

**ESTUDO DO COMPOSTO  $\text{CuGeO}_3$  POR  
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE  
FOTOEMIÇÃO E FOTOABSORÇÃO  
DE RAIOS X**

*Daniela Zanchet Nelson Cruz*

*Este exemplar corresponde à versão final  
da tese de mestrado defendida pelo aluno  
Daniela Z. N. Cruz e aprovada pela  
comissão julgadora.*

*Baurinhos, 25 de maio de 1997*

*Heitor*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP**

**C889e**

**Cruz, Daniela Zanchet Nelson** \*

**Estudo do composto  $\text{CuGeO}_3$  por técnicas espectroscópicas de fotoemissão e fotoabsorção de raios X / Daniela Zanchet Nelson Cruz. - Campinas, SP: [s.n.], 1997.**

**Orientador: Hélio Tolentino.**

**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

- 1. Óxidos de cobre. 2. Espectroscopia de fotoelétron.  
3. Espectroscopia de raios x. I. Hélio Tolentino.  
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física  
"Gleb Wataghin". III. Título.**

Dissertação apresentada para  
obtenção do grau de mestre por

*Daniela Zanchet Nelson Cruz*

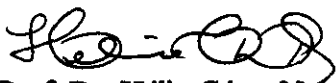
**ESTUDO DO COMPOSTO  $\text{CuGeO}_3$  POR TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS DE FOTOEMIÇÃO E  
FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X.**

**Orientador : Dr. Hélio Tolentino  
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**

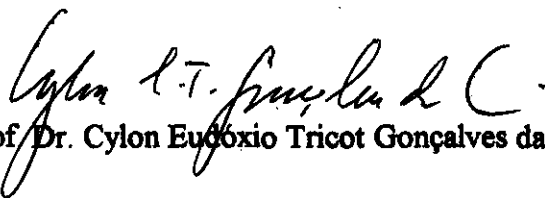
**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE**  
***DANIELA ZANCHET NELSON CRUZ***

DATA: 08 / 07 / 96

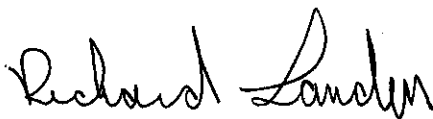
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Hélio César Nogueira Tolentino (Orientador)



- Prof. Dr. Cylon Eudócio Tricot Gonçalves da Silva



- Prof. Dr. Richard Landers

*Aos meus adoráveis pais, que sempre  
me apoiaram irrestritamente,  
e ao meu marido, com quem os  
dias são mais belos.*

# ***Agradecimentos***

São inúmeras as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho. Entretanto, algumas “sofreram” um pouco mais, como :

- Prof. César, que me desviou para a física;
- Edilson, Guilherme, Rafael, Carlos, que me ajudaram na montagem do canhão de elétrons;
- Milton, Reginaldo, Flávio, Pacheco pela ajuda nos “pequenos” problemas que tivemos com vácuo;
- Margarida e Lu, pela ajuda na correção desse trabalho;
- Varlei, Júlio, Roman, Flávio e demais pessoas do Laboratório pelo convívio alegre diário.

Ao pessoal do CAMD, pelo auxílio técnico, e em especial ao Eizi Morikawa que acompanhou integralmente meu estágio.

À Alexandra, pelo companheirismo e pelos inúmeros parafusos que apertamos durante esse trabalho, pelas discussões e “dores de estômago” que partilhamos.

Ao Miguel pela paciência e explicações, essenciais à compreensão dos problemas abordados.

Ao Hélio, muito mais que um orientador um amigo, no que fosse preciso.

Um agradecimento especial ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, como instituição, pelo incentivo e apoio financeiro em muitas etapas desse trabalho. À CAPES pelo apoio financeiro. A montagem experimental de fotoemissão contou com o apoio financeiro da FAPESP.

## Resumo

O composto  $\text{CuGeO}_3$  apresenta propriedades magnéticas interessantes. É um isolante, com cadeia linear antiferromagnética, que sofre transição de spin-Peierls em torno de 14K. Utilizando técnicas espectroscópicas de fotoemissão (nível 2p do cobre e banda de valência) e fotoabsorção de raios X, estudamos a estrutura eletrônica desse composto. Para explicar os espectros usamos o modelo de *cluster*, que considera processos de transferência de carga entre metal-ligante, interações eletrostáticas e um parâmetro de hibridização entre as configurações. O estado fundamental é uma mistura das configurações  $3d^9$  e  $3d^{10}\underline{L}$ , ( $\underline{L}$  denota uma buraco no ligante). O espectro do nível 2p apresenta um pico principal, que corresponde ao estado final  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$ , e um satélite, em mais alta energia de ligação, correspondente ao estado  $\underline{c}3d^9$  ( $\underline{c}$  denota um buraco no nível 2p do cobre). Em relação ao composto padrão CuO, o termo de hibridização é aproximadamente o mesmo já que as distâncias interatômicas são muito similares. Por sua vez, a transferência de carga entre cobre-oxigênio é dificultada devido à presença do germânio, que tende a estabilizar o sítio do oxigênio. O espectro da banda de valência também é composto por dois picos: um principal, formado por uma mistura dos estados  $3d^{10}\underline{L}^2$  e  $3d^9\underline{L}$ , e um pico satélite, em mais alta energia de ligação, de caráter predominante  $3d^8$ . Os efeitos da simetria e do campo cristalino são mais relevantes nesse caso e as simplificações do modelo limitam sua concordância quantitativa com os resultados experimentais. O espectro de fotoabsorção (borda K do oxigênio) pode ser interpretado qualitativamente como uma combinação dos espectros do CuO e do  $\text{GeO}_2$ . O espectro apresenta um pico correspondente à hibridização  $\text{Cu}3d - \text{O}2p$ , e uma estrutura alargada em mais alta energia, correspondente à hibridização  $\text{Ge}4sp^3/\text{Cu}4sp - \text{O}2p$ . A diminuição da intensidade do pico  $\text{Cu}3d - \text{O}2p$  em relação ao CuO é confirmada pela menor porcentagem da configuração  $3d^{10}\underline{L}$  no estado fundamental, calculada pelo espectros de fotoemissão.

# Sumário

<b>Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO COMPOSTO À TRANSIÇÃO DE SPIN-PEIERLS <math>\text{CuGeO}_3</math> .....</b>	<b>5</b>
I - Introdução.....	6
II - Estrutura Cristalográfica.....	6
III - Transição de Spin-Peierls.....	8
IV - Estrutura Cristalográfica Abaixo da Temperatura de Transição.....	13
V - Resistividade e Calor Específico.....	14
VI - Propriedades Estruturais dos Compostos Padrão.....	15
<b>Capítulo 3 - TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>17</b>
I - Interação da Radiação com a Matéria.....	18
II - Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X.....	18
II.1 Princípios.....	18
II.2 Instrumentação.....	20
II.3 Desenvolvimento Experimental.....	21
III - Espectroscopia de Fotoabsorção de Raios X.....	24
IV.1 Princípios.....	24
IV.2 Instrumentação.....	25
IV.3 Processos de decaimento e detecção.....	26
IV - Amostras.....	28



<b>Capítulo 4 - MODELOS TEÓRICOS APLICADOS AOS METAIS DE TRANSIÇÃO.....</b>	<b>32</b>
I - Introdução.....	33
II - Teoria do Campo Cristalino.....	33
III- Teoria dos Orbitais Moleculares.....	38
IV - Modelo de Impureza de Anderson - Diagrama ZSA.....	44
V - Modelo de <i>cluster</i> .....	50
 <b>Capítulo 5 - ESPECTROS DE FOTOEMIÇÃO E FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>55</b>
I - Análise dos Espectros de Fotoemissão do Nível 2p do Cobre.....	56
II - Espectros de Fotoemissão da Banda de Valência.....	65
III - Análise dos Espectros de Fotoabsorção do Nível O1s.....	72
III.1 Composto CuO.....	73
III.2 Composto GeO <sub>2</sub> .....	75
III.3 Composto CuGeO <sub>3</sub> .....	75
 <b>Capítulo 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>78</b>
 <b>Apêndice A : Regra de Ouro de Fermi.....</b>	<b>82</b>
<b>Apêndice B : Modelo de Cluster Aplicado à Banda de Valência (CuO e CuGeO<sub>3</sub>).....</b>	<b>87</b>
 <b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>91</b>

## **Capítulo 1**

# **INTRODUÇÃO**

O composto  $\text{CuGeO}_3$  é mais um dos membros da vasta de família de óxidos de cobre que apresentam propriedades interessantes. É um isolante de cor azul, onde o cobre está no estado de oxidação +2 (configuração da camada mais externa  $3d^9$ ). Isto resulta na existência de um elétron desemparelhado ( $spin = 1/2$ ), possibilitando a formação de cadeias antiferromagnéticas ao longo de uma das direções cristalográficas.

Em 1993, Hase, Terasaki e Uchinokura, observaram que a susceptibilidade magnética do  $\text{CuGeO}_3$  caía para valores próximos de zero abaixo de 14K. Eles mediram essa grandeza em todas as direções e encontraram o mesmo resultado. A conclusão deste trabalho foi a de que o composto  $\text{CuGeO}_3$  sofria transição de spin-Peierls em torno daquela temperatura. O interesse inicial do trabalho era o de estudar as propriedades magnéticas desse composto quase-unidimensional para posterior comparação com o supercondutores a alta temperatura de transição [Bednorz e Muller, 1986, 1988]. Na família dos supercondutores, o cobre está localizado no centro de um plano quadrado de oxigênios, formando um sistema quase-bidimensional.

A transição de spin-Peierls [Bray, 1983] tinha sido observada até então apenas em compostos orgânicos [Jacobs et al., 1976; Huizinga et al., 1979; Schwerdtfeger et al., 1982]. Esses compostos geralmente possuem estruturas cristalográficas complicadas, o que dificulta o estudo dos processos que ocorrem durante a transição. Por outro lado, o composto  $\text{CuGeO}_3$  possui estrutura cristalográfica simples e bem determinada, despertando interesse em vários grupos de pesquisa no que se refere ao estudo dos fenômenos que ocorrem na transição. Inúmeras medidas vem sendo feitas na área de difração e espalhamento de nêutrons e elétrons, mas muito pouco foi apresentado na literatura sobre as propriedades eletrônicas desse composto.

As técnicas espectroscópicas auxiliam na elucidação da estrutura eletrônica dos compostos. Na espectroscopia de fotoemissão de raios X um elétron é arrancado de um nível ocupado. Através da análise do número de elétrons em função da sua energia cinética, é possível extrair dados sobre a hibridização, transferência de carga e repulsão coulombiana entre buracos. Informações sobre estados ocupados são obtidas. Por outro lado, na técnica de fotoabsorção de raios X um elétron é excitado de um nível profundo para um nível vazio, próximo ao nível de Fermi do sistema. O elétron permanece “ligado” e a transição

segue regras de seleção bem definidas. As informações obtidas auxiliam na interpretação dos estados desocupados do sistema. São portanto técnicas complementares.

O objetivo desse trabalho consiste no estudo do composto  $\text{CuGeO}_3$  através das técnicas espectroscópicas de fotoemissão e fotoabsorção de raios X, o que incluiu a montagem do aparato experimental utilizado nas experiências de fotoemissão de raios X. Apresentaremos a seguir o plano deste manuscrito.

---

**Capítulo 2**

---

Introduzimos as propriedades do composto  $\text{CuGeO}_3$ : sua característica principal é a formação pelos átomos de cobre de cadeias lineares antiferromagnéticas, responsáveis pela transição de spin-Peierls. Introduzimos resumidamente também as propriedades dos compostos padrão, que auxiliarão no desenvolvimento dos modelos teóricos e interpretação.

---

**Capítulo 3**

---

Os princípios básicos das técnicas espectroscópicas de fotoemissão e fotoabsorção de raios X, usadas no estudo da estrutura eletrônica do composto  $\text{CuGeO}_3$ , são introduzidos, juntamente com a instrumentação envolvida nas medidas.

---

**Capítulo 4**

---

Alguns modelos teóricos são aplicados aos metais de transição. A teoria do campo cristalino e a teoria dos orbitais moleculares fornecem uma interpretação qualitativa das bandas formadas, falhando porém, na previsão do caráter isolante destes compostos. As teorias que consideram efeitos de correlação são apresentadas e as simplificações necessárias são feitas para a dedução do modelo de *cluster*.

---

**Capítulo 5**

---

Apresentamos os resultados experimentais de fotoemissão do nível  $2p$  do cobre e banda de valência para os compostos  $\text{CuGeO}_3$  e  $\text{CuO}$ . Fazemos a análise dos parâmetros envolvidos através do modelo de *cluster*. Os espectros de fotoabsorção da borda  $1s$  do oxigênio para os compostos  $\text{CuO}$ ,  $\text{GeO}_2$  e  $\text{CuGeO}_3$  são interpretadas qualitativamente.

---

**Capítulo 6**

---

Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

## **Capítulo 2**

### **PROPRIEDADES DO COMPOSTO À TRANSIÇÃO DE SPIN-PEIERLS $\text{CuGeO}_3$**

## I - Introdução

Pesquisando as propriedades magnéticas do composto  $\text{CuGeO}_3$ , Hase, Terasaki e Uchinokura [1993] constataram que ele sofria transição do tipo spin-Peierls próximo a 14K, despertando grande interesse entre pesquisadores de diferentes áreas. A novidade foi o fato de que somente poucos compostos orgânicos, como o tetratiafulvalina bis-*cis*-(1,2-perfluorometileno-1,2ditiolato)-cobre  $[\text{TTF-CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]$ , denominado TTF-CuBDT [Jacobs et al., 1976; Huizinga et al., 1979], apresentavam esse tipo de transição. Os compostos orgânicos possuem estruturas cristalográficas complicadas, o que dificulta o entendimento dos fenômenos envolvidos na transição. Por outro lado, o composto  $\text{CuGeO}_3$  possui estrutura cristalográfica bem conhecida. É um isolante em todas as temperaturas, possuindo na sua estrutura cadeia linear de Cu-O. Inúmeras medidas magnéticas, de difração e de espalhamento de nêutrons e de elétrons vêm sendo realizadas [Schwerdtfeger et al., 1982; Hirota et al., 1995; Kamimura et al., 1994; Arai et al., 1994; Nishi et al., 1994a; Pouget et al., 1994], na tentativa de estudar os processos que ocorrem durante a transição. Entretanto, pouco tem sido feito na área de espectroscopia [Terasaki et al., 1995].

## II - Estrutura Cristalográfica

A estrutura cristalográfica do composto  $\text{CuGeO}_3$  foi determinada por Völlenkle et al., em 1967. O composto  $\text{CuGeO}_3$  possui célula unitária ortorrômbica com duas fórmulas químicas por célula primitiva. É formado por octaedros de  $[\text{CuO}_6]$  e tetraedros de  $[\text{GeO}_4]$  distorcidos. Ao longo do eixo *b*, os octaedros de cobre estão unidos por oxigênios apicais (O1). Como eles estão alongados na direção do seu eixo, a distância Cu-Cu ao longo do eixo *b* é muito maior que a distância Cu-Cu na direção do eixo *c*. Ao longo do eixo *c* também existe a formação de cadeias alternadas de Ge-O<sub>3</sub> (Figura 2.1). Os oxigênios que participam na formação da cadeia linear de Cu-O<sub>2</sub> são oxigênios planares (O2). As dimensões da célula unitária bem como as distâncias interatômicas são apresentadas na Tabela 2.I.

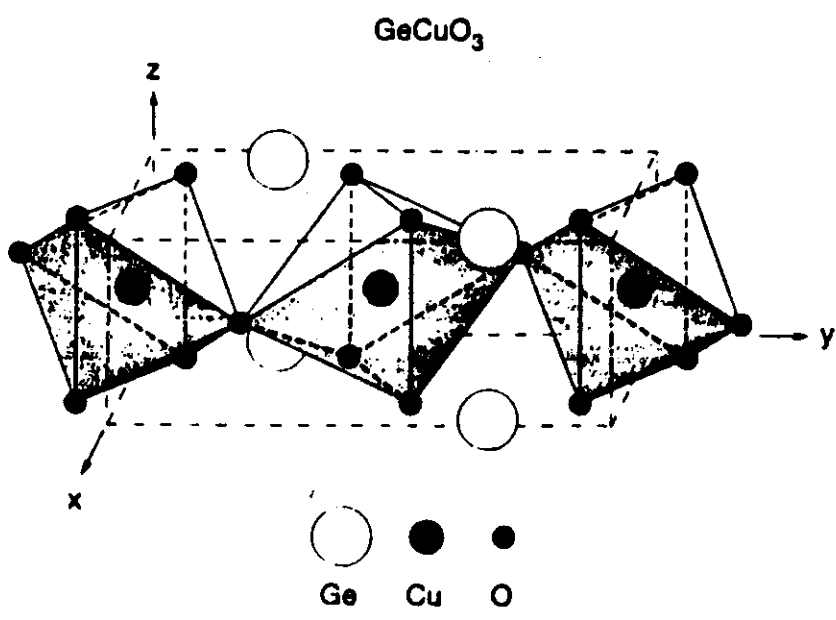
A configuração eletrônica da banda de valência do cobre no estado de oxidação +2 é  $3d^9$ , possibilitando a formação de uma cadeia linear antiferromagnética ( $S=1/2$ ). O germânio não possui elétrons desemparelhados não contribuindo diretamente nas

propriedades magnéticas do composto. Para entender a estrutura cristalográfica abaixo da temperatura de transição é necessário uma breve descrição das características da transição de spin-Peierls.

**Tabela 2.I :** Dimensões da célula primitiva e distância entre os átomos do  $\text{CuGeO}_3$  [Völlenkle et al., 1967].

	distâncias (Å)		direções	comprimento (Å)
Cu - O1	2.766		<i>a</i>	4.81
Cu - O2	1.942		<i>b</i>	8.47
Ge - O1	1.769		<i>c</i>	2.94
Ge - O2	1.724			

O ângulo formado entre o plano de oxigênios O2 e o os oxigênios apicais O1 é de 4°.



**Figura 2.1 :** Célula primitiva ortorrômbica para o  $\text{CuGeO}_3$ . As cadeias de  $\text{Cu-O}_2$  se localizam ao longo do eixo *c* e estão espaçadas por cadeias de  $\text{Ge-O}_3$  que se formam na mesma direção [Mattheiss, 1994].



### III - Transição de Spin-Peierls

Na transição de spin-Peierls (SP) ocorre dimerização progressiva de uma cadeia linear antiferromagnética em função da temperatura, causada principalmente pelo acoplamento da cadeia de *spins* (unidimensional) com a rede de fônons (tridimensional). Para ocorrer a dimerização, o sistema necessita de energia, que é suprida por mudanças na ordem magnética (energia elástica *versus* energia magnética).

De acordo com o que tem sido observado até o momento, algumas condições são necessárias para que a transição de spin-Peierls possa ocorrer [Nishi et al., 1994b; Bray et al., 1983] :

- (1) cadeia quase-unidimensional,
- (2) caráter isolante,
- (3) número quântico de *spin* igual a 1/2,
- (4) acoplamento antiferromagnético na cadeia.

O composto  $\text{CuGeO}_3$  preenche todas essas condições. Os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ), que formam uma cadeia linear ao longo do eixo  $c$ , acoplam-se antiferromagneticamente com *spins* alinhados ao longo desse eixo. Devido à grande interação entre os elétrons dentro da banda 3d (ver capítulo 4), este composto tem características de um bom isolante.

A Hamiltoniana que descreve o acoplamento entre *spins* para uma cadeia linear antiferromagnética é dada por [Jacobs et al., 1976]:

$$H = \sum_{i=1}^{N/2} (J_1 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i-1} + J_2 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}) \quad (2.1)$$

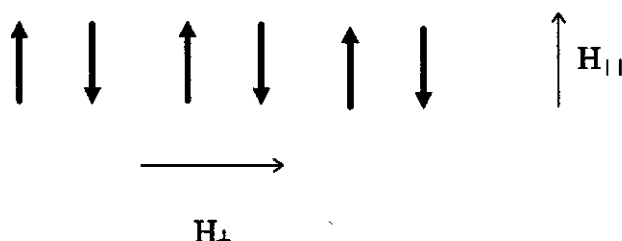
onde  $J$  descreve o acoplamento entre *spins* ( $S$ ) de dois sítios vizinhos.  $N$  é o número de íons na cadeia linear.

Definindo  $\alpha = J_1/J_2$ , parâmetro que define o acoplamento ao longo da cadeia linear, podemos diferenciar 3 casos :

- $\alpha = 1$ , a cadeia é uniforme;
- $\alpha < 1$ , a cadeia é alternada;
- $\alpha = 0$ , a cadeia é formada por dímeros isolados.

Numa cadeia uniforme ( $\alpha = 1$ ) a aplicação de um campo magnético perpendicular ao ordenamento dos *spins* provoca, através de mudanças infinitesimais, um ordenamento

dos *spins* na direção de aplicação do campo. A susceptibilidade magnética tem o comportamento esperado, com valor diferente de zero até a temperatura do zero absoluto ( $\chi_{\perp} \neq 0$  a  $T=0K$ ). O mesmo não ocorre para um campo magnético aplicado paralelamente a direção dos *spins*. Para ocorrer ordenamento com o campo nessa direção seria necessário promover a inversão dos *spins*. Isso envolveria uma energia muito grande, que não pode ser entregue ao sistema por campos magnéticos usuais, fazendo com que a susceptibilidade tenda a zero com a diminuição da temperatura, se anulando no zero absoluto ( $\chi_{||}=0$  a  $T=0K$ ).

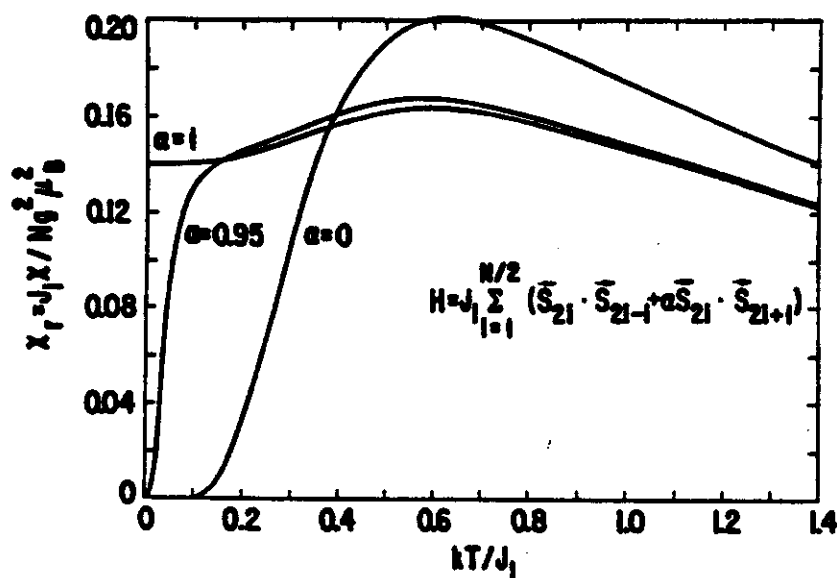


**Figura 2.2 :** Campo magnético paralelo ( $H_{||}$ ) e perpendicular ( $H_{\perp}$ ) a uma cadeia uniforme antiferromagnética.

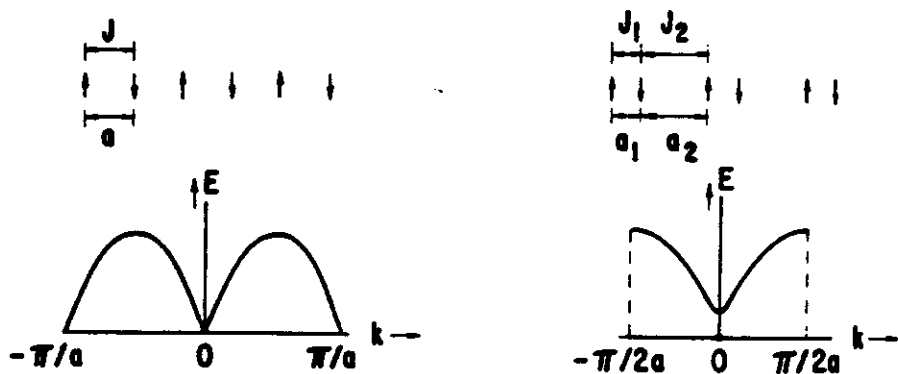
No entanto, se o sistema sofrer transição do tipo spin-Peierls, ocorrerá a dimerização da cadeia linear antiferromagnética, formando um sistema de dímeros praticamente isolados ( $\alpha = 0$ ). O material nesse caso passa a ser diamagnético, e a susceptibilidade cai para valores próximos a zero muito rapidamente na temperatura onde ocorre a transição. A resposta do meio será independente da direção do campo aplicado, já que o material deixa de ter ordem magnética de longo alcance.

A Figura 2.3 mostra a susceptibilidade magnética normalizada  $\chi_r = \chi J_1 / N g^2 \mu_B^2$  em função de  $kT/J_1$  para os casos de  $\alpha = 1$ ,  $\alpha = 0.95$  e  $\alpha = 0$ , (com  $N \rightarrow \infty$ ). Observamos os comportamentos previstos para os casos extremos  $\alpha = 1$  (cadeia uniforme) e  $\alpha = 0$  (dímeros isolados), enquanto que para uma cadeia fracamente dimerizada, a curva é bastante semelhante à de uma cadeia uniforme, exceto a baixas temperaturas, onde a dimerização se torna importante e a susceptibilidade cai a zero.

Uma outra maneira de examinar o problema é analisando o espectro dos estados excitados nesses casos (Figura 2.4). Para uma cadeia antiferromagnética uniforme a dispersão da banda é proporcional ao módulo do seno do vetor de onda ( $\varepsilon(k) = E - E_0 \sim |\sin k|$ ). A excitação mais baixa para uma “onda de spin” é degenerada com o estado fundamental (na realidade o *gap* magnético varia com  $1/N$ ). Para uma cadeia alternada, um *gap* de excitação sempre existe. A  $T = 0K$ , a susceptibilidade é igual a zero quando  $\alpha < 1$ . Para uma cadeia uniforme, entretanto, a degenerescência  $1/N$  implica numa densidade finita de estados excitados próximos ao estado fundamental, e corresponde a uma susceptibilidade magnética não nula. A dimerização de uma cadeia uniforme quebra essa degenerescência, conduzindo as flutuações do ponto zero para estados magnéticos menos energéticos, baixando a energia magnética do estado fundamental. Essa é a essência da transição de spin-Peierls de um ponto de vista mais formal.



