , também são desconhecidas. Portanto, antes do ajuste é preciso obter essas funções.

Existem duas maneiras de se obter as funções de fase e amplitude: através da medida de padrões ou por simulações teóricas. Uma amostra padrão consiste em uma amostra de estrutura conhecida onde os elementos absorvedor e espalhador são os mesmos da amostra estudada. Assim, sabendo  $N$  e  $R$  para o padrão é possível extrair as funções de fase e amplitude através das relações:

$$A(k)_{exp} = [\mathcal{R}^2(k) + \mathcal{I}^2(k)]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$\phi(k)_{exp} = \arctg\left(\frac{\mathcal{I}(k)}{\mathcal{R}(k)}\right) \quad (2.13)$$

onde  $\mathcal{R}(k)$  e  $\mathcal{I}(k)$  são as partes real e imaginária da transformada inversa. A função  $A(k)$  acima inclui  $F(k)$  e todos os demais termos de amplitude (livre caminho médio e Debye-Waller) na equação 2.8.

Consideramos então que as funções  $A(k)$  e  $\phi(k)$  encontradas para o padrão podem ser usadas para a amostra. A transferabilidade das funções de fase e amplitude, isto é, o quanto as funções extraídas do sinal do padrão são similares as da amostra em estudo, será tanto melhor quanto mais próximas forem as estruturas dos dois sistemas. Como  $A_{exp}(k)$  contém o termo de Debye-Waller do padrão, o valor de  $\sigma^2$  encontrado para a amostra é na verdade um  $\Delta\sigma^2$  relativo à amostra padrão.

É fácil imaginar que em muitos casos não é possível obter amostras padrões. Nesse caso são utilizados cálculos teóricos para a obtenção de  $F(k)$ ,  $L$  e  $\phi(k)$ . O programa padrão utilizado atualmente para esses cálculos é o FEFF [34] que tem se tornado uma ferramenta importante em simulações e análise de dados de EXAFS e XANES.

Obtidas as funções de fase e amplitude, finalmente é feito o ajuste do sinal EXAFS filtrado para a obtenção dos valores de  $N$ ,  $R$  e  $\sigma^2$ . A correção ao valor de  $E_0$  estipulado no início da análise também é um parâmetro de ajuste.

### 2.4.1 Efeito da extensão em $k$ do sinal EXAFS

As modificações estruturais que se busca nessa tese dizem respeito a diferentes distâncias Ni-O dentro da esfera de coordenação. Nessa seção discutimos qual o fator que determina a resolução no espaço real com a qual é possível distinguir diferentes distâncias interatômicas.

A relação que determina a resolução  $\delta R$  com que se consegue distinguir duas distâncias interatômicas diferentes é dada por:  $\Delta k \delta R = \pi/2$ , onde  $\Delta k$  é o intervalo no espaço  $k$  do sinal EXAFS medido. Portanto, quanto menor a diferença entre as distâncias que se deseja distinguir, maior deverá ser a extensão em  $k$  do sinal EXAFS medido.

Considerando que o sinal EXAFS decai em  $k$  pelo termo de desordem e pela dependência da função de amplitude com  $k$ , pode-se ver diretamente que retirar informações em longas extensões em  $k$  não é uma tarefa fácil. A figura 2.6 mostra o sinal EXAFS medido para a amostra  $\text{NdNiO}_3$  a 10K. O dado mostrado nessa figura foi medido até  $k=19,5\text{\AA}^{-1}$  o nos leva a um  $\Delta R$  mínimo da ordem de  $0,09\text{\AA}$ .

A figura 2.6 mostra também as transformadas de Fourier cortando o sinal EXAFS em dois pontos diferentes. Em um caso foi usada toda extensão do sinal medido e no outro foi apenas considerado o sinal medido até  $k_{max}=11,8\text{\AA}^{-1}$ . Quando é utilizada toda a extensão em  $k$  do sinal EXAFS o primeiro pico da TF mostra um claro desdobramento para a medida a baixa temperatura. Tal desdobramento está associado a presença de diferentes distâncias interatômicas. Quando o intervalo da TF é truncado em  $k_{max}=11,8\text{\AA}^{-1}$ , essas distâncias não são mais resolvidas e aparecem como um pequeno alargamento do pico. O efeito do intervalo  $\Delta k$  usado na TF é ilustrado na figura 2.7. Essa figura mostra a amplitude da TF de 0 a  $2,5\text{\AA}$  em função do valor de corte ( $k_{max}$ ) do sinal EXAFS. Dessa figura vemos que

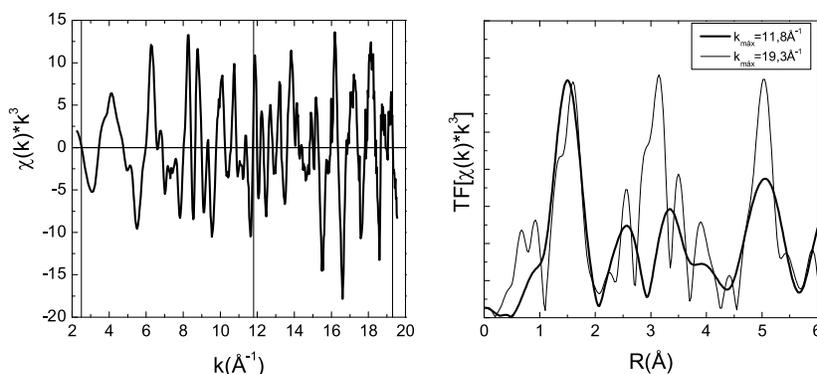


Figura 2.6: Esquerda: sinal EXAFS pesado em  $k^3$  para a amostra  $\text{NdNiO}_3$  medido a 10K. As linhas tracejadas verticais mostram os intervalos usados nas TFs mostradas à direita.

para  $k_{max} \leq 14 \text{Å}^{-1}$  o pico de primeiro vizinho (regiões vermelha e laranja da figura) passa a ser quase simétrico.

## 2.5 Batimento - Método da derivada da fase

Quando uma esfera de vizinhos é composta por mais de uma distância interatômica, o sinal filtrado consiste na soma de funções seno de frequências diferentes. É bem conhecido que a soma de senóides de diferentes frequências muito próximas entre si, dá origem a um fenômeno de batimento. A posição do batimento, isto é, o mínimo do envelope da função resultante, depende da diferença entre as duas frequências. Pode ser mostrado (seção 2.5.1) que na posição do batimento a função de fase do sinal EXAFS resultante apresenta um ponto de inflexão.

A figura 2.8 mostra funções de fase extraídas de sinais  $\chi(k)$  simulados teoricamente. Em um caso foi considerada uma estrutura onde um átomo de Ni é rodeado por 6 vizinhos oxigênio, todos a uma distância de  $1,90 \text{Å}$ . No outro caso, considerando duas distâncias, foi feita uma média do sinal  $\chi(k)$  de dois sítios simétricos com distâncias Ni-O  $1,90 \text{Å}$  e  $2,02 \text{Å}$ . A extração da função de fase do sinal com duas distâncias foi feito considerando-se a

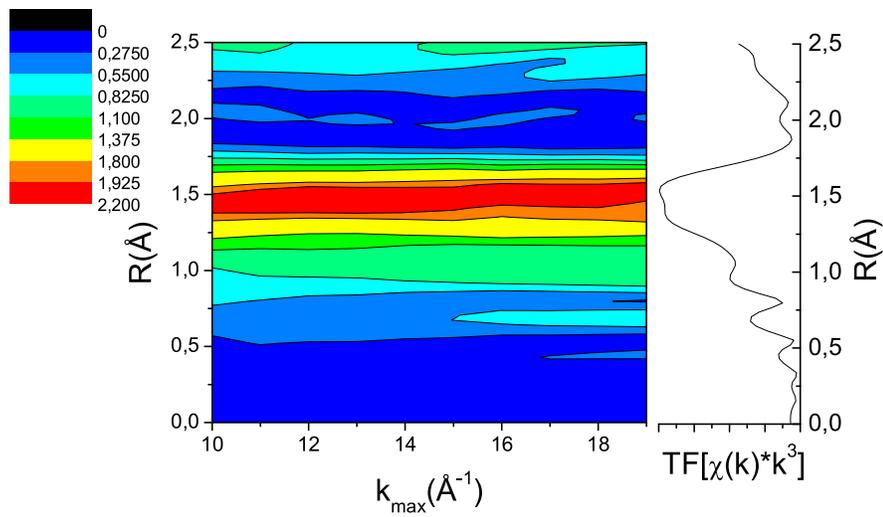


Figura 2.7: Figura da transformada de Fourier do sinal EXAFS medido a 10K para a amostra  $\text{NdNiO}_3$  cortando em diferentes valores de  $k_{max}$ . O código de cores indica o valor da amplitude da TF. À direita está mostrada a TF quando  $k_{max}$  é igual a  $19,3 \text{\AA}^{-1}$ .

distância média e o ponto de inflexão é claro. Da posição em  $k$  em que ocorre o ponto de inflexão (chamado de  $k_b$ ) é possível obter-se a separação entre as duas distâncias Ni-O [35, 36].

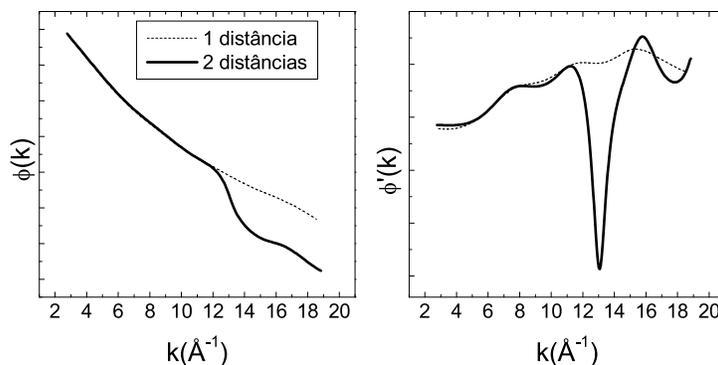


Figura 2.8: Comparação da função de fase (esquerda) e sua derivada a primeira (direita) entre uma simulação considerando uma distância Ni-O e outra considerando duas distâncias diferentes separadas de  $\Delta R = 0, 12\text{\AA}$ .

O método da derivada da fase consiste na análise da função de fase (e sua derivada) extraída de dados experimentais para constatar a presença de diferentes distâncias dentro de uma mesma esfera de vizinhos e obter uma estimativa da diferença entre essas distâncias. Esse método foi utilizado na análise dos dados de EXAFS nessa tese como será mostrado no capítulo 3. Na próxima seção mostraremos a derivação matemática das expressões das funções de fase e amplitude de um sinal EXAFS composto por duas distâncias interatômicas. A partir dessas expressões obtemos a relação entre  $k_b$  e a diferença entre as duas distâncias. Na seção 2.5.2 mostramos como é possível também obter informações sobre a razão dos números de coordenação das duas distâncias através da forma da derivada da fase.

### 2.5.1 Derivação Matemática

Considerando o sinal EXAFS de uma esfera de vizinhos composta por duas distâncias interatômicas diferentes, temos:

$$\chi_{1,2}(k) = Im \left[ \frac{A_1(k)}{k} \exp [i(2kR_1 + \phi(k))] + \frac{A_2(k)}{k} \exp [i(2kR_2 + \phi(k))] \right] \quad (2.14)$$

onde:

$$A_i(k) = \frac{N_i F(k) \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \exp(-2R_i/L(k))}{R_i^2} \quad (2.15)$$

Substituindo em (2.14)  $R_1$  e  $R_2$  por  $\bar{R}$  e  $\Delta R$  definidos como:

$$\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (2.16)$$

$$\Delta R = R_2 - R_1 > 0 \quad (2.17)$$

Podemos escrever  $\chi_{1,2}(k)$  da seguinte maneira:

$$\chi_{1,2}(k) = Im \left[ \left( \frac{A_1(k)}{k} e^{-ik\Delta R} + \frac{A_2(k)}{k} e^{-ik\Delta R} \right) e^{i(2k\bar{R} + \phi(k))} \right].$$

Desenvolvendo o termo entre parênteses a equação acima pode ser reescrita como:

$$\chi_{1,2}(k) = Im [Z e^{i2k\bar{R} + \phi(k)}]$$

com

$$Z = |Z| e^{i\theta}$$

onde

$$|Z| = \frac{1}{k} [A_1^2(k) + A_2^2(k) + 2A_1 A_2 \cos 2k\Delta R]^{1/2}$$

e

$$\theta = \arctg \left[ - \left( \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \right) \operatorname{tg}(k\Delta R) \right].$$

Assim, chega-se facilmente a seguinte expressão para o sinal total proveniente das duas distâncias,  $\chi_{1,2}$ :

$$\chi_{1,2} = \frac{\tilde{A}(k)}{k} \operatorname{sen}(2k\bar{R} + \tilde{\phi}(k)).$$

Sendo que as funções de fase e amplitude resultantes,  $\tilde{A}(k)$  e  $\tilde{\phi}(k)$  são dadas por:

$$\tilde{A}(k) = A_1(k) \left\{ 1 + \frac{A_2^2(k)}{A_1^2(k)} + 2 \frac{A_2(k)}{A_1(k)} \cos(2k\Delta R) \right\}^{1/2} \quad (2.18)$$

$$\tilde{\phi}(k) = \phi(k) + \arctg \left\{ - \left[ \frac{A_1(k) - A_2(k)}{A_1(k) + A_2(k)} \right] \operatorname{tg}(k\Delta R) \right\} \quad (2.19)$$

A partir de agora faremos as seguintes aproximações:

1.  $\phi(k)$  é função linear de  $k$ .
2. A razão:  $-\left(\frac{A_1(k)-A_2(k)}{A_1(k)+A_2(k)}\right) = C$  não depende de  $k$ .

A hipótese 1 acima, é uma aproximação muito boa para a maioria dos elementos leves, como exemplificado na figura 2.4, página 32.

A hipótese 2 acima equivale primeiro a assumir que  $F(k)$  é o mesmo para as duas distâncias. Como podemos notar pelas simulações teóricas mostradas na figura 2.9 as funções de amplitude são aproximadamente as mesmas para diferentes distâncias interatômicas próximas entre si. A partir de  $k=4\text{\AA}^{-1}$  o desvio é desprezível.

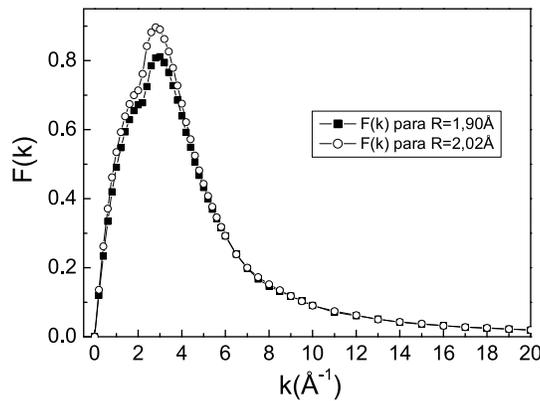


Figura 2.9: Funções de amplitude calculadas pelo programa FEFF, para um sítio  $\text{NiO}_6$  com diferentes distâncias Ni-O.

Assumindo então que as funções de amplitude são iguais para as duas distâncias, a razão  $C$  reduz-se a:

$$C = - \left( \frac{N_1/R_1^2 - (N_2/R_2^2) e^{-2\Delta\sigma^2 k^2} e^{-2\Delta R/L(k)}}{N_1/R_1^2 + (N_2/R_2^2) e^{-2\Delta\sigma^2 k^2} e^{-2\Delta R/L(k)}} \right) \quad (2.20)$$

Onde  $\Delta R$  é dado pela definição 2.17 e  $\Delta\sigma^2 = \sigma_2^2 - \sigma_1^2$ . Vemos então que a hipótese 2 é válida se os termos exponenciais da expressão acima puderem ser desprezados.

Expandindo a exponencial do termo de desordem obtemos:  $\exp[-2k^2\Delta\sigma^2] \approx 1 - 2k^2\Delta\sigma^2 + O((k^2\Delta\sigma^2)^2)$ . A variação  $\Delta\sigma^2$  entre duas distâncias que diferem entre si de  $0,1\text{\AA}$  é da ordem de  $10^{-4}\text{\AA}^2$ . O termo  $2k^2\Delta\sigma^2$  é então da ordem de  $0,1$  para  $k \approx 20\text{\AA}^{-1}$ . Portanto, a aproximação de mesmo  $\sigma^2$  para as duas distâncias é aceitável.

A exponencial envolvendo  $\Delta R$  e  $L(k)$  também pode ser expandida como  $e^{-2\Delta R/L(k)} \approx 1 - 2\Delta R/L(k) + O((-2\Delta R/L(k))^2)$ . Considerando um  $\Delta R$  da ordem de décimos de ångstrons (tipicamente entre  $0,1\text{\AA}$  e  $0,2\text{\AA}$ ) e lembrando que o livre caminho médio varia entre  $5$  e  $20\text{\AA}$ , podemos aproximar a exponencial  $e^{-2\Delta R/L(k)}$  pela unidade.

Após as aproximações 1 e 2 a segunda derivada da função  $\tilde{\phi}(k)$  é dada por:

$$\frac{d^2\tilde{\phi}(k)}{dk^2} \simeq \frac{C(\Delta R)^2 \text{sen}(2k\Delta R)(1 - C^2)}{[(1 - C^2)\text{cos}^2(k\Delta R) + C^2]^2} \quad (2.21)$$

Igualando a expressão acima a zero e assumindo  $C \neq 0$ , temos que o primeiro ponto de inflexão da função total de fase ocorre para:

$$k_b \simeq \frac{\pi}{2\Delta R} \approx 1,57/\Delta R \quad (2.22)$$

$k_b$  é a posição em  $k$  onde aparece o ponto de inflexão na função de fase e  $\Delta R$ , como definido acima, é a diferença entre as duas distâncias. Assim, da posição do ponto de inflexão na função de fase é possível encontrar a diferença  $\Delta R$ . No exemplo da figura 2.8 o ponto de inflexão é encontrado em  $13\text{\AA}^{-1}$ . Usando a expressão 2.22 obtemos  $\Delta R=0,12\text{\AA}$ , exatamente o valor usado na simulação da figura 2.8.

### 2.5.2 Variação da derivada da fase com $N_1/N_2$

Nessa seção pretendemos discutir como diferentes frações  $N_1/N_2$  influenciam na derivada da fase e avaliar através de simulações a qualidade das aproximações feitas para se chegar ao valor de  $k_b$  em função de  $\Delta R$ .

A figura 2.10 mostra uma série de simulações considerando-se diferentes valores de  $N$  para cada distância, mas mantendo  $N_{total}$  fixo. Dessa figura pode-se ver que tanto a posição do ponto de inflexão como a inclinação da derivada ao redor de  $k_b$  é diferente dependendo dos pesos relativos das duas distâncias.

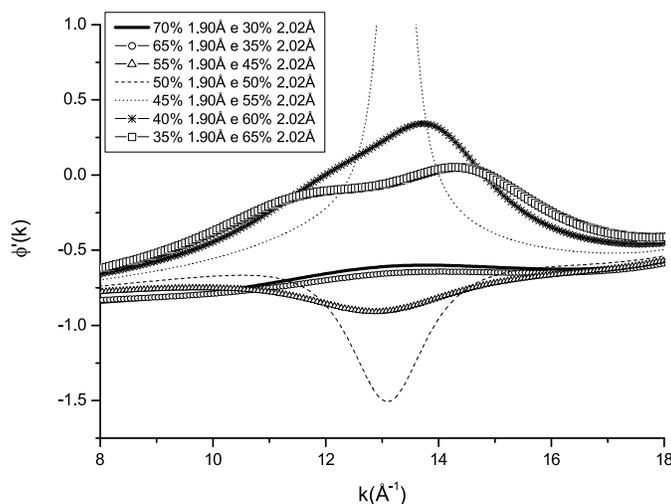


Figura 2.10: Derivada primeira de funções de fase extraídas da média ponderada de dois sinais EXAFS simulados. Cada sinal foi simulado considerando um octaedro  $NiO_6$  com todas distâncias Ni-O iguais. Em um caso essa distância é  $1,90\text{\AA}$  e no outro  $2,02\text{\AA}$ . Os diferentes pesos de cada sinal - refletindo diferentes valores de  $N_1$  e  $N_2$  - estão indicados na legenda. As linhas verticais tracejadas mostram a posição de  $k_b$ .

A inclinação da derivada primeira da fase é representada pela derivada segunda (expressão 2.21). Analisemos então de que depende o sinal de  $d^2\tilde{\phi}(k)/dk^2$ . Considerando a região em  $k$  logo antes de  $k_b$ , pela expressão 2.22 deduzimos que para  $k < k_b \Rightarrow 2k\Delta R < \pi$ . Ou seja, a função seno em

2.21 é positiva. Usando o mesmo raciocínio vemos que para  $k > k_b$  a função seno é negativa. Pela definição de  $C$  dada na aproximação 2 acima, vemos que  $C^2 < 1$ , sempre. Portanto, o sinal de  $d^2\tilde{\phi}(k)/dk^2$  é igual ao sinal de  $C$ , para  $k < k_b$ , e tem o sinal oposto de  $C$  para  $k > k_b$ .

Após a aproximação 2,  $C$  reduz-se a:

$$C = - \left( \frac{N_1/R_1^2 - N_2/R_2^2}{N_1/R_1^2 + N_2/R_2^2} \right) \quad (2.23)$$

Portanto,  $C$  é positivo quando:

$$C > 0 \Rightarrow \frac{N_2}{N_1} > \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^2 \quad (2.24)$$

Inicialmente chamamos a atenção que o sinal da derivada segunda  $d^2\tilde{\phi}(k)/dk^2$  é igual ao sinal de  $C$  para  $k < k_b$ . Assim, a desigualdade 2.24, quando satisfeita, implica que a derivada segunda da fase é positiva para  $k < k_b$ , ou seja, a derivada primeira é um ponto de máximo em  $k_b$ . Concluindo, a derivada primeira da função de fase é um ponto de máximo quando  $N_2 > N_1(R_2/R_1)^2$ , lembrando que pela definição de  $\Delta R$  implica em  $R_2 > R_1$ . Voltando a figura 2.10 vemos que essa conclusão está em acordo com as simulações feitas.

Da expressão 2.21 vemos que  $d^2\tilde{\phi}(k)/dk^2 \approx O(1/C^2)$ . Portanto,  $d^2\tilde{\phi}(k)/dk^2$  diverge quando  $C$  é zero. Da figura 2.8 vemos que isso acontece para 45% da distância 1,80Å e 55% da distância 2,02Å. Para esses valores,  $C \approx 0,015$ , em acordo também com as deduções feitas.

Nessa seção mostramos que, através da inclinação da derivada primeira, o método da derivada da fase pode nos informar qual das duas distâncias, a maior ou a menor, tem maior número de coordenação. As simulações da figura 2.10 mostram também que a posição do ponto de inflexão ( $k_b$ ) varia com a mudança na proporção  $N_1/N_2$ . A variação de  $k_b$  fica aproximadamente entre  $13\text{Å}^{-1}$  e  $14\text{Å}^{-1}$ , ou seja, menor que 10%. Propagando o erro na determinação de  $\Delta R$ , temos que para  $\Delta R = 0,1\text{Å}$ , a barra de erro seria de  $\pm 0,01\text{Å}$ .

## 2.6 XANES

Os modelos teóricos permitindo a interpretação dos dados de XANES, dividem-se em dois domínios diferentes da física. O modelo de multipletos que parte de um modelo atômico [37], e a teoria do espalhamento múltiplo [34] que pertence à física do estado sólido.

O método de espalhamento múltiplo é uma técnica de resolução da equação de Schrödinger para um potencial qualquer, baseada sobre a redução de um problema de  $N$  elétrons a um problema monoelétrônico. Nesta abordagem, o elétron evolui num potencial médio que leva em conta as interações com outros elétrons e íons. As teorias monoelétrônicas são eficientes no tratamento dos casos de orbitais deslocalizados. Portanto, elas são utilizadas no cálculo de bordas de absorção  $K$  de metais de transição e bordas  $L$  de terras raras.

Cabe salientar que a espectroscopia de absorção de raios-X é uma espectroscopia onde o estado final da transição possui um buraco em um nível profundo, e que este interage fortemente com os outros elétrons dos átomos, inclusive com o próprio fotoelétron. Na figura 2.2, o pico mais intenso na região de XANES corresponde à transição  $Ni:1s \rightarrow 4p$ , onde a banda  $4p$  é fortemente hibridizada com a banda  $O2p$ . A posição em energia dessa transição é sensível ao preenchimento da banda  $3d$  do  $Ni$  (ou seja, do estado de valência do  $Ni$ ), que produz a blindagem eletrônica da transição. Quanto mais vazia estiver a banda  $3d$  maior será a interação Coulombiana atrativa entre o fotoelétron e o buraco no nível profundo  $1s$  e mais deslocada para altas energias estará a transição, como mostra a figura 2.11. Essa sensibilidade ao estado de valência ocorre também na borda  $L_{III}$  dos terras raras (transição  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ ), onde é facilmente identificável a presença de íons de diferentes valências. A figura 2.12, retirada da referência [38], mostra espectros de absorção na borda  $L_{III}$  do  $Nd$  para compostos onde o  $Nd$  assume diferentes valências ( $Nd^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$  e valência mista). A diferença em energia na posição da borda para  $Nd^{2+}$  e  $Nd^{3+}$  é de aproximadamente  $10eV$ .

Por outro lado, vindo da física atômica, a teoria de multipletos designa um formalismo totalmente diferente. É uma abordagem multieletrônica onde são consideradas as camadas semi-preenchidas nos estados inicial e final do processo estudado (fotoabsorção, fotoemissão, etc). Devido ao fato dessa teoria levar em conta efeitos de correlação eletrônica e partir de um modelo atômico, e portanto local, ela se aplica aos casos em que o estado final do fotoelétron é um estado localizado. Esse é o caso para bordas  $L$  de metais de transição e bordas  $M$  de terras-raras, para as quais o estado final do elétron

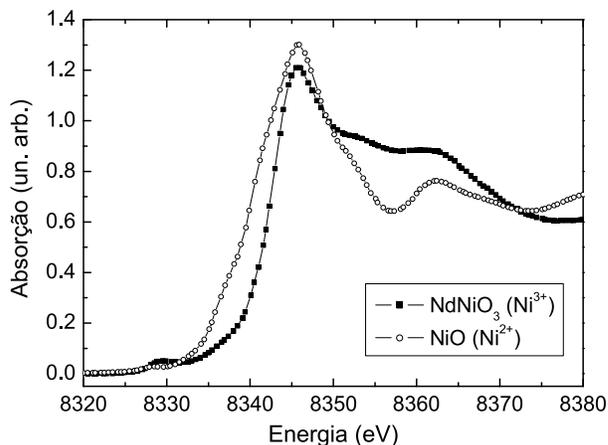


Figura 2.11: Espectro de absorção na borda K do Ni para  $\text{Ni}^{2+}$  (NiO) e  $\text{Ni}^{3+}$  (NdNiO<sub>3</sub>).

pertence a bandas d e f, respectivamente.

