

EDUARDO BONINI GUEDES

ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO COMPOSTO SrRuO_3

CURITIBA

2013

EDUARDO BONINI GUEDES

ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO COMPOSTO SrRuO_3

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo J. O. Mossaneke

CURITIBA

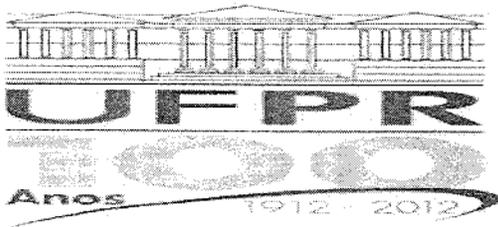
2013

Guedes, Eduardo Bonini
Espectroscopia e estrutura eletrônica do composto SrRuO_3 / Eduardo
Bonini Guedes. - Curitiba, 2013.
79 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.
Orientador: Rodrigo José Ochekoski Mossaneck

1. Física do estado sólido. 2. Estrutura eletrônica. 3. Rutênio. 4.
Óxidos. I. Mossaneck, Rodrigo José Ochekoski . II. Universidade Federal
do Paraná.

CDD 530.41

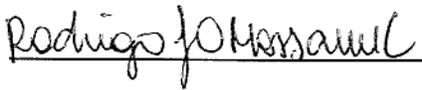
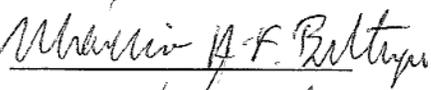
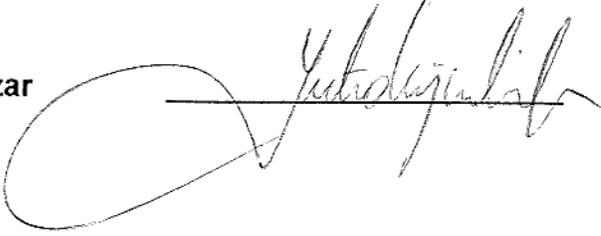


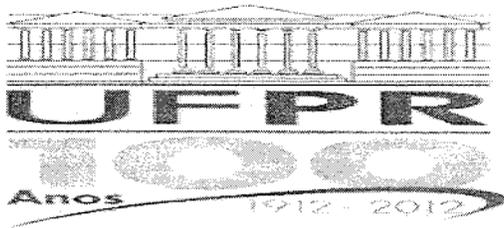
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **EDUARDO BONINI GUEDES**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: **ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO COMPOSTO SrRuO₃**.

Curitiba, 21 de fevereiro de 2013.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Rodrigo José O. Mossaneck (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Júlio Criginski Cezar (LNLS)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

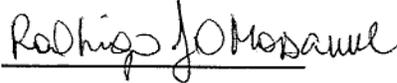
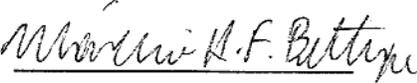
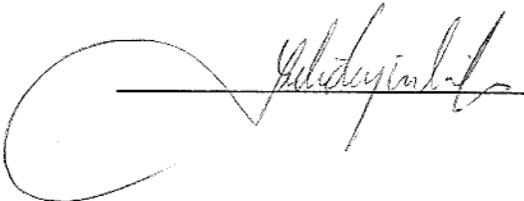
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO COMPOSTO SrRuO_3 .

ALUNO

EDUARDO BONINI GUEDES

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 21 de fevereiro de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneke (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Júlio Criginski Cezar (LNLS)		<u>A</u>

À memória de minha mãe, Vania Bonini Guedes

AGRADECIMENTOS

A Rodrigo Mossanek, pela orientação, confiança e apoio.

À minha família, pelo amor e suporte que me permitiram chegar até aqui.

A Miguel Abbate, pelas lições ensinadas, acadêmicas ou não.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado nos bons e maus momentos dessa trajetória.

Aos Professores José Arruda de Oliveira Freire, Kleber Daum Machado, Júlio Criginski Cezar e Marcio Henrique Franco Bettega, por participarem das bancas de pré-defesa e defesa, além das críticas e sugestões que contribuíram para o resultado final desse trabalho.

Ao Professor Atsushi Fujimori, pelo fornecimento das amostras utilizadas nesse trabalho. A Flávio Vicentin e Paulo de Tarso Fonseca, pelo apoio nas linhas de luz no LNLS.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos.

A todos que colaboraram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	1
1.2. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DA SÉRIE <i>4d</i>	2
1.3. PROPÓSITO	3
2. COMPOSTOS	5
2.1. SrRuO ₃ VOLUMÉTRICO	6
2.1.1 Propriedades físicas	9
2.1.2 Estrutura eletrônica	7
2.2. FILMES FINOS DE SrRuO ₃	10
2.2.1. Propriedades físicas	10
2.2.2. Estrutura eletrônica	10
2.3. OBJETIVOS	12
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	13
3.1. ESPECTROSCOPIA	14
3.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X	14
3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	17
3.4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO RESSONANTE	19
4. MODELO DE CLUSTER ESTENDIDO	21
4.1. MODELO DE CLUSTER	22
4.2. MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES	26
4.3. CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	27
4.4. BLINDAGEM NÃO-LOCAL	28
4.4.1. Blindagem coerente	28
4.4.2. Blindagem de Hubbard	29
4.5. PESO ESPECTRAL E CONDUTIVIDADE ÓPTICA	31
4.6. COMPARAÇÃO COM ESPECTROS EXPERIMENTAIS	31

5. RESULTADOS	34
5.1. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO SrRuO ₃	35
5.1.1. Amostras	35
5.1.2. Fotoemissão e absorção de raios X	35
5.1.3. Estado fundamental	35
5.1.4. Peso espectral	39
5.1.5. Nível interno	40
5.1.6. Banda de valência	42
5.1.7. Fotoemissão ressonante na borda L_3 do Ru	44
5.1.8. Espectro de nível interno <i>versus</i> banda de valência	46
5.1.9. Absorção de raios X na borda de O 1s	47
5.1.10. Condutividade óptica	49
5.1.11. Correlação eletrônica e efeitos de covalência	50
5.1.12. Conclusões	51
5.2. COMPARAÇÃO COM CÁLCULOS DE ESTRUTURA DE BANDAS	52
5.2.1. Detalhes dos cálculos	52
5.2.2. Densidade de estados	53
5.2.3. Fotoemissão de banda de valência	54
5.2.4. Absorção de raios X do nível O 1s	56
5.2.5. Conclusões	58
5.3. TRANSIÇÃO NO SrRuO ₃ DE FASE INDUZIDA POR DIMENSIONALIDADE ...	59
5.3.1. Amostras	59
5.3.2. Espectroscopia de fotoemissão de raios X	59
5.3.3. Fotoemissão de banda de valência	59
5.3.4. Parâmetros inter-cluster e espessura dos filmes finos	61
5.3.5. Conclusões	64
6. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A – MODELO DE CLUSTER	71
APÊNDICE B – DADOS CURRICULARES	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Tabela periódica destacando os elementos entre Ti e Cu, na série 3 <i>d</i> ; Zr e Ag, na série 4 <i>d</i> ; e entre Hf e Au, na série 5 <i>d</i>	1
Figura 2.1: Estrutura cristalina do SrRuO ₃ . O composto cristaliza na estrutura GdFeO ₃ , que pode ser entendida como uma perovskita distorcida. Ao lado, uma vista de cima da estrutura cristalina do SrRuO ₃ , com destaque para o ângulo Ru – O – Ru, menor do que 180° em perovskitas distorcida.	6
Figura 2.2: Esquerda: resistividade elétrica do SrRuO ₃ . A dependência linear com T em altas temperaturas está assinalada, e o <i>inset</i> mostra a dependência quadrática em baixas temperaturas. Adaptadas de P. B. Allen <i>et al.</i> , 1996 e A. Mackenzie <i>et al.</i> , 1998. Direita: susceptibilidade magnética da série Sr _{1-x} Ca _x RuO ₃ . A temperatura crítica para o SrRuO ₃ (x = 0,0) é próxima de 160 K (G. Cao <i>et al.</i> , 1997)	7
Figura 2.3: Espectros de UPS e O 1 <i>s</i> XAS do SrRuO ₃ , comparados com cálculo de estrutura de bandas na aproximação LDA. Para a comparação com o espectro de XAS foi utilizada a projeção nos estados de O 2 <i>p</i> . Retirado de K. Fujioka <i>et al.</i> , 1997.....	7
Figura 2.4: Espectro de condutividade óptica $\sigma(\omega)$ de óxidos de metais de transição 4 <i>d</i> , tomados a temperatura ambiente. (a) SrZrO ₃ , (b) SrMoO ₃ , (c) SrRuO ₃ , (d) SrRhO ₃ . Os triângulos preenchidos, triângulos vazados e círculos preenchidos representam as posições das transições da banda de O 2 <i>p</i> ocupada para estados desocupados do metal de transição e de Sr 4 <i>d</i> . Retirado de Y. S. Lee <i>et al.</i> , 2003.	9
Figura 2.5: Dependência da resistividade com a temperatura de filmes finos de SrRuO ₃ com várias espessuras nominais. As amostras com 6 monocamadas ou mais apresentam comportamento metálico, enquanto a amostra com 4 monocamadas é isolante. O <i>inset</i> da figura mostra o diagrama de fases de filmes finos de SrRuO ₃ em função da temperatura de Curie e do número de monocamadas. Retirado de D. Toyota <i>et al.</i> , 2005.	11
Figura 2.6: Espectros de fotoemissão de banda de valência de filmes finos de SrRuO ₃ com diferentes espessuras nominais. Adaptado de D. Toyota <i>et al.</i> , 2005.	11
Figura 3.1: Diagrama dos processos envolvidos na técnica de espectroscopia de fotoemissão de banda de valência e de nível interno. Fótons de energia <i>hν</i> incidem sobre uma amostra e ejetam elétrons com origem tanto em níveis internos, quanto na banda de valência (a energia de Fermi está representada pela linha tracejada). Processos inelásticos dão origem ao <i>background</i>	15

Figura 3.2: Diagrama mostrando os possíveis decaimentos após a absorção de um fóton. No decaimento por fluorescência, a blindagem do buraco de nível interno emite um fóton. No decaimento Auger, a blindagem do buraco de nível interno ejetar um elétron do material. 18

Figura 3.3: Porcentagem de decaimentos por fluorescência *versus* decaimento Auger, em função da energia de ligação da borda K. Estão indicados o Ti (4966 eV), Zn (9659 eV) e Mo (20000 eV). Adaptada de F. M. F. de Groot e A. Kotani, 2008. 19

Figura 4.1: Diagrama mostrando os orbitais moleculares resultantes da interação entre estados de O 2*p* e Ru 4*d* em simetria no cluster octaédrico (simetria O_h). Apenas os orbitais resultantes com simetrias T_{2g} e E_g são fruto da interação Ru 4*d* – O 2*p*. 23

Figura 4.2: Representação dos orbitais moleculares ligantes resultantes, originados da interação Ru 4*d* – O 2*p* em simetria octaédrica. Os orbitais de simetria E_g são fruto dos orbitais Ru 4*d*_{z², x²-y²}, que fazem ligação σ com os íons de oxigênio, enquanto os orbitais de simetria T_{2g} têm sua origem nos orbitais de Ru 4*d*_{xy, xz, yz}, que realizam ligação π com os íons de oxigênio. 24

Figura 4.3: Desdobramento dos níveis de Ru 4*d* nos orbitais t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino. A competição entre o campo cristalino e a interação de troca faz com que o íon de Ru⁴⁺ apresente-se no estado de *low spin* (as flechas representam elétrons com spin majoritário e minoritário). 24

Figura 4.4: Simplificação do diagrama ZSA (J. Zaanen *et al.*, 1985), apresentando três dos diferentes regimes possíveis em função da repulsão *U* e da energia de transferência de carga Δ (em unidades da hibridização *T*). 27

Figura 4.5: Cluster de (RuO₆)⁸⁻ embebido em um meio efetivo. Além das flutuações intra-cluster (azul), o modelo de cluster estendido, na fase metálica, inclui flutuações do banho de elétrons coerentes (violeta). Retirado de (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2010). 29

Figura 4.6: Além das flutuações intra-cluster (azul), o modelo de cluster estendido, na fase isolante, inclui também flutuações íon de rutênio vizinho (violeta). Retirado de (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2010). 30

Figura 4.7: Espectro de fotoemissão de nível interno de Ni 2*p*_{3/2} de NiO, adaptado de R.J.O. Mossaneck *et al.*, 2011. 32

Figura 5.1: Estimativas dos parâmetros *U*, Δ e *pdσ* para alguns compostos de metais de transição, encontradas em M. Imada *et al.*, 1998. Os valores desses parâmetros utilizados nos cálculos para o SrRuO₃ foram baseados naqueles estimados para o SrFeO₃.

.....	37
Figura 5.2: Peso espectral calculado do SrRuO ₃ , separado em suas contribuições de <i>spin</i> majoritária e minoritária. O espectro é a combinação dos estados discretos de remoção ($N - 1$) e adição ($N + 1$). O espectro total foi separado nas contribuições de O $2p$ e Ru $4d$. Cada estado final será discutido com detalhes nas Figuras 5.4 e 5.7.	39
Figura 5.3: Espectro de fotoemissão do nível interno de Ru $4p$, experimental e calculado. O espectro total é separado pela interação spin-órbita nas contribuições Ru $4p_{3/2}$ e Ru $4p_{1/2}$. Os rótulos na figura indicam as contribuições dominantes para cada estado final.	41
Figura 5.4: Espectro de fotoemissão de banda de valência do SrRuO ₃ , experimental e calculado. O espectro experimental é formado pelas regiões das bandas de O $2p$ e Ru $4d$. As contribuições de O $2p$ e Ru $4d$ calculadas foram pesadas de acordo com suas seções de choque de fotoionização. Os rótulos nas figuras indicam a configuração dominante em cada estado final. Os estados com rótulo “O $2p$ ” são as diferentes combinações dos níveis de O $2p$ que não interagem com estados de Ru $4d$ na simetria O_h	43
Figura 5.5: Espectro de fotoemissão ressonante do SrRuO ₃ na borda L_3 . O <i>inset</i> mostra o espectro de absorção da mesma borda, e as setas indicam as energias utilizadas para tomar os espectros nas condições de ressonância e fora de ressonância, como na legenda. A diferença entre os dois espectros é comparada com o espectro de remoção de Ru $4d$	45
Figura 5.6: Similaridades entre os pesos espectrais de banda de valência e de nível interno. A região de baixa energia nos espectros corresponde a estados bem-blindados, enquanto que a região de altas energias apresenta picos fracamente blindados.	47
Figura 5.7: Espectro de absorção de O $1s$ experimental comparado à contribuição de O $2p$ do espectro de adição. Os rótulos indicam a configuração dominante em cada estado final.	48
Figura 5.8: Espectro de condutividade $\sigma(\omega)$ do SrRuO ₃ , experimental e calculado. O espectro experimental foi reproduzido de Y. S. Lee <i>et al.</i> , 2003. O espectro calculado corresponde a transições dipolares entre estados ocupados e estados desocupados, e é formado pelo pico de Drude e pela contribuição regular.	49
Figura 5.9: Painel superior: estrutura eletrônica calculada pelo modelo de cluster estendido, separada nas contribuições de O $2p$ e Ru $4d$. Painel inferior: densidade de estados obtida pelo cálculo de estrutura de bandas, separada nas contribuições de Ru $4d$, O _{a,b} $2p$ e Sr $4d$	53

Figura 5.10: Comparação entre os espectros de fotoemissão de banda de valência experimental e calculados. O modelo de cluster é capaz de reproduzir não só a banda de O 2 <i>p</i> e o pico coerente no nível de Fermi, mas também o pico incoerente próximo a 1,5eV, que é devido a efeitos de muitos corpos.	55
Figura 5.11: Comparação entre o espectro de absorção de raios X do nível de O 1 <i>s</i> e as contribuições calculadas de O 2 <i>p</i> para os estados desocupados do SrRuO ₃ . Ao contrário do que acontece com o espectro de fotoemissão de banda de valência, o cálculo de estrutura de bandas reproduz com bom acordo o espectro experimental.	57
Figura 5.12: Espectro de fotoemissão de banda de valência dos filmes finos de SrRuO ₃ , em função do número de monocamadas (MC). Um espectro do substrato de SrTiO ₃ também é mostrado. A banda de valência deste não apresenta nenhuma estrutura na região do nível de Fermi até aproximadamente 2,0 eV de energia de ligação.	60
Figura 5.13: Espectros de fotoemissão de banda de valência, próximo ao nível de Fermi, de filmes finos de SrRuO ₃ , em função do número de monocamadas (MC) Na medida em que o número de monocamadas é reduzido, a intensidade do espectro no nível de Fermi é reduzida, até se tornar nula, assinalando uma transição de fase metal-isolante.	61
Figura 5.14: Peso espectral calculado com o modelo de cluster estendido para a banda de valência de filmes finos de SrRuO ₃ com diferentes espessuras. Na medida em que o número de monocamadas é reduzido, o pico coerente da banda de valência desaparece na transição de fase, abrindo o <i>gap</i> no nível de Fermi.	62
Figura 5.15: Evolução dos parâmetros Δ^* e T^* com o número de monocamadas. O comportamento monotônico reflete a mudança gradual na dimensionalidade do sistema.	63
Figura A1.1: Configurações da base utilizadas na expansão da função de onda do estado fundamental.	71
Figura A1.2: Configurações da base utilizadas na expansão da função de onda do estado de remoção T_{2gl}	73
Figura A2.1: Peso espectral de remoção calculado para o exemplo do Apêndice A1. O espectro está separado nas contribuições majoritária e minoritária, assim como nos caracteres <i>d</i> (vermelho) e <i>p</i> (azul).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Valores dos parâmetros utilizados no modelo de cluster estendido.	36
Tabela II: Ocupações das principais configurações no estado fundamental do SrRuO ₃	38
Tabela III: Parâmetros de rede e posições atômicas utilizadas no cálculo de estrutura de bandas (H. Kobayashi <i>et al.</i> , 1994). O _a e O _b denotam os átomos de oxigênio do ápice e da base do octaedro de RuO ₆ , respectivamente.	52
Tabela A1.I: Elementos de matriz do Hamiltoniano da eq. 4.1, na base do estado fundamental.	72
Tabela A1.II: Elementos de matriz do operador $\hat{d}_{t_2g\downarrow} : \langle \psi_{RS_{t\downarrow}} \hat{d}_{t_2g\downarrow} \psi_{GS} \rangle$	75
Tabela A1.III: Elementos de matriz do operador $\hat{p}_{t_2g\downarrow} : \langle \psi_{RS_{t\downarrow}} \hat{p}_{t_2g\downarrow} \psi_{GS} \rangle$	75
Tabela A1.IV: Elementos de matriz do operador $\hat{d}_{t_2g\uparrow} : \langle \psi_{RS_{t\uparrow}} \hat{d}_{t_2g\uparrow} \psi_{GS} \rangle$	75
Tabela A1.V: Elementos de matriz do operador $\hat{p}_{t_2g\uparrow} : \langle \psi_{RS_{t\uparrow}} \hat{p}_{t_2g\uparrow} \psi_{GS} \rangle$	76
Tabela A2.I: Elementos de matriz numéricos do Hamiltoniano da eq. 4.1, na base do estado fundamental, antes da diagonalização exata.	77
Tabela A2.II: Elementos de matriz numéricos do Hamiltoniano da eq. 4.1, na base de seus autoestados, após a diagonalização exata.	77

RESUMO

Na presente dissertação, a estrutura eletrônica da perovskita SrRuO_3 foi estudada. Os métodos experimentais combinaram espectroscopia de fotoemissão (ressonante) de raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Os espectros experimentais foram interpretados com modelo de cluster estendido, que trata ambos os efeitos de covalência e de correlação eletrônica. O modelo incluiu um canal de blindagem não-local para dar conta de contribuições de outros clusters. Os resultados do modelo de cluster estendido foram também comparados com cálculos de estrutura de bandas realizados dentro da aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Os resultados para a amostra volumétrica mostraram que o composto está em um regime de transferência de carga negativo, o que significa que seu estado fundamental é composto principalmente por estados com buracos na banda de O $2p$. Esse regime leva a uma complexa e intrincada estrutura eletrônica, especialmente próxima ao nível de Fermi. Nos espectros de nível interno e de banda de valência, as regiões de baixa energia são devidas a estados finais bem-blindados. Em energias de ligação maiores, as contribuições vêm dos estados fracamente blindados, que dão origem aos satélites de transferência de carga no nível interno e aos estados de Ru $4d$ misturados na banda de O $2p$. A espectroscopia de fotoemissão ressonante na borda de Ru L_3 foi capaz de identificar a contribuição de estados de Ru por toda a banda de valência. Em particular, foi encontrado caráter de Ru $4d$ em uma região que era entendida como sendo composta somente por estados de O $2p$. Quanto à banda de condução, o espectro de XAS O $1s$ exibe as sub-bandas t_{2g} e e_g , formadas pela separação dos estados de Ru $4d$ em simetria octaédrica, e outras contribuições em energias maiores. Esse espectro confirma os altos valores do campo cristalino e da interação de troca interatômica, responsáveis pelo regime de transferência de carga negativo. Adicionalmente, o espectro de condutividade óptica foi calculado a partir da convolução de estados de remoção e de adição, e foi comparado com resultados da literatura. Todos os espectros apresentados aqui foram reproduzidos com um único conjunto de parâmetros, e os resultados mostram que ambos os efeitos de covalência e correlação estão presentes na estrutura eletrônica do SrRuO_3 , e a inclusão desses efeitos é crucial para interpretar corretamente sua estrutura eletrônica e suas propriedades físicas. A comparação dos resultados do modelo de cluster com cálculos de estrutura de bandas mostra que o último falha na reprodução quantitativa de algumas estruturas no espectro de banda de valência, mas é bem-sucedido em explicar o espectro de XAS na borda O $1s$. Tais diferenças são atribuídas a alguns aspectos experimentais e a algumas características do cálculo de estrutura de bandas utilizado. Finalmente, a transição de fase metal-isolante induzida por dimensionalidade atravessada por esse composto é estudada. Os espectros de banda de valência de filmes finos revelam uma redução sistemática no peso espectral próximo ao nível de Fermi com a espessura dos filmes, levando a um estado isolante. Para incluir as mudanças na dimensionalidade do sistema, os parâmetros não-locais do modelo de cluster estendido foram modificados adequadamente, e os cálculos teóricos foram capazes de simular a transição de fase.

