

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ROBERT PRUDÊNCIO AMARAL

Técnicas de espectroscopia de raios X no estudo microscópico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados

Uberlândia

2021

ROBERT PRUDÊNCIO AMARAL

Técnicas de espectroscopia de raios X no estudo microscópico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano

Coorientador: Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz

Uberlândia

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A485t
2021 Amaral, Robert Prudencio, 1989-
 Técnicas de espectroscopia de raios-X no estudo microscópico de
 sistemas de elétrons fortemente correlacionados [recurso eletrônico] /
 Robert Prudencio Amaral. - 2021.

 Orientador: Raimundo LoraSerrano.
 Coorientador: Pedro Schio de NoronhaMuniz.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Física.

 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.5029>

 Inclui bibliografia.

 1. Física. I. Serrano, Raimundo Lora, 1972-, (Orient.). II. Muniz,
 Pedro Schio de Noronha, 1984-, (Coorient.). III. Universidade Federalde
 Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco - Bibliotecário - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqgfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física		
Defesa de:	Defesa de Doutorando		
Data:	Três de Novembro de 2021	Hora de início:	14:00
Matrícula do Discente:	11613FIS002		
Nome do Discente:	Robert Prudêncio Amaral		
Título do Trabalho:	Técnicas de espectroscopia de raios-X no estudo microscópico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados		
Área de concentração:	Física		
Linha de pesquisa:	Sistemas fortemente correlacionados		
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A		

Reuniu-se por meio de Videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Edson Vernek - INFIS/UFU, Roberto Hiroki Miwa - INFIS/UFU, Leandro Felix de Sousa Bufaical - UFG, José Varalda - UFPR e Pedro Schio de Noronha Muniz - CNPEM - coorientador do candidato. Participou, como ouvinte, o orientador do candidato prof. Raimundo Lora Serrano.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Última a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix de Sousa Bufaical, Usuário Externo**, em 04/11/2021, às 14:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Vernek, Membro de Comissão**, em 04/11/2021, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Varalda, Usuário Externo**, em 05/11/2021, às 11:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Hiroki Miwa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/11/2021, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Schio de Noronha Muniz, Usuário Externo**, em 10/11/2021, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3143759** e o código CRC **0EB89828**.

*Aos meus pais,
aos meus avós
e à Priscila*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano, que me guiou na graduação, no mestrado e no doutorado.

Ao meu coorientador, Dr. Pedro Schio, e todos os colegas que fiz no grupo PGM e no LNLS.

Aos meus pais, Cláudia e Airton, e avós, Rosalina e Elpídio, pelo apoio e incentivo. Ao Joaquim, aos meus tio e primos, Rui, Sandra, Camila, Raul e Manuela.

À Priscila, por todo apoio, carinho e compreensão.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Instituto de Física e ao programa de Pós-Graduação em Física da UFU, seus coordenadores e secretários. Aos meus colegas do Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos.

Aos meus colegas colegas de república Rondinelli, Rodolfo, Gregory, Matheus e Raphael.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro, que permitiu eu continuar trabalhando com o que eu gosto.



(David Gilmour - Shine on you crazy diamond)



(Metallica - One)

Resumo

AMARAL, Robert Prudêncio. “**Técnicas de espectroscopia de raios X no estudo microscópico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados**”. 2021. 97 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

Neste trabalho utilizamos técnicas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) para investigar aspectos estruturais e eletrônicos de dois sistemas com fortes correlações entre os elétrons. Estudamos a perovskita dupla desordenada $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (BTMO) e o sistema intermetálico de férmions pesados $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) – Ce218. O BTMO foi recentemente investigado em nosso grupo de pesquisa em amostras volumétricas (estrutura hexagonal e grupo espacial $R\bar{3}m$), e revelou-se um sistema frustrado magneticamente em todo o intervalo de temperaturas medido. Nossos estudos também permitiram sugerir que o BTMO seja um candidato a líquido de *spin*. Neste trabalho, apresentamos os resultados quantitativos de XAS em amostras volumétricas e em filmes finos epitaxiais de BTMO. Nestes, que têm estrutura de perovskita simples com defeitos, observamos o aparecimento de magnetismo de longo alcance (ferro/ferri-magnético) nas temperaturas medidas, 5, 100 e 300 K, aparentemente associado com a mudança de dimensionalidade das interações magnéticas Mn-O-Mn. O sistema Ce218, por outro lado, foi estudado previamente por grupos colaboradores que mostraram o aparecimento de duas fases supercondutoras nesse composto: a fase SC1, observada na região rica em Rh e favorecida pela aplicação de pressão, e a fase SC2, observada em torno da concentração de Ir $x \approx 0.6$ e suprimida pela aplicação de pressão. Através de técnicas microscópicas nós mostramos que o sítio do Ir não apresenta desordem. Devido ao limite do fluxo do anel de luz síncrotron em energias da ordem de 24 keV, as medidas de absorção na borda K do Rh foram realizadas com baixa relação sinal-ruído, impossibilitando a análise confiável dos dados de EXAFS nessa borda. A análise dos dados experimentais foi realizada com simulações computacionais de espalhamentos múltiplos e cálculos de multipletos atômicos. No caso dos filmes finos de BTMO, crescidos pela técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD) sobre substratos de SrTiO_3 (STO 001), a caracterização física e química foi feita através de difração de raios X, mapeamento de espaço recíproco, medidas de magnetização, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

Palavras-chaves: Espectroscopia de absorção de raios X, multipletos atômicos, frustração magnética, fortes correlações eletrônicas, filmes finos magnéticos.

Abstract

Amaral, Robert Prudêncio. “**X-ray spectroscopy techniques in the microscopic study of strongly correlated electron systems**”. 2021. 97 p. Dissertation (Doctor of Science) – Physics Institute, University of Uberlândia, Uberlândia, 2020.

In this work, we use X-ray absorption spectroscopy (XAS) techniques to investigate structural and electronic aspects of two systems with strong correlations amongst electrons. We studied the double disordered perovskite $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (BTMO) and the heavy-fermion intermetallic system $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) – Ce218. BTMO was recently investigated in our research group on volumetric samples (hexagonal structure and space group $R\bar{3}m$, and it was characterized as magnetically frustrated throughout the measured temperature range. Studies also allowed us to suggest the BTMO as a candidate for the *spin* liquid. In this work, we present the quantitative results of XAS in BTMO bulk samples and epitaxial thin films. For the latter, we observed long-range magnetic order (ferro/ferri-magnetic) at 5, 100 and 300 K, apparently associated with the change in the dimensionality of the Mn-O-Mn magnetic interactions. The Ce218 system, on the other hand, was previously studied by collaborators. It was shown the appearance of two superconducting phases: the SC1 phase in the Rh-rich region, which is favored by applying pressure, and the SC2 phase, observed around the Ir concentration of $x \approx 0.6$, which disappears with applying pressure. With spectroscopic techniques we show that the Ir site has little structural disorder. Due to the limit of photon flux at energies of 24 keV, the XAS experiments at Rh K edge had low signal/noise ratio, making the analysis at the edge unreliable. We used EXAFS and XANES techniques together with computational simulations of multiple scatterings and atomic multiplet calculations. The BTMO thin films were epitaxially grown by Pulsed Laser Deposition (PLD) over SrTiO_3 (STO 001) substrates. We followed their chemical and physical details through X-ray diffraction, reciprocal space mapping, magnetization data, transmission electron microscopy, and atomic force microscopy.

Keywords: X-ray absorption spectroscopy, atomic multiplets, magnetic frustration, strong electronic correlations, magnetic thin films.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	<i>A perovskita dupla desordenada $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$</i>	2
1.2	<i>Filmes finos de $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$</i>	6
1.3	<i>Sistema de compostos intermetálicos $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$</i>	7
1.4	<i>Estrutura da tese</i>	10
2	Aspectos teóricos	11
2.1	<i>Laboratório síncrotron</i>	11
2.2	<i>Técnicas de absorção de raios X</i>	11
2.2.1	EXAFS	14
2.2.2	XANES	18
2.2.3	Cálculos de multipletos atômicos	20
2.3	<i>Difração de raios x</i>	26
3	Técnicas experimentais	29
3.1	<i>Síntese de amostras volumétricas de $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$</i>	29
3.2	<i>Filmes finos de $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$</i>	29
3.3	<i>Síntese dos compostos intermetálicos $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$</i>	31
3.4	<i>Medidas de difração de raios X</i>	32
3.5	<i>Medidas de absorção de raios X</i>	32
3.6	<i>Caracterização magnética</i>	33
3.7	<i>Microscopia de força atômica</i>	34
3.8	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	34
4	XAS em amostras policristalinas de BTMO	35
4.1	<i>Borda K do Mn - EXAFS</i>	36
4.2	<i>XANES na borda K do Mn e do Ti</i>	44
4.3	<i>XAS nas bordas L_2 e L_3 do Mn e do Ti</i>	51
5	Filmes finos de $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$	57
5.1	<i>Difração de raios X</i>	58
5.2	<i>Mapas de espaço recíproco</i>	60

5.3	<i>AFM</i>	62
5.4	<i>TEM e mapa de tensão</i>	62
5.5	<i>Espectroscopia por energia dispersiva - EDS</i>	66
5.6	<i>Magnetização</i>	66
5.7	<i>Absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Mn</i>	68
6	XAS na família de compostos intermetálicos $Ce_2Rh_xIr_{1-x}In_8$.	70
6.1	<i>EXAFS na borda L_3 do Ir</i>	71
6.1.1	Cluster de Rh e Ir	77
6.2	<i>EXAFS em função da pressão</i>	78
6.3	<i>XANES em função da temperatura e da pressão</i>	80
7	Conclusões e perspectivas	84
7.0.1	$BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$	84
7.0.2	$Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$	85
7.1	<i>Perspectivas para novos trabalhos</i>	86
7.1.1	$BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$	86
7.1.2	$Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$	87
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICES	96
	Apêndice A – Publicações	97

Lista de figuras

<p>Figura 1 – Polimorfismos do BaRuO₃. Cores: Ba (verde), Ru (octaedros cinzas), O (vermelho). As estruturas 9R, 6H e 4H são hexagonais e apresentam octaedros ligados pelos lados e pelos vértices, enquanto na estrutura cúbica, 3C, os octaedros se ligam apenas pelos vértices nas três direções cristalográficas. Adaptado da referência (24).</p>	3
<p>Figura 2 – Modelo estrutural da perovskita 12R com os átomos Ba, O e os sítios de metais de transição ($M(1)$, $M(2)$ and $M(3)$) indicados.</p>	5
<p>Figura 3 – Estruturas cristalinas dos compostos Ce_mM_nIn_{3m+2n}, da esquerda para a direita, cúbica CeIn₃($Pm\bar{3}m$), tetragonal CeMIn₅($P4/mmm$) e tetragonal Ce₂MIn₈(grupo espacial, $P4/mmm$), com $M = Co, Rh, Ir$. Adaptado da referência (75).</p>	8
<p>Figura 4 – Diagrama de fase Temperatura-Pressão-concentração de Ir nas séries CeRh_(1-x)Ir_xIn₅ e Ce₂Rh_(1-x)Ir_xIn₈. SC₁ significa fase supercondutora na região rica em Rh e SC₂ fase supercondutora na região rica em Ir (78).</p>	9
<p>Figura 5 – Componentes de um laboratório síncrotron, retirado da referência 80.</p>	12
<p>Figura 6 – Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e as transições eletrônicas envolvidas (82).</p>	13
<p>Figura 7 – Espectro de absorção para (a) um átomo isolado e (b) para um átomo com vizinhança (82).</p>	15
<p>Figura 8 – Exemplo de análise dos dados de EXAFS (82).</p>	17
<p>Figura 9 – Orbitais 3d com entorno cristalino cúbico (as cargas vizinhas estão dispostas no centro das faces do cubo). Os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são dispostos ao longo dos eixos cartesianos e ficam mais próximos das cargas vizinhas, os orbitais d_{xy}, d_{zx} e d_{yz} estão dispostos ao longo das diagonais do cubo e, conseqüentemente, mais distantes das cargas vizinhas.</p>	26
<p>Figura 10 – Um feixe de raios x incide sobre uma amostra fazendo um ângulo θ com um conjunto de planos cristalográficos de índices de Miller (hkl). As direções de incidência e de espalhamento são dadas pelos vetores de onda \mathbf{k}_0 e \mathbf{k}. O vetor \mathbf{G} é a diferença entre \mathbf{k}_0 e \mathbf{k}. Retirado da referência 91.</p>	27

Figura 11 – Esquema do interior de uma câmara de deposição de PLD. Retirado da referência 95.	30
Figura 12 – (a) Alvo de BTMO. Filmes crescidos com distância entre alvo e substrato (b) $d = 47$ mm e (c) $d = 50$ mm.	31
Figura 13 – Experimento de absorção de raios X no modo transmissão.	33
Figura 14 – Experimento de absorção de raios X no modo transmissão.	33
Figura 15 – Difratogramas do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (dados experimentais em vermelho e simulação em preto).	36
Figura 16 – Espectro de absorção na borda K do Mn do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (linha contínua) e a função de <i>background</i> (linha tracejada). Os dados foram coletados em 12 K.	37
Figura 17 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda K do Mn do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ medidos em 12, 150 e 300 K.	37
Figura 18 – Distribuição de Mn e Ti nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$	39
Figura 19 – Teste de ocupação dos sítios $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$ até o segundo poliedro de coordenação.	41
Figura 20 – Teste de ocupação dos sítios $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$ até o terceiro poliedro de coordenação de coordenação.	42
Figura 21 – Ajustes de EXAFS na borda K do Mn em 12, 150 e 300 K. (a) Magnitude da transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina ($\chi(R)$) e (b) oscilações de estrutura fina ($\chi(k)$). Os dados experimentais são representados por círculos e os resultados dos ajustes são apresentados pela curva vermelha.	43
Figura 22 – Fator de Debye-Waller (σ^2) em função da temperatura (círculos) e ajuste usando o modelo de Einstein. ω_E é a frequência de vibração do par MT -O e σ_e^2 é o fator de desordem estática.	44
Figura 23 – (a) Comparação da borda K do Mn no BTMO e em amostras padrão: Mn metálico (Mn^0), monóxido de Mn (MnO : Mn^{2+}), trióxido de dimanganês (Mn_2O_3 : Mn^{3+}) e óxido de manganês e bário (BaMnO_3 : Mn^{4+}). (b) Primeira derivada do espectros de absorção mostrados em (a). As linhas tracejadas indicam a posição do pico mais intenso da derivada dos espectros de absorção.	45

Figura 24 – Espectros de absorção de raios x duros no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$. (a) Borda K do Ti (círculos) e espectro simulado (linhas); (b) Derivadas da borda K do Ti experimental (círculos) e simulada (linhas); (c) borda K do Mn (círculos) e espectro simulado (linhas); (d) derivadas da borda K do Mn experimental (círculos) e simulada (linhas).	47
Figura 25 – (a) Borda K do Mn (curvas preta e azul) e primeira derivada do espectro de absorção. Nos painéis inferiores são mostradas as densidades de estados projetadas nos orbitais dos átomos espalhadores: as curvas coloridas são p DOS calculadas para cada átomo absorvedor (Mn nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$ em trímeros, dímeros e spins órfãos) e a curva preta é a média das p DOS. (b) Borda K do Ti (quadro superior) e p DOS dos átomos espalhadores.	50
Figura 26 – (a) Densidade de estados projetada nos orbitais $3d$ do (a) Mn e do (b) Ti.	51
Figura 27 – (a) Bordas L_2 e L_3 do Mn no BTMO em temperaturas diferentes e (b) bordas do Mn no BTMO e nas amostras de referência MnO, Mn_2O_3 e BaMnO_3	52
Figura 28 – (a) Bordas L_2 e L_3 do Ti no BTMO em diferentes temperaturas e (b) bordas do Ti no BTMO e nas amostras de referência TiO_2 e BaTiO_3	53
Figura 29 – Simulação da borda L_3 do Ti usando o código FEFF.	53
Figura 30 – Abordagem semiempírica para cálculos de multipletos atômicos nas bordas L_2 e L_3 do Ti^{4+}	54
Figura 31 – Comparação do cálculo de multipletos e dados experimentais nas bordas L_2 e L_3 do Ti. Os cálculos foram realizados com o íon Ti^{4+} , integrais de Slater-Condon $F_{dd} = F_{pd} = G_{pd} = 75\%$, $10D_q = 2.2$ eV, alargamento gaussiano 0.1 eV, alargamento lorentziano de 0.2 eV ($E < 458$ eV) e 0.55 eV ($E > 458$ eV).	55
Figura 32 – Comparação do cálculo de multipletos e dados experimentais nas bordas L_2 e L_3 do Mn. Os cálculos foram realizados com o íon Mn^{4+} , integrais de Slater-Condon $F_{dd} = 40\%$, $F_{pd} = G_{pd} = 60\%$, $10D_q = 1.8$ eV, alargamento gaussiano 0.2 eV, alargamento lorentziano de 0.2 eV ($E < 650$ eV) e 0.6 eV ($E > 650$ eV)	56

Figura 33 – (a) Medidas de difração de raios x com fótons de energia $E = 8$ keV dos filmes crescidos com distância alvo/substrato $d = 47$ nm (embaixo) e $d = 50$ nm (em cima).	58
Figura 34 – Medidas de refletividade de raios X nos filmes (a) D47 e (b) D50.	59
Figura 35 – Mapas do espaço recíproco dos filmes com (a) $d = 47$ nm e (b) $d = 50$ nm em torno da reflexão 103 do SrTiO ₃ . As medidas foram realizadas com fótons de energia $E = 10$ keV. O sinal mais intenso deve-se à reflexão (103) do STO; as elipses vermelhas indicam os sinais dos filmes, que adotam a estrutura perovskita simples devido à tensão de compressão. O círculo e as elipses pretas, respectivamente em (a) e (b), são sinais de regiões nos filmes que adotam outro empilhamento atômico ao longo da direção de crescimento e que são acompanhados por defeitos estruturais devidos à relaxação da estrutura dos filmes.	61
Figura 36 – Mapas do espaço recíproco de filmes crescidos com (a) distância maior entre alvo e substrato, (b) temperatura menor e (c) espessura maior (triplo do tempo de deposição).	62
Figura 37 – Imagens de microscopia de força atômica dos filmes (a) D47 e (b) D50.	63
Figura 38 – Seção transversal dos filmes de BTMO.	64
Figura 39 – Imagens HAADF-STEM da interface STO/BTMO dos filmes (a) D47 e (b) D50. Mapas de <i>strain</i> no plano, (c) e (d), e fora do plano, (e) e (f), dos filmes D47 e D50, respectivamente. A escala de cor vai de -10% (azul escuro) a $+10\%$ (amarelo claro).	65
Figura 40 – Análise de EDS das imagens HAADF-STEM do filme D50.	66
Figura 41 – Medidas de magnetização em função do campo magnético, $M(H)$, nos filmes (a) D47 e (b) D50. Os insets mostram $M(H)$ próxima à origem. A contribuição diamagnética do substrato foi subtraída dos dados apresentados. (c) e (d) Magnetização FC e ZFC, $M(T)$, com campo de intensidade 0,05 T. Nas curvas $M(H)$ a contribuição do substrato são foi subtraída.	67
Figura 42 – Espectro de absorção nas bordas L_2 e L_3 do Mn nos filmes finos de BTMO e nas amostras de referência ed estado de oxidação do Mn: BTMO em pó (Mn ⁴⁺), Mn ₂ O ₃ (Mn ³⁺), MnO (Mn ²⁺) e Mn metálico (Mn ⁰).	69

Figura 43 – Difratomogramas em amostras policristalinas de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ (com $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00) comparadas com os difratogramas teóricos dos compostos Ce_2RhIn_8 e In	71
Figura 44 – Espectro de absorção na borda L_3 do Ir do Ce_2IrIn_8 (linha contínua) e a função de background (linha tracejada). Os dados foram coletados em 10 K.	72
Figura 45 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda L_3 do Ir no Ce_2IrIn_8 medidos em 10, 150, 200 e 300 K.	73
Figura 46 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda L_3 do Ir no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ medidos em 10, 150 e 300 K.	73
Figura 47 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda L_3 do Ir no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$ medidos em 10, 150, 200 e 300 K.	74
Figura 48 – Ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 , $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$	75
Figura 49 – Fator de Debyw-Waller dos primeiros vizinhos do Ir (Ir-In) dos compostos (a) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$, (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e (c) Ce_2IrIn_8 e ajustes (curvas vermelhas) usando o modelo de Einstein.	77
Figura 50 – a) Borda L_3 do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 (em 10 K) e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$ (em 10, 100, 200 e 300 K). Magnitude da transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina ($\chi(R)$) do (a) Ce_2IrIn_8 e do (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$	78
Figura 51 – Comparação dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir nos compostos (a) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$ e (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ usando a concentração nominal de Rh/Ir (curva vermelha) e com o parâmetro de concentração variando (curva azul).	79
Figura 52 – (a) Borda K do Rh no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$ em temperatura ambiente e (b) ajuste de EXAFS de (a) até o quarto poliedro de coordenação.	80
Figura 53 – Borda L_3 do Ce no Ce_2RhIn_8 em função da pressão com $T = 20$ K.	81
Figura 54 – (a) Borda K do Rh no sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ com $x = 0.00, 0.25, 0.5$ e 0.75 nas temperaturas 10, 150 e 300 K. O inset mostra a região próxima à borda de absorção. (b) apresenta a transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina em $T = 10$ K.	82

Figura 55 – (a)-(c) Borda L_3 do Ce; (d)-(f) primeira e (g)-(i) segunda derivadas do espectro de absorção do sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ com $x = 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.00 nas temperaturas 13, 150 e 300 K.	82
Figura 56 – Energia da borda L_3 do Ce em $T = 13$ K para as concentrações de Ir $x = 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.00.	83
Figura 57 – Borda L_3 do La nos compostos La_2RhIn_5 e La_2IrIn_5	83

Lista de tabelas

Tabela 1 – Posições atômicas no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$	19
Tabela 2 – Posições atômicas no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$	20
Tabela 3 – Composição dos três primeiros poliedros de coordenação do Mn nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$ (Figura 2). O Mn do sítio $MT(1)$ tem 6 átomos de oxigênio a 1.922 Å de distância, 2 átomos (Mn e/ou Ti) no sítio $MT(2)$ a 2.537 Å de distância e 6 átomos de Ba à 3.450 Å. O Mn do sítio $MT(2)$ tem 6 oxigênios no primeiro poliedro de coordenação (com distância diferentes), um átomo de Mn no sítio $MT(1)$ no segundo poliedro e 6 átomos de Ba no terceiro poliedro.	38
Tabela 4 – Distribuição de Mn e Ti no Modelo 1	38
Tabela 5 – Contribuições de cada Mn absorvedor para o espectro de absorção usando o Modelo 1.	39
Tabela 6 – Modelos de ocupação dos sítios de metal de transição.	39
Tabela 7 – Contribuições para o espectro de absorção do Mn.	40
Tabela 8 – Resultado do ajuste de EXAFS até o segundo poliedro de coordenação. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ^2_ν é o fator de qualidade do ajuste e R é o fator-R.	41
Tabela 9 – Resultado do ajuste de EXAFS até o terceiro poliedro de coordenação. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ^2_ν é o fator de qualidade do ajuste e R é o fator-R.	42
Tabela 10 – Resultado do ajuste de EXAFS na borda K do Mn em 12, 150 e 300 K. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ^2_ν é o fator de qualidade do ajuste e R é o fator-R.	42
Tabela 11 – Distância e fator de Debye-Waller dos caminhos de espalhamento simples do primeiro e do segundo poliedros de coordenação dos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$	43

Tabela 12 – Energia da borda K do Mn no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ e em amostras padrão medidas neste trabalho.	46
Tabela 13 – Parâmetros de crescimento dos filmes finos de BTMO (energia do laser excimer $E = 250$ mJ).	57
Tabela 14 – Área, espessura e volume dos filmes finos de BTMO crescidos por PLD.	58
Tabela 15 – Distâncias entre o Ir absorvedor e os átomos espalhadores.	74
Tabela 16 – Resultado dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 , $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ^2_ν é o fator de qualidade do ajuste e R é o fator-R.	75
Tabela 17 – Dados obtidos dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir no composto Ce_2IrIn_8	76
Tabela 18 – Dados obtidos dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$	76
Tabela 19 – Dados obtidos dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$	76

Lista de abreviaturas e siglas

SCES	Sistemas de Elétrons Fortemente Correlacionados (<i>Strongly Correlated Electron Systems</i>)
EXAFS	Estrutura fina da absorção de raios X na região estendida (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>)
XANES	Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>)
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
HF	Férmion pesado (<i>Heavy Fermion</i>)
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
DAC	Célula de pressão de diamante (<i>Diamond Anvil Cell</i>)
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DRX	Difração de raios X
PLD	Deposição por Laser Pulsado (<i>Pulsed Laser Deposition</i>)
XRR	Reflectometria de Raios X
RSM	Mapeamento de Espaço Recíproco
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
FMS	Espalhamento Múltiplo Total (<i>Full Multiple Scattering</i>)

Lista de símbolos

I_0	Intensidade do feixe de raios X antes de atravessar a amostra
I	Intensidade do feixe de raios X depois de atravessar a amostra
μ	Coefficiente de absorção de raios X
S_0^2	Fator de redução de amplitude de espalhamento de raios X
k	Número de onda do fotoelétron
E	Energia dos fótons de raios X
E_0	Energia da borda de absorção
m_e	Massa do elétron
N_i	Numero de coordenação
R_i	Distância interatômica
σ^2	Desvio quadrático médio da distância interatômica
λ	livre caminho médio do fotoelétron
$F(k)$	fator de amplitude de retroespalhamento
$\delta(k)$	defasagem no processo de espalhamento
$\chi(k)$	Equação de EXAFS, oscilações de estrutura fina

1 Introdução

Sistemas de elétrons fortemente correlacionados (SCES, *Strong Correlated Electron Systems*) são materiais com comportamentos exóticos que não podem ser explicados por modelos de elétrons não interagentes (1,2). Nos modelos teóricos mais simples a interação elétron-elétron é desconsiderada ou tratada como um termo perturbativo, porém, nos SCES o movimento de um elétron depende da presença, do movimento e da interação com os demais elétrons (3). Em materiais fortemente correlacionados, podem ser encontradas propriedades exóticas como supercondutividade em altas temperaturas (4), magnetorresistência colossal (5), efeito magnetocalórico (6), efeito multiferróico (7), transição metal-isolante (8), pontos críticos quânticos (9,10) e outros comportamentos complexos que podem coexistir na mesma fase (11).

Entender os mecanismos que levam a matéria a manifestar tais propriedades devido à forte correlação entre seus constituintes requer um grande esforço teórico e experimental. Identificar e caracterizar essas fases exóticas da matéria requer experimentos realizados em baixas temperaturas, campos magnéticos intensos, altas pressões e técnicas de caracterização sensíveis aos tipos de constituintes da matéria, como as técnicas de absorção de raios X.

O primeiro sistema é o óxido de metal de transição $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$, que apresenta comportamento magnético frustrado quando fabricado em *bulk*. Esta frustração se deve à estrutura cristalina do material, onde os octaedros da perovskita dividem face e podem acomodar um, dois ou três íons magnéticos. Nesse sistema estudamos a ocupação dos sítios de metais de transição através da técnica de EXAFS. Durante esta tese tive a oportunidade de estagiar durante um ano na linha de luz PGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Nesse período crescemos filmes finos de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$, que ao crescerem em forma de filme, estabilizaram a estrutura perovskita simples e apresentaram comportamento ferro/ferri-magnético. O segundo sistema investigado nesta tese é o composto tipo férmion pesado (HF) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$, que apresenta supercondutividade não convencional em função da pressão para a concentração de Ir $x \approx 0.6$.

Materiais do tipo óxidos de metais de transição (*MT*) apresentam uma variedade de comportamentos eletrônicos complexos, com diagramas de fases termodinâmicas extremamente ricos em função de parâmetros externos como temperatura, campos magnéticos ou

elétricos, pressão hidrostática ou dopagem. A origem dessa riqueza de propriedades físicas é a presença de fortes correlações eletrônicas (11). Em óxidos de metais de transição em que a interação fundamental for magnética, os momentos magnéticos em sítios MT interagem através de interações do tipo supertroca, por exemplo, em que os detalhes da interação dependem do tipo de coordenação do íon magnético (12). Geralmente essa interação é forte e leva o sistema a um estado com ordenamento magnético em determinados valores de temperatura ou campos magnéticos (13). Entretanto, em alguns destes materiais, detalhes como desordem, geometria e simetria da rede cristalina e dimensionalidade das interações magnéticas podem fazer com que o ordenamento magnético apareça em temperaturas e/ou campos magnéticos menores (14–18).

Na ausência de ordenamento, pode ter lugar o aparecimento de estados magnéticos dinâmicos. Os exemplos incluem estados dinâmicos clássicos formados abaixo da temperatura de congelamento (19, 20) e fases quânticas da matéria. Nessas fases, se não for observada transição de fase a estados magnéticos de logo alcance, até as temperaturas mais baixas atingíveis, flutuações quânticas podem levar o sistema a um estado fundamental do tipo líquido de spin quântico, um estado dinâmico e desordenado da matéria em que os momentos magnéticos encontram-se macroscopicamente emaranhados em um estado de muitos corpos (21–23).

1.1 A perovskita dupla desordenada $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$

As perovskitas apresentam a fórmula geral ABO_3 , onde A é um átomo do tipo alcalino terroso ou terra rara e B é um metal e transição (MT). Na estrutura cúbica os octaedros BO_6 se ligam pelos vértices nas três direções cristalográficas e o átomo A ocupa a cavidade criada por oito octaedros (estrutura 3C na Figura 1). Em uma perovskita dupla o sítio MT pode ser ocupado por átomos distintos, originando uma perovskita dupla ordenada, de fórmula $A_2BB'O_6$, ou desordenada, de fórmula $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$. Além da estrutura cúbica, as perovskitas podem apresentar uma variante hexagonal, com octaedros ligados pelos vértices e pelos lados (estruturas 9R, 6H e 4H da na Figura 1).

A grande multiplicidade de direções das interações de troca, através dos vértices ou das faces compartilhadas, como nas perovskitas hexagonais (24), dá origem a interações relativamente fortes (12) entre os elétrons, o que pode provocar a formação de clusters

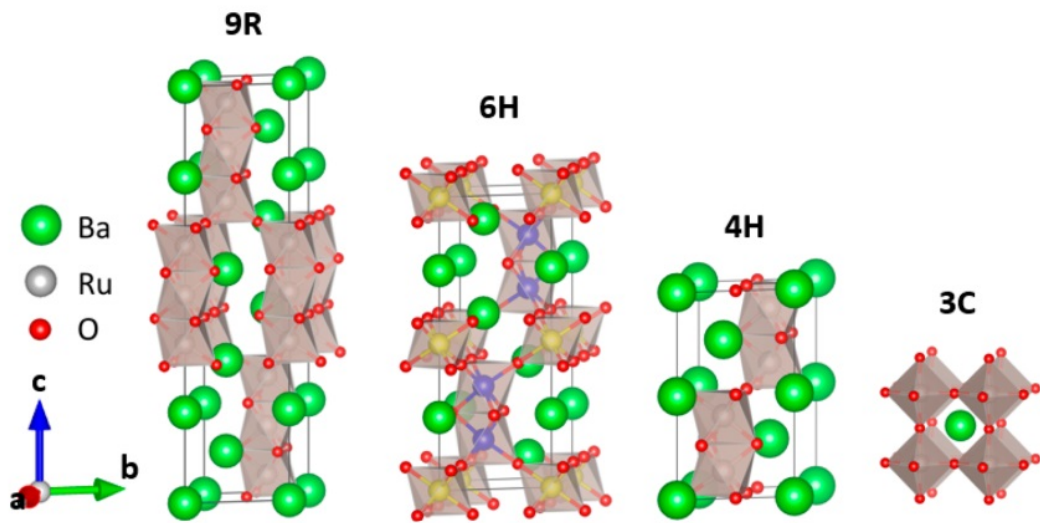


Figura 1 – Polimorfismos do BaRuO_3 . Cores: Ba (verde), Ru (octaedros cinzas), O (vermelho). As estruturas 9R, 6H e 4H são hexagonais e apresentam octaedros ligados pelos lados e pelos vértices, enquanto na estrutura cúbica, 3C, os octaedros se ligam apenas pelos vértices nas três direções cristalográficas. Adaptado da referência (24).

magnéticos fortemente ligados. A combinação de estruturas cristalinas com baixa simetria e a formação de clusters dá lugar a um efeito de frustração das interações magnéticas, provocando a supressão de ordenamento magnético até baixas temperaturas. De fato, materiais que apresentam trímeros (combinação de três átomos) de metais de transição mais pesados, com octaedros conectados pelas faces, são candidatos a líquidos de spin, uma fase da matéria com estado fundamental sem ordenamento magnético de longo alcance (24–26).

Quando esta estrutura é formada por metais de transição mais leves, as propriedades magnéticas do sistema podem ser explicadas por um fenômeno de congelamento de spin ou pela formação de estados ordenados (24,27). Em muitos casos, os portadores de spin nestes materiais têm um momento de spin elevado ($S > 1$), dificultando a formação do estado de líquido de spin¹. Isso ocorre porque as interações eletrônicas (através dos lados dos octaedros MTO_6) envolvem a sobreposição de orbitais atômicos, e na presença de acoplamento spin-órbita também há mistura desses orbitais. Por outro lado, quando usamos as regras de Hund para determinar o estado fundamental de um íon, buscamos maximizar

¹ É comum na literatura referir-se ao momento magnético atômico em termos do momento angular do “spin” eletrônico. Isso é devido a que é a principal contribuição às propriedades magnéticas na matéria. Entretanto, excetuando materiais a base de elementos onde há “quenching” (congelamento) do momento angular orbital (i.e., $L = 0$, e.g., Cr^{2+} , Mn^{3+}), as contribuições ao momento angular total da órbita e do spin eletrônico (e de sua interação) devem ser consideradas.

o spin total do átomo (28). Entretanto, experimentos recentes sugerem que sistemas com spin elevado podem ser candidatos a líquidos de spin (29,30), o que também é apontado por desenvolvimentos teóricos (28,31).

O titanato de bário, BaTiO_3 , apresenta estrutura de perovskita simples, do tipo 3C (como na Figura 1), com octaedros TiO_6 ligados pelos vértices. Os íons de Ti estão deslocados do centro dos octaedros de oxigênio, gerando um dipolo elétrico na célula unitária do BaTiO_3 , o que resulta em suas propriedades ferroelétricas (32).

O manganato de bário, BaMnO_3 , em temperatura ambiente, tem estrutura cristalina hexagonal do tipo 2H, com longas cadeias de octaedros MnO_6 ligados pelas faces e dispostos ao longo do eixo c (33). Em 80 K o BaMnO_3 sofre uma transição estrutural (o grupo espacial muda de $P6_3/mmc$ para $P6_3cm$) e abaixo de 1.4 K apresenta comportamento antiferromagnético (34).

Com o objetivo de combinar as propriedades elétricas do BaTiO_3 e as magnéticas do BaMnO_3 , foi proposta a perovskita dupla de Ti e Mn, o $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (BTMO). A síntese do BTMO foi realizada por métodos diferentes em nosso grupo de pesquisa (35). Foi mostrado que a síntese por reação de estado sólido produz amostras de BTMO homogêneas, enquanto os métodos sol-gel, reação de hidróxidos e hidrotermal produzem amostras com precursores que não reagem com a solução ácida inicial, BaTiO_3 , BaMnO_3 e impurezas de BaMn_2O_8 .

A perovskita dupla hexagonal desordenada $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (32,33) é um sistema de spin $S = 3/2$ (36) em que o magnetismo permanece dinâmico (i.e. não há ordenamento magnético de longo alcance) até a temperatura de 20 mK (37). A Figura 2 (a) mostra a célula unitária do BTMO, onde os átomos vermelhos representam o oxigênio, os laranjas representam o bário, os roxos representam o manganês e os azuis representam o titânio. Os sítios ocupados por Mn e Ti são chamados $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$. Devido à dupla ocupação do sítio $MT(2)$ por Mn e Ti, ocorre a formação de trímeros de Mn (três octaedros MnO_6 ligados pelos lados, Figura 2 (b)), dímeros de Mn (dois octaedros MnO_6 ligados pelos lados, Figura 2 (c)) e spins órfãos (um Mn no sítio $MT(1)$ e dois Ti nos sítios $MT(2)$ vizinhos).

Os spins dos cátions Mn^{4+} se agrupam em dímeros em um estado singleto que coexistem com spins órfãos e trímeros magnéticos. Em baixas temperaturas, sugere-se que os spins órfãos e os trímeros contribuam para a resposta magnética do material, distribuindo-se em camadas de redes triangulares desordenadas, com interações de troca

antiferromagnéticas que competem entre si. Por não se observar ordenamento magnético de longo alcance, é proposto que a dinâmica observada esteja associada a um estado de líquido de spin sem gap de spin (36,37), o que torna a física do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ parecida com a do $\alpha\text{-CrOOD}$, recentemente proposto como um líquido de spin com $S = 3/2$ (38). Nos dois casos, é sugerido que esse estado é devido aos efeitos de desordem (39–41). O YbMgGaO_4 é outro exemplo de material que apresenta comportamento de líquido de spin (42–45) onde a desordem é um parâmetro chave.