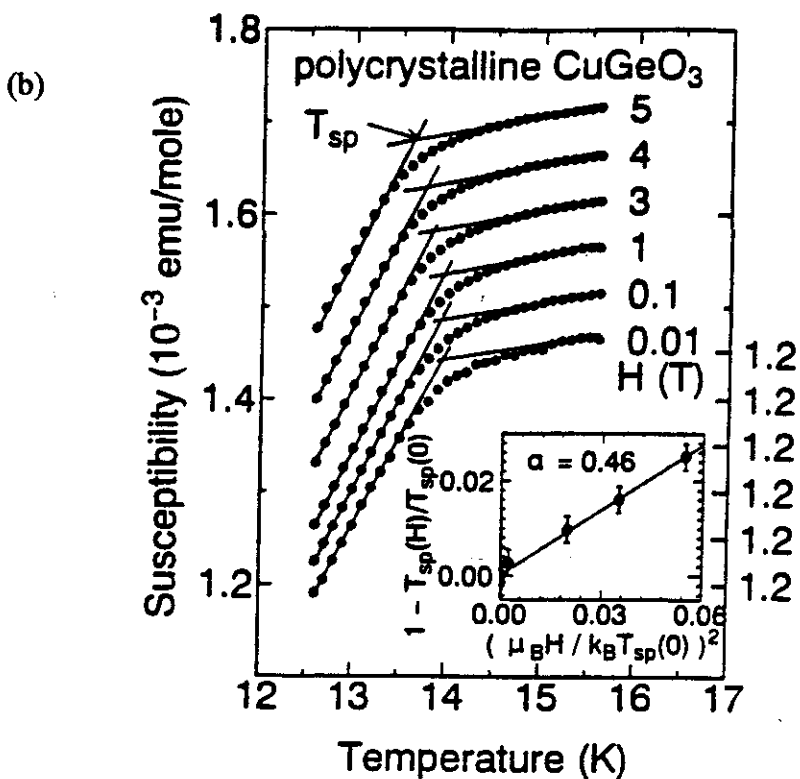
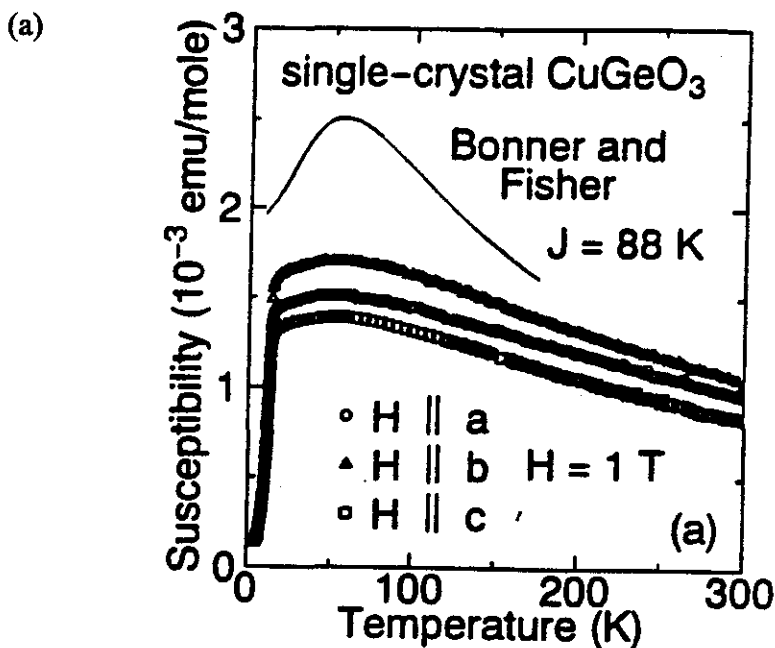
**Figura 2.3** : Susceptibilidade antiferromagnética em função da temperatura esperada para uma cadeia uniforme ( $\alpha = 1$ ) e uma cadeia fracamente acoplada ( $\alpha < 1$ ) [Jacobs et al., 1976]. A curva para  $\alpha = 0$  representa pares de dímeros isolados.



**Figura 2.4 :** Representação esquemática da energia de excitação em função do vetor de onda  $k$  de uma cadeia uniforme antiferromagnética ( $\alpha = 1$ ) e uma cadeia alternada ( $\alpha < 1$ ). Na cadeia alternada, a célula unitária dobra de tamanho [Jacobs et al., 1976].

A transição de spin-Peierls se assemelha à transição de Peierls que ocorre em sistemas metálicos unidimensionais. Na transição de Peierls o sistema passa de metal a isolante com a diminuição da temperatura, enquanto que na transição de spin-Peierls o sistema é sempre isolante, passando de um sistema antiferromagnético a um não magnético.

Na dimerização, ocasionada principalmente pelo acoplamento entre a cadeia unidimensional de *spins* e os fônons do sistema (3D) [Bray et al., 1983], o estado fundamental é um estado singlete, e o estado excitado um estado tripleto. Para o composto  $\text{CuGeO}_3$ , a temperatura de transição ( $T_{sp}$ ) é em torno de 14K, correspondendo a um *gap* da ordem de 0,001eV. Hase et al. [1993] mediram a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética, num campo magnético de 1T nas configurações com  $H$  paralelo aos três eixos principais (Figura 2.5(a)). O que chamou a atenção foi o fato da susceptibilidade magnética cair exponencialmente a valores próximos a zero abaixo de 14K nas três direções.



**Figura 2.5 :** (a) Susceptibilidade magnética medida por Hase et al. [1993] em um monocristal de  $\text{CuGeO}_3$ , com  $H=1\text{T}$ .

(b) Medida da variação da temperatura de transição com o campo magnético, para uma amostra policristalina de  $\text{CuGeO}_3$ .

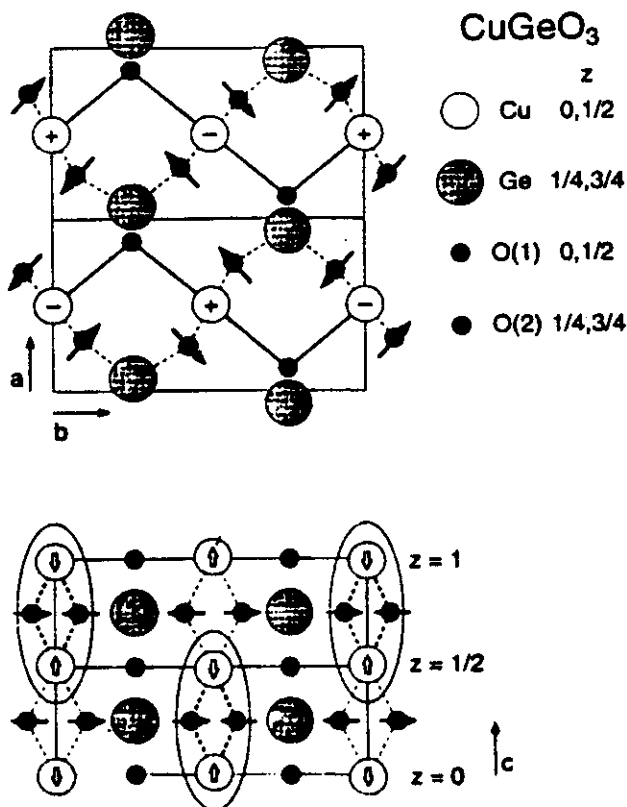
A hipótese de uma simples transição estrutural, não influenciada pela interação antiferromagnética, foi descartada medindo-se a dependência da temperatura de transição com a intensidade do campo magnético (Figura 2.5(b)).

#### IV - Estrutura Cristalográfica Abaixo da Temperatura de Transição

Inúmeras medidas de difração e espalhamento de elétrons e nêutrons foram feitas, com objetivo de estudar melhor as flutuações que ocorrem nos parâmetros de rede na região da transição. Através de difração de nêutrons, K. Hirota et al. [1994], mediram os parâmetros de rede abaixo da temperatura de transição (Tabela 2.II). Como a dimerização ocorre ao longo do eixo *c*, a nova célula unitária dobra de tamanho nessa direção (Figura 2.6). Outro fato descoberto com medidas de difração é que a dimerização se dá fora de fase nas direções *a* e *b*, dobrando de tamanho na direção *a* (na direção *b* da célula unitária original já estavam incluídas duas cadeias de Cu-O<sub>2</sub> ).

**Tabela 2.II :** Deslocamentos atômicos da estrutura cristalográfica do composto CuGeO<sub>3</sub> abaixo da temperatura de transição determinados por difração de nêutrons [Hirota et al., 1994]. Os valores dados são frações da nova célula unitária (*a* ' = 2*a*, *c* ' = 2*c*).

	Deslocamentos atômicos	Valor
Cu	$\Delta z/z$	-0.00139
O(2)	$\Delta x/x$	0.00104
O(2)	$\Delta y/y$	0.00125



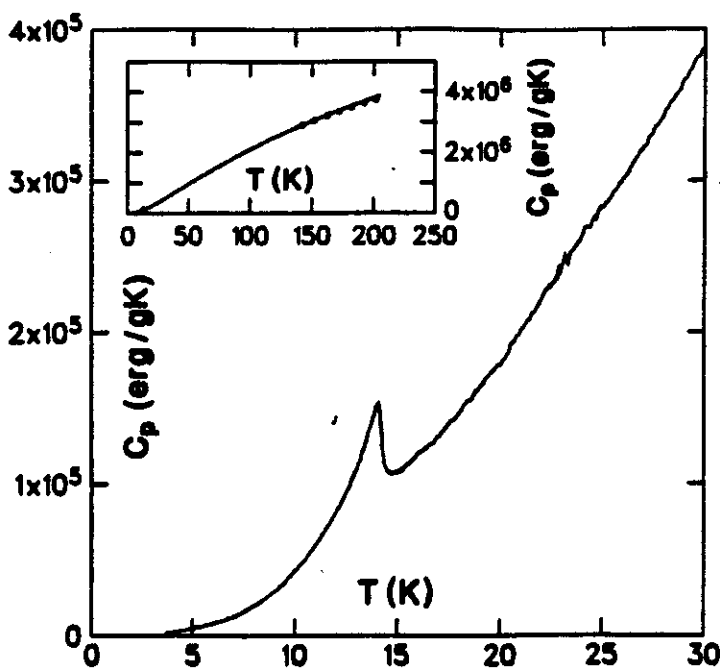
**Figura 2.6 :** Representação esquemática da estrutura cristalina abaixo da temperatura de transição. Os retângulos mostram a célula unitária para temperaturas altas. A célula dobra de tamanho nas direções  $a$  e  $c$  para  $T < T_{sp}$ . As setas indicam as direções dos deslocamentos (aumentados 10 vezes para a claridade). [Hirota et al., 1994]

## V - Resistividade e Calor Específico

O composto de  $\text{CuGeO}_3$  é de cor azul, translúcido. Monocristais podem ser obtidos através de tratamento térmico adequado. Medidas magnéticas para temperaturas de 4.2 K a 630 K mostram que esse composto é um isolante, com  $\rho_{300\text{K}} = 10^{13} \Omega \text{ cm}$  [Petrakovskii et al., 1990]

Y.K.Kuo et al. [1995] mediram o calor específico na região de transição (Figura 2.7). Eles verificaram uma singularidade em torno de 14K, comprovando a existência de

transição estrutural nessa região. Nessa intervalo de temperatura, o calor fornecido é gasto com as mudanças no sistema, na forma de calor latente.



**Figura 2.7 :** Calor específico na temperatura de transição [Kuo et al., 1995]

### III - Propriedades Estruturais dos Compostos Padrões

Usualmente são utilizados compostos padrão como referência aos compostos estudados. A introdução dos modelos e análise dos espectros de forma comparativa a esses compostos de referência facilita sua interpretação. Para o composto  $\text{CuGeO}_3$ , serão usados os óxidos de cobre ( $\text{CuO}$ ) e germânio ( $\text{GeO}_2$ ) como compostos padrão, já que na sua fabricação são usadas quantidades estequiométricas desses óxidos.

#### ***CuO :***

O óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ) possui coordenação planar, que pode ser interpretada como coordenação octaédrica bastante distorcida [Wells, 1984; Asbrink et al., 1970]. A célula unitária é monoclinica. As dimensões da célula unitária e as distâncias interatômicas



são dadas na Tabela 2.III. O ângulo entre os oxigênios apicais e o plano de oxigênios é de  $\sim 17^\circ$ .

O composto CuO é um semicondutor com *gap* da ordem de 1.4 eV [ Ghijsen et al., 1988].

**Tabela 2.III :** Distância entre o átomo de cobre e primeiros (O1) e segundos (O2) vizinhos no CuO. A célula unitária é monoclínica.

	distâncias (Å)	direções	comprimento (Å)
Cu - O1	2.90	<i>a</i>	4.653
Cu - O2	1.96	<i>b</i>	3.410
		<i>c</i>	5.108
		$\beta$	$99^\circ 29'$

### ***GeO<sub>2</sub>* :**

O óxido de germânio possui estrutura cristalográfica tipo blenda de zinco, onde o átomo de germânio se encontra no centro de um tetraedro, com oxigênios localizados em seus vértices. O estado de oxidação do germânio nesse composto é +4. A distância entre o átomo de germânio e os átomos de oxigênio (número de coordenação 4) é de 1.73Å [Wells, 1984; Itie et al., 1989].

## **Capítulo 3**

**TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

**E**

**DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL**

# **I - Interação da Radiação com a Matéria**

Quando um fóton de raios X interage com a matéria, um elétron é excitado a um nível desocupado, ou até mesmo ejetado, deixando um buraco no nível antes ocupado. Elétrons localizados em níveis mais energéticos irão decair preenchendo esse buraco, com conseqüente emissão de fluorescência ou elétrons Auger. Da interação da radiação com a matéria surgem diferentes técnicas de análise, com diferentes objetos de estudo. Em particular nessa tese, serão abordadas as técnicas de Fotoemissão de Raios X (XPS) e Fotoabsorção de Raios X (XAS). São técnicas complementares onde a primeira analisa os estados ocupados enquanto que a segunda se preocupa com os estados desocupados do sistema.

## **II - Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X**

### **II.1 Princípios**

Quando um fóton, suficientemente energético, interage com uma amostra, um elétron pode ser ejetado para fora da sua superfície, deixando um buraco no nível antes ocupado. Se fixarmos a energia do fóton incidente e contarmos os fotoelétrons emitidos em função de sua energia cinética, obteremos informações sobre estados energéticos ocupados no material. É nisso que se baseia a técnica de fotoemissão de raios X (XPS). O produto resultante do decaimento do buraco deixado pelo fotoelétron não é diretamente relevante em XPS.

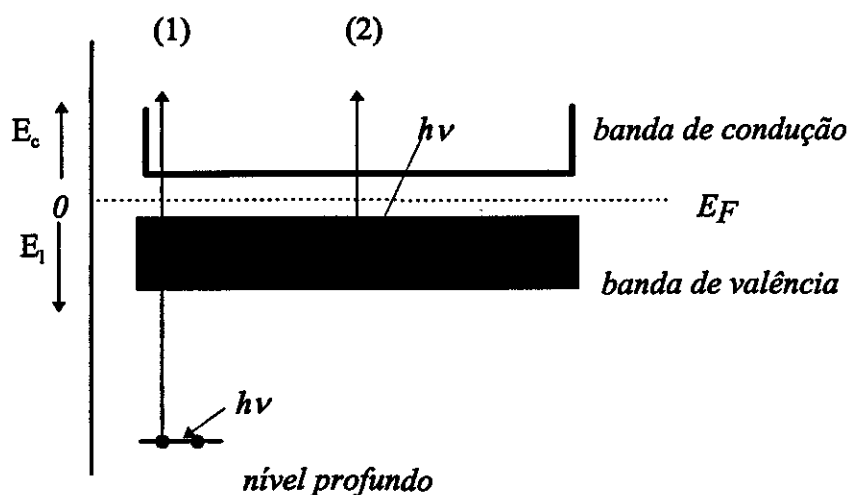
A energia cinética ( $E_c$ ) do fotoelétron está relacionada com a energia de ligação do elétron ( $E_l$ ) e a energia do fóton incidente através da relação :

$$E_c = h\nu - E_l \quad (3.1)$$

onde  $E_l$  define a energia do nível (orbital) que o elétron ocupava antes de interagir com o fóton. Por definição, o nível de Fermi corresponde ao zero da escala de energia de ligação.

O conhecimento da energia do fóton e a medida da energia cinética do fotoelétron fornecem diretamente a energia de ligação. No entanto, experimentalmente, outros termos

devem ser inseridos na determinação da energia de ligação do elétron, como por exemplo, a função trabalho do material e do próprio analisador. Para isolantes, independentemente da energia cinética do elétron, uma complicação adicional aparece devido à carga eletrostática que se acumula na superfície, fazendo com que os picos se desloquem para energias de ligações maiores. Esse efeito é uniforme em relação à escala de energia e a correção da energia de ligação é feita através de picos característicos, como o do carbono, por exemplo [Watts, 1994].



**Figura 3.1 :** Processo de excitação em XPS. (1) XPS de nível profundo, (2) XPS da banda de valência

Os elétrons ejetados têm duas origens : o próprio efeito fotoelétrico e o decaimento Auger. No decaimento Auger, um elétron mais externo decai para preencher o buraco deixado pelo elétron excitado no processo fotoelétrico. A diferença em energia é usada para excitar um segundo elétron. Logo, como este processo só depende da diferença em energia entre dois níveis internos num átomo, a energia do elétron Auger é bem definida e independe da energia do fóton incidente. Além dos picos gerados devido a esses dois processos, existe ainda uma contagem de fundo que tem origem nos elétrons espalhados inelasticamente pela amostra.

## II.2 Instrumentação

Em XPS a análise é feita através da contagem do número de elétrons coletados em função da sua energia cinética, onde a energia do feixe incidente de raios X é mantida constante. Experiências de XPS de nível profundo podem ser feitas facilmente utilizando fontes convencionais de raios X. Para a banda de valência surgem inconvenientes devido ao baixo sinal obtido, e a tomada de um bom espectro pode levar até mais de uma semana na tentativa de se obter uma boa estatística.

Para realizar as experiências foi utilizada uma fonte convencional de raios X. Essa fonte possui um anodo de alumínio e outro de magnésio que fornecem raios X com energia de 1486.6 eV e 1253.6 eV respectivamente. A resolução em energia é dada pela largura a meia altura da raia característica (Al  $K\alpha$  e Mg  $K\alpha$ ), que para ambos os anodos é da ordem de 0.7 eV. Os resultados apresentados foram obtidos usando o anodo de alumínio (20mA e 10kV).

O coração da técnica de XPS é o analisador de elétrons. Existem basicamente dois tipos de analisadores eletrostáticos : cilíndrico e esférico. O princípio para ambos é o mesmo: através dos potenciais aplicados aos elementos do analisador (na geometria cilíndrica são basicamente dois cilindros concêntricos e na geometria esférica duas calotas esféricas concêntricas) somente os elétrons com uma dada energia cinética conseguirão passar pelo sistema e serão detectados. Existem também analisadores que utilizam campos magnéticos ao invés de campos eletrostáticos para definir a trajetória dos elétrons.

O analisador de elétrons utilizado é do tipo esférico, com diâmetro médio de 279,4mm (*Perkin Elmer*: Modelo 10-360). Entre a amostra e a fenda de entrada do analisador existe um conjunto de lentes eletrostáticas que serve para focalizar e retardar os elétrons a uma energia escolhida. A varredura em energia é feita alterando-se o potencial de retardo aplicado nas lentes. Após serem retardados, os elétrons passam por entre as calotas do analisador. Somente os elétrons que tiverem a energia cinética definida pelo potencial aplicado nas calotas é que serão detectados. A energia cinética de análise (energia de passo) é dada por:

$$E_o = \frac{V}{\left(\frac{b}{a} - \frac{a}{b}\right)} \quad (3.2)$$

onde  $V$  = diferença de potencial aplicado entre as calotas

$a$  = raio da calota interna

$b$  = raio da calota externa

A resolução em energia é dada por:

$$\Delta E = E_o \left( \frac{w}{a+b} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (3.3)$$

onde  $w$  = largura da fenda de entrada

$\alpha$  = ângulo de entrada permitido em torno do raio central

(as características do conjunto de lentes definirá  $\alpha$ )

Os espectros foram medidos com uma energia de passo de 49,5 eV, fixando a resolução experimental do analisador em 0.7eV. Com isso, a resolução experimental passou a ser da ordem de 1eV (contribuição da raia Al K $\alpha$  e analisador).

Os elétrons que conseguem passar por entre as calotas são contados por um *channeltron*. Nesse modo de operação a resolução em energia é constante, já que a energia de passo é fixa. A contagem de fundo, por sua vez, depende do número de elétrons ejetados, aumentando com a diminuição da energia cinética dos elétrons.

Outro modo de operação, usado geralmente em espectroscopia Auger, consiste em fixar o potencial de retardo e variar a energia de passo (fração da energia cinética analisada). Para altas energias cinéticas perde-se resolução, em troca do aumento do número de contagens.

### II.3 - Desenvolvimento Experimental

As experiências de fotoemissão foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando a montagem experimental que será posteriormente instalada na linha de Espectroscopia de Raios X Moles.

Grande parte desse trabalho foi dedicada a montagem e condicionamento deste aparato experimental. A câmara utilizada nos experimentos de fotoemissão foi projetada e construída no LNLS (Figura 3.2). Seu projeto visou a possibilidade do uso de diferentes técnicas pelos futuros usuários dessa linha. Para o tipo de medidas efetuadas nessa tese foram necessários, além do analisador de elétrons e da fonte convencional de raios X, um manipulador do tipo  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $\theta$  e um *scraper*. Posteriormente, essa câmara irá comportar evaporadores, um canhão de elétrons, um canhão de íons e uma ótica de LEED. Estes componentes foram adquiridos através de financiamento da FAPESP e do LNLS.

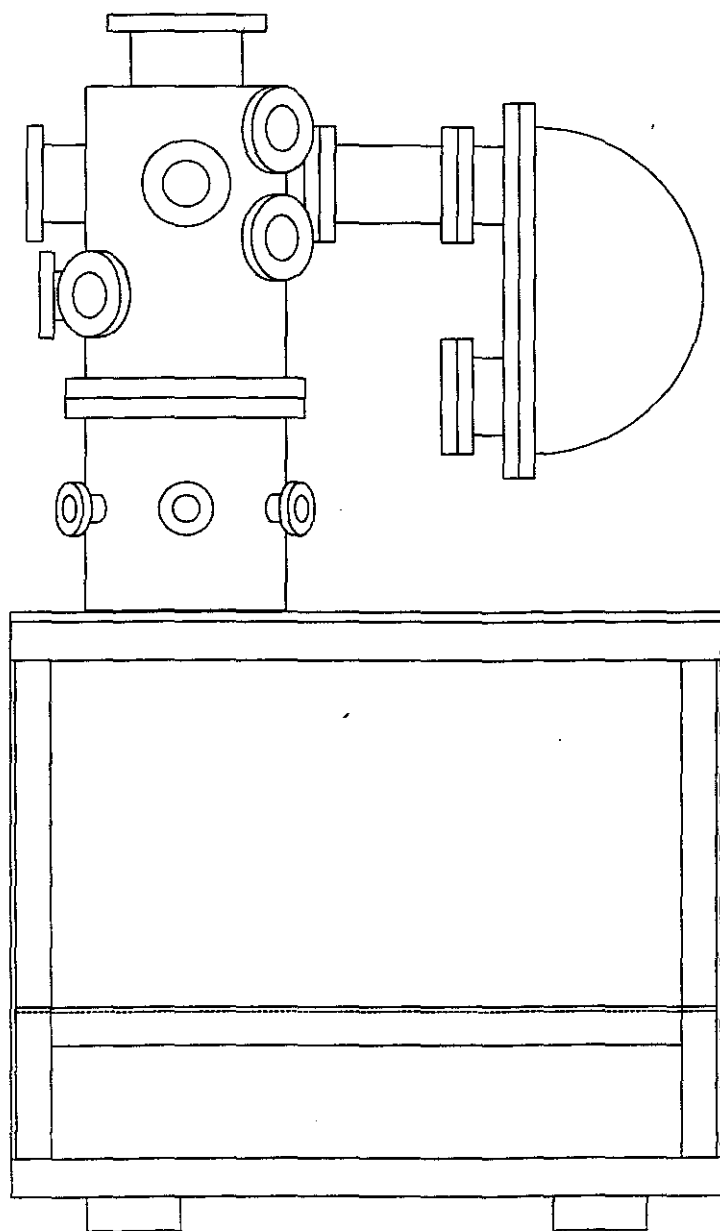
O condicionamento da câmara foi um árduo caminho, desde a primeira limpeza padrão até a obtenção da pressão desejada.

Inicialmente, trabalhamos com uma bomba turbo-molecular de 270l/s, atingindo a pressão final de trabalho de  $10^{-8}$  mbar. Mesmo após o *baking*, a pressão de trabalho continuou na mesma escala, de  $10^{-8}$  mbar.

Um problema com o analisador fez com que abríssemos as calotas esféricas. Ao abrir o analisador descobrimos um parafuso solto, que encostava nas duas calotas, provocando um curto-circuito! Depois desse procedimento, foi detectado um pequeno vazamento na flange do analisador, cujo anel foi substituído. Além disso, desconfiávamos também que a capacidade de bombeamento da turbo contribuisse para a não diminuição da pressão do sistema.

Antes de conseguirmos solucionar o problema do vácuo, outro incidente ocorreu. Com a queda de energia elétrica a bomba turbo e a bomba mecânica desligavam. Como não havia válvula de fechamento entre a bomba e a câmara, a queda constante da energia elétrica fez com que o óleo da bomba mecânica começasse a contaminar a câmara. No começo desse ano, foi feita limpeza padrão novamente na câmara, com a instalação de uma válvula de fechamento automático entre a turbo e a câmara. Também foi instalada uma bomba iônica (270l/s) para tentar resolver o problema de vácuo. O vazamento no analisador não foi mais detectado.

A pressão final de trabalho atingida após o *baking* é de  $10^{-9}$  mbar. Esta limitação provavelmente agora vem da bomba iônica que apesar de ter a mesma capacidade de bombeamento da turbo, não consegue manter sozinha a pressão no sistema. A turbo-molecular continua instalada, porém numa flange CF40, e mesmo sem ter sido efetuado seu *baking*, auxilia muito no bombeamento da câmara.



**Figura 3.2 :** Câmara de análise projetada e construída no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

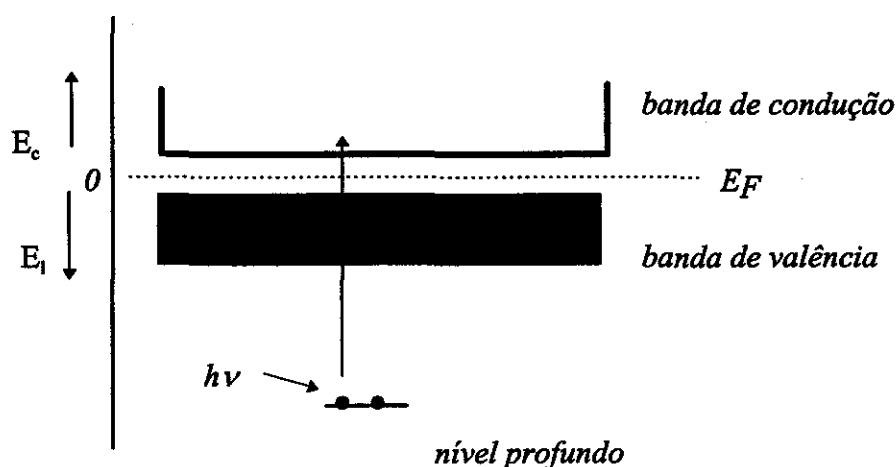


Após os esforços despendidos para condicionar o vácuo da câmara, começamos um trabalho mais detalhado com o analisador. Isso porque o nível de ruído nos espectros sempre foi muito elevado, o número de contagens muito baixo, de tal maneira que um espectro do nível 2p do cobre levava cerca de 30 horas até se obter uma boa estatística. Para a banda de valência era necessário mais de uma semana. Foi feito o aterramento do sistema e foram solucionados os problemas com a eletrônica do analisador (fusível queimado de uma das fontes, ruído proveniente da rede elétrica, perda de comunicação com o *software*). Com a eletrônica em funcionamento, começamos a otimização dos parâmetros fornecidos pelo analisador. Após todos esses esforços, um bom espectro do nível 2p do cobre leva agora cerca de 30 minutos para ser coletado.

## IV - Espectroscopia de Fotoabsorção de Raios X

### IV.1 Princípios

Na espectroscopia de absorção de raios X (XAS) um elétron é excitado de um nível profundo a um nível imediatamente acima da energia de Fermi. O elétron excitado não pode ser considerado livre e sua transição segue as regras de seleção deduzidas no apêndice A.



**Figura 3.6 :** Processo de excitação em XAS.

Com isso, o que se vê na realidade, é a projeção de um tipo de estado na densidade de estados total. Se um elétron localizado no nível  $1s$  for excitado, ele só poderá sofrer transições para estados do tipo  $np$ . Isto faz da espectroscopia de absorção um seletor de estado inicial e de simetria de estado final.

## IV.2 Instrumentação

Numa experiência de fotoabsorção de raios X é necessário um espectro contínuo de radiação com relativa intensidade. Por esse motivo o uso de fontes convencionais se torna inviável na maioria dos casos, pois nos tubos de raios X a radiação produzida é composta pelas raias característica do alvo e por um contínuo (*bremsstrahlung*) de baixa intensidade. O desenvolvimento de laboratórios síncrotrons, que fornecem radiação contínua de alta intensidade, foi de fundamental importância para desenvolvimento das técnicas de fotoabsorção.