No caso de compostos de metais de transição, a espectroscopia de absorção nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  tem um grande apelo já que por essa técnica é sondada a densidade de estados 3d desocupados que fazem parte da banda de condução desses sistemas, determinam seu grau de oxidação e controlam suas propriedades magnéticas.

Nessa tese foram estudadas as bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Ni. Esses espectros foram simulados de maneira bem sucedida através de cálculos de multipletos em campo ligante. Por essa razão essa teoria é apresentada na seção que segue.

## 2.7 Teoria de Multipletos em Campo ligante

A teoria de multipletos tem sua origem na física atômica e, portanto, parte de um hamiltoniano atômico. O efeito da matriz sólida, isto é, a presença de átomos vizinhos ao redor do elemento absorvedor é incluída através da presença de um campo cristalino. Assim, essa teoria é normalmente chamada de teoria de multipletos em campo ligante (TMCL) [39]. Efeitos de hibridização

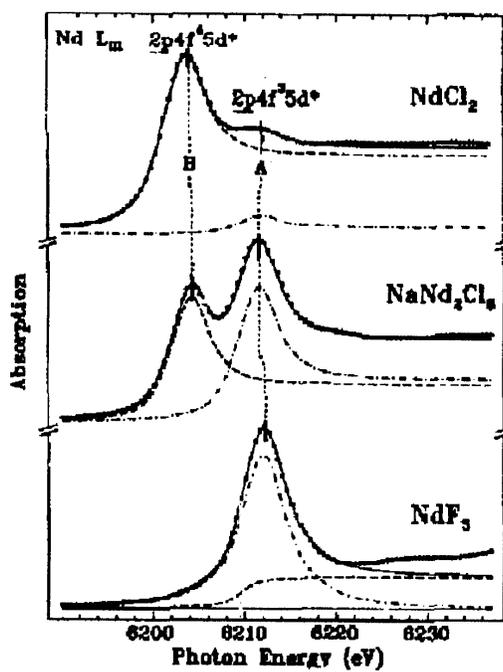


Figura 2.12: Espectro de absorção na borda L<sub>III</sub> do Nd para NdCl<sub>2</sub> (Nd<sup>2+</sup>), NaNd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (Nd<sup>3+</sup>/Nd<sup>2+</sup>) e NdF<sub>3</sub> (Nd<sup>3+</sup>). Figura retirada da referência [38].

são levados em conta no cálculo através de interação de configurações [37].

Essa seção tem o objetivo de discutir de maneira qualitativa alguns aspectos da teoria de multipletos em campo ligante e dar uma visão geral de como funciona o programa utilizado nas simulações realizadas nessa tese.

### 2.7.1 Hamiltoniano Atômico

A teoria de multipletos parte de um hamiltoniano atômico dado por:

$$H = \overbrace{\sum \frac{p_i^2}{2m}}^I - \overbrace{\sum \frac{Ze^2}{r_i}}^{II} + \overbrace{\sum \frac{e^2}{r_{ij}}}_{III} + \overbrace{\sum \xi(r_i)l_i \cdot s_i}^{IV} \quad (2.25)$$

Os termos desse hamiltoniano descrevem: (I) a energia cinética dos elétrons, (II) a atração Coulombiana entre a nuvem eletrônica e o núcleo, (III) a repulsão Coulombiana entre os elétrons e (IV) o acoplamento spin-órbita.

No tratamento teórico apenas são consideradas as camadas parcialmente preenchidas do elemento em questão. Nessa aproximação, o  $\text{Ni}^{3+}$  que tem configuração eletrônica dada por  $[\text{Ar}]3d^7$  é simplesmente descrito pela configuração  $3d^7$ . Essa é a **configuração** do estado inicial. O estado final em um processo de fotoabsorção na borda L do Ni para  $\text{Ni}^{3+}$  é descrito pela configuração  $2p^53d^8$  (novamente considerando apenas as camadas não totalmente preenchidas). Assim, o termo de repulsão eletrônica (termo III em 2.25) quando calculado no estado final, leva em conta, além da interação entre elétrons d, o buraco 2p criado no processo de absorção. O mesmo ocorre com o termo de acoplamento spin-órbita.

Os termos I e II de 2.25 definem a energia média de uma dada configuração. Por exemplo, a configuração  $2p^53d^8$  tem uma energia média cerca de 850eV acima da energia média da configuração  $3d^7$ , pois essa é a energia média necessária para a transição  $\text{Ni}:2p \rightarrow 3d$  acontecer.

O termo de repulsão Coulombiana dá origem aos efeitos de multipletos. Em uma linguagem simplificada podemos dizer que os multipletos são as diversas maneiras que os elétrons podem se acomodar em uma mesma configuração eletrônica. Devido aos efeitos de correlação eletrônica, cada uma dessas distribuições de elétrons tem uma energia diferente. O termo de acoplamento spin-órbita aumenta ainda mais o número de possíveis estados finais que podem ser alcançados pela espectroscopia de absorção.

Para ilustrar a construção dos diferentes multipletos para uma dada configuração, consideramos como exemplo a configuração  $2p^13p^1$ . Nessa configuração os momentos angulares de spin de cada elétron são  $s_1=s_2=1/2$  e os momentos angulares orbitais são  $l_1=l_2=1$ . Com isso o momento angular de spin total  $S$  pode assumir os valores 0, 1 e o momento angular orbital total  $L$  pode assumir os valores 0,1,2. Esses momentos se acoplam dando origem ao momento angular total  $J$  que pode assumir valores entre  $|L - S|$  e  $L + S$ , variando de um em um. Os estados originados do acoplamento spin-órbita são representados em notação espectroscópica como  $^{2S+1}L_J$ . Portanto, a configuração  $2p3p$  contém os termos  $^1S_0$ ,  $^1P_1$ ,  $^1D_2$ ,  $^3S_1$ ,  $^3P_{0,1,2}$  e  $^3D_{1,2,3}$ . Alguns dos estados possíveis para a configuração  $2p3p$  violam o princípio de exclusão de Pauli para a configuração  $2p^2$ , pois nesse caso o número quântico principal é o mesmo para os dois elétrons. Por isso, a configuração  $2p^2$  contém apenas os termos  $^1D$ ,  $^3P$  e  $^1S$ .

A formulação geral dos elementos de matriz das integrais de interação entre dois elétrons (termo III no hamiltoniano 2.25) é dada por:

$$\left\langle ^{2S+1}L_J \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| ^{2S+1}L_J \right\rangle = \sum_k f_k F^k + \sum_k g_k G^k$$

$F^i$  e  $f_i$  são chamados de parâmetros ou integrais de Slater para a parte radial e angular, respectivamente, da repulsão Coulombiana direta.  $G^i$  e  $g_i$  são as integrais de Slater para a parte radial e angular, respectivamente, da repulsão Coulombiana de troca. O termo de troca representa a correlação posicional entre elétrons de spins paralelos, derivada do princípio de exclusão de Pauli.

O estado fundamental de uma dada configuração é determinado pelas regras de Hund que diz que o estado fundamental é aquele de maior  $S$  e, dentre esses, aquele de maior  $L$ . Tomando como exemplo a configuração  $2p^2$ , o estado de menor energia é o  $^3P$ . O estado  $^3P$  é dividido em estados de diferente  $J$  devido a inclusão da interação spin-órbita. Nesse caso a terceira regra de Hund diz que o estado de menor energia é aquele de menor  $J$  se a banda está preenchida até a metade, e é a de maior  $J$  no caso em que a banda está mais que semi-preenchida. Note que as Regras de Hund apenas determinam o estado fundamental. O arranjo energético entre os estados seguintes é determinado pelas integrais de Slater.

A figura 2.13 mostra o efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano atômico na distribuição de possíveis estados finais. Essa figura mostra os

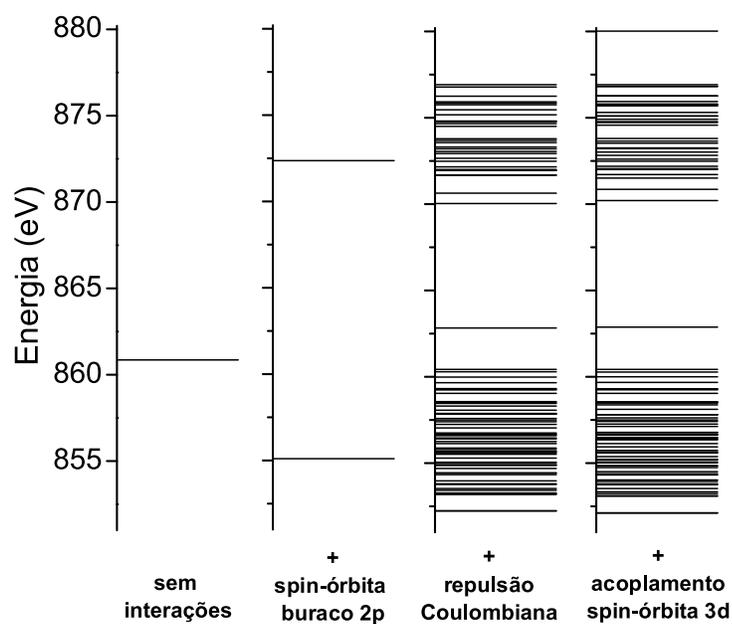


Figura 2.13: Efeito dos diferentes termos do hamiltoniano atômico nos possíveis estados da configuração final após um processo de absorção na borda L.

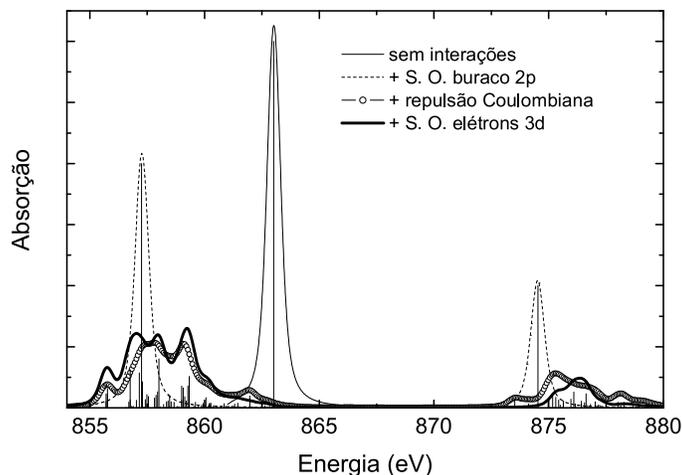


Figura 2.14: Efeito dos multipletos no espectro de absorção.

multipletos correspondentes a uma configuração  $2p^5 3d^{N+1}$ , que corresponde ao estado final após um processo de absorção de raios-X na borda L de um metal de transição 3d. O espectro de absorção medido é dado pela transição do estado fundamental para cada um dos estados finais da figura 2.13 pesado pela probabilidade dessa transição ocorrer segundo o hamiltoniano atômico dado. O efeito dos multipletos no espectro de absorção é mostrado pela figura 2.14.

Da figura 2.13 vemos que no estado final a interação dominante é o acoplamento spin-órbita do buraco 2p,  $\xi_{2p}$ , que assume valores que vão desde 3eV para Sc até 10eV para Ni. O acoplamento spin-órbita do buraco 2p é responsável pela divisão da borda L em bordas  $L_{III}$  e  $L_{II}$ , como mostra a figura 2.14. Se apenas essa contribuição for considerada a separação entre as bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  é dada por  $(3/2)\xi_{2p}$ <sup>1</sup>. O acoplamento spin-órbita entre elétrons d em conjunto com as integrais de Slater, que assumem valores entre 5 e 10 eV, resultam em um complexo ordenamento dos diferentes termos de uma mesma configuração.

<sup>1</sup>A energia referente ao termo de acoplamento spin-órbita é dada por  $E_J = \xi[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$ . Assim, a diferença em energia entre as bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  é dada por  $E_{J=1/2} - E_{J=3/2} = (3/2)\xi_{2p}$ .

Como agora podemos levar em conta nesse modelo atômico os efeitos de estado sólido? Duas contribuições fundamentais são levadas em conta no trabalho realizado nessa tese: 1) a simetria local e 2) efeitos de hibridização.

## 2.7.2 Efeitos da matéria condensada: Campo Cristalino

A simetria local é imposta pelo campo cristalino que, em simetria cúbica ( $O_h$ ), é denotado pelo parâmetro  $10D_q$ .

Não levando em conta a degenerescência de spin, os orbitais d têm degenerescência 5 em simetria esférica. Dentro da simetria cúbica, essa degenerescência é quebrada e os orbitais d se dividem nos orbitais  $E_g$  (degenerescência=2) e  $T_{2g}$  (degenerescência=3). Os orbitais  $t_{2g}$  compreendem os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  que se direcionam ao longo das diagonais dos planos xy, xz e yz, respectivamente. Os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , que definem os orbitais  $e_g$ , apontam em direção aos centros das faces do cubo. A figura 2.15 mostra a orientação espacial dos orbitais d.

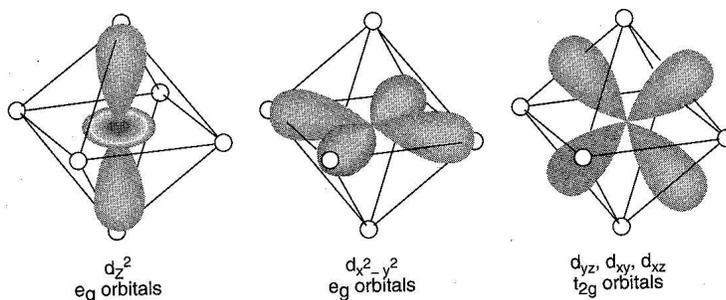


Figura 2.15: Orientação espacial dos orbitais d. Em simetria octaédrica os orbitais d se dividem em  $e_g$  e  $t_{2g}$ . Figura retirada da referência [40].

Em um sítio de coordenação octaédrica os átomos vizinhos estão localizados no centro das faces do cubo. Nessa situação os orbitais  $e_g$  têm uma repulsão Coulombiana maior com os elétrons dos átomos ligantes, pois apontam nas direções das ligações. Por esse motivo esses orbitais têm maior energia que os orbitais  $t_{2g}$ , como esquematizado na figura 2.16. O parâmetro  $10D_q$  define a diferença em energia entre os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$ .

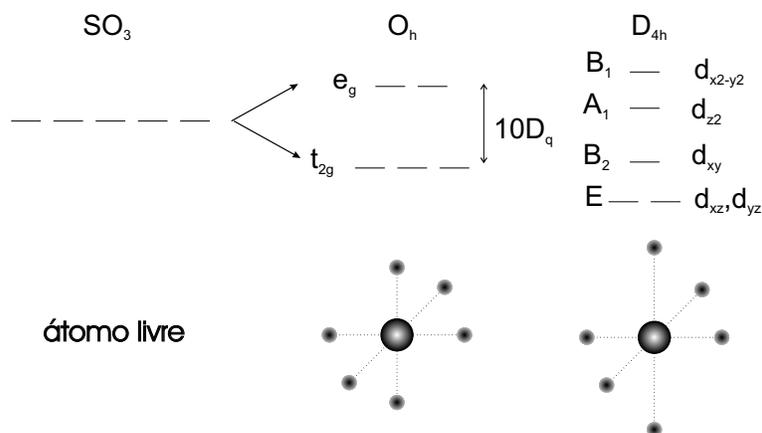


Figura 2.16: Da esquerda para a direita: diagrama de energia dos orbitais d em um átomo isolado; em simetria octaédrica e em simetria tetragonal.

Segundo a primeira regra de Hund o estado fundamental é aquele de maior S, ou seja, os estados de spin paralelo são ocupados em primeiro lugar, o que minimiza a energia de interação de troca. Essa regra se aplica totalmente quando os orbitais atômicos são degenerados, isto é, quando o íon está livre. Se o íon está inserido em uma matriz sólida essa regra pode ser quebrada. Imagine por exemplo a configuração  $d^4$  em um sítio octaédrico como da figura 2.16. Os 3 primeiros elétrons são colocados com spin paralelo ocupando os 3 orbitais  $t_{2g}$ . Pela regra de Hund o quarto elétron deveria ocupar um dos orbitais  $e_g$  com spin paralelo aos demais elétrons. Se o custo em energia dado por  $10D_q$  for maior do que a energia de troca ganha em uma configuração de spins paralelos, o quarto elétron ocupará um dos orbitais  $t_{2g}$  com spin anti-paralelo aos demais. Essa seria uma configuração chamada de spin baixo (ls, do inglês *low spin*). No caso da energia de troca superar  $10D_q$  o quarto elétron ocupará um dos orbitais  $e_g$  com spin paralelo aos demais. Essa seria uma configuração de spin alto (hs, do inglês *high spin*).

Em um sítio octaédrico distorcido (por exemplo, onde as distâncias ao longo de z são mais curtas ou mais longas que as demais), a simetria do sítio é ainda mais reduzida correspondendo a simetria tetragonal ( $D_{4h}$ ). A figura 2.16 mostra esse tipo de distorção e o efeito nos orbitais d. Em simetria tetragonal, a degenerescência entre as direções z e x,y é quebrada já que os orbitais com componentes na direção z têm sua energia acrescida

ou reduzida dependendo se o octaedro é achatado ou alongado. Assim, em simetria tetragonal, os orbitais d são divididos em B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e E, como mostrado na figura 2.16. Para descrever essa quebra adicional de simetria, além do parâmetro 10D<sub>q</sub>, são considerados também os parâmetros D<sub>s</sub> e D<sub>t</sub>. A tabela 2.1 dá a energia dos orbitais d em função dos parâmetros D<sub>q</sub>, D<sub>s</sub> e D<sub>t</sub>. Como podemos ver dessa tabela, 10D<sub>q</sub> define a diferença entre os orbitais e<sub>g</sub> e t<sub>2g</sub> (B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> em D<sub>4h</sub>) e t<sub>2g</sub> (B<sub>2</sub> e E em D<sub>4h</sub>), a ação do parâmetro D<sub>s</sub> é aumentar ou diminuir a energia dos orbitais com componentes na direção z, dependendo se seu valor é negativo ou positivo. Já a ação do parâmetro D<sub>t</sub> não é tão simples de ser visualizada geometricamente.

B <sub>1</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	6D <sub>q</sub> +2D <sub>s</sub> -D <sub>t</sub>
A <sub>1</sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub>	6D <sub>q</sub> -2D <sub>s</sub> -6D <sub>t</sub>
B <sub>2</sub>	d <sub>xy</sub>	-4D <sub>q</sub> +2D <sub>s</sub> -D <sub>t</sub>
E	d <sub>xz,yz</sub>	-4D <sub>q</sub> -D <sub>s</sub> +4D <sub>t</sub>

Tabela 2.1: Energia dos orbitais d em função dos parâmetros de campo cristalino D<sub>q</sub>, D<sub>t</sub> e D<sub>s</sub>.

### 2.7.3 Efeitos da matéria condensada: Hibridização

Efeitos de hibridização entre os orbitais são levados em conta considerando-se os estados fundamental e excitado como sendo compostos por mais de uma configuração eletrônica. No estado fundamental, um estado puramente iônico é dado pela configuração 3d<sup>N</sup>. Supondo que esse estado tenha um certo grau de hibridização com a banda 2p do ligante, o estado fundamental passa a ser descrito por  $\alpha|3d^N\rangle + \beta|3d^{N+1}\underline{\mathbf{L}}\rangle$ , onde  $\underline{\mathbf{L}}$  identifica um buraco na banda 2p do ligante. Essa segunda configuração representa, portanto, a passagem de um elétron da banda 2p do ligante a banda 3d do metal. Assim,  $\beta$  dá o grau de hibridização entre as bandas 3d do metal e 2p do ligante. Ao estado final puramente iônico dado pela configuração 2p<sup>5</sup>3d<sup>N+1</sup>, é acrescentada a configuração 2p<sup>5</sup>3d<sup>N+2</sup> $\underline{\mathbf{L}}$ .

Os parâmetros que definem o grau de hibridização ou a mistura entre as duas configurações são a energia  $\Delta$  e a integral de superposição T.  $\Delta$

é chamada de energia de transferência de carga e corresponde a energia necessária para se passar um elétron da banda 2p do ligante a banda 3d do metal (figura 1.7). Portanto,  $\Delta$  define a diferença de energia, no estado fundamental, entre as configurações  $3d^N$  e  $3d^{N+1}\underline{\mathbf{L}}$ . A diferença de energia entre as configurações de estado final:  $2p^53d^{N+1}$  e  $2p^53d^{N+2}\underline{\mathbf{L}}$ , representada por  $\Delta'$ , é dada por  $\Delta+U_{dd}-U_{pd}$ .  $U_{dd}$ , também definido na figura 1.7, é a energia de repulsão Coulombiana entre elétrons d.  $U_{pd}$  é a energia de interação Coulombiana entre o buraco criado na banda 2p do metal e os elétrons na banda 3d. Note que em nenhum momento a energia de correlação entre os elétrons da banda 2p do átomo ligante é considerada. A razão para isso é que, por se tratar de uma banda p estendida, a correlação eletrônica é desprezível.

A integral de superposição T, como o próprio nome já diz, dá o grau de superposição dos orbitais 3d do metal com os orbitais 2p do ligante. Nesse modelo, T representa a mistura entre a configuração puramente iônica  $3d^N$  e a configuração covalente  $3d^{N+1}\underline{\mathbf{L}}$ .

Considerando as energias médias dos estados inicial e final como sendo zero;  $\Delta$ ,  $\Delta'$  e T são dados por:

$$\begin{aligned}\langle 3d^{n+1}\underline{\mathbf{L}}|H|3d^{n+1}\underline{\mathbf{L}}\rangle &= \Delta \\ \langle 2p^53d^{n+2}\underline{\mathbf{L}}|H|2p^53d^{n+2}\underline{\mathbf{L}}\rangle &= \Delta' \\ \langle 3d^n|H|3d^{n+1}\underline{\mathbf{L}}\rangle &= \langle 2p^53d^{n+1}|H|2p^53d^{n+2}\rangle = T\end{aligned}$$

Nas equações acima T é considerado o mesmo para os estados inicial e final. Como T representa a superposição dos orbitais d do metal com os orbitais p do ligante, é possível definir-se uma superposição diferente para os diferentes orbitais em que se divide os orbitais atômicos d. Na simetria cúbica, T se divide em 2:  $T(e_g)$  e  $T(t_{2g})$  e normalmente é utilizada a relação empírica  $T(e_g)=2T(t_{2g})$ , para sítios octaédricos. Isto é, a superposição na direção das ligações é duas vezes a superposição nas demais direções. Na simetria  $D_{4h}$ , T divide-se em 4 parâmetros já que os orbitais atômicos d dividem-se em 4 nessa simetria, como mostra a figura 2.16.

#### 2.7.4 Funcionamento do programa TT-MULTIPLETS

Nos cálculos apresentados nessa tese foi usado o programa TT-MULTIPLETS que pode ser copiado livremente do sítio <http://www.anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot/XAFSdata/MANOO/Download.htm>. Esse programa utiliza a teoria de multipletos em campo ligante como apresentada até

aqui. Nessa seção é dada uma visão geral do funcionamento do programa dentro do contexto dessa teoria.

O programa se divide em 4 blocos principais quando as interações de configuração não são consideradas. O primeiro (RCN) consiste no cálculo dos parâmetros atômicos como as energias médias das configurações inicial e final, as integrais de Slater e a intensidade do acoplamento spin-órbita. No bloco seguinte (RCG) são calculados os elementos de matriz na simetria esférica  $SO_3$ . No terceiro bloco (RACAH) os estados inicial e final do íon e as transições são projetadas na simetria escolhida ( $O_h$ , por exemplo) e os valores do campo cristalino são considerados. O programa também aceita simetrias menores como a tetragonal  $D_{4h}$ .

Na última etapa (PLOTTER) é feita a convolução de cada transição (de energia e intensidade já calculados) com uma gaussiana (para levar-se em conta a resolução experimental) e uma lorentziana (que representa o tempo de vida do estado final).

No caso de considerarmos mais de uma configuração nos estados inicial e final, os arquivos de entrada dos programas RCG e RACAH são modificados para considerar as configurações adicionais. Além disso, após o RACAH existe um outro módulo, BANDER, onde são dados como parâmetros de entrada:  $\Delta$ ,  $\Delta'$  e T. Por último, novamente, o programa PLOTTER usa a informação de saída do BANDER para criar o espectro.

## Bibliografia

- P. A. Lee, P. H. Citrin P. Eisenberger e B. M. Kincaid, *Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool*, Rev. Mod. Phys., **53**, 769-806 (1981)
- B. K. Teo, *EXAFS Principles and data analysis*, Springer Verlag, 1986
- D. C. Koningsberger e R. Prins. *X-Ray Absorption - Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, 1988
- J. J. Rehr e R. C. Albers, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, Rev. Mod. Phys., **72**, 621-654 (2000)
- H. Jaffrès, P. Le Fèvre, H. Magnan, A. Mioir, D. Chandesris, L. Ressler, A. Schuhl, F. Nguyen Van Dau, M. Goiran, J. P. Peyrade e A. R. Fert, *Correlation between magnetism and structural relaxation in thin Fe(001) films patterned by the atomic saw method*, Phys. Rev. B, **61**, 14628-14638 (2000)
- Frank. M. F. de Groot, *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 529-622 (1994)



## Capítulo 3

# Estrutura atômica local em sistemas $TRNiO_3$

Os sistemas  $TRNiO_3$  onde  $TR$  é normalmente um terra rara, exibem como propriedade interessante uma transição metal-isolante ( $MI$ ) com o decréscimo da temperatura. Vários resultados indicam que essa transição eletrônica está correlacionada a mudanças estruturais [2, 5, 8, 9, 11, 19]. No entanto, quais são essas modificações e qual sua relevância na transição  $MI$  não está claro até o momento. A estrutura desses sistemas é uma estrutura perovskita distorcida, onde os octaedros  $NiO_6$  são obrigados a girar para preencher o espaço deixado em torno do íon  $TR$ . Os sistemas com  $TR$  variando de Pr a Gd apresentam estrutura ortorrômbica  $Pbnm$  [5, 6]. Nessa estrutura o Ni ocupa um sítio praticamente simétrico, pois as distâncias Ni-O diferem entre si de no máximo  $0,012\text{\AA}$ . Simultaneamente a transição metal-isolante, uma expansão no volume da célula unitária foi observada. Essa expansão está correlacionada a um aumento de  $0,004\text{\AA}$  na distância Ni-O e a uma diminuição no ângulo Ni-O-Ni de  $0,5^\circ$  [5]. Baseado nesses resultados foi proposto um modelo para a largura de banda desses sistemas governado pelo ângulo Ni-O-Ni. No entanto, a variação da temperatura de transição metal-isolante pela substituição isotópica do oxigênio mostrou que mudanças dentro do octaedro  $NiO_6$  devem desempenhar um papel importante na transição metal-isolante [11]. Para sistemas com  $TR$  variando de Ho a Lu, incluindo-se também o Y, foi encontrada uma distorção monoclinica na fase isolante onde o Ni ocupa dois sítios diferentes. Às diferentes distâncias Ni-O foram associadas diferentes valências para o Ni, definindo-se uma desproporção de carga. Desse resultado, vê-se claramente que efeitos estruturais locais existem e devem ter

um papel importante nas propriedades eletrônicas destes materiais [7, 8].

