

Universidade Estadual de Campinas

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

**ESTRUTURA LOCAL EM MANGANITAS
POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO
DE RAIOS-X**

Raquel Aparecida de Souza

Orientador: Dr. Carlos Manuel Giles A. de Mayolo

Co-Orientadora: Dra. Aline Y. Ramos

14 de Abril de 2004

Ficha Catalográfica da Bif-IFGW

**Dedico esta dissertação aos meus pais, Pepita e Marcos,
à minha grande mãe Cida, e ao meu irmão Rafa.
Amo muito vocês!**

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Aline pela orientação e apoio desde a minha iniciação científica. Você guiou meu aprendizado; realmente devo muito a você. Obrigada mesmo!

Agradeço também ao Carlos Giles pela orientação e pelo apoio. Ao Eduardo Granada por fornecer as amostras, pela ajuda nas medidas de difração e por todas as discussões. Ao Carlos Perez pela colaboração na correção dos efeitos de auto-absorção das medidas por fluorescência.

Queria também agradecer aos meus companheiros de grupo, que me ajudaram muito no meu trabalho, discutindo, explicando e dando sugestões, além é claro de estarem sempre presentes compartilhando momentos. Ao Júlio, meu antigo companheiro de sala, quantas vezes você não parou o seu trabalho para me ajudar, você faz muita falta. À Cinthia, minha "consultora de assuntos aleatórios", também te enchi pra caramba, valeu pelas explicações, pelas dicas e pela companhia. Eh! Noêmia quantas vezes você me ouviu e me ajudou, dentro e fora desse laboratório, não tenho palavras. Hélio e Gustavo, obrigado pelas discussões e pela ajuda. Queria poder falar um pouquinho de cada um, mas acho que ia ficar muito longo, então obrigada a todos pela amizade e pela companhia, alguns que continuam conosco, outros que já saíram: Anna, Narcizo, Wladimir, Tamura, Flávio, Anderson, Simone, Anabella, Flávio Garcia, Luis Sampaio. Espero não ter esquecido de citar ninguém, mas é que são tantas pessoas que fica difícil lembrar.

Não poderia deixar de agradecer também aos outros funcionários do LNLS, por

sua competência e apoio.

Gostaria de agradecer também aos meus amigos da Unicamp, pessoas que conheci enquanto estudei aqui. E aqui sim tenho quase certeza que esqueceria algum nome, então prefiro nem tentar citar todos. Queria citar sim aqueles que moraram por mais tempo comigo e com quem compartilhei muita coisa, foi ótimo o tempo que passamos juntos: Sheila, Camilla, Érica, Fernanda, Viviane, Kelly, Halima e Diogo. E não poderia deixar de citar também o Rickson, que me acompanha desde aquelas brigas nas aulas de laboratório; o meu grande amigo Alexandre Filizola, gosto pra caramba de você; a Alexandra e a Luana, minhas amigas pra tudo.

Um agradecimento mais que especial ao Ricardo pela companhia e carinho, por todo o apoio e ajuda. Você é muito especial!

Não posso também esquecer do apoio de toda a minha família, mas seriam também muitos nomes para citar... Adoro todos vocês!

Agradeço a agência CAPES pelo apoio financeiro.

Raquel Aparecida de Souza.

Campinas, São Paulo

14 de Abril de 2004

Resumo

Os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita, de composição geral ABO_3 , exibem uma grande variedade de propriedades interessantes e recentemente tem sido objeto de muito estudo. As manganitas de estrutura $AMnO_3$, em particular, apresentam o fenômeno da magneto-resistência colossal, o qual está intimamente relacionado ao grau de oxidação dos íons Mn e à organização local ao redor deste átomo. Neste aspecto, a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X se faz extremamente útil, pois é uma técnica seletiva ao elemento químico e sensível à ordem local ao redor do elemento sondado.

Neste trabalho estudamos compostos da série $La_xCa_{1-x}MnO_3$, onde a valência média do Mn pode ser controlada pela dopagem (x). No caso de $LaMnO_3$ ($x = 1$), uma distorção Jahn-Teller cooperativa dos octaedros MnO_6 induz uma estrutura perovskita ortorrômbica a temperatura ambiente. Acima da temperatura da chamada transição Jahn-Teller a estrutura se torna cúbica. Com o apoio de métodos não-convencionais de análise do sinal EXAFS, estabelecemos que os octaedros MnO_6 continuam distorcidos acima dessa temperatura, atestando que a transição é do tipo ordem desordem.

Para $x \approx 0$ os compostos $La_xCa_{1-x}MnO_3$ apresentam segregação de fase magnética na escala nanométrica. Esse comportamento, que parece ser universal em compostos dopados, ainda não foi totalmente explicado. Neste trabalho buscamos evidências de inomogeneidades químicas que pudessem explicar tal comportamento. Não foi observada segregação química nem por EXAFS nem por espalhamento de raios-x a baixo ângulo.

Abstract

Transition metal oxides with perovskite structure ABO_3 , exhibit large diversity of interesting physical properties and have recently been the subject of a great number of studies. The manganites, $AMnO_3$, in particular, may exhibit colossal magnetoresistance, a phenomenon strongly related to the formal valency of the Mn ions and to structural local order around this atom. X-ray absorption spectroscopy, as an atomic selective technique sensitive to the local order, is an extremely useful structural tool to study these systems.

In the present work, we use XAS to study the mixed manganites in the system $La_xCa_{1-x}MnO_3$, where the nominal valency of the Mn can be controlled by the doping ratio x . For $LaMnO_3$ ($x = 1$) cooperative Jahn-Teller distortions of the MnO_6 octahedra result in an orthorhombic structure at room temperature. Above the temperature of the so called Jahn-Teller transition, the structure becomes cubic. Combining non-conventional strategies of data analysis to the classical fitting method for EXAFS data reduction, we proved that the MnO_6 octahedra keep distorted above the JT temperature, showing that this transition has an order-disorder character.

For x close to 0, the $La_xCa_{1-x}MnO_3$ compounds exhibit magnetic phase segregation at the nanometric scale. This characteristic, apparently universal in doped compounds, is still unexplained. In this work we were looking for experimental evidence of shift from random distribution of the lanthanum atoms that could account for this behavior. Such shifts were not observed either by EXAFS or by small angle x-ray scattering.

Conteúdo

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	xii
1 Introdução	1
I Metodologia	4
2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X	6
2.1 A Região de EXAFS	9
2.1.1 Método de Ajustes	14
2.1.2 Método de Batimento ou Derivada das Fases	16
2.1.3 Método da Razão	19
2.2 A Região de XANES	20
3 Experimental	22
3.1 Experimentos de XAS	22
3.2 Detecção por fluorescência e auto absorção	26

II	Sistemas estudados	31
4	Transição Jahn-Teller em LaMnO_3	32
4.1	Resultados da região de EXAFS	33
4.2	Resultados da região de XANES	40
5	Manganitas dopadas	43
5.1	Espalhamento ressonante de raios-X a baixo ângulo	44
5.2	Espectroscopia de absorção na borda L_3 do La nos sistemas $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ para $0 \leq x \leq 0,20$	51
6	Conclusões	55
	Referências Bibliográficas	57

Lista de Figuras

1.1	Estrutura perovskita cúbica	2
2.1	Seção de choque para os processos de interação da radiação com a matéria	7
2.2	Esquema simplificado do efeito fotoelétrico com raios-x	7
2.3	Sinal de absorção de raios-x mostrando as bordas de energia características. Neste caso apresentamos um sinal experimental de LaMnO_3 passando pelas bordas $L_{1,2,3}$ do La e K do Mn	8
2.4	(a) Exemplo de um sinal EXAFS. (b) Transformada de Fourier do sinal EXAFS. (c) Sinal da primeira esfera de vizinhos isolado.	13
2.5	Esquema dos espalhamentos simples e múltiplo e a distância aparente (R_a) para cada caso	14
2.6	(a) Sinal de EXAFS simulado para uma esfera de vizinhos compostos por duas distâncias próximas, e sua amplitude, onde vemos um mínimo na posição do batimento, indicado pela seta. (b) Derivada da fase extraída para o sinal teórico em a	17
3.1	Geometria das medidas de espectroscopia de absorção por transmissão .	24
3.2	Geometria das medidas de espectroscopia de absorção por fluorescência	25
3.3	Esquema do processo de produção de fótons de fluorescência	27
3.4	Esquema das medidas de espectroscopia de absorção por fluorescência .	28

4.1	(a) Sinal EXAFS pesado em k^2 do composto LaMnO_3 medido a 200K. (b) Transformada de Fourier desse sinal.	34
4.2	Variação da posição do batimento, tomando como referência a temperatura ambiente, em função da temperatura. A faixa vertical indica a temperatura de transição.	35
4.3	Resultados obtidos através da análise pelo método da razão. A figura (a) mostra o comportamento esperado para $\ln[\chi_T/\chi_{RT}]$ versus k^2 , onde tomamos a temperatura ambiente (RT) como referência. Na figura (b) apresentamos o fator de Debye-Waller relativo à temperatura ambiente, encontrado pelo coeficiente linear das retas em (a). A faixa vertical indica a temperatura de transição	36
4.4	Sinal de EXAFS referente à primeira esfera de vizinho oxigênio no composto LaMnO_3 (ponto) medido a 200K e ajuste em duas camadas obtido para esse sinal (linha contínua)	37
4.5	Distâncias Mn-O encontradas através de análise pelo método de ajuste. A faixa vertical indica a temperatura da transição Jahn-Teller	39
4.6	Fator de Debye-Waller encontrado através de análise pelo método de ajustes considerando $\sigma_s^2 = \sigma_l^2$ (a) e considerando $\sigma_s^2 \neq \sigma_l^2$ (b). As linhas contínuas correspondem ao ajuste ao modelo de Einstein (eq. (4.1)). A faixa vertical indica a temperatura da transição Jahn-Teller.	40
4.7	Espectros de XANES na borda K do Mn em LaMnO_3 normalizados, em função da temperatura.	41
5.1	Geometria utilizada nas medidas de difração	46
5.2	Difratograma das amostras dopada LCMO e não dopada CMO na energia de 9000eV. A região de um pico foi ampliada para mostrar a qualidade dos dados.	47

5.3	(a) Espectro de absorção na borda L_3 do La em LaMnO_3 , calibrado na pela posição da borda K do Mn neste composto e no metal, e (b) fator de espalhamento anômalo calculado para esse composto, utilizando a mesma calibração. A seta indica a região onde foram feitas as medidas ressonantes.	49
5.4	Primeira rodada de medidas de espalhamento para a amostra dopada (LCMO) com 5% de La e para a mostra não dopada (CMO) na energia de 9000eV (a) e na ressonância da borda L_3 do La (5483eV) (b)	50
5.5	Segunda rodada de medidas de espalhamento para a amostra não do- pada (CMO) e para as amostras dopadas (LCMO) com 5% (a) e 3% (b) de La na energia de 9000eV	50
5.6	Espectros de EXAFS simulados (a) e TF desse sinal extraída até o limite de 10\AA^{-1} (b) para uma estrutura de CaMnO_3 com o átomo central subs- tituído por La e todos os vizinhos do sítio A sendo Ca (linha contínua) e com dois dos seis vizinhos Ca substituídos por La (tracejado).	52
5.7	(a) Espectros de EXAFS experimentais. (b) Região ampliada do sinal EXAFS, onde esperaríamos modificações.	53
5.8	Transformada de Fourier dos sinais EXAFS experimentais, mostrando somente a região do pico correspondente à esfera de vizinhos no sítio A.	54

Capítulo 1

Introdução

Os óxidos de metais de transição com a estrutura perovskita (fig.1.1) apresentam propriedades muito variadas, entre elas, a magneto-resistência colossal encontrada nas manganitas [1, 2, 3], de composição geral $AMnO_{3+\delta}$ ($A=La, Ca, Sr, Ba, Pb, Nd, Pr$). Estes compostos atraíram grande interesse principalmente devido à grandes efeitos de variação da resistividade serem encontrados próximos à temperatura ambiente [3]. Isso torna estes compostos interessantes para aplicações tecnológicas em sensores de alta sensibilidade e na indústria de gravação magnética. Entretanto, apesar dos esforços aplicados no estudo destes sistemas, a física das manganitas ainda não foi completamente entendida, o que dificulta a aplicação e manipulação de suas propriedades.

Muitos estudos tem sido realizados em sistemas dopados $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R=La$, terra rara; $A=Ca, Ba, Sr$), onde a valência do Mn e a largura da banda de condução podem ser controladas pela dopagem (x) e pelo raio iônico médio dos íons R e A. A coexistência de Mn^{3+} e Mn^{4+} no sistema implica em diferentes propriedades, as quais dependem da composição química e de parâmetros externos como temperatura, campo magnético, pressão hidrostática, e irradiação.

Além disso, suas propriedades estruturais, isto é, o arranjo espacial assumido pelos metais e oxigênios, estão intimamente ligadas à ocupação dos estados eletrônicos das camadas 3d do metal e 2p do oxigênio, e do seu grau de hibridização. Os arranjos

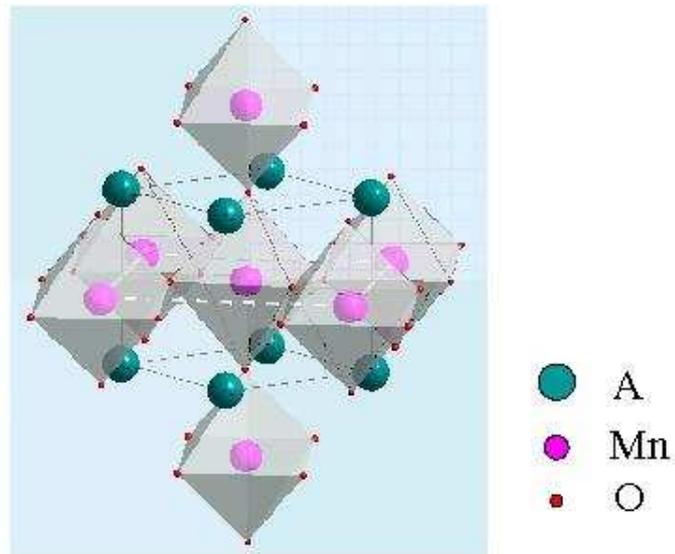


Figura 1.1: Estrutura perovskita cúbica

eletrônico e espacial determinam suas propriedades de transporte e magnéticas variadas.

Além da teoria de dupla troca, desenvolvida nos anos 50 para tentar explicar qualitativamente as propriedades físicas destes materiais [4], a presença de pólarons de rede, amplificada pelo forte caráter Jahn-Teller (JT) dos íons de Mn^{3+} [5], foi proposta para explicar a alta resistividade apresentada por esses materiais na fase paramagnética.

A manifestação mais evidente do efeito Jahn-Teller nas perovskitas de manganês se dá no composto LaMnO_3 , onde uma distorção JT cooperativa dos octaedros de MnO_6 se desenvolve e o material apresenta uma estrutura perovskita ortorrômbica. Aquecendo-se esse composto acima de $T_{JT} \approx 750 \text{ K}$ [6], a estrutura torna-se cúbica. Essa é a chamada transição Jahn-Teller do LaMnO_3 , que se manifesta pelo desa-

parecimento da mesma. Além disso, nessa mesma temperatura (T_{JT}), foi observado uma grande diminuição da resistividade deste composto, e uma resistividade independente da temperatura acima da transição [7]. Isto vem novamente a fortalecer a idéia de que as propriedades estruturais e de transporte estão relacionadas nestes compostos.

Em sistemas fracamente dopados tanto com buracos quanto com elétrons foi verificado anteriormente a segregação de fases magnéticas [8]. Em sistemas fracamente dopados com elétrons foi verificado também um desvio à distribuição aleatória de cátions [9]. A segregação de fase parece ser um comportamento universal neste tipo de sistema. Estudamos sistemas com baixa dopagem de elétrons ($x \approx 1$) para tentar correlacionar a organização local nesse sistema com a segregação de fase magnética.

Dividimos este trabalho em duas partes. Na primeira parte (**capítulos 2 e 3**) descrevemos sobre a metodologia usada para estudar os diferentes sistemas. No **capítulo 2** apresentamos uma breve descrição da teoria de espectroscopia de raios-x (XAS do termo em inglês X-ray Absorption Spectroscopy). Apresentamos a equação que modela a região de oscilações após a borda (EXAFS do termo em inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure) e os diferentes métodos de análise utilizados na análise de dados. No **capítulo 3** descrevemos os experimentos de XAS e uma discussão sobre os efeitos de auto-absorção que aparecem quando fazemos a aquisição dos fótons de fluorescência; esse efeito causa um amortecimento das oscilações.