A radiação síncrotron é produzida quando uma partícula carregada, com energia relativística, é defletida por um campo magnético. No começo, a radiação produzida por cargas relativísticas era considerada como subproduto das pesquisas na área de física de altas energias. Seu potencial no estudo de materiais e de problemas físicos fez com que laboratórios fossem criados com o objetivo específico de produzir essa radiação. A fluxo alto de fótons em um espectro contínuo de radiação possibilita inúmeras experiências que com as fontes convencionais tomariam muito tempo, ou seriam impossíveis.

Na técnica de fotoabsorção, o feixe de raios X que incide na amostra é varrido em energia de maneira a se obter a taxa de absorção em função da energia do fóton incidente. Isso se faz com o uso de monocromadores (cristais ou grades). Na região de energias acima de 800 eV geralmente é usado monocromador de duplo cristal (berilo, silício, etc.), cujo poder resolutivo ( $E/\Delta E$ ) varia de 3000 a 10000, dependendo da qualidade do cristal. Nas regiões abaixo de 800 eV usa-se grades de difração, fabricadas artificialmente. Podem ser grades toroidais, usadas para energias menores que 200 eV, ou grades planas ou esféricas, para energias entre 200eV e 1000eV. Monocromadores considerados de alta resolução em energia fornecem poder resolutivo da ordem 5000. Grande parte das experiências necessita resolução da ordem de apenas 1:1000.

As medidas de fotoabsorção foram realizadas no *Center of Advanced Microstructures and Devices Synchrotron Light Source* (CAMD), localizado em Baton

Rouge-LA, USA, na linha PGM. Essa linha é composta basicamente por um espelho primário e um monocromador de grade plana. Esse monocromador possui três grades que fornecem um range total de 5-2400Å. Ao sair do anel o feixe é focalizado por um espelho passando por uma fenda de entrada que controla a divergência do feixe incidente no espelho primário, localizado na mesma câmara da grade. Após ter sido monocromatizado o feixe é refletido por outro espelho, passando por uma fenda de saída.

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - que entra em operação ainda neste ano de 1996 - é bastante similar ao *Center of Advanced Microstructures and Devices Synchrotron Light Source* (CAMD), onde foram realizadas as medidas de fotoabsorção de raios X. O laboratório síncrotron brasileiro (LNLS) possui um anel de armazenamento com energia de 1.37 GeV. Haverá uma estação disponível para Espectroscopias de Raios X Moles que possibilitará medidas de fotoabsorção na faixa de 800 a 4000 eV. Além desta linha, haverá duas outras linhas, com monocromadores de grade esférica e toroidal, que possibilitarão medidas na região de 30 a 1000 eV, com um poder resolutivo ( $E/\Delta E$ ) na faixa de 5000.

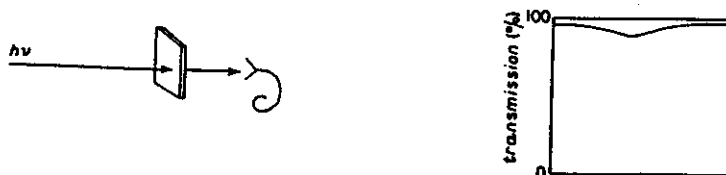
#### IV.3 Processos de decaimento e detecção

O buraco criado pela excitação do fotoelétron dá origem a dois processos de decaimento na amostra : decaimento radiativo (ou fluorescência) e decaimento não radiativo (elétrons Auger). Tanto a fluorescência quanto os elétrons Auger provocam uma cascata de outros eventos, onde elétrons, chamados secundários, são emitidos. Estes fenômenos possibilitam diferentes técnicas de detecção. Existem basicamente dois modos de operação: por transmissão e por medida do produto de decaimento (Figura 3.7).

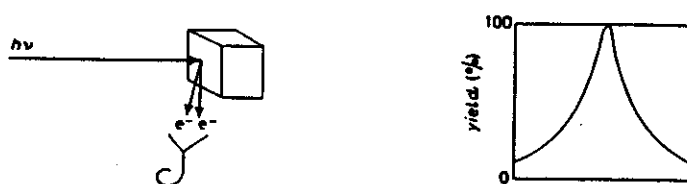
No modo de transmissão, mede-se a intensidade do feixe de raios X antes e depois da amostra. Com isso obtém-se a porcentagem de radiação absorvida, que é função da energia do feixe incidente. As amostras estudadas tem que ser bastante finas, sendo esse modo usado basicamente com raios X duros ( $>1$  keV). Para a faixa de raios X moles, a atenuação dos fótons é bastante grande (borda 1s do oxigênio, por exemplo), que acarreta problemas tecnológicos na fabricação de amostras (para se ter um sinal detectável a amostra teria de ter cerca de 0.1µm de espessura). Nessa região costuma-se medir o produto de decaimento do buraco criado pela excitação de um elétron [Groot, 1991].

Os produtos de decaimento podem ser medidos separadamente ou globalmente, e de maneira indireta através da corrente de reposição para a amostra. Todos estes processos são proporcionais à seção de choque de absorção, sendo portanto, equivalentes. Existem diferentes técnicas de detecção, já que no decaimento do buraco formado são produzidos elétrons, íons e fótons que emergem pela superfície. A espessura total da amostra nesse caso não é relevante. Porém, a espessura sondada será diferente, dependendo do produto de decaimento observado (Tabela 3.I).

(a)



(b)



**Figura 3.7 :** (a) Medida da absorção no modo de transmissão .

(b) Medida da absorção através do produto de decaimento.

Na detecção de elétrons Auger mede-se um canal específico de decaimento Auger. A energia dos elétrons emitidos independe da energia do feixe incidente. É uma técnica bastante sensível a superfície da amostra. A técnica de fluorescência mede a fluorescência emitida no decaimento do buraco. Para  $Z > 50$ , a emissão de fluorescência domina a emissão de elétrons Auger. Além disso, o livre caminho médio para a radiação é muito maior que para os elétrons, sendo a profundidade de análise maior. Já a técnica de medida de íons é a mais sensível a superfície. A técnica mais utilizada é a de contagem total (*total electron yield*) devido à simplicidade da medida. Todos os elétrons emergentes da amostra

são coletados, produzindo um sinal de fácil aquisição. Todavia, os processos envolvidos e a profundidade da amostra que é analisada não estão bem definidos, dependendo da amostra em questão.

**Tabela 3.I :** Profundidade de análise em XAS de metais de transição 3d [Groot, 1991].

Técnica de detecção	profundidade de análise (Å)
íons	$\approx 2$
elétrons auger	$\approx 20$
<i>total electron yield</i>	$\approx 40$
fluorescência	$>1000$

Nas medidas de fotoabsorção foi utilizado o modo de contagem total, de maneira indireta. Foi medida a corrente de reposição dos elétrons na amostra, através de um Kittley conectado ao porta-amostra. O feixe incidente foi medido com um fotodiodo.

Devido ao caráter isolante da amostra de  $\text{CuGeO}_3$ , era necessário deixar o feixe incidindo na amostra até que o sistema estabilizasse, ou seja, quando a diferença de potencial criado entre a superfície da amostra e o porta-amostra, ocasionado pelo acúmulo de cargas na superfície, era suficiente para criar uma corrente pela superfície da amostra (~10 minutos).

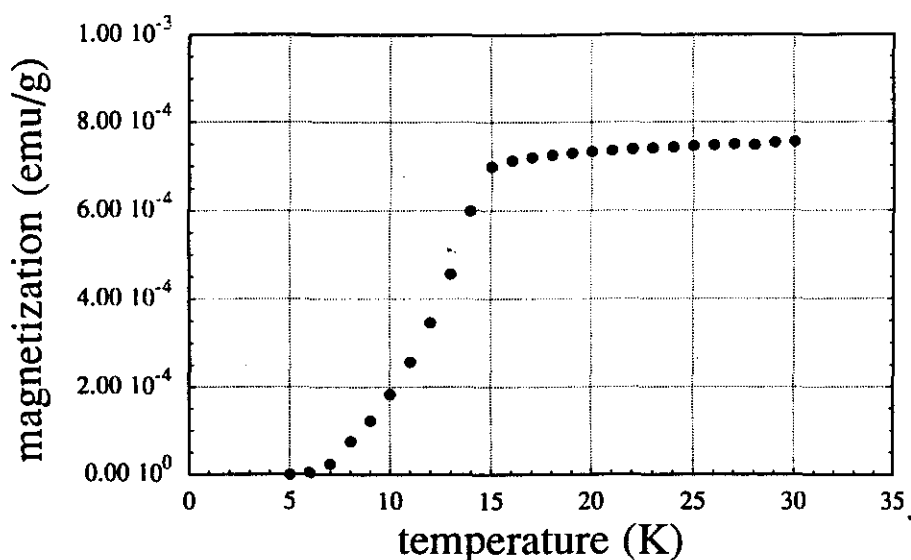
### III - Amostras

Juntamente com a amostra em questão,  $\text{CuGeO}_3$ , foram analisadas as amostras padrão de  $\text{CuO}$  e  $\text{GeO}_2$ .

A amostra de  $\text{CuGeO}_3$  foi fornecida pelo Prof. A. Fujimori, da Universidade de Tokyo no Japão. Na fabricação da amostra, quantidades estequiométricas de  $\text{CuO}$  e  $\text{GeO}_2$  altamente puros são misturadas e posteriormente fundidas. Com resfriamento controlado são obtidos inúmeros cristais de tamanhos diferentes. A amostra estudada consiste num

monocristal de dimensões 8mm x 4mm x 3mm. Ela é translúcida de cor azul sofrendo clivagem com grande facilidade no plano (100). A medida da susceptibilidade magnética em função da temperatura [Fujimori, 1994] apresenta a característica transição de spin-Peierls em torno de 14K (Figura 3.3).

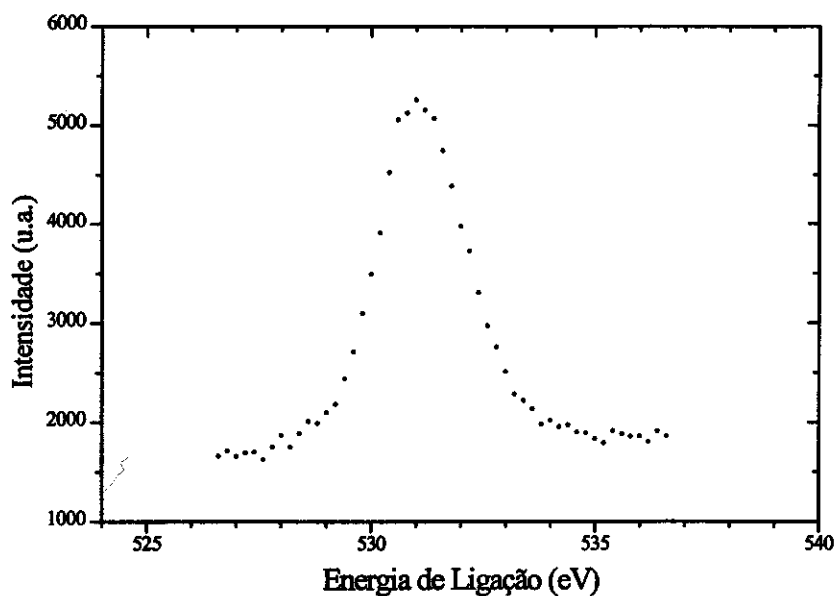
Devido ao pequeno tamanho da amostra, a instalação do manipulador x, y, z e  $\theta$  foi necessária. O manipulador possui um curso suficientemente grande para possibilitar a limpeza/preparação da amostra numa região bem abaixo da região de medida. Ele permite também a adaptação de um controlador de temperatura, desenvolvido no LNLS [Siervo, 1995].



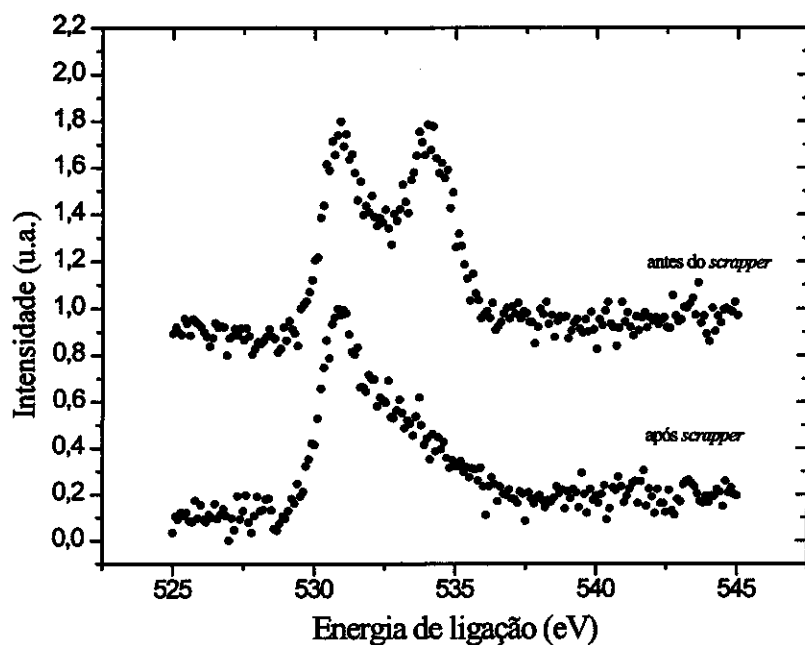
**Figura 3.3 :** Medida de susceptibilidade magnética ( $B = 100$  Gauss) em função da temperatura para a amostra de  $\text{CuGeO}_3$  realizada pelo grupo do Prof. A. Fujimori (Universidade de Tokyo - Japão).

A amostra de  $\text{CuO}$  foi feita no LNLS a partir de pó de  $\text{CuO}$  P.A.. Uma pastilha de 1.5cm de diâmetro por 0.5 de espessura foi obtida prensando-se o pó ( $\sim 600\text{kg/cm}^2$ ).

A amostra de  $\text{GeO}_2$  foi feita a partir de uma lâmina de germânio monocristalina, através de seu aquecimento a  $700^\circ\text{C}$  com fluxo de oxigênio. Essa amostra foi feita no Laboratório de Conversão Fotovoltaica, pertencente ao Departamento de Física Aplicada da UNICAMP.



**Figura 3.4 :** Pico do oxigênio (1s) da amostra  $\text{CuGeO}_3$ .



**Figura 3.5 :** Pico do oxigênio (1s) para a amostra de  $\text{CuO}$ , antes e depois de fazer limpeza da superfície.

Para limpar as amostras *in situ* foi utilizado um *scraper* com lixa de diamante. A princípio não seria feita limpeza na amostra de  $\text{CuGeO}_3$  por se tratar de um monocristal. Antes de colocar a amostra na câmara (XPS) foi feita nova clivagem. Entretanto, o pico de carbono apresentou-se bastante pronunciado. Só conseguimos bons espectros após limpeza da amostra com lixa de diamante, quando o pico do carbono foi totalmente eliminado. O pico do oxigênio apresentou-se bastante simétrico, indicando ausência de contaminação na amostra (Figura 3.4).

Uma das amostras de  $\text{CuO}$  apresentou dois picos na região do oxigênio. Com a limpeza eles ficaram reduzidos a um pico assimétrico (Figura 3.5), posteriormente verificado em outras amostras de  $\text{CuO}$ . Não foi possível eliminar completamente essa assimetria. Isso já tinha sido evidenciado em amostras de  $\text{CuO}$  por outros autores, que a atribuíram a adsorção química de hidróxido e/ou oxigênio na superfície da amostra [Robert et al., 1972; Ghijsen et al., 1988]. Nas experiências de fotoabsorção não havia *scraper* disponível para se fazer a limpeza *in situ*. A amostra de  $\text{CuGeO}_3$  foi clivada momentos antes de ser colocada na câmara de análise. Quanto a amostra de  $\text{CuO}$ , foi feita limpeza com lixa de diamante sob fluxo de  $\text{N}_2$  e então colocada na câmara de análise.



## **Capítulo 4**

# **MODELOS TEÓRICOS APLICADOS AOS METAIS DE TRANSIÇÃO**

## I - Introdução

Os elementos de transição são aqueles que possuem camada  $d$  (ou  $f$ ) semipreenchidas. Por serem todos metais, são também designados metais de transição. A primeira série é composta pelos elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. O composto em estudo nessa tese,  $\text{CuGeO}_3$ , possui um átomo de cobre no estado de oxidação +2 em sua fórmula química.

Os orbitais  $3d$  e  $4s$  possuem energia comparável, estando praticamente degenerados. A configuração do cobre é  $3d^{10} 4s^1$ , diferente dos demais elementos (com exceção do cromo), que preferem a configuração  $3d^n 4s^2$  ( $n < 9$ ). Com isso a segunda energia de ionização do cobre difere um pouco em relação aos outros elementos da série. No estado de oxidação  $\text{Cu}^{2+}$  sua configuração passa a ser  $3d^9$ .

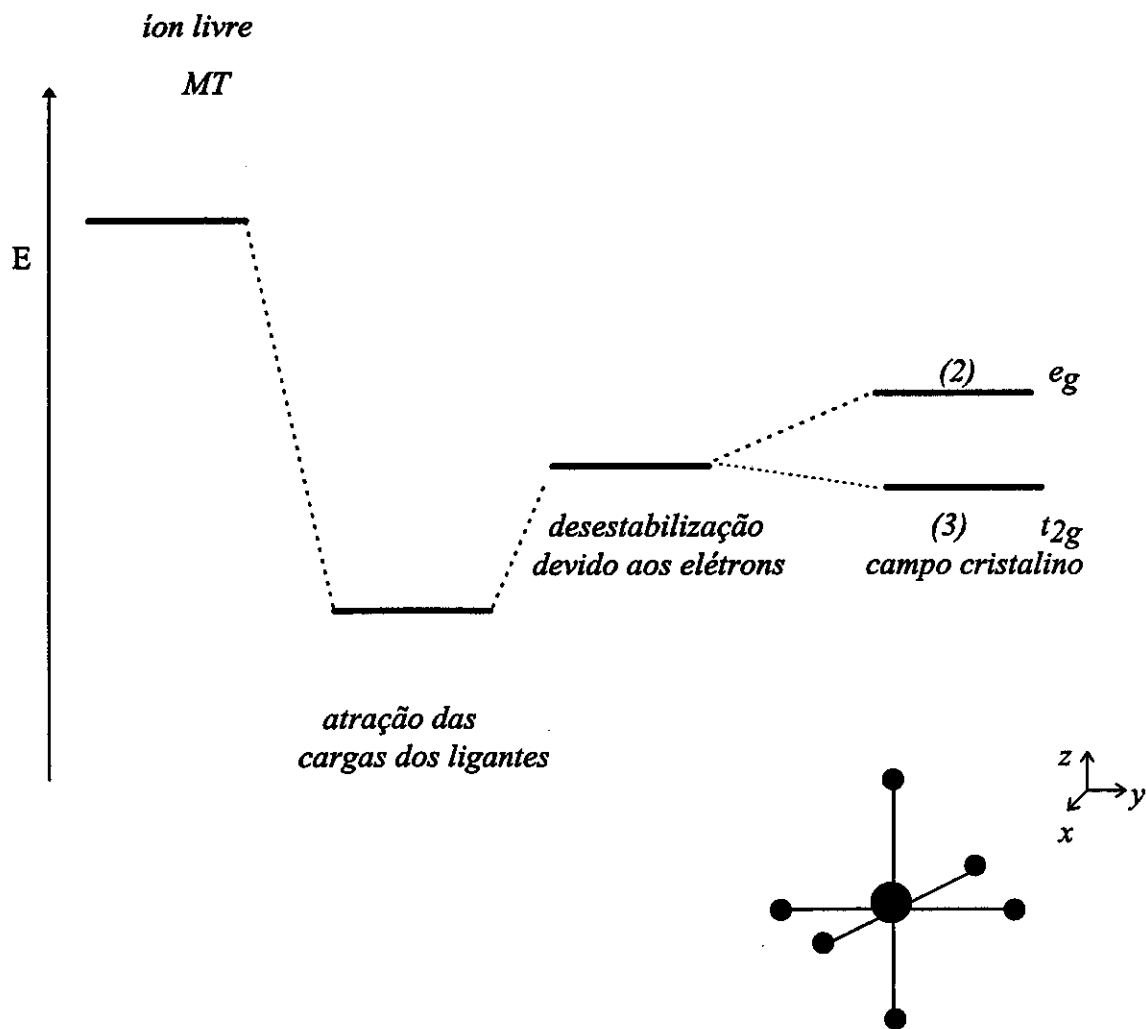
As propriedades macroscópicas dos materiais dependem da distribuição eletrônica das camadas mais externas. Nos metais de transição, a presença de elétrons nos orbitais  $d$  modifica algumas das propriedades previstas pelas teorias gerais, devido ao caráter localizado desses orbitais.

Neste capítulo descreveremos os modelos utilizados no estudo dos metais de transição, assinalando suas limitações e as correções que devem ser feitas para entender as propriedades de seus compostos.

## II - Teoria do Campo Cristalino

Num íon isolado de metal de transição, os cinco orbitais  $d$  estão degenerados. Quando íons de cargas opostas são trazidos a sua vizinhança, a energia do sistema diminui devido a atração eletrostática entre as cargas. A medida que as distâncias entre eles vai diminuindo o sistema sofre uma desestabilização devido à repulsão gerada pelos elétrons de valência. De acordo com o posicionamento dos íons em relação ao metal de transição a degenerescência dos orbitais  $d$  será quebrada (Figura 4.1, resultado que se deve à diferença nas propriedades direcionais desses orbitais (Figura 4.2).

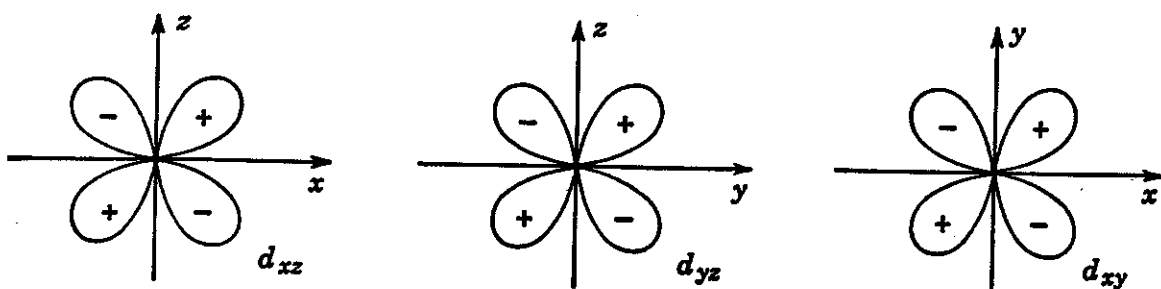
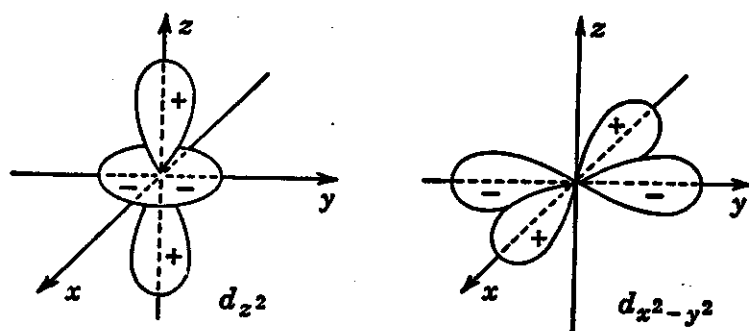
Os compostos  $\text{CuO}$  e  $\text{CuGeO}_3$  possuem coordenação octaédrica distorcida. A análise a seguir será feita para um *cluster* octaédrico, e posteriormente serão incluídos os efeitos causados pela distorção.



**Figura 4.1 :** Energia para um *cluster* octaédrico, onde  $e_g$  é formado pelos orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  e  $t_{2g}$  é formado pelos orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$ .  
( ● - metal de transição ; ● - ligante )

O metal de transição (cobre) localiza-se no centro do octaedro e os ligantes (oxigênio) nos seus vértices (Figura 4.1). Através da Figura 4.2 é possível verificar que os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  possuem densidades eletrônicas máximas na direção dos eixos cartesianos, enquanto que os orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  possuem densidades eletrônicas máximas em regiões intermediárias aos eixos. Por esse motivo os elétrons localizados nos orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  tendem a sofrer maior repulsão por parte dos ligantes do que os elétrons localizados

nos orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$ . A degenerescência inicial (igual a 5) é quebrada e dois novos níveis são formados :  $e_g$ , formado pelos orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ , e  $t_{2g}$ , formado pelos orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  (e = degenerescência 2; t = degenerescência 3).



**Figura 4.2 : Orbitais  $d$ .**

A primeira vista, a influência sofrida pelos orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  devido ao campo cristalino não deveria ser a mesma. Se no entanto for levado em consideração o fato de que o orbital  $d_z^2$  pode ser escrito como uma combinação linear dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{x^2+y^2}$ , fica fácil comprovar sua degenerescência com o orbital  $d_{x^2-y^2}$  [Cotton et al., 1966].

Através da análise do potencial gerado pela carga dos seis ligantes, é possível calcular a separação entre os níveis. Nesse cálculo, os íons são tratados como esferas indeformáveis e a interação que ocorre entre eles é devido somente ao potencial eletrostático gerado pelas cargas. O potencial no ponto  $(x,y,z)$ , coincidente com a posição do átomo do metal de transição, é dado por [Figgs, 1986] :

$$V(x,y,z) = \sum_{i=1}^6 v_{(i,x,y,z)} = \sum_{i=1}^6 \frac{eZ_i}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

com  $r_{ij}$  = distância da  $i$ -ésima carga ao ponto  $(x,y,z)$ . A influência desse potencial nos orbitais  $d$  é tratado através de teoria de perturbação para estados degenerados.

Define-se  $Dq$  de forma que a diferença entre os dois níveis formados,  $e_g$  e  $t_{2g}$  seja  $10Dq$ . Para um campo octaédrico, em relação ao centro de gravidade, tem-se que :

$$\begin{aligned} E_{t_{2g}} &= -4Dq \\ E_{e_g} &= 6Dq \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\text{onde } Dq = \frac{1}{6} Ze^2 \frac{\overline{r_d^4}}{a^5} \quad (4.3)$$

$Z$  = número atômico

$e$  = carga do elétron

$r$  = distância dos elétrons  $d$  à origem (sub-índice 2 refere-se ao momento angular)

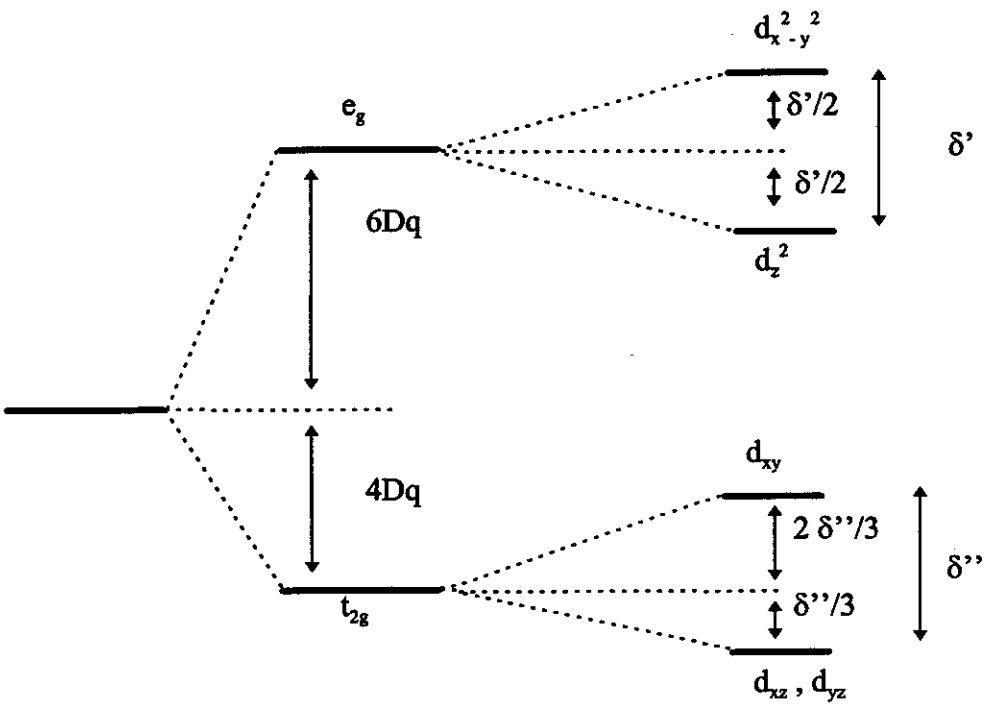
$a$  = separação metal de transição-ligante

O valor teórico calculado para  $Dq$  neste modelo simplificado, difere bastante dos valores experimentais (medido através de espectroscopia de absorção), e cálculos mais sofisticados são necessários para uma melhor comparação ( $Dq_{\text{teórico}} > Dq_{\text{experimental}}$ ). Um dos fatores dessa discrepância é o fato de não ter sido levado em consideração a superposição dos orbitais, pois na teoria do campo cristalino os íons são considerados esferas rígidas. A existência de uma carga nuclear positiva faz com que os elétrons localizados nos orbitais direcionados para os ligantes ( $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) tenham maior estabilização. Efeitos de atração dos elétrons  $d$  pelos núcleos dos ligantes e repulsão pela nuvem eletrônica são efeitos contrários que se cancelam parcialmente, diminuindo o valor de  $Dq$  esperado. Apesar da diferença entre os valores previstos e os encontrados experimentalmente, os aspectos qualitativos previstos pela teoria do campo cristalino continuam válidos.