Nesse capítulo apresentamos as medidas de EXAFS feitas na borda K do Ni (8333eV) nos sistemas ortorrômnicos PrNiO<sub>3</sub>, NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub> e no sistema monoclinico YNiO<sub>3</sub>. Usando o fato de EXAFS ser uma sonda local, buscamos com essas medidas encontrar diferenças na estrutura local do Ni, mais especificamente nas distâncias Ni-O, através da transição metal-isolante desses sistemas que nos conduzam a uma base comum para o entendimento de suas propriedades.

As medidas foram realizadas na linha XAS do LNLS. O monocromador utilizado foi um *channel cut* de Si(111). As temperaturas de transição dos sistemas de PrNiO<sub>3</sub>, NdNiO<sub>3</sub>, EuNiO<sub>3</sub>, e YNiO<sub>3</sub> são, respectivamente, 130K, 200K, 460K e 582K. As amostras de PrNiO<sub>3</sub> e NdNiO<sub>3</sub> foram medidas da temperatura ambiente até 10K e a amostra de EuNiO<sub>3</sub> foi medida da temperatura ambiente até em torno de 570K. No apêndice A são detalhadas as condições experimentais.

### 3.1 Resultados experimentais para PrNiO<sub>3</sub>, NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>

As figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram o sinal EXAFS para as amostras de NdNiO<sub>3</sub>, EuNiO<sub>3</sub> e PrNiO<sub>3</sub> medido a diferentes temperaturas. A resolução  $\delta R$  no espaço real com a qual é possível resolver diferentes distâncias Ni-O é dada por  $\delta R \Delta k = \pi/2$ , onde  $\Delta k$  é o intervalo em k do sinal EXAFS medido. Como buscávamos uma resolução na distância Ni-O melhor que 0,1Å, o espectro de absorção foi medido em uma longa extensão em k, até 19,5Å<sup>-1</sup>. Com isso, a resolução no espaço real é da ordem de  $\delta R \sim 0,09\text{Å}$ .

Das figuras 3.1 e 3.3 vemos que a relação sinal/ruído para o sinal das amostras NdNiO<sub>3</sub> e PrNiO<sub>3</sub> é satisfatória em toda extensão medida. Pelo fato das medidas da amostra de EuNiO<sub>3</sub> terem sido realizadas acima da temperatura ambiente, não foi possível obter uma boa relação sinal/ruído ao longo de todo espectro medido. Por essa razão o sinal da amostra de EuNiO<sub>3</sub> foi considerado apenas até k=15Å<sup>-1</sup> como mostra a figura 3.2.

As figuras 3.4, 3.5 e 3.6 mostram a transformada de Fourier (TF) do sinal EXAFS pesado em k<sup>3</sup> em todas as temperaturas medidas para as amostras de NdNiO<sub>3</sub>, EuNiO<sub>3</sub> e PrNiO<sub>3</sub>. Nessas figuras, as linhas tracejada e contínua mostram, respectivamente, a parte imaginária e o módulo da TF. A região A

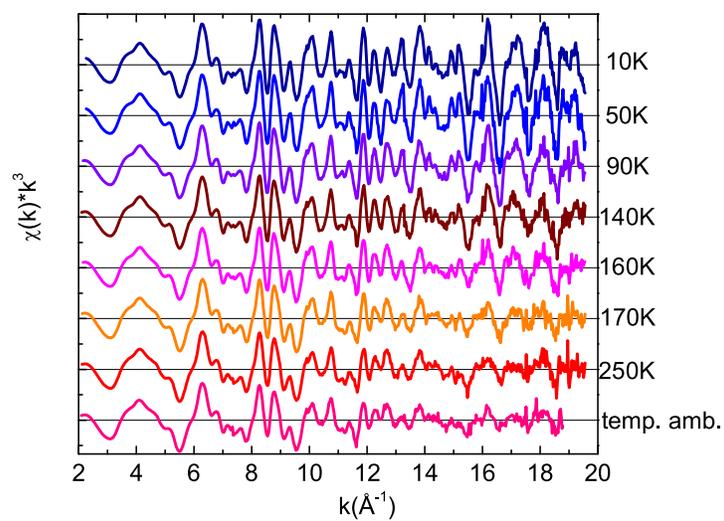


Figura 3.1: Sinal EXAFS pesado em  $k^3$  para a amostra NdNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=200\text{K}$ ) medido a diferentes temperaturas. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização.

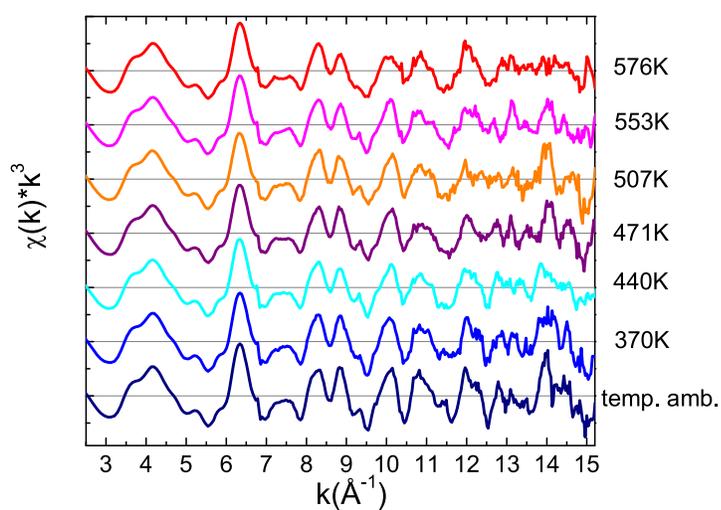


Figura 3.2: Sinal EXAFS pesado em  $k^3$  para a amostra  $\text{EuNiO}_3$  ( $T_{MI}=460\text{K}$ ) medido a diferentes temperaturas. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualizaçãõ.

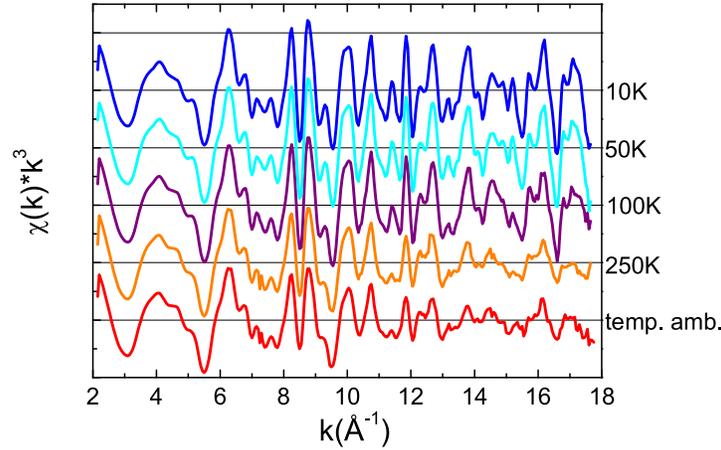


Figura 3.3: Sinal EXAFS pesado em  $k^3$  para a amostra  $\text{PrNiO}_3$  ( $T_{MI}=130\text{K}$ ) medido a diferentes temperaturas. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização.

corresponde a esfera de coordenação do Ni que é formada por 6 vizinhos O. Os picos da região B da TF compreendem as esferas de vizinhos Ni-TR, Ni-Ni e a segunda esfera de coordenação Ni-O. Nessa região também existe uma grande contribuição de vários caminhos de espalhamentos múltiplos. Devido a todas essas contribuições essa é uma região bastante complexa para análise. O pico da região C corresponde a um espalhamento simples com a segunda esfera de vizinhos Ni, distante em torno de  $5,4\text{\AA}$  do átomo de Ni central.

Nesse capítulo nos deteremos apenas à análise do pico A da TF. Para  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ , esse pico mostra um desdobramento para aquelas temperaturas em que a amostra encontra-se em sua fase isolante, isto é, 10K e 50K para  $\text{NdNiO}_3$  e temperatura ambiente e 370K para  $\text{EuNiO}_3$ . Para uma melhor visualização, a figura 3.7 mostra uma ampliação da região A apenas com o módulo da TF para as duas temperaturas extremas medidas para os três sistemas. O desdobramento no pico A da TF é uma evidência da coexistência de diferentes distâncias Ni-O na fase isolante. Elevando a temperatura da medida, o desdobramento praticamente desaparece. Comparando as TFs para as amostras  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  medidas a temperatura ambiente, quando  $\text{NdNiO}_3$  é metálica e  $\text{EuNiO}_3$  é isolante, vemos que o des-

dobramento é observado apenas na amostra isolante. Essa comparação é importante pois mostra que o desaparecimento do desdobramento não é um efeito da mudança de temperatura mas está ligado à transição metal-isolante.

O primeiro pico da TF do sinal de  $\text{PrNiO}_3$  não mostra o mesmo tipo de desdobramento. Isso pode ser visto nas figuras 3.6 e 3.7c, onde uma ampliação do pico A é mostrada. A figura 3.7c acrescenta um dado interessante. A amplitude do pico A da TF nas medidas a temperatura ambiente e 10K é a mesma, apesar da grande diferença de temperatura entre as duas medidas. Como ficará claro nas próximas seções, esse comportamento está ligado também a presença de diferentes distâncias Ni-O na fase isolante de  $\text{PrNiO}_3$ .

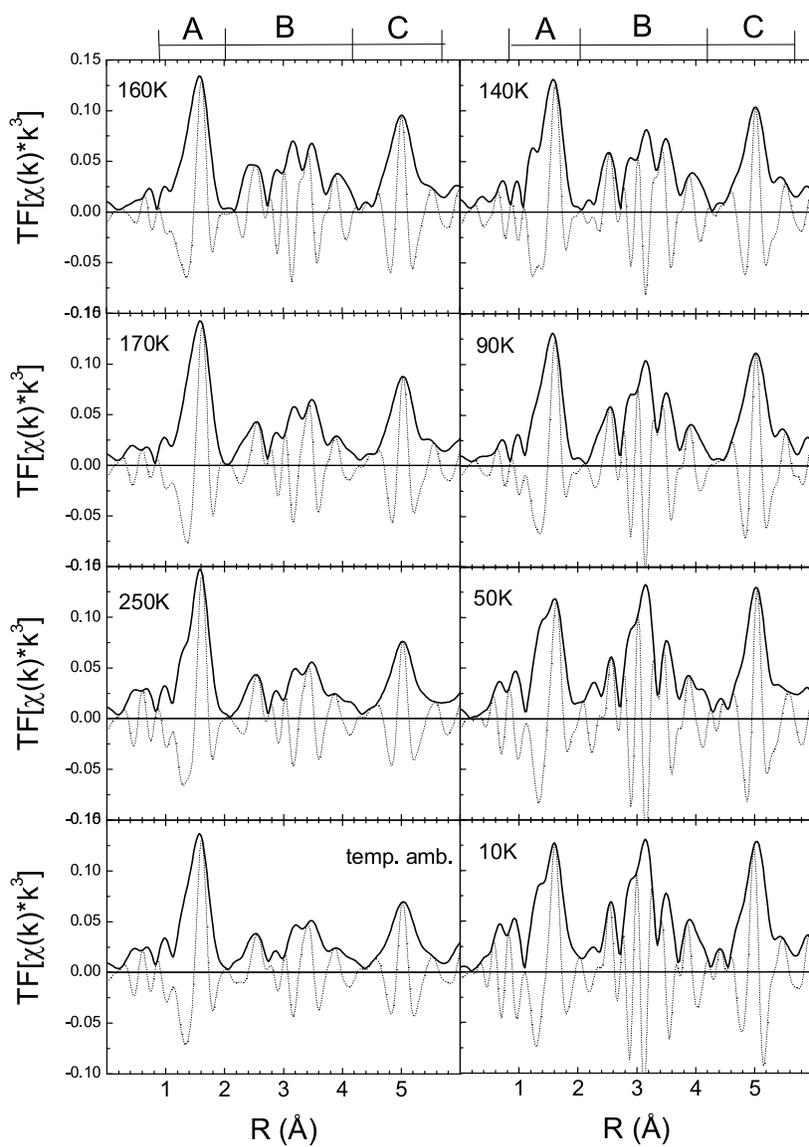


Figura 3.4: Módulo (linha contínua) e parte imaginária (linha tracejada) da transformada de Fourier do sinal EXAFS pesado em  $k^3$  medido a diferentes temperaturas para NdNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=200K$ ).

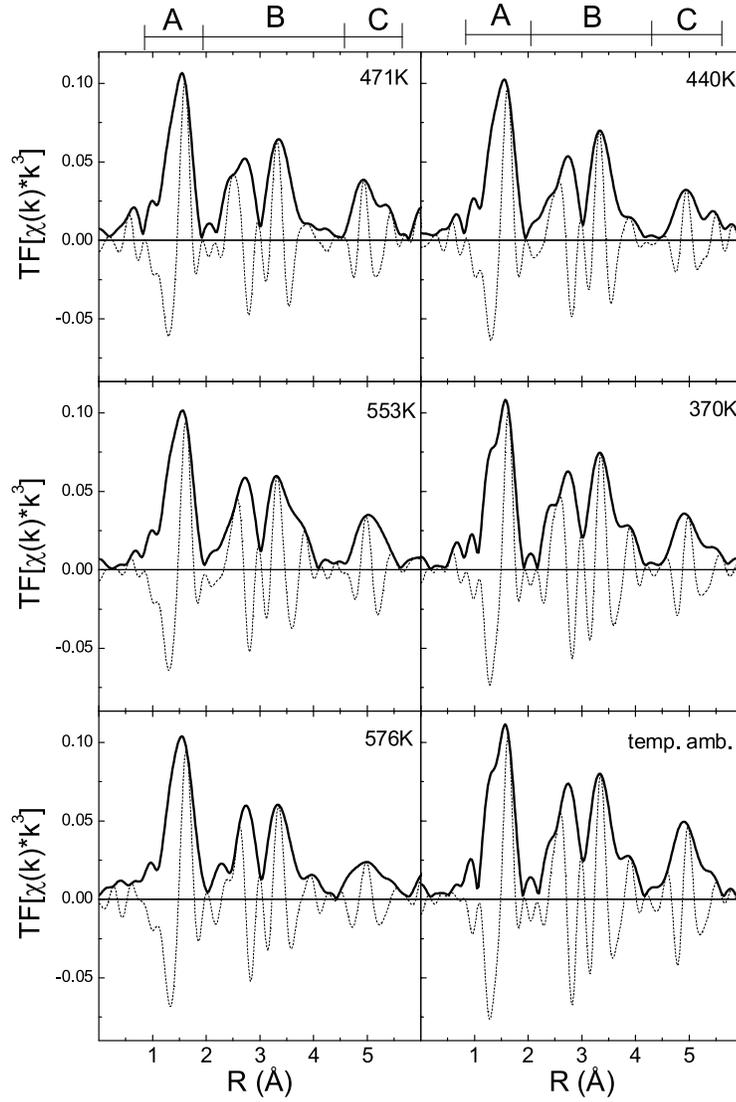


Figura 3.5: Módulo (linha contínua) e parte imaginária (linha tracejada) da transformada de Fourier do sinal EXAFS pesado em  $k^3$  medido a diferentes temperaturas para  $\text{EuNiO}_3$  ( $T_{MI}=460\text{K}$ ).

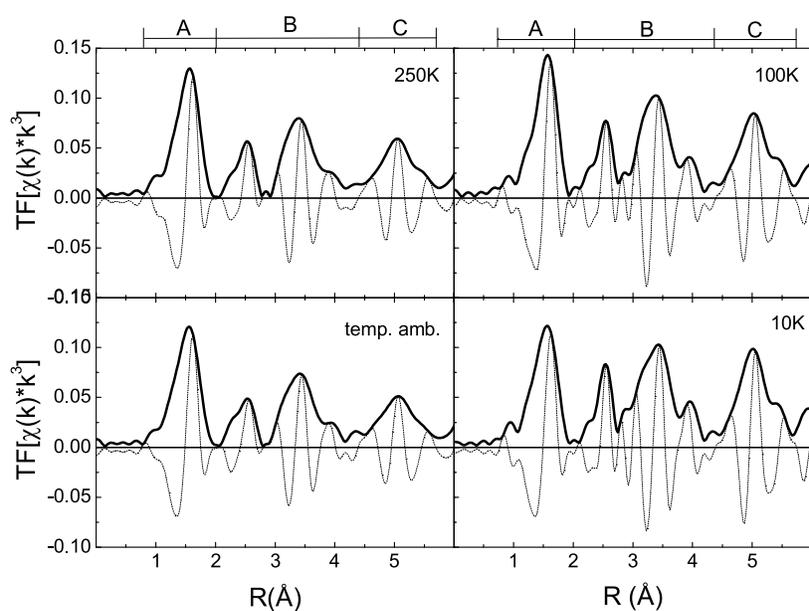


Figura 3.6: Módulo (linha contínua) e parte imaginária (linha tracejada) da transformada de Fourier do sinal EXAFS pesado em  $k^3$  medido a diferentes temperaturas para PrNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=130\text{K}$ ).

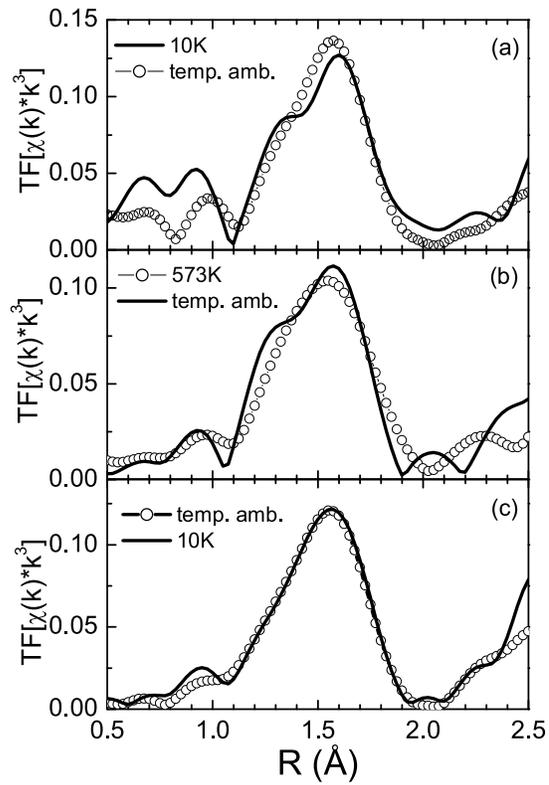


Figura 3.7: Ampliação do primeiro pico da transformada de Fourier para as amostras. (a)  $\text{NdNiO}_3$  ( $T_{MI}=200\text{K}$ ). (b)  $\text{EuNiO}_3$  ( $T_{MI}=460\text{K}$ ). (c)  $\text{PrNiO}_3$  ( $T_{MI}=130\text{K}$ ).

### 3.1.1 Análise da esfera de coordenação do Ni

Fazendo a transformada inversa do pico A da TF, obtemos o sinal EXAFS filtrado ( $\chi_{filtr}$ ), isto é, proveniente apenas da esfera de vizinhos Ni-O. A figura 3.8 mostra  $\chi_{filtr}$  para PrNiO<sub>3</sub> e NdNiO<sub>3</sub> medidos a 10K e EuNiO<sub>3</sub> medido a temperatura ambiente. A transformada inversa foi feita sobre o intervalo da TF que vai de 1,09Å a 1,92Å. Junto com o sinal  $\chi_{filtr}$  está uma simulação considerando apenas uma distância Ni-O em 1,94Å. Apesar dos dados de difração mostrarem três distâncias Ni-O, a diferença entre elas (de no máximo 0,012Å) é muito pequena para serem distinguidas por EXAFS, que tem uma precisão na determinação de distâncias interatômicas tipicamente de 0,02Å. Portanto, a linha contínua mostrada na figura 3.8 é uma simulação da estrutura cristalográfica encontrada na literatura para esses sistemas [5]. Para NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub> vemos que  $\chi_{filtr}$  é bem ajustado até  $k=11\text{Å}^{-1}$ . Acima desse valor, simulação e dado experimental saem de fase claramente. Das simulações da figura 3.8 vê-se, portanto, que uma única distância Ni-O não ajusta os dados experimentais de NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>. Para PrNiO<sub>3</sub> o ajuste com uma distância é bom em praticamente todo intervalo  $k$ , defasando-se um pouco apenas na região final do espectro. Isso já seria esperado do fato da TF para esse sistema mostrar o pico A sem desdobramento.

As figuras 3.9, 3.10 e 3.11 mostram as funções de fase extraídas do sinal EXAFS filtrado. Nas mesmas figuras também são mostradas as curvas da derivada primeira da função de fase. Na fase isolante,  $\phi(k)$  mostra um claro ponto de inflexão para todas as três amostras em todas temperaturas medidas. Esse ponto de inflexão é proveniente da existência de mais de uma distância interatômica no sinal EXAFS filtrado. Para NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub> o máximo da derivada da fase diminui com o aumento de temperatura. Esse tipo de variação na forma da derivada da fase pode ser correlacionado a uma modificação nas proporções entre as duas distâncias Ni-O.

Para PrNiO<sub>3</sub> apesar de não ser visível um desdobramento no pico A da TF, a função de fase também mostra um ponto de inflexão, mostrando que mesmo para essa amostra existem duas distâncias Ni-O diferentes que coexistem desde a temperatura ambiente até 10K. Portanto, a análise da função de fase mostrou-se mais sensível à presença de diferentes distâncias interatômicas dentro de uma mesma esfera de vizinhos, do que a análise da TF ou o ajuste mostrado na figura 3.8.

Para efeito de comparação, na figura 3.9 é mostrada a função de fase extraída de um sinal EXAFS simulado teoricamente utilizando os parâmetros

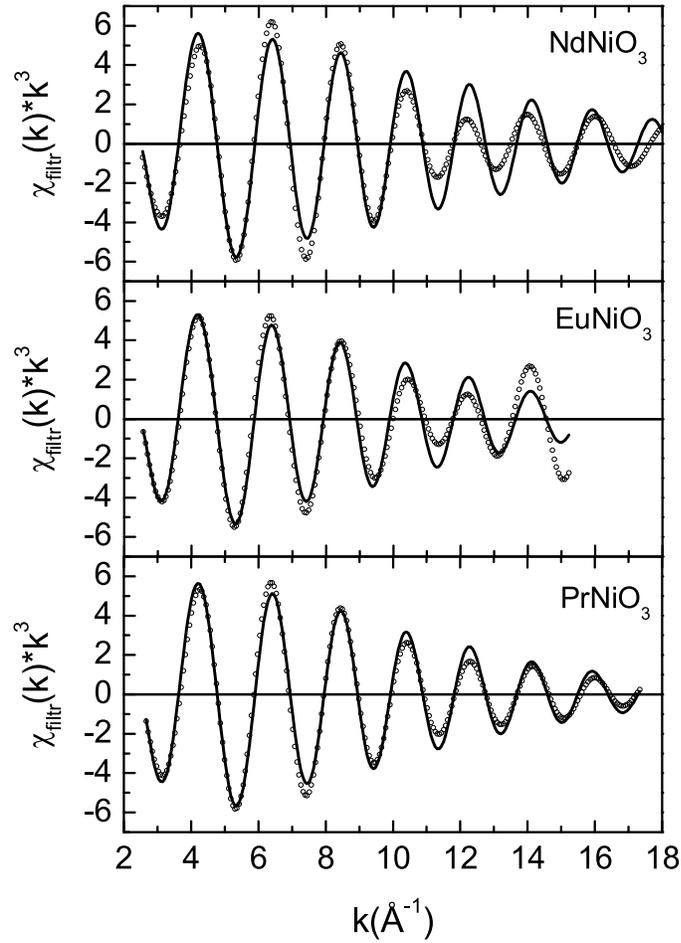


Figura 3.8: Círculos vazios: transformada inversa da TF no intervalo  $[1,09\text{\AA}-1,92\text{\AA}]$ . Para NdNiO<sub>3</sub> e PrNiO<sub>3</sub> as medidas foram feitas a 10K e para EuNiO<sub>3</sub> a medida foi feita a temperatura ambiente. Linha contínua: simulação do sinal  $\chi_{filtr}$  considerando apenas uma distancia Ni-O.

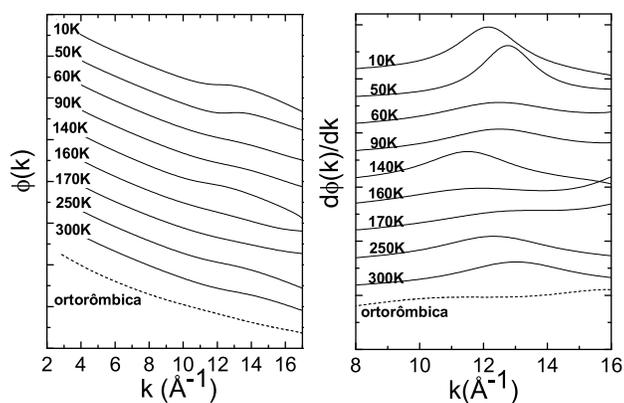


Figura 3.9: À esquerda são mostradas as funções de fase extraídas da transformada inversa da amostra  $\text{NdNiO}_3$  ( $T_{MI}=200\text{K}$ ) e à direita são mostradas as respectivas derivadas primeira. Todas as curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização. Linha tracejada: função de fase e sua derivada primeira extraída do sinal EXAFS simulado usando a estrutura encontrada por difração para  $\text{NdNiO}_3$  [5].

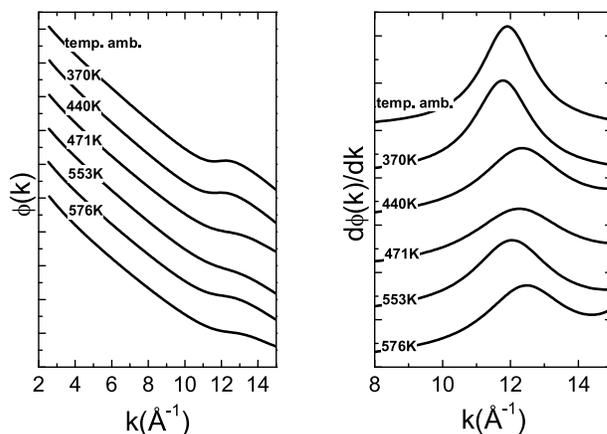


Figura 3.10: À esquerda são mostradas as funções de fase extraídas da transformada inversa da amostra  $\text{EuNiO}_3$  ( $T_{MI}=460\text{K}$ ) e à direita são mostradas as respectivas derivadas primeira. Todas as curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização.

de rede encontrados por difração [5] para a amostra  $\text{NdNiO}_3$  (linha tracejada na figura 3.9). Dessa figura fica claro que em nenhuma das temperaturas medidas a estrutura local do Ni corresponde ao sítio simétrico encontrado por difração.