Palavras-chave: SrRuO_3 , estrutura eletrônica, espectroscopia, modelo de cluster estendido, transição de fase metal-isolante.

ABSTRACT

In the present dissertation, the electronic structure of the perovskite SrRuO_3 was studied. The experimental methods combined (resonant) X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The experimental spectra were interpreted with an extended cluster model, which treats both covalence and correlation effects. The model included non-local screening channels to account for contributions from other clusters. The extended cluster model results were also compared to band structure calculation within the Generalized Gradient approximation (GGA). The results for the bulk sample showed that the compound is in the negative charge transfer regime, meaning that its ground state is mainly composed of states with holes in the O 2p band. This leads to a complex and intricate electronic structure especially near the Fermi level. In the core level and valence band spectra, the lower binding energy part of the spectrum is due to well-screened final states. At higher binding energies, the contributions come from poorly-screened states, which give rise to the charge transfer satellites in the core level and to Ru 4d states mixed in the O 2p band. The Ru L_3 resonant photoemission spectroscopy was able to address the contribution of Ru states throughout the valence band. In particular, Ru 4d character was found in a region believed to be composed of O 2p states. Concerning the conduction band, the O 1s XAS spectrum exhibits the t_{2g} and e_g sub-bands, formed by the splitting of the Ru 4d states in octahedral symmetry, and other contributions at higher energies. This spectrum confirms the high values of the crystal field and intra-atomic exchange interaction, responsible for the negative charge transfer regime. Additionally, the optical conductivity spectrum was calculated by convoluting removal and addition states, and compared to results from the literature. All the spectra were reproduced with a single set of parameters, and the results showed that both covalence and correlation effects are present in the electronic structure of bulk SrRuO_3 , and the inclusion of these effects is crucial to correctly interpret its electronic structure and physical properties. The comparison of the cluster model and band structure results show that the latter fails to reproduce quantitatively some features in the valence band spectrum, but succeeds on reproducing the O 1s XAS spectrum. Such differences are attributed to experimental details and to some features of the band structure calculations used. Finally, the dimensionality driven metal-insulator transition which this compound goes through is studied. The valence band spectra of the thin films reveal a systematic reduction in the spectral weight near the Fermi level with decreasing thickness, leading to an insulating state. To include the change in the dimensionality, the non-local parameters in the extended cluster model were changed accordingly, and the theoretical results were able to simulate the phase transition.

Keywords: SrRuO_3 , electronic structure, spectroscopy, extended cluster model, metal-insulator transition.

1. INTRODUÇÃO

1.1. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição (MT's) são os elementos que compõem a região central da tabela periódica. Essa definição, porém, é flexível e depende do tipo de compostos nos quais átomos desses elementos estão inseridos. Em óxidos, são considerados MT's os elementos entre Ti e Cu, na série 3*d*; Zr e Ag, na série 4*d*; e entre Hf e Au, na série 5*d*, como destacado na Figura 1.1 (P. A. Cox, 1992).

A tabela periódica mostra os elementos de transição destacados em uma cor vermelha. Os elementos destacados são: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au. Além disso, os elementos da série 5d (Hf a Au) também estão destacados.

Figura 1.1: Tabela periódica destacando os elementos entre Ti e Cu, na série 3*d*; Zr e Ag, na série 4*d*; e entre Hf e Au, na série 5*d*.

Alguns óxidos de metais de transição (OMT's) são voláteis e consistem de moléculas discretas, como o OsO₄ (P. A. Cox, 1987). Entretanto, a grande maioria é sólida em condições normais de temperatura e pressão. Uma característica notável desses compostos é a enorme gama de propriedades elétricas e magnéticas que eles podem apresentar. Óxidos de metais de transição podem ser isolantes (SrTiO₃) (L. F. Mattheis, 1972), semicondutores (VO₂) (F. J. Morin, 1959) ou metais (ReO₃) (L. F. Mattheis, 1969). Quanto ao ordenamento magnético, podem apresentar paramagnetismo (CaVO₃) (A. Fukushima, 1994), ferromagnetismo (SrRuO₃) (A. Callaghan, 1966) e antiferromagnetismo (NiO) (F. J. Morin, 1954). Alguns OMT's ainda exibem propriedades exóticas, como supercondutividade de alta temperatura

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ (J. G. Bednorz e K. A. Müller, 1986) e magnetorresistência colossal ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) (S. Jin *et al.*, 1994). Além disso, vários desses óxidos passam por transições de fase metal-isolante ou de ordenamento magnético, em função da temperatura (VO_2) (F. J. Morin, 1959), composição química ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$) (H. F. Pen *et al.*, 1999) ou pressão (V_2O_3) (D. B. McWhan, 1969; 1973).

A origem microscópica das propriedades físicas de qualquer material está na sua estrutura eletrônica, especialmente na região próxima ao nível de Fermi. Nos OMT's, a estrutura eletrônica na região de baixas energias de ligação é fortemente influenciada pelos elétrons do nível d mais externo do metal de transição. A enorme variedade de propriedades físicas apresentadas por essa classe de compostos é fruto da natureza única desses orbitais, que, nesses compostos, dão origem a bandas mais localizadas do que aquelas formadas por orbitais s e p , e menos localizadas do que as formadas por orbitais f . Essa característica intermediária faz com que o grau de correlação eletrônica entre esses elétrons seja decisivo para o surgimento das diferentes propriedades físicas. Adicionalmente, a interação com os estados p do oxigênio também pode se tornar importante, na medida em que a ligação MT – O se torna mais covalente.

1.2. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DA SÉRIE $4d$

Os óxidos de metais de transição da série $4d$ são formados pelos elementos da tabela periódica compreendidos entre o Zr e a Ag. A principal característica dessa família é que, em comparação aos metais de transição $3d$, as funções de onda dos orbitais $4d$ são espacialmente mais extensas, e conseqüentemente apresentam menor correlação eletrônica e maior interação com os átomos de oxigênio dentro do composto. Recentemente, o acoplamento spin-órbita, antes considerado relevante apenas nos elementos mais pesados, foi sugerido como protagonista de algumas das propriedades intrigantes exibidas por esses óxidos como, por exemplo, a transição de fase ferro-paramagnética na série $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ (J. G. Cheng *et al.*, 2012). (J. G. Cheng *et al.*, 2012).

Em especial, os óxidos de molibdênio e rutênio estão entre os OMT's da série $4d$ que têm sido intensamente estudados nas últimas décadas. Átomos de Mo podem assumir valências desde $2+$ até $6+$, formando uma das maiores famílias de materiais conhecidas (P. Villars e K. Cenzual, 2007). Os membros mais simples da família dos molibdatos incluem o bom condutor MoO_2 e o isolante MoO_3 (J. Mercier *et al.*, 1982; D. O. Scanlon *et al.*, 2010; D. B. Rogers *et al.*, 1969; L. Ben-Dor e Y. Shimony, 1974). Recentemente, estudos com MoO_2

levemente dopado com íons de potássio ($K_xMoO_{2-\delta}$, $x = 5\%$) revelaram uma fase supercondutora com temperatura crítica em torno de 6,5 K para um campo magnético aplicado de 200 Oe (L. M. S. Alves *et al.*, 2010). Outro composto dessa família que chamou a atenção dos pesquisadores é o $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$, também conhecido como *purple bronze* por causa da sua coloração. Esse composto apresenta condutividade quasi-1D na direção do eixo cristalográfico b e supercondutividade abaixo de 1,9 K (C. A. M. dos Santos *et al.*, 2007; 2008).

Paralelamente, os rutenatos da família de Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ apresentam uma grande variedade de propriedades físicas, que variam de acordo com o número de camadas da perovskita $(SrRuO_3)_n$ para cada camada de SrO em sua estrutura. Os compostos dessa série podem apresentar ferromagnetismo itinerante e metamagnetismo ($n = 3$) (G. Cao *et al.*, 2003; Z. Q. Mao *et al.*, 2006; R. Gupta *et al.*, 2006), magnetorresistência colossal ($n = 2$) (X. N. Lin *et al.*, 2005), supercondutividade não-convencional ($n = 1$) (Y. Maeno *et al.*, 1994), entre outras propriedades pouco usuais.

1.3. PROPÓSITO

Esta dissertação de mestrado estuda a estrutura eletrônica do $SrRuO_3$. Esse composto apresenta uma série de propriedades físicas intrigantes, cujas origens estão em sua estrutura eletrônica. Os estudos realizados até o momento não foram capazes de fornecer uma interpretação consistente dos espectros experimentais, nem a relação entre a estrutura eletrônica e as propriedades físicas do $SrRuO_3$. Assim, com a utilização de diferentes técnicas de espectroscopia e um único modelo teórico capaz de interpretar os diferentes espectros experimentais, pretende-se elucidar a estrutura eletrônica do $SrRuO_3$. Em particular, a origem microscópica da transição de fase metal-isolante apresentada por filmes finos desse material também foi explorada.

Este texto está dividido da seguinte forma: o Capítulo 2 faz uma revisão bibliográfica sobre a estrutura cristalina e as propriedades físicas do $SrRuO_3$, tanto em sua forma volumétrica (*bulk*) como na forma de filmes finos.

O Capítulo 3 descreve as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. São apresentados os princípios físicos e os processos envolvidos nas técnicas de fotoemissão de raios X, absorção de raios X e fotoemissão ressonante.

O Capítulo 4 discute o modelo teórico utilizado para interpretar os espectros experimentais. São descritos os principais aspectos do modelo de cluster estendido e do

método de interação de configurações. Por fim, esse capítulo apresenta a classificação dos óxidos de metais de transição, de acordo com parâmetros do modelo, e faz considerações sobre a comparação dos resultados teóricos com os experimentais.

O Capítulo 5 apresenta os resultados teóricos e experimentais obtidos sobre a estrutura eletrônica do SrRuO_3 . Seu peso espectral, espectro de nível interno, banda de valência, banda de condução, assim como seu espectro de condutividade óptica, são discutidos. Em seguida, resultados do modelo de cluster estendido são confrontados com resultados de cálculo de estrutura de bandas para fim de comparação. Resultados experimentais e teóricos sobre a transição de fase metal-isolante em filmes finos de SrRuO_3 também são discutidos.

Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões dessa dissertação e o Apêndice apresenta um exemplo de cálculo de peso espectral, assim como os trabalhos publicados e participações em eventos.

2. COMPOSTOS

Neste capítulo, são apresentadas as principais propriedades estruturais, físicas e ópticas do SrRuO_3 , tanto da sua forma volumétrica como de filmes finos. Além disso, é feita uma revisão bibliográfica de sua estrutura eletrônica e das transições de fase apresentadas por esse composto.

2.1. SrRuO₃ VOLUMÉTRICO

2.1.1. Propriedades físicas

O SrRuO₃ cristaliza na estrutura tridimensional do tipo GdFeO₃ (H. Kobayashi *et al.*, 1994), uma forma distorcida da estrutura *perovskita*, de fórmula química ABO₃. Usualmente, A é um metal alcalino, alcalino-terroso ou um terra-rara, e B é um metal de transição. Nessa estrutura cristalina, o metal de transição ocupa o centro de um octaedro de íons de oxigênio, que por sua vez estão conectados entre si pelos vértices. O cátion A localiza-se na região intersticial, como mostra a Figura 2.1. A distorção em relação à estrutura cúbica é dada, essencialmente, pela rotação rígida do octaedro de RuO₆, que, entre outros efeitos, faz com que o ângulo da ligação Ru – O – Ru diminua de 180° para aproximadamente 165°.

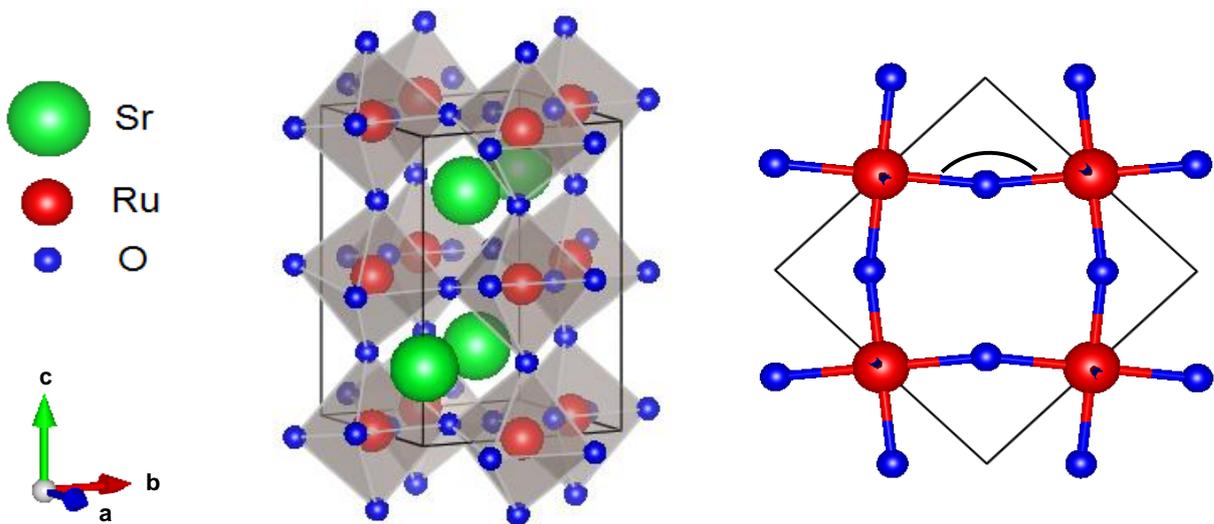


Figura 2.1: Estrutura cristalina do SrRuO₃. O composto cristaliza na estrutura GdFeO₃, que pode ser entendida como uma perovskita distorcida. Ao lado, uma vista de cima da estrutura cristalina do SrRuO₃, com destaque para o ângulo Ru – O – Ru, menor do que 180° em perovskitas distorcidas.

A resistividade ρ do SrRuO₃ apresenta uma dependência metálica com a temperatura, caracterizada por $d\rho/dT > 0$ (P. B. Allen *et al.*, 1996), ver Figura 2.2a. Em baixas temperaturas o material se comporta como um Líquido de Fermi (A. Mackenzie *et al.*, 1998), caracterizado pela dependência quadrática de ρ com T. Em altas temperaturas, a resistividade continua a aumentar linearmente com T, implicando em um livre caminho médio dos elétrons menor do que a distância interatômica média ($\ell < a$), marca de um comportamento do tipo mau metal (*bad metal behavior*) (P. Kostic *et al.*, 1998; L. Klein *et al.*, 1996). Ainda, medidas

em monocristais de SrRuO_3 mostraram que a resistividade na direção do eixo cristalográfico c é em torno de 10% maior do que no plano ab , relevando uma pequena anisotropia (G. Cao *et al.*, 1997).

Além do comportamento metálico, esse óxido apresenta ferromagnetismo itinerante, com temperatura de Curie $T_C \sim 160$ K (Figura 2.2b) e momento magnético $\mu \sim 1,60 \mu_B/\text{f.u.}$ (A. Callaghan, 1966). A transição de ordenamento magnético a esta temperatura é seguida de uma mudança no comportamento elétrico (Figura 2.2a). Até o momento, o SrRuO_3 é o único óxido de metal de transição da série $4d$ conhecido a reunir condutividade metálica e ferromagnetismo na mesma fase.

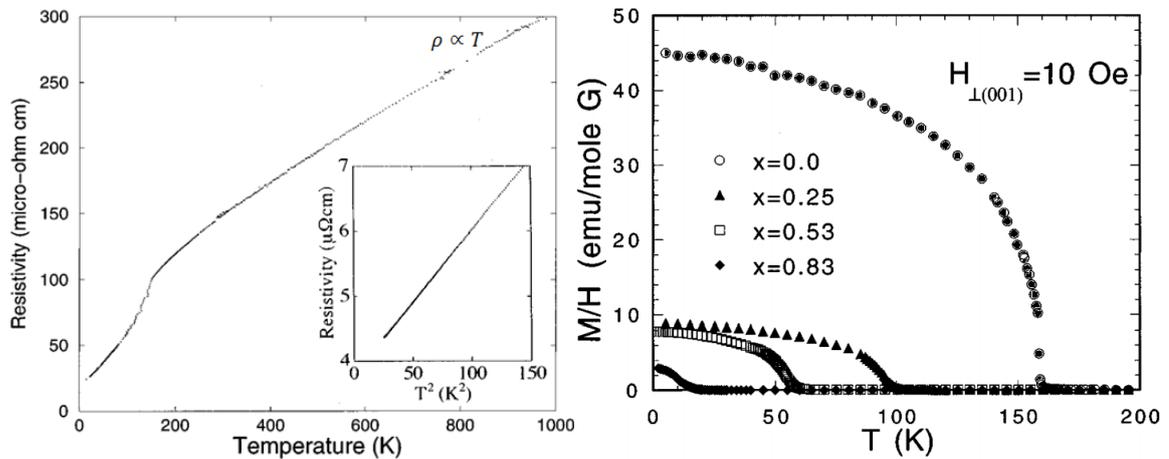


Figura 2.2: Esquerda: resistividade elétrica do SrRuO_3 . A dependência linear com T em altas temperaturas está assinalada, e o *inset* mostra a dependência quadrática em baixas temperaturas. Adaptadas de P. B. Allen *et al.*, 1996 e A. Mackenzie *et al.*, 1998. Direita: susceptibilidade magnética da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$. A temperatura crítica para o SrRuO_3 ($x = 0,0$) é próxima de 160 K (G. Cao *et al.*, 1997).

2.1.2. Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica do SrRuO_3 foi estudada através de diferentes técnicas espectroscópicas. Os estados ocupados foram acessados com espectroscopia de ultravioleta (UPS) e de raios X (XPS) (J. Okamoto *et al.*, 1999; J. Kim *et al.*, 2005; K. Maiti e R. Singh, 2005; H.-D. Kim *et al.*, 2004; M. Takizawa *et al.*, 2005).

A contribuição dos estados de Ru $4d$ para a banda de valência foi identificada por meio da espectroscopia de fotoemissão ressonante (RPES) $\text{Ru } 4p \rightarrow 4d$ e pelo método do mínimo de Cooper (K. Fujioka *et al.*, 1997; S. Grebinskij *et al.*, 2011; J. Park *et al.*, 2004). Por outro

lado, os estados desocupados foram estudados com espectroscopia de absorção de raios X (XAS) (M. Takizawa *et al.*, 2005; K. Fujioka *et al.*, 1997; J. Park *et al.*, 2004) e *bremsstrahlung isochromat spectroscopy* (BIS) (J. Okamoto *et al.*, 1999). Finalmente, as transições de estados ocupados para estados desocupados foram mapeadas com medidas de condutividade óptica (J. Ahn *et al.*, 1999; J. S. Lee *et al.*, 2004; J. S. Lee *et al.*, 2001; Y. S. Lee, *et al.*, 2003).

Do ponto de vista teórico, vários métodos já foram utilizados para simular a estrutura eletrônica do SrRuO₃. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), dentro das aproximações L(S)DA (*Local (Spin) Density Approximation*) (J. Okamoto *et al.*, 1999; K. Fujioka *et al.*, 1997; K. Maiti, 2006; R. S. Singh e K. Maiti, 2007), GGA (*Generalized Gradient Approximation*), GGA + U, LDA + SIC (*Self-interaction Correction*) (J. M. Rondinelli *et al.*, 2008; H. T. Jeng *et al.*, 2006; H. Hadipour *et al.*, 2010), entre outras, ou focados nos efeitos de muitos corpos, como o modelo de cluster (H.-D. Kim *et al.*, 2004) e a DMFT (*Dynamical Mean-field Theory*) (E. Jakobi *et al.*, 2011), podem ser encontrados na literatura.

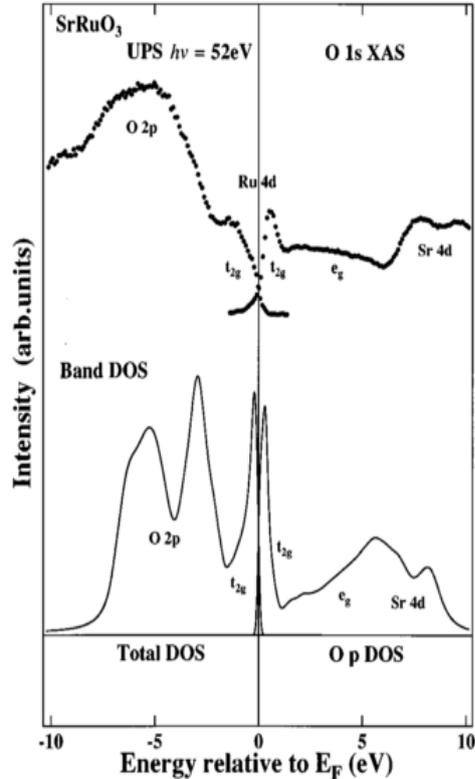


Figura 2.3: Espectros de UPS e O 1s XAS do SrRuO₃, comparados com cálculo de estrutura de bandas na aproximação LDA. Para a comparação com o espectro de XAS foi utilizada a projeção nos estados de O 2p. Retirado de K. Fujioka *et al.*, 1997.