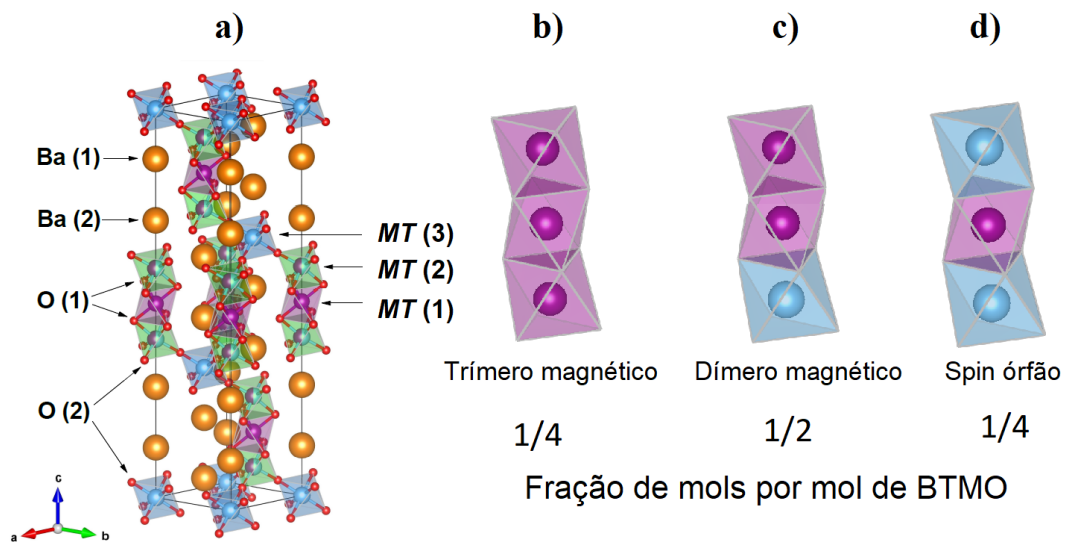


Figura 2 – Modelo estrutural da perovskita 12R com os átomos Ba, O e os sítios de metais de transição ($M(1)$, $M(2)$ and $M(3)$) indicados.

A série de compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5) foi estudada através de espectroscopia Raman e medidas de magnetização (46). As medidas espectroscópicas revelaram uma mudança de fase estrutural em função da concentração de La: através de medidas de difração de raios X foi identificado que para $x = 0.0, 0.1$ e 0.2 os compostos apresentam simetria romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}m$; para $x = 0.4$ e 0.5 os compostos têm estrutura ortorrômbica, com grupo espacial $Pnma$, e o composto com $x = 0.3$ apresenta uma mistura dos dois tipos de estrutura (46). Os estudos de espectroscopia Raman mostraram que não há mudança de fase estrutural em função da temperatura no intervalo entre 30 e 300 K. Também foi observado que o sistema apresenta comportamento antiferromagnético quando dopado com La, que se origina na mudança estrutural do sistema e no balanço das interações magnéticas entre Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Nesta parte do trabalho, estudamos a ocupação dos sítios MT do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ através da técnica de EXAFS com o objetivo de corroborar o modelo de ocupação proposto

na literatura (36). Além disso, fizemos um estudo dos estados eletrônicos no Ti e do Mn através de cálculos de multipletos atômicos nas bordas L_2 e L_3 e XANES nas bordas K .

1.2 Filmes finos de $BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O_3$

O estudo das interações magnéticas de baixa dimensionalidade esteve focado em investigações essenciais desde o início de 1920. Algumas das contribuições teóricas mais relevantes incluem o modelo de Ising em uma dimensão (1D) (47), o trabalho de Bethe sobre o modelo antiferromagnético de Heisenberg para o caso 1D (48), a solução de Onsager para o modelo de Ising 2D (49,50) ou o teorema de Mermin-Wagner sobre não ordenamento magnético nos modelos de Heisenberg em 1D e 2D (51). A contribuição experimental para materiais funcionais vem se beneficiando dos desenvolvimentos tecnológicos desde 1960. Com o aumento da capacidade de processamento dos computadores, a possibilidade de se obter soluções exatas ou analíticas dos modelos teóricos aumentou o interesse por questões fundamentais sobre esses assuntos. Do ponto de vista aplicado, as investigações são aplicadas em spintrônica (52,53), transporte de fármacos ou bio-aplicações emergentes (54,55), sensores químicos, comunicação quântica, entre outros (56,57). Em todos os casos, fenômenos relacionados ao acoplamento spin-órbita e à quebra de simetria na interface magnética/não magnética, como topologia, flutuações magnéticas, confinamento quântico, magnetismo do tipo Van der Waals em 2D, ou frustração magnética, geralmente (mas não restritamente) são relacionados ao magnetismo de baixa dimensionalidade (58–60). Por tudo o exposto, fica evidenciado o interesse pelo estudo de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade. Ainda, quando o magnetismo de amostras volumétricas (bulk) já está sendo investigado, como neste trabalho no caso do BTMO, é de interesse esclarecer o papel da dimensionalidade das interações magnéticas quando a relação volume-superfície muda.

Neste contexto, o avanço no estudo dos mecanismos de frustração magnética e sua estreita relação com estados fundamentais multiferróicos-magnetoelétricos demonstra o efeito da combinação de correlações eletrônicas fortes com geometria da rede cristalina e flutuações quânticas (61–66). A busca por materiais que apresentem simultaneamente polarização elétrica e ordenamento magnético é desafiadora porque as simetrias a serem quebradas são diferentes. Em materiais multiferróicos magnetoelétricos são necessárias a quebra de inversão espacial (ferroeletricidade), e mais a quebra de inversão temporal

(magnetismo). Além disso, nesses materiais os mesmos elétrons são responsáveis pela polarização elétrica e pelo ordenamento magnético. Por esses motivos, é difícil encontrar compostos que apresentem uma forte interação entre magnetismo e polarização elétrica. No entanto, em certas classes de materiais pode-se obter efeitos magnetoelétricos combinando estados fundamentais magnéticos complexos (ou exóticos), como foi observado nos multiferróicos com magnetismo frustrado $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (67) e FeVO_4 (64), no magneto quântico LiCu_2O_2 (68, 69), no sal orgânico com transferência de carga $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ (70), ou em uma superestrutura de manganita (65). Portanto, assimetrias na estrutura cristalina e interações de baixa dimensionalidade são parâmetros importantes na otimização do acoplamento magnetoelétrico em sistemas multiferróicos.

Nesta parte do trabalho nós apresentaremos a caracterização de filmes finos de BTMO. Os filmes foram crescidos pela técnica de Deposição por Laser Pulsado visando mudar as interações magnéticas entre os íons de Mn através da mudança estrutural do BTMO. Os filmes adquiriram a estrutura de perovskita simples e apresentaram comportamento ferromagnético até a temperatura ambiente. A caracterização foi realizada através de medidas de difração de raios X, mapeamento de espaço recíproco, magnetização, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão.

1.3 Sistema de compostos intermetálicos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$

A ocorrência de supercondutividade não convencional (USC - *Unconventional Superconductivity*) em vários membros da família de compostos férmions pesados (HF - *Heavy Fermions*) $\text{Ce}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Co, Rh, Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$) ofereceu uma grande oportunidade para estudos da relação entre magnetismo, USC e estrutura cristalina (71–74). A estrutura desses compostos é uma variante tetragonal da estrutura cúbica CeIn_3 com n camadas de MIn_2 introduzidas entre m blocos de CeIn_3 ao longo do eixo c (74), Figura 3.

O CeIn_3 é antiferromagnético (AFM) em pressão ambiente e se torna supercondutor (SC) na pressão crítica $P_C \sim 25$ kbar, com temperatura crítica $T_C \sim 0.2$ K (76). Por outro lado, o composto tetragonal CeRhIn_5 (Ce115) se ordena antiferromagneticamente abaixo de $T_N = 3.8$ K, se torna SC sob aplicação de pressão, com $P_C \sim 10$ kbar, e com temperatura crítica $T_C \sim 2.0$ K (72), uma ordem de grandeza maior do que no composto

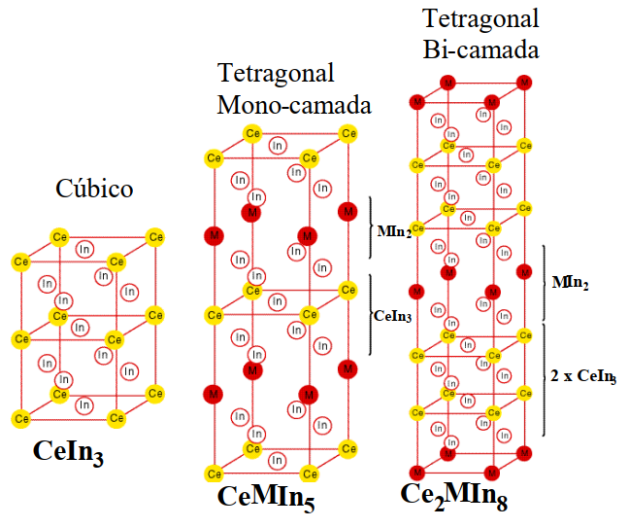


Figura 3 – Estruturas cristalinas dos compostos $Ce_m M_n In_{3m+2n}$, da esquerda para a direita, cúbica $CeIn_3$ ($Pm\bar{3}m$), tetragonal $CeMIn_5$ ($P4/mmm$) e tetragonal Ce_2MIn_8 (grupo espacial, $P4/mmm$), com $M = Co, Rh, Ir$. Adaptado da referência (75).

cúbico. Evidência de uma ordem AFM escondida dentro do estado SC foi mostrada no $CeRhIn_5$ sob pressão e campo magnético (77). O sistema $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ apresenta duas fases supercondutoras, uma na região rica em Rh (SC1) e outra na região rica em Ir (SC2) (Figura 4 (a)). As duas fases são favorecidas pelo aumento da pressão: enquanto T_N diminui, T_C aumenta e o intervalo de concentração de Ir aumentam.

Os compostos bicamadas (com $m = 2, n = 1$), Ce_2MIn_8 (chamados Ce218), apresentam uma estrutura intermediária, em termos de dimensionalidade, entre os compostos $CeIn_3$ e $CeRhIn_5$. Eles também são férmions pesados com diferentes estados fundamentais em função de parâmetros externos como campo magnético, pressão hidrostática e dopagem. Em particular, o Ce_2RhIn_8 é AFM abaixo de 2.8 K e tem transição para a fase supercondutora nas mesmas T_C e P_C que o $CeRhIn_5$. Recentemente foram apresentadas evidências de duas fases supercondutoras (SC1 e SC2, Figura 4 (b)) no sistema de férmions pesados $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ (79). A fase SC1 é induzida por aplicação de pressão, consistente com o comportamento observado no composto não dopado Ce_2RhIn_8 e semelhante ao comportamento da região rica em Rh no diagrama de fases do $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ (Figura 4 (a)). A fase supercondutora SC2 aparece em pressão ambiente no intervalo centrado em $x \sim 0.6$, e ao contrário da fase SC1, é progressivamente eliminada pela aplicação de pressão. Esses comportamentos opostos em função do mesmo parâmetro indicam que as duas fases SC

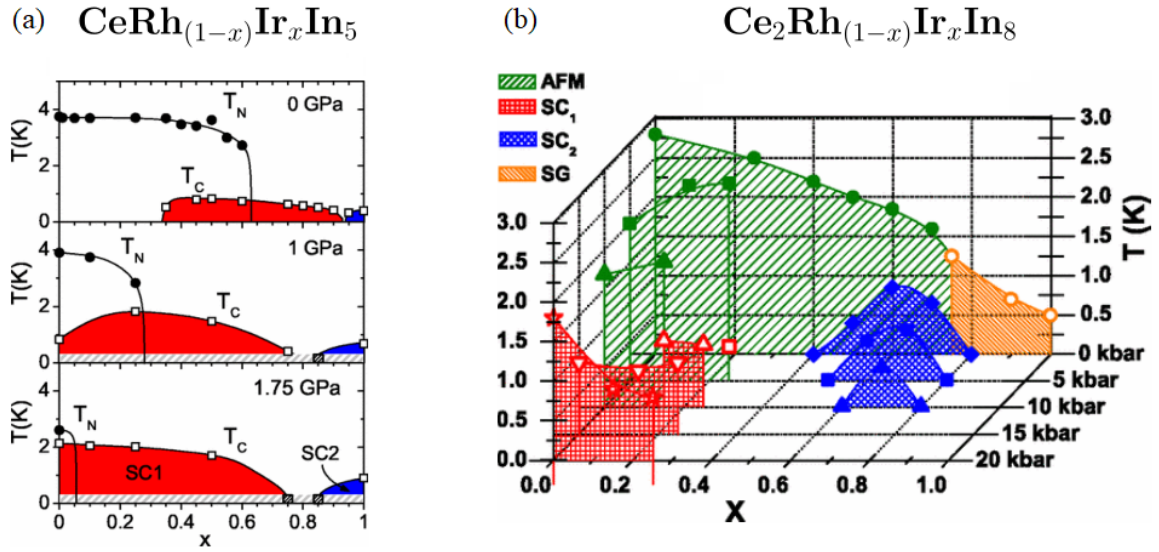


Figura 4 – Diagrama de fase Temperatura-Pressão-concentração de Ir nas séries $\text{CeRh}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{In}_5$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{In}_8$. SC_1 significa fase supercondutora na região rica em Rh e SC_2 fase supercondutora na região rica em Ir (78).

podem ter naturezas diferentes. Em ambos os sistemas, a desordem estrutural, combinada com o caráter 3D (2D) das flutuações magnéticas no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$), são apontados como os responsáveis pela SC em menores (maiores) intervalos de concentração de Ir.

Esta parte do trabalho foi motivada pelos contrastes entre as fases SC nos sistemas $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ e $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$. Sugere-se que a supressão da SC no sistema bicamadas dopado, Ce218, é devida à dimensionalidade das interações magnéticas e à desordem substitucional (78). Quando comparado ao sistema Ce115, o Ce_2RhIn_8 apresenta defeitos planares como *twinning*, mosaicidade e *strains* (79), em acordo com os altos valores de resistividade residual. Além disso, modelos teóricos baseados em desordem estrutural e flutuações de spin foram propostos para explicar o comportamento de líquido não fermiônico em materiais com a camada f semipreenchida. Neste sentido, a desordem substitucional pode ser um parâmetro importante no caso do $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$.

Com o objetivo de determinar a ocupação do nível $4f$ nos átomos de Ce, estudar a distribuição de átomos de Rh, quantificar o grau de desordem estrutural e buscar relações com as propriedades observadas (78), estudamos o espectro de absorção de raios X nas bordas do Ce e do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($0 < x < 1$) em função da temperatura e da pressão.

1.4 Estrutura da tese

Esta tese se divide em 7 capítulos da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta os aspectos teóricos da interação raios X/matéria e sobre o magnetismo nos sistemas estudados; o capítulo 3 apresenta as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho; o capítulo 4 apresenta os resultados do estudo de absorção de raios X no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$; o capítulo 5 apresenta os resultados do crescimento e da caracterização de filmes finos de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$; o capítulo 6 apresenta os estudos de absorção de raios X no sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$, e o capítulo 7 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 Aspectos teóricos

2.1 Laboratório síncrotron

As medidas de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, São Paulo. A radiação síncrotron é gerada por cargas elétricas em movimento com velocidades relativísticas, que são forçadas por campos magnéticos a realizar uma trajetória circular. Essa luz tem um conjunto de características que a tornam única:

- um largo espectro de emissão: a radiação síncrotron possui energia na faixa do infravermelho e vai até a energia dos raios X, onde a energia máxima depende da configuração do anel que contém o feixe de elétrons;
- alta intensidade luminosa: a luz emitida, tanto no infravermelho como na faixa dos raios X, tem intensidade superior à de difratômetros de raios X. Podemos dizer que a intensidade desta fonte é comparável a dos lasers;
- feixe de luz colimado: um feixe de luz síncrotron é emitido praticamente paralelo à órbita do anel devido à geometria e dispositivos utilizados na linha de luz.

Os elétrons são acelerados em um acelerador linear até a energia de 120 MeV e injetados em um acelerador circular (o *booster*), onde são acelerados até a energia de 500 MeV. Em seguida são injetados no anel de armazenamento e acelerados até 1.37 GeV (figura 5). O anel de armazenamento tem um diâmetro de ~ 30 m e é formado por 12 seções retas conectadas por dipolos magnéticos que desviam o feixe de elétrons em 30° cada um. É nos dipolos que a radiação síncrotron é produzida e então canalizada para as linhas de luz.

2.2 Técnicas de absorção de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com energia entre 100 eV e 100 keV, o que equivale a comprimentos de onda entre 12 e 0.01 nm e frequências entre 2×10^{16} e 2×10^{19} Hz. Ao interagir com a matéria o fóton de raios X pode ser absorvido: sua energia é usada para excitar um átomo, causando a promoção de um elétron para um nível de energia maior do que o nível em que se encontrava. Quando a energia do fóton é maior do



Figura 5 – Componentes de um laboratório síncrotron, retirado da referência 80.

que a energia de ligação do elétron, este é ejetado do átomo com energia cinética igual à diferença entre a energia do fóton absorvido ($\hbar\omega$) e a energia de ligação do elétron (E_i), tal que $T = \hbar\omega - E_i$.

Quando um feixe de raios X incide sobre um material sua intensidade diminui por causa da absorção dos fótons. Essa diminuição é descrita pela lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t}, \quad (1)$$

onde I é a intensidade do feixe que atravessa a amostra, I_0 é a intensidade do feixe incidente, t é a espessura da amostra e μ é o coeficiente de absorção que depende do material e da energia dos raios X.

A partir de um espectro de absorção de raios X podemos obter informação a respeito dos níveis eletrônicos de um átomo, sendo que o processo básico envolve a excitação de elétrons de níveis ocupados para níveis desocupados. A Figura 6 mostra um gráfico do coeficiente de absorção (μ) em função da energia. Podemos observar três características: (a) um decrescimento geral da absorção de raios X com o aumento da energia, (b) a presença de um aumento abrupto da absorção em determinada energia, denominada borda de absorção, e (c) acima da borda, uma estrutura oscilatória que modula a absorção. A segunda característica ilustra o fenômeno de absorção de raios X, descrito pela regra de ouro de Fermi (81). A posição em energia da borda é única para um dado átomo absorvedor e reflete a energia de excitação dos elétrons das camadas mais internas, tornando a técnica

sensível ao elemento estudado. A terceira característica é justamente a que apresenta interesse à técnica de EXAFS. Quando é interpretada corretamente, é possível obter informação detalhada da estrutura cristalina do material estudado.

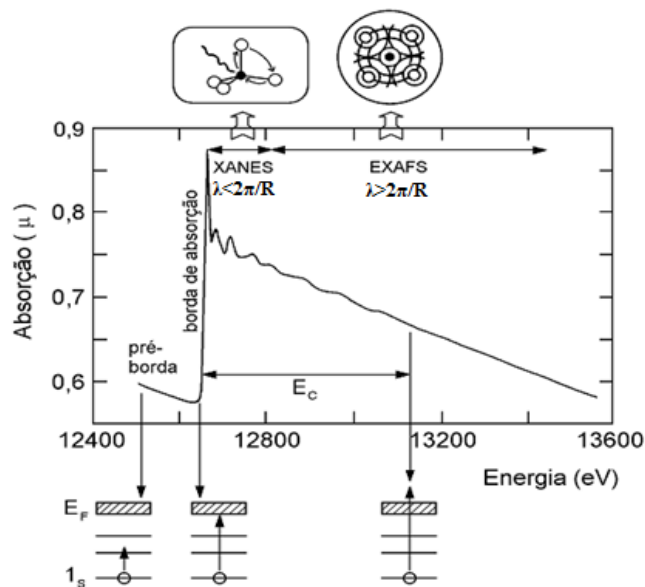


Figura 6 – Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e as transições eletrônicas envolvidas (82).

O espectro de absorção (Figura 6) é dividido em três regiões:

- região da pré-borda: se refere às transições eletrônicas com energia de absorção menor que a energia de ligação, ocorre quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados abaixo da energia de Fermi. Tais transições têm pouca probabilidade de ocorrer e, portanto, produzem apenas pequenas oscilações no espectro de absorção;
- borda de absorção: é a região caracterizada pela descontinuidade do espectro de absorção. Acontece quando a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor. A posição exata do pico depende dos detalhes do estado de oxidação, simetria do sítio do átomo absorvedor (octaédrica, tetraédrica, etc.) e da natureza das ligações químicas;
- transições para os estado do contínuo: corresponde à absorção de fótons com energias maiores que a energia de ligação do elétron, de maneira que ocorrem transições para estados contínuos, não localizados no átomo absorvedor, e o excesso de energia é

carregado pelo fotoelétron (o elétron que foi arrancado do átomo após absorção do fóton de raios X) em forma de energia cinética. Esta parte do espectro se divide em:

- região de XANES (Espectroscopia de Absorção de raios X Próxima à Borda - *X-ray Absorption Near Edge Structure*): intervalo do espectro de absorção que vai até 50 eV acima da borda de absorção, onde ocorrem variações intensas na absorção. Neste intervalo o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias atômicas e, por isso, seu caminho livre médio é pequeno espalhamentos múltiplos ocorrem antes do regresso ao átomo absorvedor;
- região de EXAFS (Estrutura Fina da Absorção de raios X na Região Estendida - *Extended X-ray Absorption Fine Structure*): intervalo que vai de 50 até 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves (estrutura fina). Essas oscilações possuem informação sobre a estrutura atômica ao redor do átomo absorvedor. Nesta região o caminho livre médio do fotoelétron é grande e os espalhamentos simples (em que o fotoelétron encontra apenas um espalhador e retorna para o átomo absorvedor) são mais prováveis.

2.2.1 EXAFS

O processo físico por trás das oscilações de EXAFS é a interferência entre a onda do fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos. Se o átomo absorvedor não possui vizinhos (átomo isolado) o espectro de absorção terá somente um aumento abrupto na borda de absorção e um decaimento suave acima da borda, como mostra a Figura 7 (a).

As oscilações no espectro de absorção aparecem quando consideramos a presença de átomos vizinhos (Figura 7 (b)). Quando a onda do fotoelétron alcança o potencial do átomo vizinho B, ela é dispersada em todas as direções com uma amplitude $F(k)$, que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada volta ao átomo absorvedor A com uma diferença de fase total dada pelo caminho ótico percorrido até B (ida e volta), mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo A.

As oscilações do espectro de absorção são o resultado da interferência da função de onda do fotoelétron com a função de onda retroespalhada pelos átomos vizinhos do

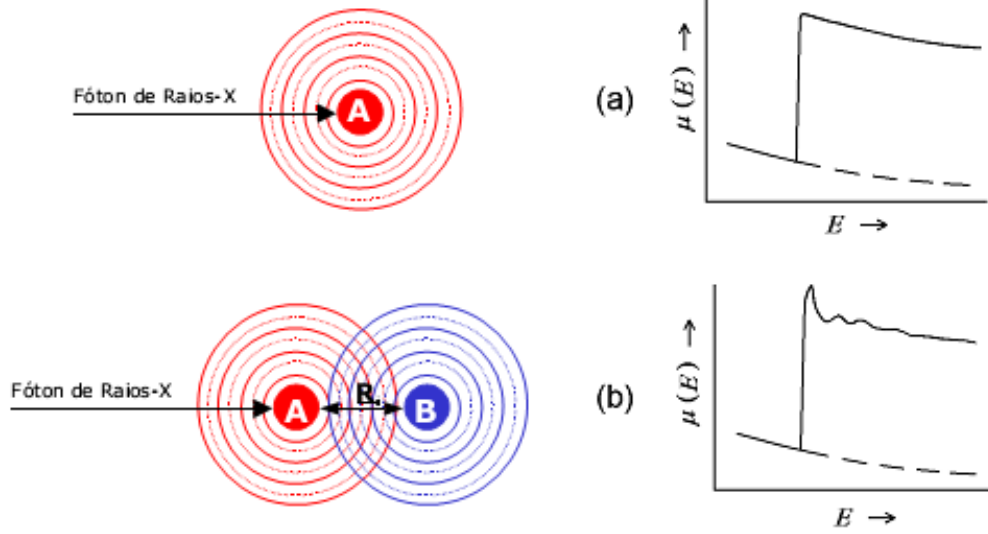


Figura 7 – Espectro de absorção para (a) um átomo isolado e (b) para um átomo com vizinhança (82).

átomo absorvedor: o átomo A absorve um fóton e ejeta um fotoelétron que se propaga pelo material como uma onda até ser retroespalhado por um átomo vizinho B. Quando essas duas ondas interferem construtivamente significa que há a probabilidade do elétron ser encontrado no átomo A e absorver um fóton. Nessa situação pode ser observado um pico no espectro de absorção. Quando as ondas interferem destrutivamente, a probabilidade de encontrar o elétron no sítio do átomo absorvedor diminui e um vale é observado no espectro de absorção. De acordo com a aproximação de ondas planas, a expressão geral que governa esse fenômeno é:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \sum_i \frac{S_0^2 N_i F_i(k)}{k R_i^2} \sin(2k R_i + 2\delta(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda}}, \quad (2)$$

sendo

- μ_0 : coeficiente de absorção do átomo isolado;
- μ : coeficiente de absorção para uma energia E ;
- S_0 : fator que tem em conta perdas intrínsecas devidas às trocas de potencial por efeitos de transições e correlações eletrônicas que modulam a amplitude;
- k : vetor de onda do fotoelétron, dado por $k = \sqrt{2m/\hbar(E - E_0)}$, sendo m a massa do elétron e \hbar a constante de Plank. O valor E_0 corresponde à energia da borda de absorção;

- E : energia do fóton incidente;
- $\delta(k)$: defasagem total produzida pelo processo de retroespalhamento;
- R_i : distância entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador do poliedro de coordenação i ;
- $F(k)$: fator de amplitude de retroespalhamento;
- N_i : número de átomos espalhadores vizinhos do tipo i à distância R_i ;
- λ : livre caminho médio do fotoelétron.

Nesta equação tem dois termos de amortecimento:

- $-\frac{2R_i}{\lambda}$: este fator leva em consideração o limite do caminho livre médio do fotoelétron na matéria;
- $-2k^2\sigma_i^2$: este termo é conhecido como fator de Debye-Waller, onde σ_i^2 é o desvio quadrático médio da distância entre os átomos absorvedor e espalhador. Este desvio pode ser dividido em contribuições de desordem estrutura e térmica.

A Figura 8 mostra os passos do processamento de dados de EXAFS. Em um experimento de absorção de raios X são medidas a intensidade do feixe que incide sobre a amostra, I_0 , e a intensidade transmitida (que atravessa a amostra), I . A Figura 8 (a) mostra o $\ln \frac{I_0}{I}$ em função da energia dos fótons de raios X. O primeiro passo no tratamento dos dados é normalizar o espectro de absorção e deixá-los em função do comprimento de onda k do fotoelétron (Figura 8 (b)). Após a extração das oscilações de estrutura fina, $\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$ (Figura 8 (c)), faz-se uma transformação para o espaço real através de uma transformada de Fourier (Figura 8 (d)). Esta transformação resulta em uma pseudo-função de distribuição radial, $\chi(R)$, que apresenta picos associados aos poliedros de coordenação ao redor do átomo absorvedor. A posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência com energia da mudança de fase) e a altura do pico está relacionada ao número de átomos em um poliedro de coordenação e à presença de desordens estruturais e térmicas.

A contribuição de um determinado poliedro de coordenação para o sinal de EXAFS pode ser filtrada isolando-se o pico correspondente e calculando-se a transformada de Fourier inversa deste pico (Figura 8 (d) e (e)). Informações como o número, a distância, o tipo de átomos e a desordem em um poliedro de coordenação podem ser calculados ajustando a função $\chi(k)$ (equação 2) aos dados experimentais e usando N_i , R_i , σ_i^2 e λ como parâmetros livres (Figura 8 (f)). A amplitude de retroespalhamento e as mudanças de

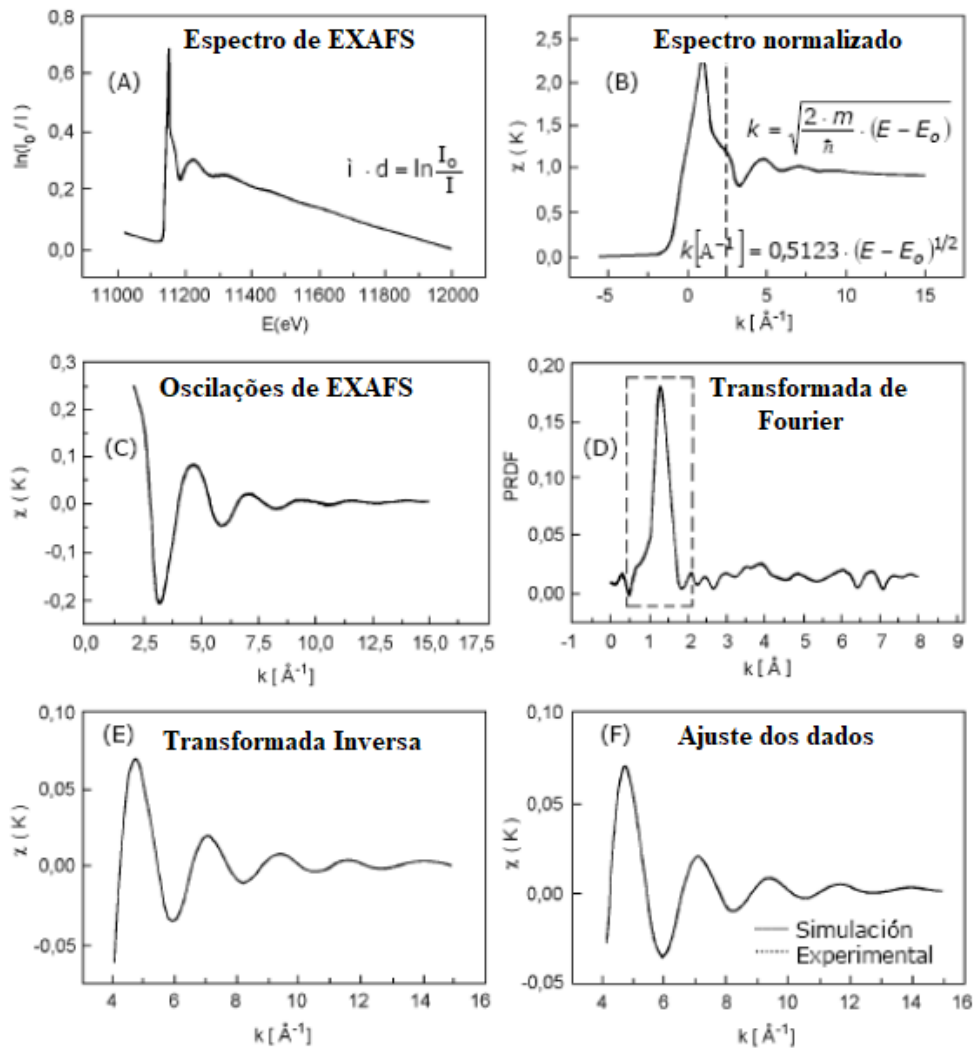


Figura 8 – Exemplo de análise dos dados de EXAFS (82).

fase, necessários para o ajuste, podem ser encontrados por modelos teóricos da estrutura do material estudado ou serem determinados experimentalmente por meio de compostos usados como amostras padrão.

As mudanças de fase teóricas apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais, permitindo a determinação de distâncias interatômicas precisamente e o número de vizinhos em uma determinada esfera de coordenação com precisão da ordem de 10%. Além disso, pequenos erros na determinação das mudanças de fase podem ser compensados usando E_0 como parâmetro de ajuste.

2.2.2 XANES

Ao contrário de EXAFS, XANES pode oferecer informações física e química do entorno de um dado elemento através da comparação direta com espectros de amostras padrão. Neste sentido, o espectro de XANES é considerado como uma impressão digital da estrutura eletrônica tridimensional local.

Na região do espectro próxima à borda de absorção, o fotoelétron possui livre caminho médio menor, o que proporciona uma interação mais forte entre o fotoelétron e o potencial dos átomos espalhadores. Assim, é possível obter informação sobre a distribuição geométrica dos átomos (como ângulos de ligação e posições atômicas) através de uma análise completa dos espalhamentos múltiplos que contribuem para o sinal de absorção na região de XANES.

Para tentar explicar e prever os fenômenos presentes na região de XANES é necessário usar, e às vezes implementar, metodologias *ad-hoc* particulares e apropriadas para cada situação (83). Na análise dos resultados espectroscópicos de estados eletrônicos ligados é necessário descrever o estado inicial, o estado final e a seção eficaz de absorção em função da Hamiltoniana de interação. Isso envolve propor modelos que consideram diversos efeitos próprios dos processos envolvidos para investigar a estrutura atômica (84). Em todo processo de ionização há a produção de buracos na camada eletrônica, e isso tem pelo menos três efeitos relevantes que devem ser considerados nos modelos propostos: a) o átomo tem um elétron a menos em seus níveis mais internos, o que pode ser considerado como um aumento de seu número atômico ($Z + 1$); b) estados ligados mais internos com momento angular não nulo resultam em desdobramentos do acoplamento spin-órbita; e c) desdobramentos do acoplamento entre estados internos e estados de valência com momento angular não nulo (85).

A simulação de espectros de absorção e de estrutura eletrônica usando princípios básicos tem se mostrado como uma ferramenta muito eficiente na compreensão de estruturas na região de XANES. Além de cálculos teóricos para a obtenção de fatores de fase (δ) e de amplitude ($F_i(k)$), essenciais na análise de EXAFS, também é possível extrair mais informações dos espectros de absorção. Em geral, o objetivo dessas simulações é obter os espectros de absorção utilizando cálculos com base em informações sobre a estrutura (atômica, eletrônica e magnética) do material.

FEFF 8.2

O código FEFF foi desenvolvido por John Rehr, José Mustre de León e Alex Ankudinov (86,87), na universidade de Washington nos Estados Unidos. Esse programa é utilizado como ferramenta para ajustes de EXAFS, já que permite fazer simulações de caminhos de espalhamento, para simulações de espectros de XANES e de espectros de absorção dependentes da polarização da radiação incidente.

O programa FEFF, como todo código de primeiros princípios, precisa de uma lista de coordenadas atômicas dos átomos ao redor do átomo absorvedor, assim como a informação física do sistema a ser estudado (tipos de átomos absorvedor e espalhadores e a borda de energia onde se iniciará o cálculo). Esse conjunto de átomos pode ser gerado utilizando o programa *Atoms*, que gera a informação necessária a partir dos dados cristalográficos do composto e das operações de simetria da estrutura cristalina.

O $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ tem estrutura hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}m$ e parâmetros da célula unitária $a = 5.6910(3)$ Å e $c = 27.915(1)$ Å (36). O $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ tem estrutura tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ e parâmetros da célula unitária $a = 4.667(1)$ Å e $c = 12.247(4)$ Å (88). As Tabelas 1 e 2 mostram as posições dos átomos no BTMO e no Ce218, respectivamente, usados para gerar as listas de posições atômicas usadas nas análises de EXAFS e XANES.

Tabela 1 – Posições atômicas no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$.

Átomo	Sítio	Ocupação	x	y	z
Ba(1)	6c	1.0	0	0	0.2856(2)
Ba(2)	6c	1.0	0	0	0.1290(2)
MT(1)(Mn)	3b	1.0	0	0	0.5
MT(2)(Ti/Mn)	6c	0.5/0.5	0	0	0.4091(2)
MT(3)(Ti)	3a	1.0	0	0	0
O(1)	18f	1.0	0.1513(2)	0.8487(2)	0.45656(8)
O(2)	18f	1.0	0.1673(3)	0.8327(3)	0.62700(9)

A principal aproximação utilizada no cálculo dos potenciais atômicos é o uso da geometria *muffin-tin*, que consiste em potenciais espalhadores esféricos centrados em cada átomo e com valor constante na região intersticial. O termo dependente da energia do potencial de correlação e troca (*exchange-correlation potential*) pode ser considerado utilizando modelos diferentes (Hedin-Lundqvist, Dirac-Hara, Dirac-Fock, etc) que se adaptam segundo cada caso. Para melhorar a estimativa inicial do potencial e da função

Tabela 2 – Posições atômicas no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$.

Átomo	Sítio	Ocupação	x	y	z
Ce	2g	1.0	0	0	0.80704(3)
Rh/Ir	1b	$1 - x/x$	0	0	0.5
In(1)	2f	1.0	0.5	0	0
In(2)	4i	1.0	0.5	0	0.61944(4)
In(3)	2h	1.0	0.5	0.5	0.80563(6)

de onda no estado fundamental pode ser utilizado o método de campo autoconsistente (SCF: *Self Consistent Field*, ou método de Hartree-Fock) de forma automática dentro do módulo que diagonaliza a Hamiltoniana.