O fato do nível  $t_{2g}$  estar deslocado de  $-4Dq$  em relação ao centro de gravidade e o nível  $e_g$  estar deslocado de  $6Dq$  está relacionado ao fato de que a redistribuição de cargas não altera a energia total do sistema :

$$-4Dq \times 6 + 6Dq \times 4 = 0 \tag{4.4}$$

Para alguns metais de transição como o cobre, ocorre ainda o efeito Jahn-Teller, que distorce o octaedro [Bersuker et al., 1975]. A essência desse efeito consiste no fato de que a falta de um elétron num orbital  $d$  degenerado faz com que as interações com os ligantes não sejam mais simétricas provocando distorções. A ausência de um elétron no orbital  $d_{x^2-y^2}$  faz com que os elétrons dos quatro ligantes localizados no plano se aproximem mais, alongando o octaedro na direção  $z$ . A ausência de um elétron provoca, então, uma estabilização dos orbitais  $d_z^2$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , em relação aos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ . As distorções geradas são mais significativas quando o buraco está localizado num dos orbitais do nível  $e_g$ , pois estes apontam diretamente para os ligantes. A nova configuração passa a ser :



**Figura 4.3 :** Quebra de degenerescência devido ao efeito Jahn-Teller (buraco no orbital  $d_{x^2-y^2}$ ).

A nova posição dos orbitais varia de acordo com o grau de distorção. Nos compostos quase planares, o orbital  $d_z^2$  sofre maior estabilização que o orbital  $d_{xy}$ , ocorrendo a inversão de suas respectivas posições.

É importante ressaltar que a essência da teoria do campo cristalino é considerar a natureza puramente eletrostática das interações entre o metal de transição e os ligantes. Ela permite uma visão bastante clara da quebra de degenerescência dos níveis da banda 3d, prevendo ainda qual a simetria do nível mais desestabilizado. Isto possibilita, no caso do  $\text{Cu}^{2+}$ , prever que o orbital desocupado tem simetria  $d_{x^2-y^2}$ . No entanto, não explica as propriedades de transporte do  $\text{CuO}$ , por exemplo.

### III - Teoria dos Orbitais Moleculares

Uma outra maneira de analisar a alteração sofrida pelos orbitais atômicos de um metal de transição quando outros átomos são trazidos à sua vizinhança é através da teoria dos orbitais moleculares. A premissa dessa teoria consiste no fato de que os orbitais moleculares formados (e posteriormente as bandas) entre o metal de transição e os ligantes são combinações lineares das funções de ondas atômicas. A maneira como ocorre a superposição dos orbitais atômicos depende das simetrias envolvidas. Usando os princípios da teoria de grupo é possível determinar quais orbitais irão se superpor, de acordo com a simetria do *cluster* envolvido.

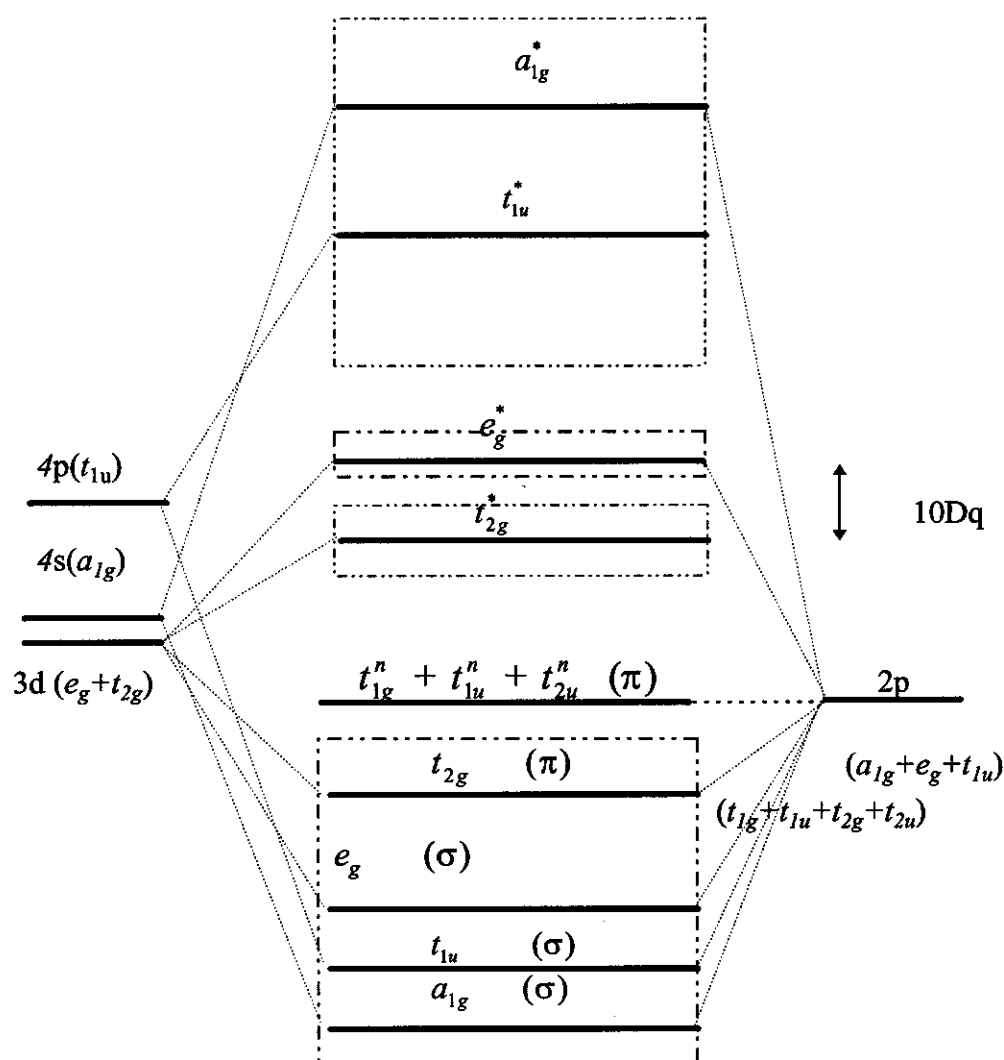
As combinações dos orbitais atômicos formam ligações do tipo  $\sigma$ , onde há a superposição direta das funções de onda envolvidas, ou ligações do tipo  $\pi$ , onde os orbitais estão emparelhados. Como nas ligações  $\sigma$  a interação entre os orbitais é direta, a hibridização entre os estados é maior em relação aos estados que formam ligações  $\pi$ .

#### ***CuO* :**

Para um *cluster* octaédrico e levando-se em consideração somente os níveis 3d, 4s e 4p do metal de transição e os níveis *mp* do ligante é possível montar o diagrama da Figura 4.4 ( $m=2$  para o oxigênio). No metal de transição os níveis 3d e 4s encontram-se praticamente degenerados, enquanto que o nível 4p está a mais alta energia. Para o cobre

no estado de oxidação 2+, o primeiro nível está semipreenchido (9 elétrons) e os dois últimos desocupados.

Metal de Transição ( $\text{Cu}^{2+}$ )	Orbitais moleculares ( $\text{CuO}$ ) <sup>1</sup>	Ligante ( $\text{O}^{2-}$ )
---	--	-----------------------------



\* - orbital antiligante  
 ^n - orbital não ligante

**Figura 4.4 :** Formação dos orbitais moleculares para o composto  $\text{CuO}$  a partir dos orbitais 3d, 4s e 4p do cobre e 2p do oxigênio, considerando um *cluster* octaédrico [Figgis, 1986].

<sup>1</sup> A separação entre os níveis é qualitativa; depende do composto.



O retângulo tracejado indica as possíveis bandas formadas no sólido (a banda será nomeada pelo estado que contribui em maior porcentagem para a sua formação); para o CuO tem-se as bandas O - 2p, Cu - 3d( $e_g$ ), Cu - 3d( $t_{2g}$ ) e Cu - 4sp, em níveis crescentes de energia.

Para o composto CuO, existem 45 elétrons disponíveis, provenientes dos orbitais *d* do cobre e dos orbitais *p* do oxigênio, que devem ser acomodados nos orbitais moleculares formados. O número de elétrons que pode ser acomodado em cada banda é dado na Tabela 4.I, sendo que no total podem ser acomodados 54 elétrons. Assim, para o CuO, a banda Cu 4sp fica desocupada e a banda Cu 3d ( $e_g$ ) fica parcialmente preenchida com 3 elétrons.

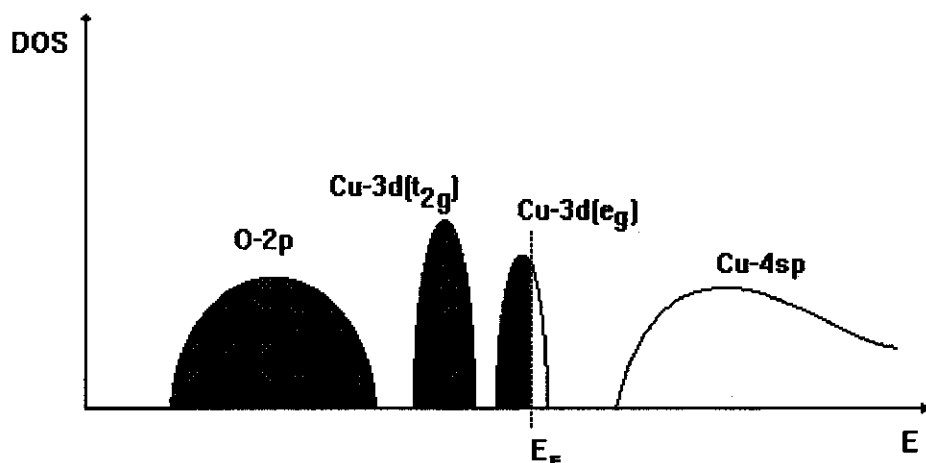
O desdobramento dos orbitais *d* em dois níveis,  $t_{2g}$  e  $e_g$  ocorre porque no primeiro as ligações formadas são do tipo  $\pi$  e no segundo do tipo  $\sigma$ . A diferença entre os níveis  $e_g$  e  $t_{2g}$  corresponde ao 10 Dq, definido na teoria do campo cristalino. Apesar de terem visões bem diferentes, as duas teorias levam ao desdobramento dos orbitais *d* em dois níveis.

Segundo a teoria dos orbitais moleculares, a densidade de estados esperada para o CuO será dada como na Figura 4.5.

**Tabela 4.I :** Número de elétrons que podem ser acomodados em cada banda formada a partir dos orbitais moleculares.

banda	orbitais moleculares	n <sup>o</sup> de elétrons que podem ser acomodados
O 2p	$a_{1g} + t_{1u} + e_g + t_{2g}$	$2 + 6 + 4 + 6 = 18$
orbitais não ligantes	$t_{1g}^n + t_{1u}^n + t_{2u}^n$	$6 + 6 + 6 = 18$
Cu 3d ( $t_{2g}$ )	$t_{2g}^*$	6
Cu 3d ( $e_g$ )	$e_g^*$	4
Cu 4sp	$a_{1g}^* + t_{1u}^*$	$2 + 6 = 8$

A banda de valência é formada pelas bandas O - 2p e Cu - 3d( $t_{2g}$ ) e parte da banda Cu - 3d( $e_g$ ) (semipreenchida). A banda de condução é formada por um dos estados do nível  $e_g$  e pela banda Cu - 4sp .



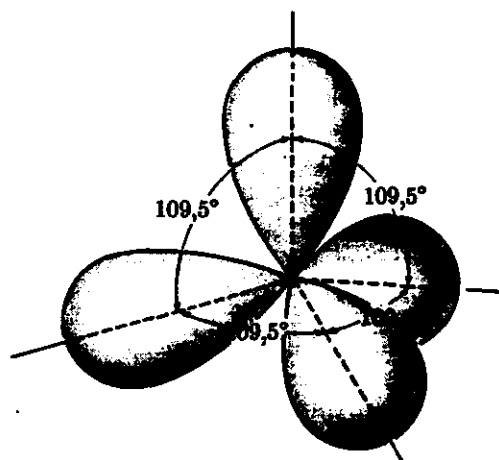
**Figura 4.5 :** Densidade de estados para o CuO prevista pela teoria dos orbitais moleculares.

### ***GeO<sub>2</sub> :***

O óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ) tem estrutura tetraédrica, onde o átomo de germânio está localizado no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio em seus vértices. A contribuição para a formação dos orbitais moleculares vem principalmente dos orbitais 4s e 4p do germânio e dos orbitais 2p do oxigênio (na realidade os orbitais 4s e 4p estão hibridizados formando orbitais do tipo  $4sp^3$ ). As quatro ligações formadas são iguais, do tipo  $\sigma$ , envolvendo apenas um dos três orbitais do oxigênio (aquele que aponta na direção do átomo de germânio). Nesse óxido, o germânio está no estado de oxidação +4.

Pela teoria dos orbitais moleculares é possível obter o diagrama da Figura 4.7 (representação das ligações  $\sigma$ ). Para o *cluster* tetraédrico estão envolvidos na formação dos orbitais moleculares apenas quatro orbitais do oxigênio (configurações  $t_2$  e  $a_1$ ), num total de oito elétrons. O germânio por sua vez, contribui com mais quatro orbitais para a formação dessas ligações (configurações  $t_2$  e  $a_1$ ). Como ao todo são oito elétrons para serem acomodados, a banda inferior fica completamente preenchida, enquanto que a banda superior fica totalmente desocupada. O  $\text{GeO}_2$  é um isolante, sendo sua banda de valência formada principalmente por estados do oxigênio 2p, enquanto que a banda de condução

tem caráter predominante dos orbitais  $4sp^3$  do germânio. Nesse caso, a teoria dos orbitais moleculares leva a uma correta previsão da densidade de estados, mostrada na Figura 4.8.

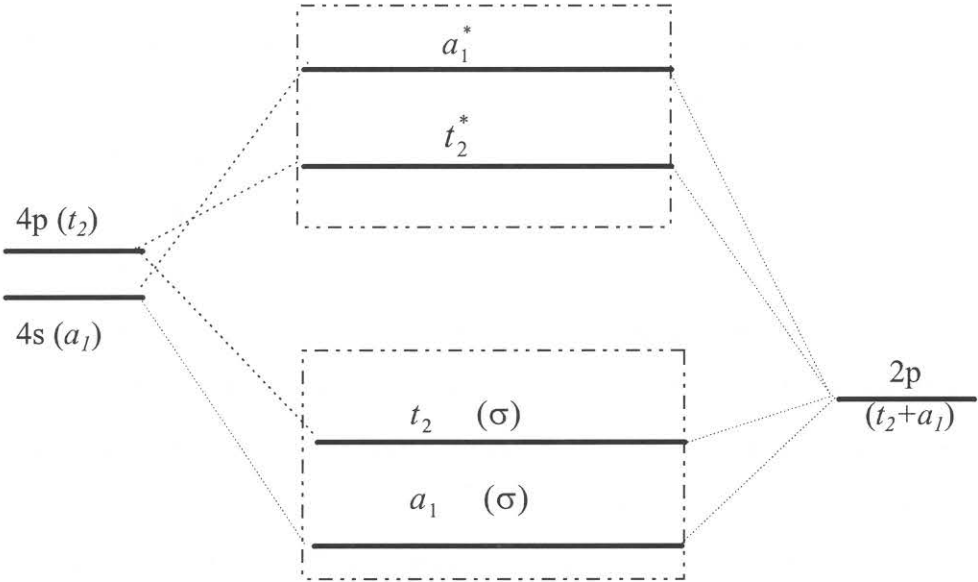


**Figura 4.6 :** Orbitais  $sp^3$  e suas ligações numa estrutura tetraédrica. O átomo de germânio está localizado no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ao longo dos eixos (o ângulo mostrado corresponde ao caso ideal).

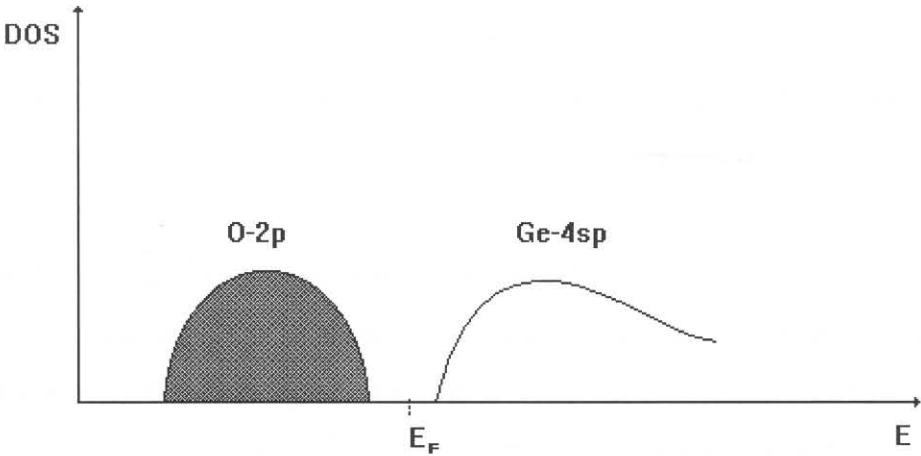
Para o  $\text{CuGeO}_3$ , espera-se que a densidade de estados seja qualitativamente uma combinação das densidades de estados dos compostos  $\text{CuO}$  e  $\text{GeO}_2$ . A banda de valência deve ser bastante similar à do  $\text{CuO}$ , já que os orbitais do germânio tem maior contribuição na banda de condução.

Tanto a teoria dos orbitais moleculares quanto a teoria do campo cristalino prevêem que o  $\text{CuO}$  é um condutor (o mesmo ocorre para o  $\text{CuGeO}_3$ ). Isso não ocorre na realidade ( $E_{\text{gap}} = 1.4 \text{ eV}$  para o  $\text{CuO}$ ) [Koffyberg et al, 1982] e o motivo que leva a essa previsão errônea vem da aproximação de elétrons independentes. Entretanto, os aspectos gerais são fornecidos por ambas as teorias, dando uma boa indicação dos estados que formam as bandas de valência e condução. Os efeitos de correlação que terão de ser incluídos numa teoria mais realista irão explicar o motivo do caráter isolante nesses compostos, não contradizendo, porém, a densidade de estados prevista pela teoria dos orbitais moleculares.

Germânio	Orbitais moleculares	Oxigênio
----------	----------------------	----------



**Figura 4.7 :** Formação dos orbitais moleculares para o composto GeO<sub>2</sub> a partir dos orbitais 4s e 4p do germânio e 2p do oxigênio, considerando um *cluster* tetraédrico [Figgis, 1986].



**Figura 4.8 :** Densidade de estados para o GeO<sub>2</sub> prevista pela teoria dos orbitais moleculares.

#### IV - Modelo de Impureza de Anderson - Diagrama ZSA

No item anterior foi demonstrado que a teoria de orbitais moleculares prevê caráter metálico para o CuO, o que não é verificado na prática. O motivo que leva à predição errônea é o fato dos efeitos de correlação entre os elétrons serem englobados num potencial efetivo. Para os metais de transição, onde os orbitais *d* são os principais responsáveis pelas ligações químicas, esses efeitos são importantes. Uma das teorias que tenta explicar o fenômeno é a teoria de Mott-Hubbard [Mott, 1949; Hubbard, 1964], que propõem que as flutuações de carga do tipo polar,  $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$  ( $0 < n < 10$ ), que possibilitaria a mobilidade dos elétrons no sólido, são inibidas por causa da grande energia ( $U_{dd}$ ) necessária no processo ( $U_{dd} > w$ ,  $w$  = largura de banda). Em outras palavras, para um elétron ser transferido de um sítio do metal de transição para outro, é necessário fornecer uma energia  $U_{dd}$ , devido a correlação existente entre eles. Segundo esta teoria, um *gap* proporcional a  $U_{dd}$  explicaria o caráter isolante. Isolantes desse tipo são conhecidos como isolantes de Mott-Hubbard. Para inúmeros compostos da primeira série dos metais de transição a energia de correlação,  $U_{dd}$  varia de 5-8eV, sendo sempre maior que a largura de banda típica ( $w \sim 0.5$  eV).

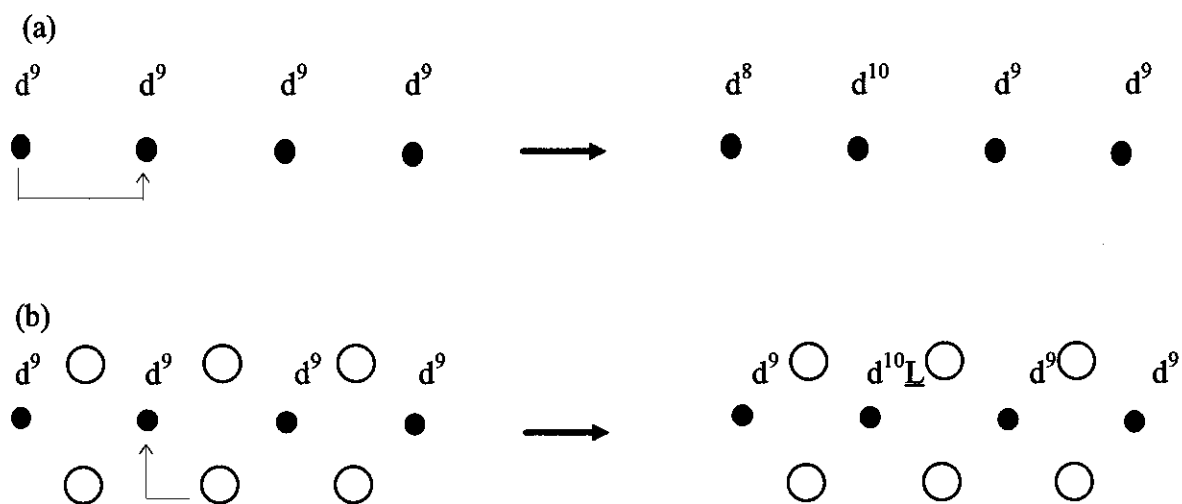
Para os últimos metais de transição da série, entretanto, o *gap* que se forma entre a banda de condução e a banda de valência está relacionado com a eletronegatividade do ligante [Ohta et al., 1991], o que não tem explicação na teoria de Mott-Hubbard, já que  $U_{dd}$  é característica do metal de transição, sendo praticamente independente do ligante.

Outro tipo de flutuação de carga tem de ser considerado : a transferência de carga do tipo  $d_i^n \rightarrow d_i^{n+1} L$  ( $n < 10$ ), onde um elétron é transferido do ligante para o metal de transição ( $L$  representando um buraco na banda de valência do ligante). A energia envolvida nessa transferência é definida como  $\Delta$  (Figuras 4.9 e 4.10). Para os casos em que  $\Delta < U_{dd}$  o *gap* formado seria proporcional a  $\Delta$ .

A energia envolvida na transferência de carga,  $\Delta$ , está relacionada diretamente com a eletronegatividade do ânion e com a diferença do potencial de Madelung entre os sítios do metal de transição e do ligante. Por sua vez, a energia de repulsão  $U_{dd}$ , que envolve interação Coulombiana entre elétrons *d*, é função do metal de transição, variando pouco entre seus diversos compostos. Flutuações do tipo transferência de carga são relacionadas através de um termo de hibridização,  $T_{pd}$ , enquanto que as flutuações polares resultam em

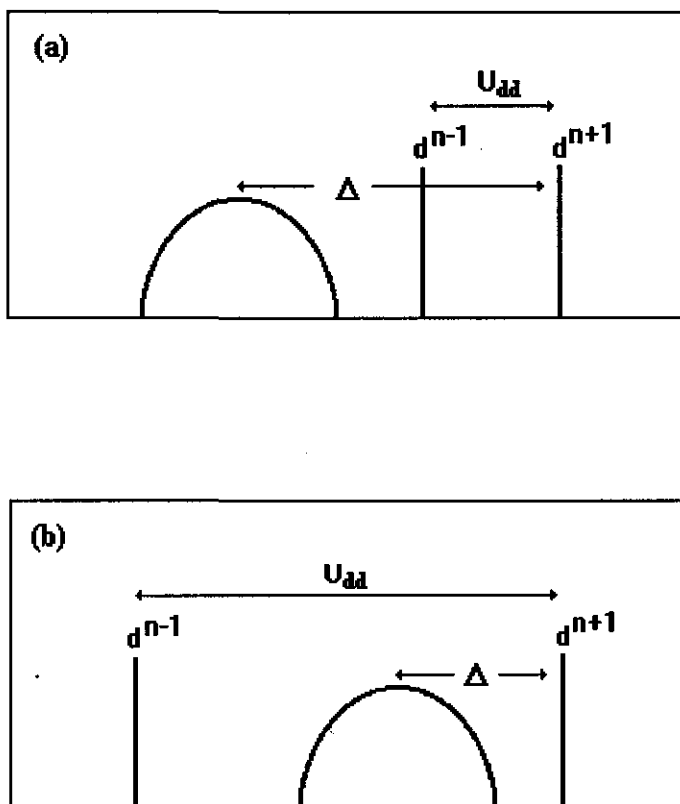
processos de hibridização secundários, devido a pequena superposição dos orbitais  $d$  [Shen et al., 1987]. A Hamiltoniana que incorpora  $\Delta$  e  $U_{dd}$  é a Hamiltoniana de Anderson [Zaanen et al., 1985]. Além desses parâmetros, a Hamiltoniana de Anderson inclui parâmetros de hibridização entre os orbitais :  $p$ - $p$  do ligante ( $T_{pp}$ ),  $d$ - $d$  do metal de transição ( $T_{dd}$ ) e  $p$ - $d$  entre ligante e metal de transição ( $T_{pd}$ ).

Zaanen, Sawatzky e Allen propuseram em 1985 [Zaanen et al., 1985] uma teoria para descrever os *gaps* de condutividade e a estrutura eletrônica dos metais de transição, usando para isso o modelo de impureza de Anderson. Nesse modelo o átomo do metal de transição é tratado como uma impureza numa rede formada pelos átomos do ligante (Figura 4.12b). A simplificação consiste assim, em assumir que a superposição das funções de onda  $3d$ - $3d$  e a dispersão da banda formada ( $w$ ) são pequenas ( $<1$  eV). Essa aproximação pode ser feita uma vez que os orbitais  $d$  possuem funções de onda bastante localizadas ( $T_{dd} \approx 0$ ).



**Figura 4.9 :** (a) Flutuações de carga envolvendo dois sítios de cobre.

(b) Flutuações de carga envolvendo sítios de cobre ( $d^9$ ) e sítios de oxigênio ( $\underline{L}$  representa um buraco na banda  $2p$  do oxigênio (camada fechada)).



