

EFEITOS DE TENSÃO EM FILMES FINOS DE  
MANGANITAS ESTUDADOS POR ESPECTROSCOPIA  
DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X COM LUZ  
LINEARMENTE POLARIZADA

**Narcizo Marques de Souza Neto**

Orientadora: Dra. Aline Yvette Ramos

Co-orientador: Dr. A. Rubens B. de Castro

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca examinadora:

Dra. Aline Yvette Ramos, LNLS (orientadora)

Dr. Antonio Domingues dos Santos, IF/USP

Dr. Richard Landers, IFGW/UNICAMP

Dr. Luiz Carlos Sampaio, CBPF (suplente)

Dr. Marcelo Knobel, IFGW/UNICAMP (suplente)

Campinas - SP

Julho de 2003

página reservada para colocar a ficha catalográfica

página reservada para colocar a capa de aprovação da tese (CPG)



Dedico a meus pais, Neusa e Nathércio, que sempre apóiam e incentivam-me a seguir em frente.



*“ O maior gênio científico, no momento em que se torna acadêmico, um sábio oficial, reconhecido, decai inevitavelmente e adormece. Perde sua espontaneidade, sua ousadia revolucionária, e a energia incômoda e selvagem que caracteriza a natureza dos maiores gênios, sempre chamada a destruir os mundos envelhecidos e a lançar os fundamentos dos novos mundos. Ganha sem dúvida em polidez, em sabedoria utilitária e prática, o que perde em força de pensamento. Numa palavra, ele se corrompe.”* (Mikhail Bakunin)

Não tenho nada a perder, porque não tenho nada. Porém, não posso dizer o mesmo de alguns colegas.

Formas brilhantes de expressar a complexidade desse momento:

*“Um passo a frente e não se está no mesmo lugar.”*

*“Devagar se vai longe - rápido também, só que mais depressa.”*

*“Eu quase nada sei, mas desconfio de alguma coisa.”*



# Agradecimentos

---

A um monte de gente:

À Dra. Aline Ramos, por me guiar nesse mar de espectroscopias, já que sem isso eu teria ficado na praia. *Merci beaucoup* mesmo. O sucesso desse trabalho se deve em maior parte a imensa experiência dela.

Ao Dr. Laurent Ranno e seu grupo, por fabricar os filmes usados, e discussões. Ao Prof. Jose Mustre de Leon pela imensurável ajuda com as simulações *ab initio*. Ao Dr. Maurizio Sacchi pela grande experiência e ajuda com as medidas de absorção em baixa energia. Ao Dr. Eduardo Granado pela ajuda nas medidas de espectroscopia Raman, apesar de não termos dado continuidade. Ao Dr. Harry Westfahl Jr. por disponibilizar seu “hiper-”computador para os cálculos. Dr. Hélio Tolentino pelas valorosas discussões e opiniões. E também ao Prof. Rubens Brito pela co-orientação, que sempre esteve disposto a ajudar.

É claro que não posso esquecer de cada pessoa que faz parte do grupo ERX, que formam uma excelente família, da qual me sinto muito privilegiado de também fazer parte. Além é claro da família maior formada por todas as pessoas do LNLS.

Aos vários colegas na Unicamp, que tornaram esse período muito agradável. Às 16 pessoas que dividiram, não simultaneamente, o mesmo teto comigo com uma convivência sempre muito legal, apesar do excesso de churrascos.

À minha família e amigos lá de Campina Grande, dos quais sinto muita falta.

À CAPES pelo auxílio financeiro.



# Resumo

---

Dentre os materiais exibindo o efeito de Magnetoresistência Colossal, filmes finos de manganitas dopadas tem recebido atenção especial devido a suas potenciais aplicações para dispositivos magneto-eletrônicos de nova geração. Nesses sistemas, a tensão biaxial externa pode ser usada para sintonizar as propriedades magnéticas e de transporte se for possível determinar a exata relação entre esses efeitos. Neste escopo, é importante identificar a explícita conexão entre tensão induzida pelo substrato e a estrutura local em torno dos átomos de manganês, especialmente distâncias  $Mn - O$  e o ângulo  $Mn - O - Mn$ .

Nesta dissertação, relatamos um estudo de Espectroscopia de Absorção de Raios-X de filmes finos da manganita  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  epitaxialmente crescidos por deposição por laser pulsado em substratos induzindo expansão ( $SrTiO_3$ ) e compressão ( $LaAlO_3$ ) no plano dos filmes. Dados das bordas  $K$  e  $L_{2,3}$  do  $Mn$  foram coletados nas linhas D04B-XAS e D08A-SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, respectivamente.

Contribuições de ligações no plano dos filmes e perpendicular ao plano dos filmes foram obtidas utilizando uma abordagem para o dicróismo linear natural presente em medidas de absorção de materiais estruturalmente anisotrópicos.

Cálculos *ab initio* usando o formalismo de espalhamento múltiplo total foram utilizados no auxílio da compreensão dos efeitos encontrados.

Espectros XANES forneceram fortes evidências de distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$  em direções opostas para os filmes compressivos e expansivos. Estas observações foram confirmadas usando simulações *ab initio* e mostramos que o melhor modelo estrutural para explicar os dados experimentais é considerar um octaedro  $MnO_6$  com distorção no mínimo tetragonal, e sem nenhuma modificação do ângulo  $Mn - O - Mn$ . Evidências de distorção ortorrômbica também foram observados na região de XANES.

Dados de EXAFS coletados no plano dos filmes indicaram uma distorção ortorrômbica do octaedro e também confirmou a mudança da distância média  $Mn - O$ . Também por EXAFS foi possível concluir que nenhuma modificação do ângulo  $Mn - O - Mn$  é induzida pela tensão fornecida pelo substrato.

A distorção local do octaedro explicaram a diminuição da temperatura de transição ( $T_C$ ) por efeitos de tensão.

Foram observados efeitos de modificação da banda  $3d$  de condução do material, induzidos por tensão e por exposição a raios-x intensos, porém uma correlação entre estes efeitos e a distorção da estrutura do filme ainda não está muito clara.

# Abstract

---

Among the materials exhibiting the Colossal Magnetoresistance effect, mixed manganite thin films have received special attention due to their potential applications for new generation magneto-electronic devices. In these systems, the external biaxial strain could be used to tune the magnetism and transport properties if it were possible to settle the exact relationship between both effects. In this scope, it is important to address the explicit connection between the cell induced strains and the local structure around the manganese atoms, specially the  $Mn - O$  distances and the  $Mn - O - Mn$  angle.

In this dissertation, we report on a X-ray Absorption Spectroscopy study of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  thin films epitaxially grown by pulsed laser deposition on tensile ( $SrTiO_3$ ) and compressive ( $LaAlO_3$ ) substrates.  $Mn K$  and  $L_{2,3}$  edges data were collected at the D04B-XAS and D08A-SGM beamlines of the Brazilian Synchrotron Light Source, respectively.

In plane and out of plane bond contributions were obtained by a natural linear dichroism approach for the absorption measurements of structural anisotropic materials.

*Ab initio* calculations using the Full Multiple Scattering approach was used to understand the found experimental effects.

XANES spectra give evidence of tetragonal distortion within the  $MnO_6$  octahedra, with opposite directions for tensile and compressive films. This was confirmed by *ab initio* simulations and we show that the best structural model to explain experimental data is that of distorted  $MnO_6$  average octahedra and without any change in the  $Mn - O - Mn$  angle. Some evidence of orthorhombic distortion also was observed in the XANES region.

EXAFS data collected in plane for tensile substrate, indicate a orthorhombic distortion of octahedron and also confirm the change in the  $Mn - O$  average bond distance. Also by EXAFS was possible conclude that no change of  $Mn - O - Mn$  angle is induced by the strain.

The distortion of octahedra explains the decrease of Curie temperature ( $T_C$ ) with the strain effects.

*3d* conduction band changes, induced by the strain and by intense x-ray exposition, were observed. A correlation model between these effects and the structural distortion of films is not clear yet.

# Sumário

---

Agradecimentos	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
Sumário	xv
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xix
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>I Metodologia</b>	<b>5</b>
<b>2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X</b>	<b>9</b>
2.1 Dicroísmo linear natural para a absorção . . . . .	10
2.2 A região de EXAFS . . . . .	14
2.3 A região de XANES . . . . .	19
2.4 Cálculos <i>ab initio</i> . . . . .	21
<b>3 Experimental</b>	<b>25</b>
3.1 Linha D04B-XAS: <i>Espectroscopia de Absorção de Raios-X</i> . . . . .	27
3.2 Linha D08A-SGM: <i>Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo e Raios-X Moles</i>	28

---

<b>II</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>Medidas de absorção em alta energia (borda K do Mn)</b>	<b>37</b>
4.1	Região de EXAFS . . . . .	37
4.2	Região de XANES . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Medidas de absorção em baixa energia (bordas <math>L_{2,3}</math> do Mn)</b>	<b>49</b>
5.1	Dependência angular e efeitos de saturação . . . . .	49
5.2	Efeitos induzidos por irradiação de raios-x . . . . .	52
5.3	Modificações eletrônicas e estruturais . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
<b>A</b>	<b>Condições e parâmetros das simulações <i>ab initio</i></b>	<b>61</b>
A.1	Convergência do cálculo . . . . .	62
A.2	Comparação de intensidade e posição em energia . . . . .	63
A.3	Nossa abordagem para as bordas $K$ e $L_{2,3}$ do Mn . . . . .	63
<b>B</b>	<b>Comentários de publicações</b>	<b>69</b>
<b>C</b>	<b><i>“Local anisotropy in strained manganite thin films”</i></b>	<b>71</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>79</b>
	<b>Índice Remissivo</b>	<b>87</b>

# Lista de Figuras

---

1.1	Ilustração da estrutura perovskita da manganita $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ . . . . .	2
1.2	Ilustração do mineral manganita. . . . .	3
2.1	Visão esquemática do efeito fotoelétrico. . . . .	10
2.2	Borda de absorção, região de XANES e oscilações de EXAFS . . . . .	11
2.3	Definições de eixos, orientação e polarização usadas. . . . .	13
2.4	Ilustração do efeito de retroespalhamento do fotoelétron. . . . .	15
2.5	Ilustração do processo de análise de dados de EXAFS. . . . .	18
2.6	Comparação entre os regimes de EXAFS e XANES. . . . .	20
2.7	Ilustração da aproximação com geometria muffin-tin para os potenciais atômicos. . . . .	22
3.1	Visão panorâmica da linha XAS no LNLS. . . . .	27
3.2	Processos de produção de elétrons Auger e fótons de fluorescência. . . . .	28
3.3	Esquema de detecção de fluorescência na linha XAS. . . . .	29
3.4	Linhas de fluorescência para uma amostra sobre um substrato LAO. . . . .	30
3.5	Linha SGM. . . . .	31
3.6	Espectro de absorção em toda a faixa de energia utilizada na linha SGM. . . . .	32
3.7	Espectros Raman para os filmes crescidos sobre o substrato LAO. . . . .	36
4.1	Transformada de Fourier do sinal de EXAFS para o filme sobre substrato STO. Ajuste da primeira esfera. . . . .	38
4.2	Comparação entre oscilações de EXAFS para filmes sobre os substratos LAO, MgO, STO, e o material <i>bulk</i> . . . . .	40
4.3	Variação da densidade de estados desocupados relacionada a mudança da estrutura local . . . . .	41
4.4	Espectros XANES para filmes sobre os substratos LAO e STO. . . . .	42

4.5	Dependência linear entre $\delta R$ e $\delta E$ para os dados experimentais de XANES, em acordo com uma primeira aproximação para a regra de Natoli. . . . .	44
4.6	Resultados de simulações na borda K do $Mn$ . . . . .	46
4.7	Comparação entre filmes tensionado e relaxado. Modificação da inclinação da borda. . . . .	47
5.1	Espectros para as bordas $L_{2,3}$ do $Mn$ , em função do ângulo de incidência. .	50
5.2	Definições de propriedades envolvidas em detecção total de elétrons. . . . .	50
5.3	Dependência angular para a borda de absorção $L_3$ do $Mn$ . . . . .	51
5.4	Efeito induzido pela irradiação por raios-x na amostra. . . . .	52
5.5	Comparação entre espectros nas bordas $L_{2,3}$ do $Mn$ para filmes sobre diversos substratos, e o material <i>bulk</i> . . . . .	54
5.6	Comparação entre simulações nas bordas $L_{2,3}$ do $Mn$ para diversas composições. . . . .	57
A.1	Verificação do número de átomos dentro do <i>cluster</i> do FMS necessário para convergência do resultado final. . . . .	64
C.1	XANES measurements for compressive and tensile films, in and out of the film plane. . . . .	74
C.2	XANES <i>ab initio</i> calculations for compressive and tensile films distorted structures, in and out of the film plane. . . . .	75
C.3	XANES measurements for compressive and relaxed films: decrease in the edge slope . . . . .	76

# Lista de Tabelas

---

3.1	Informações estruturais sobre os substratos utilizados, e o material <i>bulk</i> . . .	26
3.2	Informações, de difração de raios-x, sobre os filmes utilizados. . . . .	26
4.1	Resultados obtidos por EXAFS, para os filmes relaxado e sob expansão no plano. . . . .	38
4.2	Resultados obtidos usando a regra de Natoli. . . . .	43
A.1	Comentários de alguns comandos do FEFF8.2. . . . .	62
C.1	Films strain components . . . . .	73



# Introdução

---

Este trabalho de mestrado integrou a realização de diversas atividades relacionadas a pesquisa científica, tais como o estudo de propriedades físicas de materiais, aprimoramento de técnicas experimentais e teóricas, além, é claro, da determinação da estrutura local do material estudado, correlacionada com os efeitos induzidos pela fabricação das amostras. Neste contexto, pude obter um grande ganho de experiência em vários assuntos relacionados a física.

Na natureza, um grande número de minerais encontrados apresentam uma estrutura *perovskita*<sup>1</sup>, a qual possui uma razão metal-para-oxigênio de aproximadamente 2-para-3. A estrutura perovskita do material estudado por nós é apresentada na figura 1.1. Um desses minerais, conhecido como *manganita*, ilustrado na figura 1.2, tem despertado grande atenção da comunidade científica atualmente, desde a descoberta do efeito de magnetoresistência colossal[1] (CMR: do inglês *Colossal Magneto Resistance*) em manganitas dopadas com terras raras e cátions divalentes ( $RE_{1-x}A_xMnO_3$ ,  $RE$  = terra rara, e  $A$  é um metal alcalino). No momento em que escrevo esse texto, a última edição da revista *Nature* traz um artigo[2] propondo que a delicada natureza da micro-estrutura magnética no estado de fase-mista dessas manganitas dopadas é responsável pelo efeito CMR. De um ponto de vista fundamental, essas manganitas apresentam uma variedade de fenômenos interessantes devido a existência de várias interações magnéticas opostas altamente correlacionadas com a estrutura cristalina e a dopagem, tais como transição metal-isolante, ordenamento de carga, ordenamento de orbitais, segregação de fase, dentre outros. Um interessante texto que apresenta uma visão geral sobre esses promissores efeitos observados nestes tipo de manganitas, pode ser encontrado na referência [3].

Filmes finos de alta qualidade de manganitas podem ser crescidos usando técnicas de deposição similares as desenvolvidas para supercondutores de alta temperatura crítica,

---

<sup>1</sup>O nome *perovskita* origina-se do mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski.

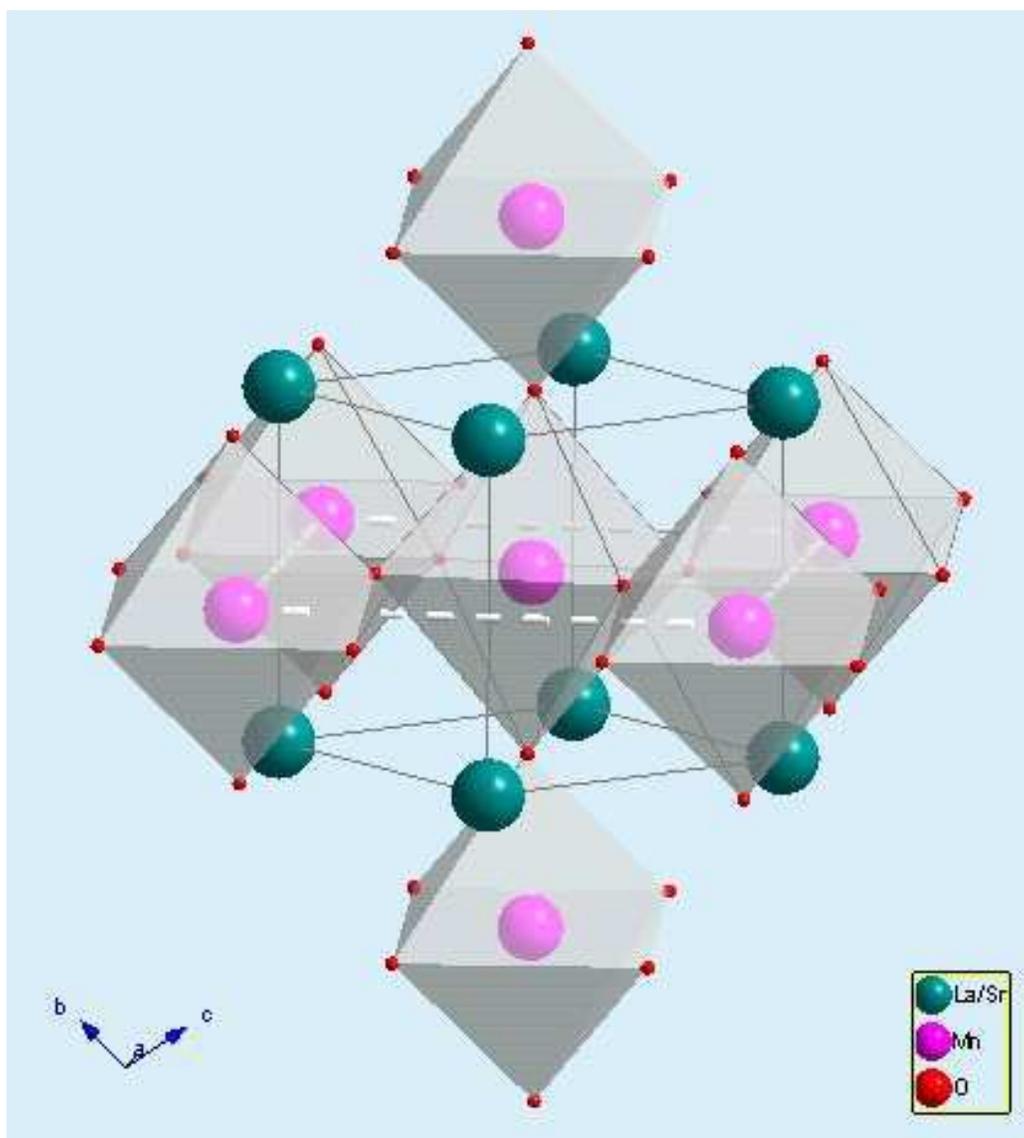


Figura 1.1: Ilustração da estrutura perovskita da manganita  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ .



Manganite Photo from MII,  
courtesy of the Smithsonian Institution

Figura 1.2: Ilustração do mineral manganita.

e isto tem aberto um vasto leque de possibilidades para a arquitetura de dispositivos magnéticos[4]. Como sensores magnéticos de baixo custo precisam operar em temperaturas próximas da temperatura ambiente, um interesse especial é dado a manganitas que exibem a transição ferromagnética próximo de  $300K$ , e este é o caso da manganita  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO,  $T_c = 380K$ ), a qual corresponde a composição estudada no nosso trabalho.

A síntese de filmes finos em substratos com parâmetros de rede próximos dos parâmetros de rede do filme, provoca distorções na estrutura<sup>2</sup> de forma a acomodar esta. É observado que estas modificações estruturais apresentam grande relações a modificações das propriedades da manganita. É bem conhecida que a versatilidade dessas propriedades na manganita pura (*bulk*) é correlacionada a variações da estrutura local dos íons  $Mn$ , tais como variações da distorção Jahn-Teller<sup>3</sup> local no octaedro  $Mn^{3+}O_6$  e variações no ângulo  $Mn - O - Mn$ [6]. Porém, nesta composição, uma distorção Jahn-Teller do octaedro  $MnO_6$  não é espontaneamente mensurável[7]. Em especial, foi observado, pelo grupo que vez nossas amostras, que filmes finos desta manganita apresentaram uma diminuição de  $T_c$

<sup>2</sup>Se o filme é acomodado no substrato por uma compressão planar da estrutura, então haverá uma correlativa expansão perpendicular ao plano do filme. A relação entre os parâmetros de rede da manganita e do substrato define como ocorrerá a acomodação, se por compressão ou expansão do plano do filme.

<sup>3</sup>Teorema Jahn-Teller[5]: “for a non-linear molecule in an electronically degenerate state, distortion must occur to lower the symmetry, remove the degeneracy, and lower the energy”

que aparenta estar relacionada com efeitos de tensão induzidos pelo substrato utilizado[8]. Atualmente não há consenso em como esses efeitos de tensão estão relacionados com a organização atômica local ao redor dos átomos de  $Mn$ , o que é de fundamental importância para entender a magnetoresistência nessas perovskitas[9].

Este é um dos focos deste trabalho, ou seja, obter informações da estrutura local dos filmes finos e tentar determinar a dependência dessas modificações da estrutura com os efeitos de tensão induzidos pelo substrato. Para isto, o uso de uma técnica que possibilita obter informações em uma ordem local se fez necessário, e assim a Espectroscopia de Absorção de Raios-X se mostrou a ideal opção para este estudo. Informações seletivas sobre planos da estrutura puderam ser obtidas através da utilização de uma dependência angular, também chamada de *dicróismo linear*, para absorção de raios-x, a qual foi implementada no nosso laboratório. Para análise dos dados experimentais obtidos, também foi introduzido no nosso laboratório o uso de cálculos *ab initio*, também durante este período.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sob a orientação da Dra. Aline Yvette Ramos, onde fiz parte do grupo de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (ERX). Como instalações experimentais, foram utilizadas duas linhas de absorção do LNLS, a de absorção de raios-x duros (XAS) e a de ultravioleta e raios-x moles (SGM). A seguir, apresento breves comentários sobre a estrutura escolhida para esta dissertação:

**Capítulo 1 - Introdução:** Este capítulo, que contém uma introdução geral sobre esse trabalho de pesquisa.

**Capítulos 2 e 3 - Metodologia:** Contém uma descrição teórica dos métodos de análise utilizados e desenvolvidos para possibilitar a realização desse estudo estrutural; além da descrição dos aparatos e métodos experimentais utilizados.

**Capítulos 4 e 5 - Resultados e discussão:** Relaciona todos os resultados obtidos, e provê uma discussão e correlação entre eles, de forma a obter as conclusões sobre o material estudado.

**Capítulo 6 - Conclusões:** Relaciona os principais resultados obtidos, e métodos implementados.

**Apêndice B - Comentários de publicações:** São apresentadas de forma comentada as publicações originadas deste trabalho.

# Parte I

## Metodologia



Como foi mencionado no capítulo 1, um dos principais anseios deste trabalho foi o desenvolvimento de metodologias que auxiliem a tarefa árdua de analisar dados obtidos com a técnica de espectroscopia de absorção de raios-x. Neste contexto, e com o objetivo de estudar filmes finos que possuíam uma orientação bem definida, foi realizado um significativo avanço no uso da contribuição angular para a absorção, a qual possibilita obter seletividade entre informações contidas em diferentes planos de uma estrutura orientada. O uso de cálculos *ab initio* como uma ferramenta na compreensão das estruturas atômica e eletrônica também foi ampliado e implementado no nosso laboratório.

Neste parte, iremos apresentar as metodologias utilizadas no nosso estudo da estrutura local, incluindo a técnica de espectroscopia de absorção de raios-x abordando a contribuição angular para a absorção. Além de mostrar como foram realizados os cálculos *ab initio* e qual o formalismo utilizado. Por fim apresentaremos toda a metodologia experimental que possibilitou a obtenção inovadora de algumas informações sobre os materiais estudados.