Para cada caminho de espalhamento do fotoelétron, as mudanças de fase (δ) e amplitudes de espalhamento ($F_i(k)$) podem ser obtidas a partir da interação do fotoelétron com os potenciais atômicos envolvidos. Para isso, todos os possíveis caminhos de espalhamento simples são enumerados e seus fatores de espalhamento são calculados. Na análise de EXAFS, esses caminhos são usados no ajuste de cada poliedro de coordenação.

Para as simulações de espectros de XANES, todas as contribuições de caminhos de espalhamento múltiplo devem ser consideradas. Para a inclusão de todos esses caminhos na diagonalização da Hamiltoniana se utiliza um formalismo de funções de Green chamado de formalismo de espalhamento múltiplo total (FMS: *Full Multiple Scattering*), que permite obter uma expansão completa dos eventos de espalhamento. Esse processo é o equivalente, no espaço real, do método KKR (Korringa-Kohn-Rostoker).

Os cálculos realizados pelo FEFF consistem das seguintes etapas: 1) cálculos dos potenciais atômicos (esféricos, *muffin tin*) de forma auto-consistente; 2) cálculo das mudanças de fases dos espalhamentos, elementos de matriz das transições dipolares e densidades de estados projetadas; 3) cálculo dos caminhos de espalhamentos múltiplos no *cluster* de átomos ao redor do átomo absorvedor; 4) enumeração dos caminhos de espalhamento; 5) cálculo das amplitudes de espalhamento dos caminhos enumerados, e 6) cálculo do espectro de absorção (89).

2.2.3 Cálculos de multipletos atômicos

Os cálculos de multipletos foram usados neste trabalho para estudar a absorção de raios X no nível $2p$ do Ti e do Mn. Foi usado o programa CTM4XAS que considera os

cálculos de multipletos atômicos e os efeitos de campo cristalino. Além de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS - *X-ray Absorption Spectroscopy*), os cálculos de multipletos podem ser aplicados para simular medidas de Espectroscopia de Fotoemissão (XPS - *x-ray photoemission spectroscopy*), Dicroísmo Circular Magnético (XMCD - *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) e Espectroscopia de Emissão de Raios X Ressonantes (RXES - *Resonant X-ray Emission Spectroscopy*).

Antes de descrever a interação entre raios X e matéria é necessário representar a onda eletromagnética em função de seus campos elétrico e magnético. Sendo o potencial vetor uma onda plana que oscila na direção y e se propaga na direção x descrito classicamente como

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \mathbf{e}_y e^{i(\mathbf{k}x - \omega t)} + A_0^* \mathbf{e}_y e^{-i(\mathbf{k}x - \omega t)}, \quad (3)$$

pode-se definir os campos elétrico e magnético como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2i\omega A_0 \mathbf{e}_y \cos(\mathbf{k}x - \omega t) \quad (4)$$

e

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2i\mathbf{k} A_0 \mathbf{e}_z \cos(\mathbf{k}x - \omega t). \quad (5)$$

Para tratar o fenômeno de absorção quanticamente, deve-se escrever o potencial vetor como um operador no formalismo da segunda quantização:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \left(b_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right), \quad (6)$$

sendo $A_0 = \sqrt{2\pi\hbar c^2 / V_s \omega_{\mathbf{k}}}$, $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$, V_s é o volume do sistema onde o fóton é normalizado, $b_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$ é o operador que cria um fóton com vetor de onda \mathbf{k} e polarização λ , e $b_{\mathbf{k}, \lambda}$ é o operador de aniquilação.

A Hamiltoniana que descreve a interação entre os fótons de raios X e o átomo é escrita como

$$H = H_{RAD} + H_{ATÔMICA} + H_{INT}. \quad (7)$$

A Hamiltoniana dos fótons de raios X é escrita como uma soma sobre os vetores de onda \mathbf{k} e as polarizações λ :

$$H_{RAD} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}, \lambda} + 1/2). \quad (8)$$

Em aproximação de primeira ordem a Hamiltoniana de interação é escrita como:

$$H_{INT(1)} = \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e}{2mc} \sum_i \sigma_i \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (9)$$

onde o primeiro termo descreve a ação do campo elétrico sobre o operador momento \mathbf{p} do elétron e o segundo termo descreve o efeito do campo magnético sobre o spin σ .

A probabilidade de transição de um estado inicial Φ_i para um estado final Φ_f após o átomo absorver um fóton de energia $\hbar\Omega$ é dada pela Regra de Ouro de Fermi

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | T | \Phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\Omega). \quad (10)$$

Nessa equação, o elemento de matriz ao quadrado $|\langle \Phi_f | T | \Phi_i \rangle|^2$ dá a taxa de transição e o operador de transição T está relacionado com a Hamiltoniana de interação através da equação de Lippmann-Schinger:

$$T = H_{INT} + H_{INT} \frac{1}{E_1 - H + i\Gamma/2} T, \quad (11)$$

sendo Γ o tempo de meia vida do estado excitado e H a Hamiltoniana do estado não perturbado. Em processos de um fóton, como a absorção de raios X, a equação de Lippmann-Schinger é escrita como $T_1 = H_{INT(1)}$ em aproximação de primeira ordem. Inserindo o operador potencial vetor (equação 6) na equação 9 encontra-se

$$T_1 = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{e}{mc} A_0 \left[b_{\mathbf{k}\lambda} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{\hbar}{2} b_{\mathbf{k}\lambda} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right], \quad (12)$$

e como na equação 9, o primeiro termo é a interação entre o campo elétrico e o momento do elétron e o segundo termo é a interação entre o campo magnético e o spin do elétron. Desprezando o termo de interação com spin e fazendo a expansão em série de Taylor $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + \dots$, podemos reescrever T_1 como

$$T_1 = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} b_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e}{mc} A_0 [(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) + i(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (13)$$

onde o primeiro termo representa as transições dipolares, $T_1(TD)$, e o segundo termo as transições quadruplares, $T_1(TQ)$.

No intervalo de energias que contém as bordas $L_{2,3}$ do Ti e do Mn, o produto $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ do termo quadrupolar é menor do que 10^{-2} , e os elementos de matriz a quadrado da probabilidade de transição deste termo ficam menores do que 10^{-4} . Então, desprezando o termo de transição quadrupolar e usando apenas o termo $T_1(TD)$ na regra de ouro de Fermi (equação 10) obtém-se a probabilidade de transição por unidade de tempo na absorção de raios X:

$$W_{fi} = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{4\Omega^3}{3c^2} n |\langle \Phi_f | \mathbf{r} | \Phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\Omega). \quad (14)$$

Separando as partes angular e radial dos elementos de matriz temos:

$$\langle \Phi_f(JM) | \mathbf{e}_{q\lambda} \cdot \mathbf{r} | \Phi_i(J'M') \rangle = (-1)^{J-M} \cdot \begin{bmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{bmatrix} \langle \Phi_f(J) | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | \Phi_i(J') \rangle. \quad (15)$$

Definindo os elementos de matriz radial como

$$S = e^2 \cdot |\langle \Phi_f(J) | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | \Phi_i(J') \rangle|^2, \quad (16)$$

podemos reescrever a equação 14 como

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar c} \frac{4\Omega^3}{3c^2} n \begin{bmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{bmatrix}^2 S \delta(E_f - E_i - \hbar\Omega). \quad (17)$$

De forma geral, o símbolo 3-j é definido como (90)

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix} &\equiv \delta_{m_1+m_2+m_3,0} (-1)^{j_1-j_2-m_3} \times [(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)! \\ &\times \frac{(-j_1+j_2+j_3)!(j_1-m_1)!(j_1+m_1)!(j_2-m_2)!(j_2+m_2)!(j_3-m_3)!(j_3+m_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!}]^{1/2} \\ &\times \sum_k \left[\frac{(-1)^k}{k!(j_1+j_2-j_3-k)!(j_1-m_1-k)!(j_2+m_2-k)!(j_3-j_2+m_1+k)!} \right. \\ &\left. \times \frac{1}{(j_3-j_1-m_2+k)!} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

As regras de seleção dipolares para a absorção de raios X são: $\Delta J = +1, 0$ ou -1 , o número quântico J não pode mudar mais de uma unidade; a variação do número quântico magnético deve ser $\Delta M = q$, sendo q a polarização do fóton, e a variação do momento angular deve ser $\Delta l = +1$ ou -1 .

A Hamiltoniana Atômica (equação 7) contém as interações que ocorrem dentro do átomo absorvedor:

$$H_{ATÔMICA} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{\mathbf{r}_i} + \sum_{\text{pares}} \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(\mathbf{r}_i) l_i \cdot s_i. \quad (19)$$

O primeiro termo da equação 19 é a energia cinética dos elétrons; o segundo termo é a interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo; o terceiro termo é a repulsão entre os elétrons, e o último termo é a interação spin-órbita.

Para descrever os estados inicial e final do átomo, Φ_i e Φ_f , é usada a notação $^{2S+1}X_J$, sendo X uma letra que corresponde ao momento angular orbital L total do átomo

($X = S, P, D, F$ e G para $L = 0, 1, 2, 3$ e 4), S é o spin total do átomo e J é o momento magnético total, com valores $J = L + S$ ou $J = |L - S|$. Em um átomo, as camadas preenchidas apresentam $L = S = 0$ e não são levadas em consideração para se escrever o termo $^{2S+1}X_J$.

Um elétron no orbital $1s$, por exemplo, tem $l = 0$ e $s = \pm 1/2$. Assim, o momento angular orbital é $L = 0$ e $X = S$; o momento de spin é $S = 1/2$ e o momento magnético total é $J = 1/2$. Neste caso o termo é escrito como $^2S_{1/2}$. Um elétron no orbital $2p$ tem $l = 1$; assim, $L = 1$ e $X = P$, $S = 1/2$ e $J = 1/2$ ou $3/2$. Então, um átomo com a configuração $2p^1$ terá os termos $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$.

Para determinar o termo $^{2S+1}X_J$ do estado fundamental de um átomo, ou íon, com mais de um elétron são usadas as Regras de Hund:

- preenche-se os orbitais colocando todos os spins paralelos até preencher metade da camada para que S tenha o maior valor;
- a distribuição dos elétrons começa pelo menor valor de m_l (a projeção do momento angular orbital, $-l < m_l < l$) e vai até o maior valor, antes e depois de preencher metade do orbital. O valor máximo de L será o módulo da soma dos m_l de todos os elétrons;
- se menos do que a metade do orbital estiver preenchida $J = L - S$, se mais do que a metade do orbital estiver preenchida $J = L + S$.

Neste trabalho foram medidas as bordas de absorção dos íons Ti^{4+} , com configuração eletrônica $3d^0$, e Mn^{4+} , com configuração eletrônica $3d^3$. A absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ corresponde à promoção de um elétron do orbital $2p$ para o orbital $3d$, que é representada como $3d^0 \rightarrow 2p^5 3d^1$ (para o Ti^{4+}) e $3d^3 \rightarrow 2p^5 3d^4$ (para o Mn^{4+}). Nestes casos, o estado fundamental do Ti^{4+} é 1S_0 e do Mn^{4+} é $^4F_{3/2}$. Para o Ti, os elementos de matriz que devem ser calculados são:

$$I_{XAS} \propto |\langle 3d^0 | \mathbf{p} | 2p^5 3d^1 \rangle|^2, \quad (20)$$

que podem ser escritos em função das simetrias dos estados inicial e final como

$$I_{XAS} \propto |\langle [^1S_0] | [^1P_1] | [^{1,3}PDF] \rangle|^2. \quad (21)$$

1P_1 é a operação de simetria que leva o átomo do estado inicial para estado final após a absorção de um fóton de raios X ($L = 1$, $S = 0$ e $J = 1$), e $^{1,3}PDF$ é a abreviação

para os estados 1P_1 , 1D_2 , 1F_3 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 3D_1 , 3D_2 , 3D_3 , 3F_2 , 3F_3 e 3F_4 , resultantes da combinação do buraco $2p^5$ com um elétron $3d^1$. Contudo, devido às regras de seleção discutidas previamente ($\Delta J = -1, 0, +1$, $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 1$), alguns estados serão proibidos na transição dipolar.

Após encontrar a quantidade e a simetria dos estados eletrônicos, pode-se encontrar os elementos de matriz de $H_{ATÔMICA}$. A forma geral de se encontrar os elementos de matriz da interação coulombiana é escrita como:

$$\langle {}^{2S+1}L_J | \frac{e^2}{r_{12}} | {}^{2S+1}L_J \rangle = \sum_k f_k F^k + \sum_k g_k G^k. \quad (22)$$

F^k e G^k são os parâmetros de Slater-Condon da parte radial da repulsão coulombiana e da interação de troca de Coulomb, respectivamente. f_k e g_k são os parâmetros da parte angular e podem ser escritos em função dos símbolos $3j$ e $6J$ como

$$f_k = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(-1)^L \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \quad (23)$$

e

$$g_k = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(-1)^S \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix}. \quad (24)$$

Os termos de $H_{ATÔMICA}$ (equação 19) representam as interações que ocorrem dentro do átomo. O efeito do campo cristalino elétrico (CEF - *Crystal Electric Field*), i.e. a interação com os íons vizinhos, é representado como

$$H_{CEF} = -e\phi(\mathbf{r}), \quad (25)$$

sendo e a carga do elétron e $\phi(\mathbf{r})$ o potencial eletrostático. Em um átomo/íon isolado de metal de transição, os 5 orbitais $3d$ são degenerados. O campo cristalino atua como um potencial perturbativo quebrando a degenerescência daqueles orbitais. Em óxidos de metais de transição com estrutura perovskita, estes íons se encontram no centro de um octaedro de oxigênios (Figura 9): os oxigênios ocupam os vértices do octaedro; os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ estão dispostos ao longo dos eixos cartesianos e se encontram mais próximos das cargas que geram o potencial cristalino; os orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} estão dispostos ao longo das diagonais dos planos xy , zx e yz , respectivamente, o que diminui a repulsão coulombiana com as cargas vizinhas. Neste sistema, o campo cristalino faz com que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ tenham maior energia em relação aos orbitais xy , zx e yz .

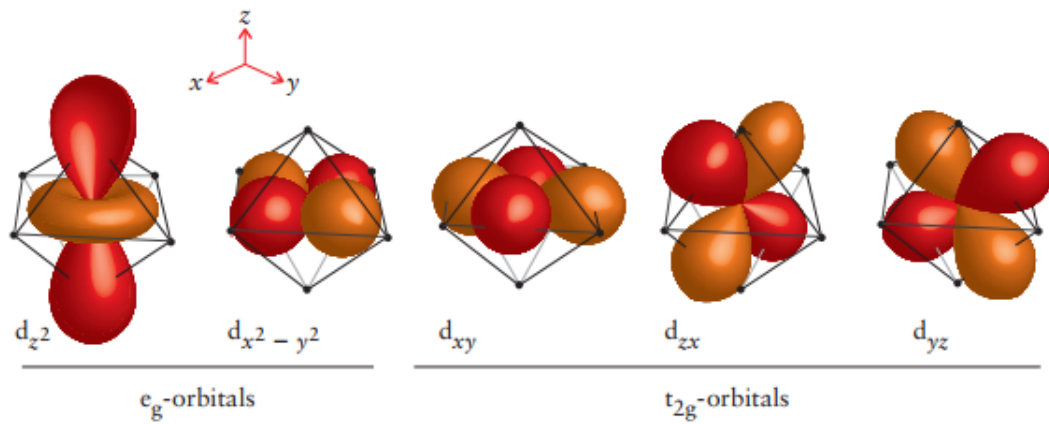


Figura 9 – Orbitais $3d$ com entorno cristalino cúbico (as cargas vizinhas estão dispostas no centro das faces do cubo). Os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são dispostos ao longo dos eixos cartesianos e ficam mais próximos das cargas vizinhas, os orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} estão dispostos ao longo das diagonais do cubo e, conseqüentemente, mais distantes das cargas vizinhas.

2.3 Difração de raios x

A difração de raios x é um fenômeno em que se observa a interferência construtiva de feixes de raios x após serem espalhados pelos elétrons de uma amostra. O feixe de raios x incidente pode ser descrito como uma onda plana, dada por

$$u = Ae^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (26)$$

com A sendo a amplitude, \mathbf{k}_0 o vetor de onda e ω a frequência angular. A onda espalhada por um conjunto de elétrons é dada por

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} \sum_l e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_l} = \frac{A}{D} e^{ikD} f \quad (27)$$

onde f_e é o comprimento de espalhamento de um elétron, D é a distância entre os elétrons e o ponto onde a onda será observada (distância entre amostra e detector), \mathbf{r}_l é a posição do l -ésimo elétron e \mathbf{G} é o vetor que tem a direção da diferença entre as direções do feixe incidente e do feixe espalhado (Figura 10) e f é o comprimento de espalhamento do conjunto de elétrons.

Para um cristal define-se o comprimento de espalhamento como

$$f_{cr} = \sum_l e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_l} = \sum_l f_{at} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l} \quad (28)$$

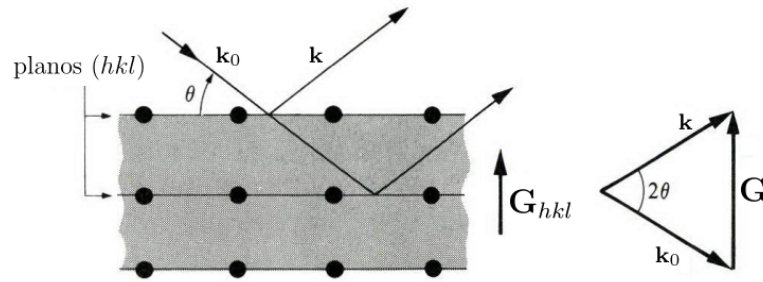


Figura 10 – Um feixe de raios x incide sobre uma amostra fazendo um ângulo θ com um conjunto de planos cristalográficos de índices de Miller (hkl) . As direções de incidência e de espalhamento são dadas pelos vetores de onda \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} . O vetor \mathbf{G} é a diferença entre \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} . Retirado da referência 91.

onde a soma sobre todos os elétrons foi trocada pela soma sobre todos os átomos do cristal e a soma sobre os elétrons de um átomo resulta no comprimento de espalhamento do átomo, f_a . Pode-se trocar o somatório do segundo termo da equação 28 pela multiplicação de dois termos, um com a soma sobre os átomos de uma célula unitária e o outro com a soma sobre todas as células unitárias do cristal. Assim,

$$f_{cr} = FS. \quad (29)$$

sendo F o Fator de Estrutura Geométrico, definido como

$$F = \sum_j f_{aj} e^{i\mathbf{G} \cdot \delta_j} \quad (30)$$

e S o Fator de Estrutura da Rede

$$S = \sum_l e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l}. \quad (31)$$

Nas últimas equações δ_j é a posição relativa do j -ésimo átomo dentro da célula unitária e \mathbf{R}_l é a posição da l -ésima célula unitária.

Os vetores \mathbf{G} para os quais se observa difração têm a forma

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (32)$$

onde \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* são os vetores de base da rede recíproca, que se relacionam com a rede cristalina (\mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c}) como

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}), \quad (33)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}), \quad (34)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad (35)$$

onde V é o volume da célula unitária, dado por $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$. O vetor \mathbf{G}_{hkl} é perpendicular aos planos cristalográficos com índices de Miller hkl e sua magnitude se relaciona com a distância interplanar como

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{G_{hkl}}. \quad (36)$$

Na Figura 10, $G = 2k \sin \theta$ e $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Substituindo esses valores na equação 36 obtém-se a relação

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (37)$$

chamada lei de Bragg. A equação 37 dá as direções nas quais $S \neq 0$ e os picos de difração são observados. Com os vetores \mathbf{G} definidos pela equação 32 e átomos de posições relativas $\delta_j = u_j \mathbf{a} + v_j \mathbf{b} + w_j \mathbf{c}$, o fator F (equação 30) pode ser reescrito como

$$F_{hkl} = f_a \sum_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)}. \quad (38)$$

Como a intensidade dos picos de difração são proporcionais ao quadrado de F , $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, a intensidade será afetada pela maneira como os átomos estão distribuídos dentro da célula unitária, podendo ocorrer situações em que a intensidade de um pico é zero mesmo com S não nulo (o que ocorre em uma célula cúbica de corpo centrado, por exemplo).

3 Técnicas experimentais

Este capítulo apresenta as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. As amostras de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (BTMO) foram sintetizadas por reação de estado sólido; os filmes finos de BTMO foram crescidos pela técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD), e as amostras de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ (Ce218) foram sintetizadas pelo método de fluxo metálico em excesso. As propriedades microscópicas do BTMO e do Ce218 foram estudadas por técnicas de Absorção de Raios X (XAS). A caracterização dos filmes de BTMO foi feita através de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia de Força Atômica (AFM), XAS e medidas magnetização.

3.1 Síntese de amostras volumétricas de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

As amostras de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ foram sintetizadas no Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos (GPMES), da UFU, pela técnica de reação de estado sólido (92,93). Os compostos carbonato de bário (BaCO_3), óxido de manganês (Mn_2O_3) e dióxido de titânio (TiO_2) passaram por tratamento térmico em um forno do tipo mufla a 130 °C por 24 horas. BaCO_3 , Mn_2O_3 e TiO_2 foram misturados na proporção molar 1 : 0.25 : 0.5 e moídos manualmente. Em seguida, foram colocados em um cadinho de alumina e aquecidos em mufla até a temperatura de 900 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min), que foi mantida por 24 horas. O material foi resfriado (taxa de resfriamento de 10 °C/min) e moído novamente. Por fim, o BTMO foi aquecido a 1100 °C por 24 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Os processos de síntese e caracterização das amostras estudadas neste trabalho estão descritos na referência 35.

3.2 Filmes finos de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

Os filmes finos de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ caracterizados neste trabalho foram crescidos pela técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD - *Pulsed laser deposition*). Os experimentos foram realizados na estrutura da linha de luz PGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas. Com essa técnica é possível evaporar o material que se deseja depositar usando a energia de um laser pulsado. O equipamento é constituído de uma fonte de laser

pulsado e uma câmara de deposição. O alvo e o substrato são colocados na câmara e parâmetros como distância entre alvo e substrato, temperatura do substrato, pressão, tipo de atmosfera, tempo de deposição e frequência do laser podem ser controlados. A Figura 11 mostra o esquema do interior de uma câmara de deposição. Ao incidir sobre o alvo, o laser produz um plasma desse material, contendo átomos, moléculas, íons e pedaços maiores no alvo (94). Esse plasma é chamado de pluma e se projeta perpendicularmente à superfície do alvo, em direção ao substrato onde ocorrerá a deposição. Seu formato pode ser controlado através da pressão no interior da câmara da PLD e sua proximidade com o substrato determina o tipo de material que será depositado.

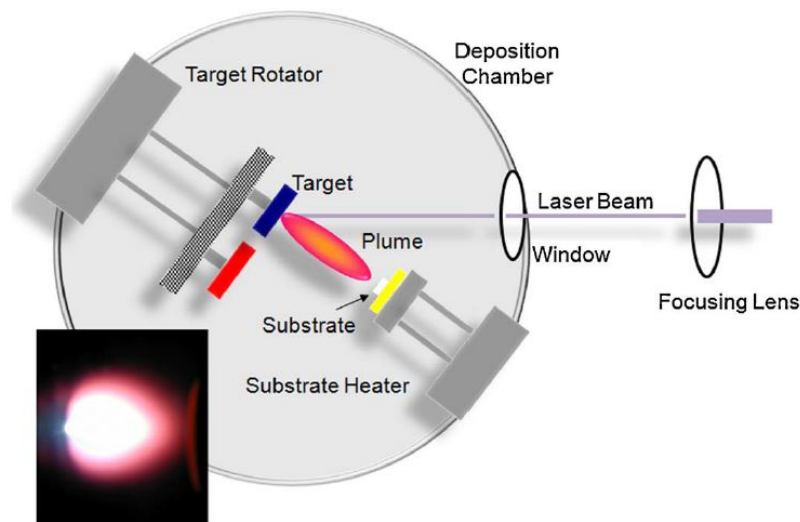


Figura 11 – Esquema do interior de uma câmara de deposição de PLD. Retirado da referência 95.

O alvo utilizado no crescimento dos filmes finos foi feito a partir de uma amostra policristalina de BTMO de alta pureza sintetizada por reação de estado sólido (35–37). O pó resultante foi prensado em forma de pastilha por prensagem uniaxial e tratado termicamente (*annealing*) em 1000 °C no ar durante 24 horas. Foi obtida uma pastilha em forma cilíndrica com espessura de 5 mm, diâmetro de 1.5 cm e cor marrom (Figura 12 (a)). Os filmes foram depositados sobre substratos de SrTiO₃ (STO) orientados segundo a direção 001 e com áreas de 5 mm × 2.5 mm. Antes da deposição os substratos passaram por um processo de limpeza em água régia (HCl-HNO₃ com razão molar 3 : 1) e de tratamento térmico em forno do tipo mufla. Os substratos foram fixados com fios de inox e solda ponto em porta amostra de inox. Após a pressão de base na câmara chegar a 10⁻⁷ mbar manteve-se um fluxo constante de O₂ durante o processo de crescimento dos

filmes. Um laser infravermelho foi utilizado para aquecer o STO. Para a deposição foi utilizado um laser excimer com comprimento de onda de 248 nm, energia 250 mJ, fluência de 1.6 J/cm^2 e taxa de repetição de 3 Hz. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um processo de *annealing* em $600 \text{ }^\circ\text{C}$ com pressão de oxigênio de 0.1 bar durante 1 hora e, então, resfriados até a temperatura ambiente com uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C/minuto}$. Os parâmetros de crescimento variados foram: distâncias entre alvo e substrato, temperatura do substrato, pressão da atmosfera de O_2 e tempo de deposição. A Figura 12 mostra os filmes de BTMO crescidos com distância entre alvo e substrato (b) $d = 47$ e (c) $d = 50$ mm. A região amarela na figura corresponde ao filme de BTMO e a região sem deposição nas extremidades do substrato corresponde à sombra dos fios de inox utilizados para segurar o STO no porta amostras. Os pontos pretos estão atrás dos substratos e são restos de fita de carbono utilizada para fixá-los nos porta amostras para medidas de absorção de raios X.

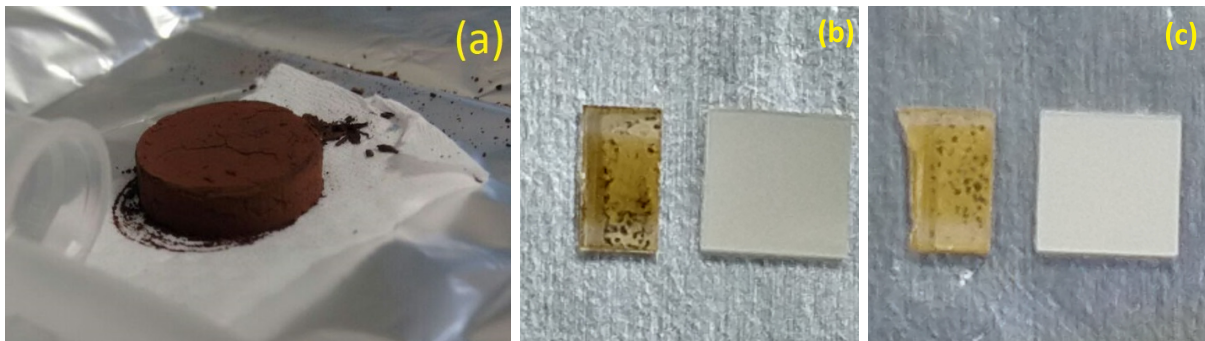


Figura 12 – (a) Alvo de BTMO. Filmes crescidos com distância entre alvo e substrato (b) $d = 47$ mm e (c) $d = 50$ mm.

3.3 Síntese dos compostos intermetálicos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$

As amostras de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ foram sintetizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS), da UNICAMP, pelo método de fluxo metálico em excesso (96,97). Os elementos Ce, Rh, Ir e In, com alto grau de pureza, foram misturados na proporção estequiométrica $2 : (1 - x) : x : 20$. Esses elementos foram colocados em um cadinho de alumina e selados em uma ampola de quartzo com vácuo da ordem de $\sim 10^{-3}$ Torr. As ampolas foram levadas a um forno convencional e aquecidas até $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de subida de $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$). Após 2 horas nessa temperatura as amostras foram resfriadas até a temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (a taxa da rampa de descida foi $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$). As ampolas foram retiradas rapidamente do forno e colocadas em uma centrífuga para separar os cristais

do fluxo de In que permaneceu líquido. Os monocristais de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ foram moídos para a realização das medidas de absorção e difração de raios X.

3.4 Medidas de difração de raios X

A formação da fase cristalográfica do BTMO e do Ce218 foi confirmada através de medidas de Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação K_α do cobre. O crescimento epitaxial dos filmes de BTMO foi confirmado através DRX com radiação síncrotron de energia 8 keV (comprimento de onda de 1.5498 Å) na linha de luz XRD2 do LNLS. O experimento foi realizado em temperatura ambiente com intervalo 2θ entre 15° e 75° , o que permitiu visualizar as reflexões 001, 002 e 003 do substrato de SrTiO_3 e do BTMO.

A técnica de Reflectividade de Raios X (XRR) foi utilizada para investigar a espessura e a rugosidade da superfície dos filmes de BTMO. As medidas foram realizadas na linha de luz XRD2 com fótons de energia 8 keV e em ângulos rasantes ($0.5^\circ < 2\theta < 6^\circ$).

A outra técnica de difração utilizada foi o Mapeamento de Espaço Recíproco (RSM). O experimento foi realizado com fótons de energia 10 keV (comprimento de onda 1.2398 Å) na linha de luz XPD do LNLS. Os mapas foram coletados em torno da direção assimétrica 103 do STO.

3.5 Medidas de absorção de raios X

Os experimentos de absorção de raios X foram realizados nas linhas de luz XAFS2 (raios X duros) e PGM (raios X moles) do LNLS.

Na linha de luz XAFS2 (98) foram feitos no modo de transmissão (99): a intensidade do feixe de raios X é medida antes, I_0 , e depois, I , de atravessar a amostra, Figura 13. Para as medidas de absorção de raios X no $\text{BaMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ em função da temperatura foram usadas amostras em forma de membranas. A confecção dessas amostras consiste em pulverizar o material estudado e misturar o pó com um aglutinante (material transparente aos raios X). Foi usada uma peneira de 5 μm para deixar essa mistura mais homogênea. Adiciona-se álcool à este pó e faz-se esta mistura passar por uma membrana permeável que pode ser cortada do tamanho do porta amostras (4 cm \times 3 cm).



Figura 13 – Experimento de absorção de raios X no modo transmissão.

Para as medidas de absorção em função da pressão e temperatura no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ o material foi pulverizado e colocado em uma célula de pressão de bigorna de diamante (DAC - *diamond anvil cell*) com uma membrana acoplada a um controlador de pressão de gás. A pressão hidrostática foi medida pela fluorescência emitida por um rubi inserido dentro da DAC. As amostras foram colocadas em um criostato de fluxo de hélio.

Os experimentos realizados na linha de luz PGM foram feitos no modo *total electron yield* (99): a absorção é medida indiretamente através da contagem dos elétrons emitidos pela amostra. O porta amostras é ligado a um circuito e um amperímetro que mede a corrente necessária para manter a amostra neutra, Figura 14. As medidas foram feitas com amostras em pó e nos filmes finos de BTMO.

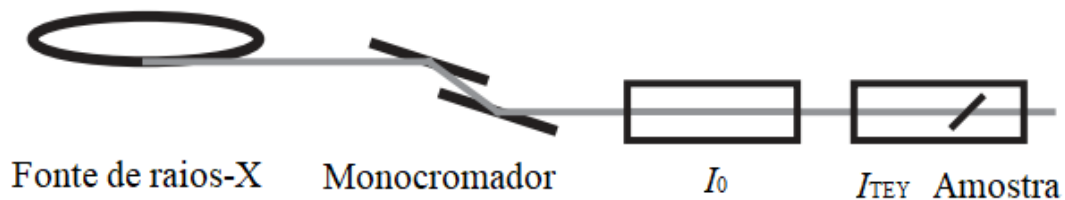


Figura 14 – Experimento de absorção de raios X no modo transmissão.

3.6 Caracterização magnética

As medidas magnéticas dos filmes de BTMO foram realizadas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar. As amostras foram fixadas em um porta amostras de quartzo e os dados foram coletados no modo VSM (*vibrating sample mode*) em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) e da temperatura ($M \times T$). As curvas de histerese, $M \times H$, foram medidas nas temperaturas

5, 100 e 300 K com o campo magnético aplicado paralelamente à superfície dos filmes e variando entre -7 e 7 T.

Nas medidas de magnetização em função da temperatura, $M \times T$, baixou-se a temperatura dos filmes até 3 K sem campo magnético aplicado. Ao se atingir a menor temperatura, um campo magnético de intensidade $H = 0.05$ T foi aplicado paralelamente à superfície dos filmes. Iniciou-se a aquisição dos dados durante o aquecimento das amostras até a temperatura de 350 K. Este protocolo de medidas é chamada de *Zero Field Cooling* (ZFC). Em seguida, mediu-se a magnetização do BTMO durante um novo processo de resfriamento com o mesmo campo magnético aplicado. Essa etapa é chamada de *Field Cooling* (FC).

3.7 Microscopia de força atômica

As imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) em áreas de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ foram medidas em microscópio Park NX10 no modo de contato (*tapping mode*). Os experimentos foram realizados na estrutura da linha de luz IR do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

3.8 Microscopia eletrônica de transmissão

As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM. As amostras foram preparadas pelo processo de FIB (*focused ion beam*). As imagens STEM foram coletadas em um microscópio Titan Cubed Themiselectron em 300 kV equipado com um corretor de aberrações.

4 XAS em amostras policristalinas de BTMO

O $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ é uma perovskita dupla desordenada com estrutura hexagonal do tipo 12-R (12 octaedros de $(MT)\text{O}_6$ ao longo da direção c cristalográfica na célula unitária, Figura 1). Essa estrutura foi determinada através de difração de nêutrons e foi usada como modelo para explicar as propriedades magnéticas do BTMO (36). Entretanto, a descrição tanto estrutural quanto magnética não está completa porque o maior desafio com respeito às propriedades estruturais do BTMO está relacionado com a similaridade entre os comprimentos de espalhamento coerente do Ti e do Mn, o que impede a determinação da ocupação dos sítios de metais de transição $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$ através de técnicas de difração.

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica sensível ao átomo absorvedor e seu entorno cristalino, o que permite investigar, por exemplo, estados de oxidação e disposição dos átomos vizinhos do átomo absorvedor. Contudo, é necessário que se tenha alguma informação sobre o sistema estudado, como o tipo de átomos vizinhos e as distâncias entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador. Neste trabalho foi usado o modelo estrutural do BTMO como ponto de partida para os ajustes dos dados EXAFS e para gerar as posições atômicas para as simulações de XANES.

O $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ usado nas medidas de absorção de raios X e na preparação do alvo para o crescimento de filmes finos foi sintetizado por reação de estado sólido, como descrito na referência 35 e na seção 3.1. A Figura 15 mostra o difratograma do pó de BTMO (em vermelho) comparado com o padrão teórico da estrutura 12R (em preto). O experimento foi realizado em um difratômetro do modelo Shimaduzu XRD-6000 com radiação CuK_α . Observa-se que todos os picos da amostra de BTMO podem ser identificados como as reflexões da estrutura 12R. A ausência de fases espúrias é devida aos repetidos processos de moagem seguidos de tratamentos térmicos. Sendo assim, pode-se concluir que o modelo de síntese produz amostras homogêneas de BTMO. Além disso, esse resultado nos permitiu utilizar um modelo de fase estrutural única (a perovskita hexagonal do tipo 12R) na análise de EXAFS.

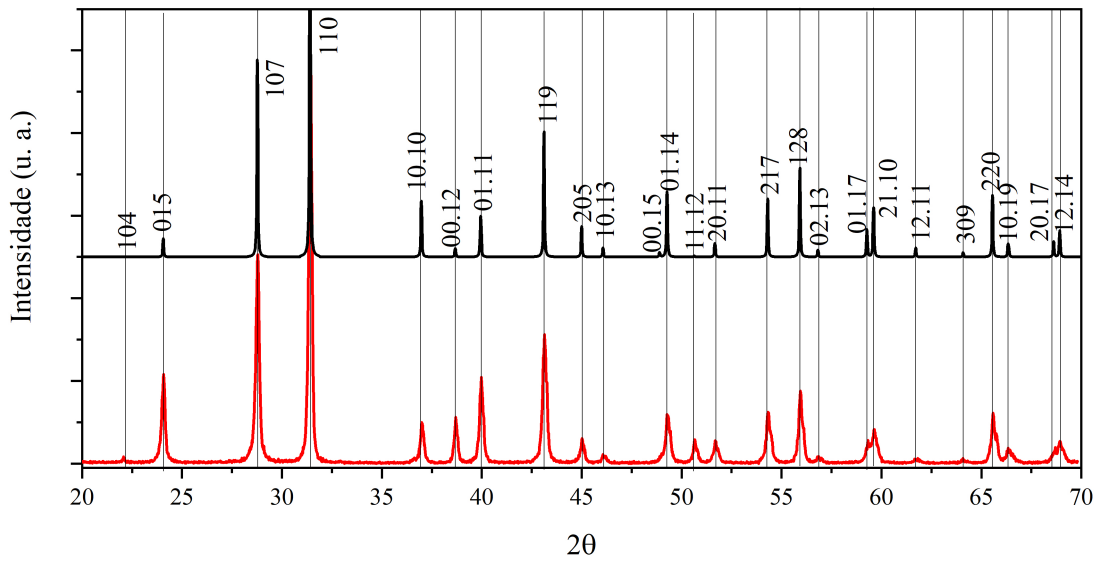


Figura 15 – Difratogramas do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (dados experimentais em vermelho e simulação em preto).