Na segunda parte (**capítulos 4 e 5**) apresentamos os sistemas estudados com um pouco mais de detalhe e os resultados obtidos para cada um, juntamente com uma discussão sobre os mesmos. No **capítulo 4** apresentamos um estudo sobre o caráter local da transição Jahn-Teller em LaMnO_3 . No **capítulo 5** apresentamos um estudo sobre busca de inomogeneidades químicas em manganitas dopadas $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$. Apresentamos também neste capítulo uma pequena introdução à técnica de espalhamento ressonante de raios-x a baixo ângulo, que também foi usada no estudo destes sistemas. As conclusões gerais desse trabalho são apresentadas no **capítulo 6**.

Parte I

Metodologia

Neste trabalho utilizamos principalmente a técnica de espectroscopia de absorção de raios-x devido à sua potencialidade para analisar a organização local nesse tipo de sistema. Visto a complexidade dos sistemas estudados, um grande esforço foi feito na parte de análise de dados. Além de rever os limites do método convencional de análise, buscamos métodos de análise alternativos, os quais eliminando a necessidade de trabalhar diretamente com os parâmetros correlacionados do sistema, ajudam a evidenciar o comportamento e a evolução do mesmo. Primeiramente revisamos a teoria geral da análise da estrutura fina do espectro de absorção e em seguida apresentamos os métodos de análise estudados, apresentando seus fundamentos e discutindo sua aplicabilidade. Apresentamos também uma discussão sobre o problema de auto-absorção presente nos espectros de absorção medidos por fluorescência, que no caso do estudo de compostos de baixa dopagem foi bastante significativo. Outra técnica utilizada na tentativa de obter informações sobre alguns dos sistemas estudados foi o espalhamento ressonante de raios-x, sobre a qual apresentamos uma pequena discussão, juntamente com os resultados obtidos na segunda parte deste trabalho.

Capítulo 2

Espectroscopia de Absorção de Raios-X

Um fóton interage com a matéria seguindo diversos processos, tais como efeito fotoelétrico, efeito Compton, produção de pares, entre outros [10]. Como podemos ver pela figura 2.1, na região de energia dos raios-x, aproximadamente de 300eV a 30keV, o efeito com maior probabilidade de ocorrer é o efeito fotoelétrico, onde um fóton de energia $E = h\nu$ é totalmente absorvido por um átomo e um elétron é emitido com uma certa energia cinética; a esse elétron emitido damos o nome de fotoelétron. A energia cinética do fotoelétron (E_c) é dada por

$$E_c = E - E_0 , \quad (2.1)$$

onde E_0 é a mínima energia necessária para arrancar um elétron do átomo. No caso de raios-x, essa energia é suficiente para arrancar elétrons de níveis profundos.

A principal característica de um espectro da absorção de raios-x em função da energia são saltos bruscos no coeficiente de absorção. Essas são as chamadas bordas de absorção, que são descontinuidades que ocorrem quando a energia do fóton é suficiente para promover um elétron de um nível profundo do átomo para um estado desocupado (fig. 2.2). Essas bordas de absorção são características de cada elemento, pois dependem da energia de ligação dos níveis de energia do átomo, fazendo com que a técnica de XAS seja seletiva quimicamente.

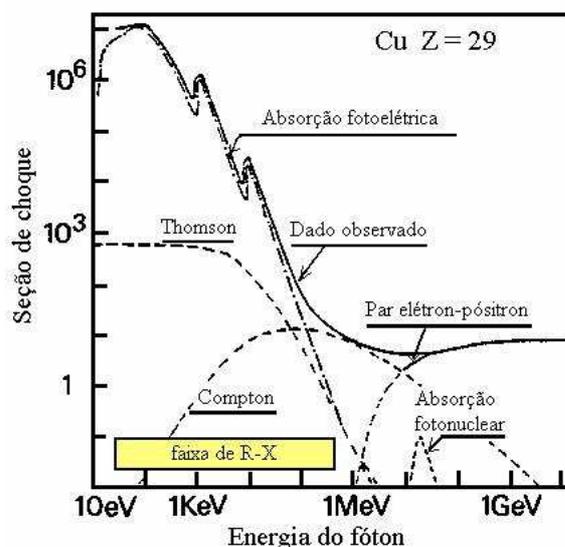


Figura 2.1: Seção de choque para os processos de interação da radiação com a matéria

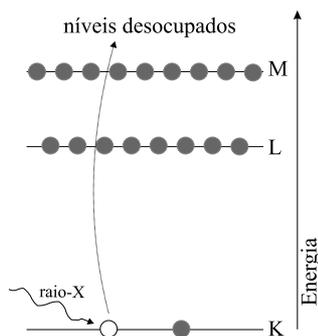


Figura 2.2: Esquema simplificado do efeito fotoelétrico com raios-x

Se considerarmos o caráter ondulatório do fotoelétron, podemos interpretar o fotoelétron emitido como uma onda propagante a partir do átomo absorvedor. Se esse átomo absorvedor está cercado por outros átomos, como é o caso em sólidos, essa onda propagante vai interagir com os átomos vizinhos e vai ser retro-espalhada. Dessa interação é que surgem as oscilações no coeficiente de absorção (μ) após da borda, e a partir dela podemos obter informações sobre a ordem local do sistema.

A interferência entre as ondas propagante e retro-espalhada é governada pela regra

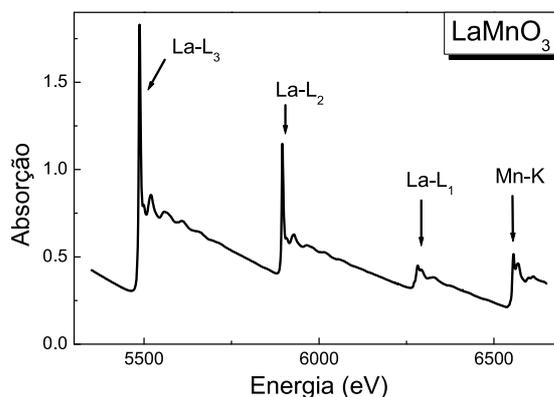


Figura 2.3: Sinal de absorção de raios-x mostrando as bordas de energia características. Neste caso apresentamos um sinal experimental de LaMnO_3 passando pelas bordas $L_{1,2,3}$ do La e K do Mn

de ouro de Fermi:

$$\mu \propto |\langle f | H_I | i \rangle|^2, \quad (2.2)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são respectivamente os estados inicial e final do sistema, que dependem das regras de transição entre os estados, e H_I é o Hamiltoniano de interação da radiação com a matéria, que depende da polarização da radiação incidente.

Descrevemos a seguir como podemos analisar a estrutura fina após a borda de absorção (EXAFS do termo em inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure) e a região do espectro próximo à borda de absorção (XANES do termo em inglês X-ray Absorption Near Edge Structure), que na verdade se estende desde antes da borda até o início da região de EXAFS. A delimitação entre essas duas regiões não é muito precisa. Em geral consideramos que a região de XANES se estende até aproximadamente 40-50eV acima da borda de absorção.

2.1 A Região de EXAFS

Na região de EXAFS a energia cinética do fotoelétron (eq. 2.1) (≥ 40 eV) é muito maior que sua energia de interação com o potencial da rede, de maneira que podemos tratar como uma pequena perturbação na função de onda, e os efeitos que mais contribuirão para o sinal nessa região são os de espalhamento elástico pelos átomos vizinhos, que depende basicamente de sua distribuição radial em torno do átomo absorvedor. Isso faz com que esse sinal traga informações sobre a estrutura local em torno do átomo de interesse.

Como já foi mencionado na seção anterior, as oscilações de EXAFS surgem da interferência da onda propagante com as ondas retroespalhadas pelos átomos vizinho na posição do átomo absorvedor, e portanto não ocorre para átomos isolados. Primeiramente é necessário extrair as oscilações de EXAFS (χ) do nosso sinal de absorção. Isso se faz classicamente através da equação:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_{\alpha}(E)}{\mu_{\alpha}(E)}, \quad (2.3)$$

onde $\mu_{\alpha}(E)$ corresponde a absorção de um átomo isolado, onde não existe retroespalhamento, e portanto não temos as oscilações do sinal após a borda.

Apresentamos nesta seção uma derivação simples da equação que modela essas oscilações, detendo nossa atenção aos fenômenos envolvidos no processo. Para outras derivações e maiores detalhes sugerimos as referências [11, 12].

A equação de EXAFS, como vamos apresentar, foi desenvolvida dentro de algumas aproximações. Estamos considerando que somente um elétron interage durante o processo, enquanto os outros estados do sistema permanecem inalterados. Além disso, consideramos também que o elétron sofre apenas espalhamentos simples, ou seja, o elétron não sofre espalhamentos múltiplos em seu trajeto até um átomo espalhador e de volta ao absorvedor. Depois discutiremos como um espalhamento múltiplo se manifesta no sinal de EXAFS.

Olhando para o caráter ondulatório do fotoelétron, temos que seu comprimento de

onda (λ_e) é dado pela equação de *de Broglie*

$$\lambda_e = \frac{h}{p}, \quad (2.4)$$

onde h é a constante de Plack e p é o momento do fotoelétron. Usando as expressões do vetor de onda e da energia cinética, ou seja,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad \text{e} \quad E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.5)$$

e substituindo na equação 2.1, temos que o vetor do fotoelétron é dado por

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}. \quad (2.6)$$

Consideramos o fotoelétron como uma onda esférica propagante a partir do átomo absorvedor: $r^{-1} \exp(ikr)$. A onda espalhada, $|r - r_i|^{-1} \exp(ikr |r - r_i|)$, é proporcional ao produto da amplitude da onda propagante na posição r_i do átomo espalhador por uma função da amplitude de retro-espalhamento $T_i(2k)$, que leva em conta a probabilidade de o elétron ser retro-espalhado. Essa função vai depender do tipo de espalhador. Temos então que

$$T_i(2k) \frac{e^{ikr_i} e^{ik|r-r_i|}}{r_i |r - r_i|}. \quad (2.7)$$

A amplitude da onda retro-espalhada, considerando a origem no átomo absorvedor ($\vec{r} = 0$), será então proporcional a

$$T_i(2k) \frac{e^{i2kr_i}}{r_i^2}. \quad (2.8)$$

O termo $2kr_i$ é a defasagem introduzida devido a um elétron de vetor de onda k (eq. 2.6) viajar do átomo absorvedor até o espalhador e voltar. Além disso, temos que considerar que quando o elétron viaja dentro do átomo, ele interage com um potencial devido ao átomo absorvedor e também sente um potencial devido aos átomos espalhadores. Podemos incluir isso através de um fator de fase ϕ na nossa onda retro-espalhada, ficando com

$$T_i(2k) \frac{e^{i(2kr_i + \phi)}}{r_i^2}. \quad (2.9)$$

Como o sinal de EXAFS é devido à interferência do fotoelétron com a onda retro-espalhada, o sinal de EXAFS (χ) vai ser diretamente proporcional à parte real da onda retroespalhada e então escrevemos

$$\chi_i(k) = K \frac{T_i(2k)}{r_i^2} \sin(2kr_i + \Phi), \quad (2.10)$$

onde $\Phi = \phi(k) + \frac{\pi}{2}$ e K é uma constante de proporcionalidade. Podemos ainda simplificar um pouco essa expressão fazendo $KT_i(2k) = k^{-1}F_i(k)$, e ficamos com

$$\chi_i(k) = \frac{F_i(k)}{kr_i^2} \sin(2kr_i + \Phi), \quad (2.11)$$

onde $F_i(k)$ é a amplitude de retro-espalhamento devido ao tipo de espalhador.

Esse é o sinal de EXAFS levando em conta apenas o espalhamento por um átomo a uma distância r_i . Para obter o sinal total precisamos somar sobre todos os espalhadores (i), ficando com

$$\chi(k) = \sum_i \frac{F_i(k)}{kr_i^2} \sin(2kr_i + \Phi). \quad (2.12)$$

A equação de EXAFS nesta forma (eq. (2.12)) ainda não está completa, pois falta ainda considerar alguns efeitos importantes, tal como o tempo de vida do fotoelétron. Para incorporar este efeito, incluímos em nossa equação de EXAFS o termo $\exp(-2r_i/\lambda)$, onde λ é o livre caminho médio do fotoelétron, que em geral é uma função de sua energia. Este termo leva em conta a probabilidade de o elétron conseguir partir do átomo absorvedor e voltar sem sofrer espalhamentos inelásticos no trajeto, e sem que o buraco criado na sua emissão sofra recombinação. Na região de EXAFS ($\approx 40 - 1000\text{eV}$ acima da borda) o livre caminho médio é da ordem de algumas dezenas de Angstroms, e o elétron vai interagir apenas com as camadas mais próximas ao átomo absorvedor. Por isso essa técnica traz informação apenas da estrutura local e não de longo alcance, como na difração de raios-X por exemplo.

Além disso, temos que levar em conta também a desordem de um material real. Podemos considerar que, devido à efeitos de desordem térmica e estrutural do sistema, a posição dos átomos (\vec{r}_i) pode variar em torno de uma posição média. Se assumimos que essa desordem é pequena, e pudermos aproximar que as distâncias tem

uma distribuição Gaussiana ao redor de uma posição média R_j , então a defasagem que essa desordem causará no nosso sinal pode ser expressa como $N_j \exp(-2k^2\sigma_j^2)$, onde σ_j^2 está relacionado com a largura da distribuição e é chamado de fator de Debye-Waller, e N_j é o número de vizinhos do tipo j a uma distância média R_j . Incluindo esses termos na equação de EXAFS (eq. (2.12)), e ao invés de somar sobre todos os espalhadores, somarmos sobre cada camada j de átomos, temos

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) e^{-2R_j/\lambda} e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin(2kR_j + \Phi), \quad (2.13)$$

onde incluímos também um fator de redução da amplitude S_0^2 , que leva em conta efeitos de muitos corpos, ou seja, leva em conta a relaxação dos outros estados do sistema devido à criação de um buraco no processo de criação do fotoelétron. A expressão (2.13) é a chamada equação de EXAFS, a qual podemos escrever numa forma mais geral como uma soma de senóides, pesada por um fator de amplitude $A_j(k)$,

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \Phi), \quad (2.14)$$

onde

$$A_j(k) = S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) e^{-2R_j/\lambda} e^{-2k^2\sigma_j^2}. \quad (2.15)$$

Isolando o sinal para de uma camada de átomos ($\chi_j(k)$) é possível obter informações estruturais dessa camada. Isso se faz classicamente através da transformada de Fourier (TF) do sinal EXAFS total (fig. (2.4a)), que nos dá aproximadamente uma distribuição radial de vizinhos em torno do átomo absorvedor (fig. (2.4b)). Idealmente cada pico da TF corresponde a uma esfera de vizinhos. Para isolar o sinal da esfera que se deseja estudar, deve-se fazer uma TF inversa em torno do pico da camada desejada. Na figura (fig. (2.4c)) mostramos o sinal EXAFS isolado para a primeira esfera de vizinhos.

Existem outras contribuições que fazem com que a TF do sinal EXAFS não seja exatamente uma distribuição radial simples em torno do átomo absorvedor. Quando duas esferas de vizinhos tem distâncias muito próximas, que é usual em sistemas de

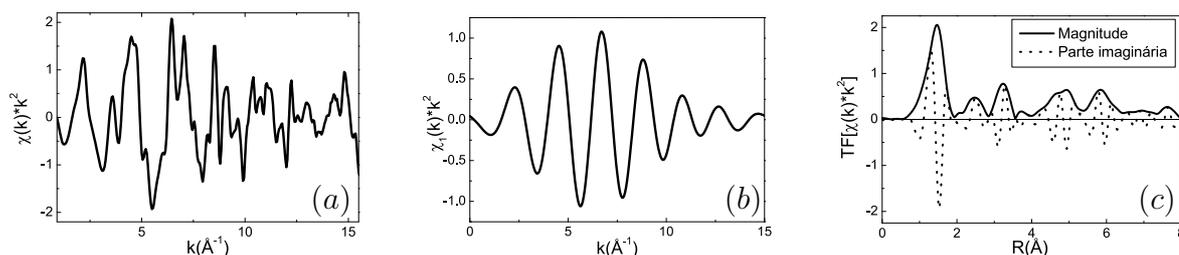


Figura 2.4: (a) Exemplo de um sinal EXAFS. (b) Transformada de Fourier do sinal EXAFS. (c) Sinal da primeira esfera de vizinhos isolado.

perovskitas distorcidas, suas distribuições se sobrepõem em um mesmo pico na TF. Além disso, podem existir ainda contribuições de espalhamento múltiplo no sinal da TF. Um sinal desse tipo aparece na TF como se fosse um espalhamento simples de uma esfera de vizinho que estaria a uma distância aparente (R_a) correspondente a metade do caminho total percorrido em todos os espalhamentos. Na figura (2.5) apresentamos um esquema de um espalhamento múltiplo, juntamente com um espalhamento simples para melhor visualização, e as distâncias aparentes para cada caso.