I.I. Mazin e D. J. Singh realizaram cálculos de estrutura de bandas para os rutenatos SrRuO_3 , CaRuO_3 e Sr_2YRuO_6 e chegaram à conclusão de que a ligação $\text{Ru } 4d - \text{O } 2p$ é altamente covalente nesses sistemas (I.I. Mazin e D. J. Singh, 1997). A grande covalência foi explicada em termos da natureza mais extensa dos orbitais $4d$, em comparação com os OMT's da série $3d$, o que também levaria uma correlação eletrônica menor.

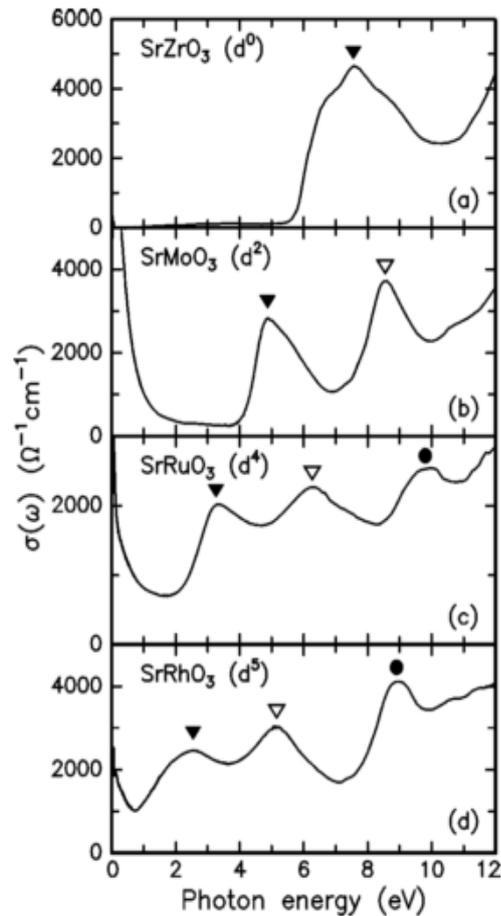


Figura 2.4: Espectro de condutividade óptica $\sigma(\omega)$ de óxidos de metais de transição $4d$, tomados a temperatura ambiente. (a) SrZrO_3 , (b) SrMoO_3 , (c) SrRuO_3 , (d) SrRhO_3 . Os triângulos preenchidos, triângulos vazados e círculos preenchidos representam as posições das transições da banda de $\text{O } 2p$ ocupada para estados desocupados do metal de transição e de $\text{Sr } 4d$. Retirado de Y. S. Lee *et al.*, 2003.

A Figura 2.4 mostra a o espectro de condutividade óptica $\sigma(\omega)$ de alguns OMT's da série $4d$ (Y. S. Lee *et al.*, 2003). O espectro de SrRuO_3 , no terceiro painel de cima para baixo, exhibe o pico de Drude em $\hbar\omega = 0$, além de três estruturas pronunciadas, marcadas na Figura 2.3. A divergência em baixas energias, o pico de Drude, é originada de transições de

quasi-partícula no nível de Fermi e é característico de sistemas com comportamento metálico. A origem das outras estruturas foi atribuída a transições da banda de O $2p$ para as bandas de Ru $4d$ e Sr $4d$.

2.2. FILMES FINOS DE SrRuO₃

2.2.1. Propriedades físicas

Filmes finos de SrRuO₃ podem apresentar propriedades diferentes das encontradas em sua forma volumétrica (*bulk*). Mais especificamente, o SrRuO₃ passa por duas transições de fase em função do número de monocamadas (MC) (D. Toyota *et al.*, 2005). Com 15 MC ou mais, o sistema apresenta propriedades próximas às de *bulk*. De 15 a 5 MC, o sistema é metálico, porém com propriedades diferentes das do composto em sua forma volumétrica. A diminuição de 5 para 4 MC leva o material a uma transição de fase metal-isolante. A Figura 2.5 mostra a resistividade em função da temperatura em filmes finos de SrRuO₃ com diferentes espessuras. Paralelamente, o ordenamento ferromagnético deixa de ser favorável, na medida em que T_C diminui com o número de monocamadas, sendo que, a partir de 3 MC, o material passa a apresentar paramagnetismo de Pauli. O *inset* na Figura 2.5 mostra um diagrama de fases em função da espessura dos filmes finos.

2.2.2. Estrutura Eletrônica

A estrutura eletrônica de filmes finos de SrRuO₃ foi estudada experimentalmente por D. Toyota e coautores (D. Toyota *et al.*, 2005). No espectro de fotoemissão de banda de valência, o comportamento elétrico de um material pode ser caracterizado pela densidade de estados no nível de Fermi: um composto apresenta comportamento metálico quando seu peso espectral é não-nulo nessa região, e comportamento isolante quando o mesmo é nulo. A Figura 2.6 mostra espectros de fotoemissão de amostras de diferentes espessuras. Com a diminuição do número de monocamadas, o pico no nível de Fermi decresce e, finalmente, desaparece. A partir de quatro monocamadas, o comportamento elétrico do material passa de metálico a isolante, o que pode ser confirmado também pelas medidas de resistividade apresentadas na Figura 2.5.

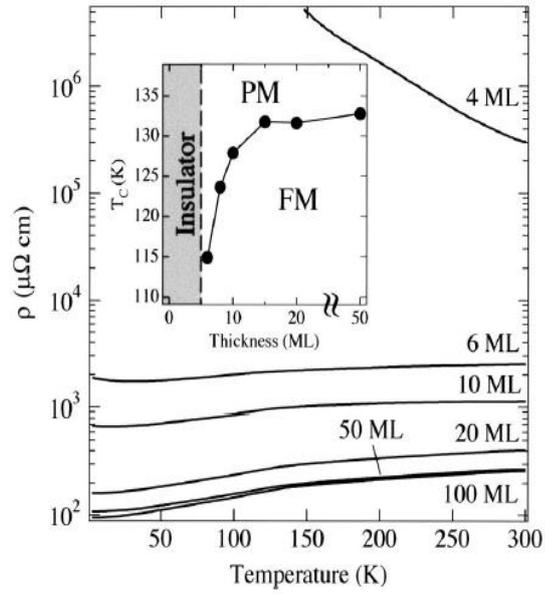


Figura 2.5: Dependência da resistividade com a temperatura de filmes finos de SrRuO_3 com várias espessuras nominais. As amostras com 6 monocamadas ou mais apresentam comportamento metálico, enquanto a amostra com 4 monocamadas é isolante. O *inset* da figura mostra o diagrama de fases de filmes finos de SrRuO_3 em função da temperatura de Curie e do número de monocamadas. Retirado de D. Toyota *et al.*, 2005.

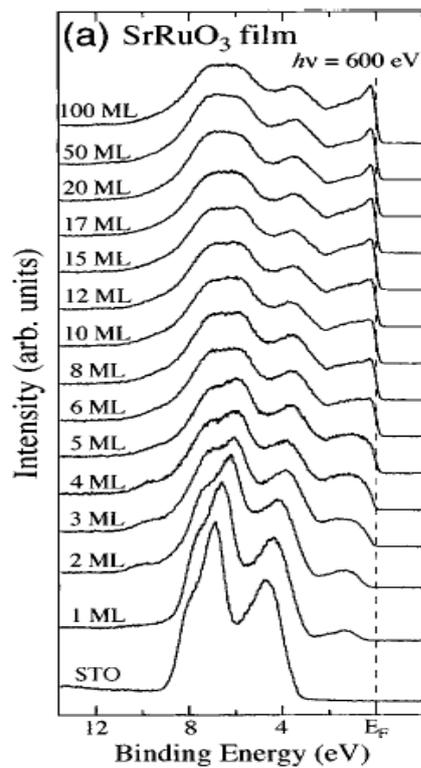


Figura 2.6: Espectros de fotoemissão de banda de valência de filmes finos de SrRuO_3 com diferentes espessuras nominais. Adaptado de D. Toyota *et al.*, 2005.

Com o intuito de entender como a transição de fase metal-isolante ocorre no SrRuO_3 , Rondinelli *et al.* realizaram cálculos de estrutura de bandas dentro das aproximações LSDA, LSDA+U e LSDA+SIC (J. M. Rondinelli *et al.*, 2010). Seus resultados mostram que a inclusão da correlação eletrônica ou da correção de auto-energia melhora o acordo da densidade de estados calculada com os espectros experimentais. Porém, os cálculos não foram capazes de simular a transição de fase metal-isolante. Os autores afirmam que a transição pode ter como origem defeitos extrínsecos ao material, efeitos de superfície ou ainda efeitos de correlação que não foram incluídos nos cálculos.

2.3. OBJETIVOS

Os métodos já utilizados até hoje, tanto experimentais quanto teóricos, chegaram a conclusões diferentes quanto à influência dos efeitos de correlação e covalência Ru $4d - \text{O } 2p$ no SrRuO_3 . Dessa forma, apesar de todos os esforços, a estrutura eletrônica do SrRuO_3 , assim como a origem microscópica das transições de fase em filmes finos, ainda não foi completamente compreendida.

Essa dissertação tem como objetivos elucidar estrutura eletrônica do SrRuO_3 e estudar transição de fase metal-isolante em filmes finos desse material. A estrutura eletrônica das amostras foi estudada experimentalmente via espectroscopia de fotoemissão, fotoemissão ressonante e de absorção de raios X. Os resultados foram interpretados com um modelo de cluster estendido, que leva em conta efeitos de correlação eletrônica e de covalência, além de incluir flutuações de carga inter-cluster. Adicionalmente, os resultados do modelo de cluster estendido foram comparados com cálculos de estrutura de bandas para que a influência da inclusão exata dos efeitos de muitos-corpos no cálculo fosse avaliada.

Espera-se que com um estudo extenso, utilizando diversas técnicas de espectroscopia, e com um modelo que inclua os principais ingredientes que ditam a estrutura eletrônica, os papéis dos efeitos de correlação e de covalência sejam reconhecidos na estrutura eletrônica de SrRuO_3 .

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação. Após uma visão geral sobre espectroscopia, as técnicas de fotoemissão (PES), de absorção de raios X (XAS), e de fotoemissão ressonante (RPES), que compõem a base experimental desse trabalho, terão seus processos descritos com mais detalhes nas seções seguintes.

3.1. ESPECTROSCOPIA

Como já mencionado, a origem microscópica das propriedades físicas de qualquer material está na sua estrutura eletrônica. Técnicas convencionais como medidas do calor específico, condutividade elétrica e susceptibilidade magnética fornecem informações sobre alguns aspectos da estrutura eletrônica dos compostos, como a massa efetiva m^* , a mobilidade dos portadores e o momento magnético. Em muitos casos, porém, essas informações não são suficientes. Nestas situações, as técnicas de espectroscopia são muito úteis porque acessam diretamente a estrutura eletrônica dos sistemas. Muitas vezes, os dados obtidos por técnicas espectroscópicas não podem ser obtidos de outra maneira.

Técnicas como a espectroscopia de fotoemissão (PES), espectroscopia de emissão de raios X (XES) e espectroscopia de elétrons Auger (AES), por exemplo, fornecem informações sobre estados ocupados do sistema. Por outro lado, as técnicas de absorção de raios X (XAS), espectroscopia de fotoemissão inversa (IPES), espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), entre outras, acessam os estados desocupados. As diferentes técnicas experimentais podem, portanto, ser utilizadas de maneira complementar, pois são capazes de mapear tanto níveis internos e a banda de valência, quanto a banda de condução.

3.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X

A técnica de PES é fundamentada no efeito fotoelétrico. O processo direto da fotoemissão pode ser dividido em três etapas sucessivas: (i) absorção de um fóton de energia $h\nu$, criando um fotoelétron e um buraco; (ii) transporte do fotoelétron até a superfície; (iii) ejeção do fotoelétron do material (F. M. F. de Groot e A. Kotani, 2008). O elétron pode ser ejetado tanto de um nível interno como da banda de valência. A equação 3.1 e a Figura 3.1 ilustram os processos envolvidos na fotoemissão de raios X:

$$|\psi_N\rangle + h\nu \rightarrow |\psi_{N-1}\rangle + e^- \quad (3.1)$$

em que $|\psi_N\rangle$ é a função de onda do estado fundamental de N elétrons, $|\psi_{N-1}\rangle$ é a função de onda do estado final de $N - 1$ elétrons, $h\nu$ representa um fóton de energia conhecida e e^- o fotoelétron removido no processo de fotoemissão.

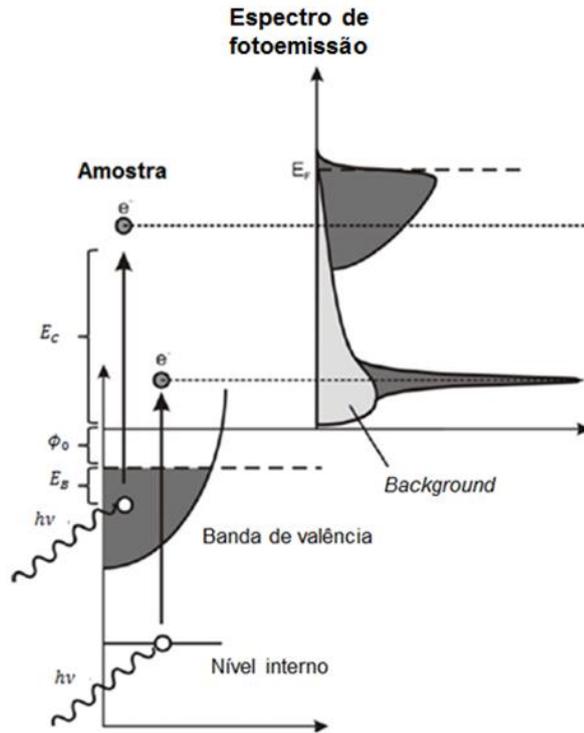


Figura 3.1: Diagrama dos processos envolvidos na técnica de espectroscopia de fotoemissão de banda de valência e de nível interno. Fótons de energia $h\nu$ incidem sobre uma amostra e ejetam elétrons com origem tanto em níveis internos, quanto na banda de valência (a energia de Fermi está representada pela linha tracejada). Processos inelásticos dão origem ao *background*.

O experimento consiste na contagem do número de elétrons ejetados da amostra em função de sua energia cinética. A partir da equação:

$$E_B = h\nu - E_C - \phi \quad (3.2)$$

é possível saber a energia de ligação E_B do elétron no material. Nela, E_C é a energia cinética do fotoelétron ejetado, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, $\phi = \phi_0 + \phi_{\text{analisador}}$ é a função trabalho do sistema material + analisador. A Figura 3.1 ilustra o processo da fotoemissão, desde a incidência do fóton sobre a amostra, até o sinal visto no espectro, onde E_F denota o nível de Fermi. O *background* visto no espectro na região de maior energia de ligação (menor energia cinética) é originado de processos inelásticos que ocorrem durante o escape do fotoelétron.

Se a energia cinética do fotoelétron for grande o suficiente (como nos experimentos usuais de XPS), sua interação com o fotoburaco pode ser negligenciada, levando à chamada Aproximação Súbita. Dentro dessa aproximação e levando em conta apenas efeitos de dipolo

elétrico, a intensidade do espectro de fotoemissão é proporcional à probabilidade w da transição entre os estado inicial e final, e é dada pela Regra de Ouro de Fermi a seguir:

$$w \propto |\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(h\nu + E_i - E_f) \quad (3.3)$$

em que \vec{r} é parte do operador de transição dipolar, a menos de constantes; e $|\psi_i\rangle$ (E_i) e $|\psi_f\rangle$ (E_f) são as funções de onda (energias) dos estados inicial e final, respectivamente.

Por outro lado, os elétrons de valência ou de nível interno interagem com o potencial gerado pelo buraco da fotoemissão, o que pode levar o sistema a diferentes estados finais de $N - 1$ elétrons. Esses estados refletem as diferentes reações do sistema à criação do fotoburaco, e dão origem a estruturas distintas no espectro.

A função de onda inicial do sistema pode ser expressa como o produto direto entre as funções de onda do elétron que será ejetado $|\phi_\alpha\rangle$ e dos outros $N - 1$ elétrons. Após a fotoemissão, a função de onda do estado final pode ser decomposta no elétron ejetado, representado por uma onda plana $|k_\alpha\rangle$, e no somatório das funções de ondas correspondentes aos estados finais possíveis, como nas equações 3.4 e 3.5.

$$|\psi_i\rangle = \sum_\alpha |\phi_\alpha\rangle |\psi_{N-1}^\alpha\rangle \quad (3.4)$$

$$|\psi_f\rangle = \sum_{\alpha,m} |k_\alpha\rangle |\psi_{N-1}^m\rangle \quad (3.5)$$

Finalmente, o sinal detectado no experimento I envolve elementos de matriz da forma:

$$I \propto \sum_{\alpha,m} |\langle k_\alpha | \vec{r} | \phi_\alpha \rangle|^2 |\langle \psi_{N-1}^m | \psi_{N-1}^\alpha \rangle|^2 \delta(E_C^\alpha + E_f^m - E_i - h\nu) \quad (3.6)$$

em que E_C^α é a energia cinética do α -ésimo fotoelétron ejetado e E_f^m é a energia do m -ésimo estado final. O termo $|\langle k_\alpha | \vec{r} | \phi_\alpha \rangle|^2$ está relacionado com a seção de choque de fotoionização, e o termo $|\langle \psi_{N-1}^m | \psi_{N-1}^\alpha \rangle|^2 \delta(E_C^\alpha + E_f^m - E_i - h\nu)$ é o peso espectral $A(\omega)$ (vide seção 4.5).

De acordo com a energia da radiação, é possível classificar a técnica em espectroscopia de fotoemissão de ultravioleta (UPS), de raios X (XPS), de raios X duros (HXPS), entre outras. Técnicas mais avançadas incluem a fotoemissão com resolução angular (ARPES), que fornece informações sobre a superfície de Fermi dos materiais, e a fotoemissão

ressonante, que será descrita na seção 3.4.

3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X consiste na exposição da amostra a fótons de energia conhecida e variável. Em uma determinada energia, a taxa absorção do material aumenta drasticamente, definindo assim uma borda de absorção. A partir dela, a energia dos fótons é suficiente para excitar um elétron do nível interno para a banda de condução. Se o coeficiente de transmissão da amostra for suficientemente alto, o mapeamento da banda de condução é possível medindo-se a intensidade do feixe que atravessa a amostra em função de sua energia, e comparando-a com a intensidade do feixe incidente. Em outros casos, porém, o mapeamento é feito indiretamente: (i) O posterior decaimento do elétron excitado à banda de condução pode emitir um novo fóton, num processo chamado *Fluorescência*. O número de fótons emitidos é proporcional à quantidade de elétrons excitados, que é proporcional ao número de estados virtuais que podem se acessados. (ii) O posterior decaimento do elétron excitado à banda de condução pode ejetar outro elétron do material. Esse fenômeno é chamado de *Decaimento Auger*. O número de elétrons ejetados é proporcional ao número de buracos criados no nível interno, que, por sua vez, é proporcional ao número de estados disponíveis na banda de condução. Os dois processos estão sumarizados nas equações 3.7a-b e na Figura 3.2.

$$|\psi_N\rangle + h\nu \rightarrow |\psi'_N\rangle \rightarrow |\psi_N\rangle + h\nu \quad (3.7a) \text{ (fluorescência)}$$

$$|\psi_N\rangle + h\nu \rightarrow |\psi'_N\rangle \rightarrow |\psi_{N-1}\rangle + e^- \quad (3.7b) \text{ (Auger)}$$

em que $|\psi'_N\rangle$ é um estado excitado do sistema.

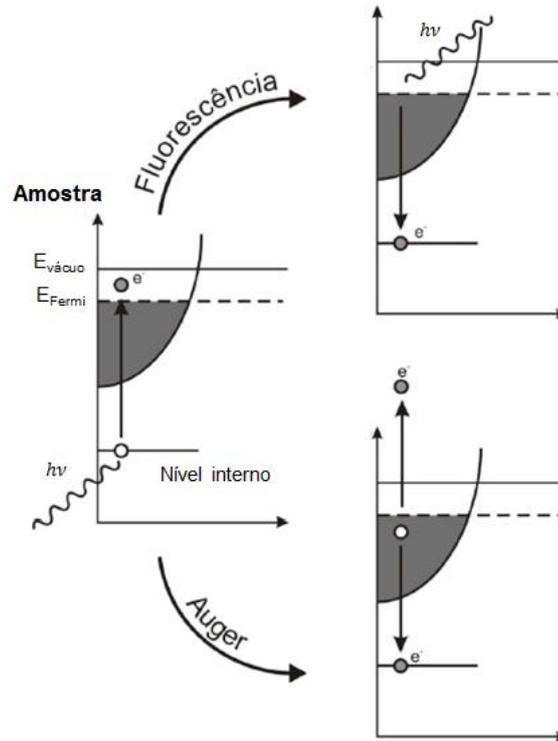


Figura 3.2: Diagrama mostrando os possíveis decaimentos após a absorção de um fóton. No decaimento por fluorescência, a blindagem do buraco de nível interno emite um fóton. No decaimento Auger, a blindagem do buraco de nível interno ejeta um elétron do material.