**Figura 4.10 :** (a) isolante de Mott-Hubbard ( $U_{dd} < \Delta$ )

(b) isolante do tipo transferência de carga ( $U_{dd} > \Delta$ )

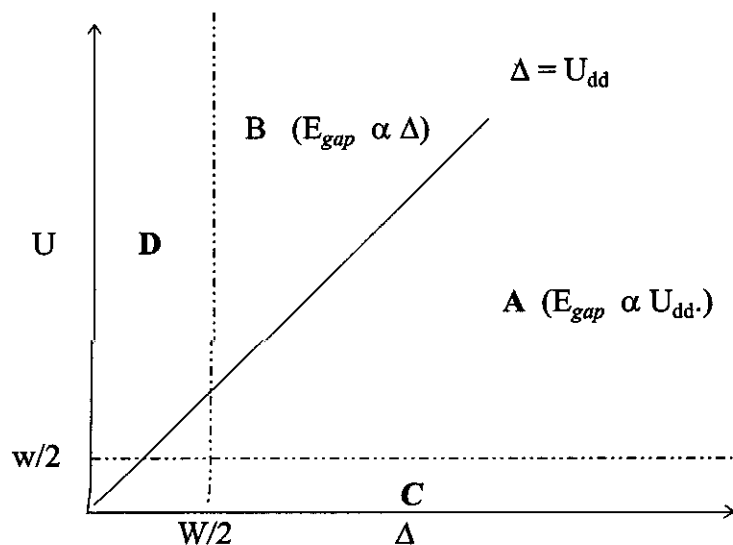
O *Ansatz* inicial assume uma configuração puramente iônica, onde hibridização e covalência, bem como interação coulombiana  $d-d$  são consideradas através de configurações do tipo  $d^n$ ,  $d^{n+1}L \dots$  Isso é válido se  $U > w/2$  e  $\Delta > (W+2w)/2$ , onde  $W$  representa a largura da banda de valência do ligante e  $w$  a largura de banda do metal de transição [Sawatzky, 1987]. O problema é resolvido aplicando-se uma teoria de multi-corpos, desenvolvida previamente para terras raras [Gunnarsson et al., 1983].

Os autores propuseram um diagrama de fase (ZSA) para descrever inúmeros compostos de metais de transição através dos parâmetros  $U_{dd}$ ,  $\Delta$  e  $T$ . Na Figura 4.11 está esquematizado o diagrama simplificado, onde foi desprezado o efeito de hibridização. A inclusão desse parâmetro introduzirá apenas pequenas correções [Sawatzky, 1987].

Nesse diagrama há duas regiões principais, separadas pela linha  $\Delta = U_{dd}$ . Na região B, esperado para metais de transição mais pesados, estão os semicondutores do tipo

transferência de carga ( $E_{gap} \propto \Delta$ ), como o  $\text{CuO}$  e o  $\text{NiCl}_2$ . Na região A encontram-se os isolantes de Mott-Hubbard, onde o *gap* é controlado por  $U_{dd}$ . São exemplos os compostos de metais de transição leves como o  $\text{V}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Quando a largura de banda do ligante,  $W$ , passa a ser maior que  $2\Delta$  no caso dos semicondutores do tipo transferência de carga, o sistema passa a ser metálico, mesmo para grandes valores de  $U_{dd}$ . Nesse caso a condução é devido a buracos na banda de valência do ânion, como ocorre para os compostos  $\text{CuS}$  e  $\text{NiSe}$  (região D).

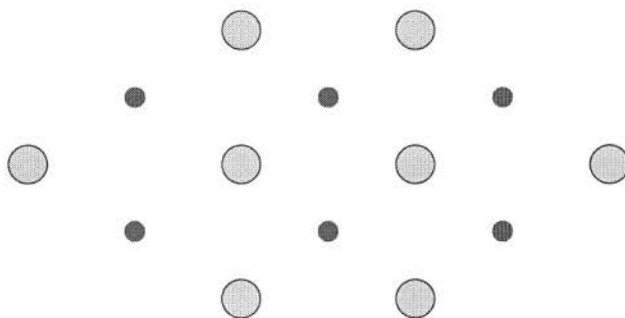
No caso dos isolantes de Mott-Hubbard, o caráter metálico ocorre quando  $w/2 > U_{dd}$  e a condução é devido a elétrons e buracos do tipo *d*, como no caso dos compostos  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{CrO}_2$  em temperaturas elevadas.



**Figura - 4.11 :** Diagrama ZSA exibindo regiões metálicas e isolantes para diferentes metais de transição. A hibridização entre os estados está sendo desprezada por simplicidade [Sawatzky, 1987].

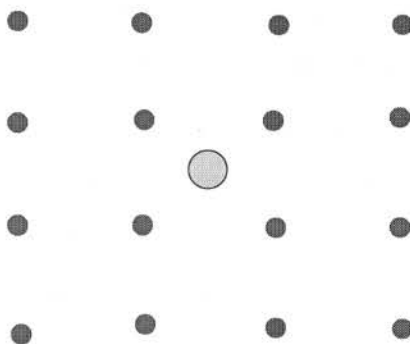
Uma simplificação do modelo de impureza de Anderson é o modelo de *cluster*, descrito no próximo item. Nesse modelo, despreza-se a largura da banda do ligante bem como a hibridização entre seus estados ( $T_{pp} \approx 0$ ) (Figura 4.12c).





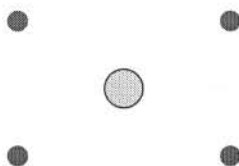
(a) Modelo de Anderson

Principais parâmetros envolvidos :  $T_{pp}$ ,  $T_{dd}$ ,  $T_{pd}$ ,  $U_{dd}$ ,  $\Delta$



(b) Modelo de Impureza de Anderson

Principais parâmetros envolvidos :  $T_{pp}$ ,  $T_{pd}$ ,  $U_{dd}$ ,  $\Delta$



(c) Modelo de *cluster*

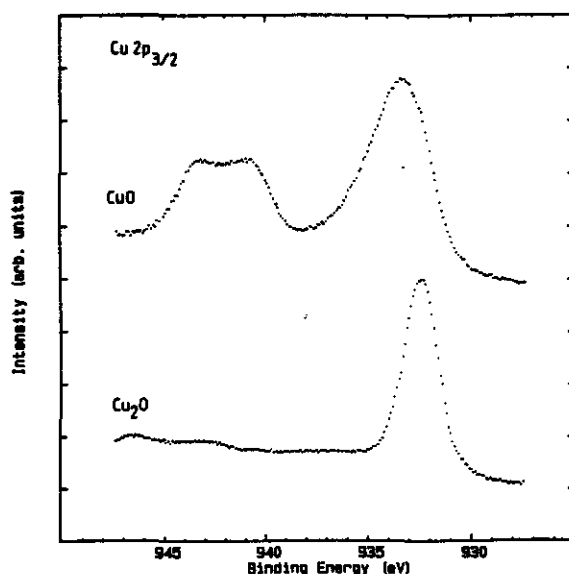
Principais parâmetros envolvidos :  $T_{pd}$ ,  $U_{dd}$ ,  $\Delta$

**Figura 4.12 :** Descrição dos modelos usados para metais de transição e principais parâmetros envolvidos.

(● - metal de transição, ● - ligante)

A possibilidade de transferência de carga entre ligante e metal de transição foi um grande passo na interpretação dos espectros de XPS. Ela consegue explicar, por exemplo, a presença de satélites nos compostos de cobre divalente e sua ausência nos compostos de cobre monovalentes. Isso porque nestes a configuração do cobre é  $3d^{10}$ , enquanto que nos primeiros a configuração do cobre é  $3d^9$ . Dessa maneira, nos compostos com  $\text{Cu}^{+2}$  uma nova configuração é possível, a configuração  $3d^9\bar{c}L$ . Por outro lado, para os compostos de  $\text{Cu}^{+1}$  isso não é possível, já que a camada  $d$  está completa. A inclusão da energia de correlação é necessária para poder explicar a estrutura multiplete do satélite. Constatou-se na realidade que devido a  $U_{dd} > \Delta$  nos compostos de cobre, o chamado satélite na realidade corresponde aos estados provenientes da configuração  $3d^9$  e o pico principal aos estados provenientes da configuração  $3d^{10}$ .

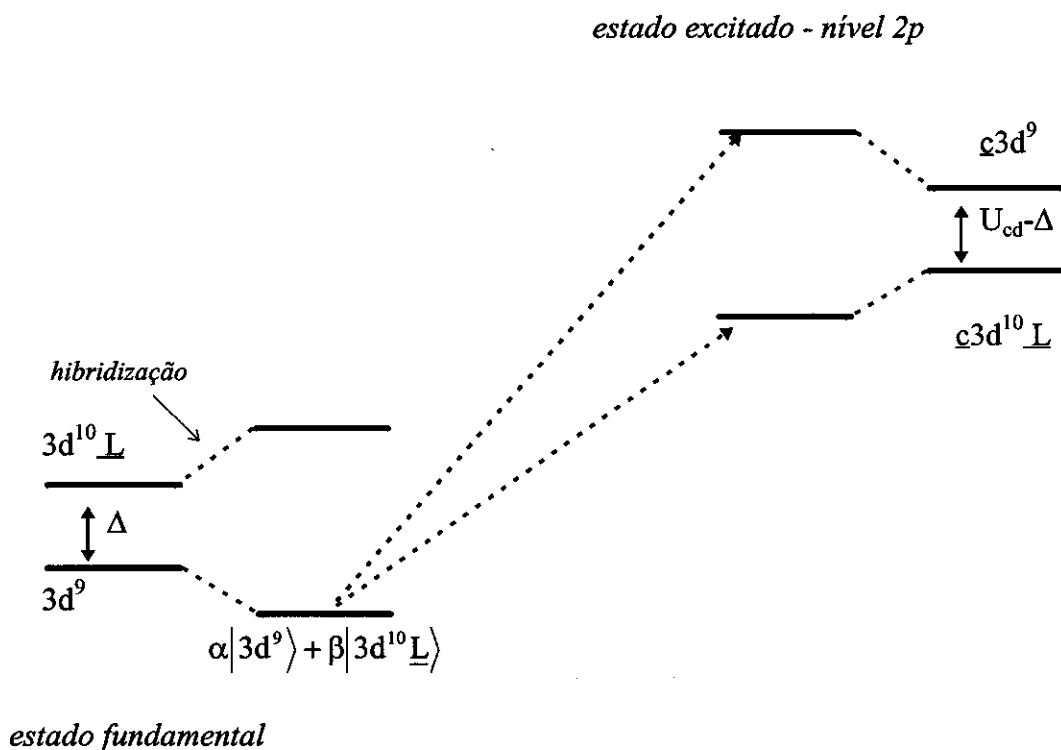
J. Ghijsen et al. [1988] comprovaram o exposto acima através dos espectros do nível  $2p_{3/2}$  e da banda de valência para os compostos  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ . No  $\text{CuO}$  (estado de oxidação +2) existe um pico principal, associado a transferência de carga e um pico satélite, enquanto que no  $\text{Cu}_2\text{O}$  (estado de oxidação é +1) só aparece um pico associado à configuração  $3d^{10}$ . No espectro do nível  $2p_{3/2}$  do  $\text{CuO}$ , o primeiro pico corresponde ao estado  $\bar{c}3d^9\bar{c}L$  (onde  $\bar{c}$  representa um buraco no nível  $2p$  do cobre), e o pico satélite corresponde ao estado  $\bar{c}3d^9$  (Figura 4.13).



**Figura 4.13 :** Espectros do nível  $2p_{3/2}$  do cobre para  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  [Ghijsen et al. 1988]

## V- Modelo de *cluster*

G. van der Laan et al. propuseram em 1981 um modelo simples, envolvendo poucos parâmetros, para explicar a física envolvida nos espectros de fotoemissão dos dialetos de cobre : o modelo de *cluster*. Nesse modelo, considera-se um *cluster* do tipo  $[MTO_x]$  onde MT = metal de transição e  $x = 4, 5, 6 \dots$ . Como nesse modelo a largura de banda do ligante e a hibridização entre seus orbitais são desconsideradas, os parâmetros envolvidos passam a ser somente  $U_{cd}$ ,  $\Delta$  e  $T$  ( $T=T_{pd}$ ).  $U_{cd}$  é a energia de correlação entre o buraco criado no nível 2p do cobre, pela incidência de raios X, e o buraco existente no nível 3d. Tanto para o composto  $CuGeO_3$  como para o  $CuO$ , será considerado um *cluster* octaédrico.



**Figura - 4.14 :** Processo de excitação de um elétron do nível 2p do cobre.

Como já foi mencionado anteriormente, o cobre nesses compostos possui configuração principal  $3d^9$ . Considerando a transferência de carga com ligante tem-se a configuração  $3d^{10} \underline{L}$ . Através do termo de hibridização, o estado fundamental passa a ser uma mistura dessas duas configurações. Quando se excita um elétron do nível 2p, o estado final do sistema passa a ser uma mistura das configurações  $c3d^9$  e  $c3d^{10} \underline{L}$ . Levando em

consideração a repulsão coulombiana entre os buracos, o pico correspondente a configuração  $\underline{c}3d^9$  sofre maior desestabilização do que a configuração  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$ , que possui a camada  $d$  completa. Isso porque para os compostos de cobre divalente,  $U_{cd} > \Delta$ , o que corresponde à região B do diagrama de ZSA.

Dos parâmetros envolvidos no problema (Figura 4.14),  $\Delta$  é dado por :

$$\Delta = \langle 3d^{10}\underline{L} | H | 3d^{10}\underline{L} \rangle - \langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle \quad (4.5)$$

e representa a energia necessária para criar um buraco na banda de valência do ligante e adicionar um elétron no nível 3d do metal de transição. Outro parâmetro a ser considerado é o que descreve a hibridização entre os estados :

$$T = \langle 3d^9 | H | 3d^{10}\underline{L} \rangle \cong \langle \underline{c}3d^9 | H | \underline{c}3d^{10}\underline{L} \rangle \quad (4.6)$$

Considera-se que a presença do buraco no nível 2p não altera a hibridização.

As matrizes que representam os estados inicial e final do sistema são:

• Estado inicial:

$$\begin{array}{cc} 3d^9 & 3d^{10}\underline{L} \\ \begin{bmatrix} 0 & T \\ T & \Delta \end{bmatrix} \end{array} \quad (4.7)$$

o autovalor de menor energia da Hamiltoniana corresponde ao estado fundamental :

$$E_i = \frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4T^2} \quad (4.8)$$

e o correspondente autovetor :

$$\Psi_i = \cos\theta | 3d^9 \rangle - \sin\theta | 3d^{10}\underline{L} \rangle \quad (4.9)$$

$$\text{com } \tan 2\theta = \frac{2T}{\Delta} \quad 0 < \theta < 45^\circ \quad (4.10)$$

• Estado excitado :

$$\begin{array}{cc} \underline{c}3d^{10}\underline{L} & \underline{c}3d^9 \\ \left[ \begin{array}{cc} E_{2p} + \Delta & T \\ T & E_{2p} + U_{cd} \end{array} \right] \end{array} \quad (4.11)$$

onde os autovalores da Hamiltoniana correspondem ao pico principal (mais baixa energia) e ao pico satélite (mais alta energia) :

$$E_{p,s} = E_{2p} + \frac{1}{2}\Delta \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta - U_{cd})^2 + 4T^2} \quad (4.12)$$

e os correspondentes autovetores

$$\Psi_p = \cos\Theta |\underline{c}3d^9\rangle - \sin\Theta |\underline{c}3d^{10}\underline{L}\rangle \quad (4.13)$$

$$\Psi_s = \sin\Theta |\underline{c}3d^9\rangle + \cos\Theta |\underline{c}3d^{10}\underline{L}\rangle \quad (4.14)$$

$$\text{com } \text{tg}2\Theta = \frac{2T}{\Delta - U_{cd}} \quad 45^\circ < \Theta < 90^\circ \quad (4.15)$$

*s = satélite; configuração principal  $\underline{c}3d^9$*

*p = principal; configuração principal  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$*

$E_{2p}$  corresponde à energia do sistema devido à criação do buraco no nível 2p.

Desses resultados é possível extrair dois parâmetros que poderão ser comparados com dados experimentais : a separação entre o pico principal e o satélite e a relação entre suas intensidades.

Separação entre os picos :

$$\delta = E_s - E_p = \sqrt{(\Delta - U_{cd})^2 + 4T^2} \quad (4.16)$$

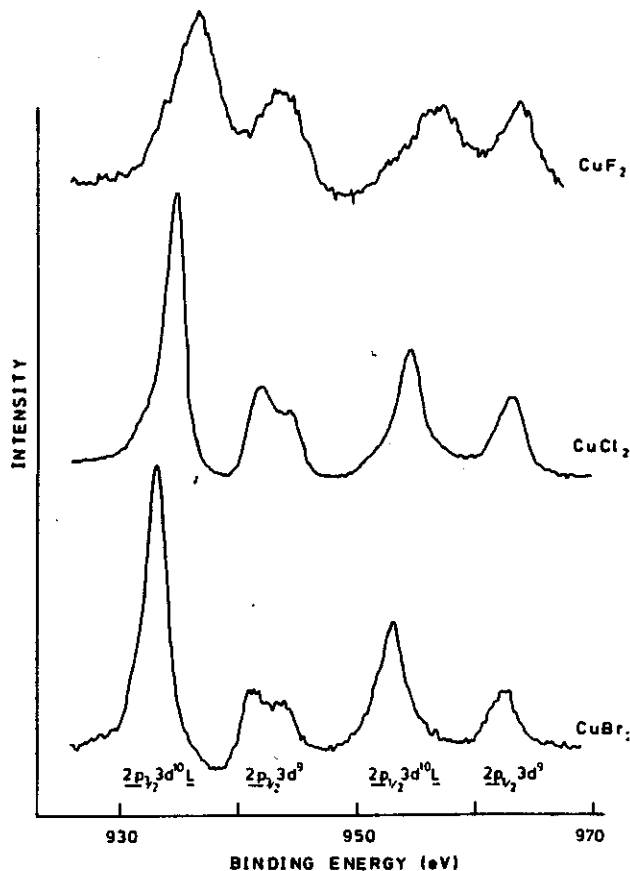
Para encontrar a relação entre as intensidades dos picos geralmente é utilizada a aproximação súbita. Essa aproximação considera que a perturbação causada pela excitação

de um elétron é “ligada” muito rapidamente [Manne et al., 1970]. O fotoelétron emergente e o sistema de (N-1) elétrons são considerados independentes. Como a criação do buraco se dá muito rapidamente o sistema não relaxa, permanecendo “congelado”. A intensidade do pico associado a uma dada transição será então proporcional à projeção do estado excitado correspondente sobre o estado fundamental, onde foi criado um buraco:

$$\frac{I_s}{I_p} = \frac{|\langle \Psi_s | c \Psi_i \rangle|^2}{|\langle \Psi_p | c \Psi_i \rangle|^2} = \text{tg}^2(\theta - \Theta) \quad (4.17)$$

Essa aproximação é válida quando a energia cinética do elétron ao sair do sólido é muito maior que a sua energia cinética dos elétrons de valência.

Um dos primeiros trabalhos que levou em consideração a transferência de carga e a interação entre buracos foi o de G. van der Laan et al. [1981], que estudou os efeitos de correlação nos dialetos de cobre. Os espectros de XPS para o nível 2p do cobre que eles obtiveram estão apresentados na Figura 4.15. Um resultado importante extraído dos dados experimentais foi a diminuição da separação entre os picos com o aumento da eletronegatividade do ligante. Observa-se também a mudança da relação entre as intensidades do pico principal e do satélite. Ambos os comportamentos são explicados dentro do modelo de *cluster* simplificado. Destes dados, e utilizando o modelo descrito acima, eles puderam extrair os valores dos parâmetros em energia. Um importante resultado foi o valor encontrado para a energia de correlação,  $U_{cd}$ , em torno de 9 eV, para os diferentes compostos. O parâmetro que variava neste caso era o valor de  $\Delta$ , energia de transferência de um elétron entre o metal e o ligante, a qual está diretamente ligada à eletronegatividade do ligante.



**Figura 4.15 :** Espectros de fotoemissão (XPS) de dialetos de cobre :  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  e  $\text{CuCl}_2$  [Laan et al., 1981].

Os espectros da banda de valência podem ser analisados dentro deste mesmo modelo. O estado final passa a ser uma combinação das configurações  $3d^8$ ,  $3d^9 \underline{L}$  e  $3d^{10} \underline{L}^2$ . Este desenvolvimento será feito juntamente com a análise dos espectros no capítulo 5.

## **Capítulo 5**

**ESPECTROS DE FOTOEMIÇÃO**

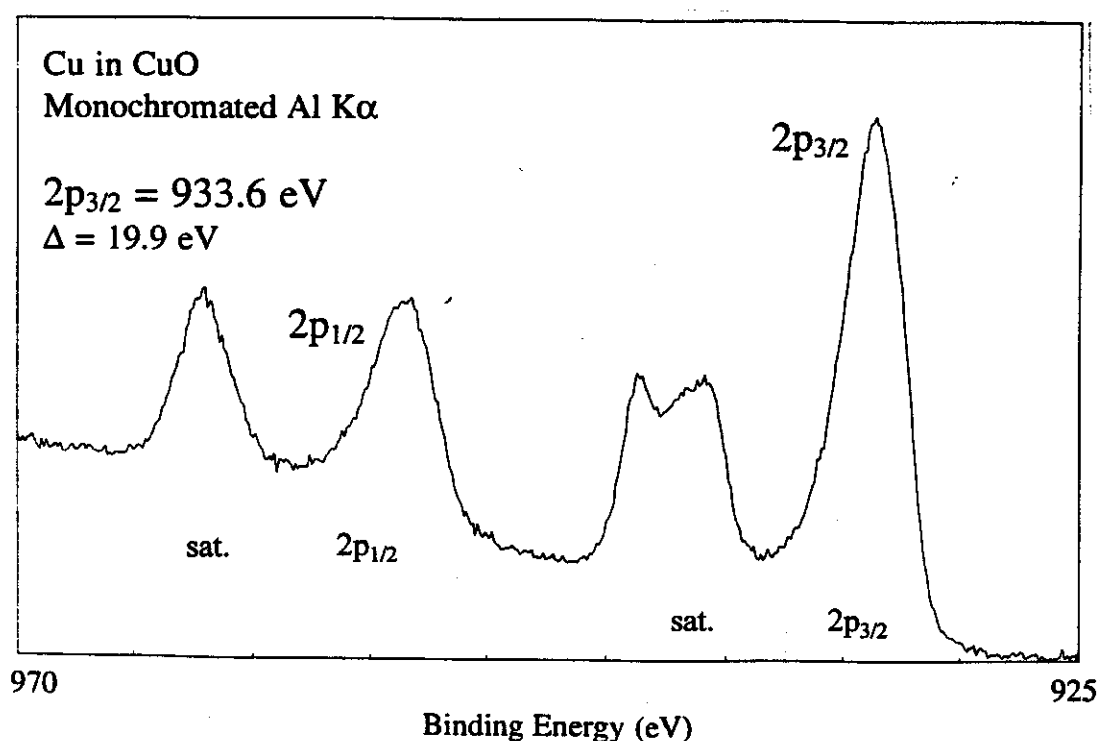
**E DE**

**FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X**



# I - Análise dos Espectros de Fotoemissão do Nível 2p do Cobre

O acoplamento spin-órbita no nível 2p do cobre leva a um desdobramento do nível inicial em dois outros níveis :  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . Este desdobramento é bastante significativo para o cobre ( $Z=29$ ) e a separação entre esses dois níveis é da ordem de 20 eV. Na espectroscopia de nível profundo, onde um elétron de caroço é arrancado para o exterior, deixando o material num estado excitado, devemos observar dois picos nas energias de ligação correspondentes a estes dois níveis. Ainda mais, devido à mistura de configurações no estado inicial (ver capítulo 4), picos satélites associados a cada um dos dois níveis desdobrados devem também estar presentes. A separação em energia entre cada pico em relação ao seu satélite é da ordem de 8 a 9 eV (Figura 5.1 e Figura 4.14).



**Figura 5.1 :** Espectros do nível 2p do cobre para CuO [Chastain, 1992.]

Como a separação devido ao desdobramento spin-órbita é grande o suficiente para que não haja superposição entre os picos, mesmo se considerarmos os picos satélites associados, podemos analisar separadamente as contribuições  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ . Neste trabalho, analisaremos, por questão de simplicidade, apenas os picos referentes ao nível  $2p_{3/2}$ . A

escolha do nível  $2p_{3/2}$  é recomendada na literatura [Zaanen et al., 1986] porque o nível  $2p_{1/2}$  sofre efeito de interferência devido à possibilidade do decaimento de um elétron do nível  $2p_{3/2}$  (decaimento do tipo Coster-Kronig). Esse novo canal de decaimento diminui o tempo de vida do buraco, provocando o alargamento do pico  $2p_{1/2}$ .

Os resultados que obtivemos para o nível  $2p_{3/2}$  do cobre para as amostras de  $\text{CuGeO}_3$  e  $\text{CuO}$  estão apresentados na Figura 5.2. A escala em energia dos resultados experimentais foi corrigida pelo alinhamento do pico do carbono (antes de ter sido feita a limpeza) para ambos os compostos. O deslocamento da escala para energias mais altas (efeito de carga na amostra) foi maior para o composto  $\text{CuGeO}_3$  devido ao seu caráter mais isolante. Os níveis resultantes da excitação do elétron  $2p$  são combinações lineares das configurações  $\underline{c}3d^9$  e  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$ . O pico de mais baixa energia de ligação é composto principalmente da configuração  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$ , enquanto que o satélite, localizado em mais alta energia de ligação, possui maior porcentagem da configuração  $\underline{c}3d^9$ .

A posição do pico  $\underline{c}3d^9$  é praticamente a mesma para os dois compostos. Isto já era esperado, já que esta configuração reflete o caráter atômico do metal de transição. Por sua vez, o pico  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$  carrega informações sobre o ligante - e sobre o potencial químico, hibridização, etc...- , estando um pouco deslocado para mais alta energia de ligação no composto  $\text{CuGeO}_3$ . Deste fato, resulta que a separação entre o pico principal e o pico satélite no composto  $\text{CuGeO}_3$  é menor que a separação no composto  $\text{CuO}$ , como pode ser observado na Figura 5.2. Por outro lado, as intensidades integradas relativas entre o pico satélite e o principal aumenta para o  $\text{CuGeO}_3$  (Tabela 5.I).

**Tabela 5.I :** Dados experimentais extraídos dos espectros de fotoemissão do nível  $2p_{3/2}$  do  $\text{CuO}$  e do  $\text{CuGeO}_3$ .