A resolução mínima que conseguimos distinguir entre duas distâncias interatômicas diferentes (δR) é determinada pela extensão máxima do nosso sinal EXAFS. Para que essas duas distâncias sejam detectáveis é preciso que ocorra um batimento do sinal dentro da extensão do mesmo. Na derivação matemática do Método de Batimento (seção 2.1.1) apresentamos como é possível determinar a posição desse batimento. A resolução é então dada por

$$\delta R = \frac{\pi}{2k_{max}} . \quad (2.16)$$

A seguir descrevemos três métodos que possibilitam, usando a equação de EXAFS, extrair informações estruturais sobre o sistema estudado, tal como o nível de desordem, o número de vizinhos e distância para cada camada de vizinhos. Inicialmente, apresentamos o método convencional para a determinação dos parâmetros estruturais do sistema através de ajustes usando a equação de EXAFS. Em seguida apresenta-

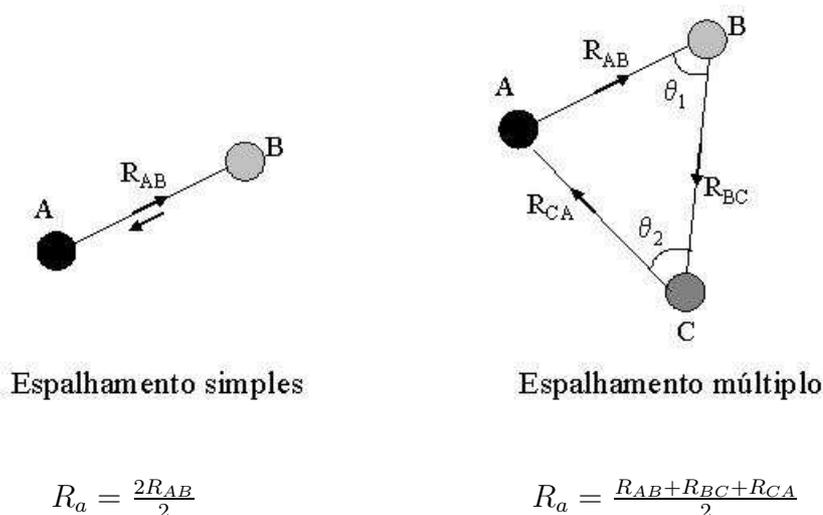


Figura 2.5: Esquema dos espalhamentos simples e múltiplo e a distância aparente (R_a) para cada caso

mos outros dois métodos, que apesar de não permitirem a obtenção direta de todos os parâmetros estruturais de um sistema, dão informações sobre a estrutura do mesmo. A vantagem nesses dois últimos métodos é que não temos que lidar diretamente com todos os parâmetros envolvidos na equação de EXAFS.

2.1.1 Método de Ajustes

Convencionalmente a análise de EXAFS se faz através do *Método de Ajuste*, que permite obter diretamente todos os parâmetros estruturais do sistema (N_j, R_j, σ_j^2) a partir dos parâmetros atômicos ($F_j(k), \lambda(k), \Phi(k)$) extraídos de uma referência, que pode ser tanto um padrão experimental como dados simulados teoricamente. Isso é feito através de um ajuste não linear usando a equação de EXAFS (eq. (2.13)).

Para obter os parâmetros atômicos do sistema é necessário ter um padrão experimental do qual se conheçam os parâmetros estruturais. A partir do sinal do padrão,

extraímos a fase Φ do sistema e sua amplitude $A_i(k)$, que além da amplitude de retroespalhamento $F_i(k)$ e do livre caminho médio λ , contém também o fator de Debye-Waller σ^2 , e portanto o σ^2 encontrado no ajuste será relativo ao do padrão. Quanto mais similares forem as estruturas do padrão e da amostra estudada, mais próximos serão seus parâmetros atômicos.

Entretanto, nem sempre é possível encontrar um padrão para o sistema estudado. Outra possibilidade é então simular, por cálculos teóricos, o sinal de absorção a partir de informações estruturais conhecidas sobre o sistema. O programa padrão utilizado para isso atualmente é o FEFF [13], que tem se mostrado uma ferramenta bastante útil na simulação e análise de dados de XANES e EXAFS.

Além dos valores de N , R e σ^2 para cada camada, o fator de redução de amplitude do sistema S_0^2 e uma correção ao valor de E_0 determinado inicialmente (ΔE_0) entram como parâmetros do ajuste. Todos esses parâmetros estão correlacionados dentro da amplitude (N, σ^2, S_0^2) ou da fase do sistema ($\Delta E_0, R$). Isso dificulta um pouco a análise, pois trabalhamos com vários desses parâmetros simultaneamente. O número de parâmetros que podem ser ajustados em um sistema não pode exceder o número de pontos independentes do sinal, que é dado pelo critério de Nyquist [14, 15]:

$$n = \frac{2\Delta R\Delta k}{\pi}, \quad (2.17)$$

onde ΔR é a largura da distribuição de distâncias e Δk é intervalo útil do nosso sinal.

Neste trabalho, a maioria dos sistemas estudados apresentam uma estrutura perovskita distorcida, o que em geral implica em esferas de vizinhos com distâncias muito próximas que sobrepõem em um mesmo pico da TF. Isso aumenta o número de parâmetros a serem ajustados, e nem sempre temos um n suficiente. Nesse caso é preciso correlacionar alguns parâmetros inicialmente de forma a diminuir o número de parâmetros a serem ajustados. Essas condições iniciais influenciam no ajuste, já que esses parâmetros estão correlacionados entre si. Assim, é necessário possuir previamente algumas informações sobre o comportamento a nível local do sistema.

Frente a essas dificuldades, buscamos outros métodos de analisar o sinal EXAFS que permitissem obter informações sobre o sistema, sem trabalhar diretamente com essa correlação entre os parâmetros, e também de forma que pudéssemos aplicar o ajuste usando essas informações obtidas. A seguir descrevemos outros dois métodos de análise.

2.1.2 Método de Batimento ou Derivada das Fases

Como já mencionado, quando temos duas ou mais esferas de vizinhos a distâncias muito próximas, suas distribuições se sobrepõem em um mesmo pico na TF e portanto o sinal filtrado será na verdade a soma dos sinais para essas camadas, os quais tem frequências muito próximas. Olhando para a equação (2.14) vemos que na verdade temos uma soma de sinais senoidais. Sabe-se que a soma de senóides de frequências muito próximas dá origem a um batimento. A posição desse batimento está relacionada com a diferença de fase entre os sinais, que depende da separação entre as duas distâncias (ΔR). Na figura (2.6a) apresentamos a simulação de um sinal extraído de duas esferas próximas. Nota-se claramente um mínimo na amplitude desse sinal na posição do batimento. Além disso a fase desse sinal apresenta um ponto de inflexão na posição do batimento, como podemos ver pela derivada da fase extraída para o sinal simulado (fig. (2.6b)). Mais adiante apresentamos a derivação matemática para este método, onde apresentamos a relação entre a posição do batimento e a separação entre as distâncias das duas camadas.

Acompanhando a posição desse batimento é possível acompanhar variações de ΔR , e portanto do ordenamento e/ou de variações estruturais do nosso sistema. Esse é o chamado *Método de Batimento* [16].

A vantagem de usar este tipo de análise em relação ao método convencional de ajustes é que não é necessário trabalhar diretamente com os termos envolvidos na amplitude ou na fase, somente precisamos analisar modificações em sua forma, o que em princípio é muito mais simples do que trabalhar com a correlação entre os

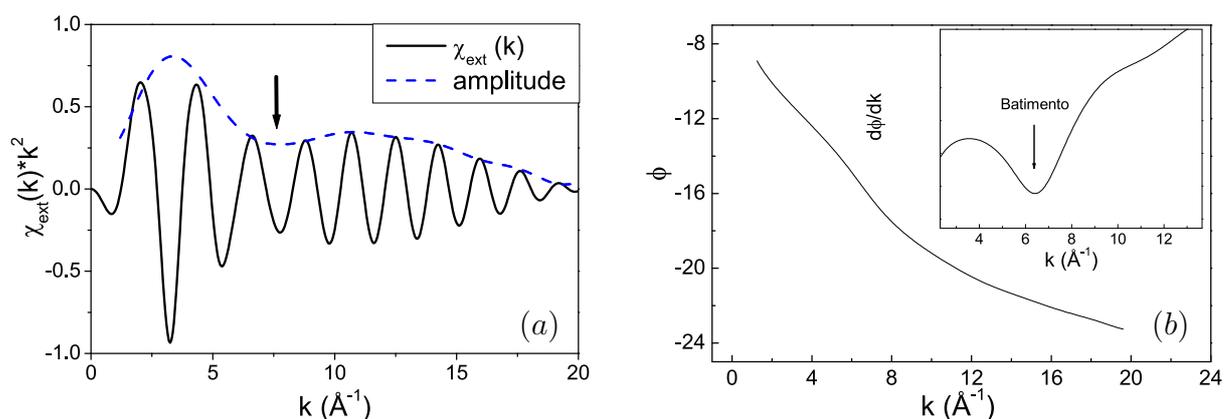


Figura 2.6: (a) Sinal de EXAFS simulado para uma esfera de vizinhos compostos por duas distâncias próximas, e sua amplitude, onde vemos um mínimo na posição do batimento, indicado pela seta. (b) Derivada da fase extraída para o sinal teórico em a

parâmetros. Além disso, como a posição do batimento está diretamente relacionada com a diferença entre as distâncias, ou com a diferença entre as frequências dos sinais, pequenas modificações desses valores induzem claras diferenças na forma da amplitude e da fase.

A amplitude do sinal EXAFS, como já vimos pela eq. (2.15), é modificada por diversos fatores. O termo exponencial $e^{-2\sigma^2 k^2}$ faz com que o sinal seja atenuado rapidamente com k , Isso faz com que a determinação da posição do batimento através dessa amplitude seja difícil, e pode não ser muito precisa.

O chamado *Método da Derivada das Fases* [16, 17] consiste em analisar a diferença entre as distâncias de duas camadas próximas ΔR através do ponto de inflexão da fase do sinal extraído. Por existirem menos fatores influenciando na fase do sinal, a determinação da posição do batimento através dela deve ser relativamente mais precisa.

Derivação Matemática

Considerando um sinal de EXAFS extraído (χ_{ext}) composto por duas distâncias interatômicas temos:

$$\chi_{ext} = k^{-1} [A_1(k) \sin(2kR_1 + \Phi) + A_2(k) \sin(2kR_2 + \Phi)] , \quad (2.18)$$

onde $A_i(k)$ é dado pela equação (2.15). Podemos reescrever isso usando a notação complexa para facilitar a manipulação matemática, ou seja,

$$\chi_{ext} = \text{Im} \{A_1(k) \exp[i(2kR_1 + \Phi)] + A_2(k) \exp[i(2kR_2 + \Phi)]\} . \quad (2.19)$$

Substituindo R_1 e R_2 na equação anterior por \bar{R} e ΔR definidos como

$$\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2} \quad e \quad (2.20)$$

$$\Delta R = R_2 - R_1 > 0 , \quad (2.21)$$

podemos reescrever χ_{ext} na forma

$$\chi_{ext} = \text{Im} \left[(A_1(k) e^{-ik\Delta R} + A_2(k) e^{-ik\Delta R}) e^{i(2k\bar{R} + \Phi)} \right] . \quad (2.22)$$

Desenvolvendo o termo entre parênteses na equação acima, podemos escrever χ_{ext} como

$$\chi_{ext} = \text{Im} \left[Z e^{i(2k\bar{R} + \Phi)} \right] , \quad (2.23)$$

com $Z = |Z| e^{i\theta}$, onde

$$|Z| = [A_1^2(k) + A_2^2(k) + 2A_1A_2 \cos 2k\Delta R]^{1/2} \quad (2.24)$$

e

$$\theta = \text{arctg} \left[- \left(\frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \right) \text{tg}(k\Delta R) \right] . \quad (2.25)$$

Assim, tomando apenas a parte imaginária da equação (2.23), podemos reescrever o sinal extraído como

$$\chi_{ext} = \tilde{A}(k) \sin(2k\bar{R} + \tilde{\phi}) , \quad (2.26)$$

e usando as equações (2.24) e (2.25) encontramos as expressões para a fase $\tilde{\phi}$ e amplitude \tilde{A} totais do sinal extraído:

$$\tilde{A}(k) = A_1(k) [1 + C^2 + 2C \cos 2k\Delta R]^{1/2}, \quad (2.27)$$

onde $C = A_2(k)/A_1(k)$ e

$$\tilde{\phi}(k) = \phi + \arctan \left[- \left(\frac{A_1(k) - A_2(k)}{A_1(k) + A_2(k)} \right) \operatorname{tg}(k\Delta R) \right]. \quad (2.28)$$

Se pudermos considerar que C e $\frac{A_1(k)-A_2(k)}{A_1(k)+A_2(k)}$ não dependem de k , a posição do batimento, onde temos um mínimo da amplitude (eq. (2.27)) e um ponto de inflexão da fase (eq. (2.28)), será dada por:

$$k_B = \frac{\pi}{2\Delta R}. \quad (2.29)$$

Essa consideração é razoável se estamos estudando duas camadas de vizinhos a distâncias muito próximas e do mesmo elemento. Neste caso (ver eq. (2.15)), além de S_0^2 que é um só para o sistema, $F_j(k)$, $\lambda(k)$ e σ_j^2 podem ser considerados iguais, e os termos que envolvem as razões das amplitudes só dependem dos N_j .

Como podemos ver pela equação (2.27), a amplitude total do sinal extraído é proporcional à amplitude do sinal de uma das esferas modulado por uma função. Se pudermos dividir a amplitude total (eq. (2.27)) pela amplitude de uma camada ($A_1(k)$), eliminando a parte atenuada e fazendo a consideração acima, podemos acompanhar o batimento através do mínimo na função envelope.

2.1.3 Método da Razão

Aqui apresentamos outro método que, trabalhando com a razão entre os sinais extraídos, elimina a necessidade de lidar diretamente com os termos envolvidos na equação de EXAFS e suas correlações, e permite obter informações sobre a estrutura local do sistema. No capítulo 6 da ref. [11] é apresentado um desenvolvimento sobre este método.

Voltemos à expressão da amplitude do sinal EXAFS (eq. (2.15)) para tentar explicar o princípio do método da razão. Reescrevendo a amplitude do sinal de uma única camada como

$$A_j(k) = f_j(k)e^{-2k^2\sigma_j^2}, \quad (2.30)$$

onde $f_j(k)$ contém os outros termos de amplitude, como vemos abaixo

$$f_j(k) = S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) e^{-2R_j/\lambda(k)}. \quad (2.31)$$

Fazendo a divisão das amplitudes extraídas de dois diferentes sinais experimentais, temos:

$$\frac{A_1(k)}{A_2(k)} = \frac{f_1(k)}{f_2(k)} \exp[-2k^2(\sigma_1^2 - \sigma_2^2)], \quad (2.32)$$

$$\ln \left[\frac{A_1(k)}{A_2(k)} \right] = \ln \left[\frac{f_1(k)}{f_2(k)} \right] - 2k^2(\sigma_1^2 - \sigma_2^2). \quad (2.33)$$

Se consideramos dois sistemas suficientemente parecidos, tal que possamos assumir que as funções $f_1(k)$ e $f_2(k)$ são aproximadamente iguais, conseguimos obter o Debye-Waller relativo entre os dois sistemas através do coeficiente linear da reta de $\ln \left[\frac{A_1(k)}{A_2(k)} \right]$ versus k^2 . Neste trabalho utilizamos este método para estudos de um sistema em função da temperatura, onde a consideração acima é bastante coerente.