4.1 Borda K do Mn - EXAFS

A amostra usada para as medidas de absorção na borda K do Mn foi preparada em forma de membrana. Os dados foram coletados na linha de luz XAFS2 no modo transmissão nas temperaturas 12, 150 e 300 K. Três espectros foram coletados em cada temperatura e após o cálculo da média, normalização e extração das oscilações de estrutura fina, os dados foram ajustados usando a equação de EXAFS (Equação 2). A Fig. 16 apresenta a média dos espectros de absorção na borda K do Mn do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ em 12 K.

A calibração dos dados, a média dos três espectros em cada temperatura e a remoção do *background* foram realizadas com o software Athena. A Figura 17 mostra as oscilações de estrutura fina, $\chi(k)$, extraídas do espectro de absorção nas temperaturas medidas.

Para simular os dados experimentais e comparar as possibilidades de ocupação dos sítios de metais de transição, foi usada a informação cristalográfica do BTMO a partir das referências 36 e 32. A Tabela 3 mostra a quantidade e a espécie de átomos que constituem os três primeiros poliedros de coordenação dos átomos de Mn quando ocupam os sítios $M(1)$ e $M(2)$ (Figura 2). Para levar em consideração a dupla ocupação do sítio $M(2)$ e testar outros modelos de ocupação, foram criadas estruturas teóricas com ocupação de Mn e Ti nos três sítios de metais de transição (sítios $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$ da Figura

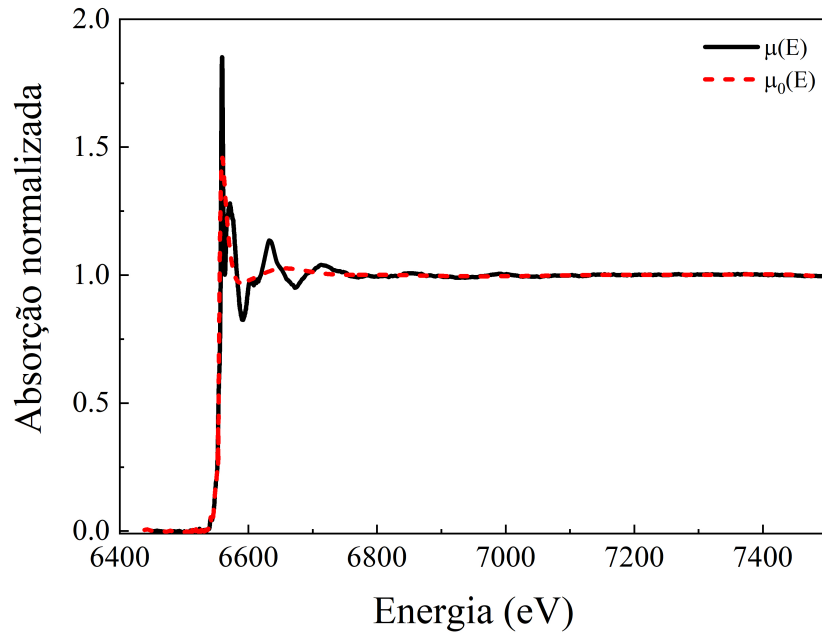


Figura 16 – Espectro de absorção na borda K do Mn do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (linha contínua) e a função de *background* (linha tracejada). Os dados foram coletados em 12 K.

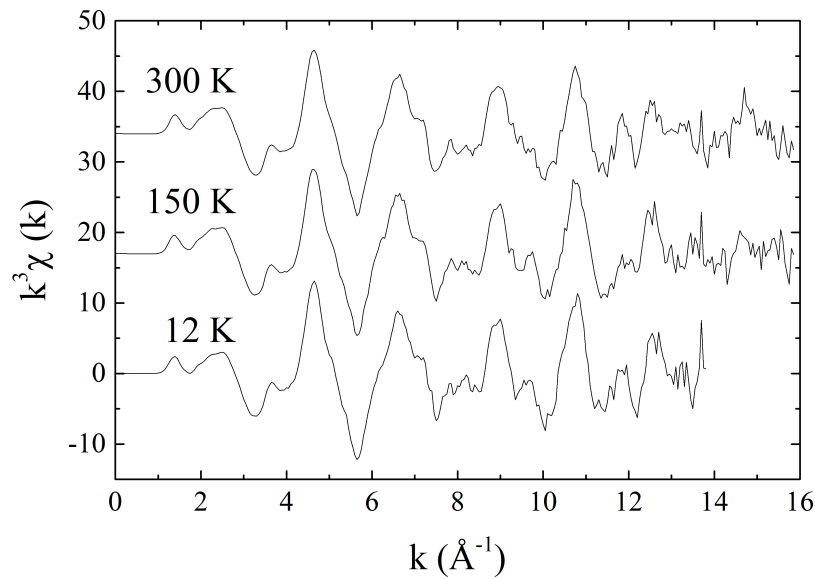


Figura 17 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda K do Mn do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ medidos em 12, 150 e 300 K.

2). Para testar esses modelos de ocupação, foram feitas combinações de espalhamentos simples nas duas estruturas teóricas.

Para o ajuste dos dados usando a equação de EXAFS, foram adotados os parâmetros: S_0^2 – fator de redução de amplitude; E_0 – correção da posição da borda de absorção utilizado para a remoção de *background*; δR correção da distância entre absorvedor e espalhador

Tabela 3 – Composição dos três primeiros poliedros de coordenação do Mn nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$ (Figura 2). O Mn do sítio $MT(1)$ tem 6 átomos de oxigênio a 1.922 Å de distância, 2 átomos (Mn e/ou Ti) no sítio $MT(2)$ a 2.537 Å de distância e 6 átomos de Ba à 3.450 Å. O Mn do sítio $MT(2)$ tem 6 oxigênios no primeiro poliedro de coordenação (com distância diferentes), um átomo de Mn no sítio $MT(1)$ no segundo poliedro e 6 átomos de Ba no terceiro poliedro.

Absorvedor	Mn-O (Å)	Mn-Mn/Ti (Å)	Mn-Ba (Å)
Mn em $MT(1)$	6×1.922	2×2.537	6×3.450
Mn em $MT(2)$	3×1.933 3×1.995	1×2.537	3×3.378 3×3.606

em um espalhamento simples; e σ^2 , chamado de fator de Debye-Waller, que representa o desvio quadrático médio da posição dos átomos em uma esfera de coordenação.

Quando o átomo absorvedor ocupa sítios cristalográficos distintos, os espectros de absorção que este átomo apresenta em cada sítio se somam para formar o espectro de absorção total (i.e. o espectro medido). No modelo de ocupação dos sítios MT das referências 36 e 32, que será chamada de modelo 1, os átomos de Mn contribuem para o espectro com proporções diferentes. A Tabela 4 mostra como os átomos de Mn e Ti podem ser distribuídos nos sítios MT e a Figura 18 mostra como os átomos de Mn podem ser distribuídos nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$. Cada linha da Tabela 4 apresenta uma distribuição de Mn e Ti que pode ser encontrada no volume do BTMO. Nesse modelo, 1/8 dos átomos de Mn corresponde a *spins* órfãos; 1/2 forma dímeros, e 3/8 formam trímeros. Ainda, metade dos átomos de Mn que formam dímeros está no sítio $MT(1)$ e a outra metade está no sítio $MT(2)$; nos trímeros 1/3 está no sítio $MT(1)$ e 2/3 estão no sítio $MT(2)$. Assim, a contribuição para o espectro de absorção depende do sítio que o Mn ocupa e também da presença de Mn ou Ti em sítios vizinhos. A Tabela 5 apresenta o peso utilizado para fazer a média dos espectros de cada sítio absorvedor.

Tabela 4 – Distribuição de Mn e Ti no Modelo 1

	$MT(3)$	$MT(2)$	$MT(1)$	$MT(2)$	$MT(3)$
spin órfão	Ti	Ti	Mn	Ti	Ti
dímero	Ti	Mn	Mn	Ti	Ti
dímero	Ti	Ti	Mn	Mn	Ti
trímero	Ti	Mn	Mn	Mn	Ti

Além da ocupação do Modelo 1, mais 5 ocupações foram testadas para ajustar os dados de EXAFS na borda K do Mn. O Modelo 2 tem a mesma ocupação do Modelo 1 (dupla ocupação do sítio $MT(2)$ por Mn e Ti) mas não considera a contagem de átomos

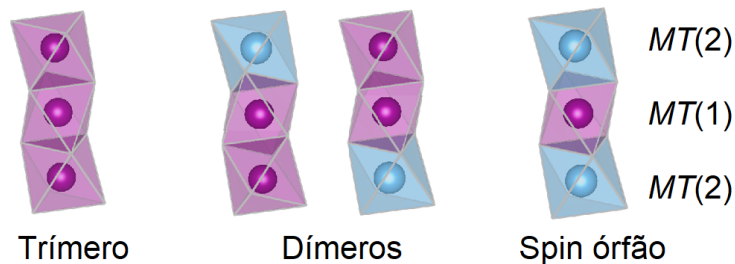


Figura 18 – Distribuição de Mn e Ti nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$.

Tabela 5 – Contribuições de cada Mn absorvedor para o espectro de absorção usando o Modelo 1.

sítio	contribuição
$MT(1)$ spin órfão	$1/8 \times 1$
$MT(1)$ dímero	$1/2 \times 1/2$
$MT(2)$ dímero	$1/2 \times 1/2$
$MT(1)$ trímero	$3/8 \times 1/3$
$MT(2)$ trímero	$3/8 \times 2/3$

distribuídos em spin órfãos, dímeros e trímeros. Os outros modelos consideram a presença de Ti no sítio $MT(1)$ (Modelos 3 e 4) e a presença de Mn no sítio $MT(3)$ (Modelos 4, 5 e 6). A Tabela 6 apresenta detalhadamente a ocupação dos sítios MT em cada modelo.

Tabela 6 – Modelos de ocupação dos sítios de metal de transição.

	$MT(1)$		$MT(2)$		$MT(3)$	
	Mn	Ti	Mn	Ti	Mn	Ti
Modelos 1 e 2	100%	0	50%	50%	0	100%
Modelo 3	90%	10%	55%	45%	0	100%
Modelo 4	80%	20%	60%	40%	0	100%
Modelo 5	100%	0	45%	55%	10%	90%
Modelo 6	100%	0	40%	60%	20%	80%

A célula unitária do BTMO apresenta 3 sítios $MT(1)$, 6 sítios $MT(2)$ e 3 sítios $MT(3)$. No Modelo 2, três átomos de Mn ocupam o sítio $MT(1)$ e outros três ocupam o sítio $MT(2)$. Dessa maneira, 50% do espectro de absorção é devido aos absorvedores no sítio $MT(1)$ e os outros 50% aos átomos no sítio $MT(2)$. A Tabela 7 apresenta a contribuição dos sítios absorvedores em cada modelo de ocupação.

Para testar os modelos de ocupação, os dados de EXAFS foram ajustados numericamente até o segundo poliedro de coordenação dos átomos de Mn ($1 - 2.44 \text{ \AA}$). O primeiro poliedro de coordenação dos três sítios MT é formado por 6 átomos de oxigênio; o segundo poliedro do sítio $MT(1)(MT(2))$ é composto pelos átomos que ocupam o sítio

Tabela 7 – Contribuições para o espectro de absorção do Mn.

	Mn		
	$MT(1)$	$MT(2)$	$MT(3)$
Modelo 2	0.50	0.50	0
Modelo 3	0.45	0.55	0
Modelo 4	0.40	0.60	0
Modelo 5	0.50	0.45	0.05
Modelo 6	0.50	0.40	0.10

$MT(2)(MT(1))$, e o segundo poliedro de coordenação do sítio $MT(3)$ é composto por átomos de Ba, que estão fora do intervalo de ajuste. No Modelo de ocupação 3, por exemplo, 45% do sinal do primeiro poliedro de coordenação (primeiro pico da Figura 19) é devido aos átomos de Mn no sítio $MT(1)$ e 55% é devido aos átomos de Mn no sítio $MT(2)$ (Tabela 7). Como os sítios $MT(1)$ e $MT(2)$ são duplamente ocupados, o segundo poliedro de coordenação do sítio $MT(1)$ é composto por 55% de Mn e 45% de Ti; o segundo poliedro do sítio $MT(2)$ é composto por 90% de Mn e 10% de Ti (Tabela 6). Assim, $45 \times 0.55\%$ do sinal do segundo poliedro de coordenação (segundo pico da Figura 19) é devido ao Mn no sítio $MT(1)$ quando o fotoelétron é retroespalhado por Mn no sítio $MT(2)$, $45 \times 0.45\%$ é devido ao Mn no sítio $MT(1)$ quando o fotoelétron é retroespalhado por Ti no sítio $MT(2)$, $55 \times 0.90\%$ é devido ao Mn no sítio $MT(2)$ quando o fotoelétron é retroespalhado por Mn no sítio $MT(1)$ e $55 \times 0.10\%$ é devido ao Mn no sítio $MT(2)$ quando o fotoelétron é retroespalhado por Ti no sítio $MT(1)$. A Figura 19 mostra o ajuste dos dados experimentais usando os modelos de ocupação dos sítios MT da Tabela 6. A Tabela 8 apresenta o parâmetro de qualidade χ^2 e o fator-R dos ajustes. Os Modelos 1 e 2 são os que apresentaram os melhores parâmetros de qualidade, corroborando a ocupação proposta nas referências 36 e 32. Apenas espalhamentos simples até a segunda esfera de coordenação dos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$ foram considerados e os mesmos caminhos de espalhamentos foram usados nos 6 modelos. Devido ao pequeno intervalo ΔR ajustado, poucas variáveis foram usadas. S_0^2 é uma variável comum a todos os caminhos de espalhamento; a correção de energia δE também foi considerada igual para todos os caminhos; ΔR e σ^2 foram considerados iguais apenas para átomos do mesmo poliedro de coordenação.

O intervalo de ajuste dos dados de EXAFS foi aumentado até 4.1 Å para incluir o terceiro poliedro de coordenação dos sítios MT . Apenas espalhamentos simples foram usados. A Figura 20 mostra o resultado dos ajustes de EXAFS e os parâmetros de qualidade

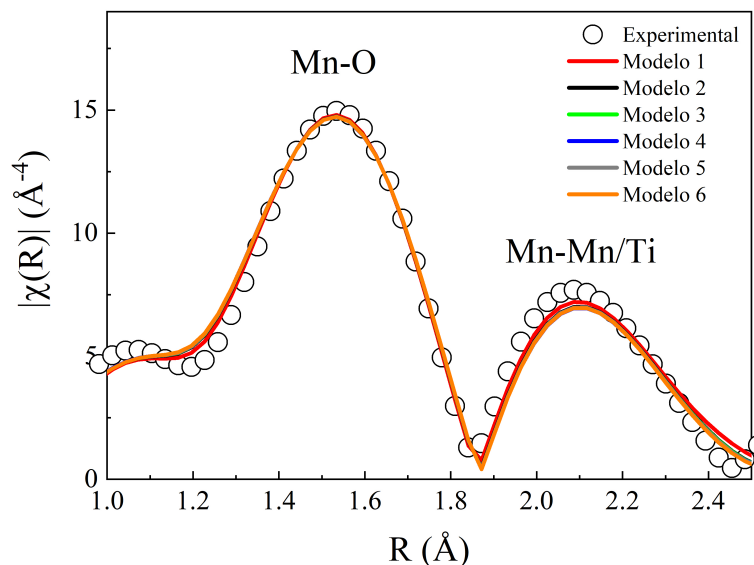


Figura 19 – Teste de ocupação dos sítios $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$ até o segundo poliedro de coordenação.

Tabela 8 – Resultado do ajuste de EXAFS até o segundo poliedro de coordenação. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ^2_ν é o fator de qualidade do ajuste e R é o fator-R.

modelo	Δk	ΔR	N_i	P	χ^2_ν	R
modelo 1	[4, 13]	[1, 2.44]	8.04	6	24.9	0.0052
modelo 2	[4, 13]	[1, 2.44]	8.04	6	39.5	0.0083
modelo 3	[4, 13]	[1, 2.44]	8.04	6	42.1	0.0087
modelo 4	[4, 13]	[1, 2.44]	8.04	6	44.9	0.0095
modelo 5	[4, 13]	[1, 2.44]	8.04	6	42.1	0.0089
modelo 6	[4, 13]	[1, 2.44]	8.04	6	44.9	0.0095

são mostrados na Tabela 9. Pode-se observar que a presença de Ti no sítio $MT(1)$ faz os parâmetros de qualidade dos ajustes piorarem. Além disso, os modelos 5 e 6 não permitiram ajustar os dados experimentais, por isso não são mostrados na Figura 20 e na Tabela 9. Assim, o modelo de ocupação dos sítios MT das referências 36 e 32 é o que melhor ajusta os dados experimentais.

Os ajustes em 12, 150 e 300 K usando o Modelo 1 de ocupação são mostrados na Figura 21 e os parâmetros de ajuste são apresentados na Tabela 10. A Tabela 11 compara as distâncias absorvedor/espalhador obtidas por difração de raios X em temperatura ambiente e os valores obtidos pela análise de EXAFS em 12, 150 e 300 K.

Os ajustes apresentados nas Figuras 20 e 21(a) foram feitos apenas com espalhamentos simples até o quarto poliedro de coordenação. Esses espalhamentos dão origem

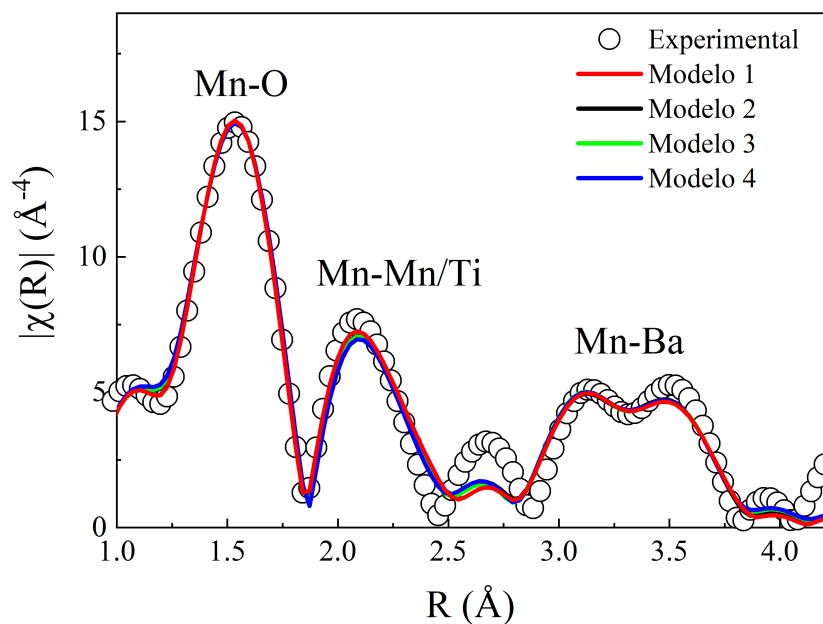


Figura 20 – Teste de ocupação dos sítios $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$ até o terceiro poliedro de coordenação de coordenação.

Tabela 9 – Resultado do ajuste de EXAFS até o terceiro poliedro de coordenação. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ_ν^2 é o fatorde qualidade do ajuste e R é o fator-R.

modelo	Δk	ΔR	N_i	P	χ_ν^2	R
modelo 1	[4, 13]	[1, 4.10]	17.48	12	38.3	0.0180
modelo 2	[4, 13]	[1, 4.10]	17.48	12	34.6	0.0163
modelo 3	[4, 13]	[1, 4.10]	17.48	12	36.8	0.0173
modelo 4	[4, 13]	[1, 4.10]	17.48	12	36.4	0.0171

Tabela 10 – Resultado do ajuste de EXAFS na borda K do Mn em 12, 150 e 300 K. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ_ν^2 é o fatorde qualidade do ajuste e R é o fator-R.

Temperatura	Δk	ΔR	N_i	P	χ_ν^2	R
12 K	[4, 13]	[1, 4.10]	17.83	11	37.5	0.0217
150 K	[4, 13]	[1, 4.10]	17.48	11	78.7	0.0412
300 K	[4, 13]	[1, 4.10]	17.48	12	37.3	0.0258

aos picos na transformada de Fourier das oscilações de EXAFS ($|\chi(R)|$). O terceiro pico nessas figuras (experimental, em círculos) não tem origem nos espalhamentos simples, mas sim na sobreposição de oscilações de espalhamentos múltiplos (quando o fotoelétrons é espalhado por mais de um átomo antes de retornar ao átomo absorvedor) com oscilações de menor intensidade dos espalhamentos simples. Durante os ajustes, percebemos que

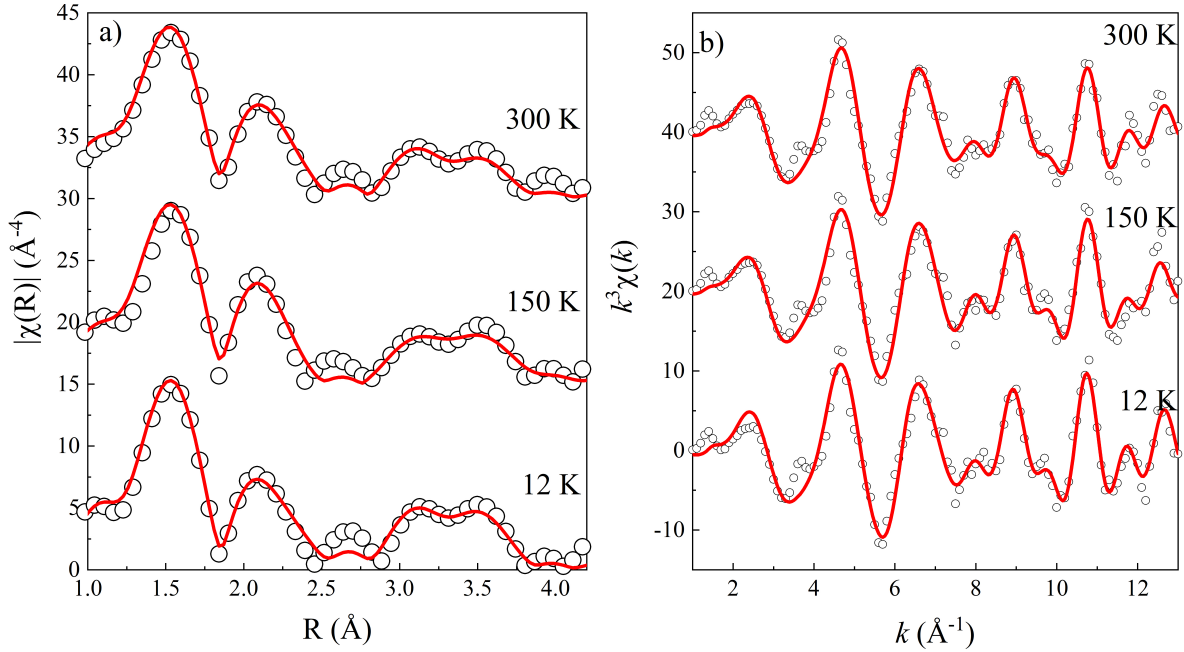


Figura 21 – Ajustes de EXAFS na borda K do Mn em 12, 150 e 300 K. (a) Magnitude da transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina ($\chi(R)$) e (b) oscilações de estrutura fina ($\chi(k)$). Os dados experimentais são representados por círculos e os resultados dos ajustes são apresentados pela curva vermelha.

Tabela 11 – Distância e fator de Debye-Waller dos caminhos de espalhamento simples do primeiro e do segundo poliedros de coordenação dos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$.

Par	$R_{Difração}$ (Å)	12 K		150 K		300 K	
		R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
$MT(1) - O(1)$	1.922(2)	1.893(8)		1.9(1)		1.890(9)	
$MT(2) - O(1)$	1.995(5)	1.97(1)	0.0033(5)	1.96(1)	0.0035(7)	1.96(1)	0.0039(6)
$MT(2) - O(2)$	1.932(4)	1.903(9)		1.90(1)		1.90(1)	
$MT(1) - M(2)$	2.537(6)	2.55(1)	0.007(1)	2.53(2)	0.006(1)	2.54(1)	0.006(1)

adicionar caminhos de espalhamentos múltiplos reduz os fatores de qualidade de ajustes, que são influenciados pela quantidade de variáveis a serem ajustadas (como ΔR e σ^2 para cada caminho em cada temperatura ajustada). Além disso, as variáveis ajustadas não apresentaram um comportamento sistemático (como o observado na Figura 22) e os mesmos caminhos de espalhamento não ajustam os dados em todas as temperaturas.

A Figura 22 mostra como evolui o desvio quadrático médio da distância entre o Mn e os oxigênios do primeiro poliedro de coordenação. Com o aumento da temperatura pode-se observar o aumento dos parâmetros da célula unitária e do comprimento da ligação Mn-O. O σ^2 mede a desordem estrutural do sistema (do poliedro de coordenação ajustado por este parâmetro) e pode ser dividido em duas componentes, como

$$\sigma^2 = \sigma_e^2 + \sigma_E^2(T) \quad (39)$$

O grau de desordem estático do sistema é representado pelo σ_e^2 e a componente dependente a temperatura é o $\sigma_E^2(T)$, que no modelo de Einstein (100) é escrito como:

$$\sigma_E^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth \frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}, \quad (40)$$

sendo \hbar a constante de Planck dividida por 2π , μ a massa reduzida do par Mn-O, ω_E a frequência de vibração do poliedro de coordenação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. A linha vermelha na Figura 22 mostra que σ^2 obedece o modelo de Einstein e a partir desse ajuste obtivemos a frequência de oscilação do primeiro poliedro de coordenação, $\omega_E = 5.56(6) \times 10^{13}$ Hz, e o valor da desordem estática, $\sigma_e^2 = 0.0013(2) \text{ \AA}^2$.

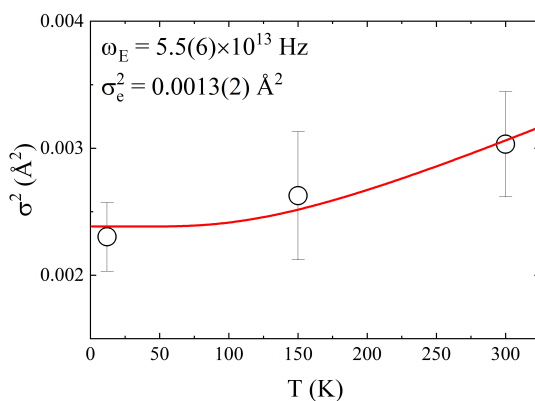


Figura 22 – Fator de Debye-Waller (σ^2) em função da temperatura (círculos) e ajuste usando o modelo de Einstein. ω_E é a frequência de vibração do par MT -O e σ_e^2 é o fator de desordem estática.

4.2 XANES na borda K do Mn e do Ti

A Figura 23 (a) mostra a comparação da borda K do Mn no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ e em amostras padrão de manganês com valências conhecidas: Mn metálico (Mn^0), monóxido de Mn (MnO : Mn^{2+}), trióxido de dimanganês (Mn_2O_3 : Mn^{3+}) e óxido de manganês e bário (BaMnO_3 : Mn^{4+}). Os experimentos foram realizados na linha de luz XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e os espectros foram medidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. O Mn metálico (Mn^0) foi medido simultaneamente com as outras amostras para servir de referência no alinhamento dos espectros de absorção.

Os espectros da Figura 23 apresentam detalhes específicos para cada estado de oxidação do Mn. A posição da borda de energia é definida como o primeiro pico mais

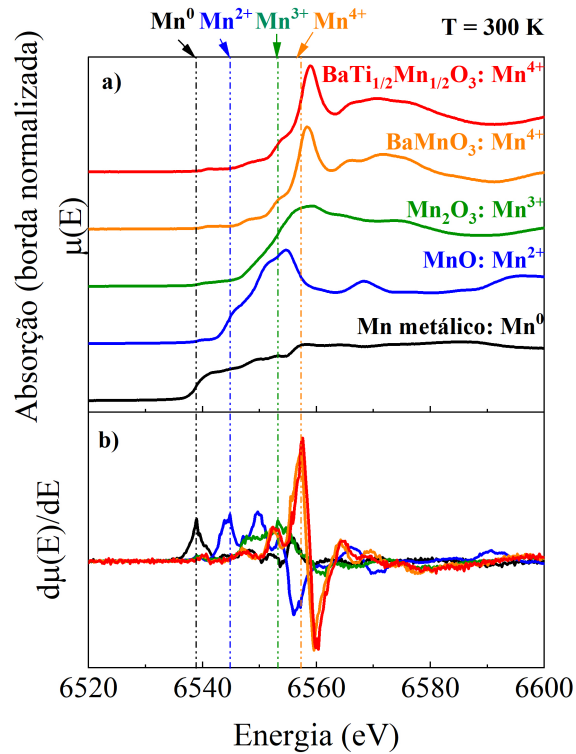


Figura 23 – (a) Comparação da borda K do Mn no BTMO e em amostras padrão: Mn metálico (Mn^0), monóxido de Mn (MnO : Mn^{2+}), trióxido de dimanganês (Mn_2O_3 : Mn^{3+}) e óxido de manganês e bário (BaMnO_3 : Mn^{4+}). (b) Primeira derivada dos espectros de absorção mostrados em (a). As linhas tracejadas indicam a posição do pico mais intenso da derivada dos espectros de absorção.

intenso no gráfico da derivada do espectro de absorção (Figura 23 (b)) e está indicada pelas linhas verticais tracejadas. A energia necessária para excitar um elétron do orbital $1s$ (borda K) muda de acordo com a quantidade de elétrons (ou buracos) na camada de valência do átomo absorvedor. A energia da borda K no Mn metálico (Mn^0) é 6538.85 eV. Quando o átomo perde um elétron o potencial elétrico efetivo do núcleo aumenta, tornando-se necessário fótons com maior energia para excitar um elétron. Pode-se observar esse efeito na mudança da posição da borda de absorção para energias maiores com o aumento da valência do Mn: 6544.74 eV para o Mn^{2+} , 6553.04 eV para o Mn^{3+} , 6557.39 eV para o Mn^{4+} e 6557.28 eV para o Mn no BTMO.

A região do espectro próxima à borda é fortemente afetada pelo entorno cristalino do átomo absorvedor. Fatores como o número de coordenação, simetria do sítio e tipo de átomos vizinhos, além do estado de oxidação do Mn, são determinantes na forma da chamada “região de XANES”. Em óxidos de metais de transição, o formato da borda é uma assinatura da quantidade de oxigênios ao redor do átomo absorvedor (101). Tanto

os detalhes quanto a posição da borda do Mn no BTMO são semelhantes aos do Mn no BaMnO_3 . Medidas realizadas em 12 e 150 K não revelaram mudança na posição e no formato dos espectros apresentados na Figura 23, confirmando que a valência do Mn permanece 4+. Além disso, o Mn no BTMO ocupa dois sítios distintos coordenados por octaedros de oxigênio. Os dados apresentados indicam que a estrutura eletrônica e o entorno cristalino do Mn não se altera no intervalo de temperaturas medido. A Tabela 12 apresenta a valência e a posição da borda K do Mn nas amostras medidas.

Tabela 12 – Energia da borda K do Mn no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ e em amostras padrão medidas neste trabalho.

Amostra	Valência	Energia (eV)
$\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$	4+	6557.6
BaMnO_3	4+	6557.4
Mn_2O_3	3+	6553.2
MnO	2+	6544.8
Mn metálico	0	6539.0

As vacâncias de oxigênio podem causar redistribuição de cargas nos elementos de metais de transição e, conseqüentemente, mistura de valências, o que pode impactar nas propriedades magnéticas em óxidos de metais de transição (11). Este é um problema em materiais com estrutura do tipo perovskita e foi objeto de estudos anteriores no caso do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ (32, 33). Na ausência de vacâncias de oxigênio, o Mn e o Ti apresentam valência 4+ no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$.

Como proposto na referência 36, o $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ foi sintetizado por uma reação de estado sólido alternativa que resultou em amostras com espectros XAS na borda K do Mn que apontam para a presença (apenas) de Mn^{4+} . Ainda, o refinamento Rietveld dos dados de difração de nêutrons 36 apresentou melhor resultado quando se assumiu a composição estequiométrica do material no modelo estrutural usado. Na Figura 24(a)-(d), os espectros de XANES nas bordas K do Ti e do Mn são típicos de bordas K de Ti^{4+} e Mn^{4+} em coordenação octaédrica (36, 102), confirmando que o método de síntese é adequado para a produção de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ sem vacâncias de oxigênio. Esta observação é particularmente importante para o presente trabalho quando discutimos sobre as propriedades eletrônicas intrínsecas do BTMO.

Os detalhes bem definidos na pré-borda dos dois espectros podem ser associados à estados fortemente localizados dos elétrons $3d$ do Mn e do Ti. Isso contrasta com o fato de existirem estados $3d$ desocupados que possibilitam o comportamento metálico, sugerindo

que um estado isolante é formado no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ devido às correlações eletrônicas. Os cálculos de espalhamentos múltiplos no espaço real usando o código FEFF (103), na região de XANES, mostraram a dificuldade para levar em consideração as informações do entorno cristalino do átomo absorvedor. Isso quer dizer que os espectros de absorção medidos são afetados por configurações distintas e os cálculos de FEFF deveriam (idealmente) incorporar a ocupação desordenada dos sítios de metais de transição no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$. Além disso, efeitos de campo cristalino elétrico (ou a interação entre o átomo absorvedor e os íons vizinhos) não são considerados pelo FEFF.

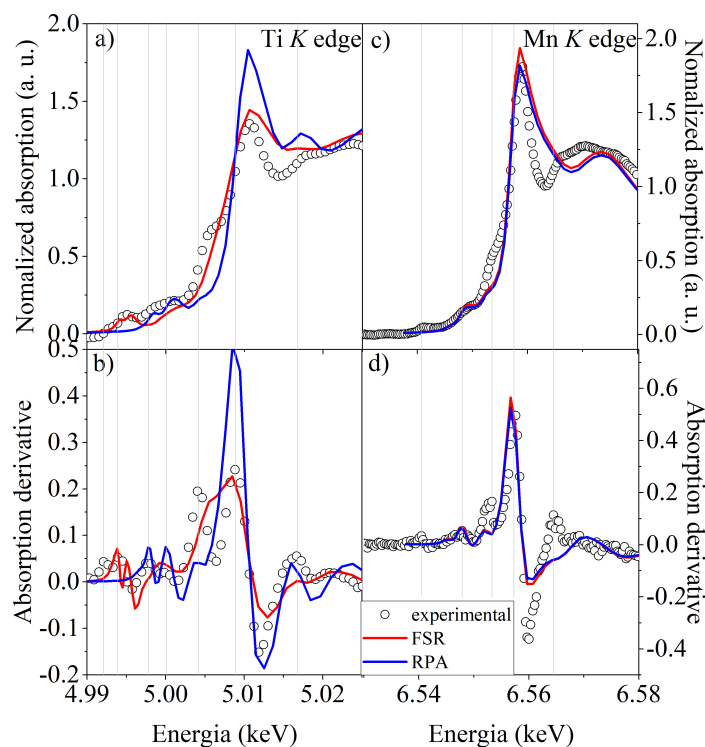


Figura 24 – Espectros de absorção de raios x duros no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$. (a) Borda K do Ti (círculos) e espectro simulado (linhas); (b) Derivadas da borda K do Ti experimental (círculos) e simulada (linhas); (c) borda K do Mn (círculos) e espectro simulado (linhas); (d) derivadas da borda K do Mn experimental (círculos) e simulada (linhas).

A estrutura do BTMO é apresentada na Figura 2 com ênfase nos sítios de metais de transição, $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$. Para modelar o efeito da ocupação desordenada adotou-se que o peso espectral relativo de cada configuração é determinado estatisticamente pela ocupação aleatória dos sítios de metais de transição. Assim, foram calculados espectros de absorção em estruturas teóricas do $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ com ocupação integral dos sítios MT por átomos de Mn e Ti. Os espectros calculados foram multiplicados pelo peso

estatístico de cada contribuição e somados. O resultado é apresentado na Figura 24(a)-(d). Como indicado na figura, as simulações foram realizadas com dois modelos de *core holes*: o FSR (que considera a presença do buraco deixado pelo fotoelétron no nível $1s$) e o RPA (que considera o buraco blindado pelos outros elétrons do átomo).