# Espectroscopia de Absorção de Raios-X

---

# 2

O estudo da absorção como uma ferramenta para o entendimento da natureza atômica é utilizado desde que Josef Fraunhofer mapeou detalhes de linhas de absorção no espectro solar em 1817. Porém, a história da compreensão dos efeitos provocados pela luz data de quatro séculos antes de Cristo, quando Aristóteles reconheceu que a luz é necessária para a existência de cor. Com a evolução do conhecimento científico nesta área, foram desenvolvidas diversas técnicas de “Espectroscopia de Absorção”<sup>1</sup>, a qual tem o objetivo geral de determinar a identidade, quantidade, estrutura e ambiente dos átomos, moléculas, e íons através da análise da radiação absorvida ou emitida por estes. Com a descoberta dos raios-X por Wilhelm Röntgen em 1895, diversas aplicações em várias áreas do conhecimento foram estudadas e foi em 1913 que Maurice de Broglie observou pela primeira vez uma “borda de absorção de raios-x”, a qual aparece quando o fóton de Raios-X possui energia suficiente para arrancar um elétron de níveis profundos atômicos, obedecendo ao efeito fotoelétrico[10] que foi explicado por Albert Einstein em 1905. A partir desde momento deu-se início ao uso e desenvolvimento da “Espectroscopia de Absorção de Raios-X” (XAS: do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*). Um excelente e completo trabalho histórico sobre a espectroscopia de absorção de raios-x pode ser encontrado na referência [11], enquanto que uma breve e agradável “narrativa” está na referência [12]. Temos o objetivo de apresentar nesta seção, diversas abordagens possíveis ao estudo da absorção de raios-x pela matéria condensada, que foram utilizadas neste trabalho.

O processo de absorção é governado pela regra de ouro de Fermi[13, 14] (equação 2.1), a qual define que o coeficiente de absorção ( $\mu$ ) de um material é proporcional à probabilidade de transição ( $w$ ) de um estado inicial ( $i$ ) para um estado final ( $f$ ) quando considerado um Hamiltoniano de interação ( $H_I$ ) entre a radiação e a matéria. O coeficiente de absorção

---

<sup>1</sup>Dentre as diversas técnicas de espectroscopia, podemos citar: a óptica, a de raios-x, a nuclear magnética, a de massa, a Raman, dentre outras.



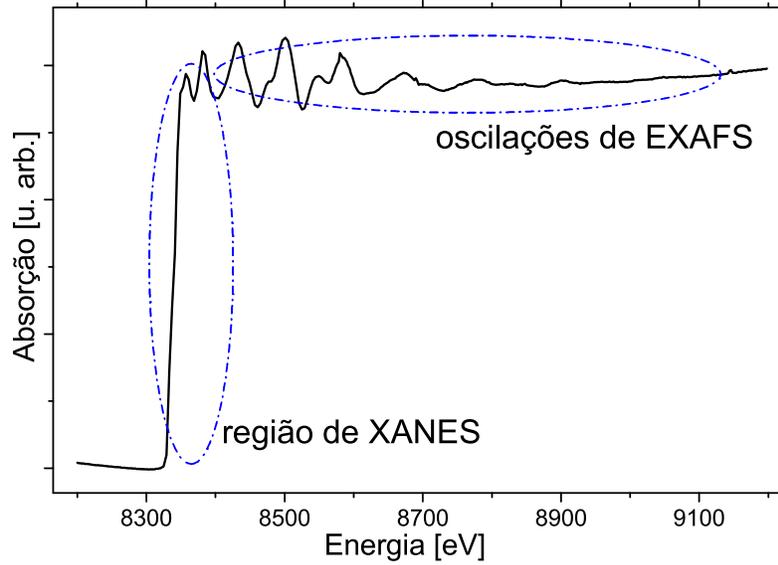


Figura 2.2: Uma borda de absorção de raios-x aparece quando há energia suficiente para provocar o efeito fotoelétrico de um elétron de nível profundo; A região de XANES é a região próxima a borda de absorção. As oscilações após a borda de absorção são denominadas “oscilações de EXAFS”.

$$H_I = \frac{q}{mc} \left[ 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{(\vec{k} \cdot \vec{r})^2}{2} + \dots \right] \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} \approx \frac{q}{mc} (1 + i\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} \quad (2.3)$$

onde  $\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0] = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, \vec{p}^2/2m]$ , e assim, a equação 2.1 toma a forma[13]:

$$\mu(E) \propto \left\{ |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 + (1/4) \left| \langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2 \right\} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad (2.4)$$

No escopo do nosso trabalho, a contribuição de momentos de quadrupolo torna-se insignificante já que este termo representa apenas uma mínima porcentagem da absorção, crescendo com  $Z^2$ [13]. Considerando então apenas o termo de momento de dipolo, temos:

$$\mu(E) \propto |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad (2.5)$$

A equação 2.5 acima é denominada como a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar, já que foram desprezados os termos de quadrupolo elétrico em nossas considerações.

Rigorosamente, em termos da seção de choque de absorção, a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar pode ser escrita[13] como:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{if} |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad (2.6)$$

onde  $\alpha \equiv e^2/(\hbar c)$  é a constante de estrutura fina.

Se consideramos que o resultado da interação da radiação incidente com a matéria pode ser vista como uma parte que representa o átomo absorvedor isolado ( $|f_0\rangle$ ), e outra parte que representa o efeito da interação dos foto-elétrons com átomos vizinhos ( $|\Delta f\rangle$ ), podemos “expandir” o estado final  $\langle f |$  como:

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle \quad (2.7)$$

E assim o termo  $|\langle f | H_I | i \rangle|^2$  da equação 2.1 pode ser expandido como:

$$|\langle f | H_I | i \rangle|^2 = |\langle f_0 | H_I | i \rangle|^2 \left[ 1 + \langle \Delta f | H_I | i \rangle \frac{\langle i | H_I | f_0 \rangle^*}{|\langle f_0 | H_I | i \rangle|^2} + C.C. \right] \quad (2.8)$$

onde  $C.C.$  representa conjugado complexo. Assim, temos:

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \quad (2.9)$$

onde  $\mu_0(E) = |\langle f_0 | H_I | i \rangle|^2$  representa exclusivamente absorção de raios-x pelo átomo, enquanto que  $\chi(E) \propto \langle \Delta f | H_I | i \rangle$  representa as oscilações de EXAFS produzidas pela interação do fotoelétron com a matéria condensada. Assim, a aproximação dipolar para a regra de ouro de Fermi (equação 2.5) também pode ser reescrita de forma análoga para as oscilações de EXAFS:

$$\chi(E) \propto |\langle \Delta f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad (2.10)$$

É óbvio perceber que nesta contribuição para a absorção (equações 2.5 e 2.10), a polarização da radiação incidente ( $\hat{\epsilon}$ ) e a orientação da estrutura atômica<sup>2</sup> estudada se relacionam de forma a definir quais contribuições de ligações atômicas estarão presentes no coeficiente de absorção e oscilações de EXAFS obtidos. Neste contexto, também devemos mencionar que a dependência angular da absorção é mais marcante em bordas K[13].

É bem estabelecida a teoria[16] que considera apenas termos de espalhamento simples

---

<sup>2</sup>O vetor  $\vec{r}$  define qual a direção que o foto-elétron emitido percorre entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador, então, se é estudado um material que possui orientação atômica bem definida, esta direção  $\vec{r}$  se torna bem definida.

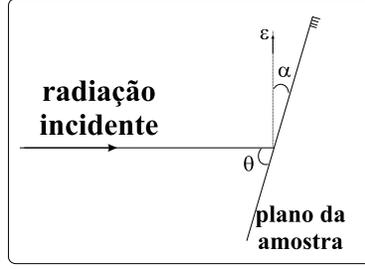


Figura 2.3: O vetor  $\hat{\epsilon}$  define a direção do campo elétrico da radiação incidente, e o plano  $ab$  definido na figura 1.1 corresponde ao plano dos filmes. O ângulo  $\theta$  é definido como o ângulo entre a direção de propagação da radiação e o plano  $ab$ , e  $\alpha = 90 - \theta$  é o ângulo entre  $\hat{\epsilon}$  e o plano  $ab$ . Onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os vetores da célula unitária da estrutura, definidos pela figura 1.1.

para uma excitação do nível  $1s$  (equivalente a borda  $K$ ). A contribuição de cada átomo vizinho para as oscilações é pesado por um fator de  $\cos^2 \alpha$  onde  $\alpha$  é o ângulo entre  $\hat{\epsilon}$  e  $\vec{r}$  (figura 2.3). De forma resumida, temos a relação:

$$\chi(E) \propto |\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}|^2 \quad (2.11)$$

Iremos considerar dois sistemas, um totalmente policristalino e outro que possua orientação no eixo  $c$  sendo policristalino no plano  $ab$ , de acordo como é disposto na figura 2.3. Usando a equação 2.11, é possível mostrar[14] que as contribuições de ligações dentro do plano ( $ab$ ) e no eixo perpendicular ao plano ( $c$ ) para o sinal obtido no sistema parcialmente orientado se relacionam com o sinal obtido para o sistema totalmente policristalino obedecendo as seguintes relações:

$$\chi_c = 3\chi_{iso} \cos^2 \theta \quad (2.12)$$

$$\chi_{ab} = \frac{3}{2}\chi_{iso} \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

onde  $\chi_c$ ,  $\chi_{ab}$  e  $\chi_{iso}$  representam o sinal das oscilações de EXAFS correspondentes as contribuições de ligações no eixo  $c$ , no plano  $ab$  e para o sistema totalmente policristalino (isotrópico) respectivamente, e  $\theta$  é definido pela figura 2.3.

Quando consideramos espalhamento múltiplo para a região próxima à borda de absorção, a contribuição para  $\mu(E)$  não é tão trivialmente obtida, porém também é bem estabelecido[13] que a dependência angular da absorção, para efeitos de dicroísmo, no caso considerado por nós (figura 2.3), é dada pela relação:

$$\sigma(\alpha) = \sigma_{\perp} \sin^2 \alpha + \sigma_{\parallel} \cos^2 \alpha \quad (2.14)$$

onde  $\sigma(\alpha)$  é a seção de choque de absorção obtida em uma determinada orientação entre a estrutura e a polarização da radiação incidente,  $\sigma_{\parallel}$  e  $\sigma_{\perp}$  correspondente a contribuições de ligações paralelas e perpendiculares ao plano  $ab$  respectivamente.

A partir deste ponto, podemos obter informações seletivas entre as contribuições no plano e perpendicular ao plano de uma amostra que seja parcialmente orientada, tanto para as oscilações de EXAFS considerando apenas espalhamento simples em uma borda K (equações 2.12 e 2.13), quanto para a absorção incluindo espalhamento múltiplo (equação 2.14). Esta dependência angular para a absorção é de grande importância para o estudo de sistemas orientados, como o nosso trabalho. A seguir passamos a apresentar a metodologia usada para obter informações das regiões de XANES e EXAFS, considerando uma abordagem geral, enquanto que para a obtenção dos nossos resultados utilizamos a união entre a base da dependência angular da absorção de raios-x, e a teoria convencional de XAFS<sup>3</sup>.

## 2.2 A região de EXAFS

Conhecido o processo de absorção de raios-x pela matéria, também é fácil compreender a origem das oscilações de EXAFS, as quais serão o foco principal desta seção. Para uma revisão sobre o assunto, devemos indicar as referências [17, 18, 19, 20].

De uma forma pictórica, na matéria condensada existe uma probabilidade da função de onda (representando um fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor) ser retroespalhada por um átomo vizinho e, ao voltar para a origem, sofrer interferência com si própria. Neste processo, a absorção é modulada por essa interferência provocando o surgimento de oscilações após a borda de absorção (figura 2.2). Uma visão esquemática é apresentada na figura 2.4.

Desta forma, este processo de interferência, e por conseguinte o sinal de EXAFS, está intrinsicamente ligado a distância, quantidade e desordem dos átomos vizinhos em relação ao absorvedor. Nesse momento, se faz necessário entender como estas informações se refletem nas oscilações, o que nos leva a mostrar uma derivação heurística do modelo de EXAFS[17] amplamente utilizado nos dias atuais. Em seguida será apresentado o método convencional de tratamento e análise de dados de EXAFS.

---

<sup>3</sup>Quando mencionamos XAFS (do inglês *X-ray Absorption Fine Structure*), estamos nos referindo ao conjunto EXAFS + XANES.

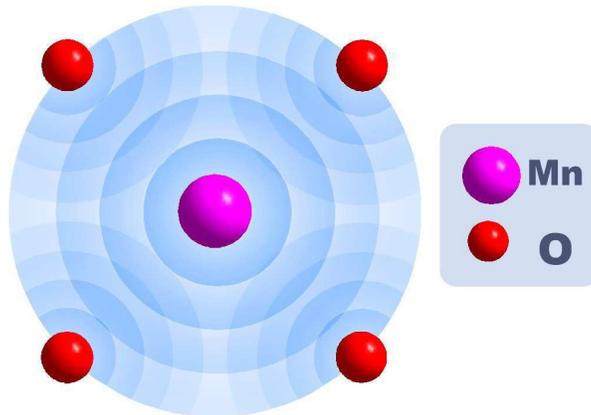


Figura 2.4: Representação esquemática do retroespalhamento do fotoelétron por átomos vizinhos, para um plano do octaedro  $MnO_6$ .

A derivação da equação que descreve o sinal de EXAFS pode ser feita em diferentes abordagens. Nesta seção nos deteremos a uma das mais simples[17], onde são considerados apenas espalhamentos simples do fotoelétron, e o potencial atômico é tratado em simetria esférica. Nesta seção será dada ênfase aos fenômenos físicos envolvidos na origem do sinal de EXAFS.

Voltando a equação 2.9, identificamos que as oscilações ( $\chi(E)$ ) podem ser extraídas do coeficiente de absorção total do sistema ( $\mu(E)$ ). Assim, precisamos encontrar uma expressão para a parte oscilatória  $\chi(E)$ . Iremos considerar as oscilações como função do número de onda  $k$ , ou seja,  $\chi(k)$ . Esta transformação pode ser realizada a partir da equação:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (2.15)$$

onde  $E$  é a energia do fóton absorvido,  $E_0$  é a energia potencial a ser vencida (i.e. a energia da borda de absorção), e  $m$  é a massa do elétron.

Primeiramente, considerando apenas as funções de onda dos fotoelétrons que são emitidas pelo átomo absorvedor, e depois de retroespalhadas, voltam para este átomo, podemos supor que as oscilações de EXAFS correspondem a soma das contribuições independentes dos átomos de um mesmo tipo situados a uma mesma distância do átomo absorvedor definindo uma camada  $i$ , ou seja:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (2.16)$$

precisamos assim determinar uma expressão correspondente a uma única contribuição de

vizinhos ( $\chi_i(k)$ ).

A onda esférica emitida é proporcional a  $\frac{e^{ikr}}{kr}$ . A onda retroespalhada total é então proporcional a amplitude da onda emitida definida acima, multiplicada pela amplitude da onda esférica espalhada  $\left(\frac{e^{ikr|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}}{k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}\right)$  e multiplicando ainda por  $T_i(k)$ , que reflete a probabilidade do fotoelétron ser retroespalhado, obtendo  $T_i(k)\frac{e^{ikr_i}}{kr_i}\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}$ . Considerando a posição  $\vec{r}$  do átomo absorvedor como sendo a origem do sistema de coordenadas, ou seja, fazendo  $\vec{r} = 0$ , temos:

$$T_i(k)\frac{e^{ikr_i}}{kr_i}\frac{e^{ik|\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r}_i|} = T_i(k)\frac{e^{2ikr_i}}{kr_i^2} \quad (2.17)$$

onde  $2kr_i$  é um fator de fase, correspondente ao tempo necessário para o fotoelétron viajar do átomo central ao espalhador e retornar. Além disso, devemos considerar que este fator de fase também deve levar em conta que próximo ao átomo espalhador e ao átomo absorvedor a energia cinética do fotoelétron é maior (devido a interação com os potenciais atômicos nessas regiões), provocando uma diminuição no tempo de translado do fotoelétron, ou seja, devemos reescrever 2.17 como  $T_i(k)\frac{e^{i(2kr_i-\phi(k))}}{kr_i^2}$ . Considerando as oscilações de EXAFS proporcionais a parte real desta onda retroespalhada, temos:

$$\chi_i(k) = F_i(k)\frac{\sin(2kr_i + \Phi(k))}{kr_i^2} \quad (2.18)$$

onde definimos, para efeito de simplificação e compatibilidade,  $F_i(k) \equiv KT_i(k)$ ,  $\Phi(k) = \phi(k) + \frac{\pi}{2}$  e  $K$  como a constante de proporcionalidade entre as oscilações de EXAFS e a parte real da onda retroespalhada. A função  $F_i(k)$  também chamada como amplitude de retroespalhamento, é característica do átomo espalhador. Enquanto que  $\Phi_i(k)$  tem dependência tanto com o átomo absorvedor como com o espalhador.

Além disso, devemos considerar o efeito do tempo de vida do fotoelétron, que descreve a probabilidade do fotoelétron emitido ser espalhado inelasticamente, levando a perdas extrínsecas. Podemos definir essa probabilidade como  $2r_i/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o livre caminho médio dos fotoelétrons. Assim, estimamos as perdas devido ao tempo de vida pelo fator  $e^{-2r_i/\lambda}$ , que incluído na equação 2.18 resulta em:

$$\chi_i(k) = F_i(k)e^{2r_i/\lambda}\frac{\sin(2kr_i + \Phi(k))}{kr_i^2} \quad (2.19)$$

O desvio dos átomos de sua posição média devido a efeitos de desordem tanto térmica como estrutural também deve ser levado em conta. Se a desordem é pequena a distribuição de distâncias pode ser representada por uma distribuição gaussiana:  $e^{-2k^2\sigma_i^2}$  (onde o termo exponencial representa um fator do tipo Debye-Waller). Além disso a amplitude das

oscilações vai ser proporcional ao número de átomos espalhadores ou número de vizinhos  $N_i$ . Assim:

$$\chi_i(k) = N_i F_i(k) e^{2r_i/\lambda} e^{-2k^2\sigma_i^2} \frac{\sin(2kr_i + \Phi(k))}{kr_i^2} \quad (2.20)$$

Para descrever o efeito de redução na amplitude das oscilações, causado por perdas intrínsecas e regras de seleção para os estados inicial e final, o qual é melhor abordado nas referências [21, 22], é incluído um fator  $S_0^2$  como contribuição para a equação acima.

Assim, usando a equação 2.16, obtemos a denominada **Equação de EXAFS**:

$$\chi(k) = \sum_i N_i S_0^2 F_i(k) e^{2r_i/\lambda} e^{-2k^2\sigma_i^2} \frac{\sin(2kr_i + \Phi(k))}{kr_i^2} \quad (2.21)$$

Usando esta equação é possível modelar os dados experimentais, e obter os parâmetros estruturais ( $N_i$ ,  $r_i$  e  $\sigma_i^2$ ) desejados.

Uma abordagem bastante eficiente para o emprego da equação 2.21, é fazer uso de uma inversão espacial, tal como foi desenvolvido na referência [23], para obter uma distribuição radial em torno do átomo absorvedor. Isso é possível, pois a equação 2.21 pode ser reescrita como:

$$\chi(k) = \sum_i |A_i(k)| \sin(2kr_i + \Phi(k)) \quad (2.22)$$

onde  $A_i(k) \equiv N_i S_0^2 F_i(k) e^{-2r_i/\lambda} e^{-2k^2\sigma_i^2} \frac{e^{i\Phi(k)}}{kr_i^2}$ . É óbvio perceber que a equação 2.22 apresenta exatamente a forma de uma série de Fourier. Além disso, esta também pode ser reescrita na forma:

$$\chi(k) = \text{Im} \left( \sum_i A_i e^{2ikr_i} \right) \quad (2.23)$$

que também é uma série de Fourier. Então, pode ser feita uma transformada de Fourier (nas equações 2.22 e 2.23) definida como:

$$\tilde{\chi}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) e^{2ikr} dk \quad (2.24)$$

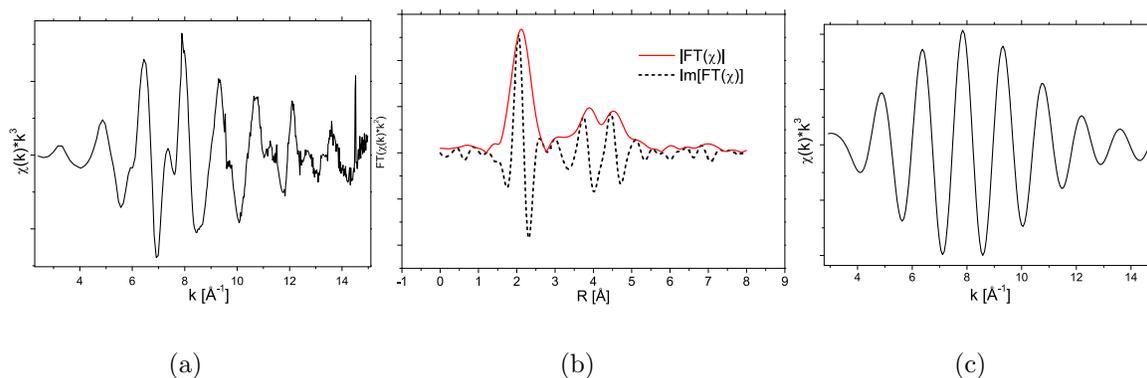


Figura 2.5: Resumo do processo de análise de dados de EXAFS. (a) oscilações de EXAFS extraídas de um espectro experimental de absorção (figura 2.2). (b) Transformada de Fourier das oscilações presentes em (a). (c) oscilações de EXAFS correspondentes apenas a primeira esfera de vizinhos, obtidas através de uma transformada inversa de Fourier de (b).

e a correspondente transformada inversa:

$$\chi(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(r) e^{-2ikr} dr \quad (2.25)$$

Assim, o uso desta transformação tendo como base as oscilações de EXAFS nas formas apresentadas nas equações 2.22 e 2.23 torna possível obter uma distribuição radial das contribuições atômicas (veja a figura 2.5), nas formas de módulo e parte imaginária da transformada de Fourier, respectivamente. Nessas condições, deve-se notar que a contribuição de cada esfera de vizinhos para o módulo da transformada de Fourier ( $|\tilde{\chi}_i(r_i)|$ ) é uma função centrada em  $r_i$ , com largura determinada por  $\sigma_i^2$ , e amplitude determinada por  $N_i$ . Por outro lado, os zeros da parte imaginária ( $Im[\tilde{\chi}_i(r_i)] = 0$ ) definem os máximos e mínimos locais do módulo da transformada, ou seja, contém informações determinísticas sobre  $r_i$ .

Para obtenção dos parâmetros estruturais desejados, o roteiro mais utilizado é apresentado a seguir:

- É feita a extração das oscilações de EXAFS da medida de absorção (figura 2.2), obtendo dados tais como os apresentadas na figura 2.5(a).
- o uso da técnica de transformada de Fourier é uma ferramenta útil tanto para a obtenção de informações radiais do sistema (2.5(b)), quanto para permitir selecionar a contribuição de uma determinada esfera de vizinhos atômicos (2.5(c)).

- Também é necessário conhecer os fatores de fase ( $\Phi$ ) e amplitude ( $F_i(k)$ ) presentes na equação 2.21, os quais podem ser obtidos a partir de dados experimentais de um material como referência ou estes fatores também podem ser obtidos usando métodos *ab initio*, tal como é apresentado na seção 2.4, levando em consideração informações estruturais de prévio conhecimento sobre o sistema estudado.
- Enfim, podemos usar a equação 2.21 acima como a base para a realização de um ajuste não-linear das oscilações de EXAFS, possibilitando a obtenção dos parâmetros estruturais  $r_i$ ,  $N_i$  e  $\sigma_i^2$  desejados. Esta descrição é demasiadamente simplificada, para efeitos de apresentação<sup>4</sup>.