No caso de sistemas onde temos duas esferas muito próximas, como o caso de LaMnO_3 estudado, ainda podemos aplicar este método, porém num intervalo reduzido do sinal que não inclua o batimento, pois neste caso, como mencionado anteriormente, as duas distâncias não são separáveis pela técnica de XAS, e é como se tivéssemos apenas uma esfera de vizinhos, a uma distância média $\bar{R} = \frac{R_1+R_2}{2}$, porém com um nível de desordem maior.

2.2 A Região de XANES

A região de XANES se estende desde antes da borda de absorção até onde começa a região de EXAFS, limite esse que não é absolutamente claro, mas gira em torno de

40-50eV acima da borda de absorção.

Não é possível estender a aplicação da equação de EXAFS à região de XANES devido ao termo $1/k$ e ao rápido aumento do valor do caminho médio para a região de baixo k . Além disso, ainda não existe uma equação que modele a região de XANES, isso porque não existe ainda uma teoria que leve em conta todos os efeitos presentes nessa região. Esses efeitos, assim como para a região após a borda, surgem da interação do fotoelétron emitido no processo de absorção com sua vizinhança local. A diferença na região próxima à borda é que a energia cinética do fotoelétron (eq. (2.1)) é pequena, e nesse caso a interação com os potenciais do átomo absorvedor e dos átomos vizinhos é mais significativa.

A presença de átomos vizinhos modifica a função de onda do fotoelétron através de espalhamentos múltiplos, que então modulam o sinal de absorção. Como o fotoelétron vai interagir com vários átomos, esse sinal vai carregar informações não somente da distribuição radial dos átomos vizinhos, mas também de seu arranjo geométrico, tal como o ângulo entre as ligações. Isso faz também com que as estruturas na região de XANES sejam bem mais acentuadas do que na região de EXAFS, mas apesar disso, a interpretação dessas estruturas ainda é mais complicada.

Podemos tirar algumas informações da região de XANES apenas com uma análise qualitativa, já que a posição da borda de absorção (E_0) e a forma do sinal nessa região varia significativamente com o estado de valência e com o tipo de vizinhança do elemento estudado. Então, é possível ter uma idéia de estrutura e da valência do composto se tivermos compostos para comparação onde conhecemos essas informações.

No caso de termos padrões experimentais para a estrutura e a valência, é possível também, a partir de cálculos *ab initio*, fazer simulações de espectros de XANES para uma determinada estrutura e compará-la com o sinal experimental obtido. Esse tipo de cálculo não foi utilizado neste trabalho.

Capítulo 3

Experimental

Este estudo foi realizado com amostras policristalinas, obtidas por reações de estado sólido, cedidas pelo Dr. Eduardo Granado (LNLS/Unicamp) e crescidas por Dr. J.J. Neumeier (Department of Physics, Montana State University of Maryland, Maryland, EUA) e Dr. S.B. Oseroff (San Diego State University, Califórnia, EUA). Essas amostras foram caracterizadas previamente por difração de neutrons ou raios-x [18, 19].

Todos os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas de espectroscopia de absorção de raios-x foram realizadas na linha D04B-XAS e as medidas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo foram realizadas na linha D12A-XRD1.

3.1 Experimentos de XAS

A óptica da linha XAS (D04B) [20] foi idealizada para cobrir a região de 3 keV a 25keV usando dois monocromadores do tipo *channel-cut* ou cristal sulcado (Si(111) - 3-12keV e Si(220)- 5-24keV). Esse tipo de monocromador é composto por um único cristal onde é cortado um canal. A radiação sofre duas reflexões, a primeira monocromatiza o feixe e a segunda reposiciona o feixe na mesma direção de entrada. A seleção em

energia é feita segundo a lei de Bragg

$$n\lambda_i = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro, λ_i é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a separação entre os planos do cristal e θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos do cristal. Esse é o ângulo que define a energia da radiação monocromatizada.

O modo mais simples de medida da absorção é por transmissão (fig. (3.1)), onde um feixe de raios-x é incidido diretamente sobre a amostra, atravessando-a. O coeficiente de absorção da amostra é dado por

$$\mu(E)t = \ln \frac{I_0}{I}, \quad (3.2)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, monitorada por uma câmara de ionização, e I é a intensidade do feixe após atravessar uma amostra de espessura t , monitorada por uma segunda câmara de ionização. Efeitos de absorção por outros elementos que se encontrem entre as duas câmaras, como o próprio ar, entram como um fator multiplicativo na razão I_0/I , e portanto, como aplicamos o logaritmo, entram apenas como um fator aditivo no sinal de absorção, que contribue para o ruído de fundo do sinal.

Há casos entretanto em que a medida através da fluorescência apresenta mais vantagens, como por exemplo no caso de sistemas muito diluídos, onde o sinal transmitido é muito pequeno ($\mu t \ll 1$) devido à absorção por outros elementos da amostra. Além disso, em sistemas depositados sob um substrato, não é possível detectar o sinal transmitido.

Outra grande vantagem da detecção por fluorescência é para medidas de sistemas orientados, tal como filmes e monocristais, onde podemos explorar a polarização da radiação.

Na aquisição por fluorescência, o feixe é incidido sobre a amostra em um determinado ângulo, e os fótons emitidos são coletados (fig. (3.2)).

A diferença nesse processo de aquisição é que o coeficiente de absorção da amostra (μ) vai ser diretamente proporcional à intensidade de fótons coletada, sem aplicação

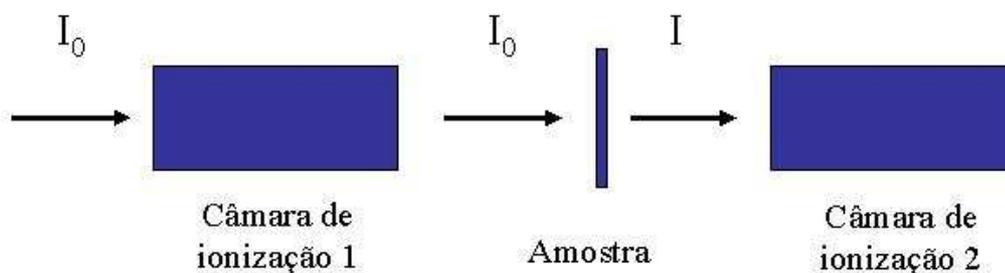


Figura 3.1: Geometria das medidas de espectroscopia de absorção por transmissão de logarítimo. O coeficiente de absorção será então

$$\mu(E) = \frac{I_F}{I_0}, \quad (3.3)$$

onde I_F é a intensidade de fótons coletados por um detector de fluorescência, e I_0 é a intensidade incidente na amostra, monitorada por uma câmara de ionização. Portanto, nesse caso, outros efeitos indesejados que venham a contribuir para o sinal detectado aparecem diretamente como um termo multiplicativo, o que atenua o sinal.

Portanto, em um experimento de fluorescência é importante que as condições de aquisição para as amostras estudadas e para os padrões utilizados sejam essencialmente as mesmas. Além disso, as características de absorção das amostras devem ser bastante similares.

Para o sistema de LaMnO_3 foram realizadas medidas na borda K do Mn por transmissão. As amostras foram moídas e preparadas em membranas usando uma massa tal que a espessura da amostra fosse otimizada para um salto de absorção próximo a

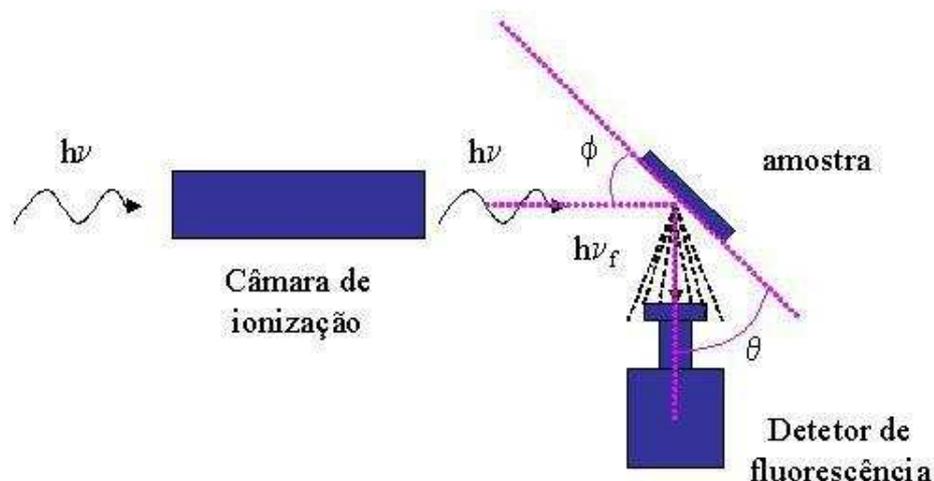


Figura 3.2: Geometria das medidas de espectroscopia de absorção por fluorescência

$\Delta(\mu t) \cong 1$, que é a condição ideal para medidas de transmissão. O salto de absorção é a variação em μt entre energias logo abaixo e logo acima da borda de absorção.

Neste sistema foram feitas medidas em função da temperatura, desde 10K até aproximadamente 900K. As medidas abaixo da temperatura ambiente foram realizadas em um criostato que funciona a base de compressão e expansão de gás He em um circuito fechado. A menor temperatura nominal deste aparelho é de 8K. Para as medidas acima da temperatura ambiente foi utilizado um forno que atinge temperaturas nominais de 1000K.

Nos sistemas $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ foram usadas amostras na forma de pastilha. Neste caso queremos obter informações sobre a borda do La (borda L_3). No caso de concentrações de 1 a 4% de La, a absorção pela matriz é muito grande, não sendo possível medir por transmissão. Já no caso de concentrações de 5 a 20% de La seria possível medir por

transmissão, porém como queremos fazer um estudo comparativo, é interessante que todas as medidas sejam feitas num mesmo sistema de detecção. Neste caso escolhemos a fluorescência, onde tivemos que levar em conta efeitos de auto-absorção. Apresentamos uma discussão sobre esse fenômeno a seguir.

Para as medidas de fluorescência foi utilizado um detetor de estado sólido de 15 elementos. Para certificar que o sinal medido corresponde à absorção na borda L_3 do La, foi selecionada apenas a emissão de fótons da linha L_α do La por uma janela de energia, definida no detetor. A detecção foi feita em um ângulo sólido inferior a $4\pi/10$.

3.2 Detecção por fluorescência e auto absorção

Quando um fóton é absorvido pelo átomo, um elétron é promovido para um nível excitado e um buraco é criado em um nível profundo. Esse não é um estado estável para o átomo e após algum tempo, esse elétron decai para um nível inferior de energia. Esse processo de decaimento prossegue até que o átomo readquira um estado estável. Nesses processos de decaimento, o elétron emite sua energia extra na forma de um fóton (fig.(3.3)). Esse é o processo chamado de fluorescência e a energia dos fótons de fluorescência depende do nível do qual o elétron sai e do nível para onde ele decai. Novamente, isso depende do nível que foi excitado, do elemento que está absorvendo inicialmente o raio-x, e das regras de seleção entre as transições. Logo, o espectro de emissão também apresenta picos característicos de cada elemento, que nesse caso são chamados de linhas de emissão.

Existem séries principais de linhas de emissão: K, L e M, que correspondem a um buraco sendo coberto nas camadas K, L ou M do átomo. Uma letra grega e um número completam a notação da linhas de emissão, que dependem de que nível o elétron re-combinante está decaindo. As linhas de emissão mais intensas são as linhas α , seguido pelas linhas β , γ e η

Quando trabalhamos com amostras muito finas, é certo assumir que o coeficiente

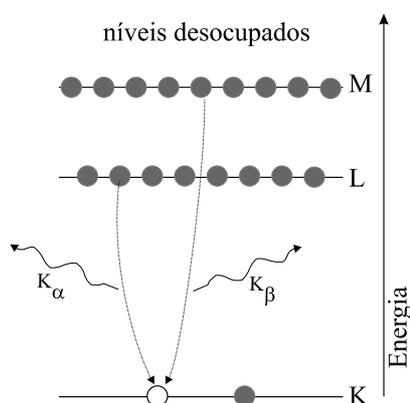


Figura 3.3: Esquema do processo de produção de fótons de fluorescência

de absorção da amostra é diretamente proporcional a intensidade dos fótons de fluorescência, pois neste caso podemos assumir que a profundidade da qual os fótons estão sendo emitidos é a mesma em todo o processo. Porém, para amostras mais espessas, o comprimento de penetração efetivo dos raios-x diminui com o aumento da energia, sobretudo para amostras mais concentradas no elemento absorvedor. Isso causa uma atenuação do sinal de EXAFS que é conhecida como *auto-absorção*.

Esse efeito se mostrou significativo no caso do estudo de manganitas dopadas da série $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ com $0,01 \leq x \leq 0,20$, onde estudamos a vizinhança do La, em amostras policristalinas na forma de pastilha.

Essa redução na amplitude pode, em princípio, ser calculada e corrigida. Nesta seção apresentamos uma discussão sobre essa correção seguindo as notações de Pfalzer e Booth [21, 22].

Na figura (3.4) apresentamos um esquema da geometria do processo de absorção para uma amostra de espessura t . Os fótons de raios-X de energia E incidem na amostra em um ângulo ϕ e penetram na amostra um comprimento y até serem absorvidos. Os fótons de fluorescência de energia E_f são então produzidos no mesmo ponto onde são absorvidos e tem que percorrer uma distância z até saírem da amostra e poderem ser coletados por um detector de área A colocado em uma posição θ . A inten-

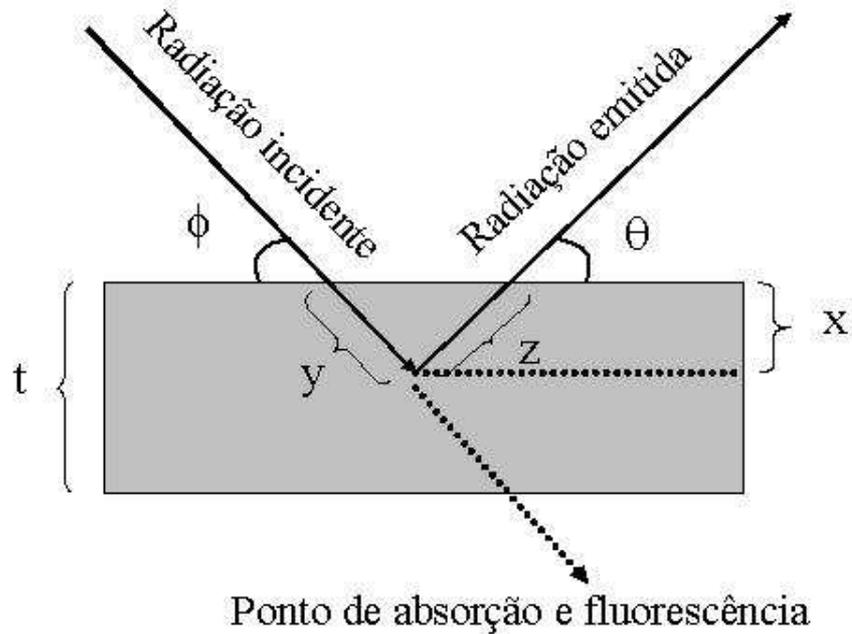


Figura 3.4: Esquema das medidas de espectroscopia de absorção por fluorescência. A intensidade I do raio-X no ponto de absorção, após penetrar a profundidade y na amostra é dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)y} . \quad (3.4)$$

A intensidade de fótons de fluorescência pode ser escrita como:

$$I_f = I_0 e^{-\mu(E)y} e^{-\mu(E_f)z} \epsilon_a(E) \mu_a(E) , \quad (3.5)$$

onde μ_a é a absorção devido ao elemento que estamos estudando, $\mu(E)$ é a absorção total e $\epsilon_a(E)$ é a probabilidade de produção de fótons de fluorescência para o nível estudado. Isso é válido apenas para y e z específicos. Temos então que integrar sobre a espessura da amostra. Além disso temos ainda que considerar a geometria do detetor, o que pode ser feito multiplicando pelo ângulo sólido do mesmo (A/r^2):

$$dI_f = \frac{A}{r^2} I_0 \epsilon_a \mu_a e^{-(\mu(E)y + \mu(E_f)z)} . \quad (3.6)$$

Fazendo a substituição de variáveis $y = x/\sin\phi$ e $z = x/\sin\theta$, e integrando sobre a espessura (t) da amostra temos:

$$I_f = \frac{A}{r^2} I_0 \epsilon_a \mu_a \frac{1}{\sin\phi} \int_0^t \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\sin\phi} + \frac{\mu_f}{\sin\theta} \right) x \right] dx, \quad (3.7)$$

$$I_f = \frac{A}{r^2} I_0 \epsilon_a \frac{\mu_a}{\mu + \mu_f (\sin\phi/\sin\theta)} \left[1 - \exp \left(- \frac{\mu}{\sin\phi} - \frac{\mu_f}{\sin\theta} \right) t \right]. \quad (3.8)$$

Assumindo que a espessura da amostra é muito maior do que o comprimento de absorção, temos que

$$\left(\frac{\mu}{\sin\phi} + \frac{\mu_f}{\sin\theta} \right) t \gg 1, \quad (3.9)$$

com isso, a exponencial pode ser desprezada, e ficamos com

$$I_f = \frac{A}{r^2} I_0 \epsilon_a \frac{\mu_a}{\mu + g\mu_f}, \quad (3.10)$$

na qual fizemos $g = \sin\phi/\sin\theta$. Se pudermos considerar que estamos trabalhando longe do detetor ($\sqrt{A} \ll r$), de tal forma que o ângulo sólido do detetor seja pequeno, não precisamos integrar sobre a área do detetor. No caso estudado assumimos que isso é razoável.