Observa-se que os cálculos reproduzem bem a região pós-borda, mas oferecem uma descrição pouco precisa da estrutura na pré-borda, o que se torna uma desvantagem do FEFF para cálculo de estados ligados (104). No caso da borda K do Mn (Figura 24 (c) e (d)), há mais detalhes na pré-borda dos dados experimentais do que as que podem ser geradas nas simulações, enquanto que na borda K do Ti (Figura 24 (a) e (b)) as simulações reproduzem melhor esses detalhes da pré-borda. De fato, nas simulações que levam em consideração a presença do *core hole* (FSR), todos os detalhes experimentais da pré-borda foram reproduzidos, embora se observe pouca concordância entre as intensidades relativas e a posição dos picos de ressonância observados. Já o *core hole* blindado (RPA) não reproduz bem os dados, sendo que ele não reproduz as duas primeiras ressonâncias. No geral, as simulações com *core hole* FSR reproduzem melhor os dados experimentais.

A Figura 25(a) mostra a borda K do Mn e as densidades de estados projetadas (*pDOS* - de *Projected Density of States* - ou “DOS projetadas”). A *pDOS* representa a contribuição relativa de um átomo ou orbital específico à Densidade de Estados (DOS) total¹, de maneira que somando todas as *pDOS* obtém-se a DOS total. No quadro superior as curvas preta e azul representam a borda K do Mn (a curva azul em (a) e (b) é a curva preta aumentada 4x para dar destaque aos detalhes com baixa intensidade). Os picos na região da pré-borda, identificados pelas letras A, B, C e D, representam picos de ressonância (ou transições do nível $2p$ para estados desocupados). Os quadros inferiores mostram as DOS projetadas nos orbitais de átomos espalhadores: p e d do Mn, p do O e d do Ti. Devido à dupla ocupação dos sítios $MT(2)$ no BTMO, as simulações foram realizadas para átomos absorvedores nas seguintes posições e situações:

1. Mn absorvedor no sítio $MT(1)$ do spin-orfão;
2. Mn absorvedor no sítio $MT(1)$ do dímero;
3. Mn absorvedor no sítio $MT(2)$ do dímero;
4. Mn absorvedor no sítio $MT(1)$ do trímero, e

¹ DOS: Número de estados diferentes em um determinado nível de energia que os elétrons podem ocupar, ou seja, o número de estados de elétrons por unidade volume por unidade de energia. $D(E) = N(E)/V$ onde $N(E)\delta(E)$ é o número de estados entre E e $E + dE$ no sistema de volume V .

5. Mn absorvedor no sítio $MT(2)$ do trímero.

As curvas coloridas representam a p DOS calculada para cada Mn absorvedor multiplicadas pelo peso de cada configuração para o espectro de absorção total e a curva preta representa a média da p DOS. De acordo com a regra de seleção para a absorção dipolar, a borda K envolve a transição de um elétron do nível $1s$ para um nível desocupado p . A partir do DOS calculado, podemos dizer que o pico A é composto pelas transições do nível $1s$ do Mn para os níveis $3p$ do Mn (que embora ocupados, se encontram hibridizados com os orbitais $3d$ do Mn); $3d$ do Mn (que adquirem caráter p via hibridização com os níveis $2p$ do oxigênio) e $2p$ do oxigênio. O pico B é formado pelas transições para o nível $3d$ do Mn e do Ti. Nesse último caso as transições ocorrem devido à hibridização dos orbitais $3d$ do Ti com os $2p$ do O e octaedros $MT(1)O_6$ e $MT(2)O_6$ compartilhando as faces (com Mn em $MT(1)$ e Ti no $MT(2)$). Os picos C e D são majoritariamente formados pelas transições para o nível $4p$. A energia de Fermi ($E_F \sim -12$ eV) calculada sugere que parte do nível $3d$ do Mn esteja ocupado (o estado fundamental Mn^{4+} tem configuração $3d^3$), enquanto o nível $3p$ do Mn e $2p$ do O estejam totalmente ocupados. As energias na escala horizontal são relativas à posição da borda de absorção ($E = 0$), definida como a posição do pico principal na derivada do espectro de absorção (curva pontilhada no painel superior).

A Figura 25(b) mostra a borda K do Ti e as densidades eletrônicas projetadas que foram calculadas. O quadro superior mostra a borda experimental em preto (normalizada) e azul (com intensidade multiplicada por quatro para realçar os detalhes da pré-borda), e a primeira derivada do espectro de absorção (linha tracejada). Para o cálculo do espectro de absorção e as densidades de estados, foram considerados átomos de Ti absorvedores nos sítios

1. $MT(2)$ do spin-órfão;
2. $MT(3)$ do spin-órfão;
3. $MT(2)$ do dímero;
4. $MT(3)$ do dímero, e
5. $MT(3)$ do trímero.

As curvas coloridas representam o DOS calculado para cada átomo absorvedor e as curvas pretas são as respectivas médias. A partir do DOS calculado, podemos dizer que os picos A' e B' têm origem nas transições para o nível $3d$ do Ti, acessíveis via hibridização com os níveis p do oxigênio. Os picos C' e D' correspondem à transição $1s \rightarrow 4p$.

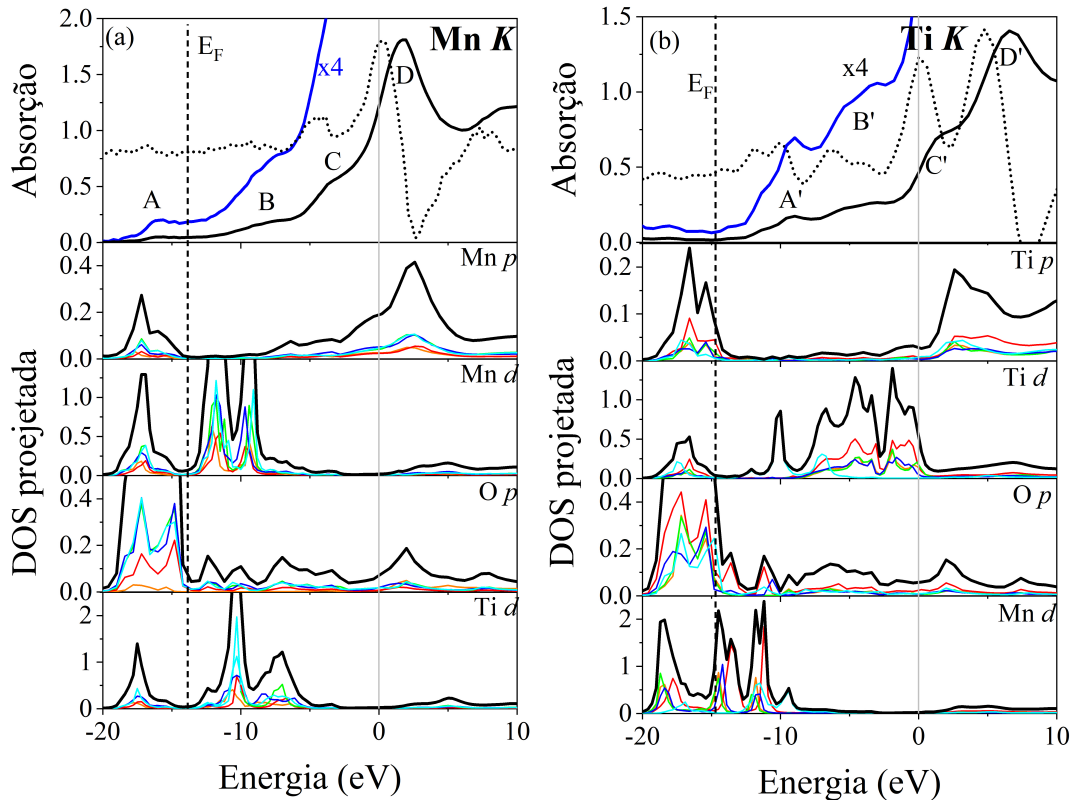


Figura 25 – (a) Borda K do Mn (curvas preta e azul) e primeira derivada do espectro de absorção. Nos painéis inferiores são mostradas as densidades de estados projetadas nos orbitais dos átomos espalhadores: as curvas coloridas são p DOS calculadas para cada átomo absorvedor (Mn nos sítios $MT(1)$ e $MT(2)$ em trímeros, dímeros e spins órfãos) e a curva preta é a média das p DOS. (b) Borda K do Ti (quadro superior) e p DOS dos átomos espalhadores.

O BTMO é um material isolante, conforme referência 32. Entretanto, pode-se observar a presença de níveis desocupados ($4p$ e $3d$ do Mn e do Ti) acima da energia de Fermi na Figura 25. A Figura 26 mostra a densidade de estados projetada nos orbitais p e d do Mn e do Ti. Podemos observar que a energia de Fermi dos cálculos do espectro de absorção na borda K do Ti (-14.7 eV) encontra-se no interior de um gap de energia (com largura de 1.1 eV). Esses três fatores (BTMO isolante, níveis disponíveis acima de E_F e E_F em um gap de energia) sugerem que o BTMO possa ser um isolante de Mott. Experimentos com variação de parâmetros externos, como pressão, poderão mostrar se o BTMO apresenta transição metal-isolante.

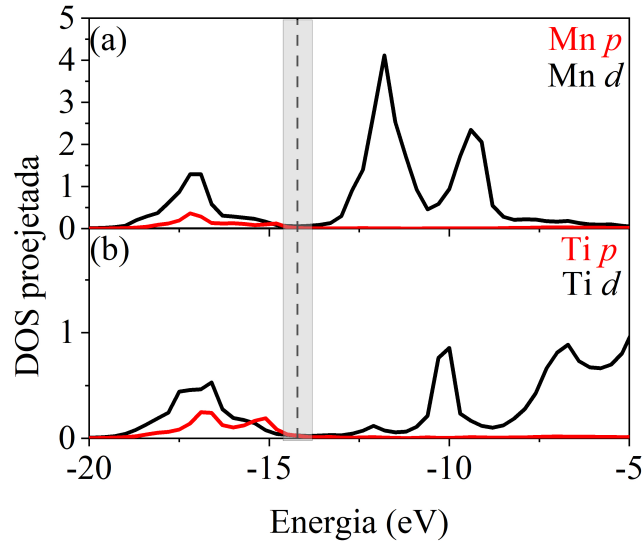


Figura 26 – (a) Densidade de estados projetada nos orbitais 3d do (a) Mn e do (b) Ti.

4.3 XAS nas bordas L_2 e L_3 do Mn e do Ti

As bordas L_2 e L_3 estão relacionadas à transição de um elétron do nível $2p$ para o nível $3d$. O formato dessas bordas é fortemente afetado pelo estado de oxidação do átomo absorvedor e pela simetria do seu entorno cristalino.

Os espectros de absorção de raios X nas bordas L_2 e L_3 do Ti e do Mn foram medidos na linha de luz PGM no modo *Total Electron Yield*. Além do BTMO foram medidos os padrões MnO, Mn_2O_3 , $BaMnO_3$, TiO_2 na fase Anatase e $BaTiO_3$.

A Figura 27(a) mostra as bordas $L_{2,3}$ do Mn no BTMO e nas amostras padrão. O composto MnO tem Mn com valência $2+$, o Mn_2O_3 , com valência $3+$ e o $BaMnO_3$, com valência $4+$. Através da comparação entre os espectros podemos inferir que os átomos Mn no BTMO (ocupando os sítios $MT(1)$ e $MT(2)$) têm a mesma valência que no $BaMnO_3$, ou seja, $4+$. Além disso, o formato da borda indica que o entorno cristalino de todos os íons de Mn são como no $BaMnO_3$: um octaedro de oxigênios. Mesmo que o Mn tenha segundos vizinhos diferentes (Mn ou Ti ou Mn e Ti) o formato da borda é determinado pelo campo cristalino do entorno local. Distorções do octaedro MnO_6 e deslocamentos do átomo absorvedor alteram o potencial elétrico percebido pelo Mn e mudam o formato do espectro de absorção. A ausência de alterações no espectro do Mn medido em temperaturas diferentes, Figura 27(b), mostra que não há mudanças estruturais no entorno local dos íons de Mn. As linhas verticais indicam as posições dos detalhes característicos das bordas $L_{2,3}$ do Mn^{4+} . Esses picos e ombros são identificados como A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 e B_3 .

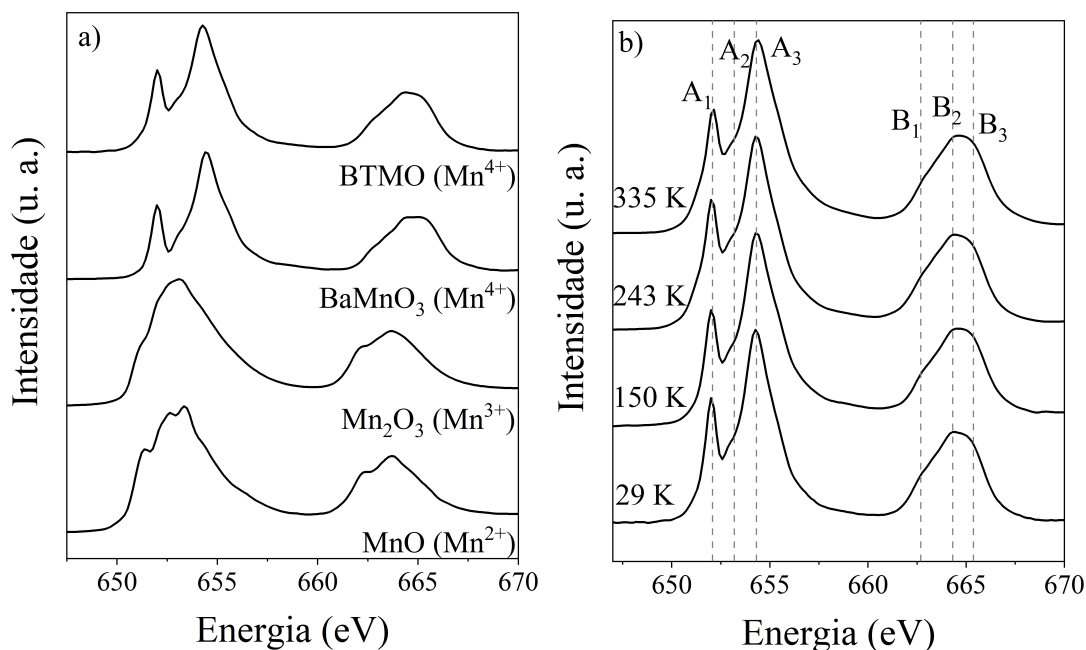


Figura 27 – (a) Bordas L_2 e L_3 do Mn no BTMO em temperaturas diferentes e (b) bordas do Mn no BTMO e nas amostras de referência MnO, Mn₂O₃ e BaMnO₃.

A Figura 28(a) mostra os espectros de absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Ti no TiO₂, BaTiO₃ e BTMO. Os três compostos têm Ti com valência 4+ ocupando o interior de octaedros de oxigênio. Entretanto, a deformação do octaedro TiO₆ na fase Anatase do TiO₂ altera o campo cristalino elétrico no sítio do Ti e quebra a degenerescência dos níveis eletrônicos relacionados com o segundo pico no espectro do TiO₂ na Figura 28(a). Essa alteração do entorno local do Ti é refletida no espectro de absorção. Através da comparação entre os espectros podemos concluir que os átomos Ti do BTMO têm estrutura eletrônica e geometria do octaedro de oxigênios semelhantes aos do Ti no BaTiO₃. Além disso, a Figura 28(b) mostra que no intervalo de temperaturas em que os espectros foram medidos (de 29 K a 335 K) a estrutura local do Ti não se altera, como observado na figura 27(b) para o Mn. A posição dos picos das bordas $L_{2,3}$ do Ti⁴⁺ estão indicadas com as linhas tracejadas verticais.

As bordas $L_{2,3}$ foram simuladas com o código FEFF usando a mesma abordagem empregada para o cálculo das bordas K do Mn e do Ti. A Figura 29 compara o espectro experimental (círculos) com a média dos espectros de absorção de cada átomo de Ti (linha vermelha). Podemos observar que as simulações não reproduzem a separação de energia entre os picos na borda L_3 e que o método empregado para calcular a média dos espectros não reproduz a relação de intensidades entre esses picos. Além da complexidade

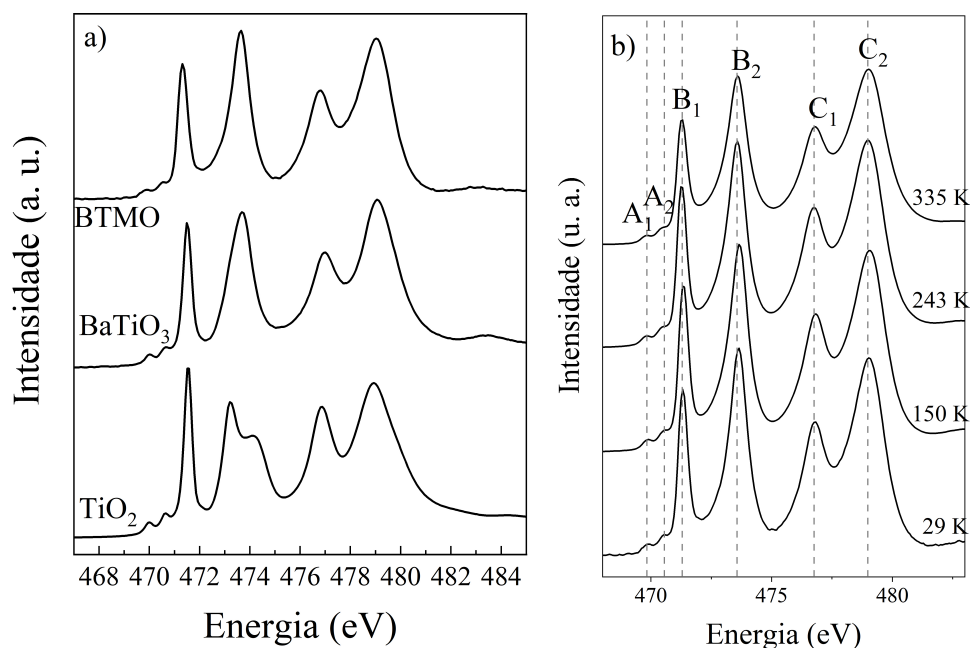


Figura 28 – (a) Bordas L_2 e L_3 do Ti no BTMO em diferentes temperaturas e (b) bordas do Ti no BTMO e nas amostras de referência TiO_2 e BaTiO_3 .

inerente da estrutura do BTMO, simulações de um elétron (como a que é feita no código FEFF) usualmente não incluem efeitos da interação entre o buraco do nível $2p$ com o(s) buraco(s) no nível de valência (85), o que impossibilita a simulação de bordas L de metais de transição.

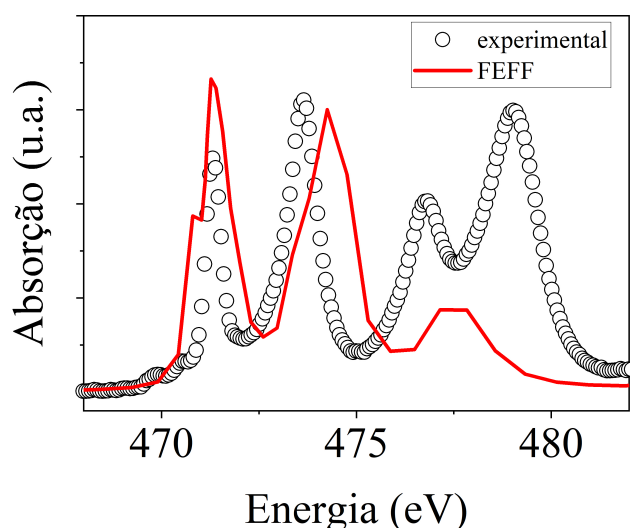


Figura 29 – Simulação da borda L_3 do Ti usando o código FEFF.

Para simular as bordas $L_{2,3}$ do Mn e do Ti foi usado o código de multipletos atômicos CTM4XAS (85). Através do ajuste dos parâmetros de interação elétron-elétron, spin-órbita e campo cristalino (equação 19) foi possível reproduzir os detalhes das bordas,

indicados nas figuras 27(b) e 28(b). Nessa abordagem semiempírica podemos variar a intensidade de cada interação até que espectro calculado reproduza os detalhes dos dados experimentais. Por exemplo, a Figura 30 mostra como o espectro calculado evolui com a inclusão das interações da equação 19. Na ausência de interações os orbitais $2p$ e $3d$ encontram-se degenerados e o espectro apresenta apenas um pico referente à transição $2p \rightarrow 3d$ (linha preta). A curva vermelha foi calculada inserindo-se a interação coulombiana entre os elétrons $2p$ e o elétron excitado ocupando o nível $3d$. O efeito desta interação é aumentar a energia potencial entre os elétrons e deslocar o pico de absorção para energias maiores. A curva verde leva em consideração apenas a interação spin-órbita no nível $2p$ separando os estados eletrônicos com $J = 1/2$ dos estados com $J = 3/2$. A combinação da interação coulombiana com a interação spin-órbita resulta na curva azul com três picos. O efeito de um campo cristalino de simetria cúbica é separar os orbitais $3d$ em t_{2g} (orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz}) e e_g (orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). A inclusão de um campo cristalino divide as bordas L_2 e L_3 em 2 picos (curva cinza): $L_2 - t_{2g}$, $L_2 - e_g$, $L_3 - t_{2g}$ e $L_3 - e_g$. Pode-se observar que a inclusão de todas as interações resulta em um espectro teórico com os mesmos detalhes dos dados experimentais (curva rosa).

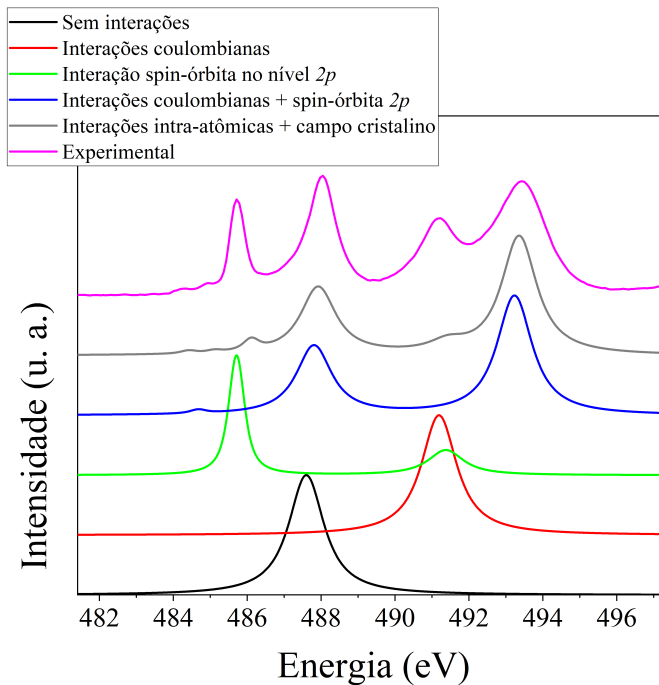


Figura 30 – Abordagem semiempírica para cálculos de multipletos atômicos nas bordas L_2 e L_3 do Ti^{4+} .

Após um refinamento dos parâmetros das interações de Coulomb, spin-órbita e campo cristalino obtivemos o seguinte conjunto de parâmetros para simular as bordas

L_2 e L_3 do Ti^{4+} : integrais de Slater-Condon $F_{pd} = G_{pd} = 75\%$, parâmetro de campo cristalino $10D_q = 2.2$ eV. O parâmetro da interação entre os elétrons de valência não foi incluído porque o Ti^{4+} apresenta o nível $3d$ desocupado no estado fundamental ($2p^6 3d^0$). A interação entre os elétrons $2p$ e $3d$ é calculada através da sobreposição das funções de onda desses elétrons. Os parâmetros ajustáveis através do CTM4XAS, F_{pd} e G_{pd} , controlam a intensidade dessas interações quando o átomo absorvedor faz parte de um composto em relação aos valores em um átomo livre ($F_{pd} = G_{pd} = 100\%$). Uma redução de 25% nesse parâmetro reflete que os níveis $3d$ do Ti são bem localizados e que o elétron excitado para este nível interage fortemente com o buraco no nível $2p$.

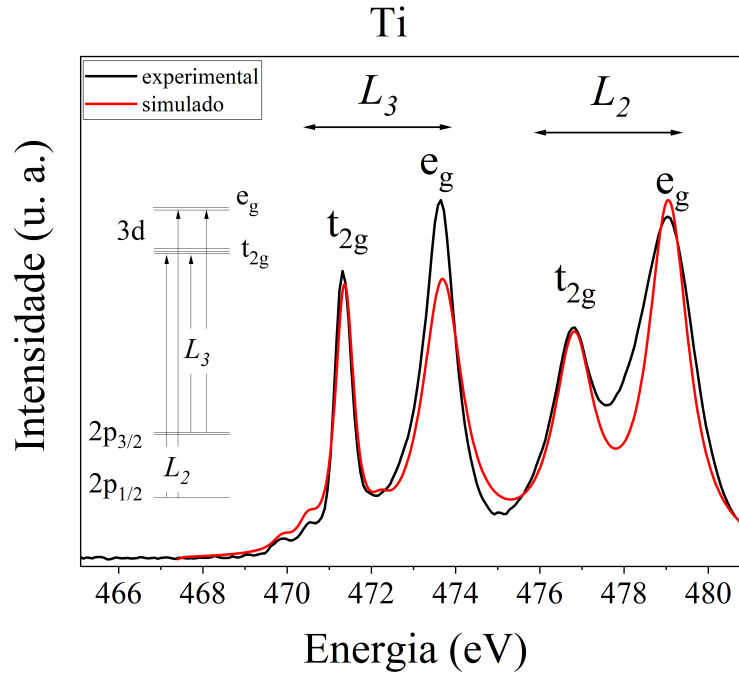


Figura 31 – Comparação do cálculo de multipletos e dados experimentais nas bordas L_2 e L_3 do Ti. Os cálculos foram realizados com o íon Ti^{4+} , integrais de Slater-Condon $F_{dd} = F_{pd} = G_{pd} = 75\%$, $10D_q = 2.2$ eV, alargamento gaussiano 0.1 eV, alargamento lorentziano de 0.2 eV ($E < 458$ eV) e 0.55 eV ($E > 458$ eV).

Simulamos as bordas L_2 e L_3 do Mn^{4+} usando a mesma abordagem semiempírica adotada para os cálculos do espectro do Ti^{4+} . Após um refinamento dos parâmetros das interações de Coulomb, spin-órbita e campo cristalino obtivemos o seguinte conjunto de parâmetros para simular as bordas L_2 e L_3 do Mn^{4+} : integrais de Slater-Condon $F_{dd} = 40\%$, $F_{pd} = G_{pd} = 60\%$, $10D_q = 1.8$ eV. A Figura 32 compara a simulação das bordas L_2 e L_3 com os dados experimentais. Podemos observar que para reproduzir as bordas do Mn foi necessário reduzir 60% da intensidade da interação entre os elétrons no nível $3d$. Tal

redução é justificada pela hibridização destes orbitais com os orbitais $2p$ do O, o que causa um distanciamento maior dos elétrons no Mn e uma redução na energia de repulsão coulombiana.

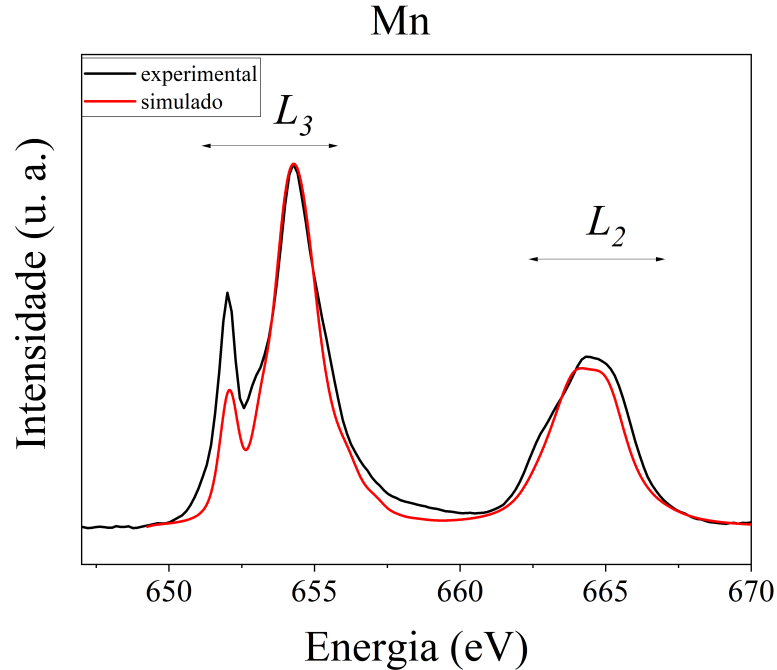


Figura 32 – Comparação do cálculo de multipletos e dados experimentais nas bordas L_2 e L_3 do Mn. Os cálculos foram realizados com o íon Mn^{4+} , integrais de Slater-Condon $F_{dd} = 40\%$, $F_{pd} = G_{pd} = 60\%$, $10D_q = 1.8$ eV, alargamento gaussiano 0.2 eV, alargamento lorentziano de 0.2 eV ($E < 650$ eV) e 0.6 eV ($E > 650$ eV)

Diferentemente das análises de EXAFS e XANES no início deste capítulo, nos cálculos de multipletos não foram consideradas as diferentes possibilidades de ocupação dos sítios MT e a formação de trímeros, dímeros e spin-órfãos de Mn. A única interação entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos se deu através de efeitos de campo cristalino. Tanto para o Ti quanto para o Mn, foi possível considerar um campo cristalino de simetria cúbica, uma vez que a redução de simetria causaria a quebra da degenerescência nos orbitais e_g e t_{2g} , dando origem à mais picos no espectro do Ti^{4+} , por exemplo.

5 Filmes finos de $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

Conforme apresentado na seção 1.2, a motivação em crescer filmes de BTMO veio do interesse em mudar a dimensionalidade das interações magnéticas entre átomos de Mn, presente nas amostras volumétricas.

A Tabela 13 apresenta a lista filmes crescidos por PLD e os parâmetros de crescimento. Todos os filmes apresentam dados de difração de raios X similares e apresentam magnetismo. Este capítulo apresenta a caracterização dos filmes BTMO04 e BTMO05, que a partir de agora serão chamados com os acrônimos D47 e D50 (devido ao parâmetro que é variado: a (D)istância alvo-substrato), respectivamente.¹

Tabela 13 – Parâmetros de crescimento dos filmes finos de BTMO (energia do laser excimer $E = 250$ mJ).

FILME	d (mm)	Fluência (J/cm^2)	Pressão crescimento/ annealing (mbar)	Tiros	Temperatura crescimento/ annealing ($^{\circ}\text{C}$)
BTMO01	37	1.19	100/100	4000	750/600
BTMO02	38	1.19	100/100	4000	750/600
BTMO03	42	1.19	100/100	4000	750/600
BTMO04	47	1.19	100/100	4000	750/600
BTMO05	50	1.19	105/100	4000	750/600
BTMO06	37	1.19	100/140	4000	600/500
BTMO07	37	1.19	100/100	4000	500/500
BTMO08	42	1.19	100/100	4000	600/500
BTMO09	42	1.19	100/100	4000	500/500
BTMO10	50	1.33	105/-	5000	699.5/-
BTMO11	50	1.33	103/100	5000	775/600
BTMO12	50	1.33	110/100	12000	709/600
BTMO13	42	1.33	100/100	4000	750/606
BTMO14	42	1.19	103/105	4000	599.7/600
BTMO15	42	1.19	506/104	4000	600/600
BTMO16	42	1.19	500/100	4000	750/600
BTMO17	42	1.19	504/118	4000	801.1/600
BTMO18	42	1.19	511/103	4000	700/601.8
BTMO19	42	1.19	500/101	4000	800.5/599.5

A área dos filmes foi calculada com o software ImageJ através da conversão de pixels em área nas imagens das Figuras 12 (b) e (c) (um substrato de STO foi utilizado como referência de área $5 \times 5 \text{ mm}^2$). Os dois filmes que serão caracterizados neste trabalho

¹ A justificativa para discutir apenas os resultados dessas duas amostras é que, após uma exaustiva análise e discussão dos dados experimentais obtidos nas outras amostras, não encontramos uma evolução sistemática das propriedades físicas em função dos parâmetros variados. Essa triagem nos permitiu, e daí o mérito do esforço investido, não somente mostrar o papel dos defeitos estruturais mas também desenhar as perspectivas de trabalho futuro neste sistema (que apresentaremos mais adiante).

apresentam áreas $A = 0.101(1) \text{ cm}^2$ (Figura 12 (b)) e $A = 0.127(1) \text{ cm}^2$ (Figura 12 (c)). A Tabela 14 mostra as espessuras, as áreas e os volumes dos filmes de BTMO.

Tabela 14 – Área, espessura e volume dos filmes finos de BTMO crescidos por PLD.

FILME	área (cm^2)	espessura (nm)	volume (10^{-7} cm^3)
BTMO04	0.101(1)	55.3(6)	5.58(8)
BTMO05	0.127(1)	52.5(7)	6.7(1)

5.1 Difração de raios X

A estrutura cristalina dos filmes de BTMO foi investigada através de medidas de difração de raios X. A Figura 33 apresenta os difratogramas dos filmes com $d = 47 \text{ mm}$ (em preto) e $d = 50 \text{ mm}$ (em vermelho). Os experimentos foram realizados na linha de luz XPD, no intervalo $\theta - 2\theta$ entre 15 e 75° e com fótons de energia $E = 8 \text{ keV}$. O eixo vertical da figura está em escala logarítmica para possibilitar a observação das reflexões devidas aos filmes. Os picos mais estreitos e intensos são as reflexões 001, 002 e 003 do STO, respectivamente. As reflexões dos filmes de BTMO são observadas à esquerda das reflexões 00 l do STO, e sugerem que os filmes crescem com o eixo c orientado perpendicularmente ao plano do substrato e com parâmetros de rede maiores que os parâmetros do SrTiO_3 .

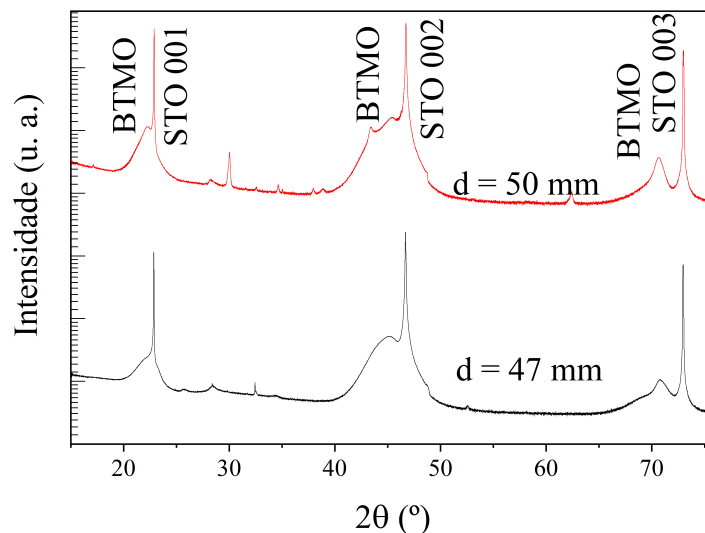


Figura 33 – (a) Medidas de difração de raios x com fótons de energia $E = 8 \text{ keV}$ dos filmes crescidos com distância alvo/substrato $d = 47 \text{ mm}$ (embaixo) e $d = 50 \text{ mm}$ (em cima).

Por outro lado, medidas de refletividade de raios X (XRR), ou difração em baixos ângulos, revelam informações sobre a espessura e a rugosidade da superfície do filme e da interface filme/substrato a partir das oscilações de interferência e do decaimento do sinal medido. A Figura 34 mostra as medidas de XRR nos filmes (a) D47 (medida realizada na linha de luz XPD com fóton de energia 10 keV) e (b) D50 (medida realizada na linha de luz XRD2 com fóton de energia 8 keV). Pode-se observar que o sinal de refletividade dos dois filmes cai abruptamente em ângulos menores do que $2\theta = 1^\circ$. Os insets da figura apresentam os sinais de XRR com o eixo vertical em escala logarítmica. Por não apresentarem oscilações no sinal de XRR, não foi possível inferir a espessura dos filmes a partir desta técnica. Sabe-se que filmes com rugosidade superficial da ordem de 0.5 nm apresentam sinais de refletividade que caem de maneira suave, enquanto filmes com rugosidades da ordem de 2 nm na superfície, o sinal cai completamente em ângulos $2\theta \sim 2^\circ$ (105). Além disso, rugosidades na interface filme/substrato da ordem de 0.5 nm apresentam oscilações notáveis nos dados de XRR enquanto que oscilações da ordem 2 nm, não podem ser observadas. Sendo assim, devido ao decaimento abrupto e à ausência de oscilações no sinal de XRR, os dois filmes apresentam superfícies e interfaces com rugosidades maiores do que 2 nm. A rugosidade dos filmes será apresentada mais adiante com as medidas de microscopia de força atômica. Não foram observadas oscilações ou decaimento suave em outros filmes da Tabela 13, o que revela que o processo de crescimento dos filmes deve ser aprimorado para se produzir amostras com superfícies menos rugosas.