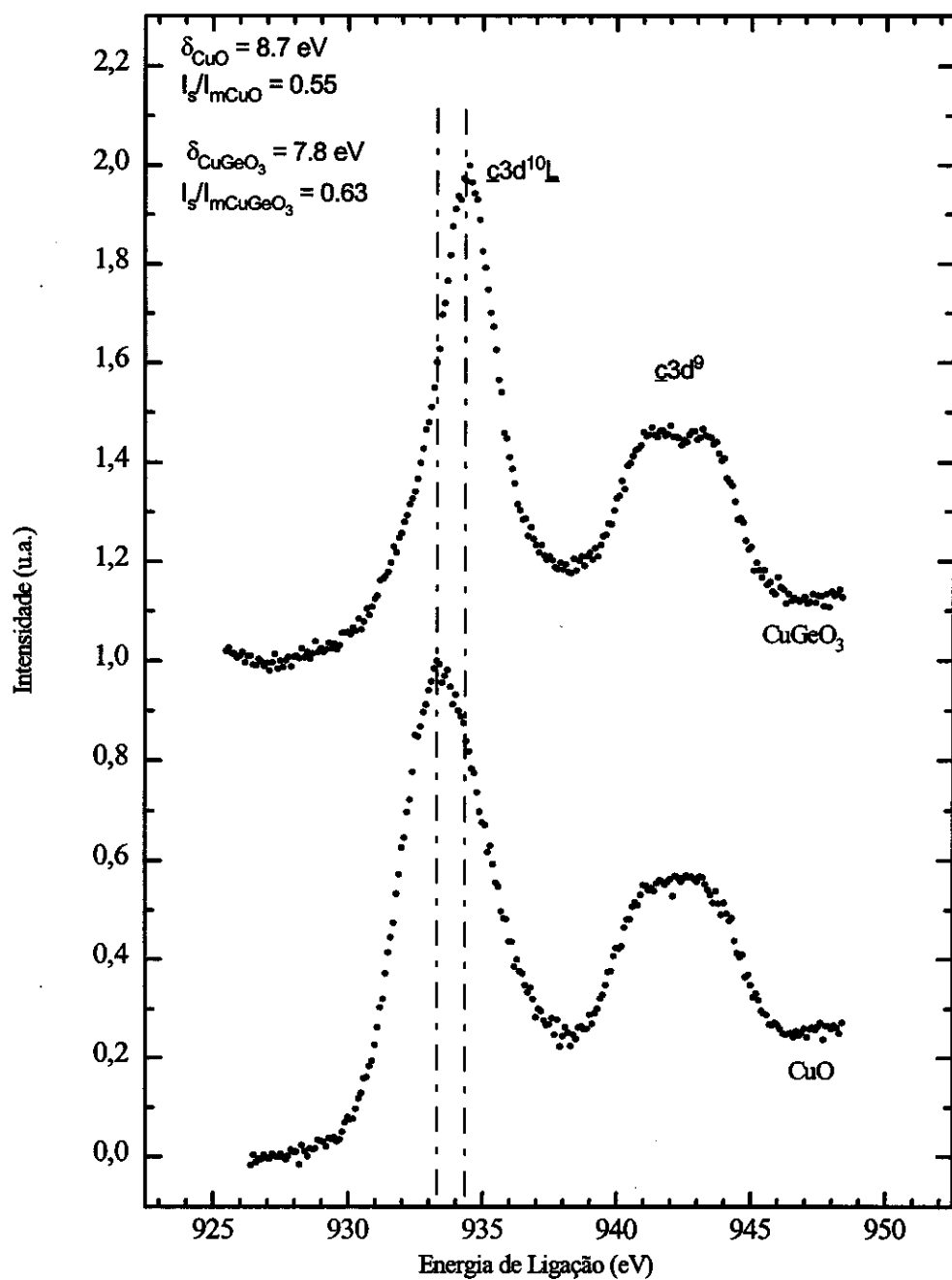
	CuO	CuGeO <sub>3</sub>
$\delta$	$\sim 8.7 \text{ eV}$	$\sim 7.8 \text{ eV}$
$I_s / I_p$	$\sim 0.55$	$\sim 0.63$

O objetivo dessa primeira etapa de análise é estudar as dependências dos parâmetros  $U_{cd}$ ,  $T$ ,  $\Delta$  nos dois compostos e explicar qualitativamente as tendências observadas. Esta análise, dentro do modelo de *cluster*, explica muito bem o comportamento observado nos espectros e indica que as estruturas eletrônicas dos compostos são muito similares, apesar deles apresentarem propriedades magnéticas bastante diferentes. Este resultado é uma indicação de que a ordem a mais longo alcance deve ser a responsável pelas propriedades encontradas.

O grau de hibridização (parâmetro  $T$ ) é dado pela superposição das funções de ondas dos orbitais 3d do cobre e 2p do oxigênio, que por sua vez é influenciada pela mudança na distância entre os átomos. Como visto no capítulo 2, no composto CuO o cobre está localizado no centro de um plano quadrado de oxigênios ( $d_{Cu-O1} = 1.96\text{\AA}$ ) com segundos vizinhos a  $2.78\text{\AA}$ . Os segundos vizinhos, em número de dois, estão inclinados  $17^\circ$  com relação à normal desse plano de oxigênios (octaedro bastante distorcido). No composto,  $CuGeO_3$  o cobre também está localizado no centro de um octaedro distorcido com  $d_{Cu-O1} = 1.94\text{\AA}$  (oxigênios do plano) e  $d_{Cu-O2} = 2.77\text{\AA}$  (oxigênios apicais) e ângulo de  $4^\circ$  entre os oxigênios O2 e o plano de oxigênios O1.

A hibridização se dá principalmente com os oxigênios do plano, já que os oxigênios apicais além de estarem mais distantes, estão inclinados em relação ao metal de transição, diminuindo a superposição das funções de onda. Para os dois compostos, as distâncias são muito similares, o que nos leva a crer que o grau de hibridização deverá ter valores muito próximos para os dois compostos ( $T_{CuGeO3} \cong T_{CuO}$ ).

É sabido que o  $U_{cd}$  atômico difere do  $U_{cd}$  no sólido devido ao efeito de blindagem dos outros elétrons adicionais. Mesmo assim, o parâmetro  $U_{cd}$  no sólido é uma característica muito própria do metal de transição, sofrendo pouca influência da vizinhança. Medidas experimentais para diferentes compostos de cobre +2 mostram que  $U_{cd}$  varia entre 8 e 9 eV [Laan et al., 1981; Shen et al., 1987]. No composto  $CuGeO_3$ , uma cadeia linear de Ge-O<sub>3</sub> intercala cadeias lineares de Cu-O<sub>2</sub> (capítulo 2). O germânio no estado de oxidação +4 facilita o efeito de blindagem. O valor de  $U_{cd}$  para o  $CuGeO_3$  deverá ser um pouco menor do que o valor encontrado para o CuO. Porém, essa variação não deve ser suficiente para explicar as diferenças entre os espectros, já que os íons de



**Figura 5.2 :** Espectros de fotoemissão do nível  $2p_{3/2}$  para os compostos CuO e CuGeO $_3$ . A escala em energia foi corrigida pelo alinhamento do pico do carbono (antes da limpeza) para ambos os compostos.

germânio estão ligados aos íons de cobre através de oxigênios. O parâmetro  $\Delta$  é que deverá ser o maior responsável pelas diferenças entre os espectros.

Como discutido no capítulo anterior, num modelo puramente iônico, o parâmetro  $\Delta$  depende da diferença no potencial de Madelung nos sítios do cobre e do oxigênio, bem como da eletronegatividade do ânion. O ânion nos dois casos é o mesmo. A existência de cadeias de germânio no  $\text{CuGeO}_3$  faz com que o potencial de Madelung seja alterado no sítio do cobre e no sítio do oxigênio. Por possuir carga  $4+$ , o germânio tende a estabilizar os elétrons no oxigênio, aumentando a energia necessária na transferência de um elétron para o sítio do cobre. Portanto, o parâmetro  $\Delta$  deve ser maior para o composto  $\text{CuGeO}_3$  do que para o  $\text{CuO}$ .

A análise qualitativa feita acima corresponde a uma separação menor entre os picos para o composto  $\text{CuGeO}_3$  em relação ao  $\text{CuO}$ . Essa separação depende da diferença  $U_{cd} - \Delta$  (Figura 4.14, pág. 50); como  $U_{cd}$  deve ser um pouco menor e  $\Delta$  um pouco maior no  $\text{CuGeO}_3$ , a separação  $U_{cd} - \Delta$  no estado final deve diminuir.

Falta agora analisar o fato da intensidade relativa entre o pico satélite e o pico principal ser maior para o  $\text{CuGeO}_3$  do que para o  $\text{CuO}$ . A intensidade de uma configuração, dada pela aproximação súbita, depende exclusivamente do produto dos coeficientes dos estados finais e iniciais. Sendo  $\Delta$  maior para o composto  $\text{CuGeO}_3$  a mistura das configurações no estado fundamental é menor em relação ao  $\text{CuO}$ , levando a uma porcentagem maior da configuração  $3d^9$  para o  $\text{CuGeO}_3$ . Já para o estado excitado, o valor de  $\Delta$  não é muito significativo na determinação da mistura dos estados, pois  $U_{cd}$  é maior que  $\Delta$ . Considerando que a porcentagem do estado  $3d^9$  para o pico satélite seja a mesma para os dois compostos (que é uma boa aproximação, como será visto mais adiante), quanto maior a porcentagem do estado  $3d^9$  no estado fundamental maior será a intensidade do pico satélite. Justamente, é o que se verifica nos espectros experimentais.

Um fato experimental notável é a diferença nas larguras dos picos principais entre os dois compostos. Estas larguras devem refletir as larguras de banda formadas pelos ligantes, já que a contribuição dominante à transição é a configuração  $3d^{10}\bar{L}$ , onde  $\bar{L}$  representa um buraco no ligante. Essa largura de banda não entra nesse modelo simplificado, e como estamos interessados apenas nas intensidades integradas dos picos, esse fator não é relevante dentro dos cálculos.

Através do modelo de *cluster* tentaremos estimar numericamente os parâmetros discutidos acima ( $T$ ,  $\Delta$  e  $U_{cd}$ ). Dos espectros experimentais, extrai-se a separação entre os picos principal e satélite e a relação entre suas intensidades. Existem três parâmetros teóricos a serem ajustados a partir de dois parâmetros experimentais. Isso faz com que a princípio existam inúmeras soluções para o problema. Entretanto, os argumentos desenvolvidos anteriormente serão suficientes para delimitar uma faixa de valores aceitáveis para  $T$ ,  $\Delta$  e  $U_{cd}$ .

A partir das equações desenvolvidas no capítulo 4, páginas 51-53, é possível construir um gráfico de  $\Delta(T)$  e através de  $\Delta$  construir um gráfico de  $U_{cd}(T)$ .

Usando a equação (4.16)

$$(\Delta - U_{cd})^2 = \delta^2 - 4T^2 \quad (5.1)$$

é possível reescrever a equação (4.15) em função de  $T$  e da separação experimental  $\delta$ :

$$\text{tg}2\Theta = -\frac{2T}{\sqrt{\delta^2 - 4T^2}} \quad (5.2)$$

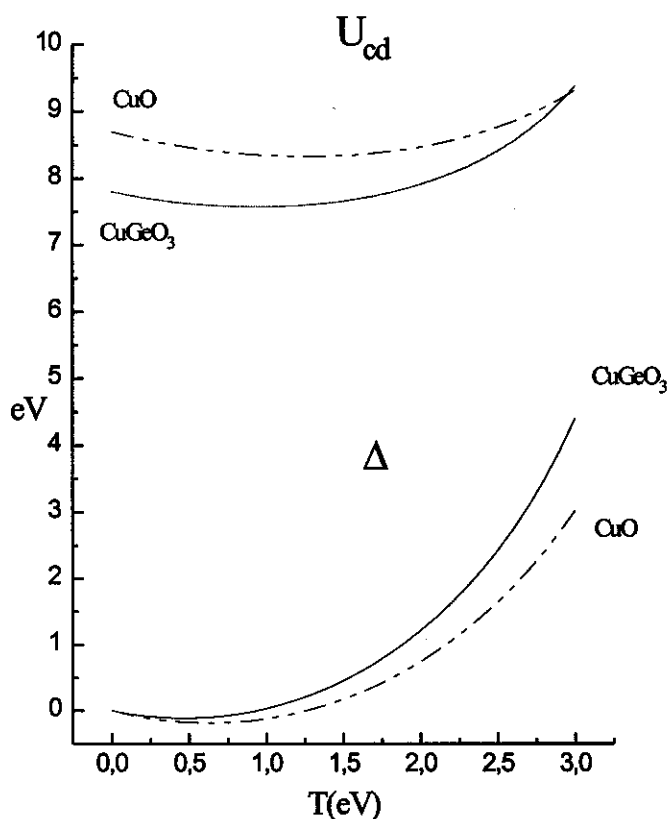
substituindo as equações acima e (4.10) em (4.17)

$$\frac{I_s}{I_p} = \text{tg}^2 \left\{ -\left( \frac{1}{2} \arctg \left( \frac{2T}{\sqrt{\delta^2 - 4T^2}} \right) + \frac{1}{2} \arctg \left( \frac{2T}{\Delta} \right) \right) \right\} \quad (5.3)$$

obtem-se a expressão  $\Delta(T)$ , já que  $I_s/I_p$  e  $\delta$  são parâmetros experimentais. Através de  $\Delta$  calcula-se  $U_{cd}(T)$ . O sinal de menos para o argumento da tangente é necessário para se fazer o ajuste de quadrantes, já que  $I_s/I_p$  varia entre 0 e 1 (1º quadrante). O gráfico obtido para  $\Delta(T)$  e  $U_{cd}(T)$  está apresentado na Figura 5.3.

De acordo com a Figura 5.3, o valor de  $U_{cd}$  para o  $\text{CuGeO}_3$  é menor em relação ao  $\text{CuO}$  para valores de  $T < 2.9$  eV. Fixa-se assim, o valor máximo de  $T$ . No desenvolvimento do modelo, o parâmetro  $\Delta$  foi considerado positivo. Isso delimita o valor mínimo de  $T$

( $T > 1.3$  eV para o CuO e  $T > 1.0$  eV para o CuGeO<sub>3</sub>). Segundo a análise qualitativa, o valor de  $T$  deve ser praticamente o mesmo para os dois compostos, fazendo com que a faixa de valores de  $\Delta$  e  $U_{cd}$  limitada pelos valores de  $1.3 < T < 2.9$  seja aceitável. Outro fato a ser considerado é que o parâmetro  $\Delta$  não pode ser muito próximo de zero, por que dessa maneira os compostos seriam metálicos. Esse parâmetro foi estimado por medidas de refletividade ótica, e para o CuGeO<sub>3</sub> é da ordem de 1.25eV. Baseados nessa análise e na literatura existente para o CuO [Shen et al., 1987; Ghijsen et al., 1988], é possível definir os valores de  $T$ ,  $U_{cd}$  e  $\Delta$ , dados na Tabela 5.II.



**Figura 5.3 :** Gráfico  $U_{cd}(T)$  e  $\Delta(T)$  para os compostos CuO e CuGeO<sub>3</sub>, usando os dados experimentais da Tabela 5.I.

Também na Tabela 5.II, apresentamos o caráter  $3d^9$  do estado inicial e dos dois possíveis estados finais para ambos os compostos. Para o estado fundamental o caráter predominante é  $3d^9$ , sendo sua porcentagem no estado fundamental maior para o  $\text{CuGeO}_3$ . No estado excitado, o caráter predominante no pico principal é  $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$ ; ele é praticamente o mesmo para os dois compostos. Este fato auxiliará no entendimento dos espectros de fotoabsorção, discutidos no final deste capítulo (página 72).

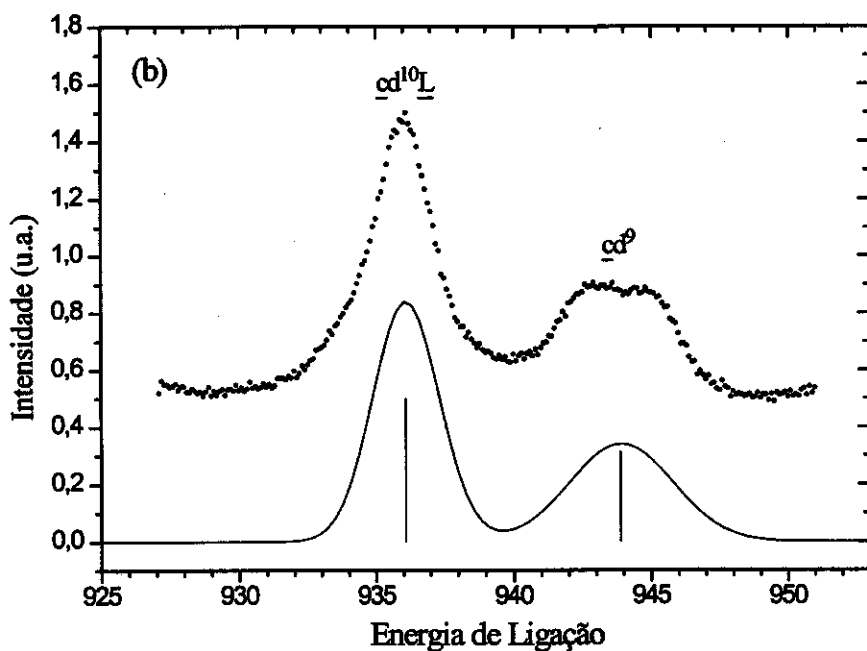
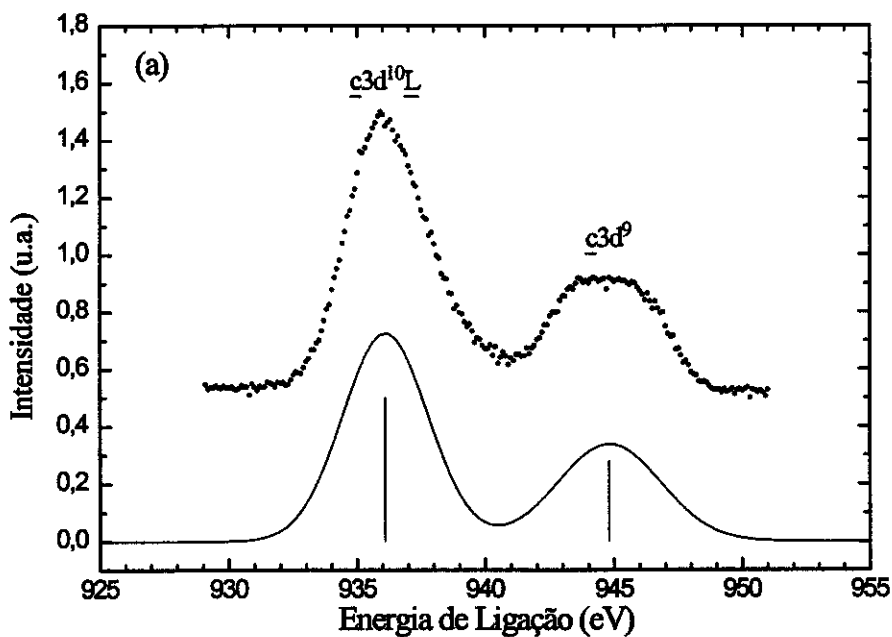
**Tabela - 5.II :** Parâmetros encontrados para os compostos  $\text{CuO}$  e  $\text{CuGeO}_3$  ( $T$  = hibridização,  $U_{\text{cd}}$  = repulsão coulombiana e  $\Delta$  = transferência de carga)

	CuO	CuGeO <sub>3</sub>
T	2.3	2.3
$\Delta$	1.3	1.8
U	8.6	8.2
Estado fundamental ( $E_f$ )	64% $3d^9$	69% $3d^9$
Estado excitado : - pico principal ( $E_p$ )	91% $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$	92% $\underline{c}3d^{10}\underline{L}$
- pico satélite ( $E_s$ )	91% $\underline{c}3d^9$	92% $\underline{c}3d^9$

Fica evidente nos espectros que existe uma estrutura de multipletes para os picos satélites ( $\underline{c}3d^9$ ) que não está sendo considerada. Esta estrutura aparece se considerarmos as simetrias dos orbitais, tanto do nível 2p quanto do nível 3d. Mesmo assim, existe uma boa concordância no ajuste dos parâmetros (Figuras 5.5 (a) e (b)). Esta concordância se deve ao fato de estarmos interessados somente na integral de cada pico e não na sua complicada estrutura de multipletes.

As Figuras 5.5(a) e (b) representam os espectros experimentais onde foi subtraído a contagem de fundo (comparar com a Figura 5.2 onde isso não foi feito). Uma boa





**Figura 5.5 :** Espectro de fotoemissão de raios X para os compostos (a) CuO e (b) CuGeO<sub>3</sub>. A gaussiana apresentada foi ajustada de acordo com a separação entre os picos e intensidade relativa, com mesma largura. A contagem de fundo foi subtraída dos espectros experimentais.

aproximação é considerar que a contagem de fundo é proporcional aos elétrons emitidos pela amostra. Quanto maior o número de elétrons emitidos, maior a contagem de fundo. Assim, se somarmos a área embaixo da curva para os pontos anteriores a um dado ponto teremos um valor proporcional a contagem de fundo para aquela energia. Fazendo-se isso ponto-a-ponto obtém-se uma curva que é proporcional a contagem de fundo para aquele espectro.

Os valores aqui encontrados para os parâmetros do composto  $\text{CuGeO}_3$  diferem dos parâmetros encontrados por Terasaki et al. [1994]. Esses autores determinaram o parâmetro  $\Delta$  através de medidas de refletividade ( $\Delta = 1.25$  eV), e com a separação entre os picos principal e satélite, determinaram  $T$  (fórmula 5.1). Eles adotaram o valor de  $U_{\text{cd}} = 8.5\text{eV}$  argumentando que para os compostos de cobre +2 o valor desse parâmetro varia entre 8-9eV. Entretanto, o valor encontrado em medidas de refletividade corresponde na realidade ao *gap* ótico ( $E_{\text{gap}}$ ), que depende de  $\Delta$  mas não é necessariamente o mesmo.

O efeito do campo cristalino não desdobra as configurações iniciais. O buraco no estado fundamental está localizado no orbital  $d_{x^2-y^2}$ , sendo uma única configuração  $3d^9$  possível ( $t_{2g}^6 e_g^3$ ). A falta de um elétron num orbital  $e_g$  leva a um abaixamento desse nível de  $6Dq$ . A configuração  $3d^{10}\underline{L}$  não sofre alteração. A separação entre as duas configurações passa a ser  $\Delta+6Dq$ . Portanto, o efeito do campo cristalino pode ser considerado num  $\Delta_{\text{efetivo}}$ , e por isso não foi explicitado no cálculo realizado. O valor de  $10Dq$  para o  $\text{CuO}$  é da ordem de 1 eV [Anderson, 1969].

O modelo de *cluster* é um modelo simplificado, onde inúmeras interações são desconsideradas. O fato notável é que a tendência em que ocorrem as mudanças nos dois espectros possa ser entendida dentro desse modelo tão simplificado, ressaltando o que há de fundamental da física envolvida no problema. Logicamente, refinamentos no modelo são necessários para um ajuste mais preciso dos espectros.

## II - Espectros de Fotoemissão da Banda de Valência

A teoria dos orbitais moleculares prevê que a banda de valência é formada principalmente pelos níveis 2p do oxigênio (completo) e 3d do cobre (com um buraco).

Nos espectros de XPS da banda de valência, onde um elétron é arrancado desta banda e ejetado com energia cinética muito alta, a contribuição dominante vem dos orbitais 3d do cobre, já que a razão entre as seções de choque do oxigênio e do cobre para um fóton de raios X de 1486.6 eV (AlK $\alpha$ ) é  $\sigma(\text{O}2p)/\sigma(\text{Cu}3d) \sim 0.02$ . Assim, a análise a seguir será feita desconsiderando a interação do fóton com elétrons localizados nos orbitais do oxigênio.

De maneira similar ao encontrado nos espectros do nível 2p, nos espectros da banda 2de valência aparece um pico satélite em mais alta energia de ligação. Como o estado fundamental no CuO é uma mistura das configurações 3d<sup>9</sup> e 3d<sup>10</sup> $\underline{L}$ , na excitação de um elétron da banda de valência, as possíveis configurações finais passam a ser 3d<sup>8</sup> e 3d<sup>9</sup> $\underline{L}$ . Além destas, através do processo de transferência de carga, a configuração 3d<sup>10</sup> $\underline{L}^2$  também é possível. O problema envolve, assim, três níveis.

Se considerássemos somente a energia envolvida na transferência de carga, teríamos no estado final as seguintes energias (a menos de uma translação na escala) para as configurações :

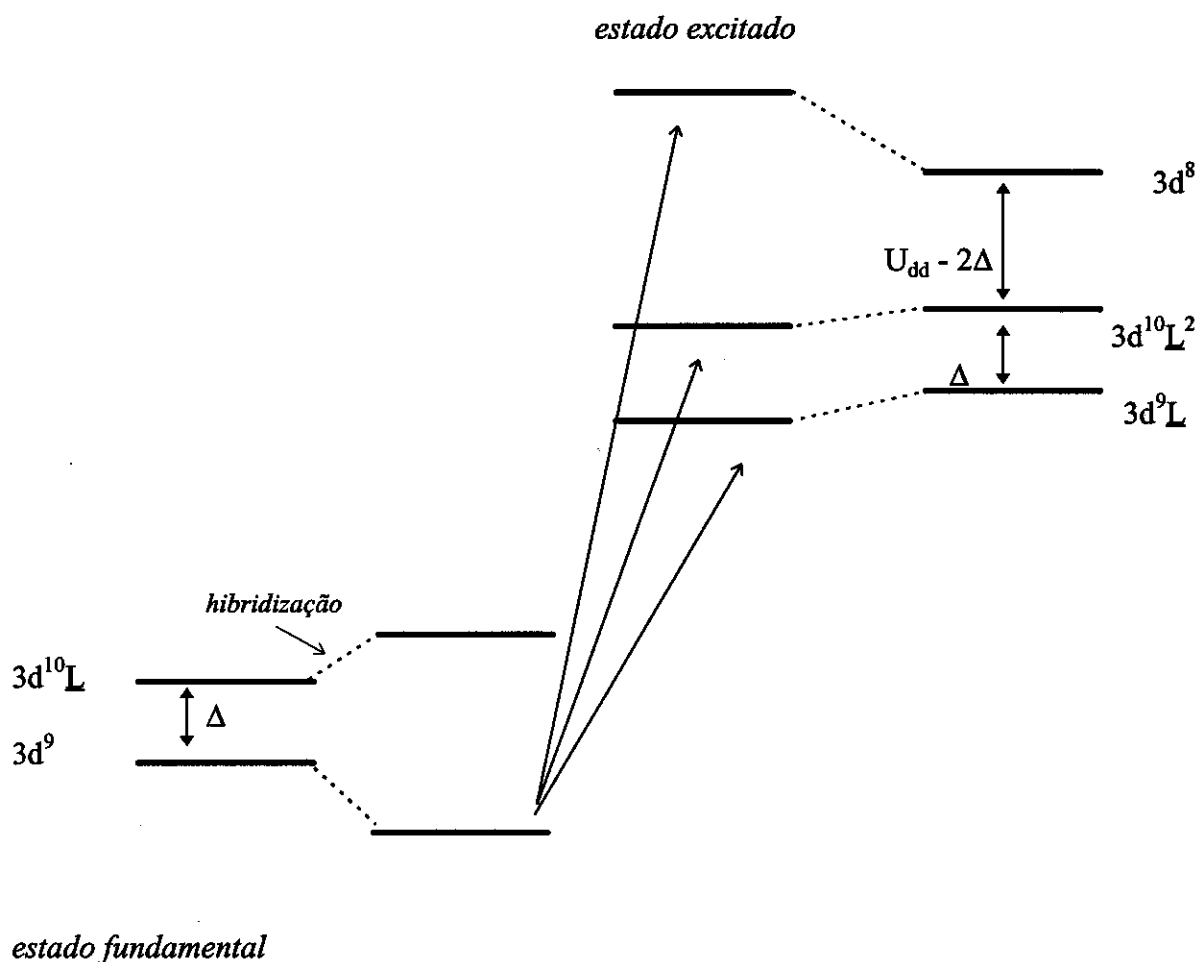
$$\begin{aligned} E_d^8 &= 0 \\ E_{d\underline{L}}^9 &= \Delta \\ E_{d\underline{L}^2}^{10} &= 2\Delta \end{aligned} \tag{5.4}$$

Entretanto, o fato de existir dois buracos no orbital *d* faz com que a energia de correlação (repulsiva) entre eles,  $U_{dd}$ , deva ser incluída (de maneira similar a energia  $U_{cd}$ ), fazendo com que a configuração d<sup>8</sup> esteja a mais alta energia. (Figura 5.6).