A análise da função de fase dos sistemas  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$  e  $\text{PrNiO}_3$  mostra a existência de diferentes distâncias Ni-O na fase isolante, confirmando o que já era previsto do desdobramento visto no pico A da TF para  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . A posição do ponto de inflexão ( $k_b$ ) está relacionada com a diferença ( $\Delta R$ ) entre as duas distâncias Ni-O. Para todas as amostras o ponto de inflexão ocorre em torno de  $12\text{Å}^{-1}$  o que corresponde a um  $\Delta R$  em torno de  $0,13\text{Å}$ . Esse valor está próximo da diferença de  $0,1\text{Å}$  observada entre os diferentes sítios para o Ni em sistemas com íons  $TR$  menores, para os quais foi observada uma distorção monoclinica [8]. Assim, fazendo analogia ao resultado para sistemas com íons  $TR$  menores [8], associamos as diferentes distâncias Ni-O observadas por EXAFS nos sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  à coexistência de dois sítios para o Ni com distâncias médias diferentes.

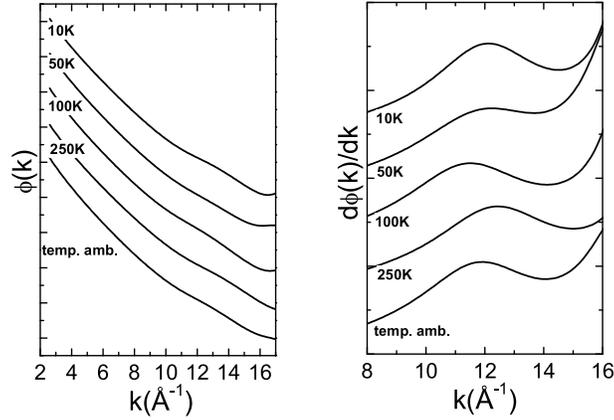


Figura 3.11: À esquerda são mostradas as funções de fase extraídas da transformada inversa da amostra  $\text{PrNiO}_3$  ( $T_{MI}=130\text{K}$ ) e à direita são mostradas as respectivas derivadas a primeira. Todas as curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização.

Analisando a derivada primeira de  $\phi(k)$ , a única modificação observada com o aumento da temperatura é uma diminuição do máximo em torno de  $k_b$  para  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . A inclinação da derivada primeira em torno de  $k_b$  está relacionada à proporção  $N_1/N_2$ . Podemos concluir então que o sítio de distância Ni-O mais longa aumenta sua proporção na passagem para a fase isolante. Este resultado explica o aumento na distância média Ni-O que acarreta na pequena expansão do volume da célula unitária na passagem da transição  $MI$  [5]. A conclusão mais importante, porém, é a evidência clara da existência de dois sítios para o Ni e a coexistência dos mesmos em ambas fases eletrônicas do material.

### 3.1.2 Análise da dispersão de distâncias Ni-O

Como discutido na seção anterior uma única distância Ni-O não seria capaz de ajustar os dados medidos para  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . A inclusão de uma segunda ou terceira distância Ni-O no ajuste, embora teoricamente possível, mostrou-se instável e muitas vezes inconsistente. Isso se deve ao grande número de parâmetros livres, já que nem os valores das distâncias nem os números de coordenação de cada distância são conhecidos. Nessas condições, existe uma grande correlação entre todos os parâmetros e a obtenção de um ajuste confiável torna-se impossível.

Assim, ao invés de um ajuste considerando todo o sinal medido, optamos por um ajuste em um espaço reduzido em  $k$ , limitado até a região do batimento. Como mostra a figura 3.8 o ajuste com uma distância é bom até  $\sim k=11\text{\AA}^{-1}$ . Limitando a análise até esse valor de  $k$  não há mais resolução suficiente para distinguir as diferentes distâncias Ni-O e o efeito do batimento aparece como uma atenuação suplementar. Ajustando os dados com uma distância Ni-O o fator de desordem fica superestimado, já que nele está incluso a dispersão de distâncias ao redor da distância média ajustada.

As figuras 3.12, 3.13 e 3.14 mostram as TFs do sinal EXAFS cortado em  $k=12\text{\AA}^{-1}$ . A diferença mais marcante entre essas curvas e aquelas apresentadas anteriormente é a ausência do desdobramento no primeiro pico da TF. A razão para isso é justamente o fato da análise ter sido feita em um espaço  $k$  reduzido, que se traduz em uma baixa resolução em  $R$ .

Comparando o comportamento em função da temperatura da amplitude do primeiro pico da TF com a dos picos de vizinhos mais distantes nas figuras 3.12, 3.13 e 3.14, vemos uma importante diferença. O comportamento esperado seria um aumento na amplitude do pico da TF com a redução de temperatura, devido a uma menor desordem térmica. Esse comportamento é claro nos picos de vizinhos mais distantes. No entanto, o pico de primeiro vizinho mostra um comportamento anômalo. Para a amostra de  $\text{NdNiO}_3$  a amplitude do primeiro pico aumenta quando decrescemos a temperatura desde a ambiente até 170K, como esperado. Abaixo dessa temperatura, a amplitude do pico diminui e depois volta a aumentar novamente para temperaturas ainda mais baixas. Para a amostra  $\text{EuNiO}_3$  o mesmo decréscimo na amplitude é observado, embora menos pronunciado, para temperaturas entre 507K e 440K. Para  $\text{PrNiO}_3$  (figura 3.14) o mesmo acontece para  $T < 100\text{K}$ .

As figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram o comportamento do fator de desordem em função da temperatura encontrados dos ajustes da transformada

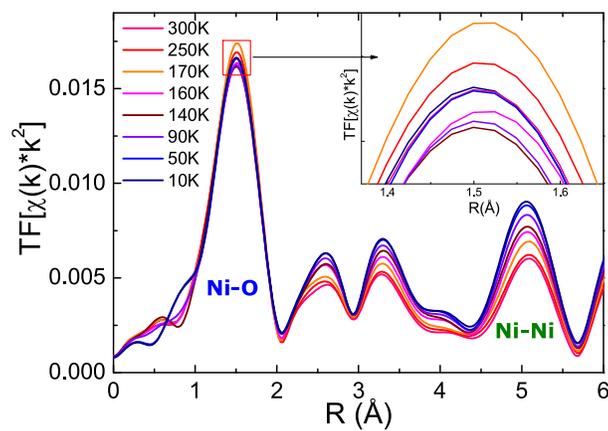


Figura 3.12: Transformada de Fourier do sinal EXAFS limitado até  $k=12\text{\AA}^{-1}$  para  $\text{NdNiO}_3$ .

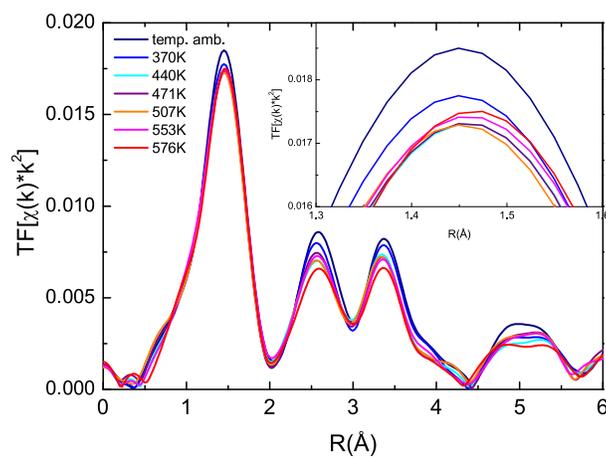


Figura 3.13: Transformada de Fourier do sinal EXAFS limitado até  $k=12\text{\AA}^{-1}$  para  $\text{EuNiO}_3$ .

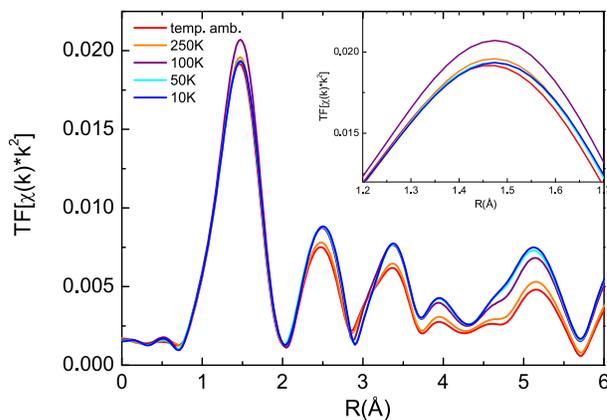


Figura 3.14: Transformada de Fourier do sinal EXAFS limitado até  $k=12\text{\AA}^{-1}$  para  $\text{PrNiO}_3$ .

inversa da região entre 1,0 e 1,85Å das TFs das figuras 3.12, 3.13 e 3.14. Os ajustes foram feitos com funções de fase e amplitude geradas teoricamente, considerando-se um sítio simétrico para o Ni. Apenas uma distância Ni-O foi considerada. O valor de  $S_0^2$  foi mantido fixo entre as diferentes amostras e temperaturas devido à correlação entre  $S_0^2$  e  $\sigma^2$ .

A figura 3.15 mostra o fator de desordem obtido do ajuste do primeiro pico da TF ( $\sigma_{\text{Ni-O}}^2$ ) e do pico localizado em torno de 5Å ( $\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2$ ) para  $\text{NdNiO}_3$ . Juntamente com os fatores de desordem obtidos dos ajustes é mostrado também a medida de resistência elétrica para  $\text{NdNiO}_3$ . As linhas tracejada e pontilhada na figura 3.15 representam o comportamento térmico esperado dentro de um modelo simples (Einstein correlacionado [41, 42]) para as distâncias Ni-Ni e Ni-O. O valor aproximado da temperatura de Einstein utilizada para gerar a curva corresponde a distância Ni-O foi de 650,5K. Esse valor é uma estimativa grosseira e as curvas devem ser encaradas mais como guia para os olhos.

O comportamento da amplitude dos picos de vizinhos mais distantes, representado por  $\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2$ , apresenta o comportamento térmico esperado. Isto é,  $\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2$  decresce monotonicamente com a diminuição da temperatura. Já o fator de desordem referente ao pico Ni-O, mostra um decréscimo até 150K e então começa a subir, desviando-se da linha tracejada que imita o compor-

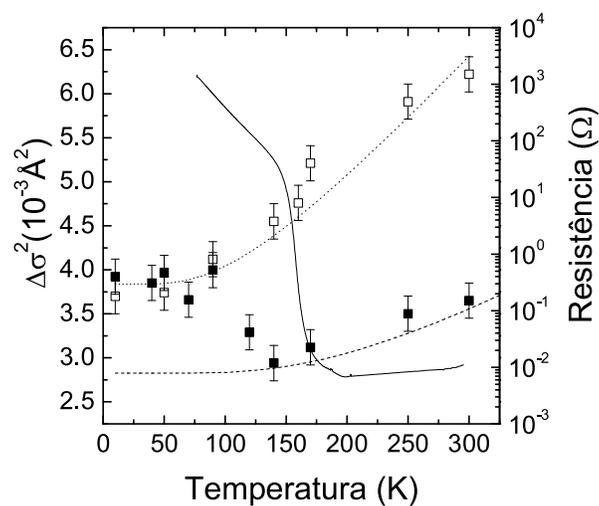


Figura 3.15: Fator de desordem versus a temperatura da medida para a amostra NdNiO<sub>3</sub>. Os quadrados preenchidos representam o fator de desordem da esfera de coordenação Ni-O ( $\sigma_{Ni-O}^2$ ) e os quadrados vazios representam o fator de desordem Ni-Ni ( $\sigma_{Ni-Ni}^2$ ) retirado do pico da TF localizado em torno de 5Å. A linha contínua mostra a resistência elétrica (R) medida durante o resfriamento.

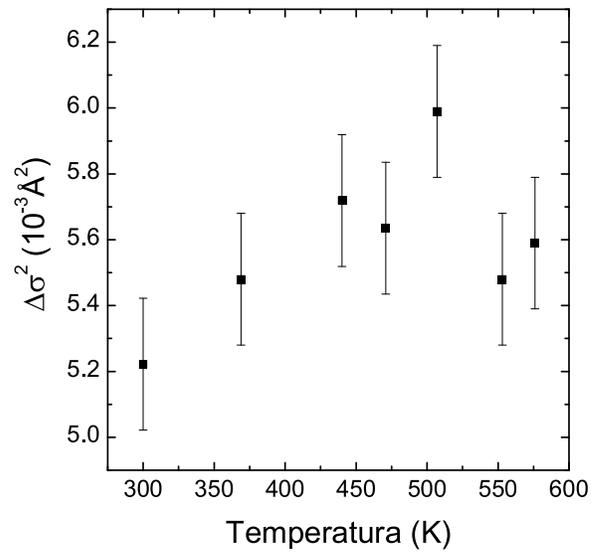


Figura 3.16: Fator de desordem versus a temperatura da medida para a amostra  $\text{EuNiO}_3$  ( $T_{MI}=460\text{K}$ ).

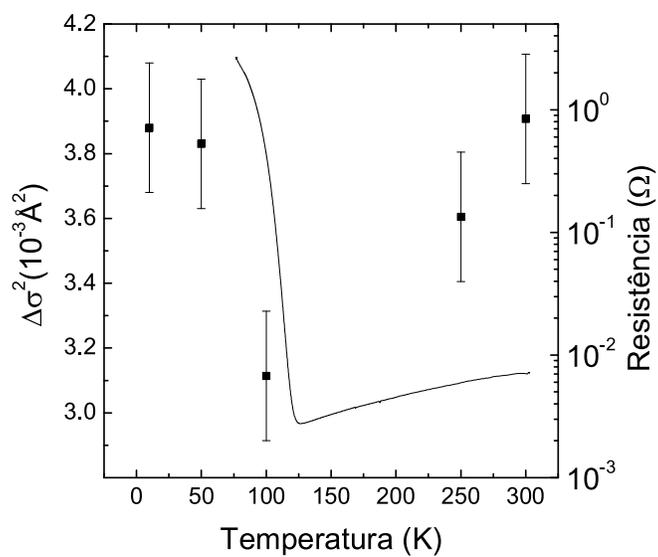


Figura 3.17: Fator de desordem versus a temperatura da medida para a amostra  $\text{PrNiO}_3$  (símbolos quadrados). A resistência elétrica ( $R$ ) medida quando baixando a temperatura também é mostrada (linha contínua).

tamento térmico esperado. Vemos pela medida de resistência elétrica que é em torno dessa temperatura que ocorre a transição metal-isolante. As medidas de EXAFS mostradas foram feitas no mesmo sentido das medidas de resistência elétrica, isto é, decrescendo a temperatura.

As figuras 3.16 e 3.17 mostram os valores de  $\sigma^2$  obtidos do ajuste do sinal filtrado referente a esfera Ni-O para os sistemas  $\text{EuNiO}_3$  e  $\text{PrNiO}_3$ . Para  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\sigma^2$  mostra um crescimento desde a temperatura ambiente até  $\sim 500\text{K}$ . Acima dessa temperatura, quando o sistema está na fase metálica,  $\sigma^2$  mostra um pequeno decréscimo. O sistema  $\text{PrNiO}_3$  tem um comportamento bastante similar ao da amostra  $\text{NdNiO}_3$ . Descendo a temperatura da amostra desde a ambiente até  $100\text{K}$ ,  $\sigma^2$  diminui e abaixo dessa temperatura o fator de desordem aumenta. Novamente esse aumento ocorre próximo à transição metal-isolante, indicada na figura pela medida de resistência elétrica para  $\text{PrNiO}_3$ .

Mais uma vez, e através de uma análise totalmente independente que evita a região do batimento em  $k$ , fica evidenciada a presença de uma dispersão de distâncias adicional na passagem da transição metal-isolante. O aumento em  $\sigma^2$  na fase isolante é de aproximadamente  $0,0010\text{\AA}^2$  a  $0,0014\text{\AA}^2$  para todos os sistemas. Para termos de comparação, se tivéssemos apenas uma distância Ni-O na fase metálica e duas distâncias em igual proporção na fase isolante separadas de  $\Delta R = 0,13\text{\AA}$ , como encontrado na seção anterior, o aumento na dispersão de distâncias seria de  $\langle (R - \bar{R})^2 \rangle = (\Delta R/2)^2 = 0,0042\text{\AA}^2$ . Isto é, a variação em  $\sigma^2$  teria que ser cerca de 3 a 4 vezes maior que a observada. Portanto, a variação na dispersão de distâncias também corrobora com a presença das duas distâncias Ni-O já na fase metálica. Além disso, o salto na desordem é aproximadamente o mesmo em todos os sistemas, independente do íon  $TR$ , indicando um comportamento comum da estrutura a curto alcance através da transição  $MI$  para todos sistemas  $TR\text{NiO}_3$ . Mostramos também que na estrutura de mais longo alcance não há nenhuma evidência de transição estrutural, como visto através do comportamento de  $\sigma_{Ni-Ni}^2$  com a temperatura, o que concorda com os dados de difração.

O fato das diferentes distâncias Ni-O medidas por EXAFS não serem observadas por difração mostra que esse não é um efeito ordenado a longo alcance. Por outro lado, para sistemas com íons  $TR$  menores foi observada uma desproporção de carga na fase isolante, proveniente de uma distorção monoclinica da estrutura cristalográfica. Com o intuito de comparar nossos resultados de ordem local nos sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  com um

sistema monoclinico, na próxima seção são apresentados os resultados de EXAFS para o sistema  $\text{YNiO}_3$ .

## 3.2 Sistema $\text{YNiO}_3$

A amostra de  $\text{YNiO}_3$  ( $T_{MI}=582\text{K}$ ) está apresentada separadamente dos sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  por se tratar do único sistema sabido monoclinico por difração [7, 8] para o qual foram feitas medidas de EXAFS na borda K do Ni.

A figura 3.18 mostra o sinal EXAFS pesado em  $k^3$  medido para a amostra  $\text{YNiO}_3$  a temperatura ambiente, quando o sistema está em sua fase isolante e apresenta uma estrutura monoclinica [7]. Ao lado do sinal EXAFS na figura 3.18 também é mostrada sua transformada de Fourier. É possível ver uma assimetria no primeiro pico da TF, principalmente pela sua parte imaginária, como indicado pelas setas na figura 3.18.

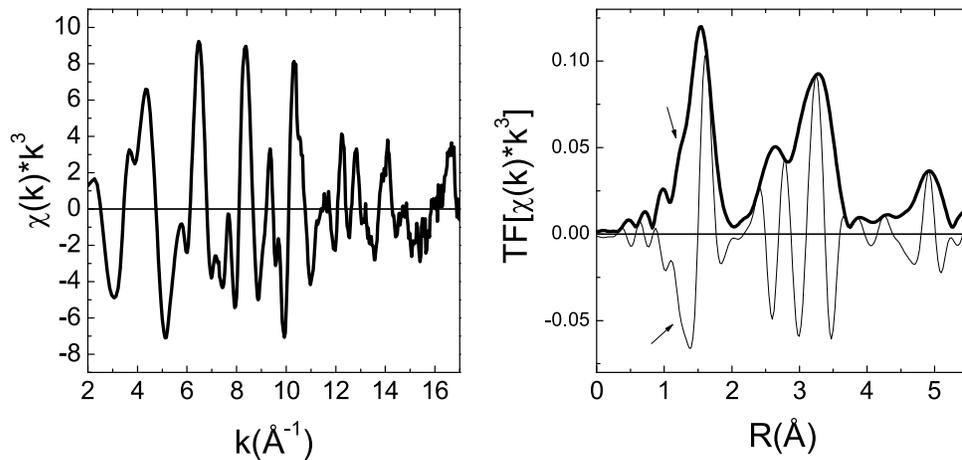


Figura 3.18: Sinal EXAFS ( $\chi(k) * k^3$ ) e sua transformada de Fourier para a amostra  $\text{YNiO}_3$  ( $T_{MI}=582\text{K}$ ). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Da mesma maneira, como feito na seção 3.1, analisamos esses dados pelo método da derivada da fase. A figura 3.19 mostra a função de fase extraída do primeiro pico da TF e sua derivada primeira. Para comparação, também são mostradas as funções de fase para os sistemas  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  medidos a temperatura ambiente. Dessa figura vemos que, analogamente ao já observado para os sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ , a função de fase mostra um ponto de inflexão em torno de  $12\text{\AA}^{-1}$ . No sistema  $\text{YNiO}_3$  a diferença

máxima entre as diferentes distâncias Ni-O é de  $0,10\text{\AA}$ , próximo ao valor de  $0,13\text{\AA}$  encontrado por EXAFS para  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ .

Por fim, sabendo a estrutura encontrada para esse sistema por difração, foi feito um ajuste do dado de EXAFS utilizando essa estrutura. A figura 3.20a mostra a transformada inversa feita da região da TF entre  $1,1$  e  $2,0\text{\AA}$ , isto é, a região que cobre o pico referente à distância Ni-O. Junto com o dado experimental são mostrados dois ajustes. Em um deles foi considerada apenas uma distância Ni-O com seu valor fixo em  $1,959\text{\AA}$ , que é a distância média encontrada por medidas de difração. Nesse ajuste  $\sigma^2$ ,  $S_0^2$  e o deslocamento em  $E_0$  ( $\Delta E_0$ ) foram variados livremente. O desacordo com o dado na parte final do espectro (tipicamente acima de  $12\text{\AA}^{-1}$ ) é claro, como pode ser visto na figura 3.20b onde a diferença entre dado experimental e ajuste é mostrada. Na figura 3.20 mostra um ajuste feito utilizando-se a estrutura monoclinica encontrada por difração [7]. Nessa estrutura existem 6 diferentes distâncias Ni-O. Todas as distâncias foram mantidas fixas e novamente apenas  $\sigma^2$ ,  $S_0^2$  e  $\Delta E_0$  foram ajustados. Como seria de se esperar, a estrutura monoclinica ajusta muito bem o dado experimental.

A figura 3.21 mostra o comportamento de  $\sigma^2$  referente à distância Ni-O em função da temperatura obtido para todas as amostras ortorômbicas estudadas na seção anterior comparada com o resultado para  $\text{YNiO}_3$ . A linha tracejada é uma simulação de um fator de desordem puramente térmico usando o modelo de Einstein correlacionado [41, 42]. Vemos que os fatores de desordem obtidos nas fases metálicas para todos os sistemas seguem essa linha, o que significa, basicamente, que a constante de mola da ligação é a mesma. Esse resultado é coerente com o fato dos octaedros  $\text{NiO}_6$  serem muito similares independentemente do composto. Na fase isolante há um acréscimo na dispersão de distâncias e  $\sigma^2$  se desvia da linha tracejada. O mais interessante dessa figura é que o valor de  $\sigma^2$  encontrado para o sistema isolante monoclinico (a temperatura ambiente)  $\text{YNiO}_3$  também fica acima do comportamento térmico indicado pela linha tracejada, estando junto com os valores encontrados na fase isolante do sistema ortorômbico  $\text{EuNiO}_3$ .

Essa seção mostra que nossos resultados de EXAFS na vizinhança do Ni para  $\text{YNiO}_3$  estão em acordo com a estrutura monoclinica encontrada para esse sistema a temperatura ambiente. Além disso, as comparações entre os resultados encontrados para  $\text{YNiO}_3$  com aqueles encontrados para os sistemas ortorômbicos  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  mostram uma grande similaridade na estrutura local do Ni entre esses dois grupos de sistemas.

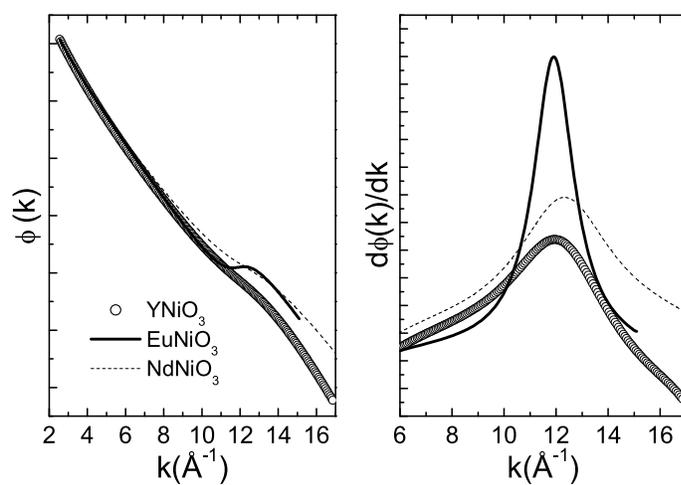


Figura 3.19: Função de fase extraída do primeiro pico da TF para as amostras  $\text{YNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  todas medidas a temperatura ambiente. À direita são mostradas as derivadas primeira de  $\phi(k)$ .

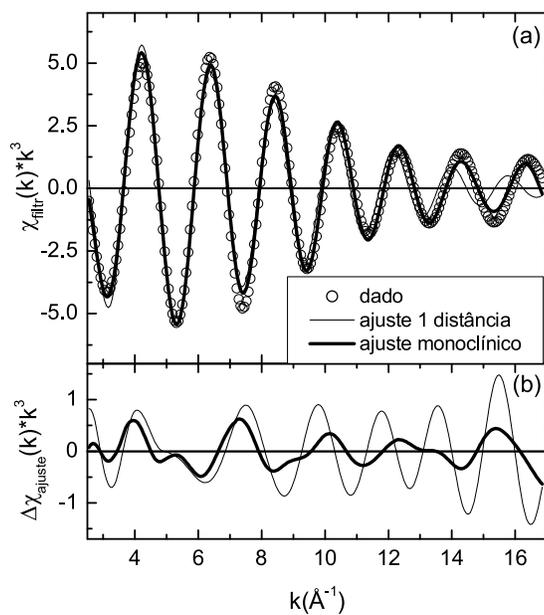


Figura 3.20: (a) Transformada inversa do primeiro pico da TF para a amostra  $\text{YNiO}_3$  (círculos vazios) comparada com dois ajustes diferentes. Ver texto para maiores detalhes. (b) diferença entre o dado experimental e os ajustes mostrados em (a).

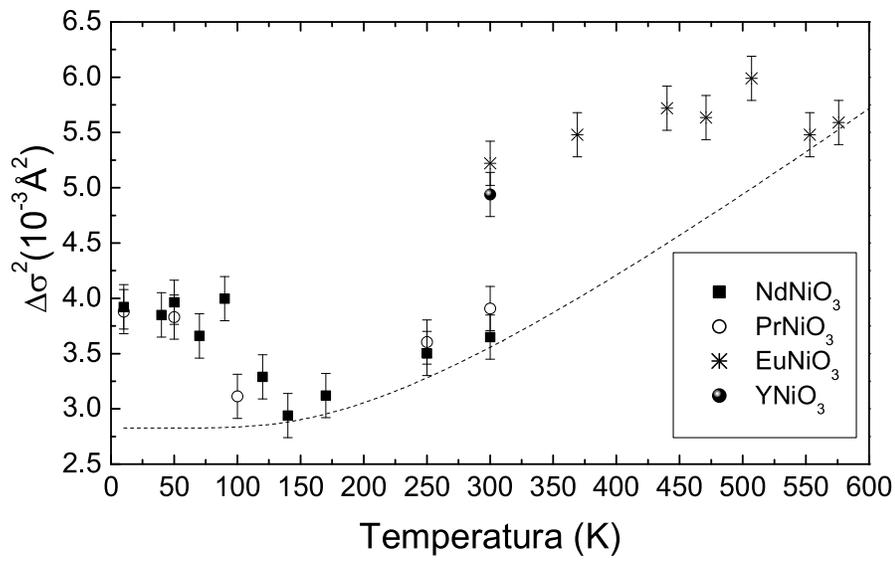


Figura 3.21: Fator de desordem versus a temperatura da medida para os sistemas YNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=582\text{K}$ ), EuNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=460\text{K}$ ), NdNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=200\text{K}$ ), PrNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=130\text{K}$ ).