O que queremos são as oscilações de EXAFS extraídas do sinal total, que podemos escrever, usando a notação adotada neste desenvolvimento para facilitar o cálculo, como

$$\chi = \frac{\mu_a(E) - \bar{\mu}_a(E)}{\bar{\mu}_a(E)}, \quad (3.11)$$

sendo que $\bar{\mu}_a(E)$ corresponde à absorção de um átomo isolado, que chamamos anteriormente (eq. (2.3)) de μ_α . Podemos escrever ainda

$$\mu(E) = \mu_a(E) + \mu_0(E), \quad (3.12)$$

onde $\mu_0(E)$ corresponde ao sinal de fundo do nosso sinal devido à absorção por outros elementos e por outros níveis que não o que queremos estudar.

Mas o que medimos na verdade são as intensidades I_f e I_0 , e de maneira análoga à equação (3.11) podemos escrever

$$\chi_{exp} = \frac{I_f(E) - \bar{I}_f(E)}{\bar{I}_f(E)} . \quad (3.13)$$

Usando as equações (3.12) e (3.11) podemos escrever:

$$\mu - \bar{\mu} = \mu_a - \bar{\mu}_a , \quad (3.14)$$

$$\mu_a = (\chi + 1) \bar{\mu}_a , \quad (3.15)$$

$$\mu = \bar{\mu} + \chi \bar{\mu}_a . \quad (3.16)$$

Substituindo essas equações e a expressão para o sinal experimental (eq. (3.13)) chegamos à relação entre o sinal experimental χ_{exp} e o sinal de EXAFS χ abaixo

$$\chi_{exp} = \left[1 - \frac{\bar{\mu}_a(E)}{\bar{\mu}(E) - g\bar{\mu}(E_f)} \right] \chi , \quad (3.17)$$

onde $g = \sin \phi / \sin \theta$. Mas o que queremos é na verdade o χ . Rearranjando os termos e fazendo

$$S(E, \phi, \theta) = \frac{\bar{\mu}_a(E)}{\bar{\mu}(E) - g\bar{\mu}(E_f)} , \quad (3.18)$$

temos:

$$\chi = \frac{1}{[1 - S(E, \phi, \theta)]} \chi_{exp} . \quad (3.19)$$

Essa equação mostra claramente que os efeitos de amplitude modificam somente a amplitude do sinal EXAFS. Isso pode ser corrigido calculando o termo $1/(1 - S)$ a partir de valores tabelados para os coeficientes de absorção atômicos dos elementos da matriz estudada.

Neste trabalho, com a colaboração do Ms. Carlos Perez (LNLS), foi desenvolvido um programa para o cálculo da correção $1/(1 - S)$ a ser aplicada no sinal obtido por fluorescência para as manganitas dopadas ($\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$). Essa correção mostrou-se satisfatória, como será apresentado a seguir.

Parte II

Sistemas estudiados

Capítulo 4

Transição Jahn-Teller em LaMnO_3

A manifestação mais evidente do efeito Jahn-Teller nas perovskitas de manganês se dá no composto principal LaMnO_3 . Nesse caso, onde todos os íons de Mn apresentam valência 3+, uma distorção Jahn-Teller cooperativa dos octaedros MnO_6 se desenvolve, com uma grande separação dos parâmetros de rede a , b , e c , apresentando uma estrutura ortorrômbica. À temperatura ambiente, as três distâncias Mn-O são 1,91Å, 1,97Å e 2,18Å [6]. Aquecendo esse composto acima de $T_{JT} \approx 750\text{K}$ [6], a estrutura torna-se cúbica, e os octaedros MnO_6 ficam quase-regulares, com uma distância Mn-O média: $\langle Mn - O \rangle = 2,01\text{Å}$. Essa é a chamada transição Jahn-Teller do LaMnO_3 , que se manifestaria pelo desaparecimento da mesma.

Apesar dessa evidência dada por medidas de difração, considerações termodinâmicas indicam que a energia térmica em torno de T_{JT} não seria suficiente para remover a distorção dos octaedros [23], e portanto para $T \geq T_{JT}$, os octaedros MnO_6 continuariam localmente distorcidos. Assim, a chamada transição Jahn-Teller indicaria apenas uma mudança de distorções estáticas e cooperativas para distorções dinâmicas e locais dos octaedros. Em outras palavras, localmente, em torno dos átomos de Mn, a distorção seria mantida mas não haveria coerência de longo alcance das distorções. Isso na média poderia ser visto como uma única distância Mn-O, o que explica o resultado de difração.

Dois estudos, um por espalhamento Raman [18] e um de EXAFS [24] em LaMnO_3 vieram a fortalecer a idéia de que a desordem local do sistema é mantida acima da temperatura de transição, indicando que a transição seria realmente do tipo ordem-desordem, onde as distorções passariam a ser dinâmicas e locais.

Outros estudos foram publicados a respeito da transição Jahn-Teller em LaMnO_3 . O trabalho de Song *et. al* [25] mostrou através de ajustes do sinal EXAFS que a desordem local do sistema desaparece e as distâncias se colapsam acima da temperatura de transição (T_{JT}), o que contradiz os estudos anteriores. Porém, o trabalho de Sánchez *et. al* [26], utilizando novamente ajustes para analisar o sinal de EXAFS, vem novamente a enfatizar uma transição do tipo ordem-desordem, onde a distorção local é mantida acima da temperatura de transição (T_{JT}).

Esta contradição utilizando o método convencional de análise de EXAFS foi que nos motivou a buscar outros métodos de análise do sinal que viessem de alguma maneira complementar a análise de dados. Os diferentes métodos foram apresentados no **capítulo 2** desta tese.

Frente a essas evidências, estudamos por XAS a vizinhança local dos íons de Mn^{3+} em uma amostra cerâmica de LaMnO_3 [27] para temperaturas desde 10K até aproximadamente 900K, passando assim a temperatura de transição (T_{JT}). As medidas foram feitas na linha XAS-(D04B) LNLS pelo método de transmissão com o auxílio de um forno e um criostato.

4.1 Resultados da região de EXAFS

Primeiramente fizemos uma análise geral sobre o nosso sinal. A extensão máxima (k_{max}) do nosso sinal é de aproximadamente 14\AA^{-1} (fig. (4.1a)), que é uma extensão razoável, sobretudo em altas temperaturas onde o sinal é atenuado devido a efeitos de desordem térmica. Essa extensão nos dá uma resolução máxima em distância de $\delta R \cong 0.11\text{\AA}$ (eq. (2.16)). Isso não permite separar as duas distâncias menores ($1,91\text{\AA}$ e

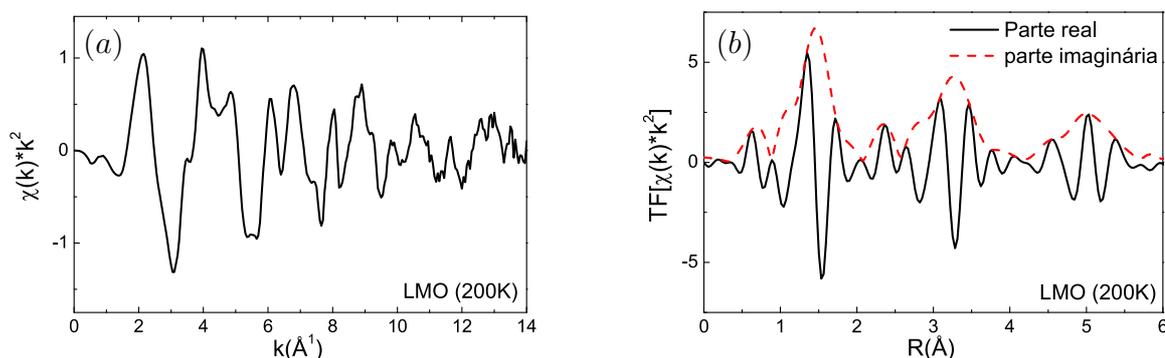


Figura 4.1: (a) Sinal EXAFS pesado em k^2 do composto LaMnO_3 medido a 200K. (b) Transformada de Fourier desse sinal.

1,97Å), as quais interpretamos como uma única distância média $(\text{Mn-O})_s \cong 1,94\text{Å}$.

Como queremos analisar modificações no octaedro MnO_6 , filtramos, usando o método clássico da transformada de Fourier, apenas o sinal referente a primeira esfera de vizinhos, que nesse caso inclui os seis vizinhos oxigênicos, sendo quatro a distância curta $(\text{Mn-O})_s$ e dois a uma distância longa $(\text{Mn-O})_l = 2,18\text{Å}$.

Como as distâncias Mn-O são muito próximas, logo apresentam frequências muito próximas, suas distribuições de distância se sobrepõem em um único pico (fig. (4.1b)), e o sinal de EXAFS apresenta um batimento. Acompanhamos a posição desse batimento, através da fase do sinal extraído, em todo o intervalo de temperatura. No caso de haver simetrização da estrutura local do octaedro seria esperado que o batimento do sinal desaparecesse, já que a separação entre as distâncias Mn-O se anularia e suas frequências passariam a ser iguais. Isso faria com que o valor de k_B aumentasse consideravelmente (eq. (2.29)) ou simplesmente não fosse encontrado nenhum batimento.

Olhando para a figura (4.2), onde apresentamos os valores de k_B relativos à temperatura ambiente, notamos que o batimento ainda existe mesmo acima de T_{JT} e que o valor de k_B não apresenta modificações brutais através da transição. Os erros, tanto para este método de análise como para os outros, foi estimado a partir da diferença en-

tre os valores obtidos para os dois sinais medidos a temperatura ambiente, sendo um no forno e um no criostato. Estes resultados deixam claro que não existe simetrização da estrutura local através de T_{JT} .

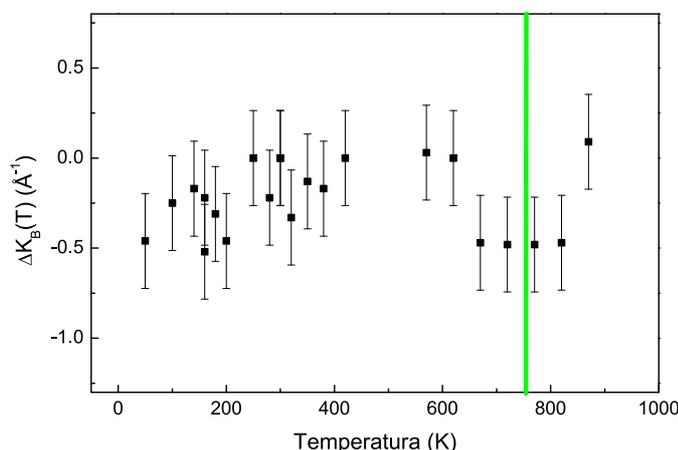


Figura 4.2: Variação da posição do batimento, tomando como referência a temperatura ambiente, em função da temperatura. A faixa vertical indica a temperatura de transição.

Para a análise de primeiros vizinhos aplicamos ainda os outros métodos de análise, explicados na primeira parte deste trabalho, a fim de confirmar este comportamento através da análise de outros fatores, e também para obtenção dos parâmetros estruturais do sistema.

Aplicamos o método da razão considerando um intervalo reduzido, onde podemos considerar que temos apenas uma distância na primeira esfera de vizinhos. Com isso estamos superestimando o nível de desordem do nosso sistema. Este tipo de análise permitiu avaliar a variação do ordenamento do sistema através da transição, novamente sem ter que levar em conta muitos outros parâmetros.

No caso de haver simetrização do sistema, a desordem deveria diminuir em relação ao sistema distorcido, e deveríamos encontrar uma grande diminuição no valor de σ^2

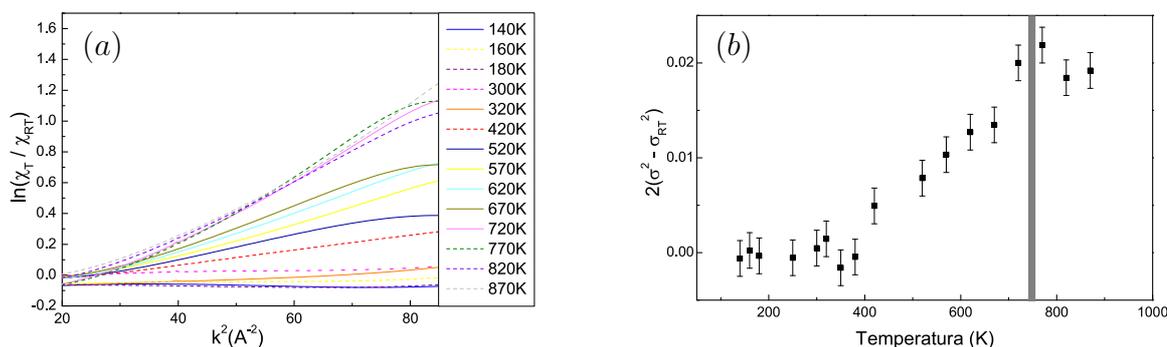


Figura 4.3: Resultados obtidos através da análise pelo método da razão. A figura (a) mostra o comportamento esperado para $\ln[\chi_T/\chi_{RT}]$ versus k^2 , onde tomamos a temperatura ambiente (RT) como referência. Na figura (b) apresentamos o fator de Debye-Waller relativo à temperatura ambiente, encontrado pelo coeficiente linear das retas em (a). A faixa vertical indica a temperatura de transição

fugindo assim do comportamento para um fator Debye-Waller térmico, que como veremos mais adiante, deve ser aproximadamente linear. Além disso, não esperaríamos encontrar um comportamento tão linear, já que haveria uma maior diferença entre os sinais devido ao desaparecimento do batimento.

A figura (4.3a) mostra que o comportamento obtido para a curva $\ln[\chi_T/\chi_{RT}]$ versus k^2 é aproximadamente linear na região estudada, como esperado para este método, para todas as temperaturas. Na figura (4.3b) apresentamos o comportamento do fator de Debye-Waller em função da temperatura, encontrado através do coeficiente linear das retas na figura (4.3a). Vemos através do gráfico que existe um pequeno aumento da desordem ao redor da transição, porém acima dela este fator volta a seguir o comportamento esperado para um fator de desordem térmica.

Agora que temos informações sobre o comportamento local da estrutura do octaedro MnO_6 através da transição, fizemos uma análise através do método de ajustes, fazendo uma correlação inicial dos parâmetros compatível com um sistema sem modifi-

cação estrutural, para determinação dos parâmetros estruturais. Para mostrar a qualidade dos ajustes, apresentamos na figura (4.4) o ajuste do sinal EXAFS referente à primeira esfera de vizinhos oxigênio do composto LaMnO_3 medido a temperatura de 200K.