A matriz que representa o estado excitado da banda de valência é :

$$\begin{array}{ccc} d^9\underline{L} & d^{10}\underline{L}^2 & d^8 \\ \left[ \begin{array}{ccc} 0 & \sqrt{2} T & \sqrt{2} T \\ \sqrt{2} T & \Delta & 0 \\ \sqrt{2} T & 0 & U_{dd} - \Delta \end{array} \right] \end{array} \tag{5.5}$$

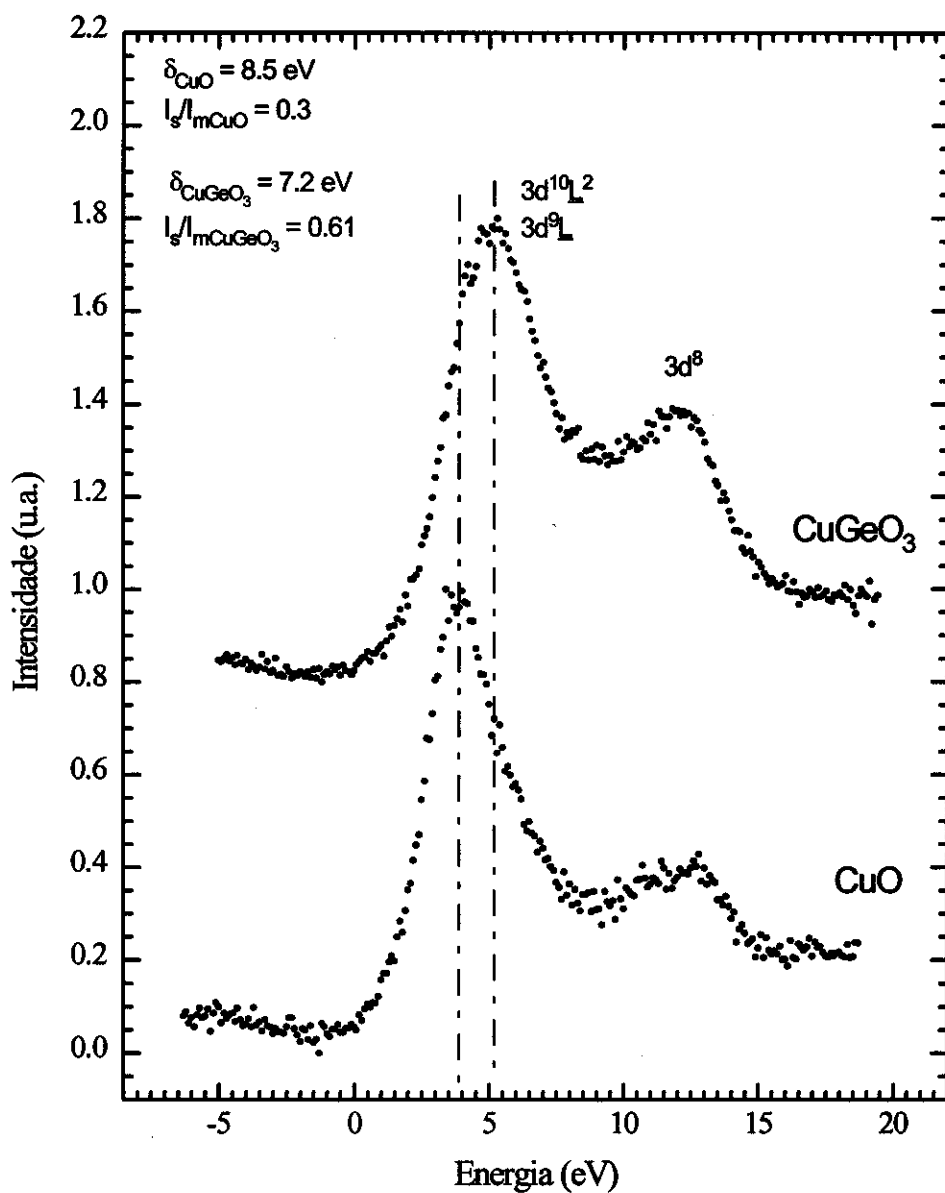
onde  $\sqrt{2}$  se deve à degenerescência associada aos dois buracos nos orbitais  $d$  ou dois buracos no ligante, segundo a teoria  $1/N$  da Hamiltoniana de Anderson [Oh, 1987; Allen et al., 1986].



**Figura 5.6 :** Diagrama de níveis envolvidos no processo de excitação de um elétron da banda de valência.

Os autoestados da Hamiltoniana do estado excitado serão, portanto, uma combinação linear dos estados  $3d^9L$ ,  $3d^{10}L^2$  e  $3d^8$  :

$$|f_i\rangle = \alpha_i |d^9L\rangle + \beta_i |d^{10}L^2\rangle + \tau_i |d^8\rangle \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.6)$$



**Figura 5.7 :** Espectros de fotoemissão da banda de valência para os compostos CuO e CuGeO<sub>3</sub>.

Utilizando novamente a aproximação súbita, a intensidade dos picos será proporcional a :

$$I_i \propto \left| \langle f_i | d | i \rangle \right|^2 \tag{5.7}$$

onde  $d$  representa a criação de um buraco num orbital  $d$  do estado fundamental. O estado fundamental é uma mistura das configurações  $3d^9$  e  $3d^{10}\underline{L}$  :

$$|i\rangle = a|d^9\rangle + b|d^{10}\underline{L}\rangle \tag{5.8}$$

Analisando os espectros obtidos (Figura 5.7), as diferenças encontradas são similares às observadas nos espectros do nível 2p do cobre, isto é, a separação entre os picos satélite e principal é menor para o composto  $\text{CuGeO}_3$ , enquanto que a intensidade relativa do satélite é maior (Tabela 5.III).

**Tabela 5.III :** Valores estimados a partir dos espectros de XPS da banda de valência (Figura 5.6).

	CuO	CuGeO <sub>3</sub>
$\delta$ $I_s/I_p$	$\sim 8.5 \text{ eV}$ $\sim 0.30$	$\sim 7.2 \text{ eV}$ $\sim 0.61$

A princípio os parâmetros  $U_{cd}$  (relacionado com  $U_{dd}$ ),  $T$  e  $\Delta$  não devem ser muito diferentes dos encontrados nos espectros do nível 2p do cobre, com as seguintes ressalvas :

(1) o parâmetro  $T$  deve ser menor do que o calculado no nível 2p. Isso porque naquele caso o buraco estava localizado num orbital  $e_g$ , onde o parâmetro  $T$  corresponde a interação do tipo  $\sigma - T_\sigma$  (direta). O buraco criado no processo de excitação pode estar tanto num orbital  $e_g$  como num orbital  $t_{2g}$ . No último caso, a interação entre os orbitais é do tipo  $\pi - T_\pi$ . A hibridização, que é considerada globalmente, deve ser na realidade uma média

ponderada dos parâmetros  $T_\sigma$  e  $T_\pi$ . Como  $T_\pi \sim -0.5 T_\sigma$  [Harrison, 1989], ela será menor do que no caso do nível 2p do cobre. Será adotado o valor de 1.9 eV para os dois compostos.

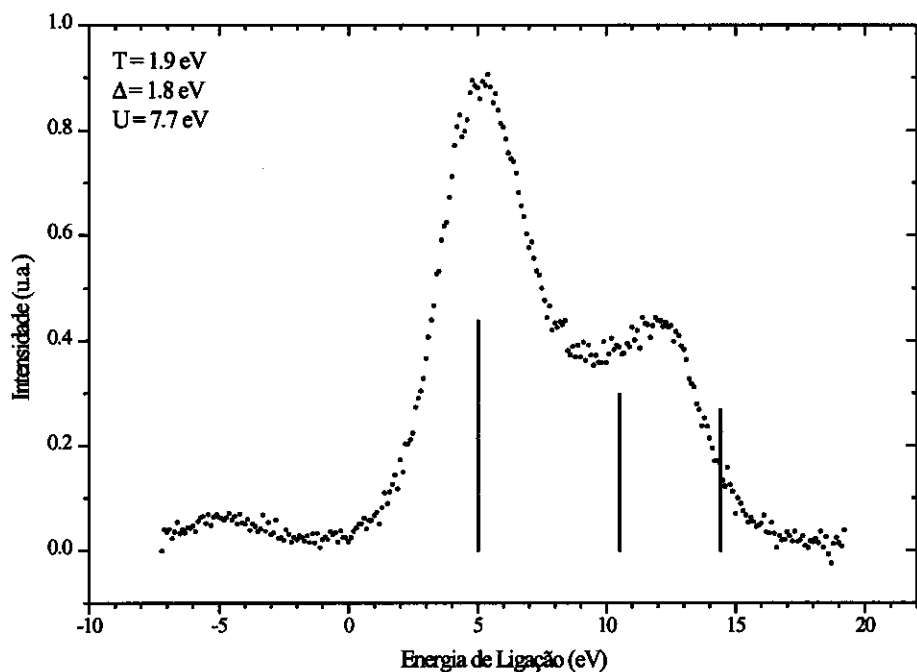
(2) o parâmetro  $U_{dd}$  deve ser menor do que o parâmetro  $U_{cd}$ , devido aos efeitos de blindagem serem mais efetivos no primeiro caso. Uma estimativa de  $U_{dd}$  é dada pela relação  $U_{dd} \sim 0.7U_{cd}$  (ou seja,  $U_{dd} \sim 6$  eV) [Laan et al., 1986]. Entretanto para o CuO,  $U_{dd} = 7.76$  eV, estabelecido através de modelos mais elaborados [Eskes et al., 1990]. Numa primeira aproximação será adotado a mesma relação encontrada para a análise dos espectros do nível 2p :  $U_{cd}(\text{CuO})/U_{cd}(\text{CuGeO}_3) \sim 1.04$  resultando  $U_{dd} = 7.4$  eV para o CuGeO<sub>3</sub>.

(3) o parâmetro  $\Delta$  não deve ser muito diferente para os dois casos nessa aproximação. Portanto,  $(U_{dd} - \Delta) > \Delta$  e o pico principal deverá ser uma mistura das configurações  $3d^{10}\bar{L}^2$  e  $3d^9\bar{L}$ , enquanto que o satélite deverá ter caráter principal  $3d^8$ .

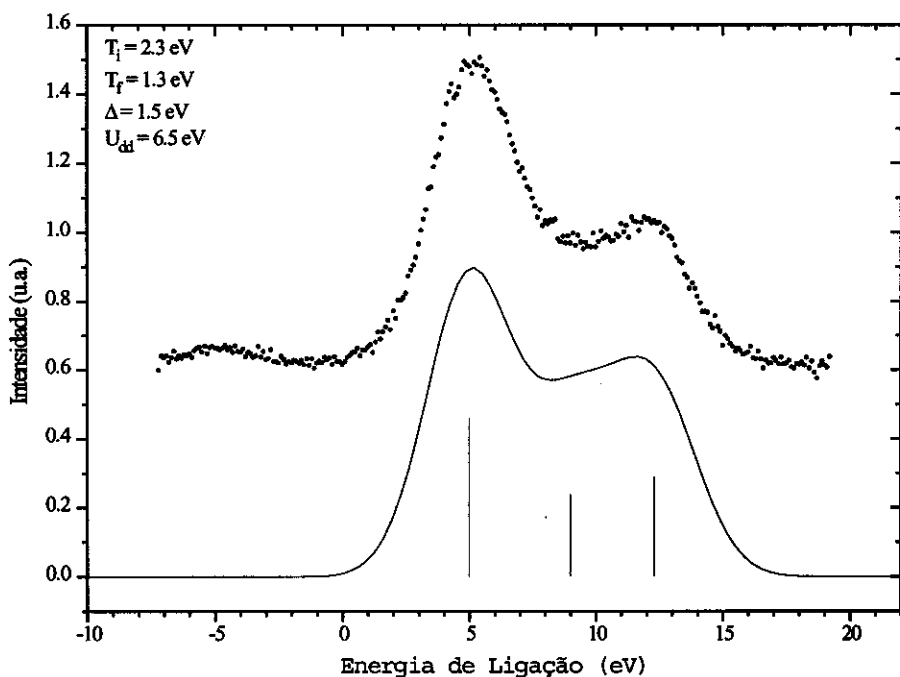
Na tentativa de melhor compreender os espectros da banda de valência, bem como os detalhes da origem do satélite, aplicamos novamente o modelo de *cluster*. Mesmo com as considerações feitas anteriormente em relação aos parâmetros, a concordância do ajuste obtido com este modelo não foi satisfatória (Figura 5.8). Tanto a posição calculada para os picos como as intensidades relativas não conseguiram reproduzir os espectros experimentais. Para o CuO a concordância é ainda pior devido à baixa intensidade relativa entre o pico satélite e o pico principal.

Um possível motivo para essa discrepância é que as interações que estão sendo desprezadas nesse modelo não se refletem necessariamente da mesma maneira nos espectros do nível 2p e nos espectros da banda de valência. A próxima etapa consiste assim, em tentar modificar um pouco os parâmetros para tentar melhorar a concordância do modelo com os experimentos.

Através do Figura 5.9 é possível verificar que foi possível melhorar a concordância em relação à separação dos picos através da diminuição do parâmetro T. Para isso foram adotados valores diferentes desse parâmetro para a matriz do estado fundamental e do estado excitado. Isso porque sabemos que no estado fundamental o buraco está localizado no orbital  $d_{x^2-y^2}$ , correspondendo a  $T_\sigma$ . Entretanto a intensidade do satélite continua muito elevada.



**Figura 5.8 :** Ajuste feito com o modelo de *cluster* para o composto  $\text{CuGeO}_3$ . Os parâmetros correspondem a análise do nível  $2p$  do cobre.



**Figura 5.9 :** Ajuste feito com o modelo de *cluster* para o composto  $\text{CuGeO}_3$ . Os parâmetros correspondem a melhor concordância obtida ( $T_i$  = estado inicial;  $T_f$  = estado final)



A inclusão do campo cristalino, para uma simetria octaédrica, e da energia de troca (devido ao *spin*) não melhorou a concordância. Um dos motivos é o fato dos octaedros nos dois compostos estarem bastante distorcidos, reduzindo a simetria a uma simetria quase planar. Os detalhes da inclusão do campo cristalino e da energia de troca estão apresentados no Apêndice B.

Da análise dos dados experimentais, concluímos que as tendências mostradas nos espectros, referentes à intensidade relativa e à separação entre os picos, concordam com os resultados do nível 2p do cobre. O modelo de *cluster* permite inferir sobre a origem dos picos encontrados. Porém, a análise quantitativa do problema mostra que as simplificações do modelo limitam sua concordância com os resultados experimentais. Isto ocorre de maneira mais evidente para a banda de valência devido à maior influência dos efeitos da simetria nas possíveis configurações do sistema. Considerando o efeito do campo cristalino, deve ocorrer um desdobramento das configurações iniciais, o que não ocorre para o caso do nível 2p do cobre, onde esse efeito está incluído como correção no valor de  $\Delta$ . Além do mais, a inclusão dos multipletes na banda de valência deve ser bastante significativa, pois as configurações estão mais misturadas.

Resumindo a análise anterior, com a aplicação do modelo de *cluster* aos espectros da banda de valência pudemos, além da interpretação qualitativa, entender as limitações do modelo.

### III - Análise dos Espectros de Fotoabsorção do Nível O 1s

Contrariamente à espectroscopia de fotoemissão, onde o fotoelétron é ejetado do material com grande energia cinética, na espectroscopia de fotoabsorção o fotoelétron permanece no material e ocupa níveis desocupados de baixa energia cinética (entre zero e algumas centenas de eV em relação ao nível de Fermi). Essas transições seguem regras de seleção bem estabelecidas (Apêndice A), sendo o espectro de absorção a projeção dos estados desocupados, com uma dada simetria, na densidade total de estados.

Na espectroscopia de absorção do nível profundo O-1s (borda K do oxigênio), os possíveis níveis alcançados terão simetria *p*, de acordo com a regra de seleção na aproximação dipolar ( $\Delta l = \pm 1$ ). Estaremos interessados aqui nos possíveis estados logo acima (uma dezena de eV's) do nível de Fermi, onde a contribuição relevante é proveniente

dos estados O-2p, hibridizados com os estados 3d e 4sp do cobre e 4sp<sup>3</sup> do germânio. É bem conhecido que esta região do espectro de absorção dá informações sobre as ligações químicas e a densidade efetiva de cargas em torno do átomo absorvedor.

Na discussão dos resultados, as bandas serão nomeadas de acordo com a contribuição mais importante na sua formação (Cu - 3d, Cu - 4sp e Ge - 4sp). Deve-se estar ciente de que o espectro obtido, na realidade, corresponde à projeção dos estados *p* do oxigênio naquela banda específica.

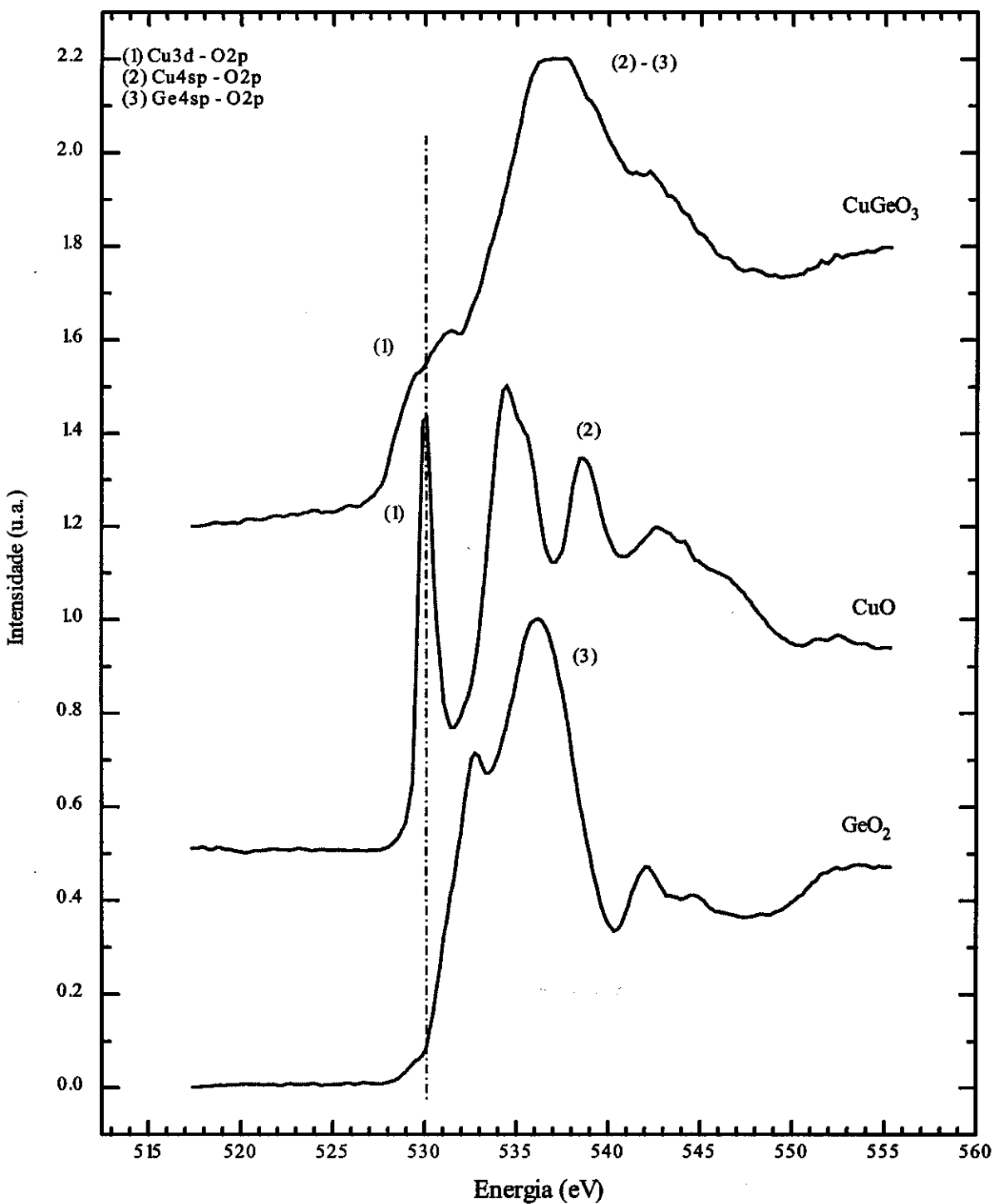
Estas experiências de fotoabsorção do nível O-1s foram realizadas na linha PGM do *Center for Advanced Microstructures and Devices Synchrotron Light Source* (CAMD), em Baton Rouge-LA, USA (capítulo 3). Foram medidas as amostras de CuO, GeO<sub>2</sub> e CuGeO<sub>3</sub>.

Através da teoria dos orbitais moleculares desenvolvida no capítulo 4, verificou-se que a banda de condução do composto CuO é formada pelo estado proveniente de um dos orbitais do nível e<sub>g</sub> do cobre (Cu - 3d) e uma banda correspondente aos estados 4sp do cobre (Cu - 4sp). A banda de condução do GeO<sub>2</sub> é formada principalmente pelos estados 4sp<sup>3</sup> do germânio (Ge - 4sp<sup>3</sup>). Para o composto CuGeO<sub>3</sub> espera-se a princípio que a banda de condução seja uma mistura dos picos correspondentes ao CuO e ao GeO<sub>2</sub>.

### III.1 Composto CuO

O estado fundamental para o compostos CuO é, como descrito anteriormente (Figura - 4.14, página 50) uma mistura dos estados 3d<sup>9</sup> e 3d<sup>10</sup>L. O estado 3d<sup>10</sup>L representa a mistura dos estados do cobre com o oxigênio. Considerando, em primeiro lugar, apenas esta hibridização, a única configuração de estado final possível é  $\underline{c}3d^{10}$ , onde  $\underline{c}$  agora representa um buraco no nível 1s do oxigênio (O-1s), sendo o fotoelétron usado para preencher a lacuna no nível O-2p (L). Quanto maior a porcentagem da configuração  $\underline{c}3d^{10}$  mais intenso será o pico observado. Esta transição, bastante estreita, é vista claramente no espectro da Figura 5.10. A hibridização com os estados 4sp do cobre dá origem à contribuição a mais alta energia, com transições mais alargadas.

O pico em mais baixa energia corresponde ao estado desocupado no nível e<sub>g</sub> do cobre. Por possuir somente um estado desocupado não é possível tirar valores da separação dos níveis t<sub>2g</sub> e e<sub>g</sub>, prevista na teoria do campo cristalino. Para os primeiros metais de transição da série, a espectroscopia de fotoabsorção é uma técnica que



**Figura 5.10 :** Espectros de absorção da borda K do oxigênio obtidos para as amostras CuO, GeO<sub>2</sub> e CuGeO<sub>3</sub>.

possibilita uma medida direta dessa interação ( $10Dq$ ), já que existem estados desocupados nos dois níveis,  $e_g$  e  $t_{2g}$ , como pode ser visto para o  $TiO$  ( $3d^2$ ), na Figura 5.11.

A largura a meia altura do pico correspondente a banda  $Cu-3d$  para o  $CuO$  é de cerca de 0.8 eV. Não havia nenhum valor da resolução em energia da linha PGM quando as medidas foram realizadas. Uma estimativa pode ser feita ao comparar o espectro do  $CuO$  medido com o obtido em medidas de fotoabsorção feitas com monocromadores de alta resolução, isto é,  $\Delta E = 0.1\text{ eV}$  para a borda do oxigênio 1s (531 eV) [Nakai et al., 1987]. Com esse monocromador a largura a meia altura do primeiro pico do espectro de  $CuO$  é da ordem de 0.5 eV. Esse valor pode ser considerado como sendo a largura intrínseca dessa transição. Assim, a resolução do monocromador da linha PGM pode ser estimada como sendo da ordem de 0.6 eV para a borda do oxigênio 1s (Figura 5.11).

### III.2 Composto $GeO_2$

A amostra de  $GeO_2$  apresenta uma estrutura alargada correspondente aos estados  $4sp^3$  do germânio. Os detalhes desta estrutura dependem das peculiaridades da banda  $4sp^3$  do germânio. Está deslocada em relação a banda  $Cu - 3d$  do  $CuO$  para mais alta energia, devido ao caráter mais covalente de suas ligações. O  $GeO_2$  é um bom isolante.

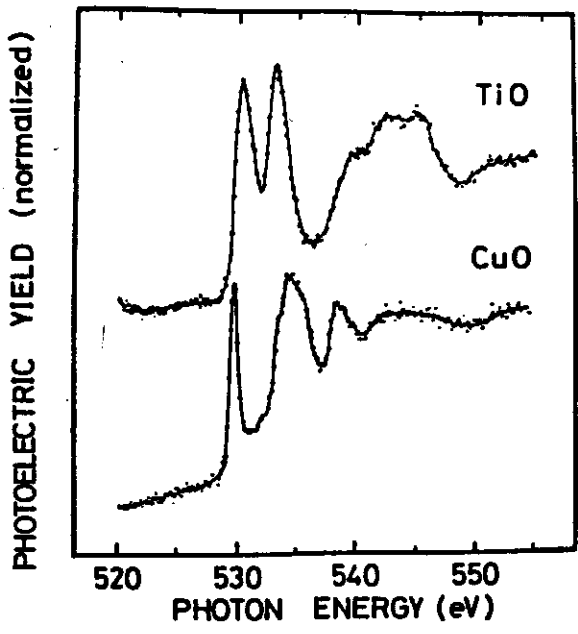
### III.3 Composto $CuGeO_3$

Por ser uma mistura estequiométrica de  $CuO$  e  $GeO_2$  espera-se, a princípio, que a densidade de estados do  $CuGeO_3$  seja uma mistura das densidades de estados do  $CuO$  e do  $GeO_2$ . Tanto o sítio do cobre quanto o do germânio, no  $CuGeO_3$ , possuem a mesma estrutura local dos compostos padrão, com distâncias interatômicas muito similares.

Considerando simplesmente o balanço estequiométrico, e o fato da medida ser feita em relação ao oxigênio, o pico " $Cu-3d$ " deve apresentar uma diminuição de intensidade em relação ao do  $CuO$ , já que agora a proporção entre oxigênio e cobre é de 3:1. Outro fato que contribui para a diminuição da intensidade do pico " $Cu-3d$ " para o  $CuGeO_3$  é extraído dos cálculos efetuados para os espectros de XPS. Através do modelo de *cluster* mostrou-se que o parâmetro  $\Delta$  é maior para o  $CuGeO_3$  em relação ao  $CuO$  diminuindo a porcentagem da configuração  $3d^{10}\bar{L}$  no estado fundamental. Conseqüentemente, a probabilidade de excitação de um elétron para o nível  $O - 2p$  nesse composto é menor.

O que se observa na Figura 5.10 é, efetivamente, uma transição na região “Cu-3d”, cuja intensidade está atenuada. Se considerarmos apenas a altura do pico em relação à subida total da borda, podemos estimar grosseiramente a redução a 1/3. No entanto, esse pico se apresenta muito mais alargado do que no CuO, apresentando até mesmo um possível desdobramento. Uma análise mais detalhada e quantitativa desta transição requer dados de melhor qualidade e cálculos de estrutura de banda - para se avaliar a importância da mistura dos estados do cobre e do germânio - fugindo aos objetivos deste trabalho.

Em mais alta energia, existe uma banda larga, formada por uma mistura dos estados 4sp do cobre e 4sp<sup>3</sup> do germânio. Esta contribuição ao espectro aparenta muito uma combinação dos dois espectros, do CuO e do GeO<sub>2</sub> separadamente.



**Figura 5.11 :** XAS - O 1s para amostra de CuO usando monocromador de alta resolução (0.1eV) [Nakai et al., 1987]. A largura a meia altura do primeiro pico, correspondente o estado Cu - 3d é de cerca de 0.5 eV. No espectro do TiO os dois primeiros picos correspondem a excitação de um elétron para os níveis t<sub>2g</sub> (mais baixa energia) e e<sub>g</sub> (mais alta energia). A separação entre eles fornece o valor de 10 Dq.

A conclusão que se pode tirar destas medidas está relacionada ao grau de mistura das configurações  $3d^9$  e  $3d^{10}\underline{L}$  no estado inicial, pois a espectroscopia K do oxigênio mede diretamente a contribuição da configuração  $3d^{10}\underline{L}$ . Os resultados obtidos aqui são coerentes com a diminuição dessa configuração no estado fundamental do  $\text{CuGeO}_3$  em relação  $\text{CuO}$ .

## **Capítulo 6**

### **CONCLUSÕES**

#### **E**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A realização desse trabalho teve como objetivo o estudo da estrutura eletrônica do composto  $\text{CuGeO}_3$  através das técnicas espectroscópicas de fotoemissão e de fotoabsorção de raios X.

O início se deu com a participação no projeto da câmara utilizada nas experiências de fotoemissão, bem como sua montagem e comissionamento para trabalho em ultra-alto-vácuo. Após essa etapa foi instalado o analisador de elétrons, fonte de raios X e manipulador de amostras. Grande parte dos esforços realizados durante esse trabalho foi dedicada a essa parte de montagem e comissionamento experimental.