No experimento de absorção de raios X na borda de K (nível $1s$), por exemplo, um elétron é excitado do nível $1s$ para um nível p desocupado. A blindagem do buraco por um elétron da banda de valência emite um fóton de energia $\varepsilon_p - \varepsilon_{1s}$, que pode excitar um terceiro elétron. A probabilidade de ocorrência do decaimento Auger aumenta conforme a diferença de energia entre os estados envolvidos diminui. A Figura 3.3 mostra a porcentagem de decaimento por fluorescência em função da energia de ligação da borda K , indicando alguns elementos para referência. De acordo com o gráfico, a proporção de decaimento Auger é maior do que 50% até o Zn ($Z = 30$, $h\nu \sim 10$ keV) (F. M. F. de Groot e A. Kotani, 2008). Nas medidas de absorção de raios X realizadas nesse trabalho, a energia do fóton utilizada foi em torno de 500 eV, ou seja, para a qual o decaimento Auger é predominante. Assim, as medidas foram realizadas no modo TEY (*total electron yield mode*, ou modo de contagem total de elétrons), no qual todos os elétrons ejetados da amostra são detectados, independentemente de suas energias. A profundidade de análise desse modo varia de 30 Å a 100 Å, dependendo do material estudado. Durante a realização do experimento a amostra é mantida aterrada, e a corrente necessária para torná-la eletricamente neutra é medida (F. M. F. de Groot e A. Kotani, 2008).

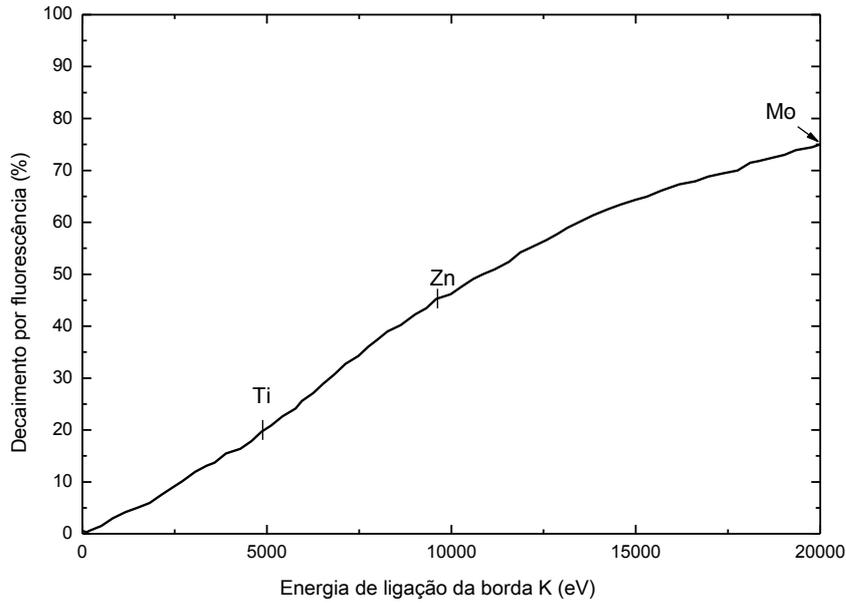


Figura 3.3: Porcentagem de decaimentos por fluorescência *versus* decaimento Auger, em função da energia de ligação da borda K. Estão indicados o Ti (4966 eV), Zn (9659 eV) e Mo (20000 eV). Adaptada de F. M. F. de Groot e A.Kotani, 2008.

A intensidade do espectro é também proporcional à probabilidade de transição w entre estado inicial e final, que é dada por uma Regra de Ouro de Fermi, conforme a eq. 3.8:

$$w \propto |\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.8)$$

em que \vec{r} é o operador de transição dipolar.

As funções de onda dos estados inicial e final podem ser separadas em suas partes radial e angular: o elemento de matriz da parte radial dá a probabilidade da transição, enquanto a parte angular dá origem à regra de seleção dipolar $\Delta J = \pm 1$.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO RESSONANTE

A espectroscopia de fotoemissão ressonante combina as duas técnicas já descritas. Nela, o espectro obtido conta com a contribuição do canal direto da fotoemissão, discutido na seção 3.2, e do canal indireto, que consiste na absorção de um fóton e no subsequente decaimento Auger. Os dois processos levam o sistema aos mesmos estados finais, e o espectro resultante é uma interferência dos dois canais (F. M. F. de Groot e A.Kotani, 2008):

$$|\psi_N\rangle + h\nu \rightarrow |\psi_{N-1}\rangle + e^- \quad (3.9a) \text{ (canal direto)}$$

$$|\psi_N\rangle + h\nu \rightarrow |\psi'_N\rangle \rightarrow |\psi_{N-1}\rangle + e^- \quad (3.9b) \text{ (canal indireto)}$$

A técnica é chamada de ressonante porque a energia do fóton incidente é escolhida de forma que coincida com uma borda de absorção de um dos elementos da amostra, estimulando assim o canal indireto. Comparando-se o espectro tomado na ressonância com o tomado fora dela, é possível identificar as regiões do espectro que apresentam caráter do elemento escolhido.

4. MODELO DE CLUSTER ESTENDIDO

Neste capítulo será apresentado o modelo de cluster estendido, método teórico utilizado para interpretar os resultados experimentais. O modelo de cluster estendido é um Hamiltoniano-modelo que trata exatamente efeitos de muitos-corpos, além de incluir flutuações de carga inter- e intra-cluster. As dificuldades de se trabalhar com Hamiltonianos-modelos incluem a limitação do tamanho dos sistemas estudados e a necessidade da utilização de parâmetros ajustáveis. Estes, porém, devem formar um conjunto único para a reprodução de todos os espectros experimentais, além de possuírem um significado físico, devendo obedecer a certa tendência química.

4.1. MODELO DE CLUSTER

O modelo de cluster usado para descrever o SrRuO_3 é um Hamiltoniano-modelo do tipo $p-d$, que inclui sítios tipo- d (que representam o rutênio) com correlação eletrônica, e sítios tipo- p (que representam o oxigênio), não-correlacionados. A hibridização entre os sítios p e d é dada por uma integral de transferência T . Além de tratar efeitos de correlação e covalência, o modelo também inclui efeitos de multipletto, dados em termos do campo cristalino, da interação de troca interatômica e da hibridização entre estados p . O modelo leva em consideração as principais interações locais e não inclui efeitos de dispersão de banda. Porém, os efeitos de correlação (dados por U) e a hibridização $\text{Ru } 4d - \text{O } 2p$ (dada aproximadamente por T) são maiores do que a largura de banda W (I. I. Mazin e D. J. Singh, 1997).

O cluster considerado consiste em um arranjo octaédrico (simetria O_h) de átomos de oxigênio com um átomo central de rutênio (Figura 4.1), na fórmula química $(\text{RuO}_6)^{8-}$. A ligação $\text{Sr} - \text{O}$ apresenta um caráter altamente iônico, o que faz com que os estados de $\text{Sr } 4d$ contribuam somente em energias mais altas do espectro. Como as propriedades físicas dos OMT's são influenciadas principalmente pelos estados nas regiões de baixa energia, os estados de $\text{Sr } 4d$ não foram incluídos explicitamente no modelo. São considerados, então, os 18 orbitais de $\text{O } 2p_i$ ($i = x, y, z$) e os 5 orbitais de $\text{Ru } 4d_i$ ($i = xy, xz, yz, x^2-y^2, z^2$). Nessa simetria, estes 23 estados interagem entre si de uma maneira particular: 13 dos 23 orbitais moleculares resultantes têm caráter único de $\text{O } 2p$ (nas simetrias A_{1g} , T_{1g} , T_{1u} e T_{2u}) e podem ser tratados dentro a aproximação de partículas independentes, pois não interagem com o íon de rutênio. Os 10 restantes separam-se em quatro orbitais moleculares, ligantes ou antiligantes, de simetrias T_{2g} e E_g (J. van Elp *et al.*, 1992).

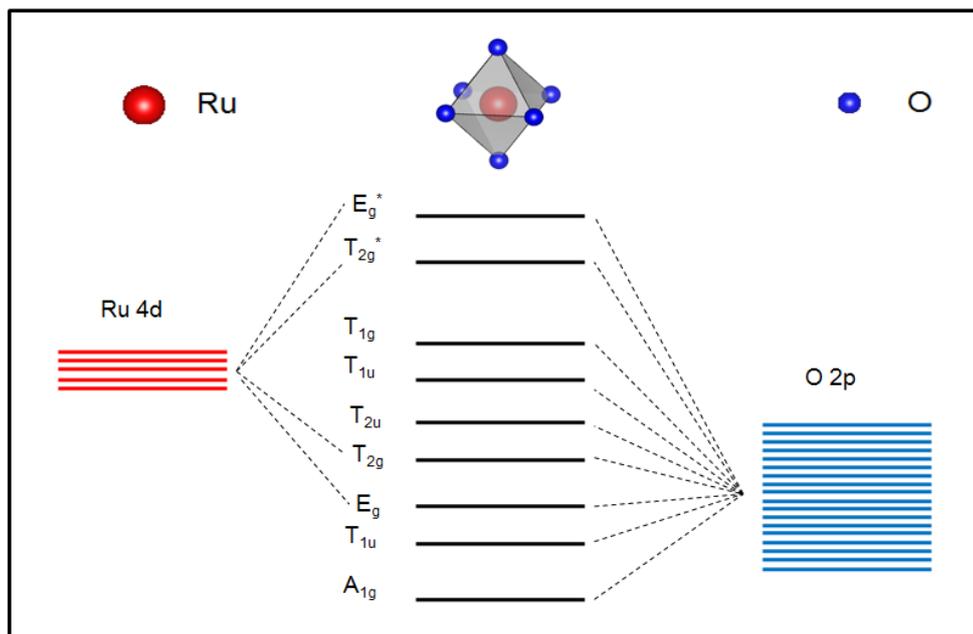


Figura 4.1: Diagrama mostrando os orbitais moleculares resultantes da interação entre estados de O $2p$ e Ru $4d$ em simetria no cluster octaédrico (simetria O_h). Apenas os orbitais resultantes com simetrias T_{2g} e E_g são fruto da interação Ru $4d$ – O $2p$.

A quebra de degenerescência nos orbitais de Ru $4d$ ocorre por um efeito chamado de campo cristalino. Esse efeito tem origem na simetria do problema, e ocorre porque 2 orbitais (x^2-y^2 e z^2) do íon central apontam *na direção* dos átomos de oxigênio, fazendo ligação σ , enquanto os outros 3 (xy , yz e xz) apontam *entre* os átomos de oxigênio, fazendo ligação π , como mostra a Figura 4.2. Então, a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g é dada pelo parâmetro $10 Dq$.

O rutênio é um átomo de configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$. No cluster de $(\text{RuO}_6)^{8-}$, sua valência nominal é Ru^{4+} , como no composto SrRuO_3 . Três dos quatro elétrons restantes na banda de Ru $4d$ estão arranjados nos orbitais t_{2g} (triplamente degenerados), alinhados paralelamente pela interação de troca interatômica J . O quarto elétron ocupará o orbital mais energeticamente favorável ao sistema, que nesse caso é um dos orbitais t_{2g} ainda desocupado, deixando os orbitais e_g (duplamente degenerados) vazios. Essa configuração ($t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^1 e_{g\uparrow}^0 e_{g\downarrow}^0$) é chamada de spin baixo (*low spin*) (K. Fujioka *et al.*, 1997). A Figura 4.3 mostra esquematicamente os níveis de energia dos orbitais t_{2g} e e_g .

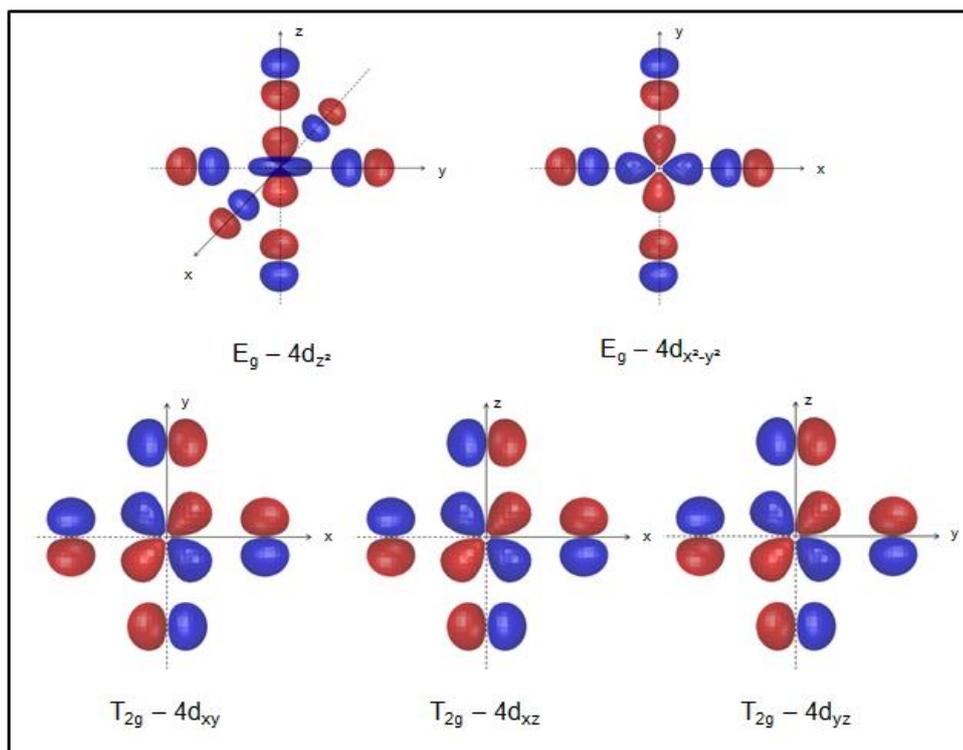


Figura 4.2: Representação dos orbitais moleculares ligantes resultantes, originados da interação Ru $4d$ – O $2p$ em simetria octaédrica. Os orbitais de simetria E_g são fruto dos orbitais Ru $4d_{z^2, x^2-y^2}$, que fazem ligação σ com os íons de oxigênio, enquanto os orbitais de simetria T_{2g} têm sua origem nos orbitais de Ru $4d_{xy, xz, yz}$, que realizam ligação π com os íons de oxigênio.

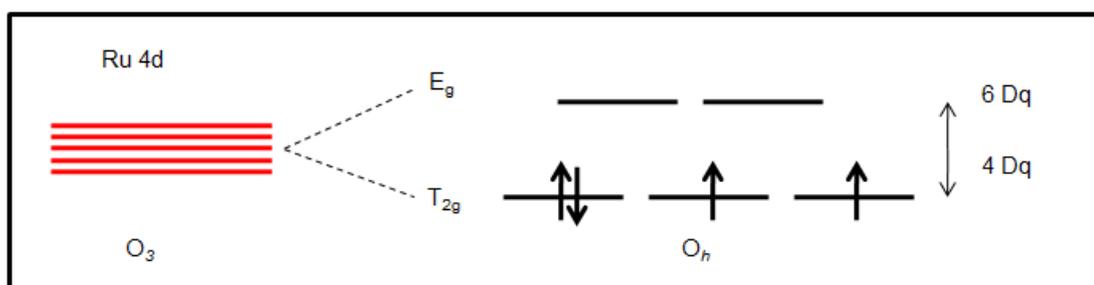


Figura 4.3: Desdobramento dos níveis de Ru $4d$ nos orbitais t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino. A competição entre o campo cristalino e a interação de troca faz com que o íon de Ru^{4+} apresente-se no estado de *low spin* (as flechas representam elétrons com spin maioritário e minoritário).

O Hamiltoniano do modelo, escrito em segunda quantização, é:

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} (\epsilon_d - 4Dq\delta_{i,t_{2g}} + 6Dq\delta_{i,e_g}) \hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{d}_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} (U - J\delta_{\sigma,\sigma'}) \hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{d}_{i,\sigma} \hat{d}_{j,\sigma'}^\dagger \hat{d}_{j,\sigma'} + \sum_{i,\sigma} [\epsilon_p - (pp\sigma - pp\pi)(\delta_{i,t_{2g}} - \delta_{i,e_g})] \hat{p}_{i,\sigma}^\dagger \hat{p}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{p}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{p}_{i,\sigma}^\dagger) \quad (4.1)$$

em que $\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger(\hat{p}_{i,\sigma}^\dagger)$ cria um elétron d (p) em um orbital i com spin σ , e $\hat{d}_{i,\sigma}(\hat{p}_{i,\sigma})$ aniquila um elétron d (p) em um orbital i com spin σ , e as somas em i e j envolvem apenas os orbitais com simetria T_{2g} ou E_g .

O primeiro termo do Hamiltoniano atribui um valor de energia para cada elétron d (ϵ_d), dependendo de sua simetria (T_{2g} ou E_g). O segundo termo computa a energia de repulsão Coulombiana U para cada par de elétrons d , e ainda leva em conta o ganho de energia J (interação de troca interatômica) para cada par de spins paralelos. O terceiro termo atribui um valor de energia para cada elétron p (ϵ_p), também de acordo com sua simetria. Por fim, o último termo trata da hibridização entre orbitais p e d .

4.2. MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

O cluster foi resolvido com o método da interação de configurações (G. van der Laan *et al.*, 1981; A. Fujimori e F. Minami, 1984), que consiste em expandir a função de onda do estado fundamental além da aproximação iônica, na qual os estados de O $2p$ estão completamente preenchidos. A primeira configuração da base é, portanto, d^4 , em que a configuração dos estados de oxigênio, completamente preenchidos, é omitida por simplicidade. Então, os estados de oxigênio são incluídos transferindo-se um ou mais elétrons da banda de O $2p$ para a banda de Ru $4d$, como nas configurações $d^5\underline{L}$ e $d^6\underline{L}^2$, onde \underline{L} denota um buraco na banda de O $2p$ (L , de ligando). Assim, a interação entre o metal de transição e o ligando é dada em termos de combinações lineares de diferentes estados de muitas-partículas. A função de onda para o estado fundamental (GS, *ground state*) do cluster de $(\text{RuO}_6)^{8-}$ torna-se, por exemplo (por simplicidade, os efeitos de multipletto foram omitidos nesse ponto):

$$|\psi_{GS}\rangle = \alpha|d^4\rangle + \beta|d^5\underline{L}\rangle + \gamma|d^6\underline{L}^2\rangle + \dots + \delta|d^{10}\underline{L}^6\rangle \quad (4.2)$$

A energia da configuração d^4 é escolhida como referência. Define-se então um novo parâmetro chamado de energia de transferência de carga $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p + 4U$. Essa quantidade corresponde, em primeira aproximação, ao custo energético para se transferir o primeiro elétron da banda de O $2p$ para o sítio do metal de transição. Então, elementos de matriz típicos do Hamiltoniano (mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice A1), obtidos diretamente

de $\langle \psi_{GS} | \hat{H} | \psi_{GS} \rangle$, são da forma:

$$\langle d^4 | \hat{H} | d^4 \rangle = 0 \quad (4.3a)$$

$$\langle d^5 \underline{L}_i | \hat{H} | d^5 \underline{L}_i \rangle = \Delta \quad (4.3b)$$

$$\langle d^6 \underline{L}_i^2 | \hat{H} | d^6 \underline{L}_i^2 \rangle = 2\Delta + U \quad (4.3c)$$

$$\langle d^4 | \hat{H} | d^5 \underline{L}_i \rangle = \sqrt{N_i - 4} T_i \quad (4.3d)$$

$$\langle d^5 \underline{L}_i | \hat{H} | d^6 \underline{L}_i^2 \rangle = \sqrt{N_i - 5} T_i \quad (4.3e)$$

$$\langle d^4 | \hat{H} | d^6 \underline{L}_i^2 \rangle = 0 \quad (4.3f)$$

em que N_i é o número total de elétrons possíveis no orbital i ($i = t_{2g}, e_g$), e T_i são as respectivas integrais de transferência (T_π para os orbitais t_{2g} e T_σ para os orbitais e_g). Esses parâmetros são renormalizações (equações. 4.4a-c) das integrais de Slater-Koster $pd\pi$ e $pd\sigma$, que representam a sobreposição (*overlap*) entre dois orbitais p e d através de ligações do tipo π e σ , respectivamente (J. C. Slater e G. F. Koster, 1954).

$$T_\sigma = \sqrt{3} pd\sigma \quad (4.4a)$$

$$T_\pi = 2pd\pi \quad (4.4b)$$

$$T_\sigma \cong -2,2T_\pi \quad (4.4c)$$

Como as técnicas de espectroscopia utilizadas fornecem informações sobre estados excitados do sistema com diferentes números de elétrons, além de calcular o estado fundamental (N elétrons), deve-se também calcular os estados de nível interno (CS, *core state*) e de remoção (RS, *removal state*) ($N - 1$ elétrons), assim como o estado de adição (AS, *addition state*) ($N + 1$ elétrons). Eles serão utilizados para os cálculos dos espectros de fotoemissão, absorção de raios X e de condutividade óptica. As equações. 4.5a-c mostram como as funções do onda do CS, RS e AS foram expandidas em termos da base de muitas-partículas (novamente, os efeitos de multipletto foram omitidos nesse ponto):

$$|\psi_{CS}\rangle = \alpha |c\underline{d}^4\rangle + \beta |c\underline{d}^5 \underline{L}\rangle + \gamma |c\underline{d}^6 \underline{L}^2\rangle + \dots + \delta |c\underline{d}^{10} \underline{L}^6\rangle \quad (4.5a)$$

$$|\psi_{RS}\rangle = \alpha |d^3\rangle + \beta |d^4 \underline{L}\rangle + \gamma |d^5 \underline{L}^2\rangle + \dots + \delta |d^{10} \underline{L}^7\rangle \quad (4.5b)$$

$$|\psi_{AS}\rangle = \alpha |d^5\rangle + \beta |d^6 \underline{L}\rangle + \gamma |d^7 \underline{L}^2\rangle + \dots + \delta |d^{10} \underline{L}^5\rangle \quad (4.5c)$$

em que c denota um buraco no nível interno.