## 2.3 A região de XANES

A tarefa de apresentar uma metodologia para entender a região de XANES não é nada fácil, considerando que não existe uma teoria capaz de prever todos os efeitos presentes nesta região do espectro de absorção. Para cada situação é necessário usar (e algumas vezes criar) uma metodologia adequada de análise, e assim, o estudo de XANES torna-se extremamente interessante.

Apesar desta dificuldade, é possível usar as diversas formas de análise desenvolvidas durante os últimos anos, como base para esta tarefa. O mais completo trabalho de revisão sobre XANES, apesar de não ser recente, encontra-se na referência [24], onde as diversas informações que podem ser obtidas são apresentadas. Nesta seção nos contemos a apresentar, de forma resumida, as principais formas de abordagem para análise da região de XANES.

Da regra de ouro de Fermi (equação 2.5), identificamos que nesta região estão contidas informações relacionadas a seletividade do estado inicial ( $|i\rangle$ ), regras de seleção para a transição ( $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ), e efeitos de relaxação do estado final ( $|f\rangle$ ). A posição e forma da borda de absorção é sensível ao estado de valência, o tipo de ligante e a *esfera de coordenação*.

Desde que a absorção depende da densidade de estados desocupados ( $\rho(E_f)$ ) do sistema, tal como foi exposto na equação 2.5, é possível abordar a região de XANES olhando para contribuições de orbitais moleculares e cálculos de estrutura de bandas, como formas de propor explicações para efeitos observados nesta região do espectro.

---

<sup>4</sup>A obtenção de um ajuste de EXAFS pode se tornar uma tarefa insólita dependendo da estrutura e propriedades do material estudado, e do tipo de informações desejadas. Por exemplo, o fato de haver correlação entre os parâmetros a serem ajustados, dependendo da qualidade dos dados experimentais, pode impossibilitar a obtenção de resultados confiáveis a partir do ajuste não-linear usado.

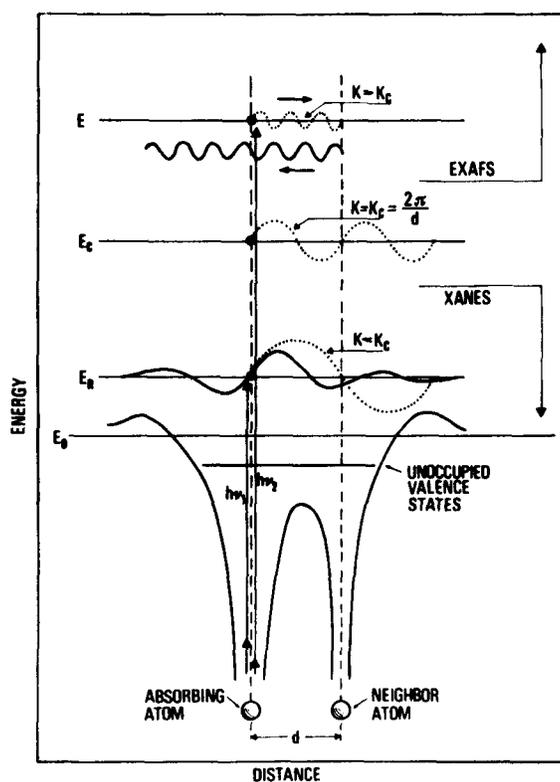


Figura 2.6: Comparação entre os regimes de EXAFS e XANES em relação as funções de onda do estado final para a excitação de níveis profundos de uma molécula diatômica em alta energia, representando a região de EXAFS, e em baixa energia representando a região de XANES. As curvas pontilhadas são as funções de onda do fotoelétron emitido. Figura retirada da referência [24].

A figura 2.6 mostra uma comparação entre algumas diferenças entre as regiões de XANES e EXAFS. Em particular, a contribuição de espalhamento múltiplo é mais importante para a região de XANES, já que neste caso o fotoelétron possui menor energia cinética, o que proporciona uma mais forte interação deste fotoelétron com os potenciais dos átomos vizinhos. Com esta forte dependência entre a região de XANES e espalhamento múltiplo do fotoelétron, é fácil perceber que informações precisas sobre a distribuição geométrica dos átomos (como ângulos entre ligações e posições atômicas relativas) podem ser obtidas através de uma completa análise de espalhamentos múltiplos. Este tipo de abordagem pode se tornar bastante eficiente, e bastante complexo, e assim, será melhor discutida na seção 2.4.

Além de análises qualitativas, tais como as expostas acima, também é possível fazer uso de alguns métodos quantitativos da região de XANES, apesar destes ainda serem raros. É possível, por exemplo, usar a regra  $(E_r - E_b) d^2 = constante$  [25], denominada *regra de Natoli*, para obter informações de distância ( $d$ ) de primeiros vizinhos em relação a diferença em energia de um pico ( $E_r$ ) de ressonância de espalhamento múltiplo e o primeiro pico ( $E_b$ ) de ressonância de espalhamento múltiplo, de sistemas tais como metais de transição[26].

Um método para análise, mesmo que qualitativa, que vem tendo grande atenção nos dias atuais pela comunidade científica é o uso de cálculos *ab initio* (veja a seção 2.4) para simular espectros de XANES para uma determinada estrutura e compará-los com os espectros obtidos experimentalmente. Recentemente, foi apresentada uma forma de fazer ajuste da região de XANES para determinação de estrutura local, denominado de método MXAN[27], onde cada iteração do ajuste consiste em um cálculo *ab initio* de uma estrutura que também é modificada a cada iteração de maneira a ajustar o resultado deste cálculo aos dados experimentais. Esta forma de ajuste não foi usada no nosso trabalho, no entanto, ela se mostra bastante promissora.

## 2.4 Cálculos *ab initio*

Com o advento da mecânica quântica no início do século XX, métodos teóricos de análise de informações contidas na escala atômica tem se tornado cada vez mais utilizados. Como auxílio na compreensão de estruturas na região de XANES, simular espectros de absorção e estrutura eletrônica usando princípios básicos tem se mostrado bastante eficiente em diversos casos. Além disso, o uso de cálculos teóricos para obtenção de fatores de fase ( $\Phi$ ) e amplitude ( $F_i(k)$ ), essenciais à análise de EXAFS, tornou-se uma tarefa fundamental nos dias atuais.

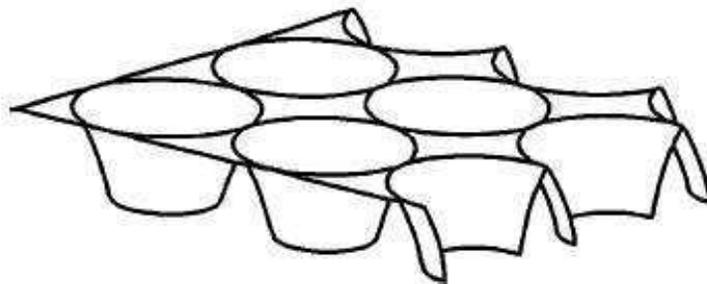


Figura 2.7: Ilustração da aproximação com geometria muffin-tin para os potenciais atômicos[22].

Uma revisão sobre abordagens teóricas em espectroscopia de absorção de raios-x pode ser encontrada na referência [22]. Aqui nos contemos a apresentar a abordagem<sup>5</sup> usada por nós, que permitiu a obtenção de conclusões decisivas sobre efeitos observados em nossas medidas da região de XANES. Como ferramenta para a realização desta abordagem, foi utilizado o código FEFF8.2[28], o qual considera, de forma suficientemente precisa, muitos dos efeitos possíveis na região de XANES.

O objetivo deste método é obter simulações teóricas da absorção de radiação por sistemas complexos, a partir de informações prévias sobre a estrutura do sistema.

O primeiro passo, com este objetivo, é determinar todos os potenciais atômicos envolvidos no processo de absorção (e interação com o fotoelétron). Porém, atualmente esta é uma tarefa impossível de ser realizada de forma exata, assim, é feito o uso de aproximações do potencial atômico. Uma dessas aproximações é o uso de uma geometria muffin-tin, a qual consiste de um potencial espalhador esférico centrado em cada átomo e com valor constante na região intersticial, tal como exposto na figura 2.7. Como forma de melhorar esta aproximação, é possível considerar o termo, dependente da energia, do potencial de correlação de troca para o Hamiltoniano do sistema. Em nossa abordagem foi utilizado o modelo de Hedin-Lundqvist para este potencial, porém, outros modelos (Dirac-Hara, Dirac-Fock, etc) também proporcionam bons resultados em alguns casos. Também foi utilizado um método auto-consistente na diagonalização do Hamiltoniano, como será discutido em parágrafos seguintes.

De posse dos potenciais envolvidos, é possível calcular fatores de fase e de seção de choque para a interação do fotoelétron com esses. Estes são fatores importantes também para a determinação de  $\Phi$  e  $F_i(k)$ , essenciais a análise de EXAFS.

Para a determinação dos auto estados do sistema através da diagonalização do Ha-

---

<sup>5</sup>Esta abordagem é um dos pontos fortes dessa metodologia, em termos de Brasil.

miltoniano, é utilizado um formalismo, denominado formalismo de espalhamento múltiplo total (FMS: do inglês “*Full Multiple Scattering*”), que permite uma diagonalização exata, obtendo-se assim uma solução para a expansão infinita de espalhamento múltiplo, . Esta solução é obtida no código FEFF8.2[28] usando o método KKR (Korringa-Kohn-Rostoker). Porém, nestas condições obtemos um resultado que não inclui contribuições do caroço (“*core-hole*”), mas estas contribuições podem ser obtidas usando a técnica de super-célula[22]. Considerando este formalismo, obtemos então um resultado que inclui todas as contribuições de espalhamento múltiplo do fotoelétron, que são termos de extrema importância para a região de XANES, de acordo com o que foi apresentado na seção 2.3.

Contribuições de fatores de desordem podem ser incluídos na simulação, de forma aproximada, usando modelos fenomenológicos tais como o modelo de Debye e o modelo de Einstein; além de funções de distribuição radial ou expansão por cumulantes. Para nossas análises não foi necessária considerar essas contribuições. Maiores detalhes podem ser encontrados em [22].

O passo a seguir é realizar a busca e enumeração de todos os caminhos possíveis para o fotoelétron, para que possa ser feito o cálculo de amplitude de espalhamento para cada um destes.

A inclusão de contribuições angulares para a absorção, nesta simulação teórica, é possível se é definida uma direção da polarização da radiação, em relação a orientação da estrutura, e todos os termos de espalhamento do fotoelétron são pesados usando as relações apresentadas na seção 2.1. Caso contrário é obtida uma simulação correspondente a uma média isotrópica de todas as direções. Em nossas análises abordamos estas simulações considerando estes efeitos dependentes da polarização, e também, a título de comparação, desconsiderando esses efeitos.

Por fim, todas essas informações são utilizadas para a simulação da absorção em função da energia para a estrutura proposta. E assim, é possível usar este resultado para comparação e análise de dados experimentais de XANES e EXAFS.



# Experimental

---

# 3

Este estudo foi realizado em filmes finos da manganita com composição  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  crescidos através de deposição por Laser pulsado (PLD: do inglês *Pulsed Laser Deposition*)[29] em substratos fornecendo tração e compressão no plano dos filmes, no Laboratório Louis Néel em Grenoble (França). Informações estruturais sobre os substratos utilizados comparadas com o material *bulk* são apresentadas na tabela 3.1. Descrições das características observadas por difração de raios-x para esses filmes, em conjunto com a denominação utilizada, estão na tabela 3.2. Para o substrato LAO, filmes de diferentes espessuras (25nm, 45nm, 150nm e 300nm) foram estudados, já que o efeito de tensão é dependente da espessura[8, 30].

Para permitir a aquisição de dados de absorção de raios-x em função da energia da radiação incidente, se faz necessário o uso de uma fonte policromática de raios-x, que é o caso da fonte de luz síncrotron instalada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)[31]. Em especial, para ser possível obter resultados em função do dicroísmo linear, tal como foi exposto na seção 2.1, é necessário que a radiação incidente possua polarização linear, ou seja, que o vetor campo elétrico possua orientação bem definida, e esta é uma das características da luz síncrotron, que apresenta polarização linear no plano da órbita do feixe.

Foram utilizadas duas linhas de luz do LNLS para o desenvolvimento deste trabalho. Para medidas de absorção na região de raios-x duros (6600eV - 7300eV no nosso caso) foi usada a linha D04B-XAS [32]. Para a região entre o ultra-violeta e raios-x moles (500eV - 1000eV no nosso caso) foi usada a linha D08A-SGM [33]. A seguir apresentamos as montagens e metodologias utilizadas para a realização dos experimentos de espectroscopia de absorção.

Tabela 3.1: Informações estruturais sobre os substratos utilizados, e o material *bulk*. [29]

Composto	Estrutura cristalográfica	Parâmetro de rede	Varição entre parâmetros de rede ( $\frac{a_{filme}-a_{substrato}}{a_{filme}}$ )
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Perovskita (pseudo-cúbica)	$a_p = 3.87\text{Å}$	0.0%
$SrTiO_3$	Perovskita (cúbica)	$a_p = 3.905\text{Å}$	-0.9%
$MgO$	Cúbica (rocksalt)	$a_c = 4.216\text{Å}$	-8.9%
$LaAlO_3$	Romboédrica	$a_R = 3.79\text{Å}$	+2.0%

Tabela 3.2: Informações de tensão previamente conhecidas, através de difração de raios-x, sobre os filmes utilizados. A espessura do filme é denominada  $E_{filme}$ . A espessura crítica a partir da qual são produzidos filmes parcialmente tensionados (parcialmente relaxados) é denominada  $E_c$ . As componentes de tensão  $\epsilon_{xx}$  e  $\epsilon_{zz}$  são definidas como  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_{filme}-a_{LSMO}}{a_{LSMO}}$  e  $\epsilon_{zz} = \frac{c_{filme}-c_{LSMO}}{c_{LSMO}}$ , onde  $a_{filme}$ ,  $c_{filme}$ ,  $a_{LSMO}$  e  $c_{LSMO}$  são os parâmetros de rede planares e perpendiculares dos filmes e do material *bulk* respectivamente. [9, 8]

Substrato	$E_{filme}$	$E_c$	$\epsilon_{zz}$	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	Efeito no plano
$SrTiO_3$ (STO)	600Å	$\sim 100\text{Å}$	-0.8%	0.9%	Expansão
$MgO$	600Å	0Å	0%	0%	nenhum
$LaAlO_3$ (LAO)	450Å	$\sim 40\text{Å}$	2.3%	-2.0%	Compressão



Figura 3.1: Visão panorâmica da linha XAS no Hall experimental do LNLs.

### 3.1 Linha D04B-XAS: *Espectroscopia de Absorção de Raios-X*

Na linha de Espectroscopia de Absorção de Raios-x (XAS) do LNLs foram coletados os dados de XANES e EXAFS na borda K (6539eV) do *Mn*. Uma visão panorâmica da linha XAS dentro do Hall experimental do LNLs, pode ser observada na figura 3.1.

Como método de detecção, foi utilizada a detecção dos fótons de fluorescência produzidos pelo material devido à absorção dos fótons de Raios-X (figura 3.2). Neste método, foi usado um sistema de detecção que possibilita seleção em energia dos fótons de fluorescência e é composto por 15 detectores independentes aumentando o ângulo sólido de coleta (figura 3.3). A contribuição para a absorção neste caso é obtida por  $\mu \propto I/I_0$ , onde  $I$  é a quantidade de fótons de fluorescência, e  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente.

Neste esquema, a orientação entre o plano do filme e a direção da polarização da radiação incidente pode ser selecionada fazendo uso de um goniômetro motorizado como base para a amostra; para obter as contribuições no plano e perpendicular ao plano do filme, foram feitas medidas com o ângulo entre a polarização e o filme em  $10^\circ$  e  $75^\circ$  respectivamente (figura 2.3).

Para certificar que o sinal obtido corresponde apenas a absorção do *Mn* (neste caso), apenas os fótons que possuem energia na região correspondente a linha  $K_\alpha$  do *Mn* são selecionados usando uma *janela em energia*, definida no detector. No entanto, a contribuição de linhas de fluorescência de La (figura 3.4) para o *background* da absorção não foi suficientemente removida devido a proximidade em energia dos fótons de fluorescência do

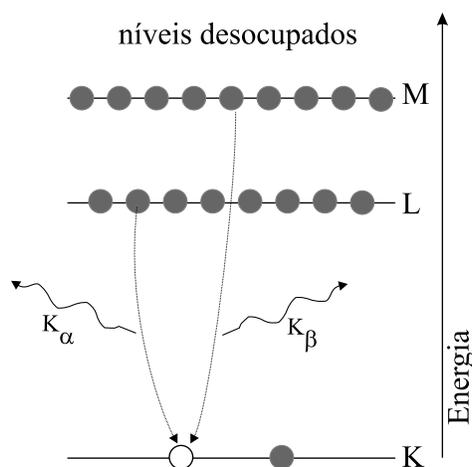


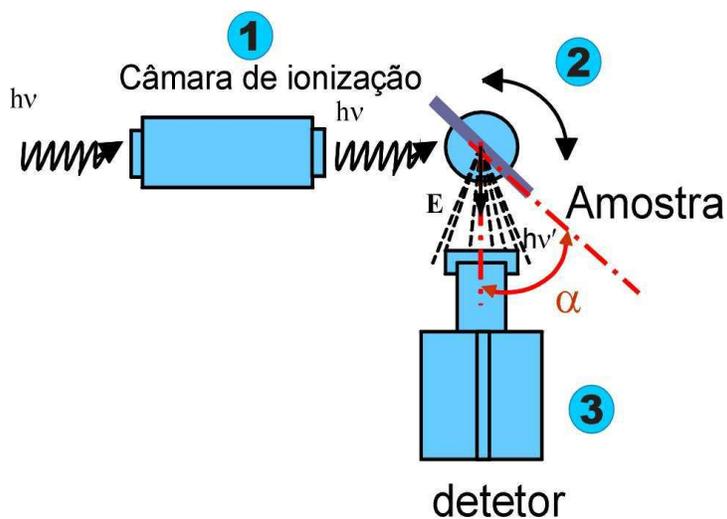
Figura 3.2: Processo de produção de fótons de fluorescência.

*La* e do *Mn*. Assim, as medidas dos filmes mais finos sobre substrato LAO (que são os que possuem efeitos de tensão) ficaram comprometidas ao ponto de não ser possível obter um sinal com suficiente qualidade para análise dos dados de EXAFS. Então apenas os dados de XANES foram considerados neste caso.

Como forma de certificar a posição em energia dos espectros de absorção obtidos, que é dependente da calibração do monocromador, a posição da borda de absorção de uma folha de *Mn* metálico foi exaustivamente monitorada usando medidas de transmissão, através de câmaras de ionização posicionadas antes e após a folha. Este método possibilitou certificar a posição em energia com precisão da ordem de 0.1eV, eliminando efeitos de descalibração do monocromador em função de pequenas variações de temperatura. Para isso, foram realizadas medidas dessa folha de *Mn* como referência entre cada espectro experimental obtido, possibilitando uma determinação precisa da posição em energia para cada espectro experimental, permitindo esses serem comparados com segurança. Um arranjo experimental[34] que possibilitasse a medida simultânea da absorção da amostra estudada e da folha de *Mn* de referência (em medidas usando detecção da fluorescência ou detecção de elétrons) foi testado e se mostrou promissor.

### 3.2 Linha D08A-SGM: *Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo e Raios-X Moles*

Na linha de Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo e Raios-X Moles (SGM: do inglês *Spherical Grating Monochromator*) do LNLS foram coletados dados de XANES para as



(a)



(b)

Figura 3.3: Esquema de detecção de fluorescência na linha XAS. (a) Visão esquemática e (b) foto. (1) Câmara de ionização para medir a intensidade do feixe incidente sobre a amostra; (2) suporte para colocar a amostra, com a possibilidade de fazer rotações num eixo vertical no plano da amostra; (3) sistema de detecção de fluorescência composto por 15 detectores dispostos na frente da amostra.

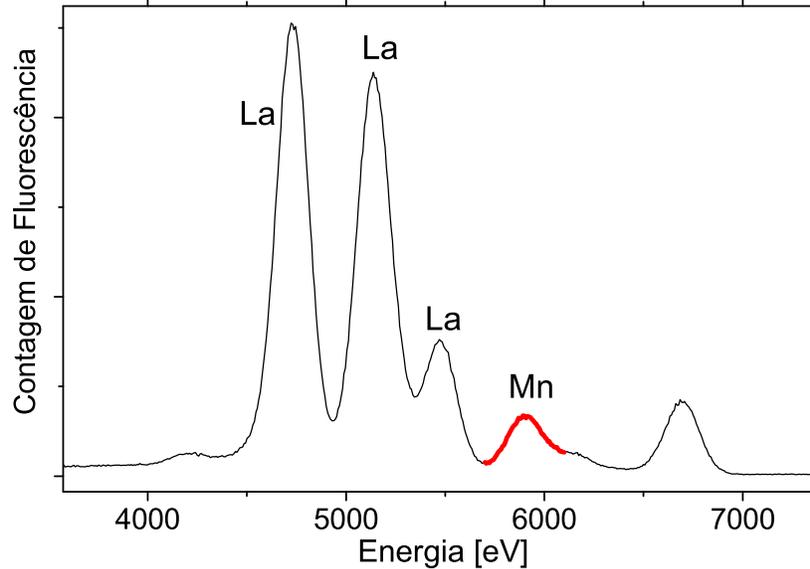


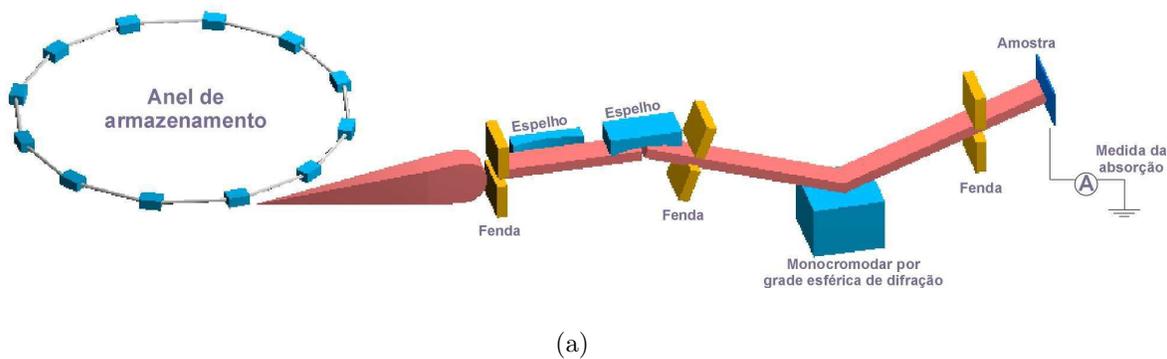
Figura 3.4: Linhas de fluorescência para uma amostra sobre um substrato LAO. A contribuição de linhas L do La do substrato LAO induzem um aumento no *background* da medida de absorção, e uma correlativa perda na razão sinal sobre ruído.

bordas  $L_2$  e  $L_3$  do  $Mn$ . Uma visão geral da linha SGM pode ser observada na figura 3.5.

A absorção foi medida através da detecção total dos elétrons de reposição do material (figura 3.2), onde a corrente de elétrons presentes na amostra foi medida usando um eletrômetro digital programável de alta resolução (Keithley). A contribuição para a absorção neste caso também é obtida por  $\mu \propto I/I_0$ , onde  $I$  é a corrente de elétrons, e  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente. Para impedir a ionização de gás por esses elétrons, e para evitar a absorção dos fótons de baixa energia pelo ar, todo o sistema foi mantido em alto-vácuo ( $10^{-8}$ Torr). Um espectro de absorção para o filme sobre substrato STO, em toda a faixa de energia utilizada por nós, é exibido na figura 3.6. Para todas as medidas foi utilizada uma grade de difração esférica com 1492 sulcos/mm, que possibilita ótimas condições de fluxo de fótons e resolução na região das bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  (e também nas bordas  $K$  do  $O$  e  $M_{4,5}$  do  $La$ ).