Espectros de fotoemissão de boa qualidade, tanto de níveis profundos, quanto da banda de valência, foram obtidos para as amostras de  $\text{CuO}$  e  $\text{CuGeO}_3$ .

Os espectros de fotoemissão foram analisados utilizando o modelo de *cluster* simples, com o objetivo de se evidenciar diferenças entre os compostos  $\text{CuGeO}_3$  e  $\text{CuO}$ . A análise possibilitou um entendimento qualitativo dos fenômenos físicos envolvidos.

Com relação à espectroscopia de fotoabsorção, realizei um estágio de duas semanas no laboratório de luz síncrotron da Universidade da Lousiana, CAMD-USA, durante o qual medimos os espectros da borda K do oxigênio nos compostos  $\text{CuO}$ ,  $\text{GeO}_2$  e  $\text{CuGeO}_3$ .

As conclusões relacionadas à análise, a partir do modelo de *cluster*, para os espectros de fotoemissão das amostras de  $\text{CuGeO}_3$  e de  $\text{CuO}$  foram as seguintes :

- por não haver diferença significativa nas distâncias interatômicas entre os dois compostos, a hibridização é a mesma em ambos;
- o metal de transição é o mesmo em ambos os compostos, logo, tanto  $U_{cd}$  (nível 2p), quanto  $U_{dd}$  (banda de valência) não diferem muito;
- a presença do germânio no composto  $\text{CuGeO}_3$  influencia de maneira significativa o parâmetro  $\Delta$ , pela sua contribuição no potencial de Madelung nos sítios do cobre e do oxigênio.



• os parâmetros encontrados a partir do nível  $2p_{3/2}$  do cobre foram :

	nível $2p_{3/2}$	
	CuO	CuGeO <sub>3</sub>
$\delta$	$\sim 8,7$ eV	$\sim 7,8$ eV
$I_s/I_p$	$\sim 0,55$	$\sim 0,61$
T	2,3 eV	2,3 eV
$\Delta$	1,3 eV	1,8 eV
$U_{dd}$	8,6 eV	8,2 eV

• o modelo não descreve bem os estados da banda de valência devido à grande influência da simetria nesses estados.

Os espectros de fotoabsorção foram analisados qualitativamente, confirmando as interpretações obtidas dos resultados de fotoemissão :

- o espectro da borda K do oxigênio no CuO apresenta um pico característico da projeção O-2p no estado Cu-3d. Este pico dá uma medida do grau de hibridização no estado inicial. A banda alargada a mais alta energia reflete a projeção nos estados Cu-4sp;
- o espectro do GeO<sub>2</sub> está deslocado para mais alta energia (em relação ao CuO), devido à maior hibridização dos estados do germânio com o oxigênio, e corresponde aos estados do Ge - 4sp<sup>3</sup>;
- o espectro do CuGeO<sub>3</sub> pode ser interpretado como uma combinação dos espectros do CuO e do GeO<sub>2</sub>, o que nem sempre é evidente *a priori*. A diminuição do pico correspondente ao estado Cu-3d em relação ao CuO pode ser entendido devido à diminuição da proporção cobre/oxigênio e a menor porcentagem da configuração 3d<sup>10</sup> $\underline{L}$  no estado fundamental.

Muito tem de ser feito ainda para possibilitar uma análise mais completa desse composto. No caso da espectroscopia do nível 2p do cobre, uma etapa futura deverá considerar os efeitos diferenciados de repulsão entre o buraco no nível Cu-3d (localizado no orbital  $d_{x^2-y^2}$ ) e o buraco criado no processo fotoelétrico no nível Cu - 2p. No modelo de *cluster* a simetria do buraco no nível Cu-2p não é considerada. Juntamente com isso, será

necessário a inclusão da energia de troca referente ao *spin*. Dessa análise resultará uma estrutura multiplete para o pico satélite ( $\text{Cu}3d^9$ ), facilmente identificada nos espectros experimentais.

Para a banda de valência, a discordância do modelo é mais evidente. A inclusão do campo cristalino para um *cluster* octaédrico e da interação de troca não melhorou a concordância com os resultados experimentais. A consideração a ser feita posteriormente é o fato da simetria correta ser quase-planar, e não octaédrica, o que aumenta o número de configurações. Um efeito de mesma ordem de grandeza que os anteriores e que foi desprezado é a simetria dos orbitais *p* do oxigênio. Desses efeitos resultarão estruturas multipletes que deverão reproduzir melhor os resultados experimentais.

Nesse trabalho foi feita a análise do composto  $\text{CuGeO}_3$ , que sofre transição de spin-Peierls, através de espectroscopias de raios X e de modelos localizados. Isso nos possibilitou demonstrar que a estrutura eletrônica local em torno do metal nesse composto é muito similar a de outros óxidos, cujas propriedades macroscópicas são bem diferentes. O que podemos concluir é que essas propriedades macroscópicas peculiares devem estar relacionadas principalmente ao ordenamento de mais longo alcance, e no caso específico da transição de spin-Peierls, ao ordenamento das cadeias lineares e do acoplamento entre elas. Entretanto, as pequenas diferenças que aparecem nessas estruturas eletrônicas podem dar algum indício dos processos envolvidos, já que elas são influenciadas pela simetria do *cluster* considerado. Esta por sua vez, está diretamente ligada às distorções na estrutura cristalográfica, que em muitos casos, são essenciais à existência dessas propriedades macroscópicas.

## Apêndice A

### *Regra de Ouro de Fermi*

Inúmeros livros didáticos trazem em seus textos a Regra de Ouro de Fermi e as regras de transição para a radiação eletromagnética na aproximação dipolar [Sakurai, 1994; Cohen-Tannoudji et al., 1977]. Abaixo segue um breve resumo dessa dedução.

A regra de ouro de Fermi descreve a probabilidade de transição por unidade de tempo que uma partícula tem de ser excitada de um nível a outro devido à presença de um potencial perturbativo, dependente do tempo. No presente caso, o potencial perturbativo é a radiação eletromagnética. Para sua dedução, é necessário uso da teoria de perturbação dependente do tempo.

Seja  $H_0$  a Hamiltoniana independente do tempo de um sistema de partículas onde apenas um dos estados estacionários esteja populado. Num tempo  $t'$ , um potencial externo dependente do tempo é introduzido no sistema, sendo fraco o suficiente para ser tratado como perturbação. Essa perturbação populará outros estados, pois não subsistem mais as situações “estacionárias” do sistema não perturbado.

Em  $t = 0$  :

$$H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (\text{A.1})$$

tendo simplesmente uma evolução temporal oscilatória das funções de onda,

$$\Psi_n(t) = \Psi_n \exp[-(i/\hbar)E_n t] \quad (\text{A.2})$$

A solução geral das equações de movimento é dada por :

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = H_0 \Psi(t) \quad (\text{A.3})$$

Um estado genérico do sistema pode ser descrito como uma combinação linear dos estados estacionários :

$$\Psi(t) = \sum_n c_n \Psi_n \exp[-(i/\hbar)E_n t] \quad (\text{A.4})$$

onde  $|c_n|^2$  representa a probabilidade de encontrar o sistema no estado  $\Psi_n$ .

Em  $t = t'$  é “ligada” a perturbação :

$$H = H_0 + V(t) \quad (\text{A.5})$$

e a equação (A.4) não é mais solução do sistema. A nova solução deverá ser ainda uma expansão em termos das soluções estacionárias do sistema não perturbado, só que agora os coeficientes da expansão evoluem no tempo :

$$i\hbar \frac{dc_k(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) V_{kn} \exp(i\omega_{kn}t) \quad (\text{A.6})$$

onde  $V_{kn}$  é o elemento de matriz que acopla os estados não perturbados  $\Psi_n$  e  $\Psi_k$  e  $\omega_{kn}$  está relacionado com a diferença de energia entre os dois níveis :

$$\hbar\omega_{kn} = E_k - E_n \quad (\text{A.7})$$

A maneira usual de resolver esse problema é expandir  $c_k(t)$ , sendo que em muitos casos é possível descrever bem o sistema considerando somente termos de correção até primeira ordem . Para uma perturbação harmônica (senoidal), que é o caso da radiação eletromagnética, de frequência  $\omega$  tem-se que  $|c_k^{(1)}|^2$  é apreciável se :

$$\begin{array}{lll} \omega_{kn} + \omega \cong 0 & E_k \cong E_n - \hbar\omega & \text{emissão estimulada} \\ \omega_{kn} - \omega \cong 0 & E_k \cong E_n + \hbar\omega & \text{absorção} \end{array} \quad (\text{A.8})$$

A taxa de transição (probabilidade de transição por unidade de tempo) é dada por

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_n |c_k^{(1)}|^2 \right) = P_{n \rightarrow k} \quad (\text{A.9})$$

$$P_{n \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_k | V | \Psi_n \rangle|^2 \rho(E_k) \quad (\text{A.10})$$

onde  $\rho(E_k)$  corresponde a densidade de energia dos estados finais próximos a  $\Psi_k$ .

A equação (A.10) é chamada regra de ouro de Fermi. Outra maneira de escrevê-la é:

$$P_{n \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_k | V | \Psi_n \rangle|^2 \delta(E_k - E_n - \hbar\omega) \quad (\text{A.11})$$

onde deve ser entendido que a expressão é integrada em  $\int dE_k \rho(E_k)$ .

O efeito causado pela interação do campo eletromagnético de um feixe de fótons que incide numa amostra pode ser tratado dentro da aproximação apresentada acima, pois esta é menos significativa que as interações eletrostáticas do meio. O campo eletromagnético pode ser descrito por um potencial vetor representado por uma onda plana :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{e} \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] + A_0 \hat{e}^* \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (\text{A.12})$$

onde  $\vec{k}$  representa o vetor de onda e  $\hat{e}$  é o versor de polarização da luz.

A Hamiltoniana de uma partícula de carga  $q$  e massa  $m$  submetida a esse campo eletromagnético é dada, no *gauge* de Coulomb ( $\Phi = 0$  e  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ), por :

$$H = H_0 - \frac{i\hbar q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad (\text{A.13})$$

onde está sendo negligenciado o termo em  $|\vec{A}|^2$  pelo fato do campo ser considerado fraco.  $H_0$  é a Hamiltoniana atômica dada pelos termos da energia cinética e da energia potencial de Coulomb.

A seção de choque de absorção é definida como sendo,

energia/unidade de tempo absorvida pelo átomo ( $n \rightarrow k$ )

fluxo de energia do campo eletromagnético

Matematicamente tem-se :

$$\sigma_{abs} = \frac{(P_{n \rightarrow k}) \hbar \omega}{2 \epsilon_0 c \omega^2 |A|^2}$$
$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right) \left| \langle k | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | n \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_n - \hbar \omega) \quad (A.14)$$

Em alguns casos é permitido aproximar a exponencial à unidade :

$$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sim 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \sim 1 \quad (A.15)$$

que significa que o campo eletromagnético é considerado constante na zona de interação. Obtém-se assim a chamada aproximação dipolar, que é correta se o comprimento de onda  $\lambda$  da luz for muito maior que a distância característica do nível excitado. No caso de raios X duros ( $\lambda \sim 1\text{\AA}$ ) a interação se dá com os níveis de caroço, onde as funções de onda são bastante localizadas ( $r \ll \lambda$ ), sendo válida a aproximação dipolar. Para raios X moles ( $\lambda > 5\text{\AA}$ ), a aproximação é válida em qualquer nível.

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right) \left| \langle k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | n \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_n - \hbar \omega) \quad (A.16)$$

O elemento de matriz é proporcional a integral angular dada pelos harmônicos esféricos; devido às propriedades de simetria do operador dipolar ele será diferente de zero apenas para :

$$\begin{aligned}l_k &= l_n \pm 1 \\m_k &= m_n\end{aligned}\tag{A.17}$$

Surgem regras de seleção bem definidas referentes as transições para níveis desocupados :

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0 \text{ (polarização linear)}\end{aligned}\tag{A.18}$$

## Modelo de Cluster Aplicado à Banda de Valência (CuO e CuGeO<sub>3</sub>)

Na espectroscopia do nível 2p, o efeito do campo cristalino resulta num abaixamento da energia do nível 3d<sup>9</sup>, transformando o parâmetro  $\Delta$  em um parâmetro  $\Delta_{\text{efetivo}}$  ( $\Delta_{\text{efetivo}} = \Delta + 6Dq$ ). Não há desdobramento das configurações. Para a banda de valência, entretanto, a influência é um pouco maior. Isso por que o fato do elétron excitado pertencer a um orbital t<sub>2g</sub> ou e<sub>g</sub> leva a duas diferentes configurações :

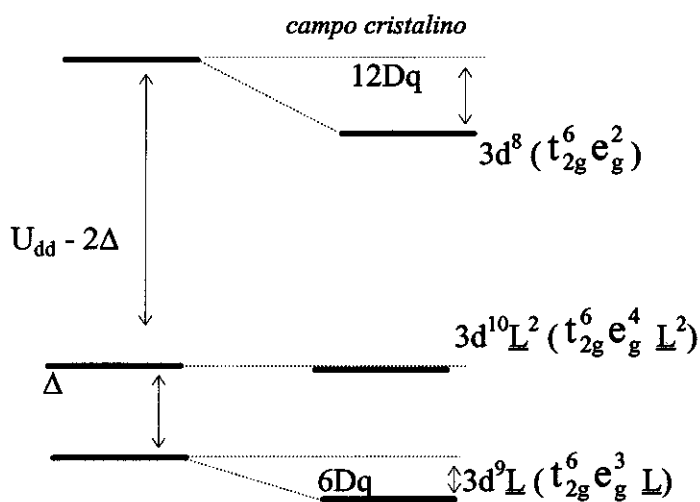
estado fundamental	estados excitados			
d <sup>9</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup> L	d <sup>10</sup> L <sup>2</sup>	
$\Gamma_1: t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$\Leftrightarrow t_{2g}^6 e_g^3 L$	$\Leftrightarrow t_{2g}^6 e_g^4 L^2$	
$\Gamma_2: t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^5 e_g^3$	$\Leftrightarrow t_{2g}^6 e_g^3 L$	$\Leftrightarrow t_{2g}^6 e_g^4 L^2$	
		$t_{2g}^5 e_g^4 L$		

Os níveis de energia estão esquematizados na Figura B1.

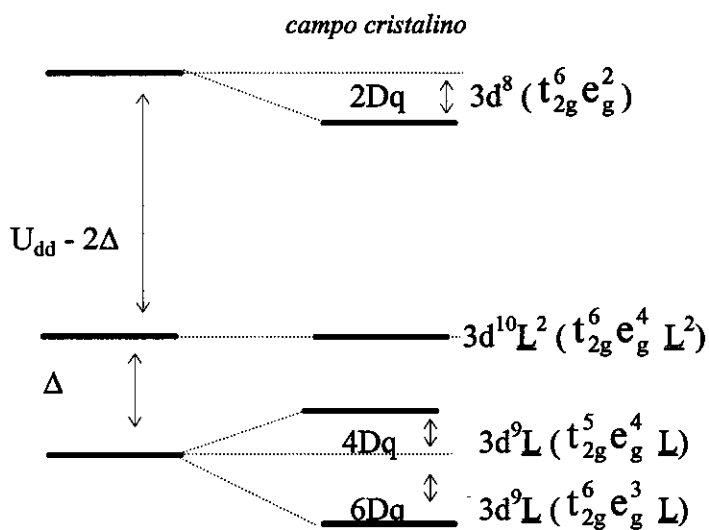
Outro parâmetro a ser levado em consideração é a interação de troca, devido ao *spin*. Quando dois elétrons têm seus *spins* paralelos, o Princípio de Exclusão de Pauli faz com eles se mantenham afastados, diminuindo a energia do sistema. Por outro lado, quando os *spins* estão alinhados antiparalelamente, a aproximação entre eles aumenta e conseqüentemente, a repulsão coulombiana é maior. Definimos J como sendo a diferença em energia dos dois estados. No estado fundamental, 3d<sup>9</sup>, temos s = 1/2. O fato do elétron excitado possuir *spin* s = 1/2 ou s = -1/2 faz surgir o termo J, diferenciando esses dois estados. O termo J aparece como uma correção na energia U<sub>dd</sub>; das duas configurações anteriores devido ao campo cristalino resultam agora quatro configurações finais.



$\Gamma_1 :$



$\Gamma_2 :$



**Figura 1B :** Diagramas de energia para os estados excitados da banda de valência considerando o efeito do campo cristalino.

O espectro final será uma combinação das quatro configurações onde o peso será dado pela degenerescência dos estados. Também temos que diferenciar o termo de hibridização T, pois se for referente a um buraco num orbital  $t_{2g}$  é  $T_\pi$ , se referente a um buraco num orbital  $e_g$  é  $T_\sigma$ . A relação entre eles é  $T_\pi = -0.5 T_\sigma$  [Harrison, 1989].

As matrizes do sistema são:

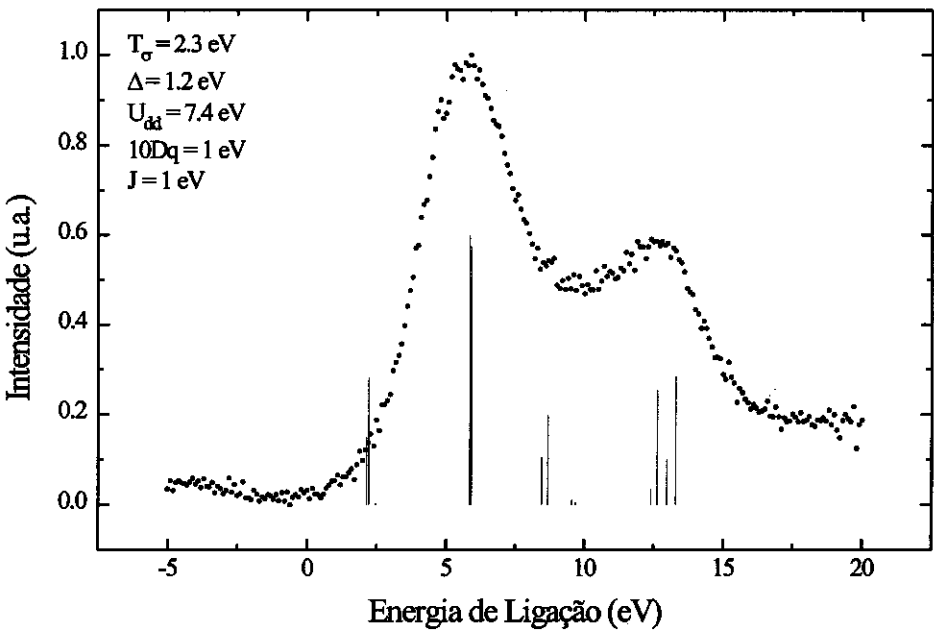
$$\Gamma_1 : \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} T_\sigma & \sqrt{2} T_\sigma \\ \sqrt{2} T_\sigma & \Delta + 6Dq & 0 \\ \sqrt{2} T_\sigma & 0 & U - (\Delta + 6Dq) \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_2 : \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} T_\sigma & \sqrt{2} T_\sigma \\ \sqrt{2} T_\sigma & \Delta + 6Dq & 0 \\ \sqrt{2} T_\sigma & 0 & U - (\Delta + 6Dq + J) \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_3 : \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2} T_\sigma & T_\pi \\ 0 & 10Dq & \sqrt{2} T_\pi & T_\sigma \\ \sqrt{2} T_\sigma & \sqrt{2} T_\pi & \Delta + 6Dq & 0 \\ T_\pi & T_\sigma & 0 & U - \Delta + 4Dq \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_4 : \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2} T_\sigma & T_\pi \\ 0 & 10Dq & \sqrt{2} T_\pi & T_\sigma \\ \sqrt{2} T_\sigma & \sqrt{2} T_\pi & \Delta + 6Dq & 0 \\ T_\pi & T_\sigma & 0 & U - \Delta + 4Dq - J \end{bmatrix}$$

Mesmo com a inclusão dos efeitos de campo cristalino e interação de troca, o acordo não foi bom (Figura 2B). A explicação para isso pode vir da simetria do *cluster* analisado. Tanto no CuO como no CuGeO<sub>3</sub> a simetria tende mais a ser planar do que octaédrica. Neste caso o efeito de desdobramento dos níveis é maior, como visto no capítulo 4, e o número de configurações aumenta. Da literatura [Esques, 1990], um estudo para o CuO mostrou que o termo de hibridização entre os orbitais do oxigênio ( $T_{pp}$ ) é da mesma ordem de grandeza que o termo do campo cristalino e da interação de troca e seria mais um fator a ser levado em consideração. Um cálculo mais refinado será necessário para melhorar o acordo do modelo com os resultados experimentais.



**Figura 2B :** Ajuste dos parâmetros incluindo o efeito do campo cristalino e interação de troca.

## Referências Bibliográficas

- Anderson, P.W. *Sol. State Phys*, **14** (1963).
- Allen, W., Oh., S., Gunnarsson, O., Schonhammer, K., Maple, B., Torikachvili, M.S., Lindau, I. *Adv. in Phys.*, **35**, 275 (1986).
- Arai, M., Fujita, M., Ubukata, K., Bokui, T., Tabata, K., Ohta, H., Motokawa, M. Otomo, T., Ohyama, K., Mino, M., Akimitsu, J., Fujita, O. *Journal of the Physical Society Of Japan*, **63**, 1661 (1994).
- Asbrink, S., Norrby, L. J. *Acta Crystallogr. Sect B* **26**, 8 (1970).
- Bednorz, J.G. e K.A.Muller, *Z.Phys.B* **64**, 189 (1986) and *Rev. Mod. Phys* , **60**, 585 (1988) .
- Bersuker, I. B. *Coord. Chem. Rev.* **14**, 357-412 (1975).
- Bray, J. W., Interrante, L. V., Jacobs, I. S., Bonner, J. S. *Extended Linear Chain Compounds*, v.3, Miller, J. S. ed: New York, Plenum, 1983.
- Chastain, J., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer : Eden Prairie, 1992.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F. *Mécanique Quantique*, v.2, Paris : Hermann, 1977.
- Cotton, F.A. Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 2<sup>th</sup> ed.,: New York, Interscience Publishers, 1966.
- Eskes, H., Tjeng, L.H., Sawatzky, G.A., *Phys. Rev. B*, **41**, 288 (1990).
- Figgis, B. N., *Introduction to Ligand Fields*, Robert E. Krieger : Florida, 1986.
- Fujimori, A. Comunicação privada (1994).
- Ghijsen, J., Tjeng, L. H., Van Elp, J., Eskes, H., Westerink, J., Sawatzky, G. A., Czyzyk, M. T. *Phys. Rev. B*, **38**, 11322 (1988).
- Groot, F. *Ph Thesis*, Katholieke Universiteit Nijmegen (1991).
- Gunnarsson, O., Schonhammer, K. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 604 (1983).
- Harrison, W. A., *Eletronic Structure and the Properties os Solids*, New York, Dover, 1989.
- Hase, M., Terasaki, I., Uchinokura, K. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3651 (1993).

- Hirota, K., Cox, D. E., Lorenzo, J. E., Shirane, G., Tranquada, J. M., Hase, M., Uchinokura, K., Kojima, H., Shibuya, Y., Tanaka, I. *Phys. Rev. B*, **73**, 736 (1994).
- Hirota, K., Shirane, G., Harris, Q. J., Feng, Q., Birgeneau, J., Hase, M., Uchinokura, K. *Phys. Rev. B*, **52**, 15412 (1995).
- Hubbard, J. *Proc. Roy. Soc. London A* **277**, 237 (1964) and **281**, 401 (1964)
- Huizinga, S., Kommandeur, J., Sawatzky, G. A. Thole, B.T., Kopinga, K., De Jonge, W.J.M., Roos, J. *Phys. Rev. B*, **19**, 4723 (1979).
- Itie, J. P., Polian, A., Calas, G., Petiau, J., Fontaine, A., Tolentino, H. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 398, (1989).
- Jacobs, I. S., Bray, J.W., Interrante, L. V. Jr, Kasper, J. S., Watkins, G. D., Prober, D. E., Bonner, J. C. *Phys. Rev. B*, **14**, 3036 (1976).
- Kamimura, O., Terauchi, M., Michiyoshi, T., Fujita, O., Akimitsu, J. *Journal of the Physical Society of Japan*, **63**, 2467 (1994).
- Koffyberg, F. P., Benko, F. A. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1173, 1982.
- Kuo, Y. -K, Figueroa, E., Brill, J. W. *Solid State Communications*, **94**, 385 (1995).
- Laan, G., Westra, C., Haas, C., Sawatzky, G.A. *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981).
- Laan, G., Zaanen, J., Sawatzky, G.A. *Phys. Rev. B* **33**, 4253 (1986).
- Mattheiss, L. F. *Phys. Rev. B* **49**, 14050 (1994).
- Mott, N. F. *Proc. Phys. Soc. London*, Sect A **62**, 416 (1949).
- Nakai, S., Mitsuishi, T., Sugawara, H., Maezawz, H., Matsukawa, T., Mitani, S., Yamasaki, K., Fujikawa, T. *Phys. Rev. B*, **36**, 9241 (1987).
- Nishi, M., Fujita, O., Akimitsu, J. *Phys. Rev. B*, **50**, 6508 (1994a).
- Nishi, M. *J. Phys: Condens. Matter*, **6**, L19 (1994b).
- Oh, S.-J. *Solid-State Sciences*, New York, Springer-Verlag, **81**, 1987.
- Ohta, Y., Tohyama, T., Maekawa, S., *Phys. Rev. B*, **43**, 2968 (1991).
- Okada, K., Kotani, A. *J. of the Phys. Soc. of Japan*, **58**, 2578 (1989).
- Petrakovskii, G. A., Sablina, K. A., Vorotynov, A. M., Kruglik, A. I., Klimenko, A. G., Balayev, A. D., Aplesnin, S. S. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **98**, 1382 (1990) [*Sov. Phys. JETP* **71**, 772 (1990)].
- Pouget, J. P., Regnault, L. P., Ain, M., Hennion, B., Renard, J. P., Veillet, P., Dhailenne, G., Revcolevschi, A. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4037 (1994).

- Robert, T., Bartel, M., Offergeld, G. *Surf. Sci.* **33**, 123 (1972).
- Sakurai, J.J. *Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition, New York : Addison-Wesley, 1994.
- Sawatzky, G.A., *Solid-State Sciences*, New York, Springer-Verlag , **81**, 1987.
- Schwerdtfeger, C. F. Oostra, S., Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B*, **25**, 1352 (1982).
- Shen, Z., Allen, J. W., Yeh, J. J, Kang, J. -S., Ellis, W., Spicer, W., Lindau, I., Maple, M.B., Dalichaouch, Y.D., Torikachvili, M.S., Sun, J.Z., Geballe, T.H. *Phys. Rev. B*, **36**, 8414, (1987)
- Siervo, A., Mocellin, A. *Relatório de Atividades : estágio de verão*, LNLS (1995).
- Terasaky, I., Itti, R., Koshizuka, N., Hase, M., Tsukada, I., Uchinokura, K. *Phys. Rev. B*, **52**, 295 (1995).
- Vollenkle, H., Wittmann, A., Nowotny, H., *Monatshefte Fur Chemie*, **98**, 1353 (1967).
- Watts, J. F. *Vacuum*, **45**, 653 (1994).
- Wells, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed. : Oxford, Clarendon, 1984.
- Zaanen, J. , Sawatzky, G.A., Allen, J. W. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 418, 1985
- Zaanen, J. , Sawatzky, G.A. *Phys. Rev. B*, **33**, 8074, 1986

***Bibliografia complementar :***

- Ballhausen *Introduction to Ligand Field Theory*: McGraw-Hill, 1962.
- Bethe, *Ann. Physik*, **3**, 133 (1929).
- Cohen-Tannoudji, C., Dupont- Roc, J., Grynberg, G., *Processus d'Interaction entre Photons et Atomes*, Paris : Savoirs, 1988.
- Cox, P.A. *The Eletronic Structure and Chemistry of Solids*, New York : Oxford, 1987.
- Woodruff, D.P., Delchar, T.A. *Modern Techniques of Surface Science*, 2<sup>th</sup> ed., New York : Cambridge, 1994.