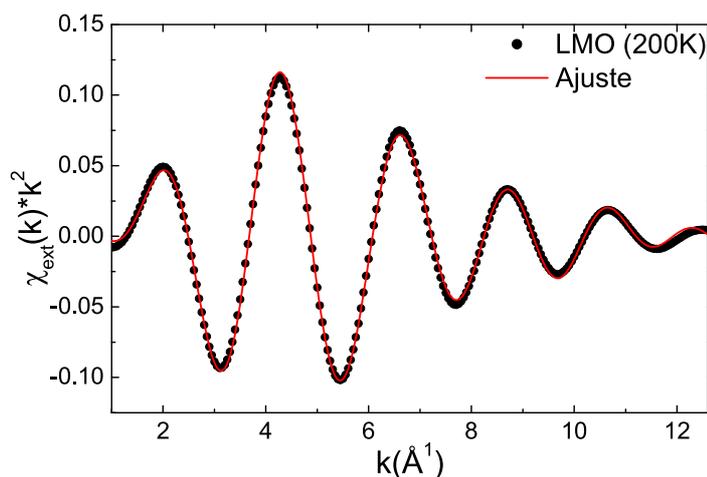


Figura 4.4: Sinal de EXAFS referente à primeira esfera de vizinho oxigênio no composto LaMnO_3 (ponto) medido a 200K e ajuste em duas camadas obtido para esse sinal (linha contínua)

Mantivemos todos os parâmetros de amplitude ($S_0^2 eN$), exceto o Debye-Waller, fixos para todas as temperaturas, já que estamos considerando o sistema suficientemente parecido em todo o intervalo de temperatura estudado. Com isso esperamos encontrar um comportamento da evolução do fator de Debye-Waller compatível com a evolução da desordem térmica.

A dependência do fator de Debye-Waller com a temperatura pode ser descrita pelo modelo de Eintein para vibrações de uma rede de átomos. Neste modelo assume-se que os átomos da rede executam oscilações harmônicas independentes em torno da posição de equilíbrio com uma frequência ω_E , que chamamos de frequência de

Einstein. A dependência de σ^2 com a temperatura pode então ser escrita como:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar^2}{2\theta_E M k_b} \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right), \quad (4.1)$$

onde M é a massa reduzida para o caminho de espalhamento estudado, k_b é a constante de Boltzman e θ_E é a chamada temperatura de Einstein. No caso de baixas temperaturas ($T/\theta_E \ll 1$) podemos escrever: $\sigma^2(T) = \text{constante}$. No caso de altas temperaturas ($T/\theta_E \gg 1$) podemos aproximar $\coth(\theta_E/T) \cong 2T/\theta_E$, e ficamos com

$$\sigma^2(T) = 2\beta(T/\theta_E), \quad (4.2)$$

e portanto esperamos um comportamento linear em T .

Em uma primeira análise através do método de ajustes, consideramos que a desordem nas duas camadas fosse igual: $\sigma_s^2 = \sigma_l^2$, onde σ_s^2 é o fator de Debye-Waller associado à camada de distância curta $(\text{Mn-O})_s = 1,94$ e σ_l^2 é associado à camada de distância longa $(\text{Mn-O})_l = 2,17$. Fazendo essa correlação diminuímos um parâmetro de ajuste. Em uma segunda análise, essa consideração não foi feita, e com isso avaliamos a desordem de cada camada separadamente.

Fixamos também a fase do sistema (E_0) em todas as temperaturas a fim de avaliar o comportamento das distâncias. O que se espera é que não ocorram modificações nos valores das distâncias através da temperatura de transição, já que o sistema mantém sua estrutura.

Na figura (4.5) apresentamos os valores das distâncias obtidos pelo método de ajustes usando as correlações anteriormente mencionadas. Podemos claramente observar que não existe nenhuma modificação nos valores das distâncias durante todo o intervalo de temperatura estudado, mantendo-se constante inclusive através da temperatura de transição, como era esperado. Esse é o comportamento obtido tanto para os ajustes considerando desordem igual para as duas camadas como considerando-as diferentes.

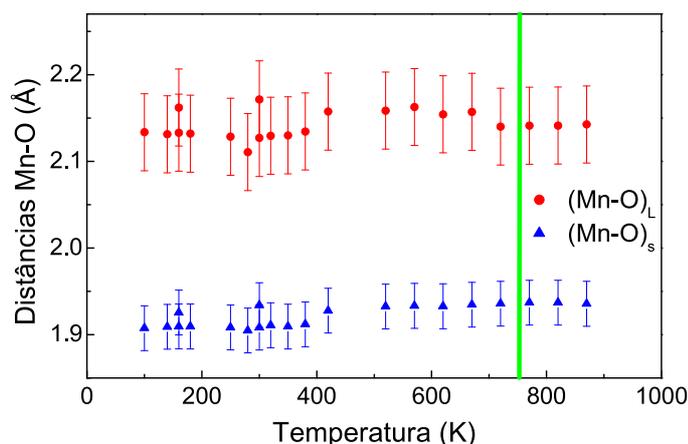


Figura 4.5: Distâncias Mn-O encontradas através de análise pelo método de ajuste. A faixa vertical indica a temperatura da transição Jahn-Teller

Na figura (4.6) apresentamos o comportamento do Debye-Waller para todo o intervalo de temperatura obtidos através dos ajustes nas duas considerações assumidas. Na primeira figura (4.6a) apresentamos os resultados considerando $\sigma_s^2 = \sigma_l^2$, juntamente com um ajuste ao modelo de Einstein (eq. (4.1)) para o comportamento de desordem térmica. Como esperado, não existe diminuição no valor de σ^2 acima da temperatura de transição, indicada pela faixa vertical. O modelo de Einstein ajusta bem os pontos experimentais para uma temperatura de Einstein $\theta_E = 990K \pm 40K$.

Na figura (4.6b) apresentamos os resultados considerando $\sigma_s^2 \neq \sigma_l^2$, novamente com ajustes ao modelo de Einstein para cada camada. Vemos que o comportamento e os valores do fator de Debye-Waller abaixo da temperatura de transição T_{JT} é bastante diferente para as duas camadas. Comportamentos similares já foram reportados anteriormente na literatura [28]. Apesar de uma maior dispersão dos pontos para o σ^2 da camada de distância mais longa, abaixo da transição, acima dela, a desordem das duas camadas parecem seguir comportamentos bastante similares.

Novamente não existe diminuição no valor de σ^2 acima de T_{JT} , confirmando mais uma vez que não existe simetrização da estrutura acima da transição. Além disso, o

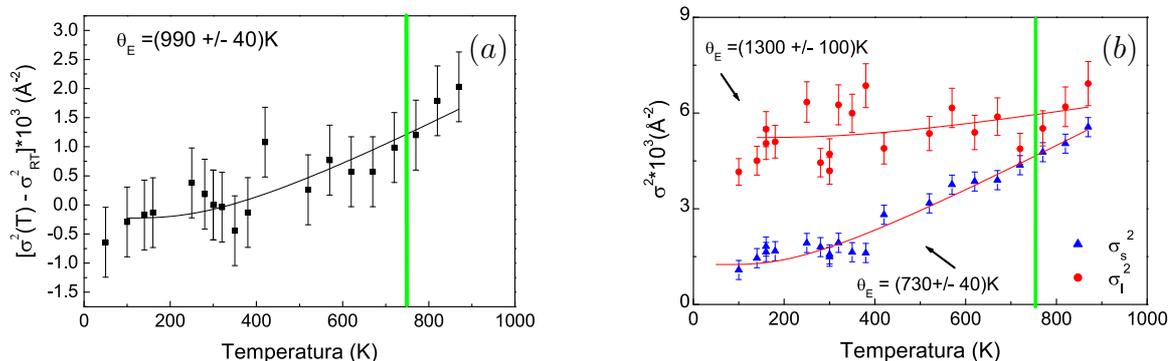


Figura 4.6: Fator de Debye-Waller encontrado através de análise pelo método de ajustes considerando $\sigma_s^2 = \sigma_l^2$ (a) e considerando $\sigma_s^2 \neq \sigma_l^2$ (b). As linhas contínuas correspondem ao ajuste ao modelo de Einstein (eq. (4.1)). A faixa vertical indica a temperatura da transição Jahn-Teller.

modelo de Einstein ajusta bem os pontos para as duas camadas, porém com θ_E diferentes para cada uma delas, sendo $\theta_E = 730K \pm 40K$ para a camada de distância curta e $\theta_E = 1300K \pm 100K$ para a camada de distância longa. Isto indica que a variação no fator de Debye-Waller é devido somente ao aumento da desordem térmica do sistema.

As respostas obtidas para a região de EXAFS por todos os métodos de análise aplicados neste composto são bastante coerentes, indicando claramente que não existe simetrização da estrutura do octaedro MnO_6 acima da temperatura de transição, confirmando ser esta uma transição do tipo ordem-desordem.

4.2 Resultados da região de XANES

O espectro XANES do composto $LaMnO_3$ na borda K do manganês (fig. (4.7)) pode ser separado em várias regiões em energia. Entre 6537 e 6542 eV estende-se a região de estruturas de baixa intensidade na região de pré-borda, que tem origem principalmente nas transições dipolares parcialmente permitidas para os estados 3d hibridiza-

dos com os estados p dos ligantes O . De 6543 a 6548 eV as estruturas observadas são associadas a transições para estados $4p$, assim como a linha principal na borda (6550-6560eV). Acima da borda a ressonância observada (6550-6575) é devida a espalhamentos múltiplos do fotoelétron.

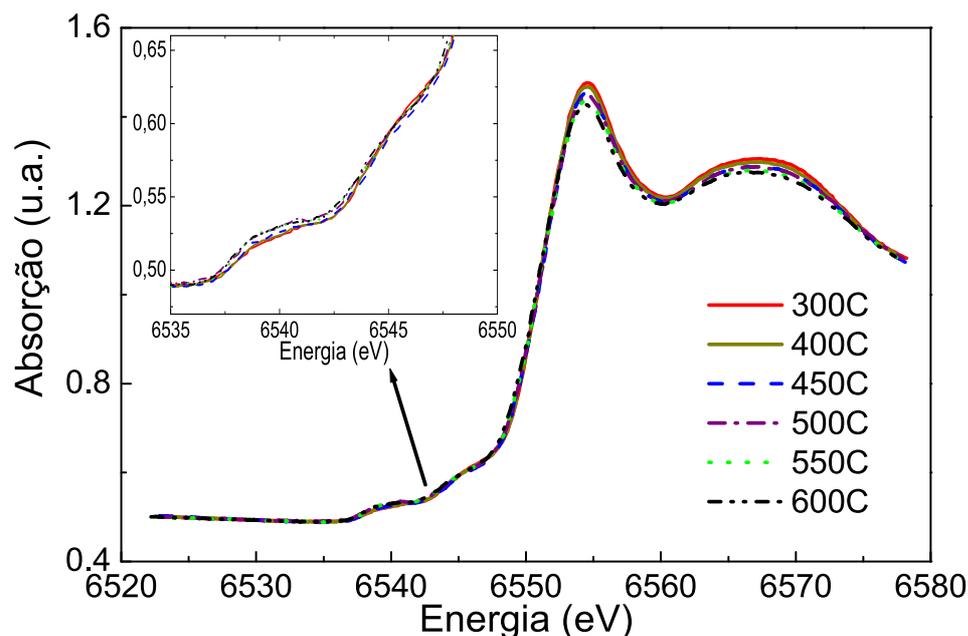


Figura 4.7: Espectros de XANES na borda K do Mn em LaMnO_3 normalizados, em função da temperatura.

As diversas estruturas presentes na região de XANES das manganitas tem uma grande sensibilidade às variações na simetria local, na valência ou na distancia Mn-O [29, 30]. No composto LaMnO_3 espera-se que modificações da simetria local do octaedro MnO_6 afetem a hibridação dos estados $3d$, manifestando-se por modificações importantes na região de pré-borda. Um aumento da simetria do octaedro, por restaurar a centrosimetria deveria resultar, em particular, numa diminuição das estruturas da pré-borda.

Experimentalmente não se observam modificações importantes através da transição Jahn-Teller. Não é observada modificação na intensidade relativa dos dois picos da pré-borda. Observa-se com o aumento da temperatura, um pequeno aumento progressivo dessa pré-borda, juntamente com uma pequena diminuição da intensidade da linha principal. Essas modificações podem ser associadas a um pequeno aumento da delocalização dos elétrons e_g com a temperatura. Um máximo da amplitude dessa variações na temperatura da transição T_{JT} está associado com a diminuição da resistividade reportada nesta transição [7]. Fica claro, entretanto, que estes efeitos são muito pequenos para serem associados a uma modificação da simetria do poliedro MnO_6 .

Capítulo 5

Manganitas dopadas

No composto LaMnO_3 abaixo de $T_N \approx 140 \text{ K}$, os íons de Mn^{3+} se ordenam antiferromagneticamente, enquanto que os orbitais 3d também se ordenam para formar uma estrutura cristalina perovskita fortemente distorcida. Para manganitas levemente dopadas com cátions 2+, ($0 \leq x \leq 0.15$ e $0.85 \leq x \leq 1$), o mecanismo de dupla-troca ferromagnética compete com o mecanismo convencional de supertroca antiferromagnética, que se origina da sobreposição das funções de onda entre íons Mn-O-Mn vizinhos combinada com o princípio de exclusão de Pauli. Tal competição dá origem ao ferromagnetismo relativamente fraco observado para composições próximas aos compostos principais da série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Estudos teóricos recentes sugerem uma tendência em direção à segregação de fases para manganitas levemente dopadas tanto com buracos como com elétrons [31, 32]. De fato, para LaMnO_3 dopado com buracos, estudos de espalhamento de nêutrons em monocristais revelaram a existência de inhomogeneidades magnéticas em escala nanométrica a baixas temperaturas [33]. Além disso, um estudo de EXAFS no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.3$) realizado na borda do cation (Sr) mostrou um desvio a distribuição aleatória dos cátions [9], sustentando a hipótese de segregação química nestes compostos.

Do outro lado do diagrama de fase, estudos em CaMnO_3 dopado com La (dopado com elétrons) mostrou o desenvolvimento de uma distribuição espacial líquida

de aglomerados ferromagnéticos de tamanho médio $\approx 10\text{\AA}$ [8], em estreita analogia às manganitas dopadas com buracos. Este resultado sugere uma tendência universal para segregação de fases em manganitas levemente dopadas, onde supertroca e dupla troca competem com magnitudes comparáveis. Estabelecer se esta segregação eletrônica corresponde ou não a uma segregação química é um problema experimental de grande importância, que pode provar a universalidade do cenário de segregação de fases para o estado fundamental das manganitas. Como o composto CaMnO_3 apresenta uma estrutura cristalina menos distorcida que o composto LaMnO_3 , estudos sistemáticos em CaMnO_3 dopado com elétrons podem permitir uma melhor caracterização da evolução da desordem e das distorções a nível local.

Neste trabalho realizamos um estudo em função da concentração em manganitas fracamente dopadas com elétrons. Duas técnicas foram utilizadas na tentativa de obter informações sobre inomogeneidades químicas presentes nestes compostos: ASAXS e EXAFS.

A técnica de espalhamento ressonante (ou anômalo) de raios-X a baixo ângulo (ASAXS do termo em inglês Anomalous Small Angle X-ray Scattering), assim como EXAFS, é também uma técnica seletiva ao elemento químico, pois o fator de espalhamento apresenta grandes variações próximo às bordas de absorção dos elementos. Apresentamos uma breve explicação sobre esta técnica na seção seguinte, juntamente com os resultados obtidos.

5.1 Espalhamento ressonante de raios-X a baixo ângulo

O espalhamento de raios-x pelos átomos é devido à interação com os elétrons. O fator de espalhamento atômico f_a é definido como

$$f_a = f_0 + f' + if'' , \quad (5.1)$$

onde f_0 é o termo não ressonante, independente da energia incidente. O termo $f' + if''$ é o termo ressonante, ou anômalo, que depende da energia, apresentando grandes

variações próximo às bordas de absorção do elemento espalhador. Devido a esse termo, a intensidade espalhada por um elemento apresenta variações próximo à borda de absorção, as quais dependem da concentração do elemento espalhador na matriz estudada. Isso pode ser utilizado para identificar a presença de domínios de espalhamento, de escala nanométrica, dentro de uma estrutura.