Adicionalmente, no cálculo do espectro de nível interno (Ru 4p) foi utilizado um potencial de atração Q entre o buraco de nível interno e os elétrons do nível 4d, obtido empiricamente (A. E. Bocquet *et al.*, 1996):

$$Q = \frac{U}{0,83} \quad (4.6)$$

4.3. CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE METAL DE TRANSIÇÃO

A partir dos parâmetros U e Δ , o sistema pode ser classificado em vários regimes, sumarizados no diagrama ZSA (Zaanen-Sawatzky-Allen) (J. Zaanen *et al.*, 1985), reproduzido na Figura 4.4. Esses regimes têm uma grande influência na estrutura eletrônica dos compostos, especialmente na região de baixas energias. Dentre os regimes possíveis, três deles serão discutidos com detalhes.

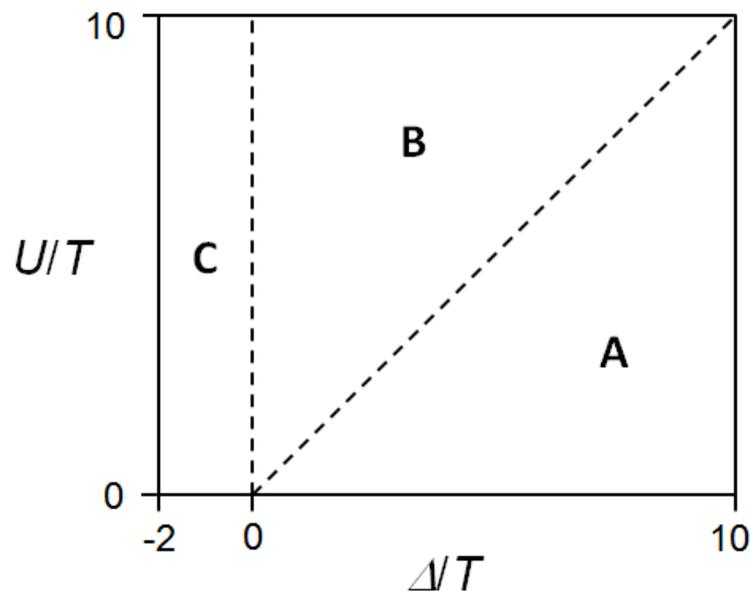


Figura 4.4: Simplificação do diagrama ZSA (J. Zaanen *et al.*, 1985), apresentando três dos diferentes regimes possíveis em função da repulsão U e da energia de transferência de carga Δ (em unidades da hibridização T).

Se $\Delta > U$ (região A), o sistema encontra-se no regime de Mott-Hubbard. Neste regime, a estrutura eletrônica nas proximidades do nível de Fermi é dominada por estados do metal de

transição. As flutuações de carga de mais baixa energia envolvem estados d , e são do tipo d - d ($d^n: d^n \rightarrow d^{n-1}: d^{n+1}$). Assim, tanto elétrons como buracos movem-se pelas bandas d do metal de transição, de baixa dispersão, e por isso são chamados de “pesados”, pois a massa efetiva m^* se relaciona com a dispersão de banda $E(\vec{k})$ através de $m^* \propto \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$.

Na região B, em que $0 < \Delta < U$, o sistema está no regime de transferência de carga (*charge transfer regime*). Neste caso, a região próxima ao nível de Fermi possui caráter misto, e as flutuações de carga de mais baixa energia são do tipo p - d ($d^n: d^n \rightarrow d^n \underline{L}: d^{n+1}$). No regime de transferência de carga, os buracos são “leves” (caráter p de maior dispersão), enquanto os elétrons “pesados” (caráter d , de menor dispersão).

Finalmente, se $\Delta < 0$ (região C), o sistema é dito estar no regime de transferência de carga negativo (*negative charge transfer regime*). Neste regime, as configurações com buracos na banda de O $2p$ são mais favoráveis ao sistema, de modo que a região de baixas energias possui caráter p . Agora, as flutuações de menor custo energético são do tipo p - p ($d^{n+1} \underline{L}: d^{n+1} \underline{L} \rightarrow d^{n+1} \underline{L}^2: d^{n+1}$). Os materiais pertencentes a essa classe possuem buracos “leves” na banda p do ligando.

4.4. BLINDAGEM NÃO-LOCAL

4.4.1. Blindagem coerente

Além da blindagem local, foi incluído um canal de blindagem não-local para simular flutuações de carga com origem em outros clusters (J. Bouquet *et al.*, 1995). No caso de sistemas metálicos, essa blindagem é chamada de coerente (M. Taguchi, *et al.*, 2005; R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2009). Flutuações de carga com esse caráter têm origem em estados delocalizados no nível de Fermi, cuja energia de transferência de carga e integral de transferência são descritas pelos parâmetros Δ^* e T^* , respectivamente (Figura 4.5).

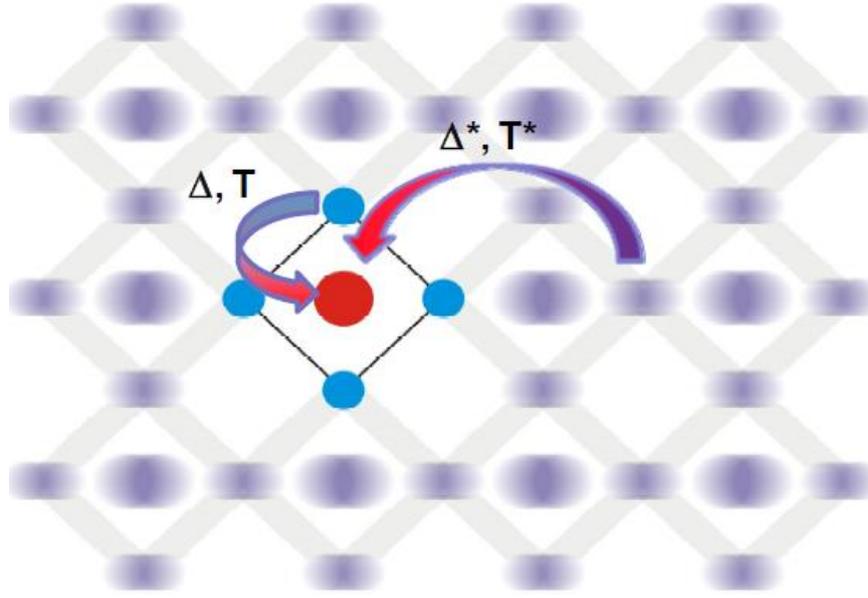


Figura 4.5: Cluster de $(\text{RuO}_6)^{8-}$ embutido em um meio efetivo. Além das flutuações intra-cluster (azul), o modelo de cluster estendido, na fase metálica, inclui flutuações do banho de elétrons coerentes (violeta). Retirado de (R. J. O. Mossaneke *et al.*, 2010).

Nesse caso, o Hamiltoniano do modelo de cluster local deve ser acrescido do seguinte termo:

$$\hat{H}_{coerente} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_c \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T^* (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger) \quad (4.7)$$

em que $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger$ ($\hat{c}_{i,\sigma}$) cria (aniquila) um elétron coerente com energia ϵ_c em um orbital i com spin σ . Neste caso, a energia de transferência de carga é dada por $\Delta^* = \epsilon_d - \epsilon_c + 4U$.

As funções de onda agora são expandidas em configurações do tipo:

$$|\psi_{GS}\rangle = \alpha |d^4\rangle + \beta |d^5 \underline{L}\rangle + \gamma |d^5 \underline{C}\rangle + \delta |d^6 \underline{L}^2\rangle + \epsilon |d^6 \underline{C}^2\rangle + \dots + \delta |d^{10} \underline{L}^6\rangle \quad (4.8)$$

em que, \underline{C} denota um buraco na banda coerente.

4.4.2. Blindagem de Hubbard

No caso de materiais isolantes, a blindagem coerente é substituída pela blindagem de Hubbard (M. A. Van Veenendaal e G. A. Sawatzky, 1993; K. Okada e A. Kotani, 1995),

originada de flutuações de carga do íon de metal de transição vizinho, como mostrado na Figura 4.6. A blindagem de Hubbard possui como parâmetros a energia de transferência de carga Δ' e integral de transferência T' . Nesse caso, o Hamiltoniano do modelo de cluster local deve ser acrescido do seguinte termo:

$$\hat{H}_{Hubbard} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_D \hat{D}_{i,\sigma}^\dagger \hat{D}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T' (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{D}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{D}_{i,\sigma}^\dagger) \quad (4.9)$$

em que $\hat{D}_{i,\sigma}^\dagger$ ($\hat{D}_{i,\sigma}$) cria (aniquila) um elétron coerente com energia ϵ_D em um orbital i com spin σ . Neste caso, a energia de transferência de carga é dada por $\Delta' = U^1$.

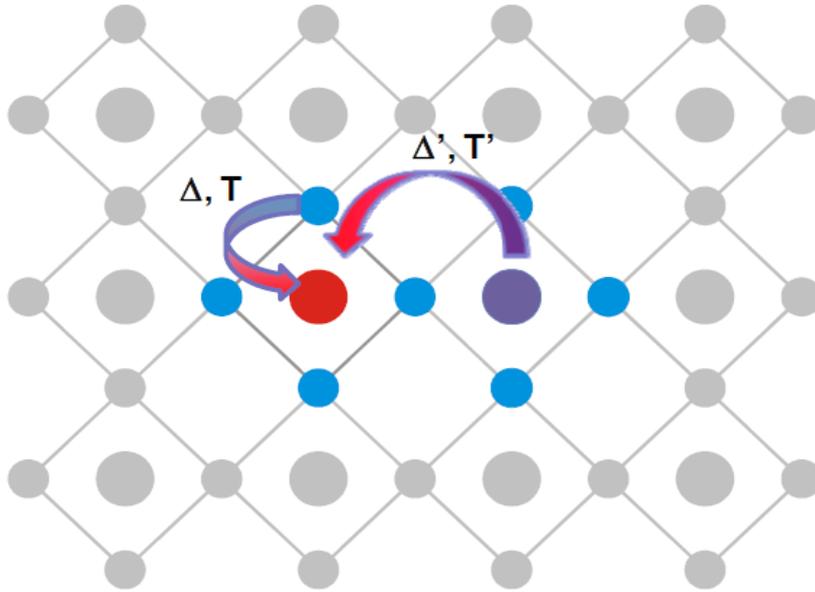


Figura 4.6: Além das flutuações intra-cluster (azul), o modelo de cluster estendido, na fase isolante, inclui também flutuações íon de rutênio vizinho (violeta). Retirado de (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2010).

As funções de onda agora são expandidas em configurações do tipo:

$$|\psi_{GS}\rangle = \alpha |d^4\rangle + \beta |d^5 \underline{L}\rangle + \gamma |d^5 \underline{D}\rangle + \delta |d^6 \underline{L}^2\rangle + \epsilon |d^6 \underline{D}^2\rangle + \dots + \delta |d^{10} \underline{L}^6\rangle \quad (4.10)$$

em que \underline{D} denota um buraco no íon de metal de transição vizinho.

¹ $\Delta' = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \equiv U$

4.5. PESO ESPECTRAL E CONDUTIVIDADE ÓPTICA

Os Hamiltonianos dos estados inicial e dos diferentes estados finais são resolvidos com diagonalização exata. A partir deles o peso espectral $A(\omega)$ (vide eq. 3.6) é obtido, dentro da aproximação súbita, via Regra de Ouro de Fermi:

$$A(\omega) = \sum_m |\langle \psi_f^m | \hat{O} | \psi_{GS} \rangle|^2 \delta(\omega \pm (E_f - E_{GS})) \quad (4.11)$$

em que \hat{O} é o operador de transição apropriado. O espectro é, portanto, uma coleção de deltas de Dirac, cujas intensidades são dadas pela probabilidade de transição entre o estado inicial ψ_{GS} e os m possíveis estados finais ψ_f^m . No cálculo do peso espectral, considera-se $T = 0$ K. Mais detalhes sobre o cálculo de $A(\omega)$ podem ser encontrados no Apêndice A1.

A partir dos estados de $N - 1$ e $N + 1$ partículas, é possível também calcular a condutividade óptica $\sigma(\omega)$ do material. Em modelos onde as interações fundamentais são locais, inclusive nos casos onde as interações não-locais são tratadas de maneira efetiva, $\sigma(\omega)$ pode ser obtida através da convolução entre os pesos espectrais de remoção e de adição. Dito de outra maneira, esta aproximação descreve apropriadamente transições ópticas, quando os elementos de dipolo relevantes são essencialmente locais e pouco afetados pela simetria translacional periódica (Th. Pruschke *et al.*, 1993). A condutividade óptica é, então:

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \int_{-\infty}^{\infty} A^{N+1}(\omega') D A^{N-1}(\omega' + \omega) d\omega' \quad (4.12)$$

Aqui, o operador D permite apenas transições que respeitem regras de seleção dipolares, de modo que somente transições de estados desocupados de caráter p (d) para estados ocupados de caráter d (p) foram consideradas.

4.6. COMPARAÇÃO COM OS ESPECTROS EXPERIMENTAIS

O modelo de cluster inclui efeitos de muitos-corpos explicitamente e, em alguns casos, o tratamento explícito desses efeitos pode ser necessário para explicar estruturas encontradas no espectro. Para ilustrar esse fato, a Figura 4.7 apresenta o espectro de fotoemissão de

Ni $2p_{3/2}$ do NiO, cujo íon de níquel possui configuração iônica $3d^{8^2}$. A contribuição de Ni $2p_{1/2}$ aparece a energias de ligação mais altas, pois a separação spin-órbita é grande nesse óxido.

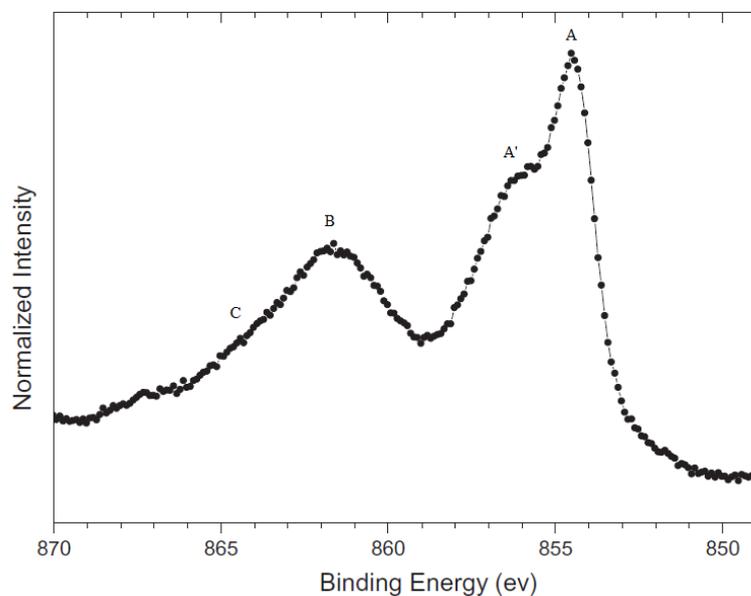


Figura 4.7: Espectro de fotoemissão de nível interno de Ni $2p_{3/2}$ de NiO, adaptado de R.J.O. Mossaneck *et al.*, 2011.

Na Figura 4.7, quatro estruturas são identificadas e assinaladas como A, A', B e C. Sem levar em conta os efeitos de muitos-corpos, o espectro deveria apresentar apenas um pico referente aos fotoelétrons ejetados do nível de Ni $2p_{3/2}$ (teorema de Koopmans):



Os picos adicionais são devidos a efeitos de muitos-corpos, que são interpretados como sendo diferentes estados finais assumidos pelo sistema após a criação do buraco de nível interno. Nesse caso, os picos A, A' e B estão associados a estados em que o buraco é blindado por outros elétrons do sistema. Nos dois primeiros picos A e A', a blindagem do fotoburaco é feita por um elétron vindo da banda de O $2p$, representada então pela configuração $3d^9 \underline{L}$. A separação em A e A' ocorre devido a efeitos de superfície. O pico B, por sua vez, origina-se da blindagem feita por dois elétrons da banda de O $2p$, representada

² De fato, a configuração do estado fundamental do íon de níquel, neste composto, é uma combinação das configurações $3d^8$, $3d^9 \underline{L}$, e $3d^{10} \underline{L}^2$.

pela configuração $3d^{10}\underline{L}^2$. Finalmente, o espectro apresenta uma cauda, marcada como C na figura. Essa contribuição está relacionada ao estado não-blindado, dado pela configuração $3d^8$. O espectro pode ser sumarizado nas seguintes contribuições:

$$|2p^6 3d^8\rangle + h\nu \rightarrow \{A|2p^5 3d^9 \underline{L}\rangle + A'|2p^5 3d^9 \underline{L}\rangle + B|2p^5 3d^{10} \underline{L}^2\rangle + C|2p^5 3d^8\rangle\} + e^- \quad (4.14)$$

Os efeitos de muitos-corpos também estão presentes na banda de valência, e sua inclusão exata nos cálculos pode levar a novas interpretações da estrutura eletrônica dos materiais. Além disso, as intensidades relativas de cada um destes estados finais possíveis de nível interno podem dar informação sobre a valência do sistema estudado.

5. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e teóricos para a forma volumétrica e de filme fino de SrRuO_3 . Os espectros de fotoemissão, fotoemissão ressonante e absorção de raios X foram obtidos pelo nosso grupo. A Seção 5.1, referente aos resultados de *bulk*, pode ser encontrada em E. B. Guedes *et al.*, 2012. A Seção 5.2 compara os resultados do modelo de cluster estendido com aqueles fornecidos pelo cálculo de estrutura de bandas. Finalmente, a Seção 5.3 trata da transição de fase metal-isolante em filmes finos de SrRuO_3 .

5.1. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO SrRuO₃

5.1.1. Amostras

Nesse estudo foram utilizados filmes de SrRuO₃ com 100 monocamadas, sintetizados pelo grupo do Professor Atsushi Fujimori, da Universidade de Tóquio – Japão. Os filmes foram crescidos em substratos de SrTiO₃ terminados em TiO₂ pelo método MBE (*molecular beam epitaxy*), e caracterizados por difração de raios X, microscopia de força atômica e medidas de resistividade elétrica. Maiores detalhes sobre a preparação e caracterização das amostras podem ser encontrados em D. Toyota, *et al.*, 2005.

5.1.2. Fotoemissão e absorção de raios X

Os espectros de fotoemissão de raios X foram obtidos na linha SXS, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas – SP (M. Abbate *et al.*, 1999). A energia dos fótons utilizada foi de 1840 eV para a fotoemissão convencional (PES), e de 2830 eV e 2841 eV para a fotoemissão ressonante Ru 2*p* → 4*d*. A profundidade de escape do fotoelétron é em torno de 30 Å em todos os casos (S. Tanuma *et al.*, 2011), o que torna a medida menos sensível à superfície. A resolução experimental aproximada é de 0,4 eV para a fotoemissão convencional e de 0,5 eV para a fotoemissão ressonante. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a pressão na câmara experimental foi de 1 x 10⁻⁹ mbar. O nível de Fermi foi calibrado utilizando-se uma folha de ouro.

Os espectros de absorção de raios X na borda de O 1*s* foram tomados na linha SGM, no LNLS, Campinas – SP. A faixa de energia coberta no experimento foi de 520 eV a 560 eV. O modo de detecção utilizado foi o *total electron yield*, que é sensível a estados eletrônicos de regiões da amostra a uma profundidade de até 100 Å. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a pressão na câmara experimental foi de 1 x 10⁻⁹ mbar. A resolução experimental aproximada é de 0,5 eV, e a escala de energia do experimento foi calibrada a partir de amostras de referência.

5.1.3. Estado fundamental

A Tabela I mostra os valores dos parâmetros utilizados no cálculo com o modelo de

cluster estendido. Os parâmetros utilizados nos cálculos foram estimados a partir daqueles encontrados para o composto SrFeO_3 (ver Figura 5.1), um OMT da série $3d$ no qual o íon de ferro também possui valência nominal $4+$ e 4 elétrons na camada mais externa, e foram ajustados de modo que dessem o melhor acordo com os espectros experimentais.

Tabela I: Valores dos parâmetros utilizados no modelo de cluster estendido.

Parâmetro	Valor (eV)
U	4,0
Δ	1,4
T_σ	2,2
$10 Dq$	3,7
J	0,70
$pp\sigma$ - $pp\pi$	0,95
Δ^*	0,60
T^*	0,25

O valor da repulsão Coulombiana (U) estimado para o SrFeO_3 é próximo de 8 eV. Devido à maior extensão espacial dos orbitais $4d$, é de se esperar que o valor de U para o SrRuO_3 seja menor, conforme utilizado no cálculo. Pelo mesmo motivo, o íon de Ru^{4+} é menos eletronegativo do que o íon de Fe^{4+} , fato refletido na energia de transferência de carga (Δ). O valor de Δ estimado para o SrFeO_3 é próximo de 0,0 eV, enquanto o utilizado no presente cálculo é 1,4 eV. Finalmente, o valor da integral de Slater-Koster $pd\sigma$ (cuja renormalização dá origem à integral de transferência T_σ) é próximo ao encontrado na literatura para o SrFeO_3 , já que a maior interação com os íons de oxigênio dentro do octaedro de $(\text{RuO}_6)^{8-}$ é compensada pela maior distorção na estrutura cristalina do SrRuO_3 .