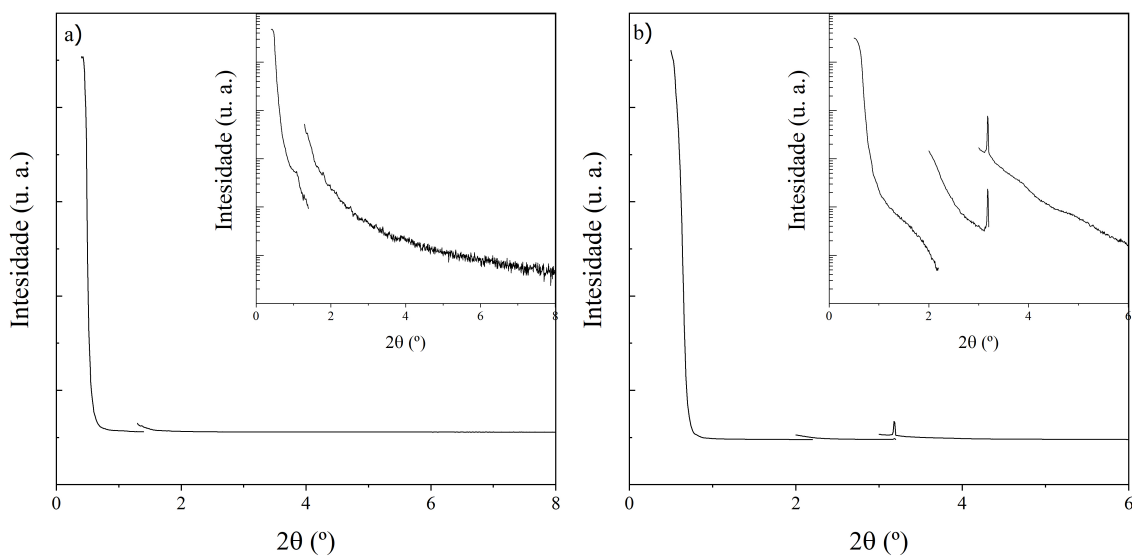


Figura 34 – Medidas de refletividade de raios X nos filmes (a) D47 e (b) D50.

5.2 Mapas de espaço recíproco

Uma medida experimental extremamente importante no estudo de filmes finos são os mapas de espaço recíproco. A técnica é focada na extração da maior quantidade de informação (micro)estrutural possível a partir de uma redução da região do espaço recíproco investigada, com alta resolução espacial, para uso em materiais com defeitos ou baixo sinal de difração coerente, como pode ser o caso da difração de filmes finos. Além disso, se houver necessidade de combinar alto fluxo de fótons de raios X com alta resolução espacial, a técnica beneficia-se da intensidade das fontes de luz síncrotron para a coleta de dados de elevada qualidade. Neste trabalho, o mapeamento do espaço recíproco foi feito em torno da direção assimétrica 103 do substrato STO. A Figura 35 mostra os mapas de espaço recíproco dos filmes (a) D47 e (b) D50. Os sinais mais intensos são a reflexão 103 do STO. Os sinais dos filmes estão indicados pelas elipses e pelos círculos. Além disso, a figura mostra um sinal oscilatório, em azul, devido ao arranjo experimental. O sinal do filme indicado pela elipse vermelha é alongado na vertical e está relacionado com um arranjo estrutural com o mesmo parâmetro de rede do STO no plano de deposição (mesma coordenada x do vetor \vec{Q} , Q_x) e parâmetro de rede maior na direção perpendicular (menor coordenada Q_z). Por apresentar um formato alongado, podemos inferir que o parâmetro c vai relaxando conforme a espessura do filme cresce. Essa configuração observada confirma o crescimento epitaxial dos filmes: na deposição, uma tensão de compressão faz o BTMO se adaptar à superfície do substrato e adotar a estrutura de perovskita simples com os parâmetros de rede do STO, $a = 3.905 \text{ \AA}$. A partir do valor da coordenada Q_z pode-se obter o valor do parâmetro de rede c : 4.114 \AA e 4.103 \AA , respectivamente para D47 e D50, o que representa um aumento de 5.36% e 5.66% em relação ao parâmetro $a = b = c$ do STO. Para calcular os parâmetros de rede dos filmes de BTMO convertemos as coordenadas Q_x e Q_z do centro das elipses vermelhas das Figuras 35 (a) e (b) em comprimentos da célula unitária através da equação

$$Q = 2\pi \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}. \quad (41)$$

O $Q = Q_x$ ou Q_z é a coordenada do centro das elipses; $h = 1$, $k = 0$ e $l = 3$ são os índices da reflexão 103 do STO/BTMO e a e c são os parâmetros de rede do BTMO. Pode-se argumentar que em algum ponto de seu volume o filme não mantém a tensão exercida pelo substrato e relaxa sua estrutura, formando defeitos e arranjos estruturais com

periodicidades (ou empilhamento) diversas ao longo da direção de crescimento (politipos) que podem difratar coerentemente a radiação incidente. As reflexões desses politipos, que podem ainda ser afetadas por defeitos pontuais ou planares (e.g. *stacking faults* extrínsecos ou intrínsecos) são observadas nos mapas de espaço recíproco e estão indicadas pelo círculo preto na Figura 35 (a) e pelas elipses pretas na Figura 35 (b). Em suma, os valores menores das coordenadas Q_x e Q_z indicam que as fases secundárias têm parâmetros de rede maiores e são formadas a partir de um processo de relaxação de tensões na interface filme-substrato.

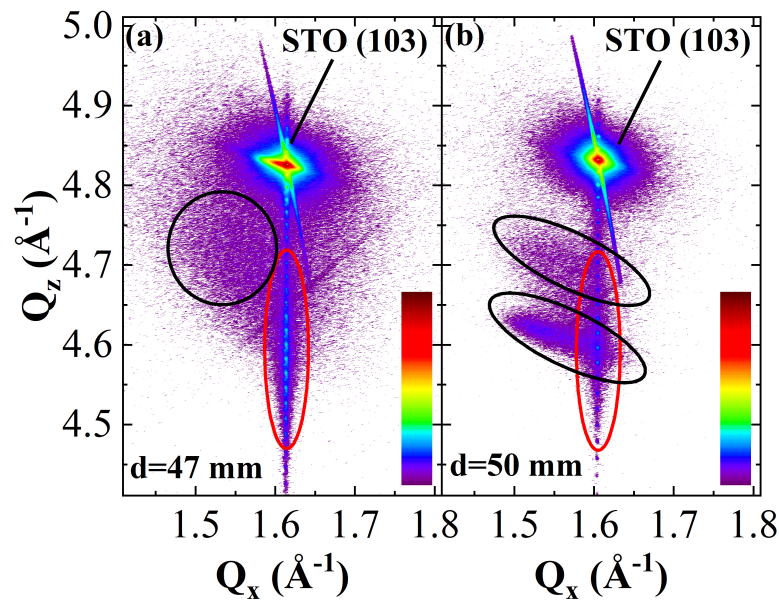


Figura 35 – Mapas do espaço recíproco dos filmes com (a) $d = 47$ mm e (b) $d = 50$ mm em torno da reflexão 103 do SrTiO_3 . As medidas foram realizadas com fótons de energia $E = 10$ keV. O sinal mais intenso deve-se à reflexão (103) do STO; as elipses vermelhas indicam os sinais dos filmes, que adotam a estrutura perovkita simples devido à tensão de compressão. O círculo e as elipses pretas, respectivamente em (a) e (b), são sinais de regiões nos filmes que adotam outro empilhamento atômico ao longo da direção de crescimento e que são acompanhados por defeitos estruturais devidos à relaxação da estrutura dos filmes.

Na Figura 36 são apresentados os mapas de espaço recíproco de filmes crescidos com (a) maior distância entre filme e substrato, (b) menor temperatura do substrato e (c) maior espessura (o triplo do tempo de deposição). Pode-se observar nos sinais de RSM obtidos que esses filmes também apresentam coordenadas *médias* Q_z menores (os filmes relaxam na direção c a medida que crescem), mas com mesmo valor *médio* de Q_x . Isso revela que os filmes continuam crescendo de forma epitaxial com a alteração dos parâmetros de crescimento.

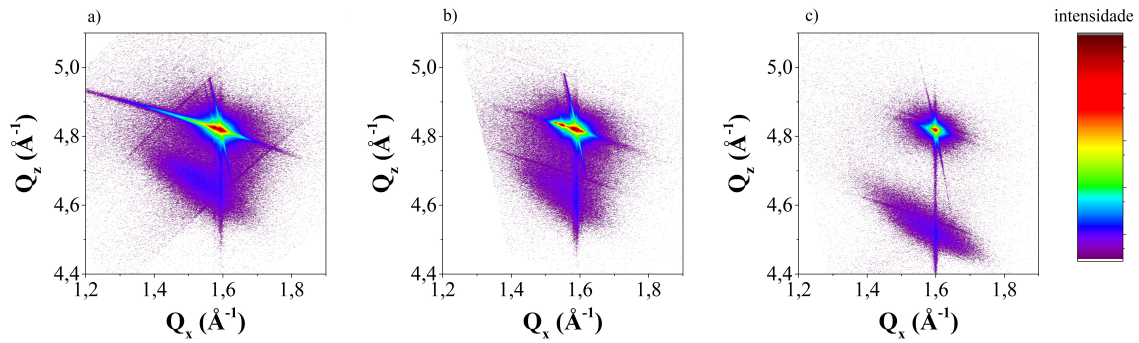


Figura 36 – Mapas do espaço recíproco de filmes crescidos com (a) distância maior entre alvo e substrato, (b) temperatura menor e (c) espessura maior (triplo do tempo de deposição).

5.3 AFM

A morfologia superficial dos filmes foi investigada através de medidas de microscopia de força atômica (AFM) realizadas no modo de contato. A Figura 37 mostra as imagens de AFM da superfície dos filmes de BTMO (a) D47 e (b) D50. As regiões medidas apresentam áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. A escala lateral direita representa a altura em relação à superfície do filme. Os quadros (c) e (e) mostram os perfis de altura dos grãos sob as linhas brancas no quadro (a). Pode-se observar que os grãos apresentam alturas da ordem de 10 nm e larguras da ordem de 100 nm. Os quadros (d) e (f) apresentam os perfis dos grãos do filme D50. Eles têm alturas maiores, da ordem de 20 nm, e são alongados em uma das direções. A média quadrática da rugosidade calculada na área dos quadros (a) e (b) é 2.2 e 6.7 nm, respectivamente, o que justifica a caída brusca do sinal de XRR na Figura 34.

5.4 TEM e mapa de tensão

A Figura 38 mostra a seção transversal dos filmes (a) D47 e (b) D50. Por apresentar menor densidade de defeitos, o filme D47 em (a) tem uma superfície mais regular e a espessura varia aproximadamente 10 nm ao longo do filme. No filme D50, os defeitos formam grãos com estrutura diferente da perovskita simples, que se estendem até a superfície. A presença de grãos com orientações diferentes resulta em uma superfície irregular e uma maior distribuição de espessuras ao longo do filme. A espessura adotada foi a média das espessuras indicadas na Figura 38.

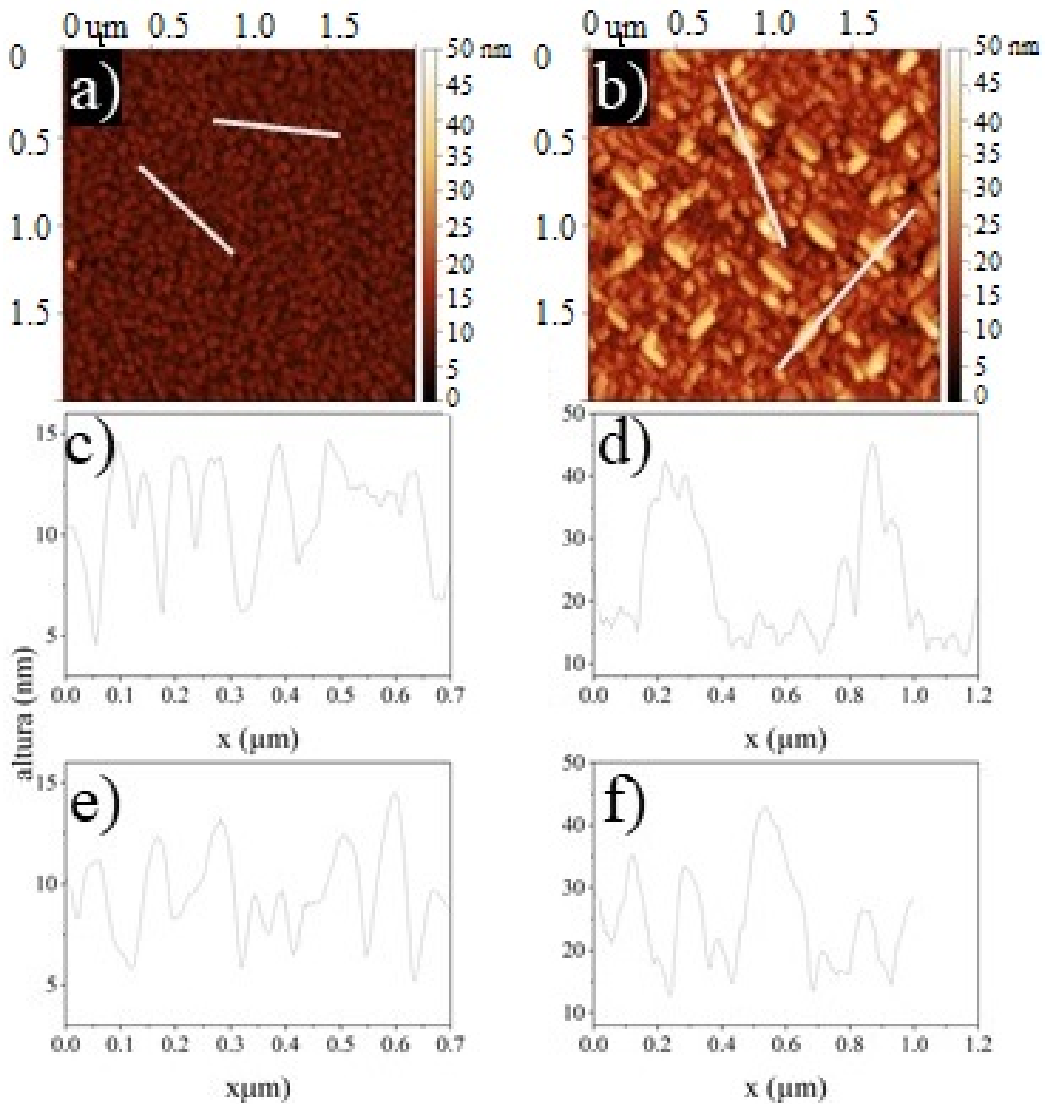


Figura 37 – Imagens de microscopia de força atômica dos filmes (a) D47 e (b) D50.

As imagens transversais de alta resolução ao longo da direção $[110]$ do STO, Figura 39 (a) e (b), mostram a interface entre os filmes de BTMO e o substrato de STO (001). A região escura na parte inferior é o substrato de STO e a região clara na parte superior é o filme de BTMO. Os dois filmes adotam a estrutura de perovskita simples nas primeiras camadas depositadas (4 células unitárias de espessura para (a) D47 e duas células unitárias para (b) D50), assim como o substrato de STO, sem defeitos estruturais. Além disso, uma sequência de defeitos de deslocamentos é observada distribuída periodicamente paralela à interface; a posição de cada deslocamento é indicada pelas setas azuis verticais. Os dois filmes apresentam defeitos de deslocamentos lineares que desencadeiam defeitos planares de *twinning* e *stacking faults*. Os defeitos planares formam um ângulo de $\sim 53^\circ$ com o

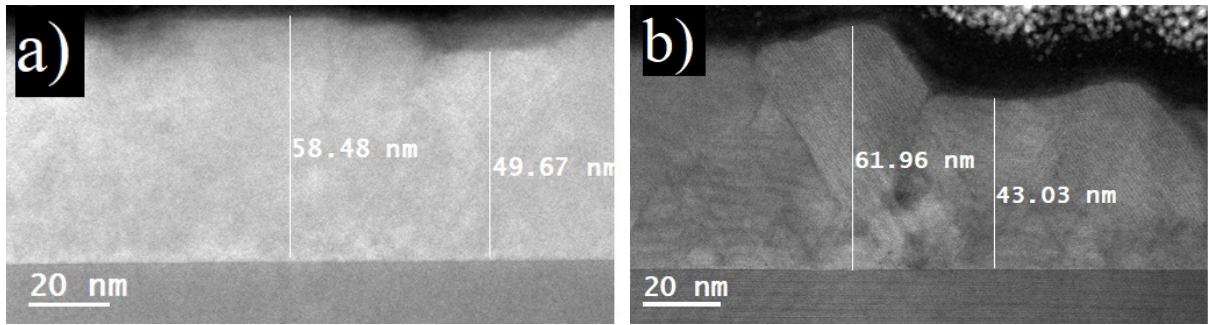


Figura 38 – Seção transversal dos filmes de BTMO.

plano da interface (isto é, na direção $[111]$ do STO). A densidade de defeitos planares de deslocamento é a diferença principal entre os dois filmes aqui analisados. No filme D47 (Fig. 39 (a)), e quando observado da parte inferior para a superior da figura, a estrutura de perovskita simples é estabilizada novamente (“restabelecida”) após a região com alta densidade de defeitos planares. No filme D50 (Fig. 39 (b)), novamente é possível identificar superestruturas de defeitos de *twinning* e *stacking faults* que assemelham ordenamentos hexagonais do tipo 12R e 6H (33, 106). A distribuição de defeitos planares observados está de acordo com a presença de sinais produzidos pela relaxação da compressão basal (*epitaxial strain*) nos mapas de espaço recíproco das Figuras 35 (a) and (b) (destacados com círculos e elipses pretas).

Por mostrar claramente o efeito do stress na interface substrato/filme, bem como a distribuição de defeitos lineares e planares, é possível realizar um mapeamento de *strain* através da Análise de Fase Geométrica (GPA (107)), como mostrados nas Figuras 39 (c) e (d) ao longo da direção $[110]$ (planar) e nas Figuras 39 (e) e (f) ao longo da direção $[100]$ (fora do plano, ε_{zz}) do STO. O substrato foi escolhido como área de referência para calcular *strain* relativo. Próximo à superfície, os filmes não apresentam *strain* no plano, mantendo o mesmo parâmetro de rede do STO no plano. Entretanto, existe *strain* positivo fora do plano e o eixo c dos filmes expandem para manter o volume da célula cristalina. As setas azuis nas Figuras 39 (a), (b), (c) e (d) indicam os pontos onde se iniciam os defeitos planares nos filmes de BTMO. A área indicada pelo quadrado tracejado roxo no mapa do filme D50 destaca as linhas de *strain* em amarelo claro (Figura 39 (d)) e azul escuro (Figura 39 (f)), que são originados por *twinning* e *stacking faults*. A figura ainda mostra que o filme D47 tem uma densidade menor de defeitos planares ou superestruturas de defeitos.

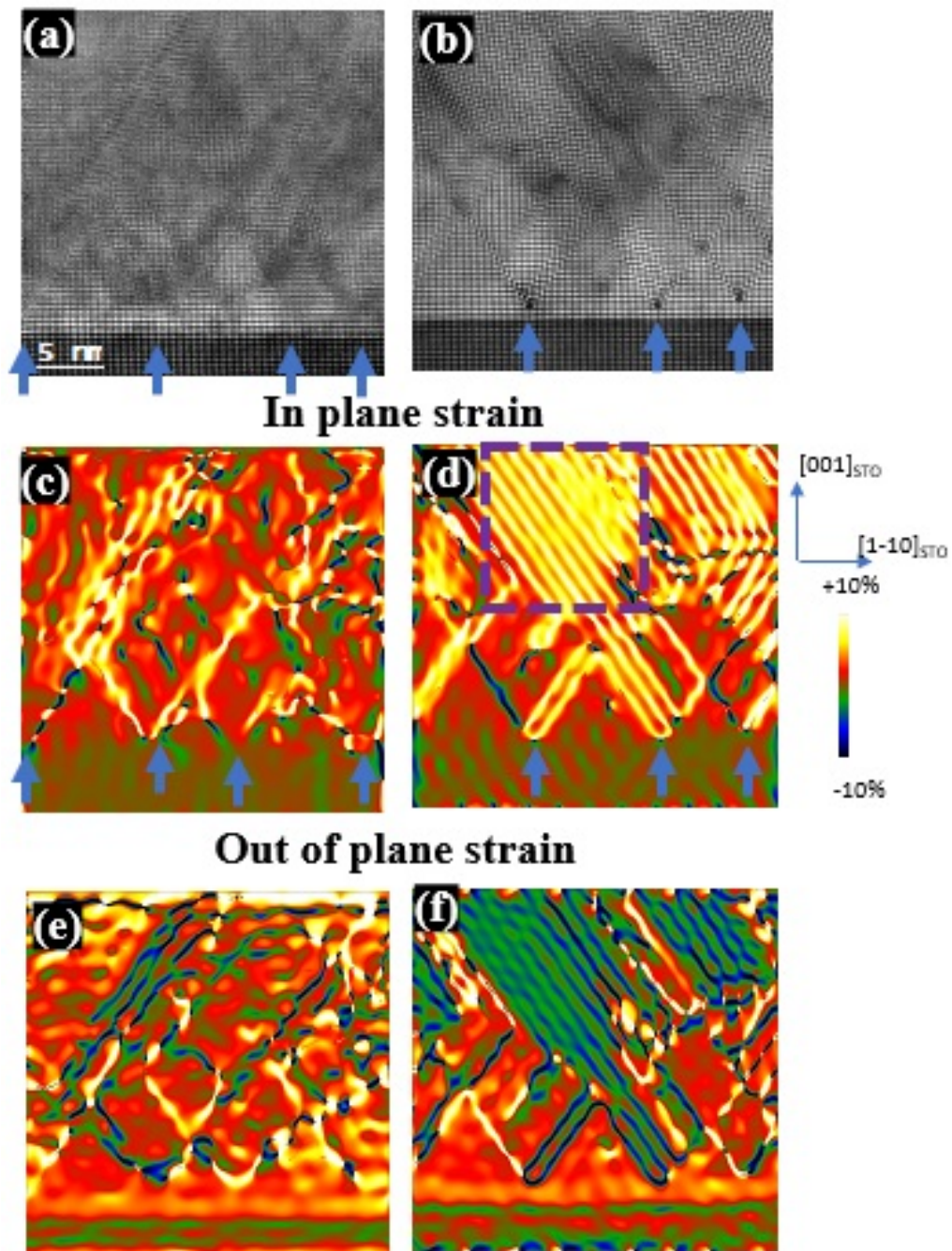


Figura 39 – Imagens HAADF-STEM da interface STO/BTMO dos filmes (a) D47 e (b) D50. Mapas de *strain* no plano, (c) e (d), e fora do plano, (e) e (f), dos filmes D47 e D50, respectivamente. A escala de cor vai de -10% (azul escuro) a $+10\%$ (amarelo claro).

Através da análise dos das medidas de microscopia e dos mapas de tensão podemos observar que a posição do substrato em relação à pluma e variações das condições de crescimento dos filmes refletem na qualidade morfológica estrutural das amostras.

5.5 Espectroscopia por energia dispersiva - EDS

A Figura 40 mostra a análise de EDS das imagens do filme D50. O quadro (a) apresenta a interface STO/BTMO. Pode-se observar nos quadros (c), (d) e (e) a presença de Ti, Mn e Ba, respectivamente, em todo o volume do filme de BTMO. Entretanto, o sinal mais intenso de Mn está nas regiões dos defeitos no filme D50, o que indica a predominância de BaMnO_3 nos locais com estrutura diferente da perovskita simples. Na interface STO/BTMO os sinais de Mn e Ti têm as mesmas intensidades.

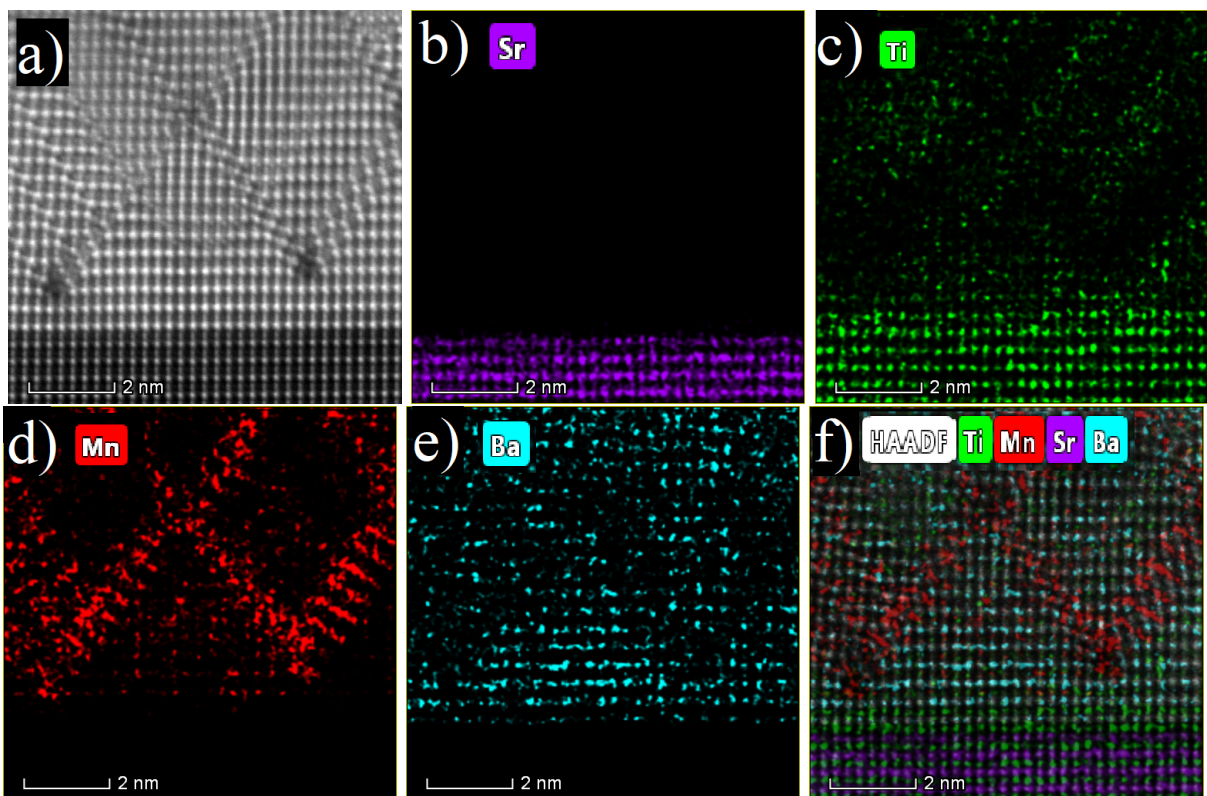


Figura 40 – Análise de EDS das imagens HAADF-STEM do filme D50.

5.6 Magnetização

A Figura 41 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) dos filmes de BTMO (a) D47 e (b) D50 nas temperaturas $T = 5, 100,$ e 300 K. Os dados apresentados foram obtidos após a remoção da contribuição diamagnética do substrato de STO. A magnetização de saturação é maior na temperatura mais baixa, 5 K, e tem aproximadamente o mesmo valor nas temperaturas 100 e 300 K. Essa diminuição

do valor de saturação está relacionada com a reorientação dos momentos magnéticos ao longo de uma direção de fácil magnetização em temperaturas mais baixas.

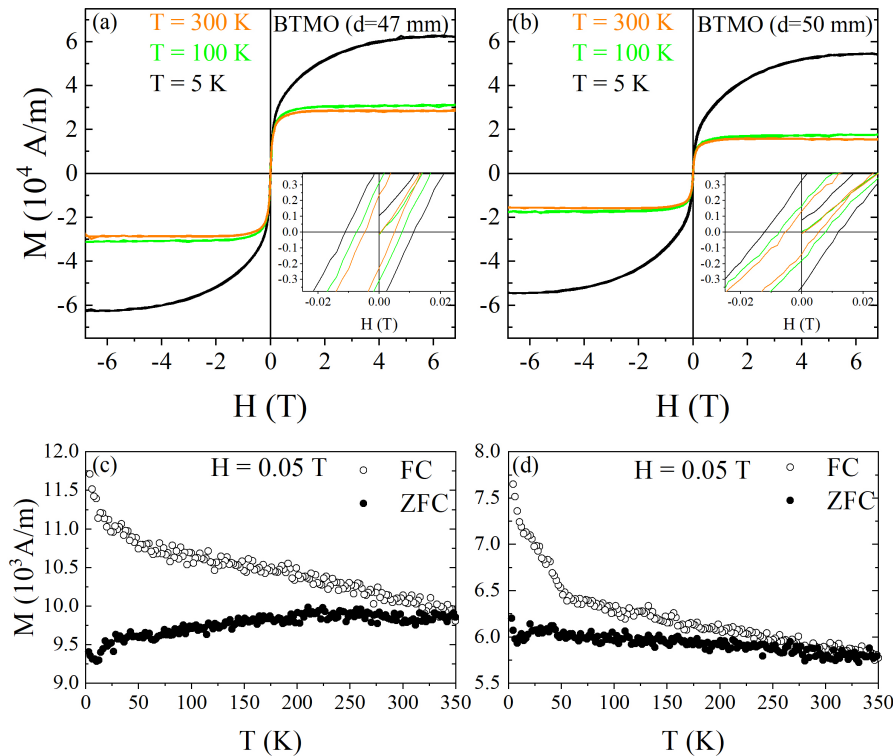


Figura 41 – Medidas de magnetização em função do campo magnético, $M(H)$, nos filmes (a) D47 e (b) D50. Os insets mostram $M(H)$ próxima à origem. A contribuição diamagnética do substrato foi subtraída dos dados apresentados. (c) e (d) Magnetização FC e ZFC, $M(T)$, com campo de intensidade 0,05 T. Nas curvas $M(H)$ a contribuição do substrato são foi subtraída.

Investigações em amostras volumétricas de BTMO revelaram magnetismo dinâmico (sem ordenamento de longo alcance) da temperatura ambiente até $T = 0.019$ K (36,37). Entretanto, as curvas de magnetização em função do campo magnético nos dois filmes mostram características de ordenamento magnético de longo alcance do tipo ferromagnético ou ferrimagnético (dependendo dos momentos magnéticos dominantes e presentes no material) até em temperatura ambiente. Os *insets* da Figura 41 mostram que os dados medidos apresentam um ciclo de histerese no intervalo de valores baixos do campo magnético aplicado.

As medidas de magnetização ZFC (*zero field cooling*) e FC (*field cooling*) em função da temperatura ($M \times T$) são mostradas nos quadros (c) e (d) da Figura 41. O experimento foi realizado com campo magnético de intensidade 0.05 T aplicado perpendicularmente à superfície do substrato. Pode-se observar que as curvas ZFC nos dois filmes (ponto pretos)

não apresentam o comportamento típico de materiais superparamagnéticos com temperatura de bloqueio, confirmando que o *stress* exercido pelo substrato induz um estado ferro- ou ferrimagnético nos filmes de BTMO. Já o filme D50 apresenta um valor de saturação menor; isso ocorre porque o filme não mantém o *stress* causado pelo substrato e relaxa sua estrutura através de defeitos formando superestruturas com diferentes empilhamentos ao longo da direção de crescimento, frustrando o magnetismo.

5.7 Absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Mn

A Figura 42 mostra as bordas L_2 e L_3 do Mn nos dois filmes de BTMO e em compostos usados como referências de estados de oxidação do Mn: BTMO em pó (Mn^{4+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}), MnO (Mn^{2+}) e Mn metálico (Mn^0). Os filmes, a amostra de BTMO em pó e o Mn_2O_3 foram medidos na linha de luz PGM, enquanto os espectros do MnO e de Mn metálico foram retirados da literatura (108).

As linhas verticais indicam a posição dos 4 picos (A, B, C e D) presentes na borda L_3 do Mn nos dois filmes. Pode-se observar que os picos B e D são característicos do Mn com valência 4+ e a posição do pico C coincide com a posição do máximo de intensidade da borda do Mn^{3+} . Como as amostras de MnO e Mn metálico não foram medidas neste trabalho a posição das bordas do Mn^{2+} e do Mn^0 podem estar deslocadas alguns elétron-volts em relação às bordas dos filmes. Por esse motivo, não descartamos a possibilidade de o pico A corresponder à uma valência de Mn diferente de 4+ ou 3+. Outra alternativa para a origem do pico A seria a quebra da degenerescência dos orbitais $3d$ devida a efeitos de campo cristalino em sítios distintos do Mn, uma vez nos filmes é observada a formação da estrutura provskita simples e defeitos. Independente da origem, os filmes de BTMO apresentaram íons de Mn com mistura de valência, resultando em momentos magnéticos de intensidades diferentes.

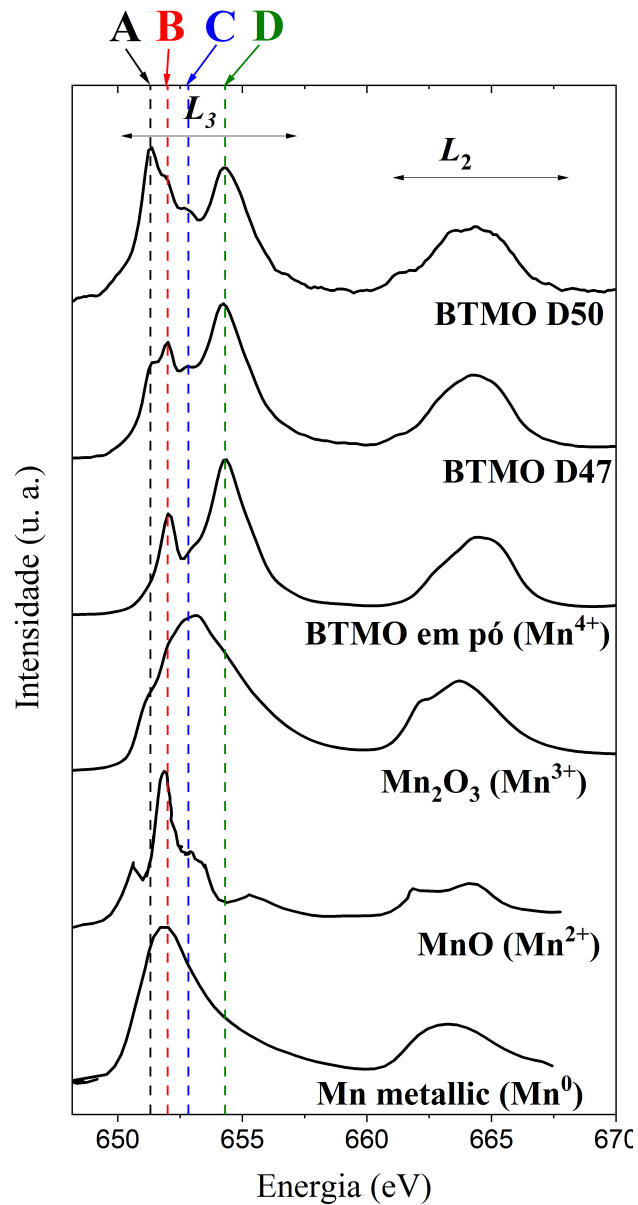


Figura 42 – Espectro de absorção nas bordas L_2 e L_3 do Mn nos filmes finos de BTMO e nas amostras de referência ed estado de oxidação do Mn: BTMO em pó (Mn^{4+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}), MnO (Mn^{2+}) e Mn metálico (Mn^0).

6 XAS na família de compostos intermetálicos $\text{Ce}_2\text{Rh}_x\text{Ir}_{1-x}\text{In}_8$

Dentro da física de elétrons fortemente correlacionados, a série de compostos de férmions pesados (HF) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ (Ce218) tem se revelado rica no número de detalhes semelhantes aos da família de HF supercondutores $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ e dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC). O sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_x\text{Ir}_{1-x}\text{In}_8$ apresenta mecanismos microscópicos que competem entre si em escalas de energias muito próximas. Tais mecanismos dão origem a um espectro amplo de estados fundamentais, como por exemplo: condutividade com comportamento de líquido não fermiônico, supercondutividade não convencional (USC) coexistindo com ordenamento magnético em função da pressão e dopagem, efeito Kondo, dentre outras.

O Ce_2RhIn_8 tem ordenamento antiferromagnético abaixo de 2.8 K e se torna supercondutor na mesma temperatura (T_C) e na mesma pressão crítica (P_C) que o CeRhIn_5 . Duas fases supercondutoras (SC1 e SC2) foram observadas em função da substituição de Rh por Ir na série $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$, como mostrado na Figura 4 (b). A fase SC2 decresce com o aumento da pressão hidrostática, atípico para este tipo de sistema, onde a SC é favorecida pela aplicação de pressão e a supressão das correlações magnéticas de longo alcance. A origem da duas fases supercondutoras parece ser a mesma da família $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$, mas com escalas de temperatura e intervalo de concentrações de Ir menores. Em ambos os casos, a combinação da desordem estrutural com o caráter 3D (2D) das flutuações magnéticas no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$) são apontados como os responsáveis pela SC em menores (maiores) intervalos de concentração de Ir.