No presente trabalho utilizamos este método para buscar evidências de inhomogeneidade na distribuição dos átomos de lantânio nos compostos dopados da série $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LCMO), que podemos interpretar como nanopartículas ricas em La dentro da matriz do composto.

A intensidade espalhada por uma nanopartícula dentro de uma matriz pode ser escrita como [34]

$$I(q) = K (\rho_a - \rho_m)^2 S(q) , \quad (5.2)$$

onde $S(q)$ é o fator de forma das partículas, que não depende da energia incidente, ρ_a é a densidade de elétrons na nanopartícula e ρ_m é a densidade de elétrons na matriz.

Comparando o espalhamento de amostras dopadas ($\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$) com o da amostra não dopada (CaMnO_3 - CMO) seria esperado uma contribuição devido aos aglomerados ricos em La, devido à diferença na densidade eletrônica nessa região. Fazendo medidas próximo à ressonância do La, esta contribuição deveria mudar devido à variação no termo ressonante do fator de espalhamento.

Foram realizadas medidas na linha XRD1 (D12A) do LNLS em uma energia de 9000 eV e próximo à borda L_3 (5483eV) nas amostras de LCMO com 3 e 5% de La, e na amostra não dopada (CMO). A geometria utilizada é apresentada na figura (5.1). Um cristal de Ge foi utilizado como analisador para filtrar espalhamentos inelásticos, e do próprio ar e também contribuições devido à fluorescência dos outros elementos da matriz. As amostras foram moídas (grãos $\leq 20\mu\text{m}$) e colocadas em um porta amostra padrão da linha XRD1.

As medidas foram realizadas com a amostra girando, a fim de eliminar contribuições devido à possível orientação preferencial dos grãos, e variações no tamanho dos

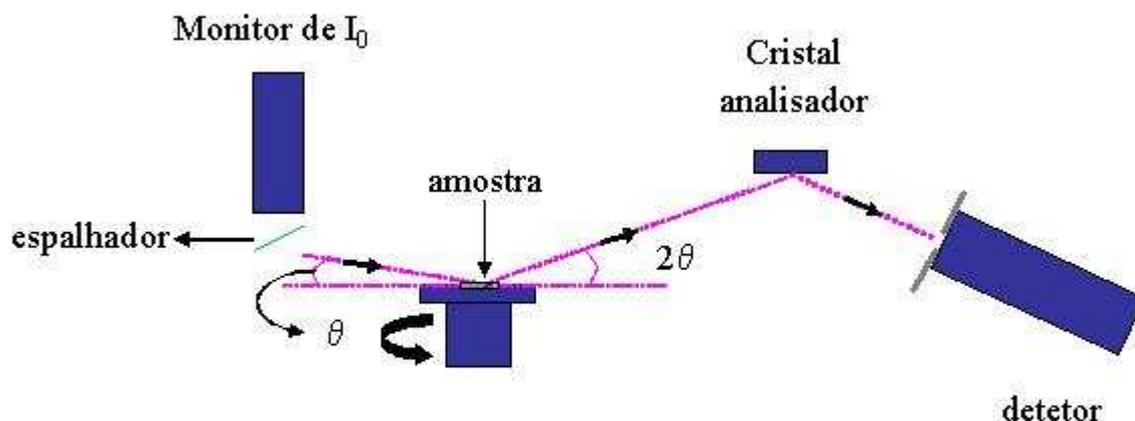


Figura 5.1: Geometria utilizada nas medidas de difração

mesmos.

Foram feitas aquisições até altos ângulos ($1^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$) para obter difratogramas dos sistemas dopado e não dopado. Foram medidos aproximadamente 100 pontos por grau, e foi acumulada uma contagem de aproximadamente 1s por ponto. A normalização dos dados foi feita pela intensidade do pico de Bragg de maior intensidade. Na figura (5.2) apresentamos os difratogramas normalizados medidos na energia de 9keV para uma amostra dopada (LCMO, $x=0,05$) e para a amostra não dopada (CMO). Foi feita uma ampliação de um dos picos para mostrar a qualidade dos dados. Existe um pequeno deslocamento entre os picos, já que a substituição de Ca^{2+} por La^{3+} na estrutura de CaMnO_3 induz a substituição de uma pequena parte de Mn^{4+} por Mn^{3+} , que possui um caráter Jahn-Teller, causando uma distorção na estrutura.

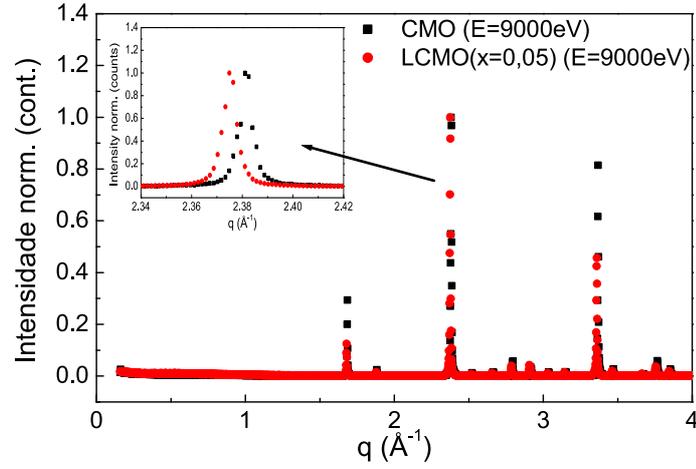


Figura 5.2: Difratograma das amostras dopada LCMO e não dopada CMO na energia de 9000eV. A região de um pico foi ampliada para mostrar a qualidade dos dados.

Estamos buscando aglomerados ricos em La, que também podemos interpretar como nanopartícula de La dentro da matriz. Voltando a lei de Bragg temos que

$$2d \sin \theta = \lambda_i, \quad (5.3)$$

onde λ_i é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo com que a radiação incide no material, e d é a separação entre os planos do material, ou o tamanho de nanopartículas presentes no material. O módulo do vetor de espalhamento q é dado por:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda_i}. \quad (5.4)$$

Substituindo esta equação na anterior (eq. (5.3)) encontramos que

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (5.5)$$

e com isso calculamos a posição onde seria esperado uma contribuição devido à aglomerados ricos em La da ordem de 10Å : $q \cong 0,62\text{Å}^{-1}$. Logo, analisamos a região de baixo q na busca de evidências de segregação química.

Além das medidas a 9000eV, foram feitas medidas a 5483eV. Para identificar a posição em energia relativa à borda de absorção, e dessa maneira ter uma idéia da variação do fator de espalhamento anômalo, foi feita uma calibração usando um espectro de absorção de raios-X. Para isso foi medido um espectro de absorção de LaMnO_3 desde a borda L_3 do La até a borda K do Mn, juntamente com uma folha metálica de Mn. Calibrando todo o espectro em relação à borda do Mn, identificamos que a borda L_3 do La está a 5385eV. A figura (5.3) mostra o espectro de absorção e o termo ressonante do fator de espalhamento na região próximo à borda L_3 . A seta indica a posição aproximada em energia em que foram realizadas as medida de difração ressonante.

Analisando a região de baixo q para as medidas a 9000eV verificamos inicialmente uma contribuição em $q \cong 0,56\text{\AA}^{-1}$ para a amostra dopada com 5% de La comparada com a amostra não dopada, como podemos ver pela figura (5.4a), onde as linhas mais grossas servem como guia para os olhos. Esse valor é compatível com a presença de nanopartículas ricas em La de aproximadamente 11\AA na matriz, que está relativamente próximo do tamanho esperado.

Fizemos então medidas na ressonância nas mesmas amostras. Olhando para a figura (5.4b) vemos que houve uma diminuição no contraste dessa contribuição, que era esperada devido ao decréscimo do fator de espalhamento anômalo na região próximo à borda de absorção. Porém essa contribuição aparece a $q \cong 0,48\text{\AA}^{-1}$, que é compatível com nanopartículas de aproximadamente 13\AA , mas está deslocada em relação à posição encontrada nas medidas a 9000eV.

Foi necessário então refazer o experimento, a fim de comprovar que o efeito encontrado fosse devido a algum efeito físico e não às condições do experimento. Foram medidas as amostras dopadas de 3 e 5% de La e a amostra não dopada. As medidas foram feitas a baixo ângulo ($0,7^\circ \leq \theta \leq 10^\circ$) com aproximadamente 40 pontos por grau, mas acumulando aproximadamente 20s por ponto.

Analisando novamente a região de baixo q para a amostra dopada com 5% de La comparada com a amostra não dopada medidas na energia de 9000eV (fig. (5.5a)),

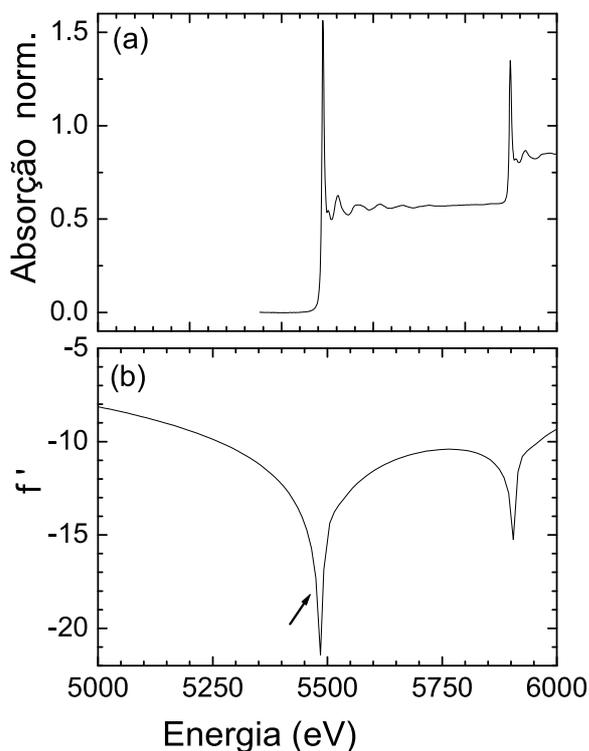


Figura 5.3: (a) Espectro de absorção na borda L_3 do La em LaMnO_3 , calibrado na pela posição da borda K do Mn neste composto e no metal, e (b) fator de espalhamento anômalo calculado para esse composto, utilizando a mesma calibração. A seta indica a região onde foram feitas as medidas ressonantes.

encontramos agora uma contribuição em $q \cong 0,84\text{\AA}^{-1}$, não havendo portanto repetibilidade nos dados. Analisando também as medidas feitas na amostra de 3% de La (fig.(5.5b)), não encontramos nenhuma contribuição no espalhamento na região de baixo q .

Concluimos então que os efeitos observados inicialmente não são efeitos físicos atribuídos a possível segregação química de La. Atribuimos tais efeitos à imperfeições na superfície da amostra. Outro fator que dificulta este experimento, é que os espaçamentos entre grãos podem estar contribuindo significativamente para o sinal a baixo

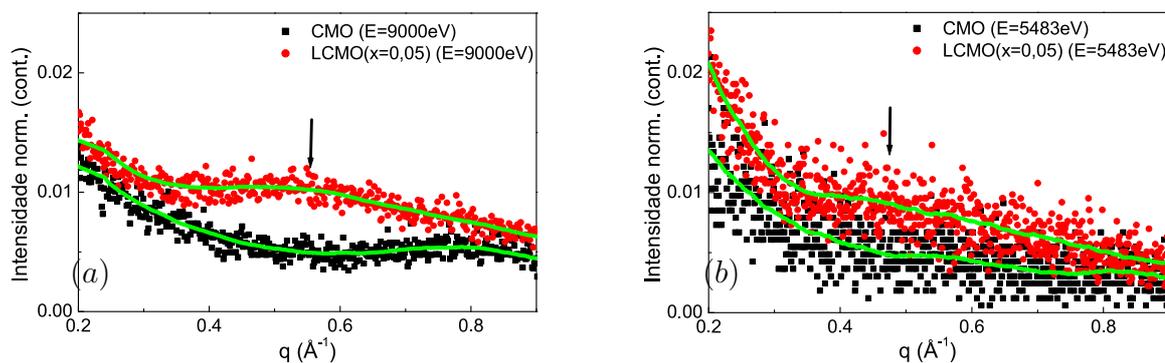


Figura 5.4: Primeira rodada de medidas de espalhamento para a amostra dopada (LCMO) com 5% de La e para a mostra não dopada (CMO) na energia de 9000eV (a) e na ressonância da borda L_3 do La (5483eV) (b)

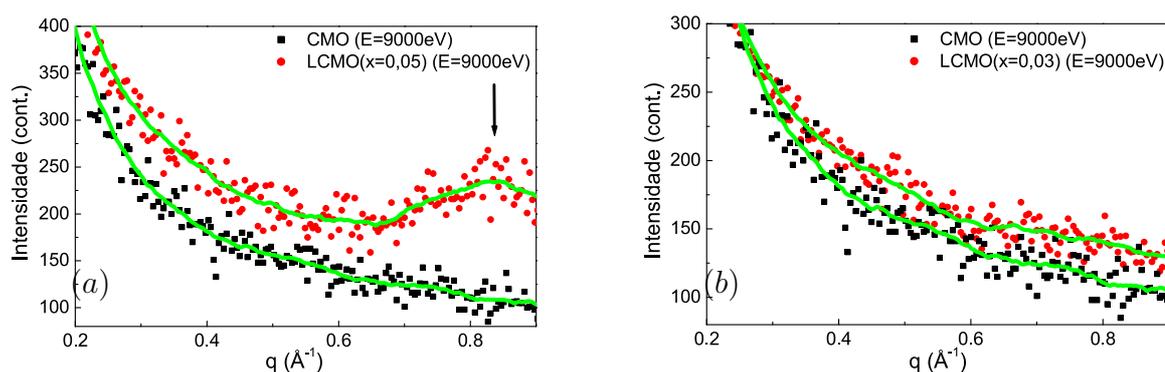


Figura 5.5: Segunda rodada de medidas de espalhamento para a amostra não dopada (CMO) e para as amostras dopadas (LCMO) com 5% (a) e 3% (b) de La na energia de 9000eV

ângulo, sobrepondo-se sobre qualquer possível efeito devido a um pequeno ($\approx 10\text{\AA}$) aglomerado de La, e isto não é possível evitar neste tipo de experimento. Logo, apesar da seletividade química e da sensibilidade a pequenas estruturas que esta técnica apresenta, não foi possível verificar nenhuma evidência de segregação química por

esta técnica nos compostos estudados ($\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, $x \approx 3 - 5\%$).

5.2 Espectroscopia de absorção na borda L_3 do La nos sistemas $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ para $0 \leq x \leq 0,20$

O composto CaMnO_3 , por conter apenas íons Mn^{4+} e não conter o íon com caráter Jahn-Teller Mn^{3+} , apresenta uma estrutura menos distorcida que LaMnO_3 , que possui uma estrutura distorcida devido ao caráter Jahn-Teller do íon Mn^{3+} , como apresentamos no capítulo anterior. A dopagem com La distorce um pouco a estrutura, já que induz íons Mn^{3+} . Neste trabalho estudamos sistemas com dopagens relativamente baixas para ($0 \leq x \leq 0,20$), e portanto a distorção da estrutura será pequena.

Inicialmente fizemos simulações, com o auxílio do FEFF [13], a fim de verificar quais as modificações esperadas na forma do sinal EXAFS no caso de haver uma vizinhança com mais vizinhos La do que o esperado para uma distribuição aleatória.

Foram comparados um sinal de uma estrutura de CaMnO_3 , onde substituímos somente o átomo central por um La, e uma estrutura de CaMnO_3 também com o átomo central sendo La, mas com dois dos seis vizinhos do sítio A, na terceira esfera de vizinhos, substituídos por átomos de La (fig. (5.6)). No primeiro caso, devemos ter somente vizinhos Ca no sítio A. Esta seria aproximadamente a vizinhança esperada para compostos de baixa concentração, já que os átomos de La estariam bem distribuídos na estrutura, e um átomo de La não enxergaria outros átomos de La. Já no segundo caso temos alguns vizinhos La e outros Ca. Esta seria uma possível vizinhança esperada no caso de as regiões de La estarem se aglomerando em alguns pontos da estrutura.