Nessa estação experimental, a orientação entre o plano do filme e a direção da polarização da radiação incidente pode ser selecionada girando todo o braço que segura o porta-amostra dentro da câmara, através de um goniômetro manual em sua parte exterior. Para obter as contribuições no plano e perpendicular ao plano do filme, foram feitas medidas com o ângulo entre a polarização e o filme em  $0^\circ$  e  $80^\circ$  respectivamente (figura 2.3), além de várias outras orientações intermediárias.

Deixaremos para apresentar na parte II, de resultados, um efeito observado ao se usar



(a)



(b)

Figura 3.5: (a) Visão esquemática da linha SGM; (b) Visão panorâmica da linha SGM no Hall experimental do LNLS.

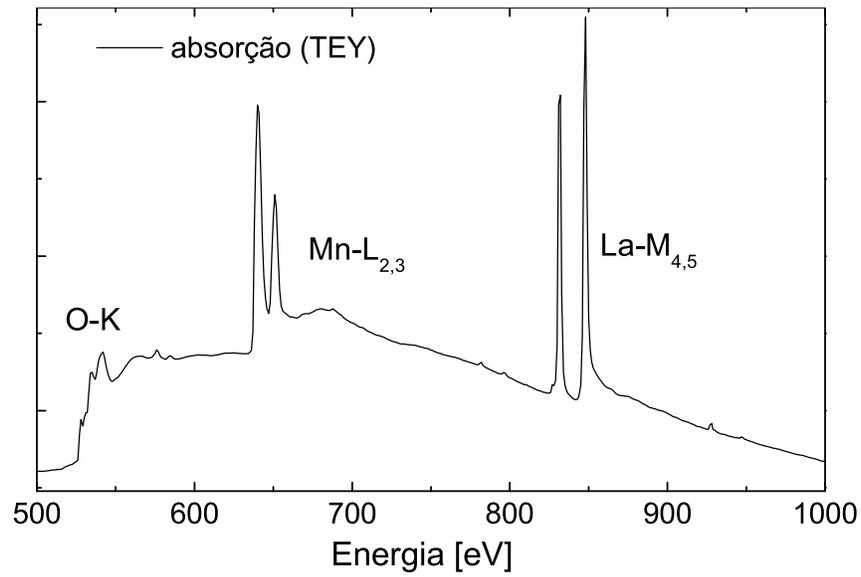


Figura 3.6: Espectro de absorção para o filme sobre substrato STO, com toda a faixa de energia utilizada na linha SGM.

o *feixe branco* (que corresponde a toda a radiação síncrotron produzida pela fonte, sem fazer seleção de energia) incidindo sobre a amostra para fazer o posicionamento desta, e também um efeito de saturação da absorção em função do ângulo de incidência.

## Parte II

# Resultados e discussão



---

O uso de técnicas experimentais para a compreensão de fenômenos da natureza trás sem dúvida grandes avanços na ciência, tecnologia e qualidade de vida do ser humano. Porém, alguns poucos pesquisadores com a ambição de “fazer ciência” fraudam resultados experimentais[35], e se esquecem que a essência da ciência é conhecer os fenômenos da natureza. Este é o preço que temos de pagar pela liberdade científica[35], a qual proporciona os melhores resultados. Nos resta o alívio de saber que a beleza da ciência é que ela se auto corrige, e uma fraude é descoberta cedo ou tarde. Nesta parte apresentamos os resultados obtidos por nós, de forma cuidadosa e criteriosa, para os quais não escondemos nossas limitações, e assim, conseguimos afirmar com convicção que o apresentado aqui reflete o que acontece na natureza, apesar de que isso só é verdadeiro até o momento que alguém prove o contrário, já que não existe um modelo perfeito para explicar toda a complexidade desta.

Para a obtenção destas informações da estrutura atômica local dos filmes finos de manganitas estudados, foram utilizadas técnicas de espectroscopia de absorção de raios-x, as quais são apresentadas a seguir.

Medidas preliminares de espectroscopia Raman também foram realizadas com este mesmo objetivo, no laboratório de Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (DEQ-IFGW-UNICAMP). A intenção era tentar determinar se distorções da estrutura da rede cristalina eram induzidas pela tensão dos filmes, através da monitoração do sinal de fônons da manganita.

No entanto, não foi possível identificar o sinal correspondendo a fônons da manganita para os filmes crescidos sobre os substratos MgO e STO, pois o sinal Raman obtido do substrato nesses casos[36] é bastante maior que o esperado para a manganita[37, 38]. Por outro lado, para o caso dos filmes crescidos sobre o substrato LAO puderam ser identificados sinais de fônons da manganita, tal como é apresentado na figura 3.7.

Acompanhando as modificações do sinal Raman do substrato determinamos a orientação da estrutura do substrato em relação aos vértices do filme, através de uma análise comparativa com os resultados obtidos por [39]. Desde que a manganita é aproximadamente monocristalina então a estrutura desta acompanha a orientação do substrato, e assim a orientação da estrutura da manganita em relação aos vértices dos filmes foi determinada.

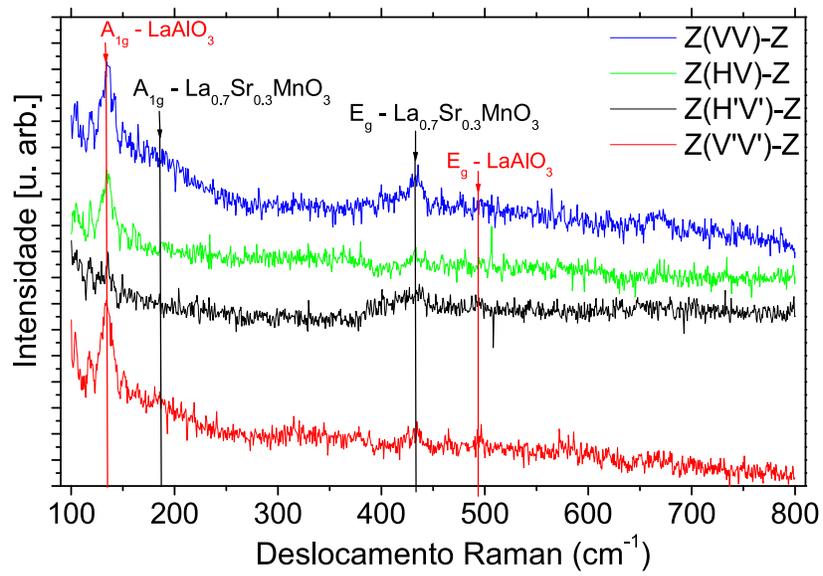


Figura 3.7: Espectros Raman para os filmes crescidos sobre o substrato LAO, variando a polarização da radiação LASER incidente.

# Medidas de absorção em alta energia (borda K do $Mn$ )

---

# 4

Como primeira parte destes resultados, apresentamos o que foi obtido de dados correspondentes a borda K do  $Mn$ .

## 4.1 Região de EXAFS

Em relação ao estudo feito sob a região de EXAFS, utilizando a metodologia apresentada na seção 2.2, foi possível identificar alguns efeitos na estrutura dos filmes, induzidos pela tensão do substrato. Em uma primeira etapa, foram obtidos e analisados, de forma comparativa, os dados para os filmes sob expansão no plano (STO) e relaxado (MgO), olhando apenas para a componente no plano dos filmes.

Na figura 4.1 mostramos a transformada de Fourier do sinal de EXAFS ( $\chi$ ) correspondendo a medidas para o filme sobre substrato STO, e também o resultado correspondente do ajuste para a primeira esfera de vizinhos. Para a realização destes ajustes foram usadas informações de fase ( $\Phi$ ) e amplitude ( $F_i(k)$ ) obtidos de diversas formas: pela extração de dados experimentais do material *bulk*, de dados obtidos para o filme relaxado e também através de simulações *ab initio*, obtendo sempre resultados equivalentes. Nestas condições, a única forma para a qual foram obtidos ajustes confiáveis foi quando consideramos duas distâncias para a ligação  $Mn - O$  no plano do filme sob tensão. Tais resultados para os filmes tensionado e relaxado são apresentados na tabela 4.1.

É notado então que para o filme tensionado, é necessário colocar duas contribuições de distâncias  $Mn - O$  no plano, e a média destas distâncias ( $\sim 1.98\text{\AA}$ ) é aproximadamente 1% maior que a distância para o filme relaxado e o material *bulk* ( $\sim 1.95$ ). Indicando assim que o efeito de tensão induzida pelo substrato está provocando uma expansão e separação de distâncias no plano do filme.

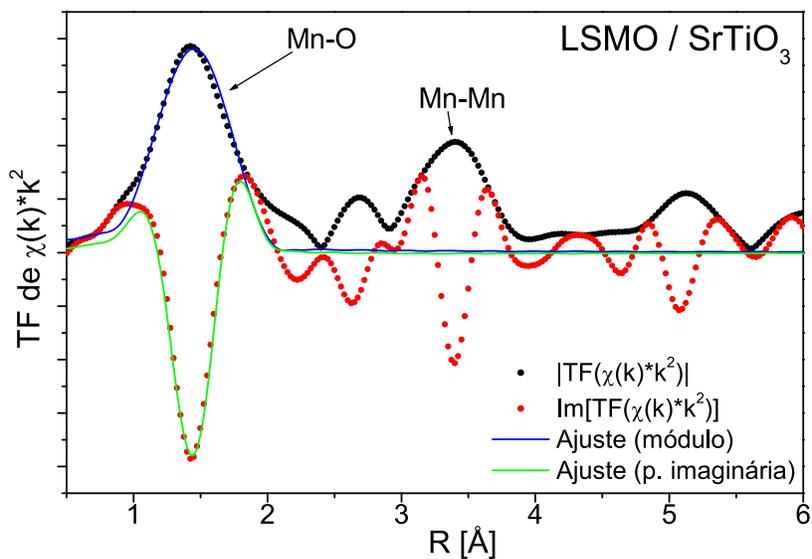


Figura 4.1: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS para o filme sobre substrato STO. Ajuste da primeira esfera.

Tabela 4.1: Resultados obtidos por EXAFS, para os filmes relaxado (MgO) e sob expansão no plano (STO). Considerando apenas a contribuição no plano do filme.

Substrato	Número de Coordenação	Distância $Mn - O$ (Å)	Distância $Mn - Mn$ (Å)
STO	1.3	$1.94 \pm 0.01$	$3.898 \pm 0.003$
	2.7	$2.05 \pm 0.01$	
MgO	4*	$1.948 \pm 0.005$	$3.873 \pm 0.003$

\*Número de coordenação mantido em 4 para efeitos de normalização

Devido a simetria da distribuição atômica em torno de  $Mn$ , o pico da transformada de Fourier correspondente principalmente a ligação  $Mn - Mn$  é mais nítido e bem separado das outras contribuições ( $La, Sr$ ) de espalhamento simples. Através de simulações *ab initio* com base na estrutura cristalográfica de  $(La, Sr)MnO_3$ , nós verificamos que a contribuição de espalhamento múltiplo para este pico é baixa. Isto permite em primeira aproximação descrever este pico como representando apenas  $Mn$  vizinhos. O sinal deste pico de  $Mn$  foi analisado por uma transformada de Fourier inversa no faixa em  $R$  de  $2.95\text{\AA}$  até  $3.95\text{\AA}$  e ajustado usando dados de amplitude e fase obtidos da amostra *bulk* de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ . A parte de baixo  $k$  ( $< 5\text{\AA}^{-1}$ ) onde a contribuição de espalhamento múltiplo pode ser relevante, foi descartada. O acordo entre as curvas experimentais e ajustadas é excelente possibilitando a determinação da distância  $Mn - Mn$  com pouco, incerteza relativa ( $0.003\text{\AA}^{-1}$ ). Um aumento de  $0.025\text{\AA}$  na distância  $Mn - Mn$  foi encontrada no filme tensionado, tal como também pode ser observado na tabela 4.1.

Nós devemos notar que a observação de um maior comprimento da distância  $Mn - O$  implica em um crescimento na distância  $Mn - Mn$  quando o ângulo  $Mn - O - Mn$  é mantido inalterado. Como as amplitudes de ambos efeitos observados aqui são da mesma ordem, concluímos que o ângulo  $Mn - O - Mn$  permanece inalterado.

Dados de EXAFS para filmes fornecendo compressão no plano (LAO) não foram conclusivamente analisados devido a qualidade dos dados, de acordo como explicado na seção 3.1. Uma comparação entre a qualidade das oscilações de EXAFS para diversas condições é exibida na figura 4.2.

## 4.2 Região de XANES

A região de XANES é extremamente sensível a efeitos induzidos pela esfera de coordenação em torno dos átomos de  $Mn$ . De forma sistemática, foram feitas medidas de XANES nos filmes LSMO correspondendo aos diferentes substratos (tabela 3.2) e em diversas orientações. Foram observados efeitos de deslocamento em energia e mudança de intensidade da *linha branca*<sup>1</sup> para a borda de absorção (figura 4.4).

O efeito de deslocamento em energia pode ser entendido como um aumento/diminuição da interação eletrônica ao se diminuir/aumentar a distância interatômica entre  $Mn$  e seus primeiros vizinhos (um fóton de raios-x precisa ter maior/menor energia para arrancar um fotoelétron do átomo absorvedor). Um deslocamento da borda de absorção para mais alta energia está correlacionado com uma diminuição da distância  $Mn - O$ .

<sup>1</sup>Chamamos de *linha branca* como o primeiro pico de ressonância de espalhamento múltiplo para a região de XANES, o qual é o maior indicador do aparecimento da borda de absorção.

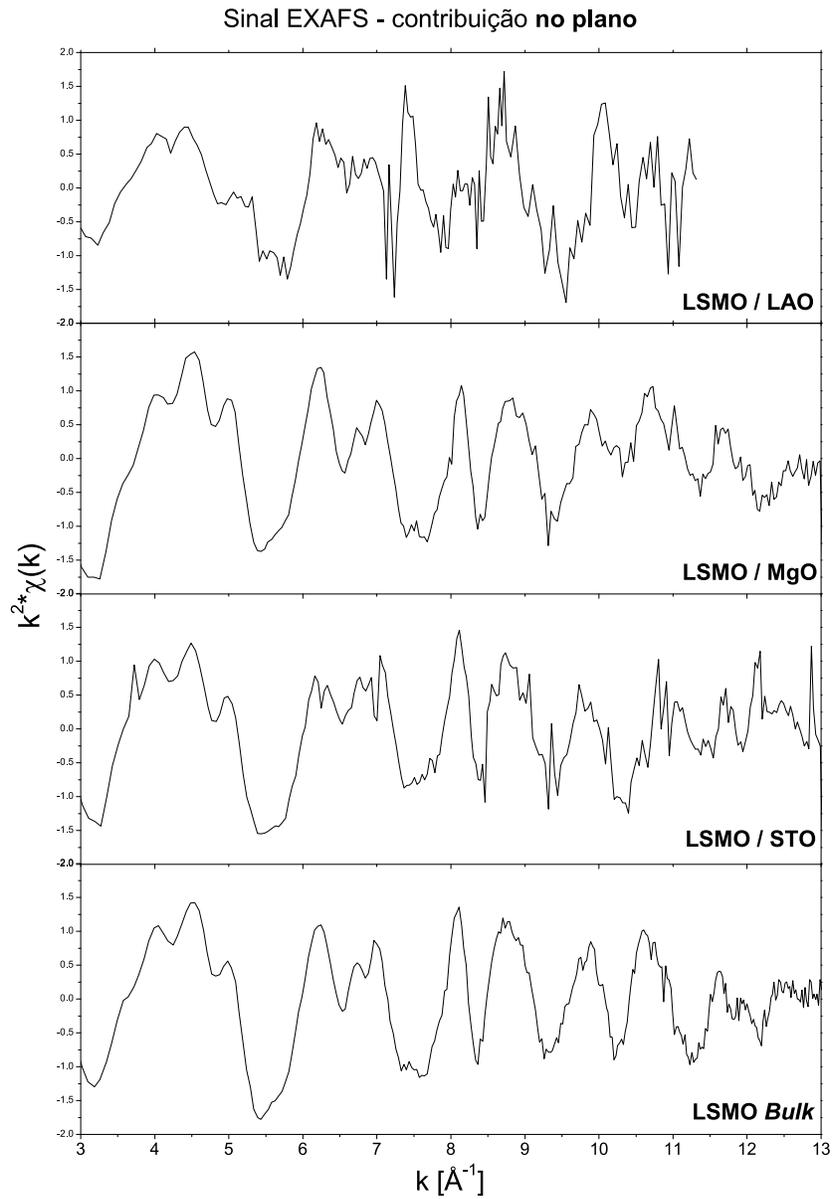


Figura 4.2: Comparação entre oscilações de EXAFS para filmes sobre os substratos LAO, MgO, STO, e o material *bulk*. Olhando apenas para a contribuição no plano dos filmes.

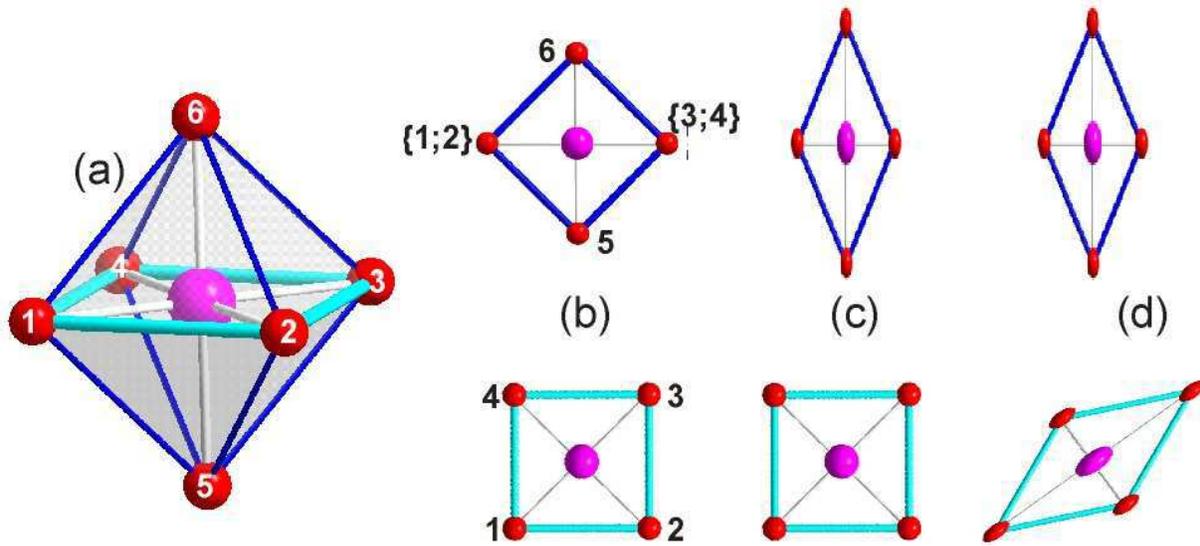
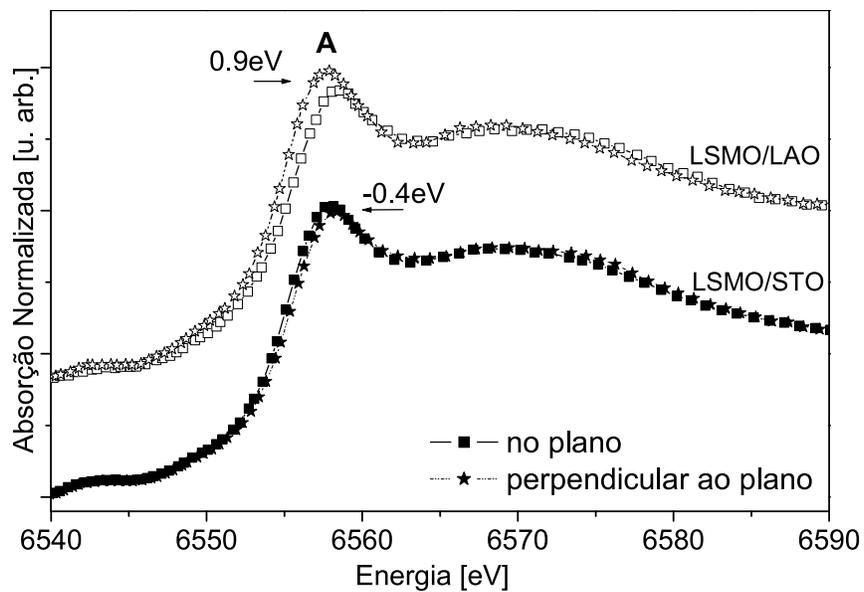


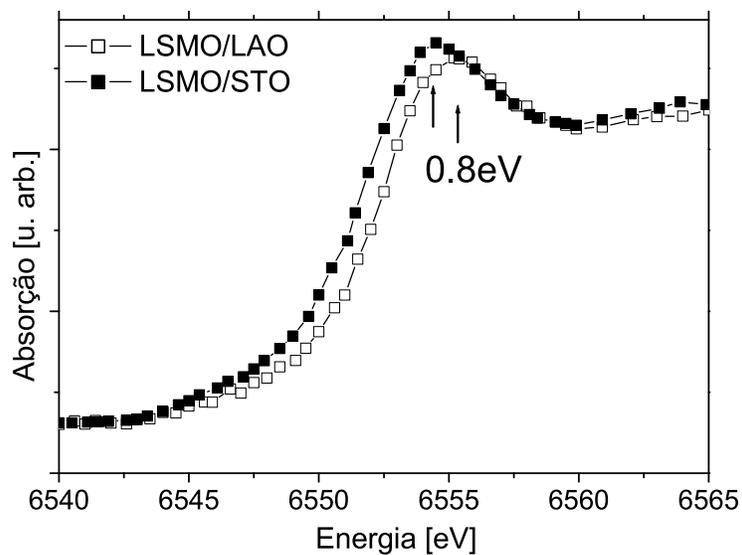
Figura 4.3: Diferentes geometrias para o poliedro  $MnO_6$ : (a) representa o octaedro; (b) representa planos no octaedro sem nenhuma deformação; (c) mostra uma distorção tetragonal do octaedro; (d) apresenta uma distorção ortorrômbica.

A mudança observada na intensidade da *linha branca* está relacionada com variações na densidade de estados desocupados do sistema, principalmente devido a variações no ângulo entre os átomos de oxigênio dos vértices do octaedro  $MnO_6$ . Da figura 4.3, podemos notar que tanto uma distorção tetragonal quanto uma ortorrômbica afetam os “planos” do octaedro de forma a aumentar ângulos  $\widehat{OOO}$  ( $\widehat{123}$  na figura 4.3.(d) por exemplo), e assim modificam a superposição dos orbitais eletrônicos, o que provoca uma modificação da densidade de estados desocupados. Com essa variação, a intensidade da absorção muda (de acordo com a equação 2.5), o que indica que com uma distorção do octaedro, há uma variação na intensidade.

Em medidas de XANES para cada filme/substrato, variando apenas a orientação da amostra em relação a radiação incidente, e olhando para as contribuições do plano e perpendicular ao plano para as distâncias  $Mn - O$ , observamos, na figura 4.4.(a), que para o substrato fornecendo uma expansão no plano do filme (STO), há um deslocamento em energia da ordem de  $-0.4eV$  da borda de absorção, de acordo com o que foi apresentado acima. Já para o substrato compressivo no plano (LAO), observamos um deslocamento da ordem de  $+0.9eV$  da borda de absorção. Também pode ser observado o efeito de modificação de intensidade da *linha branca*, no sentido e proporção de acordo para cada caso.