Os compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ (com composição nominal $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00) foram sintetizados pelo método de fluxo metálico em excesso, como descrito nas referências (96,97) e na seção 3.3. Na Figura 43 mostrada a comparação dos difratogramas das amostras policristalinas dos compostos Ce218 estudados, curvas pretas, com os padrões teóricos do composto Ce_2RhIn_8 (simetria tetragonal com grupo espacial $P4/mmm$) e do Índio (In) metálico¹ (simetria cúbica e grupo espacial $I4/mmm$), curvas azuis. Os dados de difração de raios X convencional para verificação das fases presentes foi coletado em um difratômetro Shimaduzu XRD-6000 com radiação CuK_α e monocromador de Grafite. Através da comparação dos difratogramas da Figura 43 pôde-se verificar que as amostras

¹ O Índio metálico aparece, de maneira extrínseca, na superfície dos monocristais por ser usado como fluxo na técnica de crescimento.

estudas apresentam a fase estrutural procurada, Ce_2RhIn_8 , com o mesmo parâmetro de rede (como mostrado na referência 78). Além do Ce128, pode-se observar a presença de reflexões extrínsecas do Índio usado como fluxo.

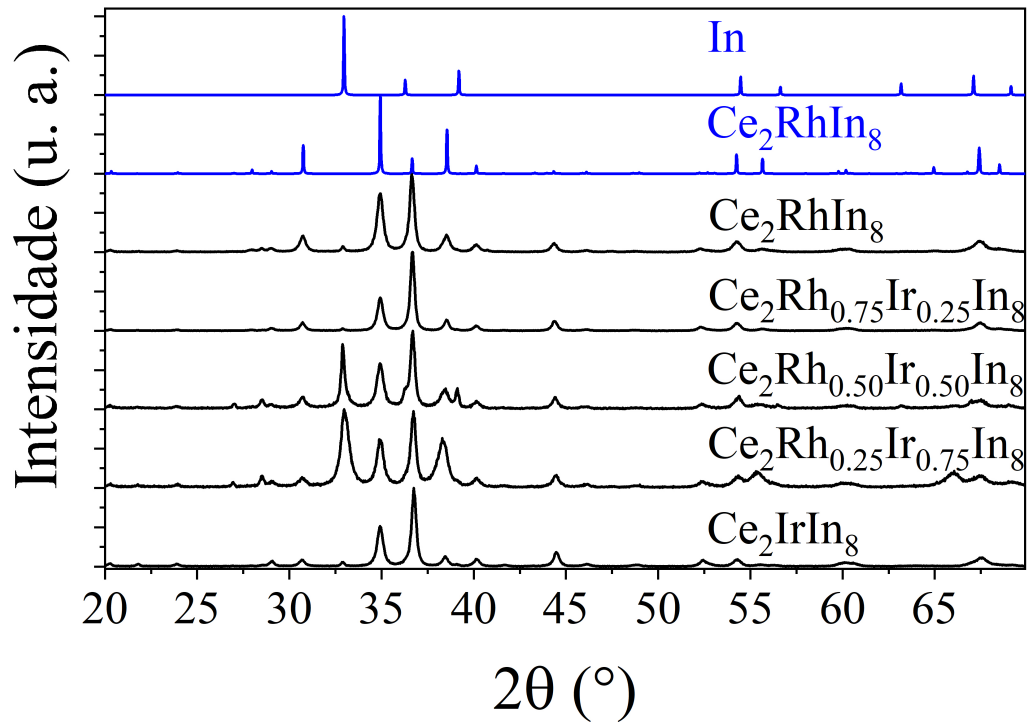


Figura 43 – Difratomogramas em amostras policristalinas de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ (com $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00) comparadas com os difratogramas teóricos dos compostos Ce_2RhIn_8 e In.

Neste capítulo nós apresentaremos o estudo da distribuição de átomos de Rh, da formação de clusters de Rh e do grau de desordem estrutural através de medidas de EXAFS na borda L_3 do Ir. Também será apresentado o estudo da ocupação do nível $4f$ do Ce através de medidas de XANES.

6.1 EXAFS na borda L_3 do Ir

Os espectros de absorção na borda L_3 do Ir foram coletados no modo de transmissão em amostras em pó de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$. Os pós foram obtidos a partir da moagem manual de monocristais sintetizados pelo método de fluxo metálico (cf. descrito na seção 3.3). Nas medidas de XAS, os pós foram fixados com fita Kapton no porta amostras. Os experimentos foram realizados na linha de luz XAFS2 nas temperaturas de 10, 150, 200 e 300 K. Em cada temperatura foram coletados 3 espectros para o cálculo da média e extração das

curvas $\chi(k)$. A Figura 44 mostra um espectro de absorção representativo na borda L_3 do Ir em 10 K.

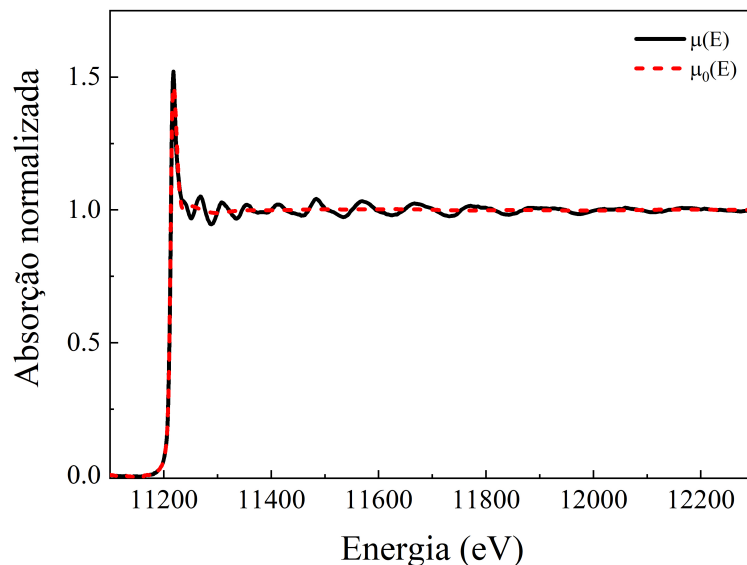


Figura 44 – Espectro de absorção na borda L_3 do Ir do Ce_2IrIn_8 (linha contínua) e a função de background (linha tracejada). Os dados foram coletados em 10 K.

O processo de normalização dos dados e extração das curvas de $\chi(k)$ e $\chi(R)$ foi o mesmo utilizado (por exemplo) na análise dos dados na borda K do Mn no $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$. A calibração, a média dos espectros em cada temperatura e a remoção do background foram realizadas com o software Athena (109). As Figuras 45, 46 e 47 mostram as curvas $\chi(k)$ das amostras com composição Ce_2IrIn_8 , $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$, respectivamente.

A simulação dos dados experimentais foi feita com o software Artemis (109). No processo, é usado o código FEFF para criar o modelo teórico dos ajustes numéricos; no caso do Ce218, os dados cristalográficos para a geração do *cluster* atômico foram extraídos da referência (78). Depois de inseridos no programa, o mesmo faz os cálculos dos possíveis caminhos percorridos pelo fotoelétron. A cada caminho são associadas as variáveis físicas: número de vizinhos N , a amplitude S_0^2 (relacionado com a mudança do potencial eletrônico em torno do átomo absorvedor quando o fotoelétron é emitido), o fator de Debye-Waller σ^2 ou largura à meia altura da função de distribuição do par (associado com a desordem atômica em torno do absorvedor), o deslocamento atômico ΔR (desvio dos átomos vizinhos em relação à distância “teórica” obtida cristalograficamente) e o deslocamento de energia

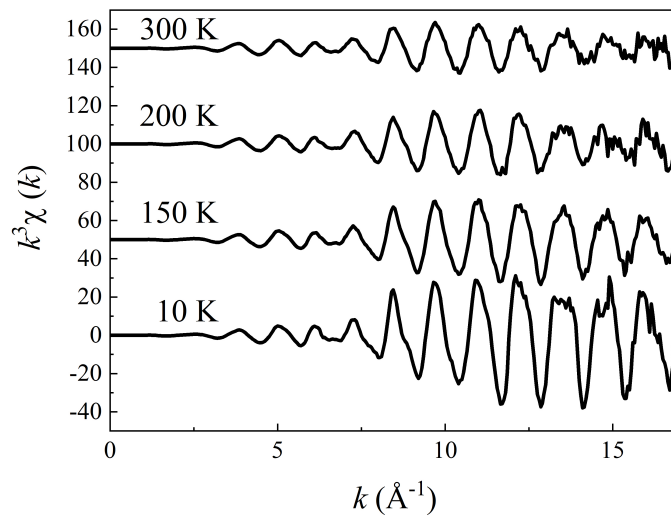


Figura 45 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda L_3 do Ir no Ce_2IrIn_8 medidos em 10, 150, 200 e 300 K.

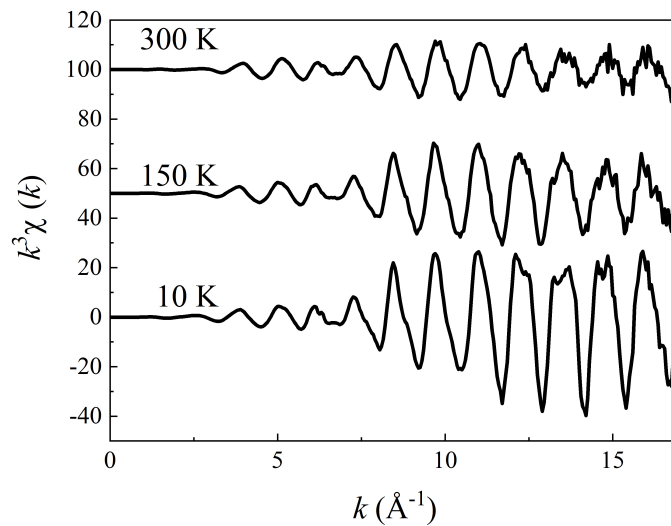


Figura 46 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda L_3 do Ir no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ medidos em 10, 150 e 300 K.

ΔE_0 da borda de absorção experimental em relação ao valor teórico. Para cada esfera de coordenação é feito um ajuste de mínimos quadrados da função de EXAFS.

A Tabela 15 mostra a composição dos quatro (4) primeiros poliedros de coordenação do átomo de Ir. Para cada caminho de espalhamento do fotoelétron foram definidas as variáveis S_0^2 , E_0 , δR e σ^2 , como discutido previamente no BTMO (seção 4.1). Diferente do que foi feito no BTMO, em que mais de 1 átomo de Mn (em posições cristalográficas não equivalentes) contribui para o espectro de absorção analisado, no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ temos que considerar apenas um (1) átomo de Ir absorvedor. No terceiro poliedro de coordenação

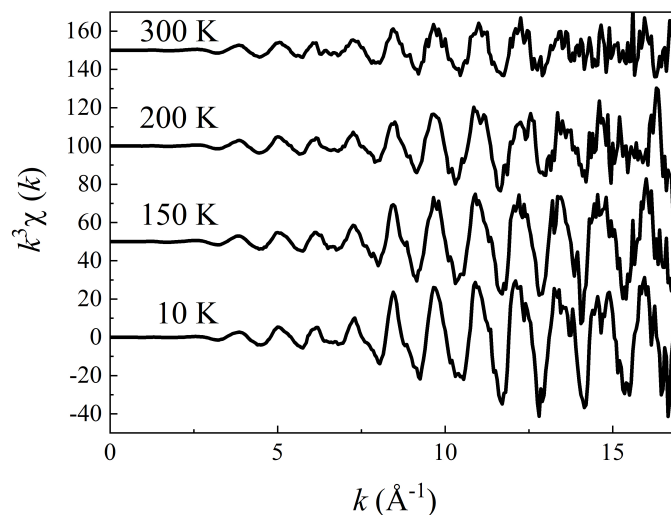


Figura 47 – Oscilações de EXAFS, $\chi(k)$ na borda L_3 do Ir no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$ medidos em 10, 150, 200 e 300 K.

do Ir foram considerados como vizinhos: 4 átomos de Ir para o Ce_2IrIn_8 , 3 átomos de Ir e 1 de Rh para o $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$, e 2 átomos de Ir e 2 de Rh para o $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$.

Tabela 15 – Distâncias entre o Ir absorvedor e os átomos espalhadores.

Ir-In	Ir-Ce	Ir-Ir/Rh	Ir-In
$8 \times 2.764 \text{ \AA}$	$2 \times 3.732 \text{ \AA}$	$4 \times 4.690 \text{ \AA}$	$8 \times 4.989 \text{ \AA}$
			$16 \times 5.443 \text{ \AA}$

Para ajustar os dados experimentais com a equação de EXAFS apenas caminhos de espalhamento simples foram usados, pois a inclusão de caminhos de espalhamentos múltiplos não revelou melhora qualitativamente significativa do ajuste numérico. A Figura 48 mostra o resultado dos ajustes do sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($x = 1.00, 0.75$ e 0.25) em temperaturas diferentes. Os parâmetros de qualidade dos ajustes são mostrados na Tabela 16.

Nas Tabelas 17, 18 e 19 são apresentados os valores das distâncias entre absorvedor e espalhadores e os fatores de Debye-Waller, σ^2 , até o quinto poliedro de coordenação do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 , $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$, respectivamente. A coluna R_{dif} apresenta as distâncias obtidas a partir de difração de raios X.

A partir dos ajustes de EXAFS podemos obter informações a respeito do grau de desordem local ao redor do sítio do átomo de Ir. Usamos o modelo de Einstein (Equações 39 e 40) para ajustar a evolução de σ^2 em função da temperatura. A Figura 49 mostra os fator de Debye-Waller do par Ir-In nos compostos (a) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$,

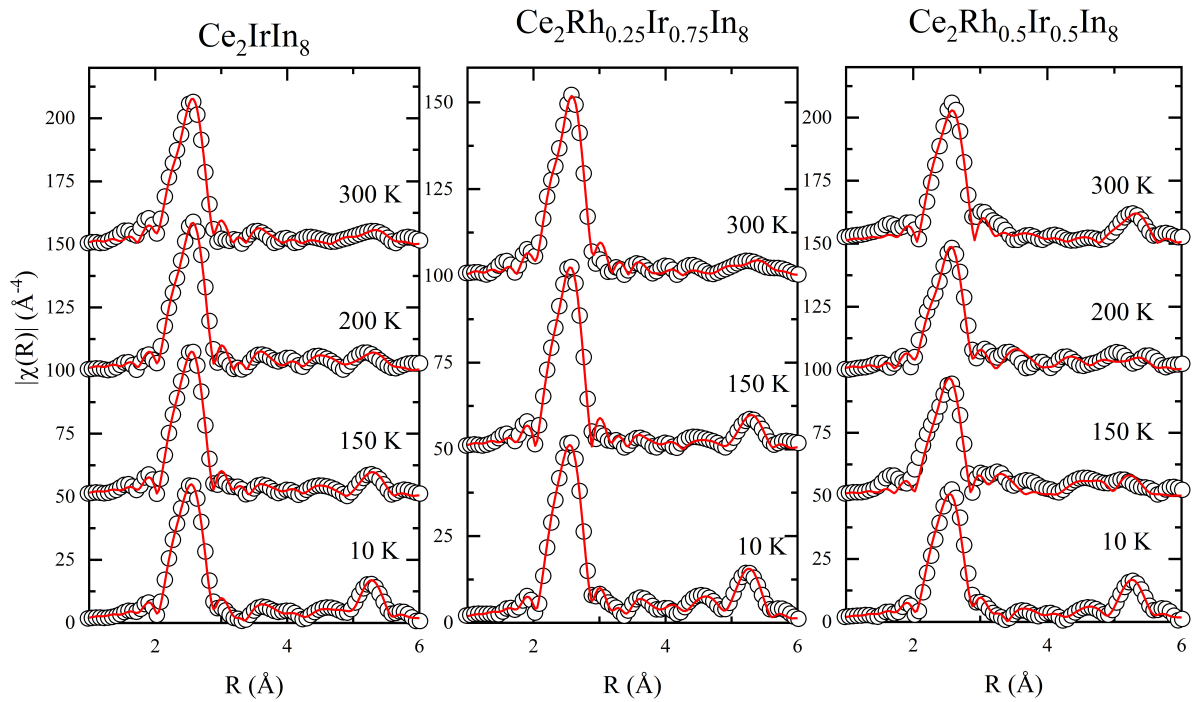


Figura 48 – Ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 , $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$.

Tabela 16 – Resultado dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 , $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$. Δk é o intervalo de comprimentos de onda, ΔR é o intervalo de distância ajustado, N_i é o número de pontos independentes, P é o número de variáveis de ajuste, χ^2_ν é o fator de qualidade do ajuste e R é o fator-R.

Composto	Temperatura	Δk	ΔR	N_i	P	χ^2_ν	R
Ce_2IrIn_8	10 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	11	17.4	0.0079
Ce_2IrIn_8	150 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	11	9.4	0.0067
Ce_2IrIn_8	200 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	11	10.0	0.0202
Ce_2IrIn_8	300 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	11	6.6	0.0170
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$	10 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	22.5	0.0069
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$	150 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	11.2	0.0098
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$	300 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	4.6	0.0104
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$	10 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	6.6	0.0129
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$	100 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	6.4	0.0233
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$	200 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	3.8	0.0346
$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$	300 K	[3, 15]	[2.05, 5.75]	28.00	13	2.8	0.0503

(b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e (c) Ce_2IrIn_8 e o ajuste (curvas vermelhas). O primeiro poliedro e coordenação dos três compostos apresentam frequências de vibração com a mesma ordem de grandeza, $\omega_E = 2.82(3) \times 10^{13}$, $2.22(2) \times 10^{13}$ e $2.2(1) \times 10^{13}$ Hz, para $x = 0.50, 0.75$ e 1.00 , respectivamente, e fatores de desordem estática, σ_e^2 , bem pequenos, o que mostra que

Tabela 17 – Dados obtidos dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir no composto Ce_2IrIn_8 .

Ce_2IrIn_8										
Par	R_{ajf}	N	10 K		150 K		200 K		300 K	
			R(Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
Ir-In	2.745	8	2.747(2)	0.0012(4)	2.746(1)	0.0036(2)	2.736(3)	0.0043(4)	2.746(1)	0.0065(3)
Ir-Ce	3.745	2	3.739(4)	0.002(1)	3.74(1)	0.009(5)	3.77(2)	0.005(2)	3.74(1)	0.010(6)
Ir-Ir	4.671	4	4.675(8)	0.002(3)	4.668(6)	0.004(2)	4.64(2)	0.004(1)	4.667(8)	0.006(3)
Ir-In	4.967	8	4.970(5)	0.005(3)	4.974(9)	0.014(8)	5.1(2)	0.02(3)	4.99(2)	0.03(3)
Ir-In	5.418	16	5.419(1)	0.0032(8)	5.419(3)	0.009(2)	5.43(2)	0.009(1)	5.422(5)	0.015(4)

Tabela 18 – Dados obtidos dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$.

$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$									
Par	R_{ajf}	N	10 K		150 K		300 K		
			R(Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	
Ir-In	2.744	8	2.7455(9)	0.0022(2)	2.747(1)	0.0041(2)	2.744(1)	0.007(3)	
Ir-Ce	3.745	2	3.751(7)	0.005(3)	3.67(2)	0.02(2)	3.71(4)	0.03(3)	
Ir-Ir	4.668	3	4.663(4)	0.002(2)	4.67(7)	0.005(3)	4.66(1)	0.009(6)	
Ir-Rh	4.668	1	4.667(2)	0.003(2)	4.68(2)	0.007(4)	4.67(1)	0.013(9)	
Ir-In	4.965	8	4.977(6)	0.009(4)	4.99(1)	0.02(1)	4.99(2)	0.03(2)	
Ir-In	5.415	16	5.417(1)	0.0036(7)	5.418(3)	0.009(2)	5.418(7)	0.019(6)	

Tabela 19 – Dados obtidos dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$.

$\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$										
Par	R_{ajf}	N	10 K		150 K		200 K		300 K	
			R(Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
Ir-In	2.742	8	2.746(1)	0.0022(2)	2.746(1)	0.003(2)	2.722(5)	0.0038(6)	2.731(6)	0.0052(7)
Ir-Ce	3.748	2	3.741(6)	0.004(2)	3.73(6)	0.004(2)	3.63(2)	0.004(1)	3.74(2)	0.004(2)
Ir-Ir	4.663	2	4.67(2)	0.004(7)	4.65(2)	0.01(1)	4.70(5)	0.003(5)	4.71(3)	0.002(3)
Ir-Rh	4.663	2	4.66(2)	0.006(9)	4.67(1)	0.01(2)	4.70(5)	0.003(5)	4.71(3)	0.002(3)
Ir-In	4.965	8	4.972(6)	0.005(3)	4.98(3)	0.03(3)	4.91(2)	0.005(1)	5.0(2)	0.02(3)
Ir-In	5.409	16	5.412(2)	0.0028(8)	5.413(2)	0.005(1)	5.38(2)	0.007(2)	5.40(2)	0.012(4)

a substituição de Rh por Ir não aumenta a desordem ao redor do átomo de Ir. A partir da segunda esfera de coordenação o fator σ^2 dos compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$ e Ce_2IrIn_8 na temperatura de 200 K não obedecem o modelo de Einstein; os dados foram coletados em outras condições experimentais; por isso esses pontos não foram mostrados na Figura 49.

Além das medidas realizadas nos compostos com concentração $x = 1.00, 0.75$ e 0.50 nós também medimos o espectro de absorção na borda L_3 do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$. A Figura 50 (a) compara as medidas no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$ (em 10, 100, 200 e 300 K) com a medida no Ce_2IrIn_8 em 10 K. O retângulo vermelho mostra uma região do espectro onde se observa uma descontinuidade nos dados do composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$. Da mesma forma, pode se observar a presença de *glitches* (indicados pela elipse vermelha)

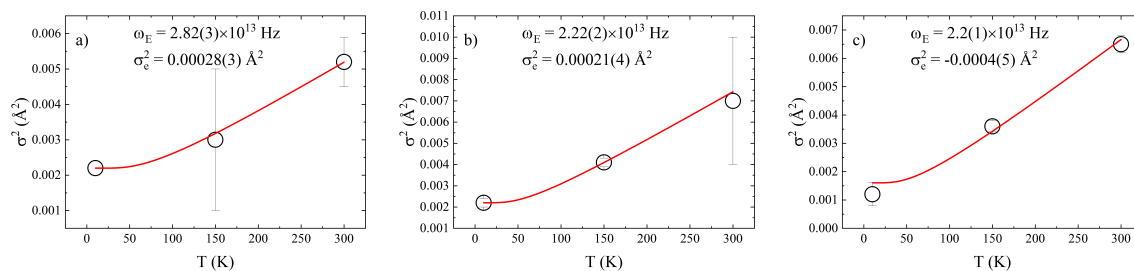


Figura 49 – Fator de Debyw-Waller dos primeiros vizinhos do Ir (Ir-In) dos compostos (a) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$, (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ e (c) Ce_2IrIn_8 e ajustes (curvas vermelhas) usando o modelo de Einstein.

e ruído nos dados experimentais (a curva preta, Ce_2IrIn_8 , é mais suave que as demais). A Figura 50 (b) mostra como evolui a transformada de Fourier dos dados de EXAFS em função da temperatura no composto Ce_2IrIn_8 : os picos diminuem de intensidade com o aumento da temperatura devido a vibração dos poliedros de coordenação; além disso, uma vez que esses compostos não apresentam mudança de fase estrutural nesse intervalo de temperaturas, os dados não apresentam novos picos (que estariam relacionados com esse efeito). A presença do ruído e da descontinuidade nos espectros da Figura 50 (a) torna a análise dos dados mais difícil. A Figura 50 (c) mostra como esses defeitos se manifestam nos dados de EXAFS. Nesse conjunto de dados não se observa uma evolução sistemática nos picos relacionados com cada poliedro de coordenação, e como consequência, não foi possível fazer um ajuste usando o modelo estrutural do Ce218.

6.1.1 Cluster de Rh e Ir

Os compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ têm uma estrutura complexa, apresentando defeitos planares, com coexistência e segregação de fases (79). Ao contrário das análises de dados de difração de raios X, de onde se obtém informação de larga escala sobre o sistema estudado, a técnica de EXAFS oferece informação sobre a estrutura local. Como apresentado no início deste capítulo, as medidas de difração (Figura 43) não indicaram a presença da fase estrutural $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ (Ce115), o que justifica os ajustes de EXAFS considerando apenas a estrutura do Ce218 no modelo teórico. Além disso, o poliedro de coordenação em torno dos átomos de Ir que permite distinguir entre as fases 115 e 218 está fora do intervalo do ajustes de EXAFS apresentados na seção anterior.

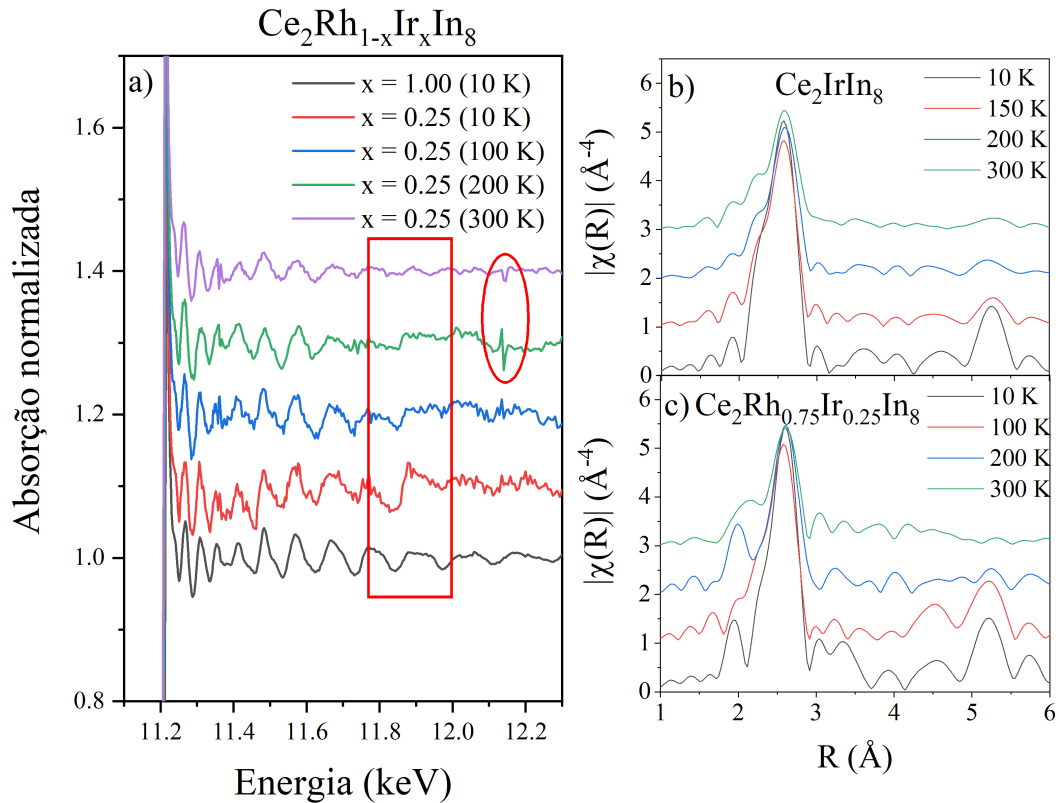


Figura 50 – a) Borda L_3 do Ir nos compostos Ce_2IrIn_8 (em 10 K) e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$ (em 10, 100, 200 e 300 K). Magnitude da transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina ($\chi(R)$) do (a) Ce_2IrIn_8 e do (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$.

Para investigar a formação de cluster de Rh/Ir (presença de regiões com maior concentração de Rh ou Ir mantendo a estrutura 218) nós refizemos os ajustes de EXAFS inserindo uma variável de concentração de Ir, x . A Figura 51 mostra os ajustes nos compostos (a) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$ e (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ usando a concentração nominal (curva vermelha) e com o parâmetro de concentração variando (curva azul). Pode-se observar que nos dois compostos a concentração obtida a partir do ajuste fica muito próxima da concentração nominal dentro do erro estatístico do parâmetro x . Esse resultado mostra que a dopagem nesses compostos ocorre de forma aleatória e que o método de síntese produz amostras homogêneas do ponto de vista local. Assim como nos compostos Ce_{115} (110), o Ce_{218} não apresenta formação de clusters de Rh/Ir.

6.2 EXAFS em função da pressão

Um dos objetivos deste trabalho é caracterizar eletronicamente o átomo de Ce nos compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ e contribuir para o estudo da origem da supercondutividade

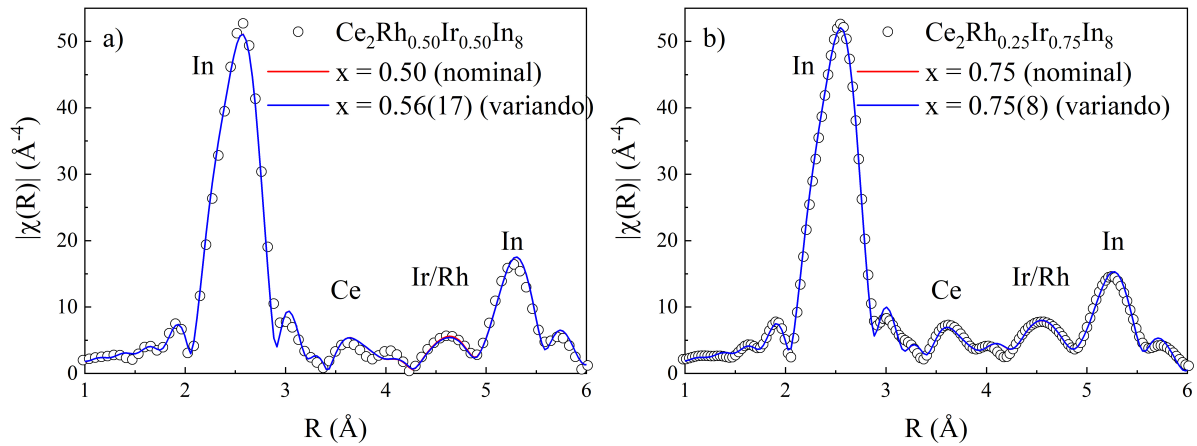


Figura 51 – Comparação dos ajustes de EXAFS na borda L_3 do Ir nos compostos (a) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}\text{In}_8$ e (b) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{In}_8$ usando a concentração nominal de Rh/Ir (curva vermelha) e com o parâmetro de concentração variando (curva azul).

neste sistema. Uma das propostas de medidas aceitas pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron teve como objetivo coletar medidas de absorção de raios X nas bordas L_3 do Ce e do Ir (5713 eV e 11215 eV, respectivamente) em função da temperatura e da pressão.

Pequenas quantidades de amostras em pó foram inseridas em uma célula de pressão de diamante (DAC - *diamond anvil cell*) para medir os espectros de absorção. O meio de transmissão de pressão utilizado foi silicone. Planejamos realizar os experimentos para os valores de dopagem $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00 na borda L_3 do Ce e $x = 0.25$ e 1 na borda L_3 do Ir no composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ nas pressões 0.5, 1, 1.5 e 2 GPa em temperatura ambiente, 150 K e na menor temperatura acessível.

Entretanto, iniciamos os experimentos na borda K do Rh (23220 eV) porque o sinal na borda L_3 do Ce apresentou pouca intensidade comparado com sinal de *background* (ruído). Assim, medimos 9 espectros de absorção na borda K do Rh no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$ em temperatura e pressão ambientes. A Figura 52 (a) mostra a média normalizada das 3 melhores medidas. A Figura 52 (b) mostra transformada de Fourier $\chi(R)$ das oscilações de estrutura fina da Figura 52 (a). Consideramos a concentração nominal $x = 0.25$ de Ir para a análise de EXAFS até o quarto poliedro de coordenação. Assumimos o terceiro poliedro compostos por 3 átomos de Rh e 1 de Ir. Para quantificar as desordens estruturais e térmicas será necessário um conjunto de medidas em temperaturas mais baixas.

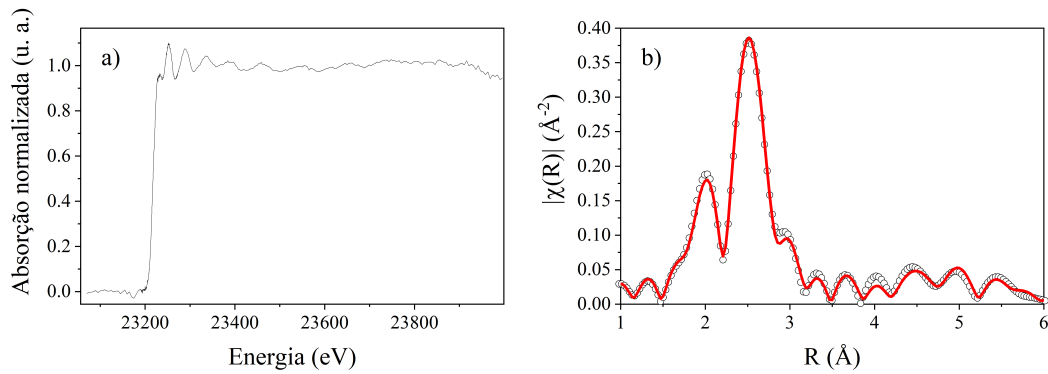


Figura 52 – (a) Borda K do Rh no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{In}_8$ em temperatura ambiente e (b) ajuste de EXAFS de (a) até o quarto poliedro de coordenação.

6.3 XANES em função da temperatura e da pressão

Medimos a borda L_3 do Ce em pressão ambiente e nas temperaturas 300, 150, 100 e 20 K. Devido à relação sinal ruído e problemas durante os experimentos não foi possível analisar os dados em função da temperatura. Em $T = 20$ K foram realizadas medidas em função da pressão (1, 2, 3, 4, 6 e 12 GPa). A pressão hidrostática foi medida através da fluorescência emitida por um rubi inserido na DAC. A média dos espectros medidos na mesma pressão foi realizada com software Origin. O processo de normalização dos dados consistiu em 1) subtrair dos dados uma linha na região da pré-borda e 2) dividir os dados por uma curva polinomial ajustada à região da pós-borda. A Figura 53 mostra a borda L_3 do Ce no Ce_2RhIn_8 em função da pressão com $T = 20$ K. Os experimentos foram realizados sem uma amostra de referência para calibrar o valor da energia das medidas. Esse conjunto de dados não apresenta evolução em função da pressão e intensidade do primeiro pico da borda absorção (em 5725 eV) é menor do que nos dados em função temperatura medidos fora da DAC (curvas pretas na Figura 55).

Os estados supercondutores observados nos compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ são função da pressão e da temperatura. Em pressão ambiente a região rica em Rh é antiferromagnética em temperaturas menores do que 2.5 K e a aplicação de pressão favorece o surgimento da fase supercondutora SC1 em temperaturas menores do que 1 K (Figura 4 (b)). Com a concentração de Ir $x \approx 0.6$ o sistema é supercondutor (fase SC2) em pressão ambiente e temperatura menor do que 1 K.

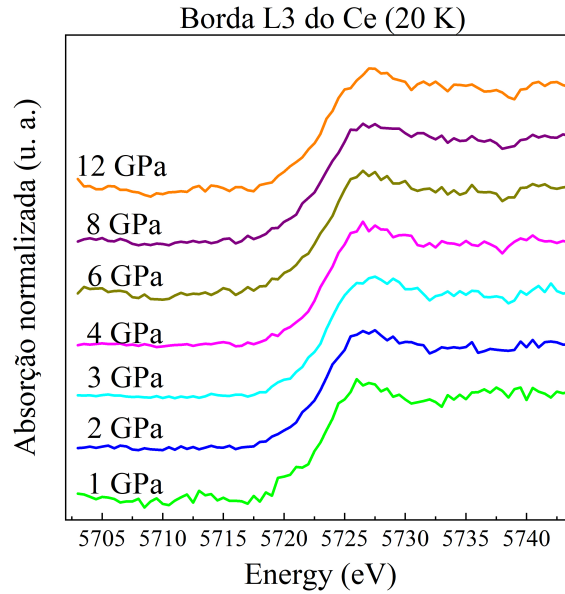


Figura 53 – Borda L_3 do Ce no Ce_2RhIn_8 em função da pressão com $T = 20$ K.

Foram realizadas medidas de absorção de raios X em função da temperatura nas bordas L_3 do Ce e do Ir e na borda K do Rh. A menor temperatura que tivemos acesso durante os experimentos foi $T = 10$ K, fora do intervalo em que surge ordenamento magnético e formação das fases supercondutoras no $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$.

A Figura 54 (a) mostra o conjunto de medidas realizadas na borda K do Rh para as concentrações $x = 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00 . A Figura 54 (b) apresenta a transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina da Figura 54 (a) em 10 K.

As medidas de XAS na borda do Rh se viram afetadas pelo alto valor da energia da bordas K (~ 24 keV), e ficarem no limite de fluxo de fótons do anel de luz síncrotron. Isto comprometeu as medidas em amostras com baixa concentração de Rh pois obtivemos espectros com baixa relação sinal-ruído, impossibilitando a análise confiável dos dados nessa borda.

A Figura 55 mostra a região próxima à borda de absorção L_3 do Ce ((a), (b) e (c)) e a primeira derivada dos espectros ((d), (e) e (f)). As medidas foram realizadas para os valores de concentração $x = 0.25, 0.50, 0.75$ nas temperaturas 13, 150 e 300 K. Pode-se observar que os espectros têm o mesmo formato para todas as concentrações e temperaturas medidas. A Figura 56 mostra que a posição da borda L_3 do Ce em $T = 13$ K, obtida a partir da posição do máximo de intensidade na derivada do espectro (Figura 55 (d)), aumenta de 5722.78 eV para 5722.85 eV quando $x = 0.75$.