### 3.2.1 Discussão

A estrutura local em torno dos átomos de Ni nos compostos  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$  e  $\text{YNiO}_3$  foi estudada através de medidas bastante acuradas de EXAFS. Nossos resultados mostram a coexistência de diferentes distâncias Ni-O em todas as temperaturas medidas para todas as amostras. A semelhança da estrutura local do Ni entre o sistema  $\text{YNiO}_3$  e os sistemas ortorrômbicos  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  nos leva a conclusão de que essas diferentes distâncias Ni-O estão associadas a dois sítios para o Ni, com diferentes distâncias interatômicas médias. No sítio de distância Ni-O mais longa, o elétron desemparelhado no orbital  $e_g$  é mais localizado, devido a um menor campo cristalino. Acreditamos, portanto, que a fase metálica consiste em uma matriz de forte hibridização com sítios de fraca hibridização (sítios de distância mais longa) como sugerido por Zhou [19]. Através da transição MI a mudança estrutural na vizinhança do Ni diz respeito ao aumento na proporção de um dos sítios Ni. O aumento no máximo da derivada da fase indica que o sítio de distância Ni-O mais longa é que aumenta em proporção na fase isolante. Ou seja o número dos sítios de fraca hibridização (distâncias mais longas) atinge uma concentração limite onde há uma percolação e a transição MI ocorre. Esse cenário percolativo é análogo ao que ocorre na transição MI de manganitas [43]. Como observado através das medidas do fator de desordem,  $\sigma^2$ , a transição metal-isolante brusca de primeira ordem na resistividade não é acompanhada pela transição estrutural, que aparenta ocorrer num intervalo de temperatura muito maior.

De nossos resultados podemos concluir que existe coexistência de duas fases eletrônicas, uma com sítios  $\text{NiO}_6$  de distâncias mais longas, onde os elétrons  $e_g$  possuem um caráter mais localizado. E uma outra metálica, fortemente hibridizada, onde os elétrons  $e_g$  têm caráter mais itinerante.



# Capítulo 4

## Estrutura Eletrônica em Sistemas $TRNiO_3$

### 4.1 XANES na borda $L_{III}$ do terra rara

Medidas de XANES na borda  $L_{III}$  do terra rara foram feitas na linha XAS para  $PrNiO_3$ ,  $NdNiO_3$  e  $EuNiO_3$ . As energias da borda  $L_{III}$  para Pr, Nd e Eu são, respectivamente, 5964eV, 6208eV e 6977eV. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de verificar se a valência do terra rara se desviava de seu valor formal 3+. A borda  $L_{III}$  do terra rara consiste em uma medida sensível de sua valência. Um exemplo são os sistemas onde o íon  $TR$  encontra-se com valência mista que mostram dois picos facilmente distinguíveis na região próxima à borda de absorção  $L_{III}$  [44, 45, 38].

A figura 4.1 mostra a medida de absorção e sua derivada primeira para  $PrNiO_3$  tomados a temperatura ambiente e a 10K. Essa figura mostra que a valência do terra rara não é afetada pela transição metal-isolante. Comparando as medidas da figura 4.1 com os dados da literatura [44] vemos que a forma do espectro e a posição da borda estão muito próximos a  $Pr_2O_3$ . Além disso, a estrutura de dois picos na borda  $L_{III}$  característica de sistemas de valência mista  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$  não é observada [44, 45].

A figura 4.2 mostra a medida de absorção e sua derivada primeira na borda  $L_{III}$  do Nd em  $NdNiO_3$  e  $Nd_2O_3$ . A amostra de  $NdNiO_3$  foi medida a temperatura ambiente e 10K. A amostra de  $Nd_2O_3$  foi medida para ser usada como padrão de  $Nd^{3+}$ . Comparando os espectros vemos que a posição da borda do Nd em  $NdNiO_3$  e  $Nd_2O_3$  são coincidentes, mostrando que a

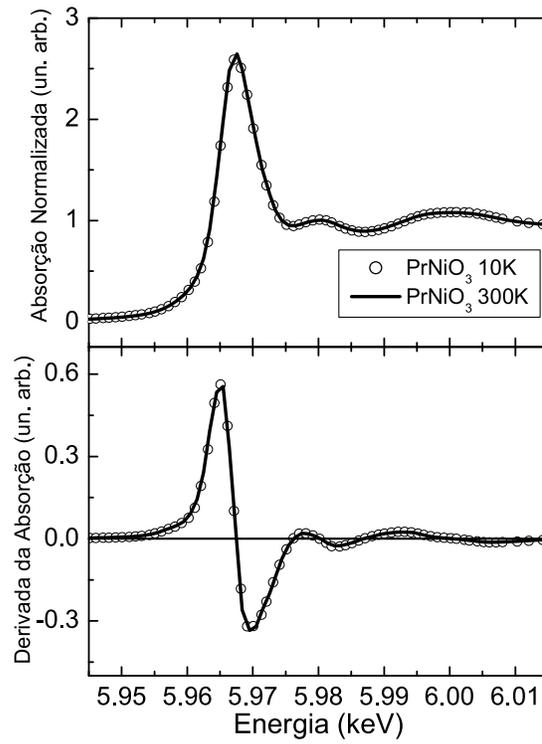


Figura 4.1: Medida de absorção na borda  $L_{III}$  do Pr em  $\text{PrNiO}_3$  a temperatura ambiente e 10K. A figura inferior mostra a derivada primeira da absorção.

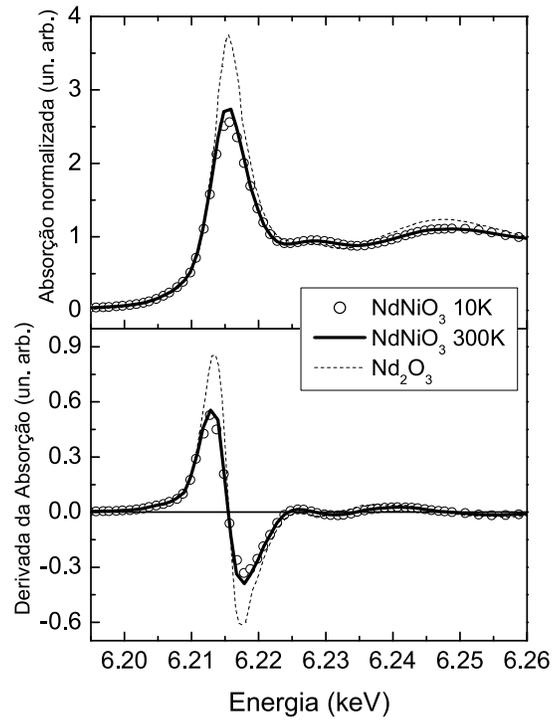


Figura 4.2: Medida de absorção na borda  $L_{III}$  do Nd em  $NdNiO_3$  a temperatura ambiente e 10K e em  $Nd_2O_3$  a temperatura ambiente. A figura inferior mostra a derivada primeira da absorção.

valência do Nd é 3+ em NdNiO<sub>3</sub>. Além disso, comparando as medidas a diferentes temperaturas para NdNiO<sub>3</sub> vemos que a valência do Nd permanece a mesma através da transição metal-isolante.

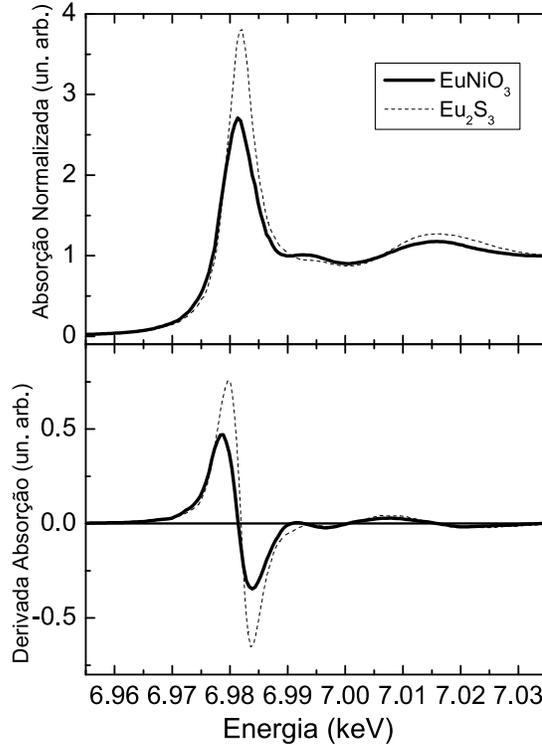


Figura 4.3: Medida de absorção na borda L<sub>III</sub> do Eu em EuNiO<sub>3</sub> e em Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a temperatura ambiente. A figura inferior mostra a derivada primeira da absorção.

A figura 4.3 mostra a medida de absorção na borda L<sub>III</sub> do Eu para EuNiO<sub>3</sub> e Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, este último usado como composto padrão de Eu<sup>3+</sup>. Comparando os dois espectros vemos um deslocamento de aproximadamente 1eV na borda de absorção entre os dois compostos. Esse deslocamento pode ser atribuído ao fato de estarmos comparando um sulfato com um óxido de európio. O mesmo tipo de deslocamento químico foi observado para compostos de Pr [38]. Deslocamentos devido a diferentes valências em terras raras

são superiores a 5eV. Assim, podemos concluir que para  $\text{EuNiO}_3$  a valência do Eu é a mesma que em  $\text{Eu}_2\text{S}_3$ , ou seja, 3+.

Concluindo, os resultados experimentais mostrados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 confirmam que para os três sistemas  $TR\text{NiO}_3$  medidos a valência do terra rara é 3+. Uma importante consequência desse resultado é que a valência formal do Ni em sistemas  $TR\text{NiO}_3$  é também 3+. Além disso, o fato da valência do terra rara não se alterar com a transição metal-isolante nos permite discutir as modificações observadas na borda L do Ni (como será apresentado na seção 4.3) levando em consideração apenas a transferência de carga entre as bandas 3d do Ni e 2p do O.

## 4.2 XANES na borda K do Ni

### 4.2.1 Resultados

Medidas de XANES na borda K do Ni (8333eV) foram realizadas em amostras de  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . As medidas foram feitas utilizando-se a linha XAS do LNLS. Durante as medidas de XANES um padrão de Ni metálico foi medido simultaneamente a amostra. Para isso a folha metálica é colocada entre as duas últimas câmaras de ionização, enquanto que a amostra fica entre a primeira e segunda câmaras, como mostrado na figura A.2. Dessa forma a calibração em energia é monitorada durante as medidas e um eventual deslocamento em energia proveniente do monocromador pode ser detectado e corrigido.

Em uma primeira etapa as medidas foram feitas utilizando-se o monocromador Si(111) que é o monocromador tradicionalmente utilizado nessa faixa de energia. Foram feitas medidas a várias temperaturas desde a ambiente até 8K para as amostras de  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  e somente a temperatura ambiente para a amostra de  $\text{EuNiO}_3$ . No entanto não foram encontradas modificações significativas.

Sabendo então que as modificações na borda K do Ni, se existentes, seriam muito sutis foram feitas novas medidas utilizando-se o monocromador Si(220). A resolução experimental com uma abertura vertical de 0,5mm é de 1,7eV com o monocromador de Si(111) e 0,8eV com o Si(220). Levando em conta a largura do nível 1s do Ni (1,44eV) a resolução total utilizando-se o monocromador de Si(220) é de 1,7eV. A figura 4.4 mostra espectros medidos a 10K e temperatura ambiente para a amostra de  $\text{PrNiO}_3$ . Dessa figura é possível ver a qualidade dos espectros medidos e da normalização feita em 8405 eV. Vemos também a grande semelhança entre os espectros medidos nas diferentes fases eletrônicas da amostra. O pico que aparece antes da borda de absorção (mostrado na figura 4.5) tem sua origem na transição quadrupolar  $1s \rightarrow 3d$ . Considerando que a banda 3d do Ni faz parte da banda de condução nesses sistemas, o principal objetivo dessas medidas foi a busca de modificações nesse pré-pico. No entanto, como visto na figura 4.5 não há modificação sensível do pré-pico com a transição eletrônica da amostra.

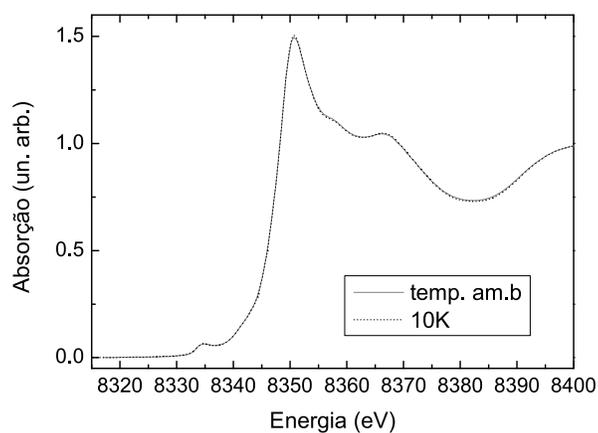


Figura 4.4: Medida de XANES na borda do Ni para a amostra de PrNiO<sub>3</sub> cuja transição metal-isolante ocorre em 130K.

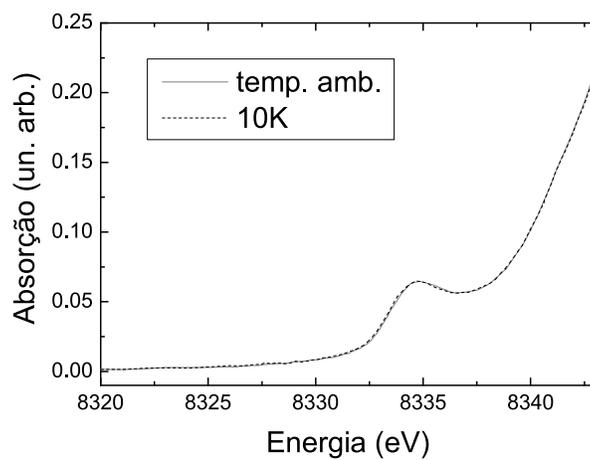


Figura 4.5: Ampliação da região do pré-pico para os mesmos espectros mostrados na figura 4.4.

### 4.2.2 Discussão

Nossos resultados mostram que não há modificações significativas no espectro de XANES na borda K do Ni com a transição metal-isolante, variando a temperatura. Esse resultado demonstra que não há modificações sensíveis na valência formal do Ni com a transição eletrônica. Não foi observado nenhuma modificação na região da pré-borda ( $\sim 8335\text{eV}$ ), que corresponde a uma transição do tipo quadrupolar  $1s \rightarrow 3d$ . Essa transição pode representar tanto uma transição quadrupolar direta, quanto uma transição dipolar  $1s \rightarrow 4p$ , onde os estados  $4p$  estão fortemente hibridizados com estados  $3d$  via  $O2p$ . Em ambos casos, se esperaria algum efeito nessa região caso houvessem modificações significativas nos estados  $3d$ . Porém, a interpretação desse pico pré-borda é bastante complexa, e o fato de não observarmos nenhum efeito, não significa que os mesmos não possam ser observados na transição direta  $2p \rightarrow 3d$ . Veremos isto na seção seguinte.

## 4.3 XANES bordas $L_{II}$ , $L_{III}$ Ni

### 4.3.1 Resultados Experimentais

As medidas apresentadas nessa seção foram feitas utilizando a linha SGM do LNLS com a grade de 1492 sulcos/mm, cuja resolução é dada por  $E/\Delta E=3000$ . Os detalhes dessa linha são apresentados no apêndice A, seção A.4.

Foram medidas amostras de  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$ . Todas as amostras foram medidas a temperatura ambiente. Os sistemas  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  também foram medidos a baixa temperatura ( $\sim 100\text{K}$ ). Para que fosse possível baixar a temperatura da amostra o porta-amostras foi montado junto a um dedo frio que pode ser preenchido por nitrogênio líquido.

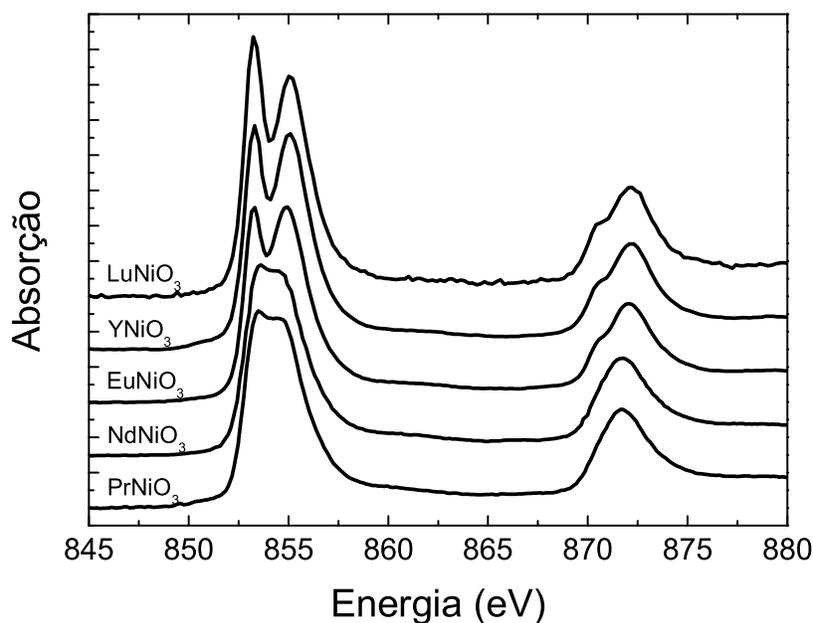


Figura 4.6: Medida a temperatura ambiente nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Ni. As temperaturas de transição metal-isolante para  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$  são: 130, 200, 460, 582 e 599K, respectivamente.

A figura 4.6 mostra as medidas a temperatura ambiente para amostras de  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$ . As temperaturas de transição desses sistemas são, respectivamente, dadas por: 130, 200, 460, 582 e 599K. Portanto, os sistemas  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  são metálicos a temperatura ambiente e os sistemas  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$  são isolantes. Da figura 4.6 vemos que comparando as medidas para os sistemas  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  com os demais a diferença na forma do espectro experimental é marcante. As duas estruturas que compõem a borda  $L_{III}$  apresentam-se mais estreitas nos sistemas isolantes e sua largura é tanto menor quanto mais alta é  $T_{MI}$ . Na borda  $L_{II}$  a diferença é mais sutil, mas ainda é clara. Os sistemas isolantes apresentam um ombro no lado de mais baixa energia da borda  $L_{II}$ , não observado para as amostras metálicas.

As diferenças observadas na figura 4.6 podem ser associadas as diferentes fases eletrônicas das amostras. Para confirmar essa hipótese, medimos também um mesmo sistema em suas duas fases eletrônicas. Pelo fato dos sistemas  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  apresentarem sua temperatura de transição abaixo da ambiente foi possível realizar medidas quando esses sistemas encontravam-se em sua fase isolante. As figuras 4.7 e 4.8 mostram os espectros obtidos. Como pode-se observar dessa figura, as medidas para as amostras de  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  abaixo da temperatura de transição mostram uma forma semelhante a das amostras  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$  a temperatura ambiente. Assim foi possível confirmar que a modificação observada nas figuras 4.7 e 4.8 com a temperatura e na figura 4.6 comparando-se diferentes sistemas está associada a transição metal-isolante.

Cabe uma observação quanto aos espectros mostrados nas figuras 4.6 e 4.7 para a amostra de  $\text{PrNiO}_3$  medida a temperatura ambiente. Esses dois espectros foram tomados em diferentes turnos de feixe, com diferentes montagens de amostras. Comparando os espectros das duas figuras é possível notar uma pequena diferença na intensidade relativa entre os dois picos que compõem a borda  $L_{III}$ . Como já notado anteriormente [12] o aumento relativo na intensidade da estrutura de mais baixa energia na borda  $L_{III}$  em relação a estrutura a mais alta energia se deve provavelmente a uma contaminação de NiO. Acreditamos que essa contaminação, em nosso caso, provém da superfície da amostra. No entanto, tal contaminação não impede de serem observados os efeitos no espectro com a transição metal-isolante.

Com as medidas de absorção nas bordas L estamos sondando a densidade de estados desocupados de simetria d e s. Na região de energia onde ocorrem as mudanças no espectro apenas estados de simetria d contribuem. A

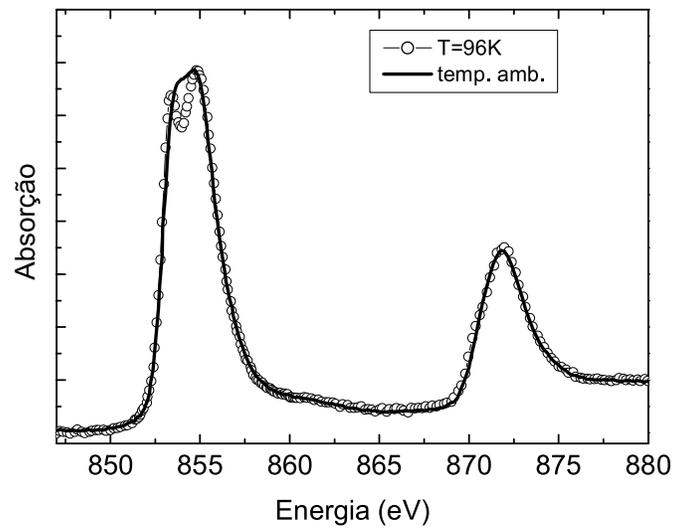


Figura 4.7: Medida a temperatura ambiente e a 96K para os sistemas PrNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=130K$ ).

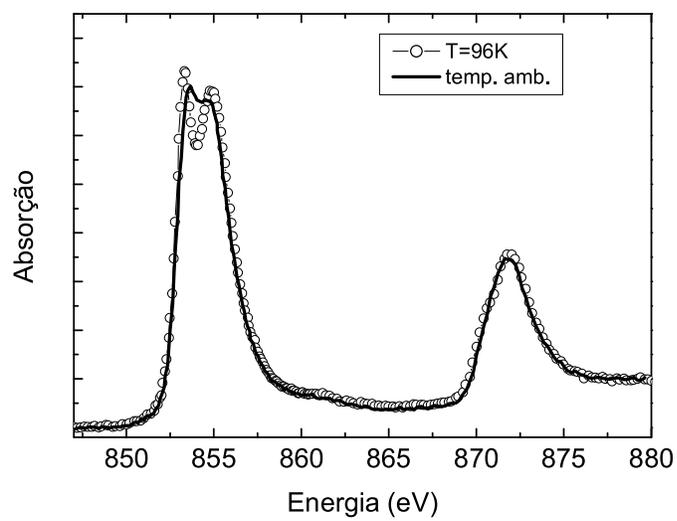


Figura 4.8: Medida a temperatura ambiente e a 96K para os sistemas NdNiO<sub>3</sub> ( $T_{MI}=200\text{K}$ ).

espectroscopia de absorção de raios-X é uma técnica de caráter local. Isto é, essa técnica sonda a densidade de estados local do átomo absorvedor, que pode ser visto como uma impureza no meio. Por esse motivo as modificações nos espectros experimentais observadas nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 devem necessariamente estar associadas a variações eletrônicas em torno do Ni, mais especificamente dentro do octaedro  $\text{NiO}_6$ .

Uma das conseqüências que já pode ser deduzida a partir desse resultado é que a teoria proposta inicialmente [2, 5] para explicar a transição metal-isolante que se baseia em modificações nos ângulos entre os octaedros  $\text{NiO}_6$  não explica nossos resultados. Com o intuito de aprofundar a compreensão sobre a estrutura eletrônica e os efeitos físicos que levam as modificações observadas nas bordas L do Ni com a transição metal-isolante, seja em função da temperatura, seja entre diferentes compostos, foram feitas simulações dos espectros experimentais utilizando a teoria de multipletos em campo ligante. Essas simulações são apresentadas na próxima seção.

### 4.3.2 Simulações com teoria de Multipletos em Campo Ligante

Para fazer as simulações aqui apresentadas contei com a colaboração dos pesquisadores Dra. Marie-Anne Arrio do Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie, Université Paris 6, Paris, França e do Dr. Frank de Groot, Department of Cathalysis, University of Utrecht, Utrecht, Holanda. A teoria de multipletos em campo ligante é apresentada na seção 2.7 dessa tese.

Nas primeiras simulações tentando reproduzir nossos dados experimentais partimos da teoria mais simples possível, considerando um sítio octaédrico para o Ni e sem incluir interação de configurações. Nessas condições, o único parâmetro de ajuste é o campo cristalino  $10D_q$ . Logo de início percebemos que seria impossível ajustar os dados sem inclusão de interação de configurações. Isso já era esperado devido a alta hibridização entre as bandas 3d do Ni e 2p do O prevista para esses sistemas [13, 12]. A posteriori também foi necessário reduzir a simetria para  $D_{4h}$ . Com isso, os parâmetros ajustáveis do sistema são os três parâmetros de campo cristalino em simetria  $D_{4h}$ :  $10D_q$ ,  $D_t$ ,  $D_s$  e a energia de transferência de carga  $\Delta$ , definida no programa como a diferença em energia entre a centróide dos multipletos que compõem a configuração  $3d^7$  e a centróide da configuração  $3d^8\mathbf{L}$ . Também é possível ajustar as quatro integrais de superposição na simetria  $D_{4h}$  (uma para cada um dos orbitais:  $B_1$ ,  $A_1$ ,  $B_2$  e  $E$ , veja figura 2.16). No entanto, esses parâmetros foram mantidos fixos em  $T(B_1)=T(A_1)=2T(B_2)=2T(E)=2eV$ , que se baseia no princípio empírico de que a superposição entre os orbitais que apontam na direção das ligações ( $B_1$  e  $A_1$ , que se originam do orbital  $e_g$  definido em simetria  $O_h$ ) é o dobro da superposição dos orbitais que apontam entre as ligações ( $B_2$  e  $E$  que se originam do orbital  $t_{2g}$ ). Além disso a energia de transferência de carga no estado final, isto é a diferença em energia entre as configurações  $2p^53d^8$  e  $2p^53d^9\mathbf{L}$ , foi mantida fixa em  $\Delta - 1$ . Ou seja, a diferença  $U_{dd}-U_{pd}$  foi fixada em  $-1eV$ .