No caso simulado estamos considerando um caso com cerca de 33% (1/3) de La na esfera de vizinhos do sítio A, que para a amostra de 10% de La, por exemplo, corresponderia a uma desvio de aproximadamente 200% em relação à concentração nominal. No caso do estudo de Shibata em manganitas dopadas com buracos [9] o desvio em relação à concentração esperada foi de cerca de 100%.

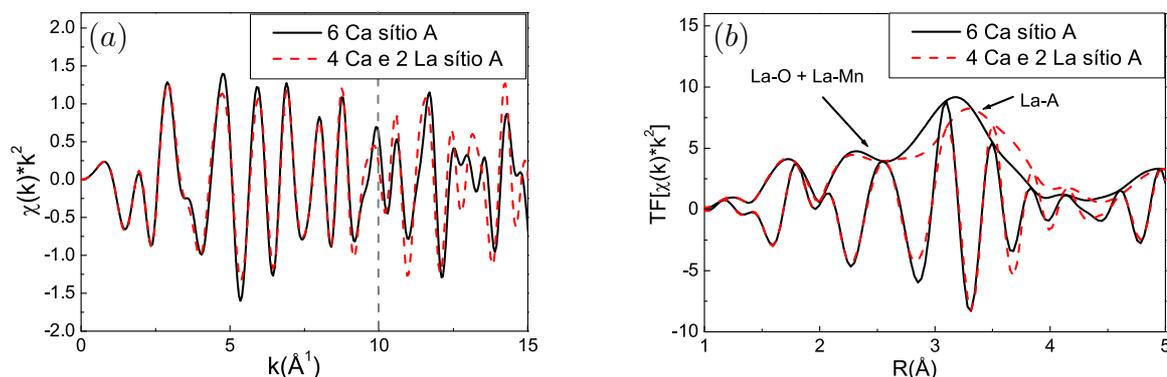


Figura 5.6: Espectros de EXAFS simulados (a) e TF desse sinal extraída até o limite de 10\AA^{-1} (b) para uma estrutura de CaMnO_3 com o átomo central substituído por La e todos os vizinhos do sítio A sendo Ca (linha contínua) e com dois dos seis vizinhos Ca substituídos por La (tracejado).

Vemos pela figura (5.6a) que não temos modificações na fase do sinal. Podemos notar pequenas modificações em amplitude em torno de 5\AA^{-1} , mas as maiores modificações são vistas acima de 10\AA^{-1} . Entretanto, devido à proximidade das bordas de absorção L do La e K do Mn (fig. (2.3)), a extensão máxima obtida para o sinal experimental é de aproximadamente 10\AA^{-1} .

A figura (5.6b) mostra a região correspondente à esfera de vizinhos do sítio A da TF do sinal EXAFS simulado extraído para uma região limitada à extensão do sinal experimental de 10\AA^{-1} . Apesar de notarmos pela magnitude da TF um deslocamento do pico, vemos pela parte imaginária da TF que não existem modificações na fase do sinal, mas pode-se notar variações razoáveis na amplitude, o deslocamento sendo devido apenas à variações da amplitude em sentidos contrários em posições próximas do sinal.

Foram feitas medidas de EXAFS na borda L_3 do La na linha XAS (D04B-LNLS) pelo método de fluorescência em amostras policristalinas de $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$) na forma de pastilha. Foi observado uma diminuição da amplitude do

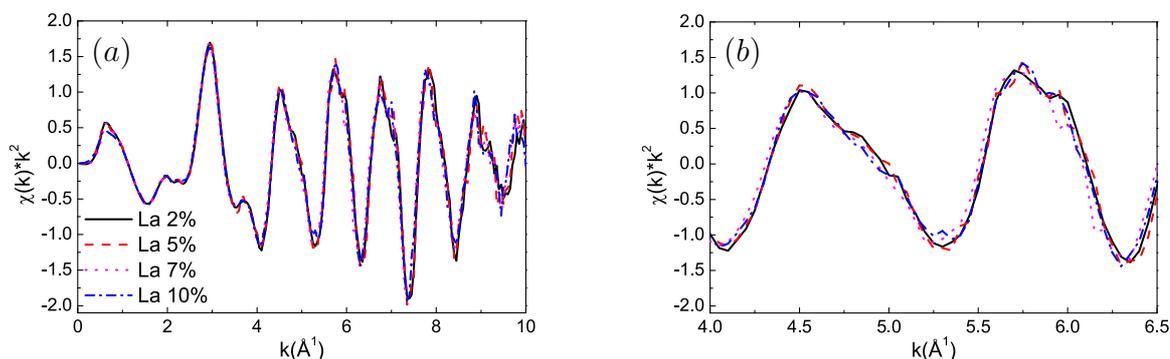


Figura 5.7: (a) Espectros de EXAFS experimentais. (b) Região ampliada do sinal EXAFS, onde esperaríamos modificações.

sinal de EXAFS com o aumento da concentração de lantânio no composto, mostrando que o efeito de auto-absorção é bastante significativo neste caso, como esperado para amostras espessas não muito diluídas no elemento absorvedor. Isso poderia ser bastante prejudicial na interpretação dos resultados deste estudo, visto que os efeitos que buscamos manifestam-se na amplitude do sinal EXAFS.

O efeito de auto-absorção foi corrigido de forma satisfatória com o programa feito em colaboração com o Ms. Carlos Perez, e os espectros de EXAFS puderam ser analisados.

Na figura (5.7a) apresentamos o sinal EXAFS experimental após a correção dos efeitos de auto-absorção. Vemos que os sinais são bastante parecidos para todas as composições, não apresentando modificações consideráveis nem em amplitude nem em fase. Ampliando a região em torno de 5Å^{-1} (fig. (5.7b)), onde seriam esperadas modificações mais significativas em amplitude, dentro da região estudada, no caso de haver aglomerados de La no sistema, novamente nota-se que não existe modificação significativa dentro do ruído do sinal.

Analisando então a região da esfera de vizinhos do sítio A pela TF do sinal EXAFS (fig. (5.8)) vemos novamente que a forma do sinal é bastante similar para todas as

composições. Assim como esperado, não existe nenhuma modificação na fase do sinal, como podemos claramente notar pela parte imaginária da TF. Além disso, não existem modificações significativas na amplitude da TF, o que é possível notar tanto pela parte imaginária quanto pela magnitude desse sinal.

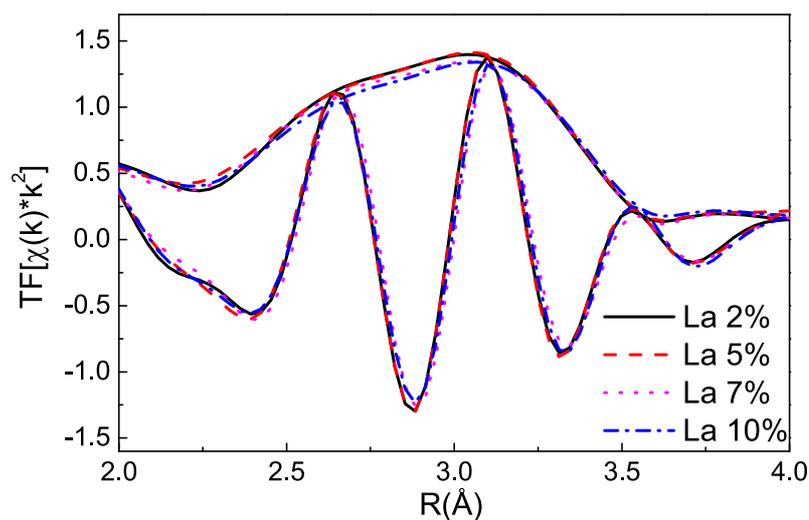


Figura 5.8: Transformada de Fourier dos sinais EXAFS experimentais, mostrando somente a região do pico correspondente à esfera de vizinhos no sítio A.

Notamos que mesmo para o caso simulado, onde não consideramos a desordem do sistema, os efeitos são pequenos. Na análise do sinal experimental, não foi verificada nenhuma modificação significativa em função da variação da concentração de La.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho estudamos a ordem local em manganitas. Utilizamos a técnica de XAS por sua seletividade ao elemento químico e sensibilidade à ordem local em torno do elemento selecionado.

Neste manuscrito revisamos o método convencional e outros dois métodos alternativos de análise do sinal de EXAFS. Mostramos que o *Método de derivada das fases*, apesar de pouco utilizado atualmente, é muito útil na análise estrutural de sistemas distorcidos onde uma esfera de vizinhos contém mais de uma distância, como no caso de LaMnO_3 . Apresentamos também uma revisão sobre o *Método da razão*, que também não é utilizado com muita frequência, mas é bastante útil em estudos em função da temperatura, por exemplo. Estes dois métodos, apesar de não fornecerem diretamente todos os parâmetros estruturais, nos dão informações sobre a evolução de um sistema.

Na análise do caráter local da transição Jahn-Teller, a combinação destes três métodos de análise do sinal da região EXAFS, juntamente com a análise do sinal da região de XANES, permitiu estabelecer que a distorção local dos octaedros MnO_6 é mantida mesmo acima da temperatura de transição Jahn-Teller. Este resultado indica, portanto, que se trata de uma transição do tipo ordem-desordem, onde a distorção local é mantida, mas ela deixa de ser cooperativa, não existindo mais coerência a longo alcance, o que explica a transição estrutural observada.

No estudo das manganitas dopadas $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ com $x \approx 1$ associamos à técnica de EXAFS a técnica de SAXS com o objetivo de evidenciar inhomogeneidades químicas que pudessem explicar a segregação de fases magnéticas. A análise de EXAFS necessitou a correção prévia de efeitos de auto-absorção. Não observamos desvios à distribuição aleatória de cátions por EXAFS. Dentro do ruído dos sinais experimentais e do limites das técnicas, não foi verificada nenhuma alteração significativa dos sinais que indicasse segregação química de La nesse sistema.

Além do objetivo específico de estudar distorções locais e desvios à distribuição aleatória, procuramos dentro deste trabalho avançar significativamente com o desenvolvimento da técnica XAS, principalmente do ponto de vista da análise de dados neste tipo de sistema complexo. O estudo da desordem local em perovskitas é, de fato, um problema complexo de espectroscopia de absorção de raios X, porque através das medidas de XAS obtemos uma média de sítios locais distorcidos, e as várias contribuições têm que ser levada em conta em conjunto na análise de dados. Foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia rigorosa nos ajustes dos dados por mínimos quadrados e uso o mais amplo possível de métodos alternativos.

Bibliografia

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzappel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelice $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2331, 1993.
- [2] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kydo, and N. Furukawa. Giant magnetotransport phenomena in filling-controlled Kondo lattice system: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63:3931, 1994.
- [3] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel, and R. Ramesh. Colossal magnetoresistance in $La - Ca - Mn - O$ ferromagnetic thin films (invited). *J. Appl. Phys.*, 76:6929, 1994.
- [4] C. Zener. Interaction between the d -Shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82:403, 1951.
- [5] I.B. Bersuker. The Jahn-Teller effect in crystal chemistry and spectroscopy. *Coordination Chemistry Rev.*, 14:357, 1975.
- [6] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsart, and A. Revcolevschi. Neutron diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric $LaMnO_3$. *Phys. Rev. B.*, 57:R3189–R3192, 1998.
- [7] J.-S. Zhou and J.B. Goodenough. Paramagnetic phase in single-crystal $LaMnO_3$. *Phys. Rev. B.*, 60:R15002–R15004, 1999.

- [8] E. Granado, C.D. Ling, J.J. Neumeier, J.W. Lynn, and D.N. Argyriou. Inhomogeneous magnetism in La-doped camno_3 . (ii) nanometric-scale spin clusters and long-range spin canting. *Phys. Rev. B*, 68:134440, 2003.
- [9] T. Shibata, B. Bunker, J.F. Michell, and Peter Schiffer. Indications of intrinsic chemical and structural inhomogeneity in lightly doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. L*, 88:207205–1/4, 2002.
- [10] Robert Einsberg and Robert Resnick. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus, 1979.
- [11] D. C. Koningsberger and R. Prins, editors. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, volume 92 of *Chemical Analysis*. John Wiley and Sons, 1988.
- [12] Boon K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, 1986.
- [13] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, and R. C. Albers. *feff*. *J. Am. Chem Soc.*, 113:5135, 1991.
- [14] E. A. Stern. Number of relevant independent data points in x-ray absorption fine structure spectra. *Phys. Rev. B*, 48:9825, 1993.
- [15] James E. Penner-Hahn. X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 190-192:1101–1123, 1999.
- [16] G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner, and A. Werner. Extended X-ray-absorbtion fine-structure beats: A new method to determine differences in bond lengths. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1411, 1977.
- [17] H. Jaffres, P. Le Fevre, H. Magnan, A. Midoir, D. Chandesris, L. Ressler, A. Schuhl, F. Nguyen Van Dan, M. GOiran, J. P. Peyrade, and A.R. Fert. Correlation between magnetism and structural relaxation in thin Fe(001) films patterned by the atomic saw method. *Phys. Rev. B*, 61:14628–639, 2000.

- [18] E. Granado, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, J.J. Neumeier, and S.B. Oseroff. Order-disorder in the Jahn Teller transition of in $LaMnO_3$: A raman study. *Phys. Rev. B*, 62:11304–11307, 2000.
- [19] C.D. Ling, E. Granado, J.J. Neumeier, J.W. Lynn, and D.N. Argyriou. Inhomogeneous magnetism in La-doped $camno_3$. (i) mesoscopic phase separation due to lattice-coupled fm interactions. *Phys. Rev. B*, 68:134439, 2003.
- [20] H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar, and N. Watanabe. A 2.3 to 25keV XAS beamline at LNLS. *J. Synchrotron Rad.*, 8:1040–1046, 2001.
- [21] P. Pfalzer, J.-P. Urbach, M. Klemm, and S. Horn. Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra. *Phys. Rev. B*, 60:9335, 1999.
- [22] C.H. Booth and F. Bridges. Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended x-ray absorption fine-structure. Proceedings of XAFS 12 conference, to be published at Physica Scripta, June 2003.
- [23] A.J. Millis. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $La_{1-x}A_xMnO_3$. *Phys. Rev. B.*, 53:8434, 1996.
- [24] E. Araya-Rodriguez, A. Y. Ramos, H. C. N., E. Granado, and S.B. Oseroff. Local distortion in $LaMnO_3$ across the Jahn Teller transition. *J. Magn. Magn. Mat.*, 233:88–90, 2001.
- [25] J.H. Song, J.H. Park, K.B. Lee, J.M. Lee, and Y.H. Jeong. Cooperative Jahn Teller transition and x-ray resonant scattering in thin film $LaMnO_3$. *Phys. Rev. B.*, 66:020407–1/4, 2002.
- [26] M.C. Sánchez, G. Subías, J. García, and J. Blasco. Cooperative Jahn Teller transition in $LaMnO_3$ studied by X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90:045503–1/4, 2002.

- [27] E. Granado, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R.D. Sanches, A. Carneiro, and S.B. Oseroff. Magnetic orderin effects in the Raman spectra of $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$. *Phys. Rev. B*, 60:11879–11882, 1999.
- [28] T. Shibata, B. Bunker, and J. F. Mitchell. Local distortion of MnO_6 clusters in the metallic phase of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 68:024103–1/10, 2003.
- [29] T. A. Tyson, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. J. Neumeier, H. Röder, and J. Zang. Evidence for a local lattice distortion in ca-doped $LaMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 53:13985–13988, 1996.
- [30] F. Bridges, C. H. Booth, M. Anderson, G.H. Kwei, J.J. Neumeier, J. Snyder, J. Mitchell, J.S. Gardner, and E. Brosha. Mn k-edge xanes studies in 3d and 4p bands near Tc in colossal magnetoresistance systems : Xanes study of $La_{1-x}A_xMnO_3$ systems (a=ca, ba, pb). *Phys. Rev. B*, 63:214405–1/14, 2001.
- [31] Y. Tokura and N. Nagaosa. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science*, 288:462, 2000.
- [32] R.J. Birgeneau and M.A. Kastner. Frontier physics with correlated electrons. *Science*, 288:437, 2000.
- [33] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi. Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1957, 1998.
- [34] G. Materlik, C.J. Sparks, and K. Fischer, editors. *Resonant anomalous x-ray scattering - Teory and applications*. Elsevier Science B.V., 1994. Article: Anomalous small angle x-ray scattering in materials science, J.P. Simon and O. Lyon, pages 305-322.