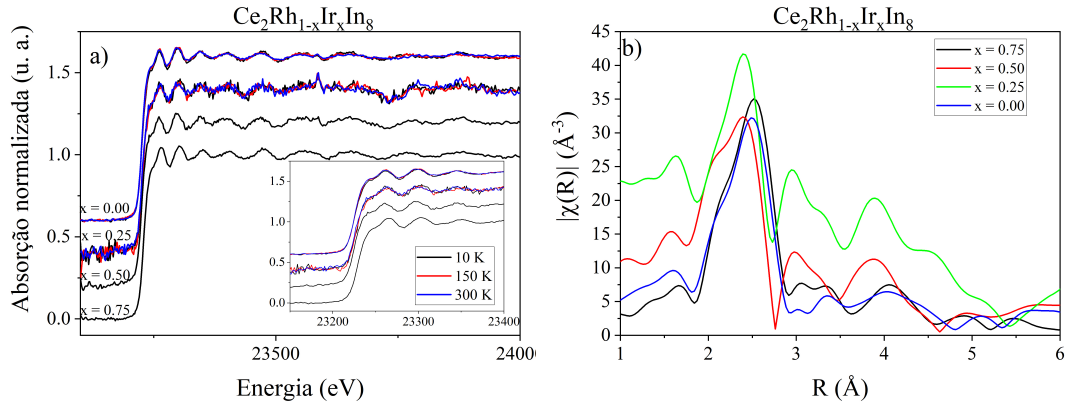


Figura 54 – (a) Borda K do Rh no sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ com $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ nas temperaturas 10, 150 e 300 K. O inset mostra a região próxima à borda de absorção. (b) apresenta a transformada de Fourier das oscilações de estrutura fina em $T = 10$ K.

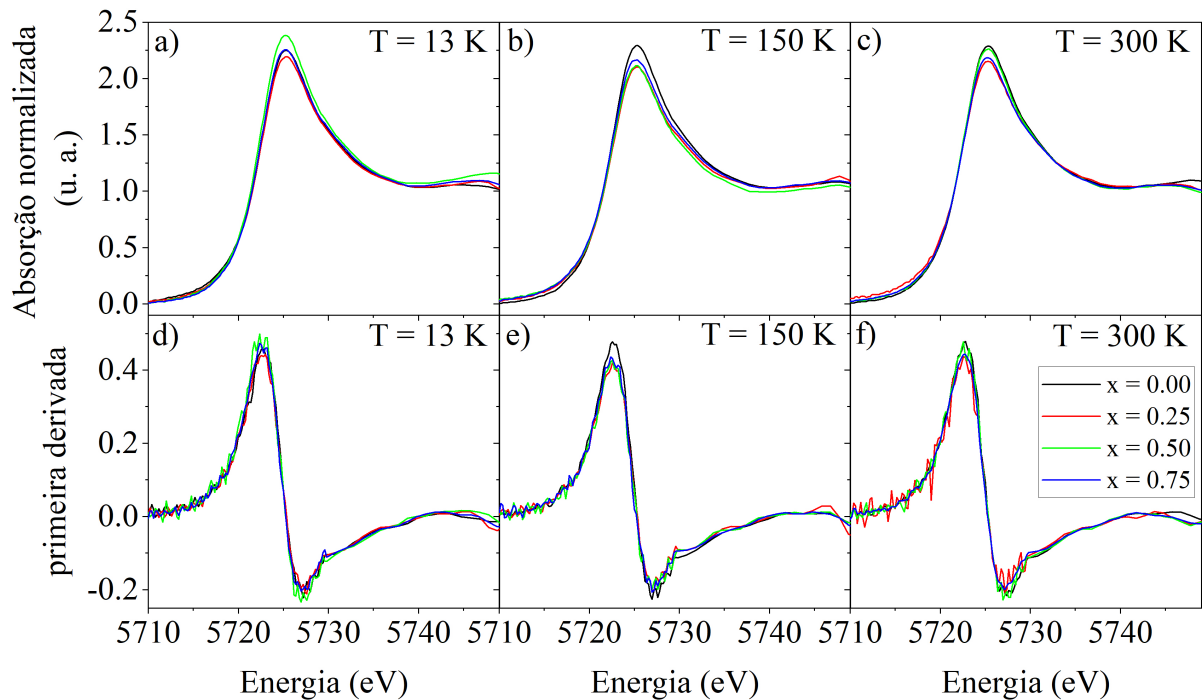


Figura 55 – (a)-(c) Borda L_3 do Ce; (d)-(f) primeira e (g)-(i) segunda derivadas do espectro de absorção do sistema $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ com $x = 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.00 nas temperaturas 13, 150 e 300 K.

Para determinar a valência do íon de Ce nos compostos Ce_{218} nós medimos a borda L_3 do La. A Figura 57 mostra a borda L_3 do La nas amostras padrão La_2RhIn_5 e La_2IrIn_5 . Nesses compostos o La tem valência bem definida, La^{+2} , servindo como espectro de referência para sistemas $4f^1$. Comparando as Figuras 55 e 57 podemos concluir que a configuração eletrônica do Ce também é $4f^1$. Esse resultado revela que os compostos

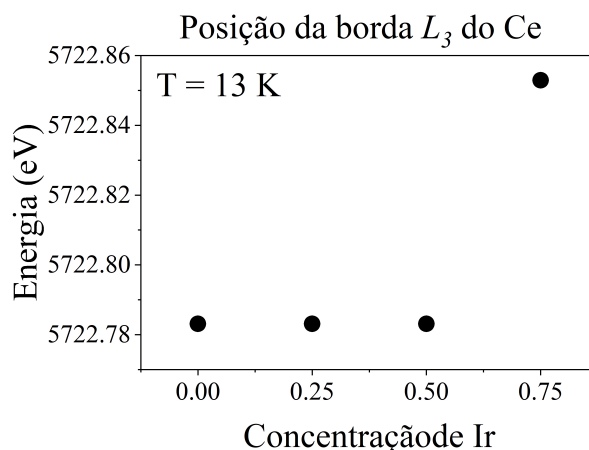


Figura 56 – Energia da borda L_3 do Ce em $T = 13$ K para as concentrações de Ir $x = 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.00 .

intermetálicos Ce_{218} apresentam momentos localizados acima de 13 K e nas concentrações de Ir $x = 0.00, 0.25, 0.50$ e 0.75 .

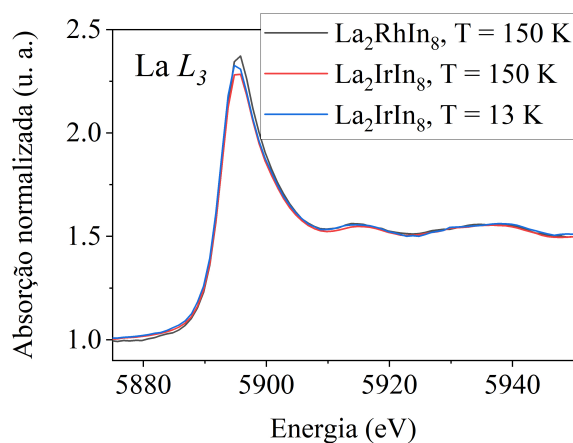


Figura 57 – Borda L_3 do La nos compostos La_2RhIn_5 e La_2IrIn_5

7 Conclusões e perspectivas

O objetivo deste trabalho foi contribuir para o entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas de elétrons fortemente correlacionados $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ e $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$. Foram utilizadas técnicas de absorção de raios X: EXAFS, XANES e análises quantitativas de multipletos atômicos e aproximações de um elétron (FEFF), bem como técnicas de caracterização magnética e morfológica: Magnetização em função do campo magnético e da temperatura, mapas do espaço recíproco, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, difração de raios X convencional e de alta resolução.

7.0.1 $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

Estudamos amostras volumétricas (*bulk*) e filmes finos de BTMO. Nos experimentos de XAS, os dados foram coletados paralelamente com *amostras padrão*, nas quais a valência do elemento químico de interesse (que faz parte da composição da amostra cujas propriedades queremos entender) está bem estabelecida. No caso, usamos amostras padrão para estabelecer as valências de Mn e Ti, e concluímos que esses elementos mantêm a valência 4+ no BTMO, o que permitiu realizar cálculos de multipletos sem considerar mistura de valências. Partimos do modelo estrutural do BTMO, determinado por difração de nêutrons, para testar outras ocupações dos sítios $MT(1)$, $MT(2)$ e $MT(3)$. O modelo de ocupação proposto na literatura, com dupla ocupação de Mn e Ti apenas no sítio $MT(2)$, apresentou os melhores fatores de qualidade de ajustes dos dados EXAFS na borda K do Mn, em comparação com os modelos testados com a presença de Mn no sítio $MT(3)$ ou a presença de Ti no sítio $MT(1)$. Além disso, os ajustes de EXAFS com o melhor modelo de ocupação mostrou que o BTMO não apresenta mudança de fase estrutural no intervalo de temperaturas estudado (10, 155 e 300 K). Os cálculos de multipletos nas bordas $L_{2,3}$ mostraram que além das interações intra-atômicas, os efeitos de campo cristalino elétrico (simulados com os parâmetros $10Dq = 1.8$ eV para o Mn e $10Dq = 2.2$ para o Ti) são importantes para a determinação dos níveis eletrônicos do Mn e do Ti.

O BTMO é um material isolante, conforme referência [32](#) e as nossas medidas de resistividade elétrica nele. A análise espectroscópica nos revela que há localização eletrônica

parcial neste material (discutido em torno das Figuras 25, 31 e 32), níveis disponíveis acima da energia de Fermi e gap de energia no nível $3d$ do Mn e do Ti. Isso parecem apontar que o BTMO seja um isolante de Mott, o que abre caminho para explorar uma possível transição metal-isolante nesse material sob, por exemplo, a aplicação de pressão hidrostática ou com dopagem. Mas isso será assunto de trabalhos futuros.

Os filmes finos de BTMO foram produzidos pela técnica de PLD e caracterizados através de medidas magnéticas e técnicas de microscopias. Diferentemente do material volumétrico, os filmes de BTMO apresentaram ordenamento magnético de longo alcance, mostrando ordenamento do tipo Ferro/Ferri-magnético até temperatura ambiente. Medidas de difração de raios X e mapas de espaço recíproco sugerem que os filmes crescem de forma epitaxial sobre o substrato de SrTiO_3 . Através de experimentos de microscopia eletrônica de transmissão nós mostramos que o BTMO adquire a estrutura de perovskita simples com defeitos, como mostrado na Figura 39. Esse é um resultado importante a se considerar no futuro: a presença de defeitos estruturais nos filmes permite criar regiões de empilhamento de longo alcance com estrutura perovskita simples conjuntamente com regiões de empilhamento hexagonal. Quanto maior for o volume médio de domínios de perovskita simples, em relação ao volume contendo arranjos de perovskitas duplas, maior é o sinal da magnetização (Figura 41). De outra maneira: o aparecimento de magnetismo de longo alcance nos filmes finos de BTMO é o resultado da deformação da célula unitária devido ao acoplamento com o substrato de STO. Os experimentos de XAS na borda L_3 do Mn mostraram que há uma mistura de valências $3+$ e $4+$.

7.0.2 $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$

Apresentamos um estudo de EXAFS na borda L_3 do Ir do sistema de férmions pesados $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ($x = 0.50, 0.75$ e 1.00). Usamos a concentração nominal de Ir para ajustar numericamente os dados até o quinto poliedro de coordenação do Ir e mostramos que a dopagem não aumenta a desordem estrutural local. Além disso, os resultados da análise de EXAFS estão de acordo com as distâncias determinadas por experimentos de difração de raios X. Os experimentos de XANES na borda L_3 do Ce mostraram que no intervalo de dopagem $x = 0.00 - 0.75$ o Ce tem valência $3+$ nas temperaturas $T = 13, 150$ e 300 K.

No diagrama de fases da série de compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ foi observada a ocorrência de duas fases supercondutoras (chamadas SC_1 e SC_2)(78) que, no caso da SC_1 é reminiscente da fase supercondutora observada na família $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ (111), a qual está relacionada com a supressão da ordem magnética de longo alcance com o aumento das pressões química (substituição de Rh por Ir) e hidrostática. No caso da fase SC_2 , o efeito da substituição de Rh por Ir no Ce218, combinado com a aplicação de pressão hidrostática, fez o efeito contrário e reduziu a temperatura crítica (T_C). A referência (78) deixou aberta a possibilidade da desordem estrutural, conforme observado na ref. (79) para o Ce_2RhIn_8 , ser a responsável não somente pelo estado de *spin-glass* na parte do diagrama de fases rica em Ir, mas também pelo aparecimento de mecanismos de espalhamento devido a impurezas do tipo Abrikosov-Gorkov (que suprimem a supercondutividade). Nossos resultados mostram que a desordem estrutural observada em maior escala em medidas de mapas de espaço recíproco de alta resolução (79) não acontece em escala local, permitindo afirmar que as amostras estudadas aqui são homogêneas, sem *clusterização* de Rh ou Ir, e que deverá ser a existência de um valor crítico da intensidade da hibridização a responsável pela supressão de SC_2 com dopagem e pressão, conforme sugerido em (78).

Os dados de XANES na borda L_3 do Ce apontam que, até a temperatura mais baixa estudada neste trabalho (13 K, em torno da temperatura Kondo estimada para estes sistemas), a valência do Cério é 3+, se comportando com um sistema de elétrons 4f localizado, de maneira que a formação da rede de Kondo, resultando na compensação do momento magnético do Ce, acontece em temperatura menores que as investigadas neste trabalho.

7.1 Perspectivas para novos trabalhos

7.1.1 $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

Uma vez que os filmes finos de BTMO foram sintetizados e apresentaram ordenamento magnético de longo alcance, é de nosso interesse otimizar os parâmetros de crescimento (de maneira geral) visando controlar o volume de fases magnéticas. Além disso, outras questões que são de interesse, com base na aparente mudança da dimensionalidade das interações de troca Mn-Mn:

- Quantificar microscopicamente as interações de troca J_{Mn-Mn} da amostra *bulk* em relação aos filmes finos;
- Realizar uma análise microestrutural detalhada visando determinar a distribuição de defeitos estruturais e correlacionar com as propriedades magnéticas. Para isso, é necessário extrair maior número de detalhes dos dados de mapas de espaço recíproco e de difração de raios X $\theta - 2\theta$;
- Utilizar outros substratos para crescimento de filmes de BTMO, visando favorecer um maior acoplamento substrato-filme, i.e., aumentar o volume de regiões de empilhamento de perovskita simples (exemplo: substratos de BaTiO₃ ou BaMnO₃);
- Realizar medidas de XAS na geometria de fluorescência almejando aumentar o sinal de XAS nas bordas L . As medidas neste trabalho foram feitas na configuração de transmissão.
- Realizar medidas de dicroísmo linear nos filmes. O objetivo é determinar a direção dos momentos magnéticos nas fases magnéticas dos filmes.
- Realizar medidas de resistividade elétrica no filmes de BTMO para investigar se há o acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas nesse material.

No caso das amostras volumétricas de BTMO, a perspectiva imediata é realizar novos estudos de propriedades microscópicas e macroscópicas em monocristais recentemente sintetizados em nosso grupo. Estamos nos referindo a experimentos de XAS e DRX em função da temperatura, microscopias eletrônicas SEM e TEM, calor específico, susceptibilidade magnética, magnetização em função de T (até temperaturas da ordem de mK).

7.1.2 Ce₂Rh_{1-x}Ir_xIn₈

Os experimentos de absorção no sistema Ce₂Rh_{1-x}Ir_xIn₈ foram realizados em temperaturas acima das quais se observa a formação das fases supercondutoras. Novos experimentos para estudar a ocupação do nível $4f$ do Ce e a presença de desordem local em compostos na região rica em Rh (onde se observa a fase SC1), em torno da concentração $x = 0.6$ (onde se observa a fase SC2) e no intervalo intermediário, $0.4 < x < 0.5$ em temperaturas mais baixas, em função da pressão, poderão contribuir para dirimir a origem das fases supercondutoras.

Referências

- 1 ANISIMOV, V.; IZYUMOV, Y. (Ed.). *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04826-5>.
- 2 QUINTANILLA, J.; HOOLEY, C. The strong-correlations puzzle. *Physics World*, IOP Publishing, v. 22, n. 06, p. 32–37, <https://doi.org/10.1088/2058-7058/22/06/38>.
- 3 BRÜCKEL, T. Correlated electrons in complex transition metal oxides. In: _____. *Electrons in Solids*. De Gruyter, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110438321-004>.
- 4 BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, p. 189–193, <https://doi.org/10.1007/BF01303701>.
- 5 HAGHIRI-GOSNET, A.-M.; RENARD, J.-P. CMR manganites: physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 36, n. 8, p. R127–R150, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/8/201>.
- 6 PHAN, M.-H.; YU, S.-C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 308, n. 2, p. 325–340, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025>.
- 7 FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 38, n. 8, p. R123–R152, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/r01>.
- 8 VERWEY, E. J. W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*, v. 144, p. 327, <https://doi.org/10.1038/144327b0>.
- 9 HERTZ, J. A. Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 14, p. 1165–1184, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.1165>.
- 10 MILLIS, A. J. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 48, p. 7183–7196, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7183>.
- 11 DAGOTTO, E. Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 309, n. 5732, p. 257–262, <https://doi.org/10.1126/science.1107559>.
- 12 GOODENOUGH, J. B. *Magnetism And The Chemical Bond*. New York: Wiley, 1963.
- 13 WHITE, R. M. *Quantum theory of magnetism magnetic properties of materials*. Berlin: Springer, 2007.
- 14 ANDERSON, P. W. Resonating valence bonds: a new kind of insulator? *Mater. Res. Bull.*, v. 8, p. 153–160, [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90167-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90167-0).
- 15 READ, N.; SACHDEV, S. Valence-bond and spin-Peierls ground states of low-dimensional quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 62, p. 1694, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1694>.
- 16 KITAEV, A. Anyons in an exactly solved model and beyond. *Annals of Physics*, v. 321, n. 1, p. 2–111, <https://doi.org/10.1016/j.aop.2005.10.005>.

- 17 HELTON, J. S. et al. Spin Dynamics of the Spin-1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 107204, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.107204>.
- 18 MOURIGAL, M. et al. Fractional spinon excitations in the quantum Heisenberg antiferromagnetic chain. *Nature Phys.*, v. 9, p. 435, <https://doi.org/10.1038/nphys2652>.
- 19 UEMURA, Y. et al. Muon Spin Relaxation in *AuFe* and *CuMn* Spin-Glasses. *Physical Review B*, v. 31, n. 1, p. 546–563, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.546>.
- 20 MOESSNER, R.; RAMIREZ, A. P. Geometrical frustration. *Physics Today*, v. 59, n. 2, p. 24–29, <https://doi.org/10.1063/1.2186278>.
- 21 SAVARY, L.; BALENTS, L. Quantum spin liquids: a review. *Rep. Prog. Phys.*, v. 80, n. 1, p. 016502, <https://doi.org/10.1088/0034-4885/80/1/016502>.
- 22 ZHOU, Y.; KANODA, K.; NG, T.-K. Quantum spin liquid states. *Reviews of Modern Physics*, v. 89, n. 2, p. 025003, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025003>.
- 23 BROHOLM, C. et al. Quantum spin liquids. *Science*, v. 367, n. 6475, p. eaay0668, <https://doi.org/10.1126/science.aay0668>.
- 24 NGUYEN, L. T.; CAVA, R. J. Hexagonal Perovskites as Quantum Materials. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 5, p. 2935–2965, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c0062>.
- 25 NGUYEN, L. T. et al. Geometrically frustrated trimer-based Mott insulator. *Physical Review Materials*, v. 2, n. 5, p. 054414, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.054414>.
- 26 NGUYEN, L. T.; CAVA, R. J. Trimer-based spin liquid candidate $\text{Ba}_4\text{NbIr}_3\text{O}_{12}$. *Physical Review Materials*, v. 3, n. 1, p. 014412, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.014412>.
- 27 YIN, C. et al. New 10H perovskites $\text{Ba}_5\text{Ln}_{1-x}\text{Mn}_{4+y}\text{O}_{15-\delta}$ with spin glass behaviour. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 33869–33874, <https://doi.org/10.1039/C7RA02183F>.
- 28 STAVROPOULOS, P. P.; PEREIRA, D.; KEE, H.-Y. Microscopic Mechanism for a Higher-Spin Kitaev Model. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 123, p. 037203, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.037203>.
- 29 ZVEREVA, E. A. et al. Zigzag antiferromagnetic quantum ground state in monoclinic honeycomb lattice antimonates $A_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 144401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144401>.
- 30 XU, C. et al. Possible Kitaev Quantum Spin Liquid State in 2D Materials with $S = 3/2$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 124, p. 087205, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.087205>.
- 31 CÔNSOLI, P. M. et al. Heisenberg-Kitaev model in a magnetic field: $1/S$ expansion. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 102, p. 155134, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.155134>.
- 32 KEITH, G. M. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$: A High Permittivity 12R-Type Hexagonal Perovskite. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 10, p. 2007–2015, <https://doi.org/10.1021/cm035317n>.

- 33 MIRANDA, L. et al. Composition-Structure-Property Relationships of 6H- and 12R-Type Hexagonal Ba(Mn,Ti)O_{3-δ} Perovskites. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 8, p. 1731–1742, <https://doi.org/10.1021/cm9001465>.
- 34 CUSSEN, E. J.; BATTLE, P. D. Crystal and Magnetic Structures of 2H BaMnO₃. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 3, p. 831–838, <https://doi.org/10.1021/cm991144j>.
- 35 ARAÚJO, J. C. R. de. *Síntese e caracterização estrutural do sistema de óxidos de metais Ba_{1-x}(Y, Ca, La)_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.5)*. Monografia (Bacharel em Física), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- 36 GARCIA, F. A. et al. Magnetic dimers and trimers in the disordered $S = \frac{3}{2}$ spin system BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O₃. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 224416, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224416>.
- 37 CANTARINO, M. R. et al. Dynamic magnetism in the disordered hexagonal double perovskite BaTi_{1/2}Mn_{1/2}O₃. *Physical Review B*, v. 99, n. 5, p. 054412, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.054412>.
- 38 LIU, J. et al. Frustrated magnetism of the triangular-lattice antiferromagnets α -CrOOH and α -CrOOD. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 23, n. 3, p. 033040, <https://doi.org/10.1088/1367-2630/abe813>.
- 39 Zhu, Z. et al. Disorder-induced Mimicry of a Spin Liquid in YbMgGaO₄. *Phys. Rev. Lett.*, v. 119, p. 157201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.157201>.
- 40 ANDRADE, E. C. et al. Cluster-Glass Phase in Pyrochlore XY Antiferromagnets with Quenched Disorder. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 120, p. 097204, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.097204>.
- 41 PARKER, E.; BALENTS, L. Finite-temperature behavior of a classical spin-orbit-coupled model for YbMgGaO₄ with and without bond disorder. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 184413, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.184413>.
- 42 LI, Y. et al. Muon Spin Relaxation Evidence for the U(1) Quantum Spin-Liquid Ground State in the Triangular Antiferromagnet YbMgGaO₄. *Physical Review Letters*, v. 117, n. 9, p. 097201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.097201>.
- 43 LI, Y. et al. Rare-Earth Triangular Lattice Spin Liquid: A Single-Crystal Study of YbMgGaO₄. *Physical Review Letters*, v. 115, n. 16, p. 167203, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.167203>.
- 44 LI, Y. et al. Gapless quantum spin liquid ground state in the two-dimensional spin-1/2 triangular antiferromagnet YbMgGaO₄. *Scientific Reports*, v. 5, p. 16419, <https://doi.org/10.1038/srep16419>.
- 45 LI, Y. et al. Crystalline Electric-Field Randomness in the Triangular Lattice Spin-Liquid YbMgGaO₄. *Physical Review Letters*, v. 118, n. 10, p. 107202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.107202>.
- 46 KANEKO, U. F. *Sondando estruturas cristalinas e interações magnéticas em perovskitas com espectroscopia Raman*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2012.

- 47 ISING, E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. Physik*, v. 31, p. 253–258, <https://doi.org/10.1007/BF02980577>.
- 48 BETHE, H. Zur Theorie der Metalle. *Z. Physik*, v. 71, p. 205–226, <https://doi.org/10.1007/BF01341708>.
- 49 KRAMERS, H. A.; WANNIER, G. H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I. *Phys Rev*, v. 60, p. 252, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.60.252>.
- 50 ONSAGER, L. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. *Phys Rev*, v. 65, p. 117, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>.
- 51 MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys Rev Lett*, v. 17, p. 1133, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.
- 52 WANG, Y.; YI, J. Chapter 4 - ferromagnetism in two-dimensional materials via doping and defect engineering. In: LIU, W.; XU, Y. (Ed.). *Spintronic 2D Materials*. Elsevier, 2020, (Materials Today). p. 95–124.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102154-5.00008-4>.
- 53 ZHANG, S. et al. Two-dimensional magnetic materials: structures, properties and external controls. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 13, n. 3, p. 1398–1424, <https://doi.org/10.1039/D0NR06813F>.
- 54 HASAN, M. N.; NAFIUIJAMAN, M.; LEE, Y.-K. Chapter 4 - 2D Nanomaterials for Gene Delivery. In: NURUNNABI, M.; MCCARTHY, J. R. (Ed.). *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*. Elsevier, 2019, (Micro and Nano Technologies).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815889-0.00004-0>.
- 55 SENAPATI, S.; MAITI, P. 9 - emerging bio-applications of two-dimensional nanoheterostructure materials. In: JIT, S.; DAS, S. (Ed.). *2D Nanoscale Heterostructured Materials*. Elsevier, 2020, (Micro and Nano Technologies). p. 243–255.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817678-8.00009-9>.
- 56 WEI, Y. et al. Two-dimensional functional materials: from properties to potential applications. *International Journal of Smart and Nano Materials*, Informa UK Limited, v. 11, n. 3, p. 247–264, <https://doi.org/10.1080/19475411.2020.1790055>.
- 57 NINGRUM, V. P. et al. Recent Advances in Two-Dimensional Magnets: Physics and Devices towards Spintronic Applications. *Research*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 2020, p. 1–19, <https://doi.org/10.34133/2020/1768918>.
- 58 HELLMAN, F.; et al. Interface-induced phenomena in magnetism. *Rev Mod Phys*, v. 89, n. 2, p. 025006, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025006>.
- 59 BURCH, K. S.; MANDRUS, D.; PARK, J.-G. Magnetism in two-dimensional van der Waals materials. *Nature*, v. 563, p. 47, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0631-z>.
- 60 CORTIE, D. L. et al. Two-Dimensional Magnets: Forgotten History and Recent Progress towards Spintronic Applications. *Adv Funct Mater*, v. 30, p. 1901414, <https://doi.org/10.1002/adfm.201901414>.

- 61 CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, p. 13–20, <https://doi.org/10.1038/nmat1804>.
- 62 HUANG, D.-J. et al. Magnetic Transitions of Multiferroic Frustrated Magnets Revealed by Resonant Soft X-ray Magnetic Scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 79, n. 1, p. 011009, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.011009>.
- 63 SINGH, A. K.; PATNAIK, S. Spin Frustrated Magnets: A novel Route to Multiferroicity. *AIP Conference Proceedings*, v. 1349, n. 1, p. 29–32, <https://doi.org/abs/10.1063/1.3605732>.
- 64 ZHANG, J. et al. Spin fluctuations and frustrated magnetism in multiferroic FeVO₄. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 89, n. 17, p. 174412, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174412>.
- 65 PEI, H. et al. The Frustration-induced Ferroelectricity of a Manganite Tricolor Superlattice with Artificially Broken Symmetry. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06640-y>.
- 66 SPALDIN, N. A.; RAMESH, R. Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 18, n. 3, p. 203–212, <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>.
- 67 CABRERA, I. et al. Coupled Magnetic and Ferroelectric Domains in Multiferroic Ni₃V₂O₈. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 103, n. 8, p. 087201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.087201>.
- 68 HUANG, S. W. et al. Magnetic Ground State and Transition of a Quantum Multiferroic LiCu₂O₂. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 101, n. 7, p. 077205, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.077205>.
- 69 HUANG, S. et al. Magnetic order of LiCu₂O₂ studied by resonant soft x-ray magnetic scattering. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 147, n. 5-6, p. 234–237, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.04.040>.
- 70 LUNKENHEIMER, P. et al. Multiferroicity in an organic charge-transfer salt that is suggestive of electric-dipole-driven magnetism. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 9, p. 755–758, <https://doi.org/10.1038/nmat3400>.
- 71 SARRAO, J. L.; THOMPSON, J. D. Superconductivity in Cerium- and Plutonium-Based ‘115’ Materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 76, n. 5, p. 051013, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.051013>.
- 72 PARK, T. et al. Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor CeRhIn₅. *Nature*, v. 440, p. 65–68, <https://doi.org/10.1038/nature04571>.
- 73 PETROVIC, C. et al. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 K. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 17, p. L337, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/17/103>.
- 74 MATHUR, N. D. et al. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, v. 394, p. 39, <https://doi.org/10.1038/27838>.

- 75 ADRIANO, C. *Efeitos da substituição química nos diagramas de fases dos férmions pesados Ce_2MIn_8 ($M = Rh$ e Ir)*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2009.
- 76 HEGGER, H. et al. Pressure-Induced Superconductivity in Quasi-2D $CeRhIn_5$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 4986–4989, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4986>.
- 77 EDELSTEIN, V. M. Triplet superconductivity and magnetoelectric effect near the s-wave-superconductor/normal-metal interface caused by local breaking of mirror symmetry. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 020505, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.020505>.
- 78 HERING, E. N. et al. Residual superconducting phases in the disordered $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ alloys. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 184517, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184517>.
- 79 MOSHOPOULOU, E. G. et al. Structure of Ce_2RhIn_8 : an example of complementary use of high-resolution neutron powder diffraction and reciprocal-space mapping to study complex materials. *Acta Crystallographica Section B*, v. 62, n. 2, p. 173–189, <https://doi.org/10.1107/S0108768106003314>.
- 80 LORA-SERRANO, R. *Determinação de estruturas magnéticas de novos compostos intermetálicos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2006.
- 81 PARRATT, L. G. Electronic band structure of solids by x-ray spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 31, p. 616–645, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.31.616>.
- 82 MAZALI, I. O. *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações*. Dissertação (Bachelor Thesis) — UNICAMP, August 2003.
- 83 NETO, N. M. de S. *Perfis de Orden Local e Anisotropía Magnética em Filmes Finos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2007.
- 84 GROOT, F. de. X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 67, p. 529, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(93\)02041-J](https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)02041-J).
- 85 STAVITSKI, E.; GROOT, F. M. de. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges. *Micron*, v. 41, n. 7, p. 687–694, <https://doi.org/10.1016/j.micron.2010.06.005>.
- 86 ANKUDINOV, A. L. et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, p. 7565–7576, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7565>.
- 87 ANKUDINOV, A. L. et al. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 104107, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104107>.

- 88 MACALUSO, R. T. et al. Single-Crystal Growth of Ln_2MIn_8 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$): Implications for the Heavy-Fermion Ground State. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 6, p. 1394–1398, <https://doi.org/10.1021/cm021063e>.
- 89 MORENO, M.; JORISSEN, K.; REHR, J. Practical aspects of electron energy-loss spectroscopy (EELS) calculations using FEFF8. *Micron*, v. 38, n. 1, p. 1–11, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.03.011>.
- 90 COWAN, R. D. *The theory of atomic structure and spectra*. California: University of California Press, 1981.
- 91 OMAR, M. A. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. [S.l.]: Addison-Wesley Pub, 1975.
- 92 ATHAYDE, D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.
- 93 SMART, L. E.; MOORE, E. A. *Solid state chemistry: an introduction*. [S.l.]: Boca Raton: Taylor and Francis CRC Press, 2006.
- 94 EASON, R. (Ed.). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. John Wiley Sons, Ltd, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470052120>.
- 95 MARTIN, L.; CHU, Y.-H.; RAMESH, R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 68, n. 4, p. 89–133, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.03.001>.
- 96 FISK, Z.; REMEIKA, J. Chapter 81 Growth of single crystals from molten metal fluxes. In: GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. (Ed.). Elsevier, 1989, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 12). [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(89\)12005-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(89)12005-4).
- 97 CANFIELD, P. C.; FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical Magazine Part B*, v. 65, n. 6, p. 1117–1123, <https://doi.org/10.1080/13642819208215073>.
- 98 FIGUEROA, S. J. A. et al. Upgrades to the XAFS2 beamline control system and to the endstation at the LNLS. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 712, n. 1, p. 012022, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012022>.
- 99 BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511809194>.
- 100 FURUTA, S.; MIYANAGA, T.; WATANABE, I. An Abnormally Large EXAFS Debye-Waller Factor for a Mo–O Bond in Hexamolybdate. *AIP Conference Proceedings*, v. 882, n. 1, p. 141–143, <https://doi.org/10.1063/1.2644455>.
- 101 KNAPP, G. et al. XANES study of 3d oxides: Dependence on crystal structure. *Solid State Communications*, v. 44, n. 9, p. 1343–1345, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90889-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90889-4).

- 102 FARGES, F. m. c.; BROWN, G. E.; REHR, J. J. Ti *K*-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 56, p. 1809–1819, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.1809>.
- 103 REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, v. 72, n. 3, p. 621–654, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621>.
- 104 REHR, J. J.; ANKUDINOV, A. L. Progress in the theory and interpretation of XANES. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, n. 1, p. 131–140, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.014>.
- 105 YASAKA, M. X-ray thin-film measurement techniques V. X-ray reflectivity measurement. *The Rigaku Journal*, v. 26, n. 2, p. 1–9, 2010.
- 106 WU, Y.-C.; WANG, S.-F.; CHEN, S.-H. Microstructural Investigation of Ba(Ti_(1-x)Mn_x)O₃ Ceramics with 6H- and 12R-Polytypes. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 9, p. 2099–2108, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03165.x>.
- 107 HÛTCH, M.; SNOECK, E.; KILAAS, R. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy*, v. 74, n. 3, p. 131–146, [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(98\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(98)00035-7).
- 108 KANG, J.-S. et al. Spatial Chemical Inhomogeneity and Local Electronic Structure of Mn-Doped Ge Ferromagnetic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 94, p. 147202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.147202>.
- 109 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, n. Pt 4, p. 537–541, <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- 110 DANIEL, M. et al. X-ray absorption studies of the local structure and *f*-level occupancy in CeIr_{1-x}Rh_xIn₅. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 054417, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.054417>.
- 111 NICKLAS, M. et al. Two superconducting phases in CeRh_{1-x}Ir_xIn₅. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 70, n. 2, p. 020505, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.020505>.

Apêndices

Apêndice A – Publicações

Publicações relacionadas com este trabalho:

- GARCIA, F. A.; KANEKO, U. F.; GRANADO, E.; SICHELSCHMIDT, J.; HÖLZEL, M.; DUQUE, J. G. S.; NUNES, C. A. J.; **AMARAL, R. P.**; MARQUES-FERREIRA, P.; LORA-SERRANO, R. Magnetic dimers and trimers in the disordered $S = 3/2$ spin system $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, v. 91, p. 224416, 2015.
- CANTARINO, M. R.; **AMARAL, R. P.**; FREITAS, R. S.; ARAÚJO, J. C. R.; LORA-SERRANO, R.; LUETKENS, H.; BAINES, C.; BRAUNINGER, S.; GRINENKO, V.; SARKAR, R.; KLAUSS, H. H.; ANDRADE, E. C.; GARCIA, F. A. Dynamic magnetism in the disordered hexagonal double perovskite $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. **99**, n. 5, p. 054412, fev. 2019

Publicações em colaboração:

- LORA-SERRANO, R.; GARCIA, D.J.; BETANCOURTH, D.; **AMARAL, R.P.**; CAMILO, N.S.; ESTÉVEZ-RAMS, E.; ORTELLADO G.Z., L.A.; PAGLIUSO, P.G. Dilution effects in spin 7/2 systems. The case of the antiferromagnet GdRhIn_5 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. **405**, p. 304-310, 2016.
- **AMARAL, R.P.**; LORA-SERRANO, R.; GARCIA, D.J.; IWAMOTO, W.A.; BETANCOURTH, D.; CADOGAN, J.M.; MUÑOZ-PÉREZ, S.; AVDEEV, M.; COBAS-ACOSTA, R.; BITTAR, E.M.; DUQUE, J.G.S.; PAGLIUSO, P.G. Antiferromagnetic exchange weakening in the TbRhIn_5 intermetallic system with Y-substitution. *INTERMETALLICS*, v. **98**, p. 161-168, 2018.
- MERCENA, S.G.; DUQUE, J.G.S.; SILVA, L.S.; LORA-SERRANO, R.; **AMARAL, R.P.**; CADOGAN, J.M.; GARCIA, D.J. Doping the intermetallic compound ErNi_3Al_9 with Cu: A structural and magnetic characterization of a phase transition. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, v. **785**, p. 105-109, 2019.