Usando os quatro parâmetros de ajuste mencionados acima ( $10D_q$ ,  $D_t$ ,  $D_s$  e  $\Delta$ ) várias simulações foram feitas buscando-se os parâmetros que melhor descrevessem consistentemente o conjunto formado pelos espectros nas fases isolante e metálica. A figura 4.9 mostra uma série de simulações onde foi variado o parâmetro de campo cristalino  $10D_q$ . Os demais parâmetros utilizados foram otimizados e mantidos fixos em  $D_t=0,2eV$ ,  $D_s=0,1eV$  e  $\Delta=0,5eV$ . Vemos que quando diminuimos  $10D_q$  aparece o tipo de desdobramento na borda  $L_{III}$  visto em nossos espectros experimentais para as amostras que se encon-

tram na fase isolante. A diminuição desse parâmetro de campo cristalino está ligado a uma menor repulsão dos vizinhos O, e se deve a um aumento médio nas distâncias de ligação. Esse resultado está em acordo com nossos resultados de EXAFS, já que o método da derivada da fase sugere que a proporção da distância Ni-O mais longa aumenta na fase isolante.

A figura 4.10 mostra a comparação dos espectros experimentais obtidos para  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  medidos a temperatura ambiente com duas das simulações da figura 4.9, usando  $10D_q=2,6$  e  $2,3\text{eV}$ . Com um decréscimo do parâmetro  $10D_q$  é possível descrever satisfatoriamente a evolução da forma dos espectros experimentais com a transição metal-isolante. Com a variação de outros parâmetros, o acordo entre simulação e dado experimental poderia ser melhorado. Isso não foi feito para manter a simplicidade da simulação pois não seria acrescentado nada à descrição física do problema. Com os parâmetros dados acima obtemos um estado fundamental composto por  $68\%3d^7+32\%3d^8\mathbf{L}$  na fase isolante e  $60\%3d^7+40\%3d^8\mathbf{L}$  na fase metálica. Portanto, o grau de hibridização entre as bandas 3d do Ni e 2p do O é um pouco menor na fase isolante. No programa utilizado para esses cálculos o elétron extra na banda d do metal proveniente da banda 2p do ligante (configuração  $3d^8\mathbf{L}$ ) é considerado como tendo simetria d, quando o correto seria considerá-lo com simetria p. No programa de interação de configurações utilizado para simular espectros de fotoemissão por Mizokawa et al. [13] essa aproximação não é feita, isto é, a simetria do elétron ligante é considerado como sendo p. Essa aproximação feita no programa utilizado nessa tese explica a grande diferença encontrada nas proporções entre as configurações  $3d^7$  e  $3d^8\mathbf{L}$  em comparação com outros cálculos [13, 15]. Além disso a medida de fotoemissão é mais sensível a presença de diferentes configurações do que absorção e os cálculos baseados nessa técnica [13, 15] consideram três configurações enquanto que consideramos apenas duas.

### Estado Fundamental

Para compreender melhor o significado das simulações da figura 4.10 fomos em busca de qual seria o estado fundamental do Ni nessas simulações. Existem quatro possibilidades para o estado fundamental da configuração  $d^7$  ( $\text{Ni}^{3+}$ ) em simetria tetragonal, os estados de spin alto (hs):  $^4A_2$  e  $^4E$  e os estados de spin baixo (ls):  $^2A_1$  e  $^2B_1$ . Esses estados têm degenerescência 4, 8, 2 e 2 respectivamente. Essa notação é usada sem considerar o acoplamento spin-órbita (s.o.) dos elétrons 3d. Uma maneira de encontrar o estado funda-

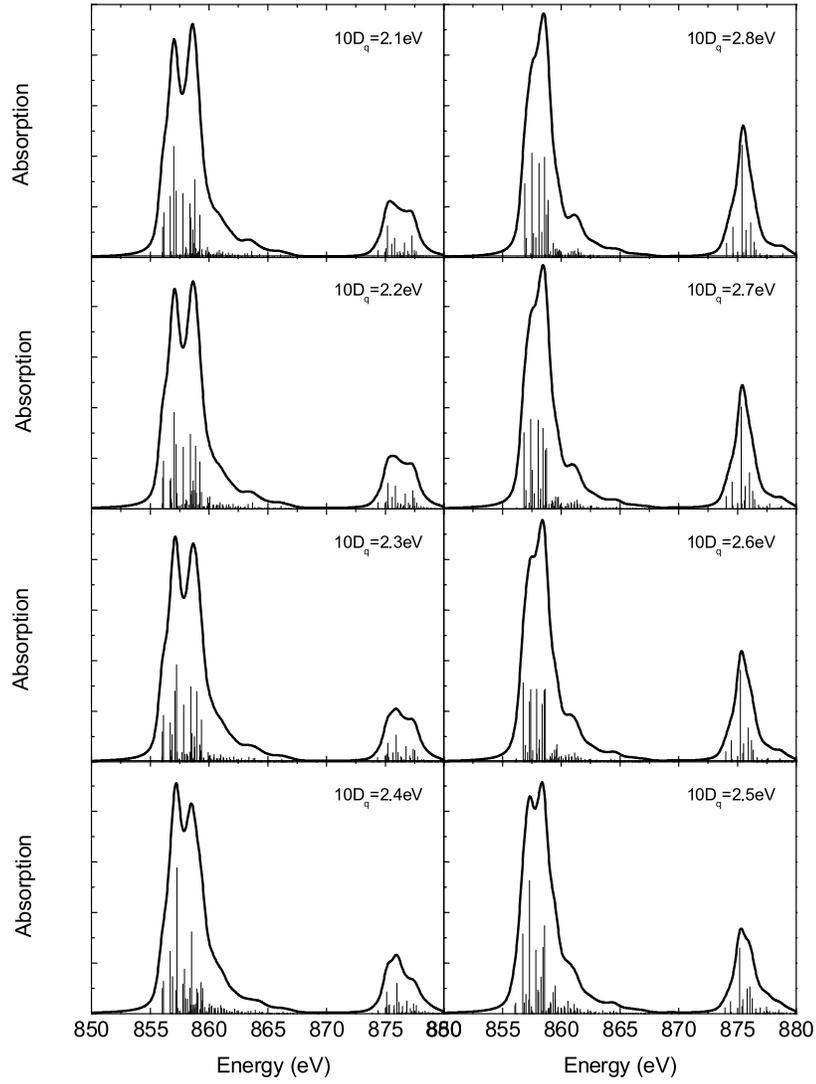


Figura 4.9: Simulações feitas variando-se o campo cristalino  $10D_q$ . Os demais parâmetros utilizados foram:  $D_t=0,2\text{eV}$ ,  $D_s=0,1\text{eV}$  e  $\Delta=0,5\text{eV}$ .

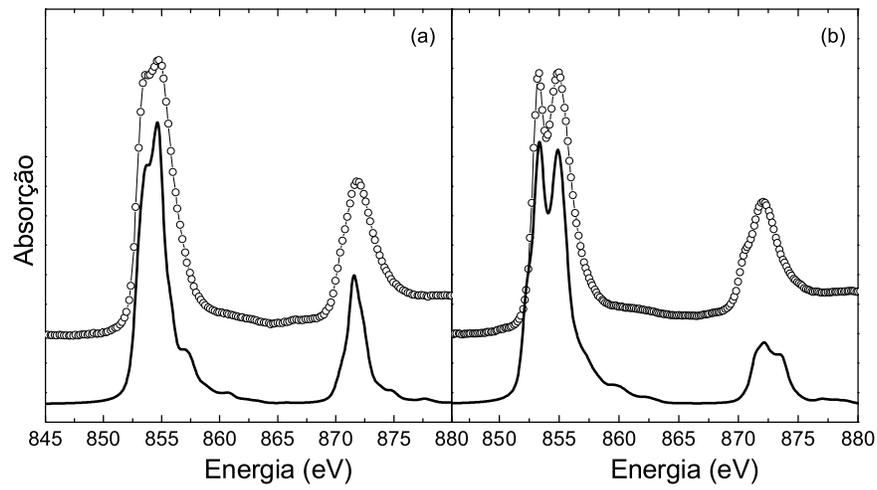


Figura 4.10: Comparação entre as simulações (linha contínua) e os dados experimentais (círculos vazios). (a) Medida da amostra de PrNiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente comparada com a simulação usando  $10D_q=2,6\text{eV}$ . (b) Medida da amostra de EuNiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente comparada com a simulação usando  $10D_q=2,3\text{eV}$ . Para ambas simulações os demais parâmetros utilizados foram:  $D_t=0,2\text{eV}$ ,  $D_s=0,1\text{eV}$  e  $\Delta=0,5\text{eV}$ .

mental usando as simulações é através da degenerescência deste quando o s.o. é nulo. Para  $10D_q=2,3\text{eV}$  encontramos que o estado fundamental (sem s.o.) tem degenerescência 8, portanto é o estado  $h_s^4E$ . Para  $10D_q=2,6\text{eV}$  o estado fundamental tem degenerescência 2, portanto trata-se de um estado de spin baixo, mas sua simetria ainda é indeterminada. Essa é uma maneira não rigorosa de se obter o estado fundamental pois é necessário fazer o acoplamento spin-órbita nulo, enquanto que para as simulações dos dados experimentais mostradas na figura 4.10 o s.o. é considerado.

A figura 4.11 demonstra o efeito do acoplamento spin-órbita na composição do estado fundamental. Nessa figura são mostradas três simulações usando  $10D_q=2,3\text{eV}$ . Na figura 4.11a a simulação foi feita com s.o., também mostrada na figura 4.10b. A figura 4.11b mostra a mesma simulação mas sem s.o.. Podemos ver que o acoplamento spin-órbita modifica significativamente a forma do espectro. Como dito acima o estado fundamental sem s.o. é um estado spin alto  $^4E$ . Por fim, a simulação 4.11c também é feita sem s.o., mas ao invés de considerarmos a absorção a partir do estado fundamental é considerada a absorção a partir do primeiro estado excitado. A partir da degenerescência desse estado pudemos identificá-lo como sendo um estado spin baixo. Comparando a simulação da figura 4.11a com as simulações das figuras 4.11b e c, vemos que o espectro da figura a se parece com uma mistura do espectros das figuras b e c. De fato, a diferença em energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, sem s.o., é de  $0,076\text{eV}$ , enquanto que o acoplamento spin-órbita entre elétrons 3d é da ordem de  $0,1\text{eV}$ . Portanto, o acoplamento spin-órbita mistura os estados mostrados pelas figuras 4.11b e c para formar o espectro da figura 4.11a.

A análise acima indica que o estado fundamental do íon  $\text{Ni}^{3+}$  na fase isolante é um estado de spin misto, isto é, com componentes  $h_s$  e  $l_s$ . A figura 4.12 mostra a componente z dos momentos angulares orbital e de spin calculados em função de  $10D_q$ . Vemos dessa figura que para o intervalo de campo cristalino usado nas simulações da figura 4.9,  $S_z$  passa de  $\sim -1,25$ , próximo ao valor  $h_s$  de  $-1,5$ , para  $-0,5$ , um estado totalmente  $l_s$ . Para os valores de campo cristalino usados nas simulações da figura 4.10 temos: para  $10D_q=2,3\text{eV}$   $S_z$  vale  $-1,1$  e para  $10D_q=2,6\text{eV}$   $S_z$  vale  $-0,5$ .

Até o momento pudemos ter uma idéia qualitativa de como se compõe e evolui o estado fundamental do  $\text{Ni}^{3+}$  em função do parâmetro  $10D_q$ . Tudo indica que o estado fundamental na fase isolante é um estado de spin misto enquanto que na fase metálica é totalmente spin baixo. O estado fundamental do  $\text{Ni}^{3+}$  com duas configurações ( $3d^7+3d^8\mathbf{L}$ ) pode ser descrito como uma

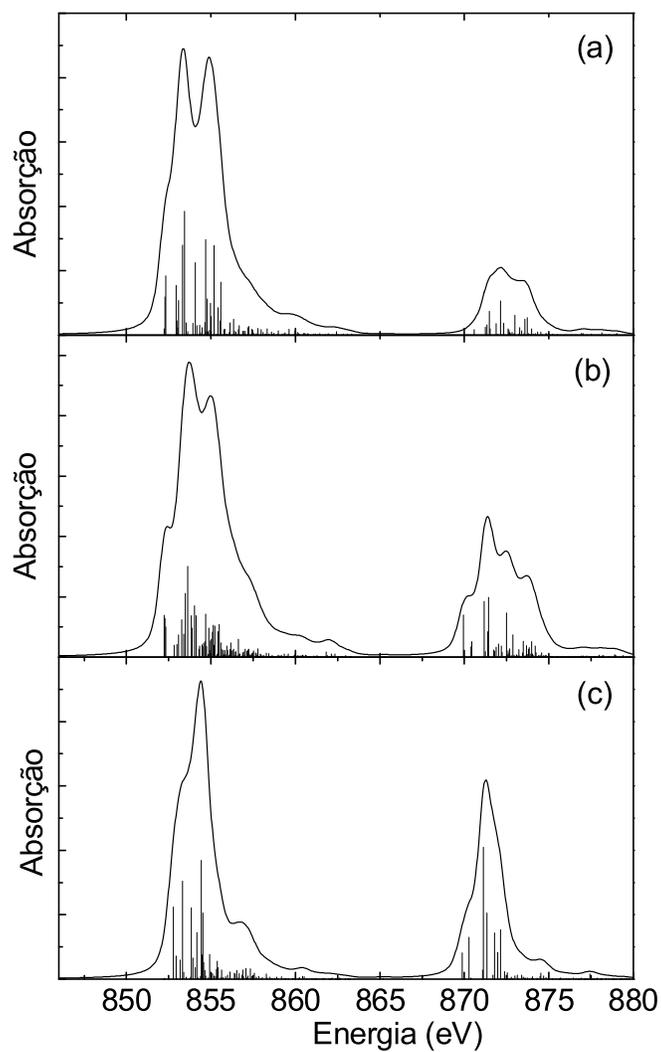


Figura 4.11: (a) Simulação mostrada na figura 4.10 com  $10D_q=2.3\text{eV}$ . Nessa simulação foi considerado o acoplamento spin-órbita entre elétrons 3d. (b) Espectro de absorção a partir do estado fundamental do sistema sem acoplamento spin-órbita. (c) Espectro de absorção a partir do primeiro estado excitado do sistema sem acoplamento spin-órbita.

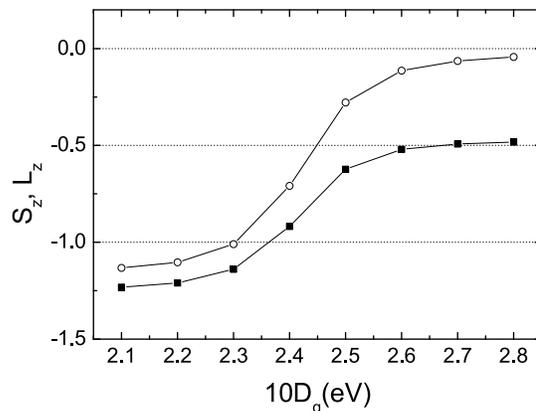


Figura 4.12: Componentes z dos momentos angulares orbital e de spin calculadas em função de  $10D_q$ .  $S_z$  é dado pelos quadrados cheios e  $L_z$  pelos círculos vazios.

soma de componentes do tipo (em simetria  $O_h$ ):

$$\begin{aligned} \Psi_{EF} = & \alpha_1 t_{2g}^3 e_g^0 + \alpha_2 t_{2g}^2 e_g^1 + \alpha_3 t_{2g}^1 e_g^2 + \alpha_4 t_{2g}^0 e_g^3 \\ & + \alpha_5 t_{2g}^2 e_g^0 \underline{\mathbf{L}} + \alpha_6 t_{2g}^1 e_g^1 \underline{\mathbf{L}} + \alpha_7 t_{2g}^0 e_g^2 \underline{\mathbf{L}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Cada componente da soma acima indica uma das possíveis distribuições dos três buracos d da configuração  $3d^7$  ou dos dois buracos da configuração  $3d^8 \underline{\mathbf{L}}$  pelos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ , definidos em simetria  $O_h$ . Essas diferentes componentes têm simetrias distintas em notação LS, isto é, quando o s.o. pode ser desprezado e L, S são bons números quânticos. Como nesses cálculos o acoplamento spin-órbita é considerado essas diferentes simetrias se misturam, já que L e S deixam de ser bons números quânticos. Nossas simulações foram feitas em simetria  $D_{4h}$ , portanto os estados d se dividem em quatro diferentes orbitais:  $B_1$ ,  $A_1$ ,  $B_2$  e E. Conseqüentemente, o número de estados de simetrias diferentes é maior do que o esquematizado em 4.1, mas a sistemática para encontrar todos os possíveis estados é a mesma.

Não é possível encontrar a composição do estado fundamental, isto é, os valores de  $\alpha_i$  em 4.1, diretamente das simulações. Para isso é feito um cálculo modificado utilizando os parâmetros já encontrados que otimizam

as simulações. Como subterfúgio para que os multipletos  $3d^7+3d^8\mathbf{L}$  sejam os mesmos nos estados inicial e final, estes são projetados em suas diferentes componentes dadas pela equação 4.1 através de uma transição artificial  $4s\rightarrow 4p$ . Para maiores detalhes sobre esse cálculo modificado ver referência [46]. A figura 4.13 mostra as componentes de maior contribuição para o estado fundamental em função do campo cristalino  $10D_q$ . A legenda indica quais orbitais estão ocupados por um buraco. As componentes representadas pelos símbolos cheios pertencem à configuração  $3d^7$  e aquelas representadas pelos símbolos vazios pertencem à configuração  $3d^8\mathbf{L}$ . O estado  $B_1B_1A_1$  significa que temos dois buracos no orbital  $B_1$  (isto é, está totalmente desocupado) e um buraco no orbital  $A_1$ . Os demais orbitais estão totalmente ocupados. Esse estado é exemplificado na figura 4.14, donde vemos que esse é um estado de spin baixo. Sabendo agora como estão ocupados os orbitais podemos dizer que esse estado tem simetria  ${}^2A_1$ . Da mesma maneira, podemos ver que o estado simbolizado por  $A_1B_1E$  (também mostrado na figura 4.14) corresponde a um estado de spin alto, mais especificamente o estado  ${}^4E$ .

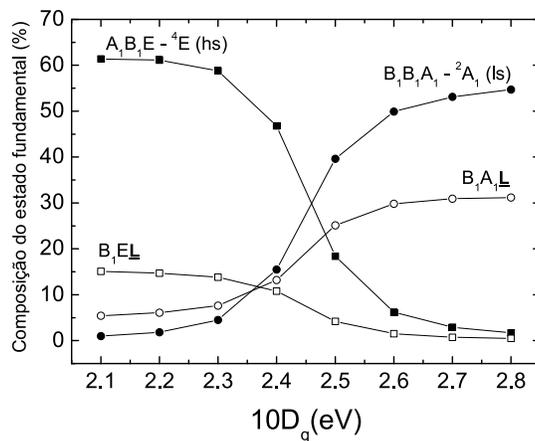


Figura 4.13: Composição do estado fundamental em função de  $10D_q$ . As legendas indicam a distribuição dos buracos. Símbolos preenchidos são para a configuração  $3d^7$  e símbolos vazios são para a configuração  $3d^8\mathbf{L}$ .

Da figura 4.13 fica clara a transição de um estado majoritariamente hs

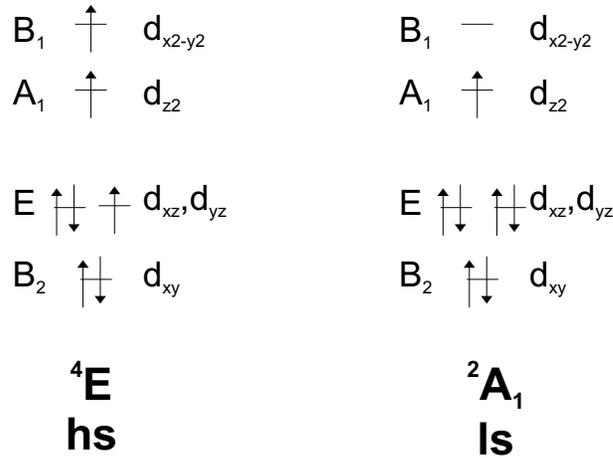


Figura 4.14: Componente majoritária no estado fundamental da simulação isolante, com  $10D_q=2,3\text{eV}$  (esquerda) e da simulação metálica  $10D_q=2,6\text{eV}$  (direita).

para um estado majoritariamente ls com o aumento de  $10D_q$ . É interessante que em nenhum dos dois casos o estado fundamental é puramente hs ou ls devido a importante contribuição dos estados de transferência de carga. Além disso, a contribuição da configuração com transferência de carga é maior na fase metálica, onde o estado é majoritariamente ls. Para o estado ls o elétron proveniente da banda do ligante pode ocupar tanto os buracos do orbital  $B_1$  quanto o buraco do orbital  $A_1$ . Da figura 4.13 vemos que a configuração de maior contribuição com transferência de carga é  $B_1A_1$ , ou seja, um dos buracos do orbital  $B_1$  foi preenchido por um elétron ligante. A razão para o buraco do orbital  $B_1$  ser preenchido em vez do orbital  $A_1$  é que nesse último haveria um custo em energia adicional (energia de troca) devido ao fato desse orbital já estar ocupado por um elétron. Para o estado hs, o elétron proveniente da banda do ligante terá que ocupar um orbital já ocupado por um elétron. Por isso o custo em energia para essa transferência é maior do que no caso do estado ls. Isso explica a maior contribuição da configuração com transferência de carga no estado ls (metálico).

Os valores absolutos das diferentes componentes mostrados nas figuras 4.13 podem não ser precisos devido à aproximação feita nos cálculos de que o elétron extra proveniente da banda do ligante tem simetria d e não p, como

já citado acima. Ainda assim, as conclusões gerais das simulações, como a mudança da composição do estado fundamental, levando a uma mudança de spin e explicando o caráter menos covalente do estado fundamental na fase isolante, continuam sendo válidas.

### 4.3.3 Discussão

As simulações utilizando TMCL mostram antes de tudo que existe uma distorção no sítio do íon  $\text{Ni}^{3+}$  representada pela simetria  $D_{4h}$ , em ambas fases eletrônicas.

A passagem da fase metálica para a fase isolante pode ser reproduzida através simulação do espectro por um decréscimo em  $10D_q$ , com os valores apropriados de  $D_s$ ,  $D_t$  e  $\Delta$ . A diminuição do valor de campo cristalino está em acordo com os resultados de EXAFS que indicam um aumento na proporção de sítios com distância Ni-O mais longa na transição metal-isolante. Com o decréscimo em  $10D_q$  o estado fundamental passa de um estado de spin baixo para um estado majoritariamente de spin alto na fase isolante. A transição da configuração  $\text{Ni}^{3+}$  de spin baixo para spin alto é caracterizada pela passagem de um buraco do orbital  $e_g$  para o orbital  $t_{2g}$  que é mais localizado. Por esse motivo, o estado de menor campo cristalino consiste em um estado de caráter mais isolante.



# Capítulo 5

## Sistemas $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$

Uma maneira de ajustar  $T_{MI}$  é através de uma substituição gradual do  $TR$ . Um estudo complementar foi realizado no sistema  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$  onde é possível, mudando-se a concentração  $x$ , variar  $T_{MI}$  através da temperatura ambiente. Como a amostra de  $\text{NdNiO}_3$  apresenta sua transição metal-isolante a 200K enquanto que para  $\text{EuNiO}_3$   $T_{MI}=460\text{K}$ , os sistemas  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$  têm suas temperaturas de transição metal-isolante variando entre esses dois extremos de acordo com a concentração  $x$ . Para  $x=0,35$ , a transição ocorre próxima a temperatura ambiente (306K) [28]. Medidas de EXAFS na borda K do Ni e XANES nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Ni foram feitas em amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$  com  $x$  variando de 0,15 a 0,50. Esses sistemas foram medidos apenas a temperatura ambiente e foi feita a comparação entre as amostras em diferentes fases eletrônicas. As temperaturas de transição para cada uma das amostras medidas estão na tabela 1.3, página 20.

### 5.1 EXAFS na borda K do Ni

O sinal EXAFS pesado em  $k^3$  medido para todas as amostras é mostrado na figura 5.1. As medidas foram feitas até  $k=17\text{\AA}^{-1}$ . Nenhuma modificação importante é observada no sinal EXAFS entre as diferentes amostras medidas. A transformada de Fourier correspondente é mostrada na figura 5.2. De maneira similar ao sistema  $\text{PrNiO}_3$ , um pequeno ombro é visto no pico de primeiro vizinho para todas as temperaturas.

A figura 5.3 mostra uma ampliação da amplitude e parte imaginária do primeiro pico da TF. Nessa figura as curvas em tons de vermelho são para as

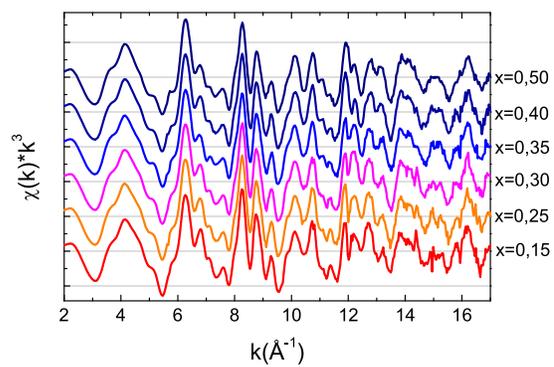


Figura 5.1: Sinal EXAFS pesado em  $k^3$ . Medidas realizadas a temperatura ambiente.

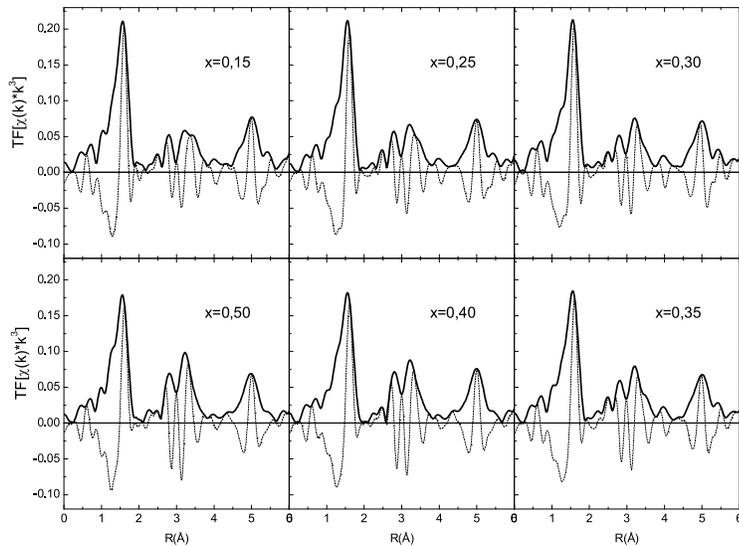


Figura 5.2: Transformada de Fourier de  $\chi(k) \cdot k^3$  para amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ .

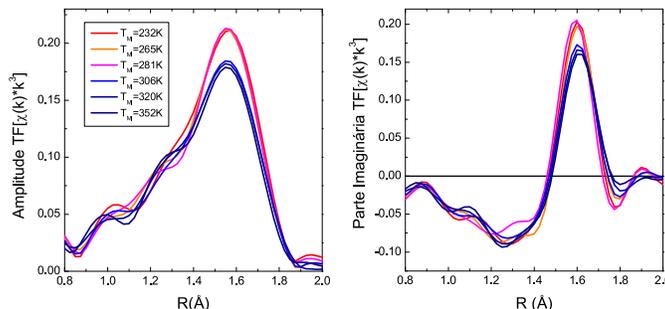


Figura 5.3: Ampliação do pico correspondente ao vizinho Ni-O da amplitude (esquerda) e parte imaginária (direita) da transformada de Fourier.

amostras metálicas a temperatura ambiente e as curvas em tons de azul são para aquelas amostras que se encontram na fase isolante. As diferenças entre os espectros das amostras em diferentes fases eletrônicas é clara. Analogamente ao que acontece com os sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$  em função da temperatura, a fase isolante é caracterizada por uma amplitude menor do pico Ni-O da TF. Da figura 5.2 podemos ver que essas modificações se restringem ao primeiro pico da TF.

Novamente, a maneira que usamos para quantificar esse comportamento da amplitude da TF foi através do ajuste do sinal proveniente da transformada de Fourier inversa do primeiro pico utilizando apenas uma distância média Ni-O. Nesse ajuste, foi utilizado o sinal EXAFS até  $k=12\text{\AA}^{-1}$  como feito anteriormente para os sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . O comportamento do fator de desordem em função de  $T-T_{MI}$  é mostrado na figura 5.4. Como já previsto da figura 5.3, a figura 5.4 mostra um  $\sigma^2$  maior para os sistemas na fase isolante ( $T-T_{MI}<0$ ). Considerando que as medidas foram feitas todas a mesma temperatura, a contribuição térmica ao fator de desordem é a mesma para todos os sistemas. Portanto, podemos associar o aumento no fator de desordem para os sistemas isolantes a um aumento na desordem estrutural estática. Essa desordem nada mais é do que o surgimento de sítios com distâncias maiores e mais distorcidos.

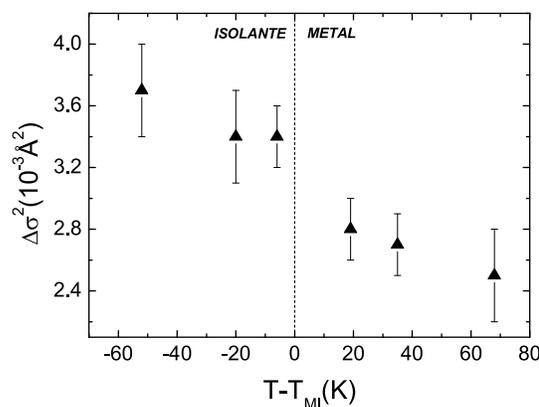


Figura 5.4: Fator de desordem obtido do ajuste com uma distância Ni-O dos espectros medidos para os sistemas  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ .

## 5.2 XANES nas bordas $L_{II}, L_{III}$ do Ni

A figura 5.5 mostra medidas a temperatura ambiente para sistemas  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$  nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Ni. As amostras estão identificadas na figura por sua temperatura de transição metal-isolante. Todos os espectros foram medidos a temperatura ambiente. O mesmo tipo de modificação na forma dos espectros com a transição metal-isolante visto na seção 4.3, é também observada na figura 5.5. Ou seja, os sistemas com  $T_{MI}$  acima da temperatura ambiente e que portanto estão na fase isolante, apresentam as duas estruturas que compõem a borda  $L_{III}$  mais resolvidas. Além disso a largura dessas estruturas parece ser tanto menor quanto maior é  $T_{MI}$ , como também foi observado na figura 4.6, comparando os sistemas  $\text{EuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$  medidos a temperatura ambiente.

## 5.3 Discussão

Os resultados dessa seção mostram que o valor de  $\sigma^2$  encontrado por EXAFS é maior para os sistemas na fase isolante em comparação com os sistemas metálicos quando variamos o íon  $TR$ . Ou seja, o mesmo tipo de comportamento para  $\sigma^2$  observado para os sistemas  $TR\text{NiO}_3$  em função da temperatura

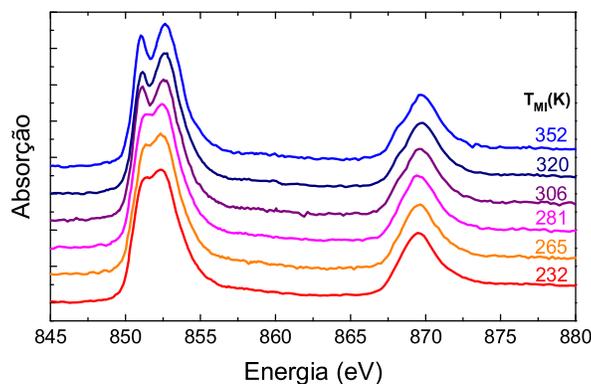


Figura 5.5: Medidas a temperatura ambiente nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  do Ni para sistemas  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ .

(ver seção 3.1) é observado também em função da substituição do íon  $TR$ .

Como visto no capítulo 1, nos sistemas  $TR\text{NiO}_3$  a principal modificação estrutural causada pela substituição do íon  $TR$  por outro de diferente raio iônico está na variação dos ângulos Ni-O-Ni. As distâncias médias Ni-O praticamente não são modificadas. Nossos resultados vão no mesmo sentido sugerindo que o fator de desordem entre sistemas com diferentes  $TR$  são comparáveis sendo que as diferenças vêm do fato do sistema estar na fase isolante ou metálica. Portanto, o aumento em  $\sigma^2$  na fase isolante é um resultado geral que se aplica tanto com a variação de temperatura quanto com a substituição de  $TR$ .

Os espectros experimentais medidos nas bordas L do Ni mostram as mesmas modificações observadas para os sistemas estudados na seção 4.3 com a transição metal-isolante. Portanto, o mesmo tipo de análise feita através dos cálculos de multipletos da seção 4.3.2 se aplicam aos espectros mostrados na figura 5.5.



# Capítulo 6

## Conclusões Gerais

Nesta tese aplicamos a espectroscopia de absorção de níveis profundos para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . Esses sistemas apresentam transição metal-isolante com o decréscimo da temperatura e têm a peculiaridade de possuírem um estado de valência único tanto para o íon de metal de transição ( $\text{Ni}^{3+}$ ) quanto para o íon  $TR$  ( $TR^{3+}$ ). Medidas de difração nesses sistemas mostraram uma estrutura ortorrômbica ( $Pbnm$ ) onde o Ni ocupa um único sítio quase perfeitamente simétrico, a diferença entre as diferentes distâncias Ni-O sendo de, no máximo,  $0,012\text{\AA}$ . Através da transição metal-isolante há uma expansão do volume da célula unitária da ordem de  $0,2\%$ . Essa expansão é originada de um aumento de  $0,004\text{\AA}$  na distância Ni-O média e uma diminuição de  $0,5^\circ$  no ângulo Ni-O-Ni. Como essas foram as únicas modificações estruturais com a transição eletrônica observadas por difração nesses sistemas, a transição metal-isolante foi inicialmente explicada como sendo devido a um estreitamento na largura de banda decorrente das mudanças nos ângulos Ni-O-Ni. Esses materiais são isolantes de baixo valor de  $\Delta$  para os quais existe uma forte hibridização O2p-Ni3d, sendo chamados de isolantes de Mott autodopados [47]. A mudança no ângulo Ni-O-Ni modifica a superposição entre as nuvens eletrônicas dos átomos de O e Ni, modificando a largura de banda dada por  $W=W_0\cos(\phi)$ , sendo que  $\phi$  é definido como  $(180^\circ-\theta)/2$ , onde  $\theta$  é o ângulo Ni-O-Ni e vale  $180^\circ$  para a estrutura cúbica perfeita. Porém, esse modelo para  $W$  não explica um aumento em  $T_{MI}$  de até 10K pela substituição isotópica de O. A partir desse resultado foi proposto um modelo polarônico para a largura de banda. Posteriormente, foi encontrada uma distorção monoclinica na fase isolante de sistemas  $TR\text{NiO}_3$ , com  $R$  variando de Ho a Lu,

incluindo-se também o Y. Nesta estrutura, o Ni ocupa dois sítios distintos com distâncias Ni-O médias distantes de 0,1Å. A essas diferentes distâncias Ni-O foi associada uma desproporção de carga, com uma alternância entre sítios Ni maiores e menores. Esse ordenamento de carga não foi observado na fase metálica desses sistemas. Medidas de susceptibilidade magnética em sistemas para os quais  $T_N < T_{MI}$  mostraram não haver nenhuma descontinuidade na medida de susceptibilidade com a passagem da transição *MI*. Esse resultado é coerente com uma transição do tipo ordem-desordem em um sistema com fortes flutuações de correlações de regiões de fraca hibridização em uma matriz de forte hibridização.

Dentro desse cenário controverso do ponto de vista das propriedades estruturais desses sistemas iniciamos nosso trabalho com medidas de EXAFS na borda K do Ni nos sistemas PrNiO<sub>3</sub>, NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>. Usando o fato de EXAFS ser uma técnica estrutural de caráter local e seletiva, buscávamos modificações estruturais na vizinhança do Ni, isto é, dentro do octaedro NiO<sub>6</sub>, através da transição metal-isolante. Medidas nas bordas *L<sub>II</sub>*, *L<sub>III</sub>* do Ni também foram feitas com o intuito de obter informações sobre a estrutura eletrônica desses sistemas através da transição metal-isolante. Além dos sistemas propostos inicialmente também foram estudados sistemas com distorção monoclinica (YNiO<sub>3</sub> e LuNiO<sub>3</sub>) e sistemas com substituição dos terras raras (Nd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>) para os quais  $T_{MI}$  é variado em função de *x* através da temperatura ambiente.

Nossos resultados de EXAFS mostram a coexistência de diferentes distâncias Ni-O (separadas entre si de ~0,13Å) nas duas fases eletrônicas dos sistemas NdNiO<sub>3</sub>, PrNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>. Considerando o fato de nunca ter sido observado uma distorção Jahn-Teller nesses sistemas devido ao alto grau de covalência do estado fundamental do Ni<sup>3+</sup> e fazendo uma analogia aos resultados encontrados para sistemas com íons *TR* menores [7, 8], interpretamos essas diferentes distâncias interatômicas como sendo devido a dois sítios diferentes para o Ni com diferentes distâncias Ni-O médias. A esses dois sítios associamos diferentes graus de hibridização, sendo que o sítio de distância Ni-O mais longa que localiza a carga. Portanto, os dois estados eletrônicos desses sistemas são compostos pela coexistência de duas fases com diferentes graus de hibridização, como sugerido por Zhou e colaboradores [19, 48, 49]. Tanto os resultados de EXAFS como as simulações dos espectros experimentais obtidos na borda L do Ni concordam com um aumento na proporção do sítio de distância Ni-O mais longa na fase isolante. Com o decréscimo da temperatura o número de sítios de fraca hibridização aumenta e, ao pas-

sar de uma concentração limite, leva a percolação da fase isolante. Dentro deste contexto, onde a hibridização dos estados 3d com os estados O2p é o parâmetro fundamental para a condução, efeitos polarônicos, com forte acoplamento dos elétrons de condução com a rede, são esperados

Os resultados de EXAFS também mostram que o aumento na dispersão de distâncias na fase isolante é comparável entre sistemas com diferentes íons  $TR$ , até mesmo entre sistemas ortorrômbicos e monoclinicos. Reunindo todos os resultados experimentais da dispersão de distâncias  $\sigma^2$ , após a subtração da contribuição térmica, podemos observar o seu caráter universal na passagem da fase metálica para a isolante (figura 6.1). Isto significa que localmente em torno dos átomos de Ni, o mesmo tipo de mudanças estruturais e eletrônicas estão ocorrendo, independentemente da estrutura cristalográfica de longo alcance.

Nossos resultados na borda L do Ni trazem informação sobre o estado fundamental do íon  $Ni^{3+}$  nas duas fases eletrônicas. O aumento na concentração de sítios de distância mais longa se traduz em uma diminuição do campo cristalino. Com esse decréscimo o estado fundamental do  $Ni^{3+}$  passa de spin baixo para majoritariamente spin alto. Nesse caso, os estados disponíveis para condução eletrônica são mais localizados e o sistema se torna isolante.

Concluimos, assim, que o elemento  $TR$  tem a sua importância para que a distorção ocorra e induza mudanças nos ângulos Ni-O-Ni, fazendo por sua vez que haja um estreitamento na largura de banda. Porém, a existência de dois sítios Ni, um de fraca hibridização e outro de forte hibridização, e a modificação entre as proporções desses sítios, é fundamental para as propriedades de transporte do sistema.

Se esses sítios de maior ou menor hibridização se ordenam é uma questão em aberto. Baseado no que acontece para terras raras pequenas, é de se esperar que mesmo para os sistemas em que não foi observado distorção monoclinica, haja algum tipo de ordenamento de carga a curto alcance. A existência dessas zonas, ou nano fases, de forte correlação imersos numa matriz condutora explicaria a observação de correlações antiferromagnéticas entre  $T_N$  e  $T_{MI}$  para  $SmNiO_3$  [22, 50]. Além disto, esta imagem seria compatível com um comportamento paramagnético misto (com componentes de paramagnetismo de Pauli e de Curie-Weiss) observado através de medidas de susceptibilidade paramagnética nesses sistemas [48].

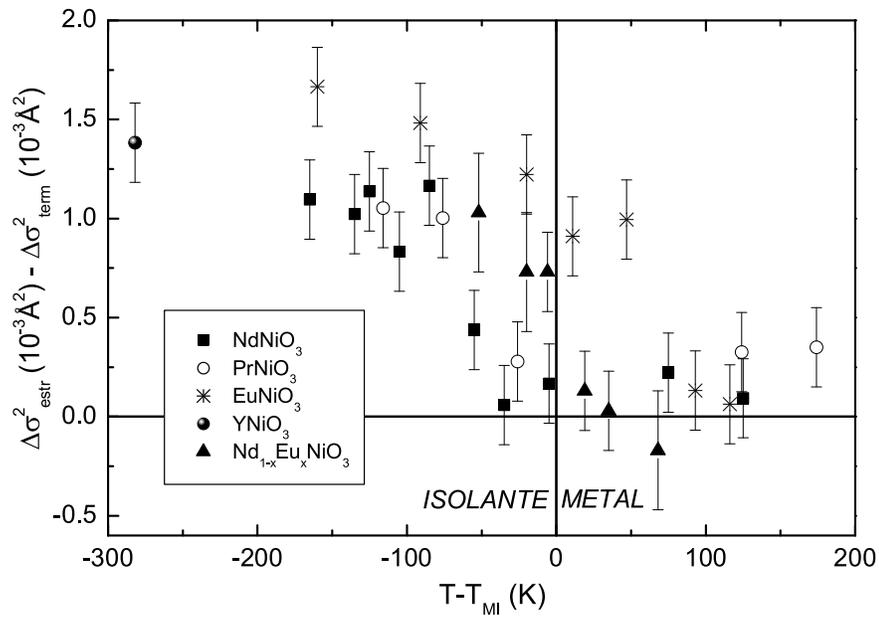


Figura 6.1: Fator de desordem após a subtração da contribuição térmica versus a diferença  $(T-T_{MI})$  para todos os sistemas medidos nessa tese.

# Apêndice A

## Aspectos experimentais da espectroscopia de absorção de raios-X

Apresentaremos agora a montagem experimental utilizada nessa tese na medida dos espectros de absorção de raios-X.

Para o emprego da técnica de espectroscopia de absorção de raios-X é necessário uma fonte de raios-X contínua e intensa. Por esse motivo essa é uma técnica essencialmente desenvolvida com fontes de luz síncrotron.

Assim, nessa seção apresentaremos primeiramente as características da luz síncrotron e alguns parâmetros relevantes da fonte de luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A seguir, passamos a apresentação das linhas de luz XAS e SGM utilizadas para as medidas apresentadas nessa tese.

### A.1 Características da luz síncrotron

Luz síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por uma carga movendo-se a velocidades relativísticas quando acelerada.

A luz síncrotron tem algumas características que a tornam única como fonte de radiação eletromagnética. Com isso, o uso de fontes de luz síncrotron tornou possível o desenvolvimento de novas técnicas e novos experimentos não realizáveis com fontes de radiação convencionalmente usadas em laboratório.

Uma dessas características é a larga banda de energia que a luz síncrotron

compreende. O espectro da radiação síncrotron estende-se continuamente desde infravermelho (com início em aproximadamente  $10^{-2}$  eV) até raios X duros (até energias da ordem de  $10^4$  eV). Essa característica é especialmente importante na região de ultravioleta e raios-X (10 eV a  $10^4$  eV) para as quais não existem fontes contínuas disponíveis para uso em laboratório. Outra característica importante é sua alta intensidade que faz do síncrotron uma fonte de raios X duros ordens de grandeza mais intensa do que os tubos convencionais usados em laboratórios. Além de intensa, a luz síncrotron também é altamente colimada.

A fonte de luz síncrotron é também peculiar por sua polarização que é linear no plano da órbita dos elétrons e possui uma fração circularmente polarizada em regiões acima e abaixo do plano da órbita.

## A.2 A fonte de luz síncrotron do LNLS

A fonte de luz síncrotron do LNLS é composta por um anel principal com 93,21m de circunferência com 12 dipolos magnéticos e 4 seções retas onde futuramente podem ser colocados dispositivos de inserção. Nesse anel principal os elétrons circulam com uma energia de 1,37GeV. A corrente de elétrons no início de cada período de injeção é de 250mA e seu tempo de vida é de 15 horas.

O sistema que possibilita a injeção do feixe de elétrons no anel principal é composto por um acelerador linear (linac) e um anel acelerador intermediário, ou síncrotron injetor. O processo de injeção é iniciado pelo linac, que injeta elétrons no síncrotron injetor a uma energia de 120MeV. A injeção do linac se dá em pulsos de duração de 100ns. A cavidade de rádio-freqüência (rf) do síncrotron injetor, que tem a mesma freqüência da rf do anel principal, é responsável pela divisão desse pulso em pacotes de largura da ordem de dezenas de ps distantes de 2ns entre si. Os elétrons fora de fase com a cavidade de rf são perdidos. Pode-se ver então que a injeção do linac é extremamente ineficiente pois a maioria do elétrons injetados em cada pulso não são aproveitados. Já a injeção do síncrotron injetor para o anel principal é mais eficiente pois os elétrons já são injetados em pacotes sincronizados com a rf do anel principal. No síncrotron injetor a energia dos elétrons é amplificada de 120MeV até 500MeV, quando são injetados no anel principal, onde são acelerados até sua energia final de 1,37GeV.

Em cada dipolo podem ser instaladas até duas linhas de luz. Atual-

mente 12 linhas de luz estão em operação no LNLS todas instaladas em dipolos magnéticos, isto é, não existem dispositivos de inserção (*wigglers*, onduladores). Na figura A.1 temos o fluxo de fótons emitido por um dipolo em função da energia do fóton normalizado para uma corrente de 100mA. Os intervalos de energia cobertos por algumas linhas de luz estão indicados.

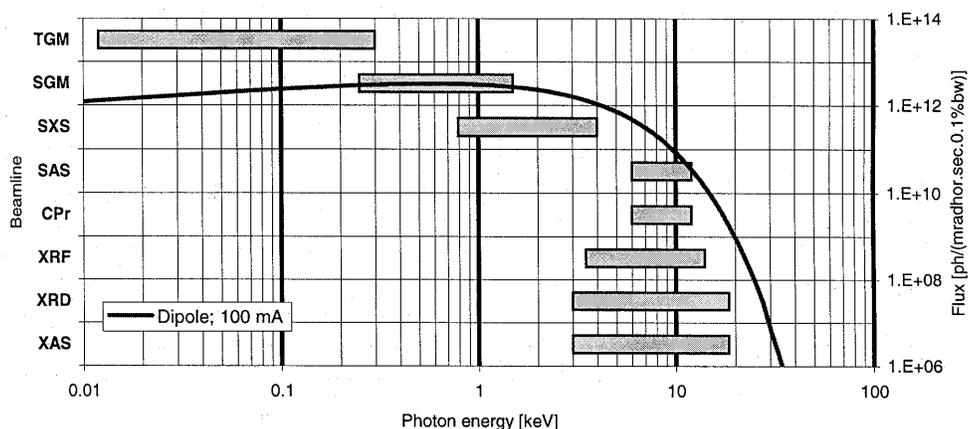


Figura A.1: Fluxo de fótons em função da energia. Na direção da sigla de cada linha de luz (indicadas na parte esquerda da figura) está assinalado o correspondente intervalo de energia coberto. Figura retirada da referência [51].

Da figura A.1 vemos que o fluxo de fótons cai rapidamente acima de uma certa energia. Um parâmetro importante usado para caracterizar a energia máxima de fótons que uma fonte de luz síncrotron pode oferecer é sua energia crítica ( $E_c$ ).  $E_c$  é definida como a energia que divide a integral da potência irradiada em duas partes iguais. No caso do LNLS,  $E_c$  vale 2,08keV. Como vemos da figura A.1  $E_c$  está próxima do máximo de emissão, mas o fluxo de fótons segue aproximadamente o mesmo até 3 vezes  $E_c$ . Portanto o máximo de emissão de fótons da fonte de luz síncrotron do LNLS está na região de raios-X moles. Ainda assim, é possível operar as linhas de luz até uma energia máxima em torno de 10 vezes a energia crítica.

Outro parâmetro relevante que caracteriza uma fonte de luz síncrotron é sua largura angular de emissão na direção vertical. Para energias do fóton igual a  $E_c$  o ângulo de emissão vertical, em radianos, vale  $1/\gamma$ , onde  $\gamma$  é a razão entre a energia dos elétrons no anel e sua energia de repouso. No caso

do LNLS  $\gamma$  vale  $\sim 2680$ , conseqüentemente a largura angular de emissão é aproximadamente 0,4mrad.

A tabela A.1 resume os parâmetros discutidos nessa seção e inclui alguns outros.

Energia dos elétrons no anel principal	1,37GeV
Energia de injeção no síncrotron injetor	120MeV
Energia de injeção no anel principal	500MeV
Distância temporal entre cada pacote	$2\eta s$
Corrente de elétrons no início de cada turno	250mA
Tempo de vida dos elétrons	15 horas
Circunferência	93,21m
Diâmetro médio	29,7m
Número de dipolos	12
Número de seções retas	4
Frequência de revolução no anel principal	3,2MHz
Frequência de revolução no síncrotron injetor	8,8MHz
Frequência da cavidade de rf	476MHz
Raio de curvatura do dipolo magnético	2,735m
Campo magnético defletor	1,67T
Energia crítica de emissão dos dipolos	2,08keV
Potência total irradiada nos dipolos (para I=100mA)	11,4kW

Tabela A.1: Parâmetros da fonte de luz síncrotron do LNLS (fonte: [www.lnls.br](http://www.lnls.br)).

### A.3 A linha XAS do LNLS

O principal elemento óptico em uma linha de espectroscopia é o monocromador. A linha XAS utiliza um monocromador do tipo *channel cut* ou cristal sulcado. Esse monocromador é composto de um único cristal onde é feito um canal por onde passa o feixe. Dessa forma o feixe policromático sofre duas reflexões pelo cristal. A primeira reflexão é responsável pela monocromatização e a segunda coloca o feixe de saída na mesma direção do de entrada. A seleção em energia é feita segundo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{A.1})$$

Na equação acima,  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos de índices de Miller (hkl) e  $\theta$  é o ângulo entre a direção incidente e os planos (hkl) do cristal. Assim, selecionando-se o ângulo  $\theta$  de saída é equivalente a selecionar um comprimento de onda  $\lambda$ .

Na figura A.2 é mostrado um esquema da linha XAS.

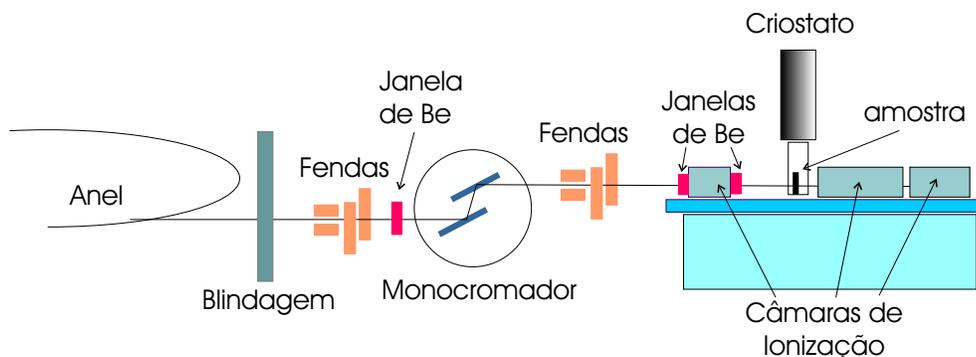


Figura A.2: Esquema da linha XAS do LNLS.

A linha XAS cobre a faixa de energia de 3KeV a 24KeV. Para tal, essa linha dispõe de dois cristais monocromadores: Si(111) que cobre a faixa de energia de 3-12KeV e Si(220) que vai de 5KeV a 24KeV. A resolução em energia pode ser derivada da lei de Bragg como sendo dada por  $\Delta E/E = \Delta\theta \cot\theta_B$ .  $\Delta\theta$  é determinado por dois fatores: a abertura vertical do feixe antes de atingir o monocromador e a resolução intrínseca do monocromador. Este último varia de acordo com o cristal usado para a monocromatização e, para um mesmo cristal, a resolução é melhor quanto menor o espaçamento  $d_{hkl}$  entre os planos cristalinos responsáveis pela difração. Portanto o monocromador de Si(220) tem melhor resolução intrínseca do que o Si(111) e, conseqüentemente, menor fluxo. Para o monocromador de Si(111) a resolução medida experimentalmente é  $\Delta E/E = 1,8 \times 10^{-4}$  para uma abertura vertical de 0,5mm [52, 53].

Nessa tese a linha XAS foi utilizada para medidas de absorção na borda K do Ni e nas bordas  $L_{III}$  do terra rara. A borda K do Ni corresponde a uma

energia de 8333eV, portanto, ambos monocromadores podem ser utilizados. No caso de medidas de XANES, que requerem maior resolução, foi utilizado o monocromador Si(220). Em medidas de EXAFS onde não é necessária alta resolução, mas o fluxo é importante, foi utilizado o monocromador Si(111).

Por ser uma linha que opera em regiões de alta energia as amostras ficam no ar e a linha possui janelas de Be que isolam o vácuo da linha do vácuo do anel.

O modo mais simples de medida da absorção é por transmissão. A absorptância  $\mu t$  (onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção da amostra e  $t$  sua espessura) é dada pela expressão:

$$I = I_0 e^{-\mu t}.$$

Assim, medindo-se a intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ) e transmitido pela amostra ( $I$ ) é possível obter-se  $\mu t$ . Essa medida é feita através de câmaras de ionização posicionadas antes e após a amostra. Na linha XAS existem duas câmaras de ionização após a amostra. Em medidas de XANES, onde um acompanhamento preciso da posição da borda de energia se faz necessário, um padrão é colocado entre as duas últimas câmaras de ionização. Assim, simultaneamente à medida da amostra, é feita também a medida de um padrão para monitoramento da calibração em energia. Para medidas de EXAFS, pequenos deslocamentos na posição da borda não interferem no resultado da análise e portanto a medida simultânea de um padrão não é necessária. Nesse caso, as medidas das duas últimas câmaras de ionização fornecem dois conjuntos de dados.