(a)



(b)

Figura 4.4: Espectros XANES para filmes sobre os substratos LAO e STO. (a) comparação entre as contribuições no plano e perpendicular ao plano. (b) comparação da contribuição no plano para os dois substratos.

Tabela 4.2: Resultados obtidos usando a regra de Natoli, que é apresentada na seção 2.3, página 21, entre a comparação dos espectros XANES exibidos na figura 4.4.  $X_{\parallel}$  e  $X_{\perp}$ , onde  $X = LAO; STO$ , representam as distâncias no plano e perpendicular ao plano do filme respectivamente.

<b>Razão entre distâncias</b>	<b>Efeito</b>	<b>Variação</b> ( $\frac{d_1-d_2}{d_2} \cdot 100\%$ )
$LAO_{\parallel}/LAO_{\perp}$	Compressão no plano	$-2\% \pm 0.5\%$
$STO_{\parallel}/STO_{\perp}$	Expansão no plano	$+1\% \pm 0.5\%$

Tais deslocamentos em energia e modificações de intensidade estão em pleno acordo com a tensão induzida em cada caso, conforme a tabela 3.2, e indicam que essa tensão induzida pelo substrato se acomoda na estrutura do filme através de uma modificação na distância  $Mn - O$ .

Na figura 4.4.(b), é exibido o mesmo comportamento, quando olhamos apenas a contribuição no plano, para os dois substratos (fornecendo compressão e expansão). Os mesmos efeitos de deslocamento e mudança de intensidade observados, confirmam que a distância  $Mn - O$  para o filme sobre STO é menor que a do filme sobre o substrato LAO no plano desses filmes.

Nestas condições, ao menos um modelo de distorção tetragonal pode ser proposto para essa deformação no octaedro  $MnO_6$ , onde consideramos uma determinada distância no plano do filme para a ligação  $Mn - O$  e uma outra distância menor (maior) na direção perpendicular ao plano para o caso do substrato STO (LAO). Além disso, a amplitude do deslocamento em energia para o filme sobre LAO é em torno de duas vezes maior que para o filme sobre STO, e da mesma ordem da razão entre os fatores de tensão de longo alcance para esses filmes ( $\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}$ , na tabela 3.2). Tal tensão nos parâmetros de rede são assim diretamente relacionados com uma média de deformações octahédricas. Isso indica que a tensão deve ser completamente acomodada por modificações na esfera de coordenação ( $Mn - O$ ), sem nenhuma modificação no ângulo  $Mn - O - Mn$ .

Usando a regra de Natoli (seção 2.3, página 21), obtivemos uma razão entre as distâncias no plano e perpendicular ao plano dos filmes nos casos com compressão e expansão. Tais dados são apresentados na tabela 4.2. Como a proporcionalidade entre desses valores é da mesma do obtido por difração de raios-x (tabela 3.2), e a regra de Natoli corresponde a contribuições de apenas a primeira esfera de vizinhos, então isto confirma que a distorção da rede está acomodada por uma modificação apenas na primeira esfera de vizinhos.

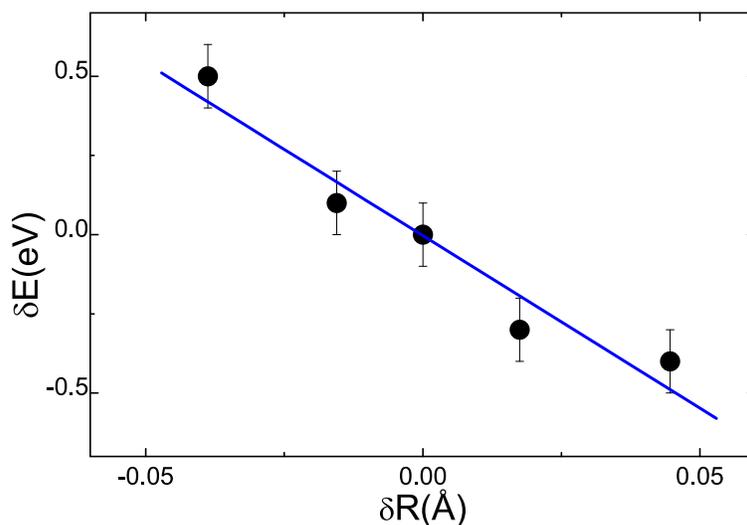


Figura 4.5: Dependência linear entre  $\delta R$  e  $\delta E$  para os dados experimentais de XANES, em acordo com uma primeira aproximação para a regra de Natoli.

Além disso, é possível mostrar que quando são considerados apenas pequenas variações na distância ( $\delta R$ ) e pequenas variações em energia ( $\delta E$ ), em primeira aproximação a regra de Natoli indica que  $\delta E \propto \delta R$ . Assim, utilizando os valores ( $\delta E$  e  $\delta R$ ) obtidos experimentalmente encontramos uma dependência aproximadamente linear, como pode ser observado na figura 4.5. Isto indica um acordo entre os dados experimentais obtidos e esta primeira aproximação para a regra de Natoli, desde que a distorção da rede produz apenas uma modificação na distância de primeiros vizinhos.

Utilizando esse modelo de deformação, com esses resultados qualitativos de XANES, e também usando as informações quantitativas obtidas por EXAFS (apresentadas na tabela 4.1) e através da regra de Natoli (apresentadas na tabela 4.2), realizamos cálculos *ab initio*, de acordo com a metodologia exposta na seção 2.4, para simular os efeitos e a veracidade deste modelo de distorção. Os espectros de absorção produzidos por essas simulações teóricas foram todos normalizados pelo valor em 50eV após a borda de absorção, permitindo assim eles serem comparados em posição e intensidade. Para obter uma dependência angular nas simulações, a direção da polarização da radiação incidente foi definida como um vetor que liga átomos de oxigênio consecutivos no plano do filme (na figura 4.3, 1 e 2, por exemplo) para ver a contribuição de ligações no plano, e para o caso de contribuições perpendiculares ao plano do filme, foi usada a direção que liga os oxigênios da ligação  $O - Mn - O$  no eixo perpendicular do octaedro (1 e 3 na figura 4.3). Um resumo dos resultados destes cálculos teóricos é exibido na figura 4.6, a qual evidencia

que as simulações para este modelo de distorção atende corretamente às tendências observadas experimentalmente (na figura 4.4). O fato de haver uma maior evidências desses efeitos nas simulações *ab initio* ocorre por não estar incluído as contribuições de resolução experimental e fatores de desordem (estrutural e térmica).

No sistema LSMO, a contribuição por perda espontânea de energia para distorção Jahn-Teller do octaedro  $MnO_6$ [40, 41] é muito pequena para ser associada a uma mensurável distorção octahédrica. Por outro lado, a tensão do substrato induz uma maior e mensurável distorção anisotrópica estática do octaedro  $MnO_6$ , com distinção entre os comprimentos das distâncias  $Mn - O$  no plano e perpendicular ao plano. Essa distorção tetragonal induz um aumento da separação dos níveis  $e_g$  induzindo a localizar os transportadores de carga e explicar a diminuição da temperatura da transição ferromagnética observada nos filmes finos com respeito a manganita pura[8].

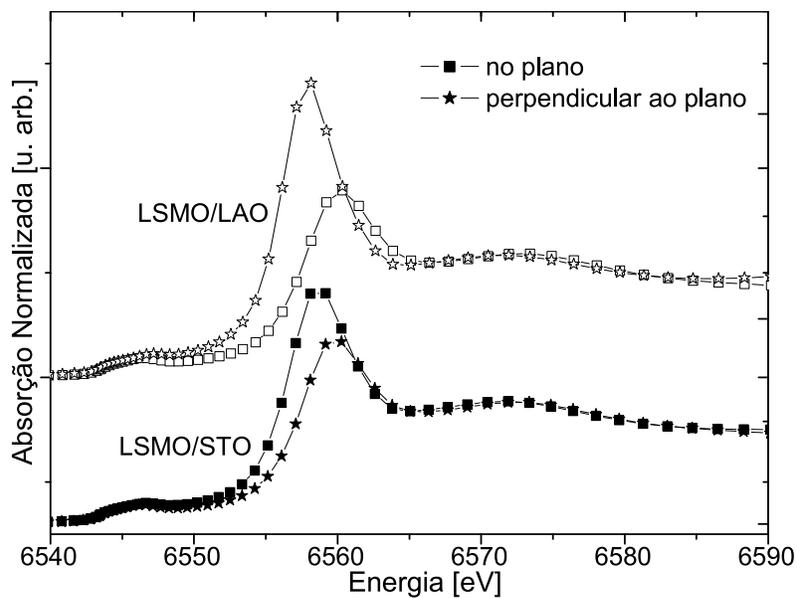
Temos de enfatizar que as modificações observadas em XANES, com relação as variações da ressonância  $A$  (figura 4.3), podem estar relacionados a distorção tetragonal proposta acima, mas também podem ocorrer devido a qualquer outra distorção afetando os ângulos  $\widehat{OOO}$ , no caso de uma deformação conservando os ângulos  $O - Mn - O$  como foi imaginado.

Em uma distorção ortorrômbica, na qual as distâncias  $Mn - O$  no plano e perpendicular ao plano são diferentes, há duas distâncias  $Mn - O$  no plano do filme. Esta distorção não-isotrópica no plano parece ser preferencial devido a natureza dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . Porém, infelizmente a mudança na densidade de estados desocupados entre este tipo de distorção e uma distorção tetragonal é muito pequena (observando a figura 4.3 isso fica claro, pois ambas as distorções tetragonal e ortorrômbica modificam de forma semelhante essa contribuição) e os cálculos *ab initio* resultam em quase os mesmos resultados tanto para distorção tetragonal, quanto para distorção ortorrômbica.

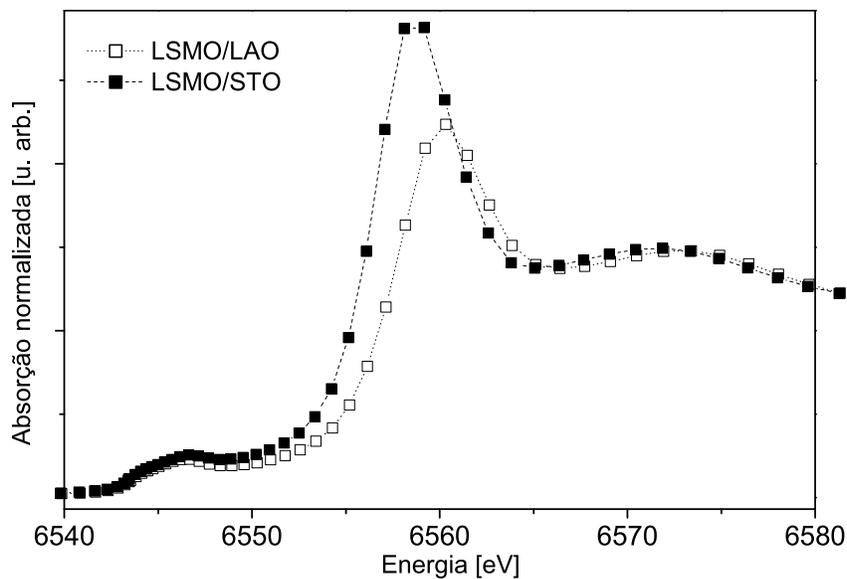
Nós também fizemos rigorosas medidas para o caso no plano do filme girando a amostra perpendicular ao eixo de propagação do feixe, e para cada amostra individual todos os espectros são aproximadamente idênticos, o que era esperado já que esses filmes são policristalinos no plano[29]. Porém, observamos que a inclinação da borda de absorção para filmes tensionados e relaxados são significativamente diferentes, de acordo com a figura 4.7 onde a borda de absorção é mais inclinada no caso dos filmes tensionados em comparação com o filme relaxado. Também é apresentado na figura 4.7 a comparação entre as primeiras derivadas desses espectros, onde é possível identificar dois picos, que indicam duas contribuições de distâncias<sup>2</sup> para borda de absorção. Isto aponta para um

---

<sup>2</sup>Máximos locais na derivada da absorção indicam quais seriam as posições do ponto de inflexão da borda para cada uma dessas contribuições de distâncias.



(a)



(b)

Figura 4.6: Simulações de XANES para as estruturas dos filmes sobre os substratos LAO e STO. (a) comparação entre as contribuições no plano e perpendicular ao plano. (b) comparação da contribuição no plano para os dois substratos.

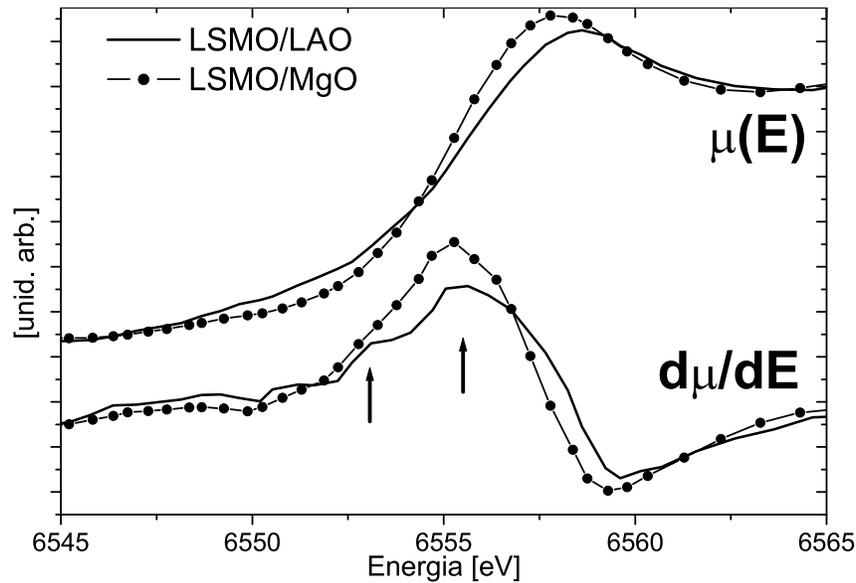


Figura 4.7: Comparação entre filmes tensionado (LAO) e relaxado (MgO). É observada uma maior inclinação da borda de absorção, e a derivada da absorção apresenta uma separação em dois picos (o que é característico de duas contribuições para  $\mu$ ), no caso do filme tensionado. O espectro correspondendo ao filme sobre LAO foi deslocado para ser visualizado na mesma posição em energia.

aumento da desordem no comprimento da distância  $Mn - O$ , onde várias contribuições de distâncias pode estar sendo levadas em conta. Tendo em mente nossos resultados de EXAFS, este resultado reforça a hipótese de uma separação adicional no comprimento da ligação  $Mn - O$  no plano dos filmes tensionados em relação ao filme relaxado. E assim, um modelo de distorção ortorrômbica parece ser uma melhor opção para explicar todos os resultados experimentais, do que um modelo assumindo apenas uma distorção tetragonal<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Todos os resultados experimentais observados que são explicados por uma distorção tetragonal também são explicados por uma distorção ortorrômbica, porém, o recíproco não é verdadeiro.



# Medidas de absorção em baixa energia (bordas $L_{2,3}$ do $Mn$ )

---

# 5

Em continuidade a apresentação dos resultados, esta seção é dedicada ao que foi obtido nas bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$ , através de medidas de absorção raios-x de baixa energia ( $\sim 640\text{eV}$ ) na linha D08A-SGM do LNLS. Modificações na forma das linhas  $L_{2,3}$  estão relacionadas com possíveis modificações eletrônicas nos níveis  $2p$  ou  $3d$  do sistema, onde os  $3d$  representam a banda de condução do material. O objetivo dessas medidas foi tentar identificar se há alguma modificação na estrutura eletrônica do material induzida pela fabricação do filme, tensão induzida pelo substrato, ou pela distorção da estrutura atômica apresentada no capítulo 4.

Foram observados alguns efeitos nos espectros obtidos, além disso, alguns destes se mostraram um completa surpresa para nós. A seguir apresentamos todos os resultados obtidos nas bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  até o presente momento.

## 5.1 Dependência angular e efeitos de saturação

Ao obter medidas de absorção, como função do ângulo de incidência, para os filmes tensionados, foi observada uma forte dependência da intensidade da absorção em função da orientação, tal como é apresentado na figura 5.1, desde que  $\mu \propto \frac{I}{I_0}$ .

No entanto, tal dependência deve estar relacionada a um efeito chamado “efeitos de saturação da absorção” dependente do ângulo de incidência dos raios-x[42, 43]. Usando a figura 5.2, é possível entender a origem desses efeitos de saturação: a profundidade de penetração ( $\lambda_x \cos \theta$ ) dos raios-x incidentes depende do ângulo de incidência ( $\theta$ ), enquanto que a profundidade de escape ( $\lambda_e$ ) dos elétrons não depende. Assim, ao fazer uma incidência mais rasante, a profundidade de penetração pode ficar da mesma ordem da profundidade de escape dos elétrons, provocando assim um efeito de saturação da absorção.

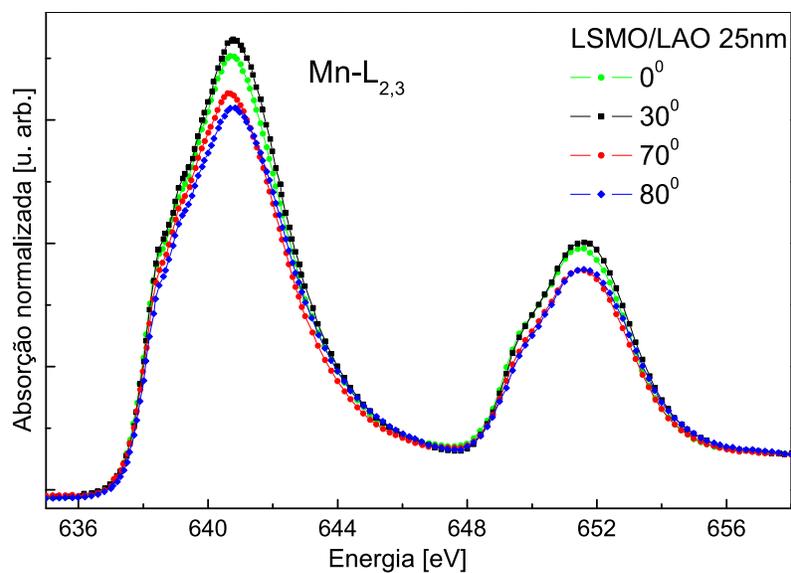


Figura 5.1: Espectros para as bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  para o filme sobre substrato LAO com espessura de 25nm, em função do ângulo de incidência.

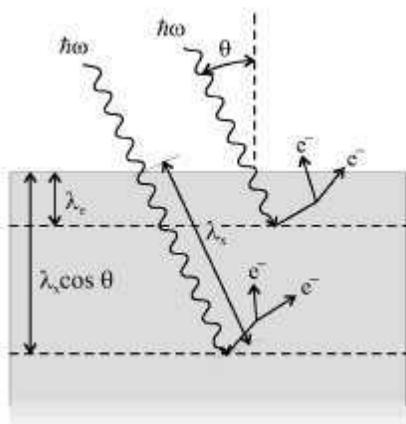


Figura 5.2: Ilustração qualitativa de propriedades envolvidas em uma medida de absorção usando detecção total de elétrons. Figura retirada da referência [42].

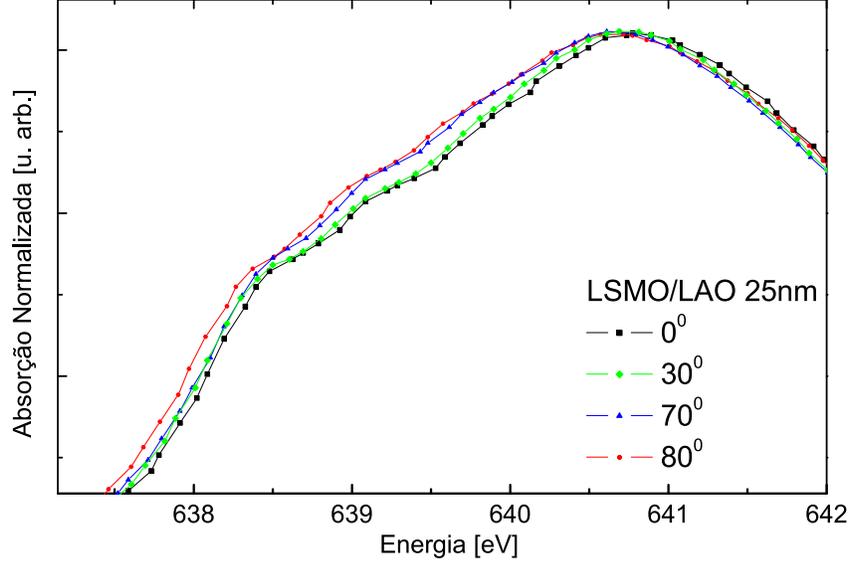


Figura 5.3: Dependência angular para a borda de absorção  $L_3$  do  $Mn$ , usando uma normalização da intensidade.

Nessas condições a produção total de elétrons pela rede ( $Y_e$ ), usando um fator de correção para esses efeitos de saturação, é dada pela relação [42]:

$$Y_e = C \left( \frac{1}{1 + \lambda_e / \lambda_x \cos \theta} \right) \mu \quad (5.1)$$

onde  $\lambda_e$ ,  $\lambda_x$  e  $\theta$ , definidos pela figura 5.2, representam a profundidade de escape dos elétrons, profundidade de penetração dos raios-x numa incidência normal e ângulo entre a direção de propagação e a normal a superfície (equivalente a  $\alpha$  na figura 2.3), respectivamente;  $C$  é uma constante que depende apenas da energia e  $\mu$  é o coeficiente de absorção.

É possível realizar uma “extração” do sinal verdadeiro da absorção, eliminando esses efeitos de saturação, através do tratamento usando um cálculo auto-consistente entre  $Y_e$ ,  $\mu$  e  $\lambda_e$  usando a equação 5.1. Ainda não foi possível obter uma suficiente convergência usando essa abordagem, pois não temos precisão na determinação de valores iniciais para  $\lambda_e$  e  $\lambda_x$ , temos apenas uma estimativa de 20Å e 200Å respectivamente. Assim, como uma boa aproximação para comparação de efeitos de modificações da forma da linha  $L_3$ , desconsiderando efeitos de intensidade relativa, foi feita uma normalização pelo valor máximo da intensidade da borda (em torno de 641eV). O resultado obtido com isso é exibido na figura 5.3, mostrando apenas a região onde são esperadas modificações, já que em todo o resto os espectros são totalmente equivalentes.

Como pode ser observado na figura 5.3, é difícil afirmar se há uma dependência angular

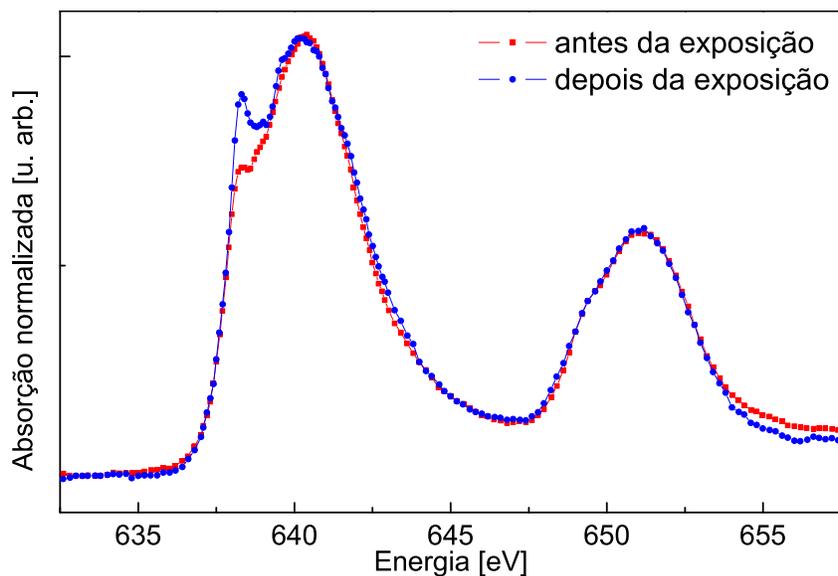


Figura 5.4: Efeito induzido pela irradiação por raios-x na amostra.

nestas condições, assim, uma interpretação razoável é que não foi possível identificar uma dependência angular para a borda de absorção nos filmes sob tensão.