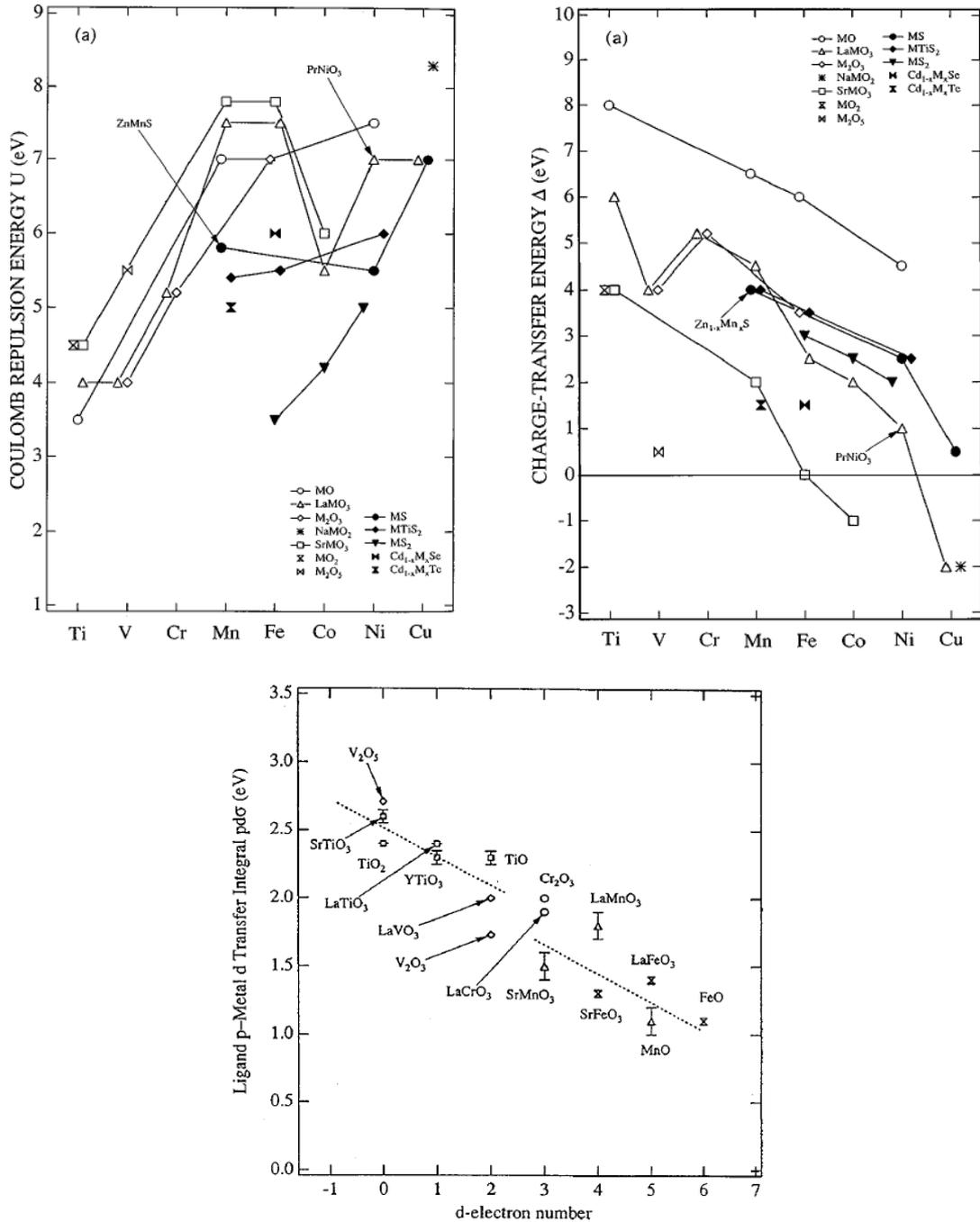


Figura 5.1: Estimativas dos parâmetros U , Δ e $pd\sigma$ para alguns compostos de metais de transição, encontradas em M. Imada *et al.*, 1998. Os valores desses parâmetros utilizados nos cálculos para o SrRuO₃ foram baseados naqueles estimados para o SrFeO₃.

A grande interação Ru 4d – O 2p afeta também o valor do campo cristalino (dado pelo parâmetro 10 Dq), fazendo com que ele seja maior em comparação com os OMT's da série 3d (Y. S. Lee *et al.*, 2003). A interação de troca interatômica (J) também é relativamente grande, indo ao encontro das estimativas feitas por de'Medici *et al.*, 2011. Ainda, a hibridização entre os estados de O 2p ($pp\sigma$ e $pp\pi$) está de acordo com os resultados de cálculos de LDA

encontrados em Mahadevan *et al.*, 1996. Em relação à blindagem não-local, os parâmetros inter-cluster são próximos dos utilizados em outros estudos com o mesmo modelo (R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, 2006).

A Tabela II mostra a contribuição de cada configuração para o estado fundamental do SrRuO₃, obtida a partir do módulo quadrado de cada coeficiente de $|\psi_{GS}^0\rangle$ (vide Apêndice A.1). A principal contribuição vem da configuração $d^5\bar{L}$, colocando o composto em um regime de transferência de carga negativo (*negative charge transfer regime*). De fato, a energia de transferência de carga efetiva, definida como a diferença entre os multipletos de mais baixa energia das configurações $d^5\bar{L}$ ($t_{2g}\uparrow^3 t_{2g}\downarrow^2$) e d^4 ($t_{2g}\uparrow^3 t_{2g}\downarrow^1$), é $\Delta_{eff} = -0,78 eV^3$. Assim, o valor negativo da energia de transferência de carga decorre dos altos valores do campo cristalino ($10 Dq$) e da interação de troca (J).

Tabela II: Ocupações das principais configurações no estado fundamental do SrRuO₃.

Configuração	Contribuição
d^4	31%
$d^5\bar{L}$	47%
$d^5\bar{C}$	2,8%
$d^6\bar{L}^2$	14%
$d^6\bar{LC}$	1,3%
outras	3,9%

O estado fundamental do SrRuO₃ apresenta grande covalência $p-d$, que resulta em uma ocupação de 4,8 elétrons na banda de Ru $4d$, calculada a partir do valor médio do operador número $\langle N \rangle = \langle \psi_{GS}^0 | \hat{N} | \psi_{GS}^0 \rangle = 4,8$. Essa ocupação é similar à única estimativa encontrada na literatura, obtida com cálculos de estrutura de bandas dentro da aproximação LDA, que, não incluem explicitamente efeitos de correlação eletrônica (I. I. Mazin e D. J. Singh, 1997). A alta ocupação da banda de Ru $4d$ denuncia a grande hibridização da mesma com a banda de O $2p$, o que dá origem a uma intrincada e complexa estrutura eletrônica. Finalmente, as

$${}^3\Delta_{eff} = \Delta - 4 Dq - J$$

configurações que envolvem transferência de carga da banda coerente, embora relevantes para os estados finais, são drasticamente suprimidas no estado fundamental devido ao valor relativamente baixo da integral de transferência T^* .

5.1.4. Peso Espectral

A Figura 5.2 mostra o peso espectral calculado para o SrRuO_3 , que é a combinação do espectro de remoção (abaixo da energia de Fermi, representada pela linha tracejada) e de adição (acima da energia de Fermi). As transições discretas foram convolucionadas com funções gaussianas para simular a dispersão das bandas e a resolução experimental. O peso espectral está separado em spin minoritário e majoritário (indicados por setas) e nas contribuições total e parcial de Ru 4d e O 2p, como mostra a legenda.

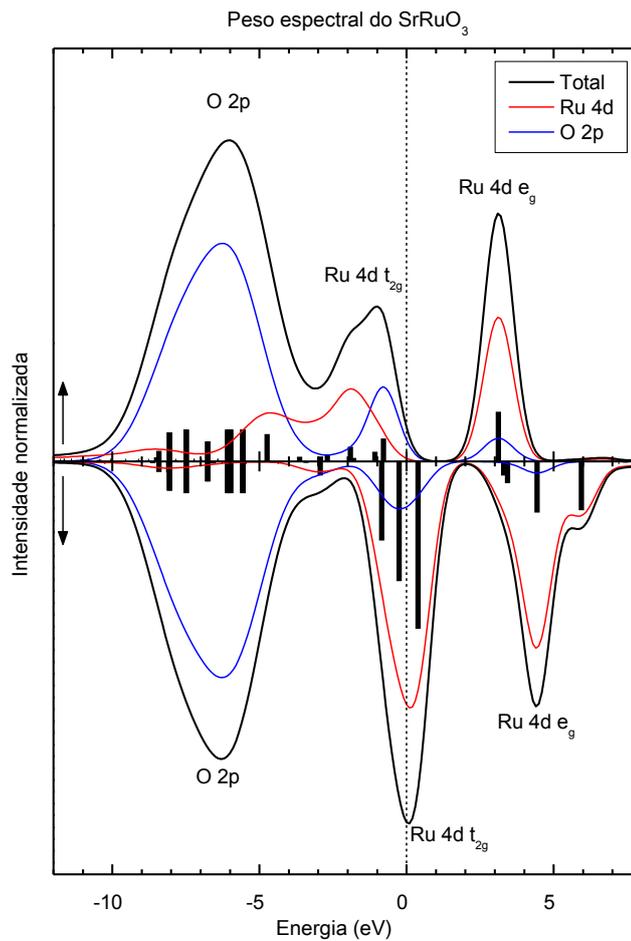


Figura 5.2: Peso espectral calculado do SrRuO_3 , separado em suas contribuições de *spin* majoritária e minoritária. O espectro é a combinação dos estados discretos de remoção ($N - 1$) e adição ($N + 1$). O espectro total foi separado nas contribuições de O 2p e Ru 4d. Cada estado final será discutido com detalhes nas Figuras 5.4 e 5.7.

O espectro pode ser dividido entre as regiões dominadas pela banda de O $2p$, de $-10,0$ eV a $-3,0$ eV, e pela banda de Ru $4d$, de $-3,0$ eV a $7,0$ eV. A primeira apresenta uma fraca polarização de spin, ligada covalentemente com os estados de Ru $4d$ de $-8,0$ eV a $-4,0$ eV. Por outro lado, a banda de Ru $4d$ apresenta alta polarização de spin e está covalentemente ligada com estados de O $2p$, especialmente na região próxima ao nível de Fermi (zero de energia).

Os estados de Ru $4d$ são separados nas bandas t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino. Por sua vez, essas bandas são separadas também devido à interação de troca interatômica. As bandas t_{2g} e e_g de spin majoritário estão centradas em $-2,0$ eV e $3,0$ eV, respectivamente, enquanto suas contribuições minoritárias aparecem em $0,0$ eV e $4,0$ eV. Tanto o primeiro estado de remoção, situado em aproximadamente $-0,2$ eV, quanto o primeiro estado de adição, em aproximadamente $0,3$ eV, pertencem à banda de Ru $4d$ t_{2g} minoritária. Esses estados são devidos principalmente à blindagem coerente, e, como esperado, são responsáveis pelo caráter metálico do sistema.

A forma geral do espectro concorda com a densidade de estados de cálculos de estrutura já citados anteriormente. Porém, os resultados do modelo de cluster estendido permitem uma interpretação física diferente na região próxima ao nível de Fermi. Enquanto a densidade de estados calculada apresenta uma única contribuição da banda de Ru $4d$, os resultados apresentados nessa Seção reproduzem as contribuições coerente e incoerente encontradas no espectro de banda de valência (vide Seções 5.1.6 e 5.2.3). Além disso, o regime de transferência de carga negativo é evidenciado também na distribuição do peso espectral, já que, no canal de spin majoritário, a contribuição de O $2p$ aparece a energias menores do que a de Ru $4d$. Adicionalmente, a polarização de spin apresentada pela banda de O $2p$ na região próxima ao nível de Fermi, indica um momento magnético também presente nos íons de oxigênio. Este fato pode favorecer o ordenamento ferromagnético no composto SrRuO_3 , já que interação entre os momentos dos íons de rutênio na estrutura perovskita é intermediada pelos íons de oxigênio.

5.1.5. Nível interno

A Figura 5.3 compara os resultados, experimental e teórico, para o espectro de fotoemissão de nível interno de Ru $4p$ do SrRuO_3 . O espectro experimental apresenta três estruturas principais: um pico principal em $45,0$ eV, um ombro em $47,5$ eV e uma cauda

acima de 50,0 eV. O nível de Ru $4p$ é separado em Ru $4p_{3/2}$ e Ru $4p_{1/2}$ pela interação spin-órbita (S-O), estimada em 3,0 eV (R. Nyholm e N. Martensson, 1980). Desse modo, as duas contribuições coalescem em uma única larga e intensa estrutura.

No cálculo, incluímos a interação spin-órbita do buraco de Ru $4p$, presente no estado final. Como resultado dessa interação, o nível de Ru $4p$ é diferenciado nas contribuições de Ru $4p_{3/2}$ e Ru $4p_{1/2}$, cuja separação em energia é dada por ξ_{4p} e cujas intensidades obedecem a relação de 2/1. Será apresentada uma interpretação para os estados de Ru $4p_{3/2}$, mas os mesmos argumentos podem ser utilizados na interpretação dos estados de Ru $4p_{1/2}$.

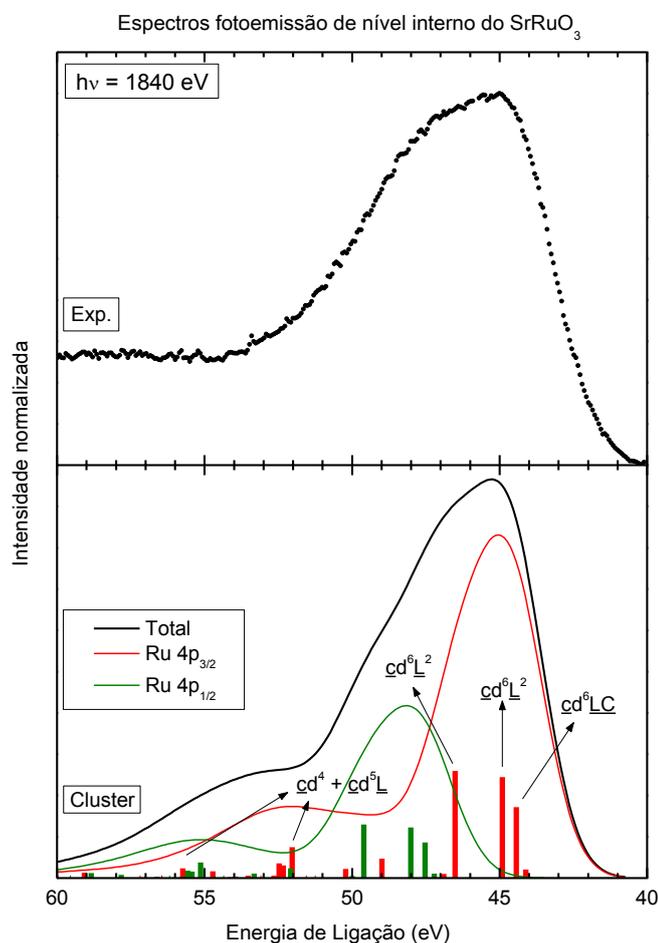


Figura 5.3: Espectro de fotoemissão do nível interno de Ru $4p$, experimental e calculado. O espectro total é separado pela interação spin-órbita nas contribuições Ru $4p_{3/2}$ e Ru $4p_{1/2}$. Os rótulos na figura indicam as contribuições dominantes para cada estado final.

Os rótulos na figura indicam a configuração dominante para cada estado final. Porém, nenhuma das configurações dominantes contribui com mais de 40% para a blindagem. A

principal estrutura no espectro é formada por estados bem-blindados (*well-screened states*), representados pela configuração $\underline{c}d^6\underline{LC}$, na qual o buraco de nível interno, representado por “ \underline{c} ”, é blindado por um elétron da banda coerente, e pela configuração $\underline{c}d^6\underline{L}^2$, na qual a blindagem ocorre por um elétron do oxigênio. Em energias mais altas encontram-se os estados fracamente blindados (*poorly-screened states*) $\underline{c}d^4$ e $\underline{c}d^5\underline{L}$, que dão origem aos satélites de transferência de carga (*charge transfer satellites*).

Estudos anteriores interpretaram os de espectros de nível de interno de SrRuO_3 em termos de estados blindados e não-blindados (H.-D. Kim *et al.*, 2004; M. Takizawa *et al.*, 2005). Nesse caso, porém, o estado fundamental é uma mistura das configurações d^4 e $d^5\underline{L}$, por conta da energia de transferência de carga negativa. Assim, os estados não-blindados seriam descritos pelas configurações $\underline{c}d^4$ e $\underline{c}d^5\underline{L}$, enquanto que os estados blindados seriam dados pelas configurações $\underline{c}d^5\underline{L}$ e $\underline{c}d^6\underline{L}^2$. Portanto, é mais apropriado utilizar os termos “fracamente blindado” e “bem-blindado”.

5.1.6. Banda de valência

A Figura 5.4 compara os resultados, experimental e teórico, para o espectro de fotoemissão de banda de valência do SrRuO_3 . As contribuições, total e parcial, de Ru $4d$ e de O $2p$ foram pesadas de acordo com suas seções de choque de fotoionização em $h\nu = 1840$ eV (J. J. Yeh e I. Lindau, 1985). O espectro apresenta a região dominada pela banda de O $2p$, de 10,0 eV a 3,0 eV, e pela banda de Ru $4d$, de 3,0 eV a 0,0 eV. A banda de Ru $4d$ apresenta o pico coerente em torno de 0,2 eV e a contribuição incoerente em aproximadamente 1,5 eV. Os cálculos estão em bom acordo com o resultado experimental, reproduzindo tanto as posições em energia quanto as intensidades relativas dos picos.

Novamente, os rótulos identificam as configurações dominantes em cada estado final. Assim, como no nível interno, as contribuições das configurações dominantes para cada estado não passam de 40%. O espectro próximo ao nível de Fermi é dominado por estados bem-blindados. Na configuração $d^5\underline{LC}$, a blindagem é feita por um elétron da banda coerente, enquanto que na configuração $d^5\underline{L}^2$ a blindagem é feita por um elétron da banda de O $2p$. As posições em energia desses estados escalam com Δ^* e Δ , respectivamente. Os valores relativamente baixos das energias de transferência de carga fazem com que esses estados apareçam próximos ao nível de Fermi e dêem origem aos picos coerente e incoerente na banda de Ru $4d$. Em especial, o valor negativo da energia de transferência de carga Δ_{eff} faz

com que a região de baixa energia apresente uma forte mistura entre estados de O 2*p* e Ru 4*d*. Assim, a atribuição de um único mecanismo de blindagem para cada um dos picos, coerente, ou incoerente, não é direta. Por outro lado, os estados fracamente blindados, que são dados pelas configurações d^3 e $d^4\bar{L}$, aparecem na região da banda de O 2*p*. A energia desses estados é dada, em primeira ordem, por U . Portanto, o valor relativamente alto da repulsão Coulombiana coloca os estados fracamente blindados na região de mais altas energias de ligação.

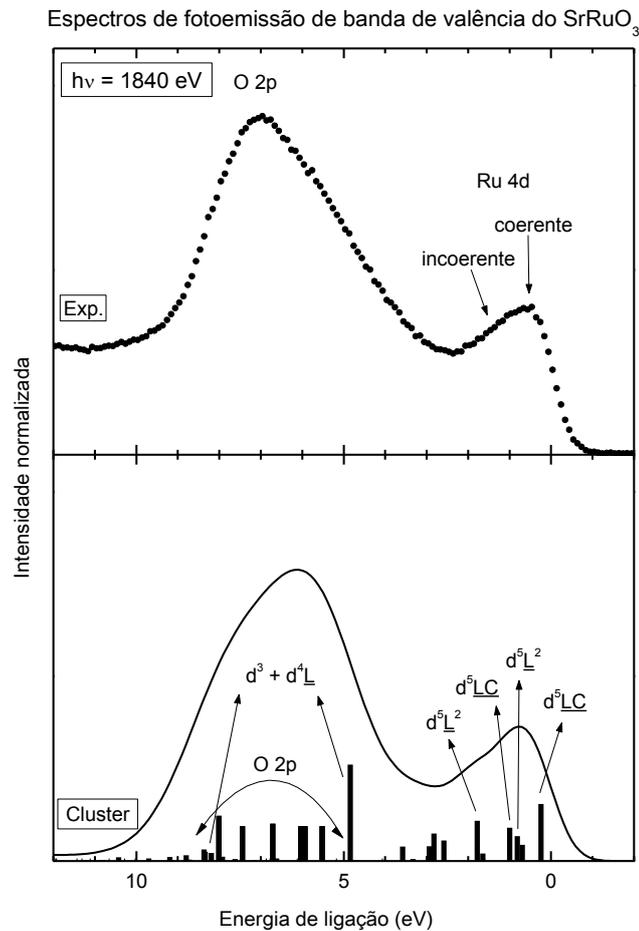


Figura 5.4: Espectro de fotoemissão de banda de valência do SrRuO₃, experimental e calculado. O espectro experimental é formado pelas regiões das bandas de O 2*p* e Ru 4*d*. As contribuições de O 2*p* e Ru 4*d* calculadas foram pesadas de acordo com suas seções de choque de fotoionização. Os rótulos nas figuras indicam a configuração dominante em cada estado final. Os estados com rótulo “O 2*p*” são as diferentes combinações dos níveis de O 2*p* que não interagem com estados de Ru 4*d* na simetria O_{*h*}.