Nem todos os sistemas que se tem interesse em medir são otimizados para medidas em transmissão. Amostras depositadas em forma de filmes ou amostras em que o elemento que se deseja estudar encontra-se em concentrações muito baixas, são exemplos de sistemas onde a medida por transmissão torna-se inviável. Nesses casos, a medida da absorção é feita pela detecção de processos secundários proporcionais a absorção, como a emissão de fótons de fluorescência e elétrons secundários. Esses produtos secundários são originados quando um elétron de um nível de energia mais alto decai para preencher o buraco deixado pelo fotoelétron. A diferença em energia perdida por esse elétron pode ser emitida na forma de um fóton de fluorescência que é detectado. Essa diferença de energia também pode ser entregue a outro elétron (chamado de elétron Auger) que é enviado acima do nível de Fermi e, eventualmente, pode ser ejetado do material. A medida da corrente desses

elétrons emitidos também é proporcional a intensidade de absorção. Na verdade, somente elétrons Auger provenientes da superfície conseguem deixar o material. Na medida da corrente eletrônica total emitida pela amostra, são medidos em grande maioria os chamados elétrons secundários, que são elétrons de energia mais baixa originados do choque inelástico de elétrons Auger e fotoelétrons com outros elétrons do material. A emissão de fótons de fluorescência e de elétrons Auger estão esquematizados na figura

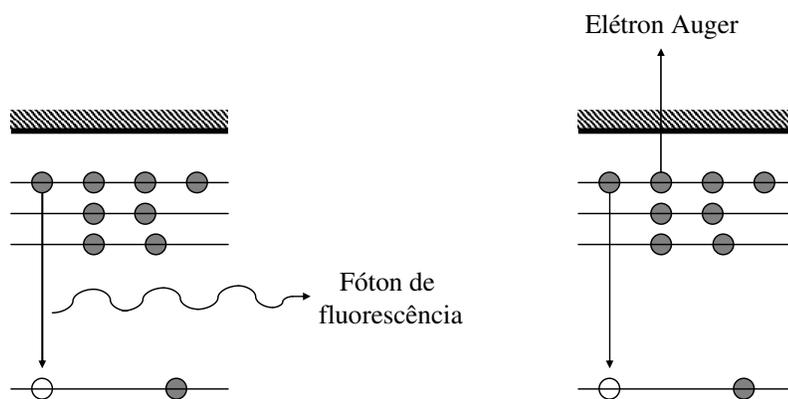


Figura A.3: Esquema dos processos secundários decorrentes da fotoabsorção: emissão de fótons de fluorescência e emissão de elétrons Auger.

As amostras medidas nessa tese encontram-se na forma de pó e a concentração do elemento de interesse (Ni) é alta. Portanto, as medidas de absorção foram feitas por transmissão. Para essas medidas a massa de amostra utilizada é calculada tal que a espessura final da amostra seja otimizada para um salto de absorção ( $\Delta(\mu t)$ ) de 1. O salto de absorção é a variação em  $\mu t$  entre energias logo abaixo e logo acima da borda de absorção. No caso de haver elementos pesados na matriz que absorvem mais que o elemento de interesse, geralmente não é possível otimizar a amostra para um salto de absorção igual a 1. Nesses casos, a espessura da amostra é determinada para uma absorção total de 1,5 para energias logo acima da borda. Em nossas amostras de  $TRNiO_3$ , devido à presença do íon terra rara esse foi o critério utilizado na preparação das amostras.

Na preparação da amostra para medidas por transmissão, primeiramente a amostra é moída e peneirada através de uma tela de nylon com orifícios

de  $20\mu\text{m}$ . A amostra em pó é então pesada para obter-se a quantidade de amostra previamente calculada segundo os critérios descritos acima e misturada com isopropanol. Essa solução é então filtrada através de uma membrana e a amostra em pó fica sustentada sobre essa membrana. Como o diâmetro final da amostra é definido pelo sistema de filtração, é possível calcular a massa de amostra necessária para obter-se a espessura desejada. No caso dos niquelatos tipicamente foram utilizados de 15 a 20mg de amostra para a preparação de uma membrana.

As medidas na linha XAS para as amostras com temperatura de transição metal-isolante abaixo da ambiente ( $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$ ) foram feitas com as amostras montadas dentro de um criostato, como está esquematicamente mostrado na figura A.2. O criostato utilizado funciona a base de compressão e expansão de gás He em um circuito fechado. A menor temperatura que esse equipamento atinge (nominal) é de 8K. Na montagem utilizada inicialmente nessa tese o medidor de temperatura, também utilizado pelo equipamento para controle de temperatura, situa-se ao final da parte fixa do criostato, isto é, antes do encaixe do porta-amostras. Portanto, a temperatura a que tínhamos acesso não era a temperatura real da amostra. Para as temperaturas mais baixas, próximas de 10K, a temperatura da amostra poderia ser de 10 a 20 graus superior à do sensor. Para temperaturas acima de 80K essa diferença era desprezível. Ao final do trabalho de tese, dispúnhamos de um sensor na amostra e foi possível confirmar essas previsões.

Para as medidas da amostra de  $\text{EuNiO}_3$  acima da temperatura ambiente foi usado um criostato-aquecedor da MMR que atinge temperaturas nominais entre 80 e 700K. Nessa montagem foi colocado um termopar extra próximo à amostra e as temperaturas apresentadas na seção 3.1 foram medidas por este sensor.

Devido à necessidade de medir os espectros de EXAFS até altos valores de energia, como será justificado nos próximos capítulos, o tempo de medida necessário por amostra por temperatura era de cerca de 3 horas. Uma das séries iniciais de dados foi descartada, mas os resultados apresentados nesta tese foram repetidos em três a quatro séries de medidas diferentes.

## A.4 A linha SGM do LNLS

A linha SGM do LNLS abrange a região de energia desde 250eV a 1000eV. Essa linha de luz foi usada para medidas nas bordas K do O (520eV) e  $L_{II}$ ,

$L_{III}$  do Ni (870 e 852,7eV, respectivamente). Durante o primeiro ano e meio da tese tentou-se fazer as medidas nas bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  (870eV e 852,7eV) do Ni usando a linha SXS do LNLS [54]. Essa região de energia está no limite inferior coberto por essa linha. No entanto, problemas de estabilidade do monocromador de duplo cristal de Berilo causados pelo aquecimento dos cristais inviabilizaram as medidas.

Para a região de energia coberta pela linha SGM o espaçamento  $d$  (ver equação A.1) do monocromador necessário é da ordem de  $\mu\text{m}$ . Por isso, linhas de luz que trabalham nessa região de energia utilizam grades de difração como monocromadores. No caso da SGM o monocromador é uma grade esférica que, além de selecionar a energia, também age na focalização do feixe. Analogamente a linha XAS existem duas grades esféricas montadas que cobrem regiões em energia complementares. A grade de 1492 sulcos/mm trabalha na região de 500 a 1000eV, enquanto que a grade de 746 sulcos/mm vai de 250 a 500eV. A resolução em energia  $E/\Delta E$  é de 1100 em 860eV e de 890 em 244eV [55].

Por se tratar de uma linha de baixa energia as medidas são feitas em vácuo para evitar a absorção dos fótons pelo ar. Tipicamente, durante nossas medidas, a pressão na câmara era de  $8 \times 10^{-8} \text{mbar}$ .

A linha não possui janelas que a isolem do anel como acontece com a linha XAS. A razão para isso é também evitar a absorção de radiação pelas janelas.

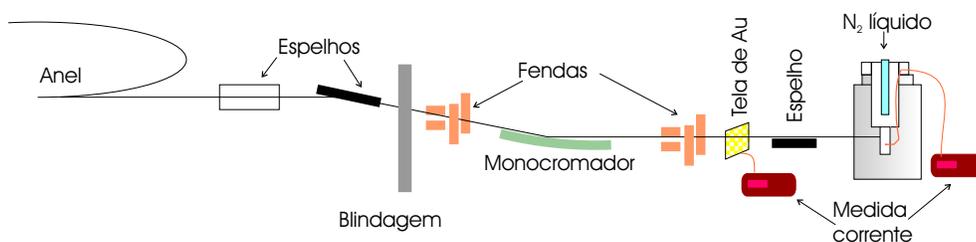


Figura A.4: Esquema da linha SGM do LNLS.

A figura A.4 mostra um desenho esquemático da linha de luz juntamente com a montagem experimental usada em nossas medidas. Para atingir temperaturas abaixo de  $T_{MI}$  para as amostras de  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  ( $T_{MI} = 130$  e  $200\text{K}$ , respectivamente) foi usado um dedo frio preenchido com nitrogênio líquido. A temperatura da amostra era medida por um termopar preso ao

porta-amostras. Com essa montagem a temperatura do porta-amostras desce até 100K aproximadamente. Vale ressaltar que essa montagem não dispõe de um controle de temperatura. Assim, as medidas foram feitas a temperatura ambiente e a temperatura mais baixa atingida pelo porta-amostras com o dedo frio preenchido com nitrogênio líquido.

A medida da intensidade de fótons absorvida é feita através da medida de corrente na amostra. Essa corrente é originada pela reposição dos elétrons ejetados da amostra devido ao processo de fotoabsorção. A intensidade de fótons incidente na amostra ( $I_0$ ) é medida da mesma maneira em uma tela de ouro semi-transparente posicionada antes da câmara de amostras.

Dado o método de detecção do sinal da amostra, um fator importante a ser considerado na montagem é o bom contato elétrico entre a amostra e o porta-amostras. Em nossa montagem as amostras em pó são espalhadas sobre uma fita dupla face de carbono que por sua vez está presa ao porta-amostras. A fita de carbono assegura o bom contato elétrico e térmico, que em nosso caso também é importante.

Uma das dificuldades enfrentadas nas medidas da borda L do Ni foi a medida de  $I_0$ . Desde o primeiro turno de medidas notamos que a medida de  $I_0$  estava contaminada por Ni. Ao trocarmos a tela de ouro por uma nova constatamos que essa contaminação estava presente na tela desde sua fabricação. Por esse motivo as medidas na borda L do Ni foram feitas sem a tela de ouro. Os espectros foram normalizados algumas vezes pelo valor da corrente do anel durante a medida. Em alguns turnos de feixe, foi montada também uma amostra de  $Nd_2O_3$ . A medida dessa amostra na região da borda L do Ni fornecia, nesses casos, uma boa medida de  $I_0$ .

Várias dificuldades experimentais também foram enfrentadas nas medidas na borda K do O, inviabilizando um conclusão consistente sobre os dados. Essas dificuldades são descritas na próxima seção

#### **A.4.1 Dificuldades experimentais - Medidas na borda K do O**

Essa seção tem por objetivo descrever as dificuldades experimentais encontradas nas medidas de absorção feitas na borda K do O ( $\sim 528\text{eV}$ ).

A figura A.5a mostra uma medida feita a temperatura ambiente para as amostras de  $PrNiO_3$ ,  $NdNiO_3$  e  $EuNiO_3$ . Os espectros foram normalizados em  $551\text{eV}$ . O pico em  $529\text{eV}$  corresponde a transição  $1s \rightarrow 2p$  do O. Em um

estado completamente iônico (oxigênio com valência -2) a banda 2p do O está totalmente preenchida e portanto essa transição não seria possível. A intensidade integrada do pico em 529eV mede a proporção de buracos na banda 2p do oxigênio, isto é, mede diretamente o grau de hibridização entre as bandas 2p do O e 3d do Ni. A estrutura entre 532eV e 550eV corresponde a transições para estados de simetria p hibridizados com estados 5d do terra rara e 4s, 4p do Ni [15]. Em nossas medidas buscávamos modificações na intensidade do pico localizado em 529eV. Pela figura A.5a diríamos que não existe modificação mensurável do grau de hibridização entre as bandas 2p do O e 3d do Ni ao compararmos sistemas que são isolantes ( $\text{EuNiO}_3$ ) com sistemas metálicos ( $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$ ) a temperatura ambiente.

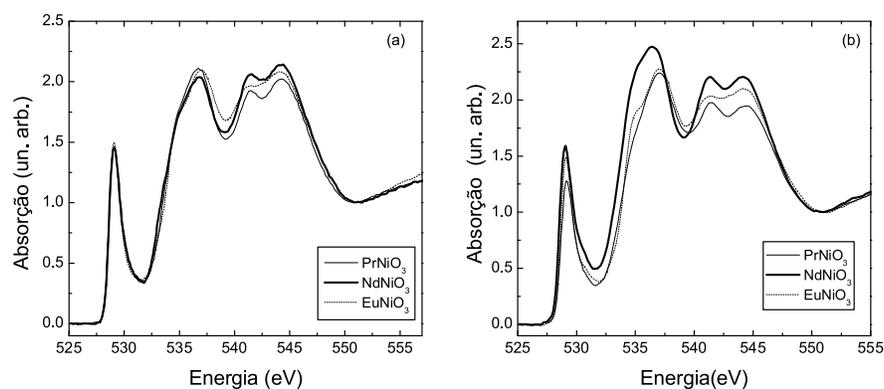


Figura A.5: Medida de XANES na borda do O para  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$ . (a) e (b) mostram medidas realizadas em diferentes turnos de medidas.

Por outro lado, a figura A.5b mostra medidas para as mesmas amostras feitas em outro turno de feixe. Nessa figura vemos que as mudanças relativas entre as amostras do pico localizado em 529eV é diferente da figura A.5a.

Uma possível causa para as inconsistências mostradas pela figura A.5 pode ser uma contaminação do  $I_0$ . Para verificarmos isto comparamos medidas de  $I_0$  realizadas em diferentes períodos e constatamos não só a contaminação como também sua evolução com o tempo. A figura A.6 mostra uma medida de I juntamente com duas medidas de  $I_0$  tomadas em turnos dife-

rentes. O  $I_0$  medido em março de 2002 mostra uma estrutura entre 530eV e 535eV, isto é, próximo a região de interesse nessas medidas. A medida de  $I_0$  de maio de 2003 mostra uma distorção ainda mais dramática. Além da estrutura observada em março de 2003 existe uma outra mais larga que se estende desde 535eV até 550eV. Essas estruturas que aparecem na medida de  $I_0$  podem ser devido a, por exemplo, deposição de óxidos nos elementos ópticos da linha de luz. Apesar do sinal ser normalizado por  $I_0$ , nem sempre essas distorções são bem compensadas, pois as ordens de grandeza das correntes medidas em  $I_0$  com a grade de ouro é diferente da corrente  $I$  medida na amostra e é necessário usar diferentes escalas do eletrômetro. Isso pode levar a uma distorção do espectro normalizado, que não é a mesma entre cada medida.

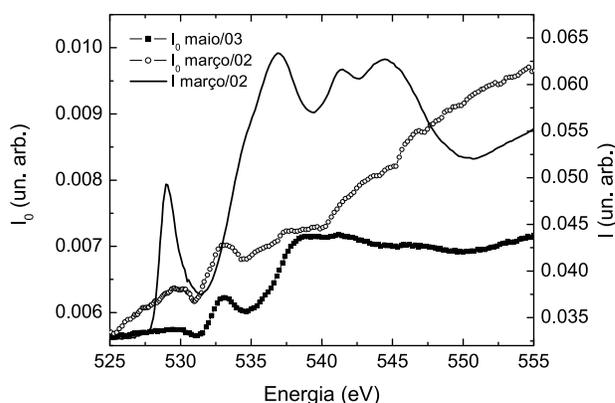


Figura A.6: Medida na borda K do O para  $\text{PrNiO}_3$  (linha contínua) comparada com duas medidas de  $I_0$  tomadas em turnos diferentes.

Outro problema que enfrentamos durante essas medidas foi a limpeza da amostra. A baixa energia a medida é muito sensível à superfície da amostra já que a profundidade de escape dos elétrons é da ordem de algumas dezenas de Å. Medidas na borda do O são ainda mais problemáticas já que as contaminações superficiais normalmente são óxidos. Para as três amostras da figura A.5 tínhamos disponíveis tanto amostras em forma de pó, quanto amostras em forma de pastilha. Essas pastilhas são o produto do processo de síntese, portanto seu interior teoricamente não teve contato com

o ar. Por isso acreditávamos que essas seriam mais adequadas para as medidas em baixa energia, pois retirando uma camada externa de amostra seria possível obter uma superfície limpa. Existiam duas maneiras para limpar a superfície da amostra em pastilha. Uma delas seria fazer *sputtering* das amostras já montadas na câmara de vácuo. Esse método de limpeza resultou em modificações estruturais da superfície da amostra, como vemos na figura A.7.

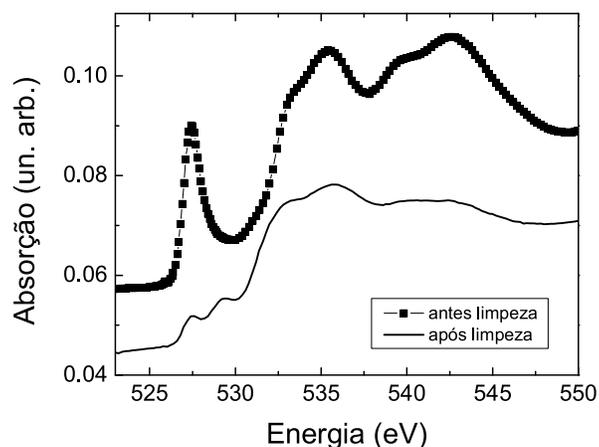


Figura A.7: Medida na borda K do O para  $\text{EuNiO}_3$  comparando uma medida da amostra como montada no porta-amostras (símbolos quadrados cheios) com uma medida após o ataque da superfície com *sputtering* (linha contínua).

Outra maneira de limpar a superfície da amostra seria lixando-a antes de sua montagem na câmara de amostras. Isso foi feito várias vezes, mas nem sempre essa limpeza foi suficiente.

Também foram realizadas medidas a baixa temperatura para que fosse possível comparar medidas de um mesmo sistema nas duas fases eletrônicas. Essas medidas foram prejudicadas pela aderência de moléculas de água na superfície do porta-amostras. Isso foi verificado pela forma do espectro de absorção que, mesmo para o padrão  $\text{NiO}$ , ficou completamente modificada ao baixar a temperatura da amostra.

As figuras A.8 e A.9 mostram exemplos de outras medidas para amostras de  $\text{LuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ . Vemos que o comportamento do pico em 529eV não segue um padrão condizente com a transição metal-isolante.

As medidas das amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$  foram realizadas em maio de 2003 e são correspondentes ao  $I_0$  apresentado na figura A.6.

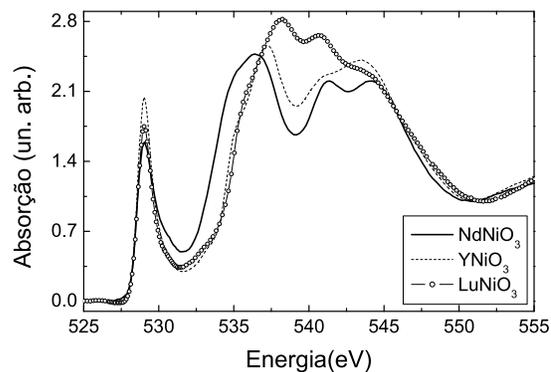


Figura A.8: Medida de XANES na borda do O para as amostras de  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$  e  $\text{LuNiO}_3$  cuja transição metal-isolante ocorre em 200K, 582K e 599K, respectivamente. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Como conseqüência dos problemas apresentados acima, não pudemos tirar nenhuma conclusão das medidas na borda K do O.

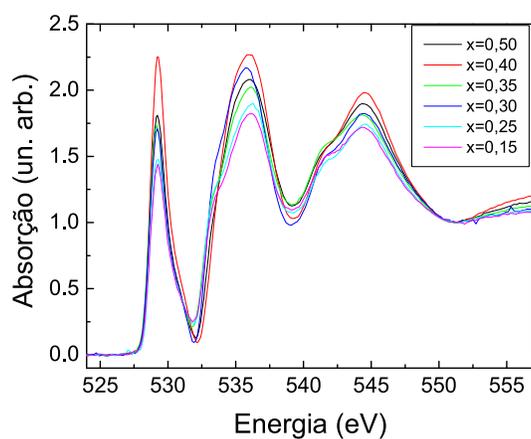


Figura A.9: Medida de XANES na borda do O para as amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ . A transição metal-isolante para as amostras com  $x=0,15$ ;  $0,25$ ;  $0,30$ ;  $0,35$ ;  $0,40$  e  $0,50$  ocorre em: 232, 265, 281, 306, 320, 352K. As medidas foram feitas a temperatura ambiente.



## Referências

- [1] P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, e T. C. Huang. *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991)
- [2] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, e Ch. Niedermayer. *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992)
- [3] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, e P. Lacorre. *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994)
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M. T. Fernández-Díaz, F. Fauth, e V. Trounov. *Phys. Rev. B* **57**, 456 (1998)
- [5] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, e J. B. Torrance. *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992)
- [6] José A. Alonso, María J. Martínez-Lope, María T. Casais, Miguel A. G. Aranda, e María T. Fernández-Díaz. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4754 (1999)
- [7] J. A. Alonso, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martínez-Lope, e M. T. Casais. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3871 (1999)
- [8] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, e M. T. Fernández-Díaz. *Phys. Rev. B* **61**, 1756 (2000)
- [9] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, e M. A. G. Aranda. *Phys. Rev. B* **64**, 94102 (2001)
- [10] M. T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso, J. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, e J. L. García-Muñoz. *Phys. Rev. B* **64**, 144417 (2001)

- 
- [11] M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth, e A. Furrer. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2397 (1998)
- [12] M. Medarde, A. Fontaine, J. L. García Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, M. de Santis, M. Sacchi, e G. Rossi. *Phys. Rev. B* **46**, 14975 (1992)
- [13] T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, Y. Tolura, N. Mōri, e J. Akimitsu. *Phys. Rev. B* **52**, 13865 (1995)
- [14] Mary C. M. O'Brien e C. C. Chancey. *Am. J. Phys.* **61**, 688 (1993)
- [15] M. Abbate, G. Zampieri, F. Prado, A. Caneiro, J. M. Gonzalez-Calbet, e M. Vallet-Regi. *Phys. Rev. B* **65**, 155101 (2002)
- [16] P. C. Canfield, J. D. Thompson, S-W. Cheong, e L. W. Rupp. *Phys. Rev. B* **47**, 12357 (1993)
- [17] X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J. B. Torrance, A. I. Nazzari, J. Fontcuberta, e X. Granados. *Phys. Rev. B* **47**, 12353 (1993)
- [18] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, e K. Go-brecht. *Phys. Rev. B* **52**, 9248 (1995)
- [19] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut, e Z. Bukowski. *Phys. Rev. B* **61**, 4401 (2000)
- [20] M. Zaghroui, A. Bulou, P. Lacorre, e P. Laffez. *Phys. Rev. B* **64**, 81102 (2001)
- [21] U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, e S. M. Kazadov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002)
- [22] J. Pérez-Cacho, J. Blasco, J. García, M. Castro, e J. Stankiewicz. *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 405 (1999)
- [23] María Luisa Medarde. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997)
- [24] F. Bartolomé, J. Bartolomé, e R. S. Eccleston. *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994)
- [25] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, e J. W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985)

## Referências

---

- [26] Jerry B. Torrance, Philippe Lacorre, Chinnarong Asavaroengchai, e Robert M. Metzger. *Physica C* **182**, 351 (1991)
- [27] T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, e N. Kosugi. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1638 (1991)
- [28] Márcia Tsuyama Escote. *Estudo da transição metal-isolante em óxidos de terra-rara e níquel*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física (2002)
- [29] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, e M. A. Hidalgo. *J. Solid State Chem.* **116**, 146 (1995)
- [30] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, e I. Rasines. *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995)
- [31] Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, 1998), 3<sup>rd</sup> edição
- [32] D. C. Koningsberger e R. Prins. *X-Ray Absorption - Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (John Wiley & Sons, 1988)
- [33] Boon-Keng Teo e P. A. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979)
- [34] J. J. Rehr e R. C. Albers. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000)
- [35] G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner, e A. Werner. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1411 (1977)
- [36] H. Jaffrès, P. Le Fèvre, H. Magnan, A. Midoir, D. Chandsris, L. Ressler, A. Schuhl, F. Nguyen Van Dau, M. Goiran, J. P. Peyrade, e A R. Fert. *Phys. Rev. B* **61**, 14628 (2000)
- [37] F. M. F. de Groot. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994)
- [38] Zhiweij Hu, Günter Kaindl, e Gerd Meyer. *J. All. Comp.* **246**, 186 (1997)
- [39] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, e G. A Sawatzky. *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990)
- [40] Joel I. Gersten e Frederick W. Smith. *The Physics and Chemistry of materials* (John Wiley & Sons, Inc., 2001)

- 
- [41] E. Sevillano, H. Meuth, e J. J. Rehr. *Phys. Rev. B* **20**, 4908 (1979)
- [42] G. Dalba e P. Fornasi. *J. Synchrotron Rad.* **4**, 243 (1997)
- [43] J. Burgy, E. Dagotto, e M. Mayr. *Phys. Rev. B* **67**, 14410 (2003)
- [44] R. C. Karnatak. *J. All. Comp.* **192**, 64 (1993)
- [45] Z. Hu, S. Bertram, e G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **49**, 39 (1994)
- [46] Britt Hedman Keith O. Hodgson Erik C. Wasinger, Frank M. F. de Groot e Edward I. Solomon. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12894 (2003)
- [47] T. Mizokawa, D. I. Khomskii, e G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **61**, 11263 (2000)
- [48] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut, e Z. Bukowski. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 526 (2000)
- [49] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, e B. Dabrowski. *Phys. Rev. B* **67**, 20404 (2003)
- [50] J. Pérez, J. Blasco, J. García, M. Castro, J. Stankiewicz, M. C. Sánchez, e R. D. Sánchez. *J. Mag. Mag. Mat.* **196-197**, 541 (1999)
- [51] *Activity Report LNLS 97-98*
- [52] H. Tolentino, J. C. Cezar, D. Z. Cruz, V. Compagnon-Cailhol, E. Tamura, e M. C. Martins Alves. *J. Synchrotron Rad.* **5**, 521 (1998)
- [53] H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar, e N. Watanabe. *J. Synchrotron Rad.* **8**, 1047 (2001)
- [54] H. Tolentino, V. Compagnon-Cailhol, F. C. Vicentin, e M. Abbate. *J. Synchrotron Rad.* **5**, 539 (1998)
- [55] A. Rubens B. de Castro, Guilherme B. Fraguas, J. Geraldo Pacheco, Paulo T. Fonseca, Rogério N. Suave, J. Cristiano V. da Silva, Edson G. L. da Silva, Manuel E. H. Gouveia Jr., e A. B. de Carvalho. 'Commissioning of the SGM beamline.' Comunicação Técnica LNLS 06/1997