## 5.2 Efeitos induzidos por irradiação de raios-x

Ao se usar o *feixe branco*<sup>1</sup> para realizar o posicionamento das amostras na câmara de vácuo da linha de luz, um efeito surpreendente foi observado: a forma dos espectros de absorção muda drasticamente, como é apresentado na figura 5.4. O mais intrigante é que essas modificações foram observadas apenas nos filmes finos, enquanto que para uma amostra do material *bulk* (usando uma pastilha feita a partir do pó do composto LSMO) nenhuma mínima modificação foi identificada. Nestas condições, medidas sistemáticas usando essa exposição a radiação síncrotron foram feitas no filme de 300nm de espessura sobre o substrato LAO. Após a irradiação, essa modificação permaneceu estável durante pelo menos uma semana.

Esses resultados permaneceram por algum tempo adormecidos, já que não tínhamos completamente compreendido-os de imediato. Foi então que encontramos publicações que relatavam efeitos similares[44, 45, 46, 47, 48], sempre no estudo de manganitas. A primeira destas[44], dada a novidade e importância na época (1997), resultou em um artigo com destaque na capa da revista *Nature*. Nesta publicação, é apresentada uma transi-

<sup>1</sup>Denominamos *feixe branco* como toda a radiação síncrotron produzida pela fonte, sem fazer nenhuma seleção em energia.

ção isolante-metal (antiferromagnética-ferromagnética) no composto  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  induzida pela exposição a raios-x, quando mantido a baixas temperaturas. É dado como perspectivas, aplicações em detecção de raios-x e litografia de raios-x.

Uma transição de fase antiferromagnética-ferromagnética, também a baixas temperaturas, foi observada[45] ao se manter filmes finos de  $Pr_{0.6}La_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$  em exposição a radiação Laser por um longo período de tempo. Além disso, também perceberam que o uso de radiação linearmente polarizada acelerava bastante o processo de formação da fase ferromagnética, o que os levou a propor que é possível que a luz linearmente polarizada induz uma transferência de carga direcional entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  na rede, e isto pode promover uma mais rápida reconstrução de estruturas magnéticas e cristalinas[45].

Foi observado[46] que a manganita  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$  apresenta uma transição estrutural induzida pela exposição a raios-x, onde é proposto que mudanças estruturais induzidas por exposição a fótons, em baixa temperatura, é uma propriedade comum a manganitas com ordenamento de carga[46]. Para esta mesma manganita ( $La_{1-1/8}Sr_{1/8}MnO_3$ ) foi relatado[47] um interessante efeito quando exposta a raios-x em baixa temperatura: a condutividade era marcadamente aumentada nesta exposição, porém, voltava ao normal após a retirada da exposição. Em outro estudo[48], foi relatada a formação, induzida por luz, de *clusters* ferromagnéticos em filmes finos de  $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ .

Nestas condições, dado que a potência total irradiada nos dipolos do LNLS é de 11.4kW (numa corrente de 100mA), o efeito observado por nós pode estar relacionado a uma modificação estrutural/eletrônica do filme de manganita mesmo a temperatura ambiente.

Desta forma, de acordo com as afirmações da literatura, a exposição dos filmes ao feixe branco de luz linearmente polarizada induz um aumento do caracter  $A'$  e assim, pode induzir um provável aumento da distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$ . Porém também é possível que esse efeito de irradiação esteja ligada a uma oxidação da superfície dos filmes. O porquê desse efeito induzido por radiação não ser observado no material *Bulk* não é compreendido até o momento.

## 5.3 Modificações eletrônicas e estruturais

Na figura 5.5 são apresentados os espectros de absorção obtidos para o material *bulk* e filmes sobre diversos substratos.

Da literatura, diversos autores observaram e propuseram explicações para o aparecimento dos caracteres  $A'$ ,  $A$  e  $B$ . Dentre eles, destacamos a referência [49], que usando cálculos teóricos de multipletto e um completo e rigoroso trabalho experimental, associou os caracteres  $A$  e  $B$  aos íons  $3d^3(Mn^{4+})$  e  $3d^4(Mn^{3+})$  respectivamente. Porém, esses cál-

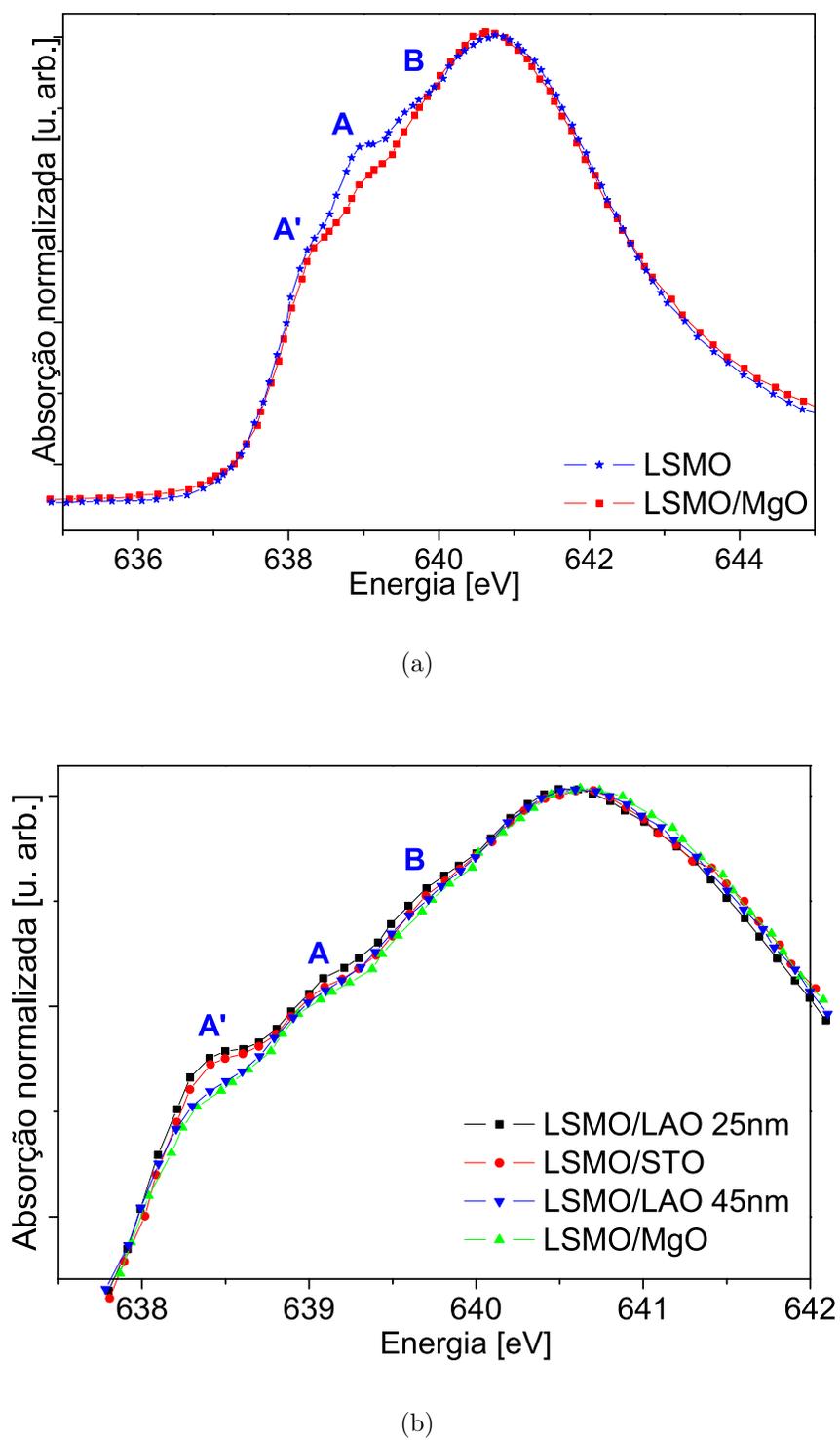


Figura 5.5: Comparação entre espectros nas bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  para filmes sobre diversos substratos, e o material *bulk*.

culos não consideram a existência do ombro  $A'$ , que de acordo com a referência [50], este é originado da hibridização entre  $Mn$  e os  $O^{2-}$  vizinhos. Além disso, é observado[50] que o ombro  $A'$  é mais bem definido quando  $La$  é substituído por átomos pesados de terras-raras, indicando assim que  $A'$  é relacionado com uma distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$ . Também concluiu[50] que uma possível distorção ortorrômbica da rede não modifica significativamente as bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  para manganitas com valência mista.

Outros cálculos teóricos[51] também sugerem que picos na borda  $L_3$  são principalmente influenciados por distorção Jahn-Teller. Além disso, é bem conhecido que essa distorção está relacionada com os íons  $Mn^{3+}$ , tal como os identificados por [49] para o caracter  $B$ . Nossa explanação até aqui também está de acordo com resultados experimentais e teóricos obtidos por [52].

Com base no que foi apresentado até aqui, os caracteres  $A$  e  $B$  da figura 5.5 correspondem aos íons  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$  respectivamente. Porém, é sabido que apenas o íon  $Mn^{3+}$  é capaz de induzir uma distorção Jahn-Teller e como o caracter  $A$  ( $Mn^{4+}$ ), na figura 5.5.(a), é notadamente diferente entre o material *bulk* e os filmes, isso nos leva a afirmar que de alguma forma a simples fabricação dos filmes induz uma redução do caracter  $Mn^{4+}$  da manganita, e assim, é possível que aumente a possibilidade de haver distorção Jahn-Teller da estrutura destes. Podemos afirmar com convicção essa característica pois foram realizadas as mesmas medidas em vários dias consecutivos, usando um monocristal de LSMO e uma pastilha de LSMO como amostra representando o material *bulk*, e o resultado foi sempre o mesmo.

Dado que o caracter  $A'$  (seja ele característico de uma hibridização entre  $Mn$  e  $O^{2-}$  ou do aparecimento de íons  $Mn^{3+}$ ) é indicador de uma distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$ , se observamos a figura 5.5.(b), percebemos que o caracter  $A'$  é crescente na seqüência de filmes sobre os substratos MgO, LAO-45nm, STO e LAO-25nm, que também é a seqüência da menor para a maior tensão induzida, assim, esse é mais um indicativo de que esse caracter representa uma distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$  e correlativamente que a tensão induzida pelo substrato provoca essa distorção, o que está em pleno acordo com nossos resultados de XANES apresentados na seção 4.2. Deve ser comentado que para o caso do filme LAO-45nm a espessura crítica de tensão[8] ( $\approx 30nm$  neste caso) determina que a superfície desse filme apresenta relaxação.

Apesar do discutido acima, uma outra explicação para nossos resultados experimentais é que: o pico  $B$  da figura 5.5 não existe e os picos  $A'$  e  $A$  estão relacionados com os caracteres  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$  respectivamente.

Desta forma, não estaríamos em total acordo com alguns resultados da literatura [50, 52]. Por outro lado, dado que não observamos o caracter  $A'$  (correspondente a hibridização

ou distorção octahédrica) nos nossos cálculos *ab initio* (figura 5.6), e esse caracter também não foi observado através de cálculos de multipletto [49], esta explicação que desconsidera a presença do pico  $B$  (na figura 5.5) aparenta ser mais plausível.

Nestas condições, a mudança causada pela fabricação do filme corresponderia a uma diminuição do caracter  $Mn^{3+}$ , que é o efeito contrário ao esperado. As modificações causadas por tensão do substrato e pela evolução através de exposição a radiação estariam relacionadas a um aumento do caracter  $Mn^{4+}$  do sistema.

A escolha entre essas duas possibilidades (existência ou não do pico  $B$ ) e uma correta identificação dos caracteres observados não é trivial, pois ambas as possibilidades são plausíveis.

Usando o formalismo de espalhamento múltiplo total, apresentado na seção 2.4, obtivemos simulações dos espectros de absorção para as bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  para as estruturas correspondentes a manganita  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  com  $x = 0.0, 0.3$  e  $1.0$ , as quais são apresentadas na figura 5.6. Os caracteres **A** e **B** são identificados como representantes dos íons  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$  respectivamente, tal como foi proposto pela referência [49]. Até o momento não encontramos indicativos (nesses cálculos teóricos) do ombro **A'**, assim como cálculos de multipletto [49] também não obtiveram. Uma justificativa para a não observação de **A'** é o fato de ainda não termos introduzido uma distorção na estrutura utilizada para a simulação. Esta tarefa não é simples, desde que para esse tipo de simulação é necessário usar um *cluster* composto por 177 átomos (para efeitos de convergência), e o tempo de cálculo, usando um PC de 2GHz, para obter as 12 simulações na figura 5.6 é de aproximadamente 150 horas.

Na figura 5.6 pode ser observado, e confirmado, que as contribuições predominantes para os picos **A** e **B** estão nas simulações usando uma completa blindagem do caroço (linhas pontilhadas) indicando assim que contribuições para esses picos vem da banda de condução  $3d$  do sistema. O deslocamento em energia do máximo da borda  $L_3$ , observado experimentalmente [49], aparenta estar relacionado apenas com o estado inicial ( $2p_{3/2}$ ) do sistema, desde que este não é observado na contribuição exclusiva da banda de condução.

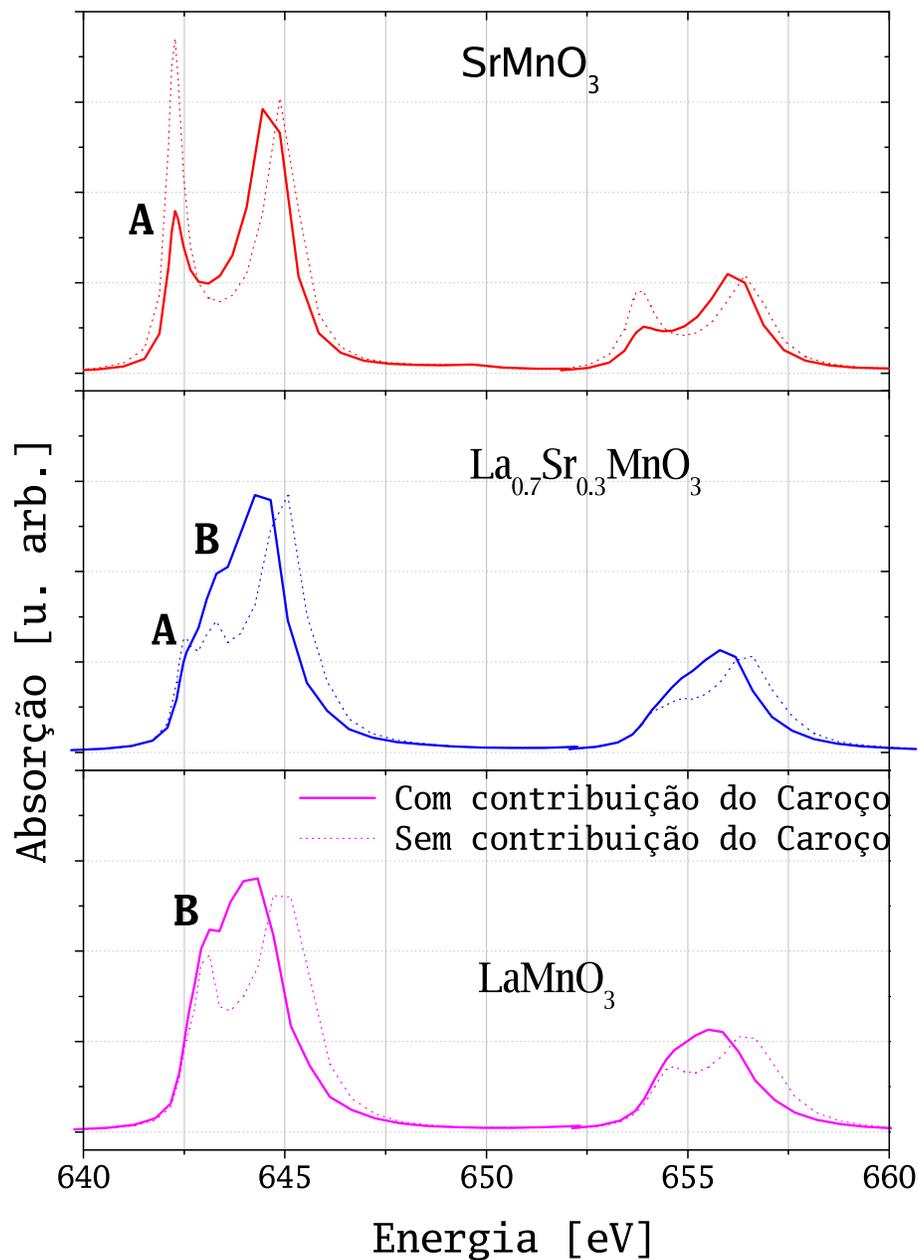


Figura 5.6: Comparação entre simulações de espectros de absorção nas bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  para diversas composições da manganita, usando uma estrutura tetragonal ( $R\bar{3}C$ ) em todos os casos.



## Conclusões

---

Sobre este trabalho de mestrado podemos dizer que o principal objetivo foi alcançado, desde que um satisfador grau de formação pessoal foi obtido. Para isso, diversas metodologias foram estudadas e melhor aplicadas; além de que um profundo conhecimento sobre a estrutura atômica e eletrônica de filmes tensionados de manganitas ter sido obtida.

O uso da técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios-X se mostrou bastante eficiente ao estudo estrutural dos filmes finos em questão. Em particular, a criteriosa utilização do efeito de dicroísmo linear natural para o estudo de materiais que possuem anisotropia estrutural foi de grande importância para a obtenção dos resultados, e além disso, o grau de conhecimento[53] obtido sobre esse método mostrou-se uma parte importante deste trabalho. Assim como a profunda utilização de cálculos *ab initio* na compreensão de efeitos na região de XANES também foi uma parte inovadora, em alguns aspectos, deste trabalho[54, 55].

Foi determinado que nenhuma modificação do ângulo  $Mn - O - Mn$  é induzida pela tensão do substrato no filme[56]. E também que essa tensão é acomodada pela estrutura do filme através de uma distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$ [54, 57]. Também foram encontrados vários artefatos que essa distorção é ainda mais completa, caracterizando uma distorção ortorrômbica do octaedro[54].

A correlação entre essa distorção e os efeitos provocados por distorção Jahn-Teller em outros materiais semelhantes levou a proposta[54] de uma explicação para diminuição de  $T_C$  atribuída a efeitos de tensão.

Foram observados efeitos de modificação da banda  $3d$  de condução do material, induzidos por tensão e por exposição a raios-x intensos, porém uma correlação entre estes efeitos e a distorção da estrutura do filme ainda não está muito clara [55].

Em conclusão, a parte mais importante deste trabalho foi o grau de conhecimento obtido em diversos aspectos experimentais e teóricos no estudo de materiais, o que resultou na alcançada formação profissional.

# Condições e parâmetros das simulações *ab initio*

---

# A

Como um relato dos passos seguidos para a obtenção das simulações *ab initio* (mostradas nos capítulos 4 e 5) apresentamos aqui algumas informações importantes neste contexto. O objetivo é que este apêndice possa ser usado como uma base inicial para a obtenção de simulações deste tipo para outros sistemas.

Na seção 2.4 são apresentados conceitos teóricos gerais que possibilitam a obtenção dessas simulações de espectros de absorção. Devemos lembrar que as vantagens principais desses cálculos (em comparação a versões anteriores do Feff) são:

1. Uso do formalismo de espalhamento múltiplo total (FMS: do inglês *Full Multiple Scattering*) para obter uma diagonalização exata do Hamiltoniano de interação, resultando em uma expansão infinita de espalhamentos múltiplos;
2. Uso de um método auto-consistente (SCF: do inglês *Self-Consistency Field*) no cálculo dos potenciais, resultando em uma precisa determinação destes e também do nível de Fermi ( $E_0$ );
3. Possibilidade de obter densidade de estados (LDOS: do inglês *l-projected density of states*) dependente da energia para os orbitais  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ , através do uso do formalismo FMS e
4. Inclusão mais precisa dos termos dependentes da polarização da radiação para a seção de choque de absorção.

Na tabela A.1 são indicados alguns dos comandos do FEFF8.2, seguidos por as correspondentes descrições resumidas de cada um deles.

Tabela A.1: Comentários de alguns comandos do FEFF8.2.

Comando	Comentários
NOHOLE	Usado para obter uma completa blindagem dos estados ligados do átomo, obtendo a contribuição apenas de níveis de valência.
EXCHANGE	Usado para escolher o modelo para o potencial de correlação de troca a ser usado, o qual indica a forma como são incluídos os termos dependentes da energia no cálculo.
POLARIZATION	Usado para determinar qual a orientação da polarização da radiação em relação a estrutura do <i>cluster</i> . É informado um vetor que dá a direção da polarização da radiação.
ION	Usado para incluir na simulação termos que dependem carga ( $Mn^{3+}$ por exemplo). Para sistemas com composições de carga ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ por exemplo) é necessário realizar uma simulação isolada para cada carga e fazer uma composição dos resultados a <i>posteriori</i> .

## A.1 Convergência do cálculo

Um ponto muito importante que deve ser observado é a convergência do cálculo. A convergência total depende dos raios que limitam o tamanho dos clusters para o cálculo auto-consistente (SCF) e para a diagonalização usando o FMS. Assim, para obter um resultado final confiável é necessário ter certeza que essas duas etapas convergem.

Tipicamente, o uso de um *cluster* incluindo a segunda esfera de coordenação é suficiente para obter convergência do SCF (percebida por um número de iterações menor que o número máximo permitido). Porém, isto deve ser sempre conferido.

Para sistemas que não é possível obter convergência desse cálculo (mesmo diminuindo o fator de convergência *ca*), uma solução parcial é utilizar esse cálculo com apenas uma iteração. Assim, é obtida a determinação mais precisa do nível de Fermi, sem que a determinação auto-consistente dos potenciais seja feita. Nesta solução parcial, análises qualitativas dos resultados finais são válidas.

A convergência do resultado final também depende da diagonalização usando FMS, que depende do tamanho do *cluster* usado. Tipicamente, esta convergência é obtida com *cluster* entre 50 e 200 átomos. Para certificar esse resultado é possível realizar simulações para *clusters* de vários tamanhos e observar a partir de quantos átomos o resultado permanece estável. Esta verificação para nossas simulações (nas bordas  $K$  e  $L_{2,3}$  do  $Mn$ ) é apresentada

na figura A.1.

Por padrão, o código FEFF8.2 usa um limite de 87 átomos para o tamanho de *clusters* indicado pelo raio do FMS. Para contornar isso basta modificar a variável *nclusx* em todo o código do Feff para um valor maior. Porém, a quantidade de memória computacional necessária depende de  $nclusx^2$ , assim, para um grande número de átomos é necessário reduzir o momento angular máximo *lx* no código do Feff. Após isso, basta recompilar o código.

## A.2 Comparação de intensidade e posição em energia

Para permitir comparações entre os espectros obtidos, em termos de intensidade, são utilizados os dados absolutos para a seção de choque de absorção. Desde que o resultado gravado no arquivo de saída “*xmu.dat*” representa a absorção normalizada por um ponto (tipicamente 50eV após a borda de absorção), para obtermos os valores absolutos basta multiplicarmos o espectro normalizado pelo valor usado na normalização que também é indicado no arquivo “*xmu.dat*”. Isto é importante principalmente na comparação entre várias bordas de absorção, como as bordas  $L_{2,3}$  do *Mn* apresentadas na figura A.1.(b).