O método de LDA+DMFT foi utilizado para estudar a banda de Ru 4*d* do SrRuO₃ (E. Jakobi *et al.*, 2011). O pico coerente é bem reproduzido por esse método, mas a contribuição incoerente aparece centrada em 3,0 eV. Além disso, o trabalho acima citado não exibe

nenhuma outra estrutura acima dessa energia. Por outro lado, o modelo de cluster estendido reproduz ambas as estruturas coerente e incoerente. Além disso, os resultados acima evidenciam a forte hibridização entre os estados de Ru $4d$ – O $2p$. A contribuição dos estados de O $2p$ é relativamente intensa no nível de Fermi, sugerindo que os átomos de oxigênio possuem um papel fundamental nas propriedades físicas do SrRuO₃. Esse efeito pode ser visto, por exemplo, no sinal positivo do coeficiente Hall (P. B. Allen *et al.*, 1996), que indica que os portadores de carga nesse material são buracos, como ocorre com as flutuações de mais baixa energia de compostos no regime de transferência de carga negativo ($d^{n+1}\underline{L}: d^{n+1}\underline{L} \rightarrow d^{n+1}\underline{L}^2: d^{n+1}$). Paralelamente, os estados de Ru $4d$ contribuem também na região da banda de O $2p$, o que foi confirmado com a técnica de fotoemissão ressonante.

5.1.7. Fotoemissão ressonante na borda L_3 do Ru

O painel superior da Figura 5.5 apresenta o espectro de fotoemissão ressonante (RPES) na borda L_3 do rutênio (Ru $2p_{3/2}$) para o composto SrRuO₃. O *inset* mostra o espectro de absorção de raios X nessa mesma borda, e as setas indicam as energias utilizadas nas medidas. O espectro fora da ressonância (*off-resonance*) foi obtido com fótons de 2830 eV. Nessa condição, o espectro é devido somente ao processo direto de fotoemissão $2p^6 4d^n + h\nu \rightarrow 2p^6 4d^{n-1} + e^-$. Por outro lado, na condição de ressonância (*on-resonance*), o espectro também conta com contribuições do canal indireto $2p^6 4d^n + h\nu \rightarrow 2p^5 4d^{n+1} \rightarrow 2p^6 4d^{n-1} + e^-$. Para essa condição, foram utilizados fótons com energia de 2841 eV. *É importante notar que este é o primeiro trabalho que utiliza fotoemissão ressonante da borda L_3 em óxidos de metais de transição do tipo $4d$.*

O painel inferior da Figura 5.5 mostra a diferença entre os espectros medidos nas condições de ressonância e fora da ressonância (*on – off*). Essa diferença está diretamente relacionada com a excitação $2p^6 4d^n + h\nu \rightarrow 2p^5 4d^{n+1}$, fornecendo assim informações sobre os estados de Ru $4d$. Os resultados mostram que os estados entre 3,0 eV e 0,0 eV são principalmente devidos à banda de Ru $4d$, ao passo que a estrutura acima de 8,0 eV é dada principalmente pela mistura de estados de Ru $4d$ na banda de O $2p$. A parte inferior da Figura 5.5 exibe também a contribuição de Ru $4d$ calculada pelo modelo de cluster estendido, que é capaz de reproduzir as posições em energia encontradas no resultado experimental. Essa interpretação do espectro está de acordo com a fornecida na Figura 5.2.

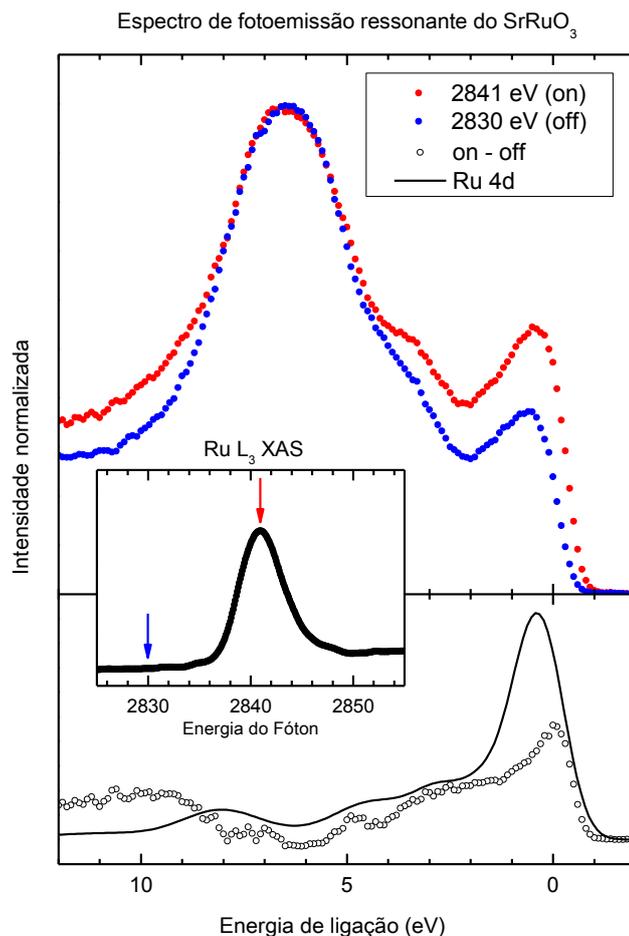


Figura 5.5: Espectro de fotoemissão ressonante do SrRuO_3 na borda L_3 . O *inset* mostra o espectro de absorção da mesma borda, e as setas indicam as energias utilizadas para tomar os espectros nas condições de ressonância e fora de ressonância, como na legenda. A diferença entre os dois espectros é comparada com o espectro de remoção de $\text{Ru } 4d$.

A fotoemissão ressonante também evidencia o caráter altamente covalente da ligação $\text{O } 2p - \text{Ru } 4d$. A contribuição próxima de 8,0 eV é esperada, pois na interpretação baseada no cálculo de estrutura de bandas corresponderia aos estados ligantes $\text{O } 2p - \text{Ru } 4d$ (K. Maiti, 2006; R. S. Singh e K. Maiti, 2007; J. M. Rondinelli *et al.*, 2008; H. T. Jeng *et al.*, 2006; H. Hadipour *et al.*, 2010). Porém, o pico em aproximadamente 3,6 eV, que, de acordo com essa interpretação seria atribuído à banda de $\text{O } 2p$ não-ligante, possui considerável caráter de $\text{Ru } 4d$. Os cálculos aqui apresentados mostram que essa estrutura é devida aos estados fracamente blindados, cujos estados finais são $d^3 ed^4L$.

A contribuição de $\text{Ru } 4d$ para a banda de valência do SrRuO_3 já foi estudada através de fotoemissão ressonante na borda N do rutênio ($\text{Ru } N \text{ RPES}$), com $h\nu = 52 \text{ eV}$. Porém, o aumento de sinal para essa energia não foi suficiente (K. Fujioka *et al.*, 1997; S. Grebinskij *et*

al., 2011). Outra técnica utilizada para a obtenção da contribuição da banda $4d$ do metal de transição é o Mínimo de Cooper (J. Park *et al.*, 2004). Esta técnica baseia-se na diferença da seção de choque de fotoionização em função da energia do fóton incidente. Compara-se o espectro tomado longe e próximo ao mínimo da seção de choque de fotoionização, que está localizado em aproximadamente 100,0 eV para metais de transição (J. J. Yeh e I. Lindau, 1985). Nesse caso, a dificuldade reside na alta variação da energia do fóton incidente (tipicamente entre 50% - 100%), o que torna essa técnica sensível à variação da seção de choque de outros elementos presentes na amostra. Além disso, os métodos Ru N RPES e Mínimo de Cooper são sensíveis à estrutura eletrônica da superfície do material, pois, para as energias de fóton utilizadas, a profundidade de escape do fotoelétron é de aproximadamente 5 Å (S. Tanuma *et al.*, 2011). O presente espectro de fotoemissão ressonante na borda L do rutênio elimina possíveis efeitos de seção de choque por que a variação na energia do fóton envolvida é de aproximadamente 0,4%, e é também muito menos sensível a efeitos de superfície, pois a profundidade de escape dos fotoelétrons é próxima a 30 Å (S. Tanuma *et al.*, 2011).

5.1.8. Espectro de nível interno *versus* espectro de banda de valência

Os espectros de fotoemissão de banda de valência e de nível interno apresentam similaridades entre seus pesos espectrais, como mostra a Figura 5.6. A origem dessas similaridades está relacionada principalmente aos mecanismos de blindagem. A região de baixa energia no espectro de banda de valência corresponde aos picos coerente e incoerente, originados, respectivamente, da blindagem do fotoburaco por um elétron da banda coerente ($d^5\underline{LC}$) e um elétron da banda de O $2p$ ($d^5\underline{L}^2$). Similarmente, a região de baixa energia do espectro de Ru $4p$ apresenta os picos ($\underline{cd}^6\underline{LC}$) e ($\underline{cd}^6\underline{L}^2$), que são atribuídos à blindagem por um elétron da banda coerente e da banda de O $2p$, respectivamente. Além disso, a banda de valência apresenta picos fracamente blindados, dados pelas configurações d^3 e $d^4\underline{L}$, na região da banda de O $2p$. Da mesma maneira, a região de altas energias do espectro de nível interno apresenta picos também fracamente blindados, dados pelos estados finais \underline{cd}^4 e $\underline{cd}^5\underline{L}$, que dão origem aos satélites de transferência de carga. Portanto, os mecanismos de blindagem são equivalentes, e afetam tanto a banda de valência quanto o nível interno. A partir disso, as mudanças na estrutura eletrônica podem ser mapeadas utilizando-se qualquer um dos dois espectros, como foi feito, por exemplo, para estudar a transferência de peso espectral na série $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ (M. Takizawa *et al.*, 2005).

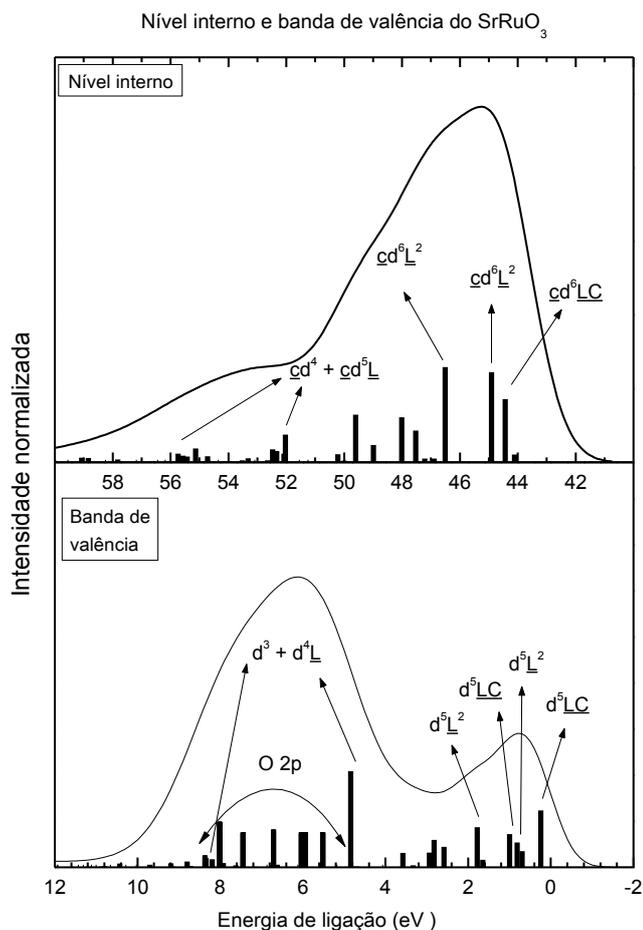


Figura 5.6: Similaridades entre os pesos espectrais de banda de valência e de nível interno. A região de baixa energia nos espectros corresponde a estados bem-blindados, enquanto que a região de altas energias apresenta picos fracamente blindados.

5.1.9. Absorção de raios X na borda de O 1s

A Figura 5.7 compara os resultados teóricos e experimentais para os espectros de absorção de raios X na borda de O 1s. Essa técnica fornece informações sobre a parte desocupada do espectro de O 2p via transições do tipo O 1s → O 2p. De 526 eV a 533 eV o espectro mostra os estados de O 2p hibridizados com os de Ru 4d, e de 533 eV a 538 eV, reflete a hibridização O 2p – Sr 4d. Os estados de Ru 4d estão divididos nas bandas t_{2g} e e_g , que por sua vez são diferenciadas em contribuição de spin majoritária e minoritária por efeitos de troca.

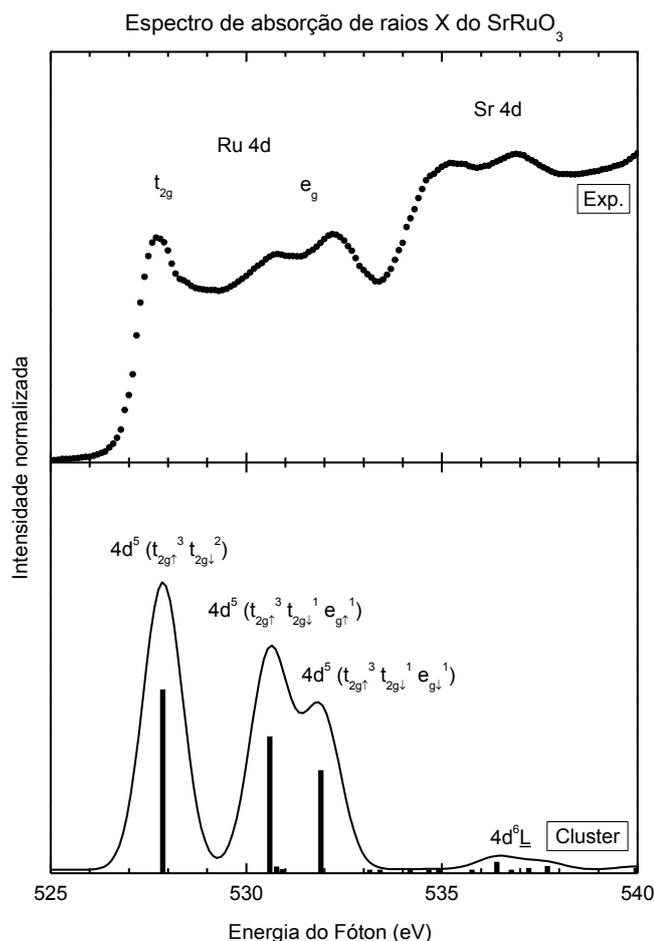


Figura 5.7: Espectro de absorção de O $1s$ experimental comparado à contribuição de O $2p$ do espectro de adição. Os rótulos indicam a configuração dominante em cada estado final.

A parte de Ru $4d$ do espectro é comparada com a contribuição de O $2p$ do espectro de adição calculado. Os rótulos nos picos identificam a configuração e o multipletto correspondente de cada estado final. Essa região do espectro é dominada por estados de configuração final d^5 . O pico em 528,7 eV está relacionado com a adição de um elétron na banda t_{2g} minoritária, enquanto os picos em 530,6 eV e 531,8 eV são devidos à adição de um elétron nas bandas e_g majoritária e minoritária, respectivamente. Finalmente, as estruturas acima de 535 eV são dominadas por estados de configuração $d^6 \underline{L}$. A separação entre as bandas t_{2g} e e_g escala com $10 Dq$, e a distância entre os picos e_g majoritário e minoritário escala com $2 J$. Assim, o espectro de absorção na borda de O $1s$ é claramente ditado por efeitos de campo cristalino e interação de troca, confirmando os valores relativamente altos dos parâmetros $10 Dq$ e J .

5.1.10. Condutividade óptica

A Figura 5.8 compara os espectros de condutividade óptica $\sigma(\omega)$ do composto SrRuO_3 . O espectro experimental foi retirado de Y. S. Lee *et al.*, 2003, e apresenta a esperada contribuição de Drude (A) abaixo de 1,0 eV. A parte regular do espectro exibe duas estruturas (B e C), em 3,3 eV e 6,3 eV, e uma contribuição mais fraca (D) em 7,5 eV. A condutividade óptica ocorre devido a transições de estados ocupados na banda de valência para estados desocupados na banda de condução, respeitando a regra de seleção dipolar. Os autores do trabalho supracitado atribuíram a contribuição de Drude a transições de quasi-partículas no nível de Fermi, e os picos B e C a transições da banda de O $2p$ para as bandas de Ru t_{2g} e e_g , respectivamente. A pequena contribuição D, por sua vez, não foi discutida pelos autores.

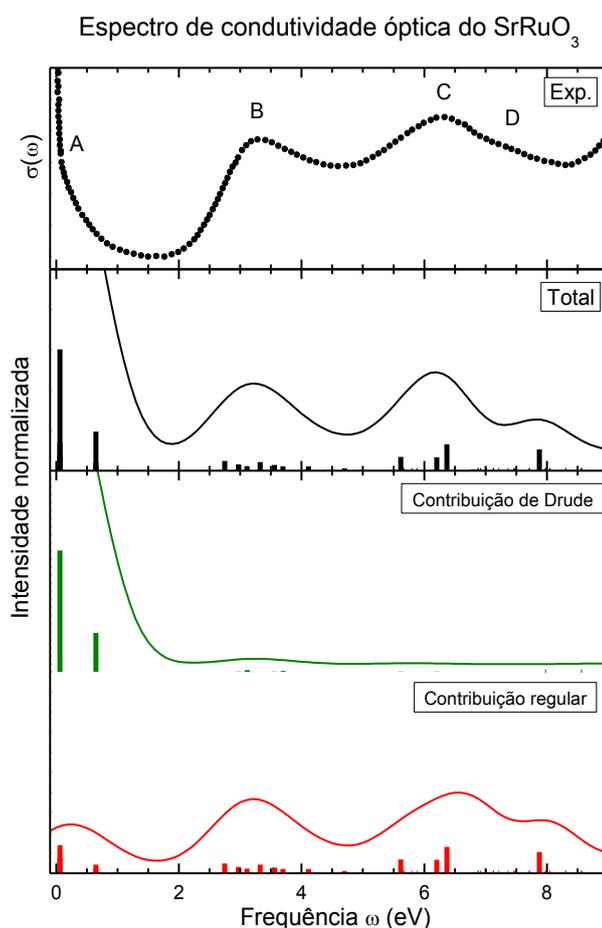


Figura 5.8: Espectro de condutividade $\sigma(\omega)$ do SrRuO_3 , experimental e calculado. O espectro experimental foi reproduzido de Y. S. Lee *et al.*, 2003. O espectro calculado corresponde a transições dipolares entre estados ocupados e estados desocupados, e é formado pelo pico de Drude e pela contribuição regular.

A análise da parte regular do espectro é complicada devido à alta covalência entre os estados de O $2p$ e Ru $4d$. Mesmo assim, o pico B pode ser principalmente atribuído a transições para estados de Ru t_{2g} desocupados, enquanto os picos C e D originam-se de transições para estados de Ru e_g majoritário e minoritário desocupados. Essa interpretação é corroborada pela similaridade entre $\sigma(\omega)$ e a parte de Ru $4d$ do espectro de XAS do nível de O $1s$ (vide Figura 5.7). Adicionalmente, a forma do espectro também é ditada pelo campo cristalino e pela interação de troca. Finalmente, a grande hibridização O $2p$ – Ru $4d$ é assinalada também nesse espectro, pois transições p - d dominam a condutividade óptica até aproximadamente 8 eV. A partir dessa energia, transições para estados de Sr $4d$ e Ru $5sp$ (que não são tratados no presente modelo) passam a contribuir para espectro de $\sigma(\omega)$, o que explica a discrepância entre os resultados experimental e teórico nessa região do espectro.

5.1.11. Correlação eletrônica e efeitos de covalência

Apesar de a estrutura eletrônica do material SrRuO₃ ter sido intensivamente estudada, ainda não é claro quais ingredientes determinam suas propriedades físicas. Alguns estudos chamam a atenção para os efeitos de correlação, enquanto outros acentuam a importância da covalência. Essa divergência surge principalmente porque estes trabalhos utilizaram diferentes métodos, que privilegiam ou a hibridização Ru $4d$ – O $2p$ ou os efeitos de correlação eletrônica. Em contraste, o conjunto de técnicas experimentais e o método teórico utilizados nesse estudo são capazes de identificar a influência de ambos os efeitos.

O forte caráter covalente da ligação Ru $4d$ – O $2p$ é evidente, por exemplo: (i) na região próxima ao nível de Fermi da banda de valência, que possui por uma alta densidade de estados com caráter de O $2p$; (ii) no espectro de fotoemissão ressonante, que revela contribuições de Ru $4d$ por toda a banda de valência; (iii) no intenso sinal conseguido no espectro de XAS, marca de sistemas que apresentam grande covalência; (iv) na contribuição regular no espectro de condutividade óptica, originada de transições do tipo $p(d) \rightarrow d(p)$, que se espalha por uma grande faixa de energia, assinalando a mistura de contribuições nas bandas de valência e de condução.

Por outro lado, os efeitos de correlação eletrônica manifestam-se nos picos coerente e incoerente, próximos ao nível de Fermi, e nos satélites de transferência de carga na região de alta energia dos espectros de nível interno e banda de valência. Ainda, a espectroscopia de fotoemissão ressonante foi capaz de identificar uma grande contribuição de estados de Ru $4d$

em uma região que até então era interpretada como sendo dominada por estados de O $2p$. A interpretação via modelo de cluster mostra que essa região do espectro é, na verdade, caracterizada por estados fracamente blindados, causados por efeitos de muitos-corpos.