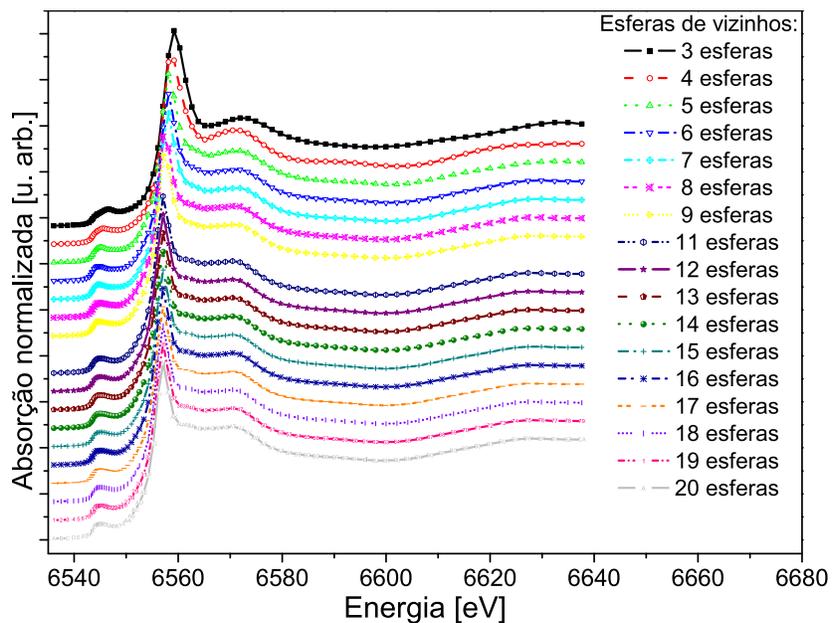
Apesar de ser obtida uma precisa determinação do nível de Fermi (usualmente definido como  $E_0$ ), valores absolutos em energia das simulações não são bem determinados. Assim, para comparar estas simulações teóricas com resultados experimentais é necessário fazer um deslocamento em energia nas simulações. Deve-se notar que isto é feito em termos absolutos para todas as simulações de uma mesma borda de absorção sob as mesmas condições, já que as simulações de sistemas semelhantes são perfeitamente comparáveis entre si. O mais importante desses resultados é o valor de  $E_0$ , o qual é precisamente determinado.

## A.3 Nossa abordagem para as bordas $K$ e $L_{2,3}$ do *Mn*

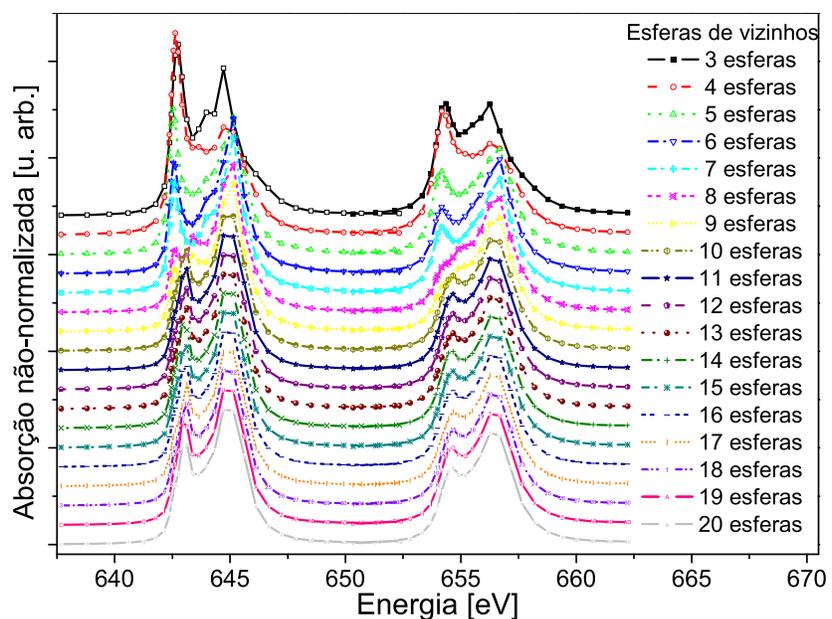
Neste ponto determinamos as condições básicas que produzem resultados finais confiáveis. Os pontos importantes que diferem do padrão são mencionados a seguir.

**Para a borda  $K$  do *Mn*:**

- A convergência é obtida com um número mínimo de átomos, onde é possível usar um cluster que todos os átomos de oxigênio estão na primeira esfera de vizinhos;
- Nestas condições é possível obter um *cluster* com distorção no octaedro  $MnO_6$  modificando apenas a primeira esfera de vizinhos. Isso é feito modificando as coor-



(a)



(b)

Figura A.1: Verificação do número de átomos dentro do *cluster* do FMS necessário para convergência do resultado final. (a) na borda  $K$  do  $Mn$  esta convergência é obtida com aproximadamente 15 átomos. (b) para as bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$  esta convergência é obtida com aproximadamente 150 átomos.

**Arquivo A.1:** Comandos de *input* para o Feff realizar a simulação da região de XANES da borda  $K$  do  $Mn$  de uma estrutura correspondente ao sistema LSMO *bulk*, usando o formalismo FMS.

---

```

TITLE      La0.7Sr0.3MnO3 Bulk
HOLE       1
SO2        0.0
CONTROL    1  1  1  1  1  1
PRINT      1  0  0  0  0  0
AFOLP
EXCHANGE   0
SCF        4.3  0  30  0.05
XANES      5.0
FMS        5.5  0
LDOS       -20  20  0.2
RPATH      0.1
POTENTIALS
0  25  Mn  -1  -1  0.001
1  57  La  -1  -1  6
2  25  Mn  -1  -1  6
3  8   0  -1  -1  18
* x y z ipot tag distance
0.00000  0.00000  0.00000  0  Mn  0.00000  0
-1.57951  0.23145  1.11688  3  0  1.94830  1
0.99020  1.25218  1.11688  3  0  1.94830  2
0.58932  -1.48362  1.11688  3  0  1.94830  3
-0.58932  1.48362  -1.11688  3  0  1.94830  4
1.57951  -0.23145  -1.11688  3  0  1.94830  5
-0.99020  -1.25218  -1.11688  3  0  1.94830  6
0.00000  0.00000  3.35065  1  La  3.35065  7
0.00000  0.00000  -3.35065  1  La  3.35065  8
3.15903  0.00000  1.11688  1  La  3.35066  9
-1.57951  2.73580  1.11688  1  La  3.35066  10
-1.57951  -2.73580  1.11688  1  La  3.35066  11
-3.15903  0.00000  -1.11688  1  La  3.35066  12
1.57951  2.73580  -1.11688  1  La  3.35066  13
1.57951  -2.73580  -1.11688  1  La  3.35066  14
-3.15903  0.00000  2.23377  2  Mn  3.86900  15
1.57951  2.73580  2.23377  2  Mn  3.86900  16
1.57951  -2.73580  2.23377  2  Mn  3.86900  17
3.15903  0.00000  -2.23377  2  Mn  3.86900  18
-1.57951  2.73580  -2.23377  2  Mn  3.86900  19
-1.57951  -2.73580  -2.23377  2  Mn  3.86900  20
0.00000  2.50435  3.35065  3  0  4.18314  21
2.16883  -1.25218  3.35065  3  0  4.18314  22
-2.16883  -1.25218  3.35065  3  0  4.18314  23
2.16883  1.25218  -3.35065  3  0  4.18314  24
-2.16883  1.25218  -3.35065  3  0  4.18314  25
0.00000  -2.50435  -3.35065  3  0  4.18314  26
0.58932  3.98798  1.11688  3  0  4.18314  27
-3.74835  -1.48362  1.11688  3  0  4.18314  28
3.15903  -2.50435  1.11688  3  0  4.18314  29
3.74835  1.48362  -1.11688  3  0  4.18314  30
-3.15903  2.50435  -1.11688  3  0  4.18314  31
-0.58932  -3.98798  -1.11688  3  0  4.18314  32

```

END

---

---

**Arquivo A.2:** Resultado final gravado no arquivo *xmu.dat* correspondendo aos parâmetros iniciais indicados no arquivo de *input* A.1.: Dados intermediários foram ocultados para limitar o tamanho da visualização.

---

```
# La0.7Sr0.3MnO3 Bulk Feff 8.20
# POT SCF 30 4.3000 0, core-hole, AFOLP (folp(0)= 1.150)
# Abs Z=25 Rmt= 1.233 Rnm= 1.322 K shell
# Pot 1 Z=57 Rmt= 1.764 Rnm= 1.829
# Pot 2 Z=25 Rmt= 1.237 Rnm= 1.329
# Pot 3 Z= 8 Rmt= 1.026 Rnm= 1.079
# Gam_ch=1.193E+00 H-L exch
# Mu=-8.792E+00 kf=2.120E+00 Vint=-1.965E+01 Rs_int= 1.711
# FMS rfms= 5.5000
# PATH Rmax= 0.100, Keep_limit= 0.00, Heap_limit 0.00 Pwcrit= 2.50%
# S02=0.937 Global_sig2= 0.00000
# Curved wave amplitude ratio filter 4.000%
# file sig2 tot cw amp ratio deg nlegs reff inp sig2
# 0/ 0 paths used
# xsedge+ 50, used to normalize mu 3.4800E-04
# -----
# omega e k mu mu0 chi @#
6536.057 -16.260 -1.400 1.44258E-02 2.10199E-02 -6.59416E-03
6537.476 -14.841 -1.260 1.64864E-02 2.56294E-02 -9.14303E-03
6538.745 -13.572 -1.120 1.90012E-02 3.18894E-02 -1.28882E-02
6539.865 -12.452 -0.980 2.21867E-02 4.07156E-02 -1.85289E-02
6540.836 -11.481 -0.840 2.64511E-02 5.37470E-02 -2.72959E-02
6541.658 -10.659 -0.700 3.26050E-02 7.40732E-02 -4.14683E-02
6542.330 -9.987 -0.560 4.22619E-02 1.07599E-01 -6.53367E-02
6542.852 -9.465 -0.420 5.80601E-02 1.63722E-01 -1.05662E-01
6543.226 -9.091 -0.280 8.05690E-02 2.44026E-01 -1.63457E-01
6543.450 -8.867 -0.140 1.00803E-01 3.15632E-01 -2.14829E-01
6543.524 -8.792 0.000 1.08288E-01 3.41990E-01 -2.33703E-01
6543.823 -8.494 0.280 1.36867E-01 4.41800E-01 -3.04933E-01
6544.121 -8.196 0.396 1.56349E-01 5.14774E-01 -3.58424E-01
6544.419 -7.898 0.485 1.66210E-01 5.63790E-01 -3.97581E-01
6544.439 -7.878 0.490 1.66643E-01 5.66506E-01 -3.99864E-01
6544.719 -7.598 0.560 1.70431E-01 5.98850E-01 -4.28419E-01
6545.037 -7.280 0.630 1.71776E-01 6.27126E-01 -4.55350E-01
6545.391 -6.926 0.700 1.71029E-01 6.52532E-01 -4.81503E-01
6545.783 -6.534 0.770 1.68125E-01 6.76008E-01 -5.07882E-01
6546.213 -6.104 0.840 1.62897E-01 6.98205E-01 -5.35308E-01
6546.679 -5.637 0.910 1.56200E-01 7.19568E-01 -5.63368E-01
.
.
.
.
6615.288 62.971 4.340 9.93299E-01 9.91209E-01 2.09007E-03
6617.621 65.304 4.410 1.01639E+00 9.91582E-01 2.48112E-02
6619.992 67.675 4.480 1.04170E+00 9.92063E-01 4.96372E-02
6622.401 70.084 4.550 1.06856E+00 9.92624E-01 7.59385E-02
6624.846 72.529 4.620 1.09034E+00 9.93265E-01 9.70723E-02
6627.329 75.012 4.690 1.09995E+00 9.93958E-01 1.05992E-01
6629.849 77.533 4.760 1.09835E+00 9.94675E-01 1.03677E-01
6632.407 80.090 4.830 1.09360E+00 9.95415E-01 9.81821E-02
6635.002 82.685 4.900 1.09175E+00 9.96123E-01 9.56318E-02
6637.634 85.318 4.970 1.09115E+00 9.96768E-01 9.43807E-02
```

---

denadas dos átomos de oxigênio, de modo a deixar o sistema menos centro-simétrico de acordo com as informações obtidas por EXAFS e XANES;

- A simulação de um sistema com a exata composição  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  pode ser feita (em uma aproximação muito boa) através de um *cluster* de  $LaMnO_3$  com simetria espacial de  $R\bar{3}C$  (equivalente a do sistema LSMO);
- Uma simulação dependente da polarização é obtida usando um vetor de polarização na direção de um vetor que liga os oxigênios num plano do octaedro (equivalente a figura 4.3.(b)), calculado a partir das coordenadas do arquivo de entrada.

Um exemplo de arquivo de entrada para uma simulação do material LSMO *bulk* na borda  $K$  do  $Mn$  é apresentado no arquivo A.1:. O arquivo de saída para esta simulação é apresentado no arquivo A.2:.

#### Para as bordas $L_{2,3}$ do $Mn$ :

- O comentário acima para a borda  $K$  do  $Mn$  em relação a obter uma simulação dependente da polarização também é válido para as simulações nesta borda, bastando modificar o comando *HOLE* indicando que a simulação será feita na borda  $L_2$  ou  $L_3$ . Mas há outros requisitos específicos dessas simulações que são mencionados abaixo;
- Devido a maior correlação entre os estados eletrônicos neste caso, a convergência total para obtenção dos auto-estados de energia através do FMS é obtida usando *clusters* contendo cerca de 150 átomos. A convergência do cálculo auto-consistente é obtida com pelo menos 32 átomos usando um menor valor do parâmetro *ca*. Desta forma, a inclusão de uma distorção do octaedro  $MnO_6$  não é trivial;
- É necessário usar a composição correta dos dopantes  $La$  e  $Sr$  para obter o perfil correspondente nessas bordas de absorção, devido a forte dependência da composição com a estrutura eletrônica tal como mencionado no capítulo 5 e na referência [49]. A obtenção de *clusters* com essas dopagens foi possível ao fazer uma substituição “aleatória” dos átomos de  $La$  por átomos de  $Sr$  de acordo com a composição desejada;
- O uso de um potencial do tipo Dirac-Fock para os estados ligados do átomo (*core-hole*) e do tipo Hedin-Lundqvist (HL) para os estados de valência parece ser uma melhor opção para nossos sistemas. Mas usar o potencial HL também produz resultados razoavelmente satisfatórios. Isso é feito com os parâmetros 5 e 0 para comando *EXCHANGE* respectivamente.

Nestas condições, obtemos simulações que auxiliaram a análise e compreensão de nossos resultados experimentais de XANES de forma bastante eficiente. Para maiores detalhes sobre essas condições e parâmetros usados recomendamos a leitura do manual do Feff8.2 disponível na internet (<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>), principalmente a seção 4.3 deste.

# Comentários de publicações

---

# B

Neste apêndice, apresentamos uma descrição comentada das publicações originadas deste trabalho. São incluídas as que foram publicadas, aceitas, submetidas e que estão em fase de preparação.

- [56]: “*Strain Effects in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  Films by X-ray Absorption Spectroscopy*”

Proceedings da: 19th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes, Rome-Italy, 24-28 June 2002, publicado no *AIP Conference Proceedings* vol 652. Onde a maioria dos resultados de EXAFS obtidos até o momento foram apresentados. A principal conclusão desse trabalho é que há indícios que o ângulo  $Mn - O - Mn$  permanece invariável quando o filme é sujeito a efeitos de tensão.

- [57]: “*Local Effects in Strained Manganite Thin Films*”

Proceedings do: VI Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their applications, Chihuahua-Mexico-2003, aceito para publicação no *Journal of Alloy and Compounds*. Onde alguns dos possíveis caminhos e conclusões da região de XANES na borda K do Mn são identificados, e também aponta para um melhor entendimento sobre o assunto. Também, é apresentada uma possível perspectiva no estudo das bordas Mn-L<sub>2,3</sub>, porém, depois descobrimos que o efeito que tínhamos observado era muito menor do que os apresentados no capítulo 5.

- [54]: “*Local anisotropy in strained manganite thin films*”

Artigo submetido ao periódico *Applied Physics Letters*, o qual é apresentado no apêndice C. Nesta publicação, um modelo de acomodação da distorção induzida pelo substrato

através de uma anisotropia no octaedro  $MnO_6$  é proposto através de análises da região de XANES através de cálculos *ab initio* usando o formalismo de espalhamento múltiplo total. Também é dada uma explicação para o efeito de diminuição de  $T_c$  como uma função da tensão[8], a qual não era compreendida até então.

- [58]: “*Local structure in strained manganite thin films*”

Proceedings da: 12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Malmö, Sweden, June 22-27 2003, submetido ao periódico *Physica Scripta*. Neste, são apresentados alguns resultados de XANES, e também é mostrado como foi possível obter essas informações utilizando a regra de Natoli.

- [53]: “*Linearly polarized light and x-ray absorption spectroscopy principles applied to anisotropic structure studies*”

Artigo em fase avançada de preparação para submissão ao periódico *Brazilian Journal of Physics*. Tal publicação apresenta a metodologia exposta no capítulo 2, com ênfase na aplicação do efeito de dicroísmo linear natural para o estudo de sistemas estruturalmente anisotrópicos.

- [55]: “*Electronic structure and x-ray-induced effects in strained manganite thin films*”

Artigo em fase de preparação para submissão, possivelmente para o *Applied Physics Letters*. Aqui são apresentados os resultados obtidos nas bordas  $L_{2,3}$  do  $Mn$ , apresentados no capítulo 5, incluindo distorção tetragonal do octaedro  $MnO_6$  relacionada com a modificação de caracteres originados pela hibridização entre  $Mn$  e  $O^{2-}$ , além do efeito observado de modificação estrutural induzida pela exposição a raios-x. É apresentado então, um modelo de correlação entre efeitos na banda 3d de condução e distorção estrutural.

- [59]: “*X-ray absorption study of local lattice distortion in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  strained thin films*”

Artigo em fase inicial de preparação para submissão ao periódico *Physical Review B*. Aqui são apresentados detalhes da obtenção dos resultados de EXAFS e XANES sobre os efeitos de distorção octahédrica induzidos por tensão do substrato.

# “Local anisotropy in strained manganite thin films”

---

# C

## Local anisotropy in strained manganite thin films<sup>1</sup>

N. M. Souza-Neto<sup>a,b</sup>, A. Y. Ramos<sup>a,c</sup>, H. C. N. Tolentino<sup>a</sup>,  
E. Favre-Nicolin and L. Ranno<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, P.O. Box 6192, 13084-971, Campinas, São Paulo, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Física “Gleb Wataghin”, IFGW - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brazil

<sup>c</sup>Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris, LMCP -UMR 7590 -CNRS, Paris, France

<sup>d</sup>Laboratoire Louis Néel, UPR 5051 CNRS-UJF, Grenoble, France

### Abstract

We report on an angular resolved X-ray Absorption Spectroscopy study of the local atomic structure around the manganese ions in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  thin films epitaxially grown on tensile and compressive substrates. *Ab initio* calculations provide strong support to the analysis of the experimental data and make possible the unambiguous derivation of a model of local distortion around the manganese atoms, without modification of the tilt angle  $Mn - O - Mn$ , among the octahedra. This distortion, tending to localize the charge carriers, is the driving parameter in the modifications of the magnetic and transport properties observed in thin films with respect to bulk systems.

---

<sup>1</sup>Artigo submetido para publicação no periódico *Applied Physics Letters*. Ref. [54].

The spectacular versatility of magnetic and transport properties observed in mixed manganites, and the dependence of these properties on structural parameters have opened up many expectations for the design of tunable magnetic devices [4, 3]. This versatility turns also the manganite alloys very rich model system for fundamental studies, like spin-transport in half metallic ferromagnets, i.e. ferromagnetic metals with 100% spin-polarised conduction band. For bulk rare-earth manganese oxides, the local structure such as  $Mn - O - Mn$  angle and  $Mn - O$  bond length can be varied by changing the doping concentration or by applying hydrostatic pressure. In thin films, the substrate-induced crystallographic distortions are anisotropic, unlike the distortions obtained by hydrostatic pressure or cation substitution. Structural and magnetic studies of thin films on slightly mismatched substrates have shown the significant sensitivity of manganite properties to the substrate induced structural modifications, as the decrease of the Curie temperature with the increase of the external strains [60, 41, 61]. Due to the double exchange mechanism, which induces ferromagnetism and metallicity, the  $Mn - O$  distances (coordination length) and the  $Mn - O - Mn$  angle (octahedral tilt) are the relevant local scale parameters determining the magnetism and transport properties in manganite films. It is then specially important to explicit the connection between the crystallographic cell strains and the modifications that they induced in these parameters [9, 3, 4]. Some experimental studies using X-ray Absorption spectroscopy have already been performed to address the local order in manganite films [62, 60]. However, at the present day, no consensus has been reached about the origin of the main effect - alteration of the coordination length [60, 56] or of the octahedral tilt [62].

In this letter, we report on an angle resolved X-ray Absorption Spectroscopy study, combining experimental measurements and *ab-initio* calculations, in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  thin films epitaxially grown on tensile and compressive substrates. The modifications in the near edge spectra are correlated to modification in the average  $Mn - O$  bond distance and distortion of the  $MnO_6$  octahedra and we show that the strain-induced local modifications around the manganese atoms are fully accommodated in the coordination shell, without change in the tilt angle  $Mn - O - Mn$ , among the octahedra.

LSMO manganites crystallize in a pseudocubic perovskite structure ( $a=3.87\text{\AA}$ ). They have a fully spin-polarized conduction band and exhibit ferromagnetic transition around room temperature. The LSMO thin films have been epitaxially grown by pulsed laser deposition under tensile ( $SrTiO_3$  (STO) [001]) and compressive ( $LaAlO_3$  (LAO) [001]) substrates with cubic structures ( $a=3.905\text{\AA}$  and  $a=3.793\text{\AA}$  respectively). The small lattice mismatch between LSMO, STO and LAO allows a pseudomorphic growth for film thickness below 100nm and 50nm respectively [8]. MgO substrate (cubic, with  $a=4.21\text{\AA}$ ) with large

Table C.1: Films strain components  $\epsilon_{xx}$  and  $\epsilon_{zz}$  defined as  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_{film} - a_{ref}}{a_{ref}}$  and  $\epsilon_{zz} = \frac{c_{film} - c_{ref}}{c_{ref}}$ . [9, 8]

Substrate	film thickness	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$
<i>SrTiO</i> <sub>3</sub> (tensile)	60nm	0.9%	-0.8%
<i>MgO</i>	60nm	0%	0%
<i>LaAlO</i> <sub>3</sub> (compressive)	45nm	-2.0%	2.3%

lattice mismatch (9%) was used to obtain an unstrained, fully textured films. For similar thickness the strain factor ( $\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}$ , see table C.1) is about twice for the film grown on LAO than for the film grown on the STO substrate. Further description of the growth conditions and structural characterization by the X-ray diffraction can be found elsewhere, together with a characterization of their transport and magnetization properties[8].

The X-ray absorption experiments at the Mn K-edge (6539eV) were performed at the D04B-XAS beamline of the Brazilian synchrotron light laboratory (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS) in Campinas, Brazil[32]. The monochromator was a Si (111) channel-cut crystal, an ion chamber monitored the incident beam and the data were collected in the fluorescence mode using a Ge 15-elements solid state detector. Selective information in the plane and out of the plane of the same film are obtained by setting the angle between electric field vector of the incident photon beam and the film surface to values close to 0 and 90 degrees (10 and 75 degrees, respectively). XANES spectra were collected in the range 6440 to 6700eV with energy steps of 0.3eV. The energy calibration of the edge was carefully checked by monitoring the slow energy shift of a Mn metal foil reference and the XANES were normalized at about 150eV above the edge. The edge structure in all experimental spectra can be compared in position and intensity and energy shifts as small as 0.1eV are certified.

Figure C.1 shows the XANES spectra of the tensile (STO substrate) and compressive (LAO substrate) strained films. The energy shift at the edge between the spectra collected in the plane and out of the film plane can be associated to local changes on the average *Mn - O* bond distance. Taking the out-of-plane spectra as reference, the negative energy

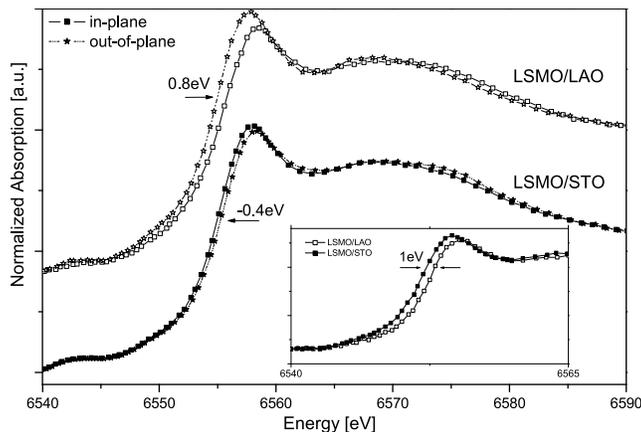


Figure C.1: Near Edge X-ray Absorption Spectra at the Mn K edge for the tensile ( $\text{SrTiO}_3$ ) and compressive ( $\text{LaAlO}_3$ ) LSMO film in plane (solid line) and out of plane (points line) measurements. The energy shifts are in opposite directions and scaled in amplitude by a factor 2. Inset compares the in plane measurements for both films.

shift ( $-0.4\text{eV}$ ) in the in-plane spectrum for LSMO/STO is correlated to a larger average  $Mn-O$  bond length compared to the average out-of-plane bond length. In the film under compressive strain, the positive energy shift ( $+0.8\text{eV}$ ) indicates a smaller in-plane average  $Mn-O$  bond length as compared to the out-of-plane one. Comparison between both films for the in-plane situation reveals a shift of  $1\text{eV}$ , attesting for an larger average  $Mn-O$  bond length for the film grown on the tensile substrate than for the film grown on the compressive one.

As expected, the shifts for the tensile and compressive films are in opposite directions. Moreover the amplitude of the shift for the LSMO/LAO film is about twice that for the LSMO/STO one, and of the same order as the ratio of the long range strain factor among these films ( $\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}$ , on table C.1). The strain on the cell parameters is then directly related to average octahedral modifications. This indicates that the strain should be fully accommodated by changes in the coordination shell ( $Mn-O$ ), without any modification of the  $Mn-O-Mn$  angle. This agrees with our previously reported EXAFS results [56]

Slight modifications of the line shape and intensity are also observed in the XANES spectra. Such modifications have already been reported by some authors[60, 63], and have been associated to distortions of the local structure. We performed *ab initio* simulation to address more precisely the actual consequence of the distortion of the octahedron on the XANES spectra and specially to investigate how far local distortion may account for the difference observed in the XANES spectra

Self-consistent calculations were performed in the full multiple scattering approach us-

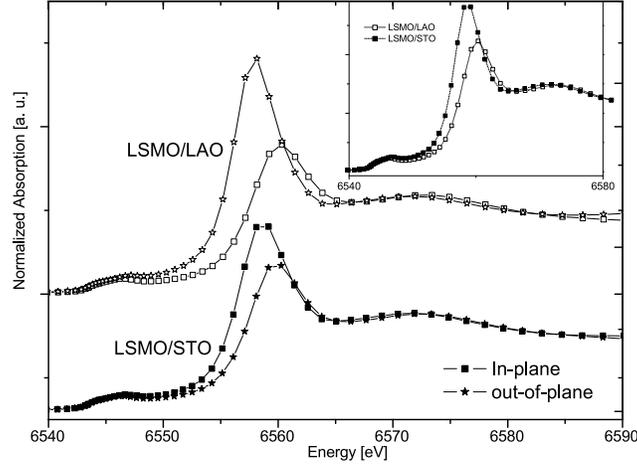


Figure C.2: XANES *ab initio* calculations of the LSMO structure in the compressive and tensile films, considering orthorhombic distortion of the  $MnO_6$  octahedron. The main plot shows comparison between the in-plane and out-of-plane orientations for each film. Inset: in plane calculations for both films.

ing the Feff82 code[28] that provides an accurate calculation of the Fermi energy. The real part of potential is modeled by an exchange-correlation Hedin-Lundqvist potential. All calculated absorption spectra were normalized by the value at 50eV above the absorption edge allowing the *ab initio* calculations to be compared in position and intensity. Simulations were performed in a LSMO cluster considering isotropic  $MnO_6$  and anisotropic octahedral distortions. As expected for the isotropic case, the spectra do not show any modification in position and shape of the edge main line among in-plane and out-of-plane situations. The calculations shown in figure C.2 were performed for clusters with tetragonal distortion using local order parameters scaling with the crystallographic cell parameters of the films. We should point out that the calculations do not take into account structural disorder or dispersion of the  $Mn - O$  length, so that in the calculated XANES spectra the difference in amplitude are higher and the rising slope steeper than for the experimental data. With this restriction, the calculated structures reproduce well the main features of the experimental results. They account as well for the the energy shift, in amplitude and direction, as for the relative reduction of the amplitude of the main feature close to the edge, among the two orientations for each film (figure C.1 and figure C.2). The differences for the in-plane case, among the two films are also nicely reproduced (figure C.1 and figure C.2, insets). Based on these calculations we can then certify a model of anisotropic distortion of the  $MnO_6$  octahedron that accounts for the experimental XANES spectra.

In the LSMO system, the contribution of the spontaneous energy-lowering Jahn-Teller

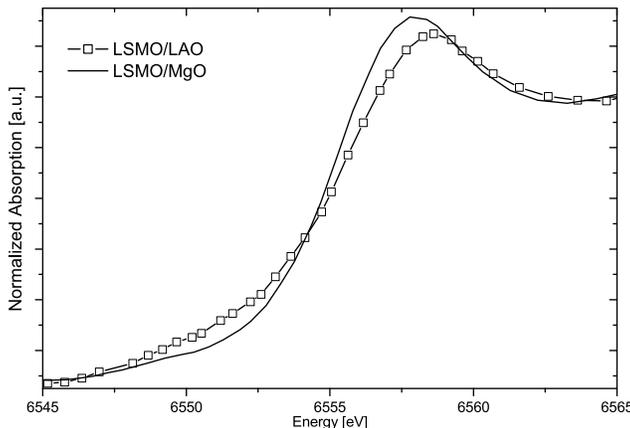


Figure C.3: Comparison between the relaxed and compressive film in the plane of the film. The decrease in the edge slope for the compressive film indicates an increase of the average distortion of the octahedra.

distortion of the  $Mn^{3+}O_6$ [41, 40] is too small to be associated to a measurable average octahedral distortion. On the other hand, the substrate strain induces a larger and measurable static anisotropic distortion of the  $MnO_6$  octahedron, with splitting of the in-plane and out-of-plane  $Mn - O$  bond lengths. This distortion leads to an increase of the splitting of the  $e_g$  levels tending to localize the charge carriers and explains the decrease of the temperature of ferromagnetic transition observed in thin films with respect to bulk systems[8, 64].

We must emphasize that the XANES modifications are due to changes on the local density of unoccupied states and are mainly correlated with modifications on the angles between the oxygens of the coordination shell, due to the splitting of the  $Mn - O$  bond length. This splitting may results from diverse kind of distortions of the  $MnO_6$  octahedron. In a tetragonal local distortion of the  $MnO_6$  octahedron, different  $Mn - O$  distances are found in-plane and out-of-plane, but only one distance exists in the plane. In an orthorhombic distortion, the in-plane and out-of-plane  $Mn - O$  distances are different, but with also different  $Mn - O$  distances for bonds in the plane. This later non-isotropic distortion in the plane may take place due to the nature of the  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  ions. Unfortunately, the change in the density of unoccupied states between these two situations is small and *ab initio* calculations yield almost the same results for tetragonal and orthorhombic distortions.

We performed careful measurements for the in-plane case by rotating the sample perpendicular to the beam propagation axis. For each individual sample all spectra were identical. We observed that the slope of absorption edge for strained and relaxed films

---

are significantly different (figure C.3). The absorption edge is broader in the case of the constrained films as compared to the relaxed one. This feature points to an increase of the disorder in the  $Mn - O$  bond lengths in the plane. In view of our previous EXAFS results[56], this corroborate the hypothesis of an additional splitting for in-plane  $Mn - O$  bond lengths of strained films with respect to the relaxed case. A model of orthorhombic distortion should then better account for all experimental results than a model assuming only tetragonal distortion.

In summary, we presented here a combination of experimental measurements and *ab-initio* calculations of polarized X-ray absorption to investigate the local scale structural distortion induced by substrate epitaxial strain around manganese atoms in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  films. We show that biaxial strain is locally accommodated in the coordination shell, by distortion of the  $MnO_6$  octahedron, without change in the tilt angle. This distortion leads to an increase of the splitting of the  $e_g$  levels accounting for the decrease of the Curie temperature by increasing the external biaxial strain. Our results are compatible with an additional distortion in the plane of strained films, leading to an orthorhombic local symmetry.

Acknowledgements: This work is partially supported by LNLS/ABTLuS/MCT and FAPESP (1999/12330-6). NMSN acknowledges the grant from Capes/Unicamp. AYR acknowledges the grant from CNPq.



# Referências Bibliográficas

---

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive  $La - Ca - Mn - O$  films. *Science*, 264:413–415, 1994.
- [2] Y. Murakami, J. H. Yoo, D. Shindo, T. Atou, and M. Kikuchi. Magnetization distribution in the mixed-phase state of hole-doped manganites. *Nature*, 423:965–968, 2003.
- [3] A. J. Millis. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature*, 392:147–150, 1998.
- [4] W. Prellier, P. Lecoeur, and B. Mercey. Colossal-magnetoresistive manganite thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:R915–R944, 2001.
- [5] H. A. Jahn and E. Teller. *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 161:220, 1937.
- [6] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J. L. García-Muñoz, and X. Obradors. Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural tuning and mechanisms. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1122–1125, 1996.
- [7] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou. Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  ( $x=0.25, 0.30$ ). *Phys. Rev. B*, 56:8265–8276, 1997.
- [8] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, and E. Favre-Nicolin. Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. *Applied Surface Science*, 188:170–175, 2002.
- [9] A. J. Millis, T. Darling, and A. Migliori. Quantifying strain dependence in "colossal" magnetoresistance manganites. *J. Appl. Phys.*, 83:1588–1591, 1998.

- 
- [10] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley and Sons, 2001.
- [11] R. Stumm Von Bordwehr. A history of x-ray absorption fine structure. *Ann. Phys. Fr.*, 14:377–466, 1989.
- [12] F. W. Lytle. The EXAFS family tree: A personal history of the development of extended x-ray absorption fine structure. *J. Synchrotron Rad.*, 6:123–134, 1999.
- [13] C. Brouder. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *J. Phys. Condens. Matter*, 2:701–738, 1990.
- [14] D. Haskel. *Local Structural Studies of Oriented High Temperature Superconducting Cuprates by Polarized XAFS Spectroscopy*. PhD thesis, University of Washington, 1998.
- [15] H. C. N. Tolentino. *Structure électronique des supraconducteurs a haute temperature critique par spectroscopie d'absorption de niveaux de coeur*. PhD thesis, Universite de Paris-Sud - Centre D'Orsay, 1990.
- [16] E. A. Stern. Theory of extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 10:3027–3037, 1974.
- [17] 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.
- [18] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. Van Dorssen, and D. E. Ramaker. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, 10:143–155, 2000.
- [19] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and M. Kincaid. Extended x-ray absorption fine structure-its strengths and limitations as a structural tool. *Rev. Mod. Phys.*, 53:769–806, 1981.
- [20] A. Fontaine. *Interaction of X-Rays with Matter: X-Ray Absorption Spectroscopy*, volume I, chapter XV, pages 323–369. 1993.
- [21] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, 1986.
- [22] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 72:621–654, 2000.

- 
- [23] D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1204–1207, 1971.
- [24] *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES - Chapter 11: XANES Spectroscopy*, volume 92 of *Chemical Analysis*, chapter 11, pages 573–662. John Wiley and Sons, 1988.
- [25] A. Bianconi, M. Dell’Araccia, A. Gargano, and C. R. Natoli. Bond length determination using xanes. In S. Stipcich A. Bianconi, L. Incoccia, editor, *EXAFS and Near Edge Structure - Proceedings of the International Conference Frascati, Italy, September 13-17, 1982*, pages 57–61. Springer-Verlag, 1983. Springer Series in Chemical Physics v.27.
- [26] A. Bianconi, E. Fritsch, G. Calas, and J Petiau. X-ray-absorption near edge structure of 3d transition elements in tetrahedral coordination: The effect of bond-length variation. *Phys. Rev. B*, 32:4292–4295, 1985.
- [27] S. Della Longa, A. Arcovito, M. Girasole, J. L. Hazemann, and M. Benfatto. Quantitative analysis of x-ray absorption near edge structure data by a full multiple scattering procedure: The fe-CO geometry in photolyzed carbonmonoxy-myoglobin single crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 87:155501, 2001.
- [28] A. L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, and H. Hung. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Phys. Rev. B*, 65:104107, 2002.
- [29] Anna Llobet Megias. *Contribution à l’étude du magnéto-transport et aux phénomènes de ségrégation de phase dans les manganites*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2000.
- [30] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom. Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3017–3019, 1999.
- [31] A. R. D. Rodrigues, A. F. Craievich, and C. E. T. Gonçalves da Silva. Commissioning and operation of the first brazilian synchrotron light source. *J. Synchrotron Rad.*, 5:1157–1161, 1998.
- [32] 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.

- [33] A. Rubens B. de Castro, Guilherme B. Fraguas, J. Geraldo Pacheco, Paulo T. Fonseca, Rogério N. Suave, J. Cristiano V. da Silva, Edson G. L. da Silva, Manuel E. H. Gouveia Jr., and A. B. de Carvalho. Commissioning of the sgm beamline. Comunicação Técnica 6, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 1997.
- [34] J. O. Cross and A. I. Frenkel. Use of scattered radiation for absolute x-ray energy calibration. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:38–40, 1999.
- [35] Cherry A. Murray and Saswato R. Das. The price of scientific freedom. *Nature Materials*, 2:204–205, 2003.
- [36] Wei-Feng Zhang, Qian Xing, and Ya-Bin Huang. Microstructures and optical properties of strontium titanate nanocrystals prepared by a stearic-acid gel process. *Modern Physics Letters B*, 14:709–716, 2000.
- [37] E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura. Phonon raman scattering in  $R_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$  ( $R = La, Pr$ ;  $A = Ca, Sr$ ). *Phys. Rev. B*, 58:11435–11440, 1998.
- [38] B. Björnsson, M. Rübhausen, J. Bäckström, M. Käll, S. Eriksson, J. Eriksen, and L. Börjesson. Lattice and charge excitations in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . *Phys. Rev. B*, 61:1193–1197, 2000.
- [39] M. V. Abrashe, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov, and C. Thomsen. Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites  $LaAlO_3$  and  $LaMnO_3$ . *Phys. Rev. B*, 59:4146–4153, 1999.
- [40] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . *Phys. Rev. B*, 51(20):14103–14109, 1995.
- [41] X. W. Wu, M. S. Rzechowski, H. S. Wang, and Qi Li. Strain-induced magnetic properties of  $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  thin films. *Phys. Rev. B*, 61:501–505, 2000.
- [42] Reiko Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda. Electron-yield saturation effects in  $L$ -edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of  $Fe$ ,  $Co$  and  $Ni$ . *Phys. Rev. B*, 59:6421–6429, 1999.

- 
- [43] Susana Gota, Martine Gautier-Soyer, and Maurizio Sacchi.  $Fe2p$  absorption in magnetic oxides: Quantifying angular-dependent saturation effects. *Phys. Rev. B*, 62:4187–4190, 2000.
- [44] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura. An x-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite. *Nature*, 386:813–815, 1997.
- [45] M. Baran, S. L. Gnatchenko, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, R. Szymczak, and H. Szymczak. Light-induced antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in  $Pr_{0.6}La_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$  thin films. *Phys. Rev. B*, 60:9244–9247, 1999.
- [46] V. Kiryukhin, Y. J. Wang, F. C. Chou, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau. X-ray-induced structural transition in  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ . *Phys. Rev. B - Rapid Communications*, 59:6581–6584, 1999.
- [47] D. Casa, B. Keimer, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, H. U. Habermeier, and F. S. Razavi. Unusual x-ray transport phenomena in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . *Phys. Rev. B - Rapid Communications*, 64:100404–4, 2001.
- [48] H. Huhtinen, R. Laiho, E. Lähderanta, L. S. Vlasenko, M. P. Vlasenko, and V. S. Zakhvalinskii. Photoinduced formation of ferromagnetic clusters in  $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$  thin films. *Phys. Rev. B*, 62:11614–11618, 2000.
- [49] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, and S. Uchida. Controlled-valence properties of  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  and  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  studied by soft-x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 46:4511–4519, 1992.
- [50] G. Subías, J. García, M. C. Sánchez, J. Blasco, and M. G. Proietti. Soft x-ray absorption spectroscopy (Mn  $L_{2,3}$  and O K) in mixed valence manganites. *Surf. Rev. and Lett.*, 9:1071–1078, 2002.
- [51] M. Taguchi and M. Altarelli. Orbital ordering in  $LaMnO_3$ : Cluster model calculation of resonant x-ray scattering and x-ray absorption at the mn  $l_{2,3}$  edge. *Surf. Rev. and Lett.*, 9:1167–1171, 2002.
- [52] O. Toulemonde, F. Studer, A. Llobet, L. Ranno, A. Maignan, E. Pollert, M. Nevriva, E. Pellegrin, N. B. Brooks, and J. Goedkoop. Orientation of  $Nd$  and  $Mn$  magnetic moments in a CMR  $Nd_{0.72}Ba_{0.28}MnO_3$  by x-ray magnetic circular dichroism. *J. of Magn. and Magn. Materials*, 190:307–317, 1998.

- [53] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, and H. C. N. Tolentino. Linearly polarized light and x-ray absorption spectroscopy principles applied to anisotropic structure studies. *Brazilian J. of Physics*, 2003. in preparation.
- [54] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin, and L. Ranno. Local anisotropy in strained manganite thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2003. submitted.
- [55] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin, and L. Ranno. Electronic structure and x-ray-induced effects in strained manganite thin films. 2003.
- [56] A. Y. Ramos, N. M. Souza Neto, C. Giacomelli, H. C. N. Tolentino, L. Ranno, and E. Favre-Nicolin. Strain effects in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  films by x-ray absorption spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*, 652:456–461, 2003.
- [57] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin, and L. Ranno. Local effects in strained manganite thin films. *J. of Alloy and Comp.*, 2003. accepted to be published.
- [58] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin, and L. Ranno. Local structure in strained manganite thin films. *Physica Scripta*, 2003. submitted.
- [59] N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, E. Favre-Nicolin, and L. Ranno. X-ray absorption study of local lattice distortion in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  strained thin films. *Phys. Rev. B*, 2003. in preparation.
- [60] Q. Qian, T. A. Tyson, C.-C. Kao, W. Prellier, J. Bai, A. Biswas, and R. L. Greene. Strain-induced local distortions and orbital ordering in  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  manganite films. *Phys. Rev. B*, 63:224424, 2001.
- [61] J. Dho, Y. N. Kim, Y. S. Hwang, J. C. Kim, and N. H. Hur. Strain-induced magnetic stripe domains in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1434–1436, 2003.
- [62] A. Miniotas, A. Vailionis, E. B. Svedberg, and U. O. Karlsson. Misfit strain induced lattice distortions in heteroepitaxially grown  $La_xCa_{1-x}MnO_3$  thin films studied by extended x-ray absorption fine structure and high-resolution x-ray diffraction. *J. Appl. Phys.*, 89:2134–2137, 2001.
- [63] 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.

- [64] K. Steenbeck, T. Habisreuther, C. Dubourdieu, and J. P. Sénateur. Magnetic anisotropy of ferromagnetic  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  epitaxial thin films: Dependence on temperature and film thickness. *Appl. Phys. Lett.*, 80:3361–3363, 2002.



# Índice Remissivo

---

- átomo espalhador, 16
- ângulo, 13, 27
- ângulo Mn-O-Mn, 39
- ab initio, 7, 19, 21, 44
- abordagens teóricas, 22
- absorção do átomo, 12
- Abstract, xiii
- Agradecimentos, ix
- ajuste de XANES, 21
- ajuste não-linear, 19
- amplitude de espalhamento, 23
- analisar dados, 7
- banca examinadora, i
- borda K, 37
- bordas L, 49
- bulk, 52
- cálculos teóricos, 21
- câmaras de ionização, 28
- calibração do monocromador, 28
- capa de aprovação, iii
- CMR, 1
- co-orientador, i
- comandos do Feff, 61
- constante de estrutura fina, 12
- contribuições angulares, 23
- Convergência, 62
- core-hole, 23
- cumulantes, 23
- Dedicatória, v
- densidade de estados desocupados, 19
- dependência angular, 13
- descrição simplificada, 19
- desordem, 23
- dicroísmo, 13
- Dicroísmo linear, 10
- dicroísmo linear, 4
- difração de raios-x, 26
- dispositivos magnéticos, 3
- distorção ortorrômbica, 45
- distorção tetragonal, 43
- distribuição radial, 17
- efeito fotoelétrico, 9
- efeitos de saturação, 49
- Equação de EXAFS, 17
- esfera coordenação, 19
- esfera de coordenação, 39
- espalhamento múltiplo, 39
- espalhamento múltiplo total, 23
- espalhamento simples, 39
- Espectroscopia de Absorção, 9
- espectroscopia Raman, 35
- espessuras, 25

- estrutura da dissertação, 4  
Estrutura eletrônica, 53  
EXAFS, 10, 12, 14, 37  
Experimental, 25
- fatores de fase, 22  
feixe branco, 52  
fenômenos da natureza, 35  
ficha catalográfica, ii  
Filmes finos, 1  
fluorescência, 27  
FMS, 23  
fonons, 35  
frases, vii
- grade de difração esférica, 30
- Hall experimental, 27  
Hedin-Lundqvist, 22  
hibridização, 55
- Intensidade da simulação, 63  
interferência, 14  
Introdução, 1  
irradiação por raios-x, 52  
isotrópica, 23  
isotrópico, 13
- Jahn-Teller, 3, 45, 55  
janela em energia, 27
- KKR, 23
- LAO, 26  
Linha SGM, 28  
Linha XAS, 27  
LNLS, 25  
LSMO, 3  
luz síncrotron, 25
- método auto-consistente, 22  
magneto resistência colossal, 1  
manganita, 1  
Metodologia, 5  
metodologia, 70  
MgO, 26  
minerais, 1  
modelo de Debye, 23  
modelo de Einstein, 23  
muffin-tin, 22  
MXAN, 21
- nível de Fermi, 63
- objetivo, 4  
onda esférica, 16  
orientação, 12  
Orientadora, i  
oscilações de EXAFS, 11
- parâmetros, 61  
parâmetros estruturais, 17, 19  
perovskita, 1  
plano da órbita, 25  
PLD, 25  
polarização, 23  
polarização da radiação, 12  
polarização linear, 25  
policristalino, 13  
posição em energia da simulação, 63  
potenciais atômicos, 21, 22  
publicações, 69  
Pulsed Laser Deposition, 25
- recompilar o Feff, 63  
regra de Natoli, 21, 44  
regra de ouro de Fermi, 9, 11

---

regra de ouro de Fermi na aproximação  
dipolar, 11

Resultados, 33

Resultados de EXAFS, 38

Resumo, xi

retroespalhado, 16

seção de choque de absorção, 14

simulações ab initio, 61

STO, 26

substrato, 3

supercondutores, 1

técnica de super-célula, 23

tarefa insólita, 19

tensão, 26

transformada de Fourier, 39

transformada Fourier, 17

transformada inversa, 18

XANES, 10, 19, 39

XAS, 9