5.1.12. Conclusões

A estrutura eletrônica da perovskita SrRuO_3 foi estudada por espectroscopia de fotoemissão (ressonante) e absorção de raios X. Os espectros experimentais foram interpretados utilizando-se o modelo de cluster estendido, que leva em conta tanto efeitos de correlação quanto a covalência entre estados de Ru $4d$ e O $2p$. Os resultados mostram que o composto está em um regime de transferência de carga negativo. Nesse regime, as flutuações de energia mais baixa envolvem elétrons p e, conseqüentemente, os estados de O $2p$ devem ser incluídos explicitamente na descrição e análise das propriedades físicas do SrRuO_3 . A polarização de spin apresentada por essa banda, na região próxima ao nível de Fermi, indica um momento magnético também presente nos íons de oxigênio. Este fato pode favorecer o ordenamento ferromagnético no composto, já que, na estrutura perovskita, a interação entre os momentos dos íons de rutênio é intermediada pelos íons de oxigênio.

O nível interno e a banda de valência apresentam similaridades: em ambos os espectros, as regiões de mais baixa energia são dominadas por estados bem-blindados, enquanto os estados fracamente blindados aparecem em mais altas energias. A contribuição dos estados de Ru $4d$ foi extraída a partir da fotoemissão ressonante de alta energia na borda Ru L_3 , que fornece informações mais confiáveis do que as técnicas de Mínimo de Cooper e Ru N RPES. Por fim, tanto o espectro de absorção de raios X na borda de O $1s$ como o espectro de condutividade óptica são dominados por efeitos de campo cristalino e interação de troca.

Os resultados indicam que a influência da ligação covalente Ru $4d$ – O $2p$ é muito importante, de modo que os estados de O $2p$ devem ser incluídos explicitamente no cálculo. Porém, efeitos de correlação são cruciais para a correta interpretação de algumas estruturas nos espectros.

5.2. COMPARAÇÃO COM CÁLCULOS DE ESTRUTURA DE BANDAS

5.2.1. Detalhes dos cálculos

O cálculo de estrutura de bandas utilizado nesse trabalho é fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, em inglês). Em 1964, Hoehenberg e Kohn (P. Hoehenberg e W. Kohn, 1964) mostraram que qualquer observável pode ser escrito como um funcional único da densidade eletrônica do *estado fundamental* $n(\vec{r})$, a qual assume um papel central na teoria. Nela, a função de onda de muitos-corpos é mapeada em funções de onda de uma-partícula (que por si só não possuem significado físico), e os efeitos de muitos corpos são levados em conta no potencial de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$, que é aproximado. Através das equações de Kohn-Sham (W. Kohn e L. J. Sham, 1965), resolvidas de maneira auto-consistente, obtém-se as funções de onda ϕ_i que fornecem a densidade eletrônica $n(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^* \phi_i$.

Os cálculos de estrutura de bandas foram realizados com o pacote *Wien2k* (P. Blaha, *et al.*, 2001). O potencial de troca e correlação foi obtido dentro da aproximação GGA, uma das mais utilizadas atualmente. A base para os elétrons de valência de todos os átomos consistiu em orbitais do tipo *s*, *p*, *d* e *f*. A auto-consistência foi atingida com um parâmetro de convergência para energia total de 10^{-6} Ry. A densidade de estados foi obtida com uma rede de 120 pontos- \vec{k} na parte irredutível da Zona de Brillouin. A estrutura cristalina do SrRuO_3 pertence ao grupo espacial *Pbnm* (#62). Os parâmetros de rede e as posições atômicas utilizadas estão na Tabela III.

Tabela III: Parâmetros de rede e posições atômicas utilizadas no cálculo de estrutura de bandas (H. Kobayashi *et al.*, 1994). O_a e O_b denotam os átomos de oxigênio do ápice e da base do octaedro de RuO_6 , respectivamente.

Átomo (Posição Wyckoff)	Posições atômicas			Parâmetros de rede (Å)
	x	y	z	
Sr (4c)	-0,190	0,0170	0,25	a = 5,5328 b = 5,5692 c = 7,8471
Ru (4b)	0,5	0,0	0,0	
O_b (8d)	0,723	0,276	0,0290	
O_a (4c)	0,0460	0,498	0,25	

5.2.2. Densidade de estados

A Figura 5.9 compara o peso espectral e a densidade de estados (DOS) do SrRuO_3 , calculadas pelo modelo de cluster e pelo cálculo de estrutura de bandas, respectivamente. Ambas estão separadas em suas contribuições de spin majoritário e minoritário, representadas por setas. A linha tracejada indica o nível de Fermi. O painel superior exibe os mesmos resultados mostrados na Figura 5.2, no qual identificamos as regiões dominadas pela banda de O $2p$ e pela banda de Ru $4d$, assim como as contribuições das duas projeções de spin.

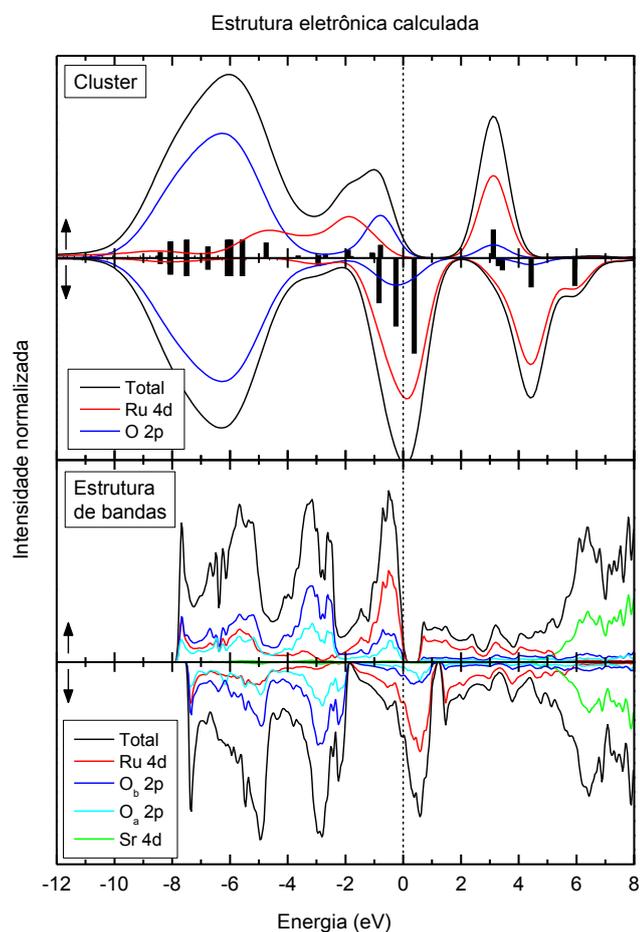


Figura 5.9: Painel superior: estrutura eletrônica calculada pelo modelo de cluster estendido, separada nas contribuições de O $2p$ e Ru $4d$. Painel inferior: densidade de estados obtida pelo cálculo de estrutura de bandas, separada nas contribuições de Ru $4d$, O_{a,b} $2p$ e Sr $4d$.

No painel inferior, a DOS do SrRuO_3 pode ser dividida em quatro regiões principais com diferentes contribuições dominantes: (i) de $-8,0$ eV a $-4,5$ eV, estados de O $2p$

misturados com Ru $4d$, chamados de ligantes; (ii) estados não-ligantes de O $2p$ entre $-4,5$ eV e $-2,0$ eV; (iii) estados de Ru $4d$ $-2,0$ eV até $5,0$ eV, chamados de anti-ligantes; e (iv) estados de Sr $4d$ entre $5,0$ eV e $9,0$ eV. A contribuição de Ru $4d$ está separada pelo campo cristalino entre as bandas t_{2g} (de $-2,0$ eV a $1,0$ eV) e e_g (de $1,0$ eV a $5,0$ eV). De acordo com a figura, os estados que cruzam o nível de Fermi possuem caráter t_{2g} minoritário. A densidade de estados apresentada aqui é similar a outros resultados encontrados na literatura (J. Okamoto *et al.*, 1999; K. Fujioka *et al.*, 1997; K. Maiti, 2006; R. S. Singh e K. Maiti, 2007; J. M. Rondinelli *et al.*, 2008; H. T. Jeng *et al.*, 2006; H. Hadipour *et al.*, 2010).

O acordo obtido entre o modelo de cluster estendido e estrutura de bandas é qualitativo. A estrutura eletrônica obtida pelo primeiro é mais intrincada na região próxima ao nível de Fermi. Essa mistura é atribuída ao regime de transferência de carga negativo em que o SrRuO₃ se encontra. Além disso, os resultados do cálculo de estrutura de bandas sugerem que a região do espectro entre $-2,0$ eV e $-4,0$ eV possui caráter de O $2p$ não-ligante, ao passo que, de acordo com o modelo de cluster estendido, essa região possui caráter de Ru $4d$. A interpretação fornecida pelo último vai ao encontro de resultados de fotoemissão ressonante, discutidos na Seção 5.1.7. Por outro lado, é importante destacar que o modelo de cluster estendido é incapaz de descrever algumas estruturas importantes na estrutura eletrônica de maneira geral, como largura de bandas, singularidades de Van Hove, etc.

5.2.3. Fotoemissão de banda de valência

A Figura 5.10 compara os resultados, experimental e teórico, para o espectro de fotoemissão de banda de valência do SrRuO₃. O espectro experimental apresenta a região dominada pela banda de O $2p$, de $10,0$ eV a $3,0$ eV, e pela banda de Ru $4d$, de $3,0$ eV a $0,0$ eV. A banda de Ru $4d$ apresenta o pico coerente em torno de $0,2$ eV e a contribuição incoerente em aproximadamente $1,5$ eV. Os resultados do modelo de cluster estendido são exibidos no painel central. Novamente, os rótulos identificam as configurações dominantes em cada estado final. O espectro é dividido em uma região de caráter dominante de O $2p$, entre $10,0$ eV e $3,0$ eV, e na região próxima ao nível de Fermi, de caráter predominante Ru $4d$, mas com grande contribuição de O $2p$.

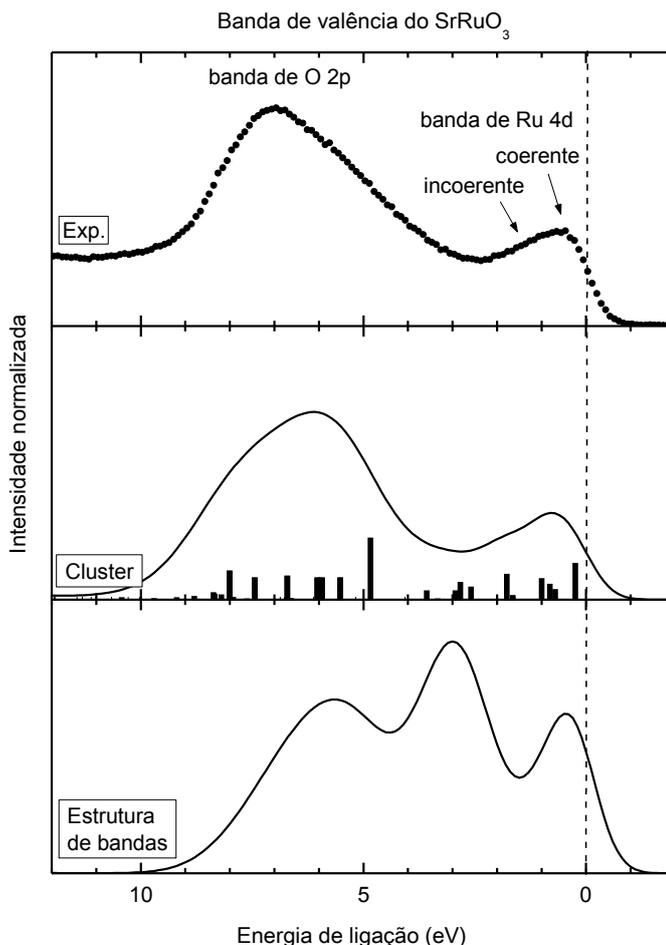


Figura 5.10: Comparação entre os espectros de fotoemissão de banda de valência experimental e calculados. O modelo de cluster é capaz de reproduzir não só a banda de O $2p$ e o pico coerente no nível de Fermi, mas também o pico incoerente próximo a 1,5eV, que é devido a efeitos de muitos corpos.

O painel inferior mostra o resultado do cálculo de estrutura de bandas, que foi convolucionado com uma função gaussiana para simular a resolução experimental. As atribuições de caráter a seguir são baseadas na Figura 5.8. O espectro calculado exibe um pico estreito no nível de Fermi, conhecido como pico de quasi-partícula, ao qual é atribuído pelo cálculo de estrutura de bandas a um caráter de Ru $4d$. As duas outras estruturas centradas em 3,0 eV e 6,0 eV e são atribuídas a estados de O $2p$ não-ligantes e ligantes, respectivamente.

O acordo entre os espectros de banda de valência calculados pelos dois métodos e o espectro experimental é notavelmente maior no caso do Hamiltoniano-modelo. As discrepâncias dos resultados do cálculo de estrutura de bandas podem ser explicadas com base nas características da DFT. Nesse método, os efeitos de muitos-corpos são incluídos dentro de aproximações e, além disso, os resultados restringem-se a informações sobre o estado fundamental do sistema. No caso do SrRuO_3 , o cálculo de estrutura de bandas não foi capaz

de reproduzir as diferentes reações do sistema à criação do fotoburaco, que dão origem a estruturas como pico incoerente, próximo ao nível de Fermi, ou os estados fracamente blindados, encontrados em mais altas energias. Essa é mais uma evidência da importância dos efeitos de muitos-corpos nesse sistema. Correções como LSDA+U e LSDA+SIC, por sua vez, fornecem resultados com melhor acordo com os espectros experimentais, mas não são capazes de simular a transição de fase em filmes finos de SrRuO₃ (J. M. Rondinelli *et al.*, 2010).

5.2.4. Absorção de raios X do nível O 1s

A Figura 5.11 mostra o espectro de absorção de O 1s experimental e os resultados dos cálculos de modelo de cluster e de estrutura de bandas. O espectro experimental é comparado com a contribuição de O 2p desocupada em ambos os cálculos. No SrRuO₃, os estados de O 2p desocupados estão misturados covalentemente com as bandas de Ru 4d t_{2g} e e_g, de 527 eV a 533 eV, com estados de Sr 4d de 533 eV a 539 eV e com as bandas de Ru 5sp acima de 539 eV. Os resultados do modelo de cluster são exibidos no painel central. É importante lembrar nesse ponto que o modelo de cluster estendido não leva em conta os estados de Ru 5sp nem de Sr 4d. O pico em 528,7 eV está relacionado com a adição de um elétron na banda t_{2g} minoritária, enquanto os picos em 530,6 eV e 531,8 eV são devidos à adição de um elétron nas bandas e_g majoritária e minoritária, respectivamente.

A densidade de estados desocupada de caráter O 2p, obtida pelo cálculo de estrutura de bandas, no painel inferior, foi convolucionada com uma função gaussiana para simular a resolução experimental e foram deslocados em energia para coincidir com a borda de absorção. De acordo com os cálculos, a banda t_{2g} aparece em 531 eV, a banda e_g aparece centrada em 533 eV e exibe os dois picos relacionados às contribuições majoritária e minoritária, respectivamente. Os estados de Sr4d e Ru 5sp aparecem em mais altas energias, centrados em 537 eV e 543 eV, respectivamente.

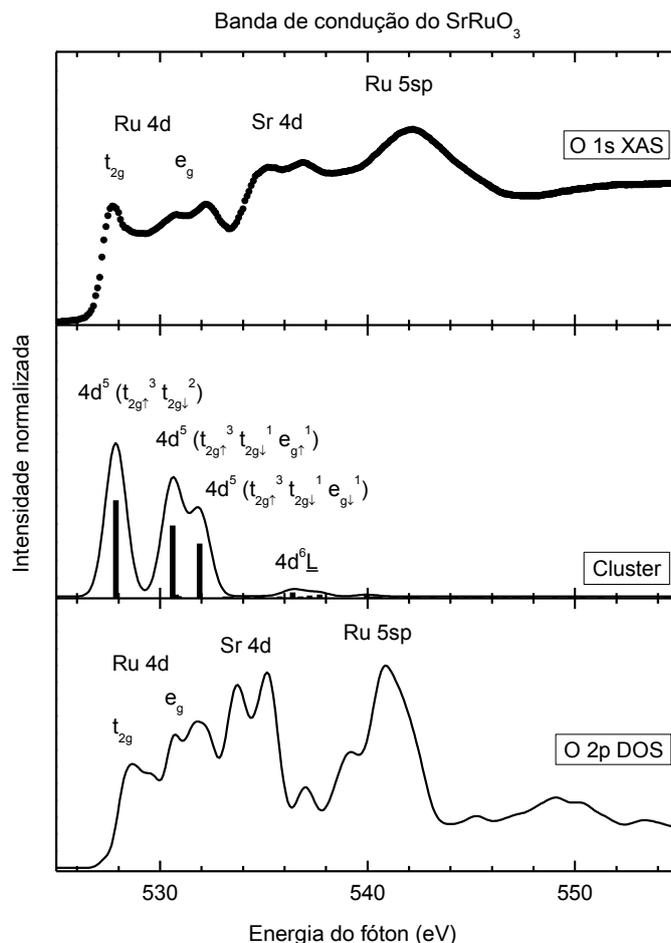


Figura 5.11: Comparação entre o espectro de absorção de raios X do nível de O 1s e as contribuições calculadas de O 2p para os estados desocupados do SrRuO₃. Ao contrário do que acontece com o espectro de fotoemissão de banda de valência, o cálculo de estrutura de bandas reproduz com bom acordo o espectro experimental.

Ao contrário do que ocorre com a fotoemissão de banda de valência, os dois modelos descrevem com bom acordo o espectro de absorção de O 1s. De fato, em processos de absorção de raios X da borda *K*, os efeitos de multipletto, frutos da interferência das funções de onda do buraco e da banda de valência, não serão visíveis no espectro experimental. Portanto, no presente caso, cálculos de estado fundamental, que tratam efeitos de muitos-corpos aproximadamente, são suficientes para simular o espectro. Assim, a projeção da banda de condução nos estados de O 2p desocupados pode ser comparada diretamente com o espectro experimental. Ao fazer isso, ainda negligenciamos a interação do potencial positivo gerado pelo buraco criado no nível interno com a banda de valência. Porém, o efeito dessa interação é mais visível em sistemas com estrutura cúbica, que não é o caso do SrRuO₃. Deste modo, o cálculo de estrutura de bandas é capaz de reproduzir o espectro de XAS na borda *K*

do oxigênio do SrRuO_3 com precisão, fornecendo resultados mais confiáveis do que aqueles obtidos para o espectro de fotoemissão de banda de valência. É importante notar, porém, que a reprodução do espectro de banda de valência fornece bom acordo com o espectro experimental quando a ocupação da banda do metal de transição é baixa, como no caso do V_2O_5 ($\text{V } 3d^0$), por exemplo (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2008).

5.2.5. Conclusões

A estrutura eletrônica do SrRuO_3 obtida pelo modelo de cluster estendido foi comparada com resultados do cálculo de estrutura de bandas, realizados com método DFT. Apesar do acordo qualitativo entre o peso espectral e a DOS calculadas pelos dois métodos, o modelo de cluster estendido resultou em uma estrutura eletrônica mais misturada e intrincada na região próxima ao nível de Fermi. Isso é atribuído principalmente ao regime de transferência de carga negativo em que o composto se encontra. Da mesma maneira, o modelo de cluster estendido obteve maior sucesso na reprodução do espectro de fotoemissão de banda de valência do SrRuO_3 . Além da banda de O $2p$ e do pico de quasi-partícula no nível de Fermi, também descritos pelo cálculo de estrutura de bandas, o modelo reproduz o pico incoerente na região de baixas energias. As discrepâncias entre os resultados dos dois métodos teóricos são atribuídas às aproximações feitas no potencial de troca e correlação e ao fato de o cálculo de estrutura de bandas fornecer resultados referentes ao estado fundamental do sistema. Finalmente, a contribuição de O $2p$ para a banda de condução, obtida pelos dois modelos, é comparada com o espectro de absorção de O $1s$. Em contraste com o que ocorre com a banda de valência, o acordo entre cálculo e experimento é satisfatório para ambos os modelos. A diferença no acordo com os espectros experimentais ocorre porque os efeitos de correlação eletrônica são pouco visíveis nesse espectro.

5.3. TRANSIÇÃO DE FASE NO SrRuO₃ INDUZIDA POR DIMENSIONALIDADE

5.3.1. Amostras

As amostras utilizadas nesse estudo consistem em filmes finos de SrRuO₃ com 02, 04, 08, 10 e 100 monocamadas, sintetizados em substratos de SrTiO₃ terminados em TiO₂. As amostras foram sintetizadas pelo grupo do Professor Atsushi Fujimori, da Universidade de Tóquio – Japão, pelo método *molecular beam epitaxy* (MBE). A caracterização foi feita por difração de raios X, microscopia de força atômica e medidas de resistividade elétrica. Maiores detalhes sobre a preparação e caracterização dos filmes finos podem ser encontrados em (D. Toyota *et al.*, 2005).

5.3.2. Espectroscopia de fotoemissão de raios X

Os espectros de fotoemissão foram obtidos na linha SXS, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – SP (M. Abbate *et al.*, 1999). A energia dos fótons utilizada foi de 1840 eV. A profundidade de escape do fotoelétron é em torno de 30 Å em todos os casos (S. Tanuma *et al.*, 2011), e a resolução experimental aproximada é de 0,4 eV para a fotoemissão. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a pressão na câmara experimental foi de 1×10^{-9} mbar. O nível de Fermi foi calibrado utilizando-se uma folha de ouro.

5.3.3. Fotoemissão de banda de valência

A Figura 5.12 exibe os espectros de fotoemissão de banda de valência do SrTiO₃, que foi usado como substrato, e de filmes finos de SrRuO₃ crescidos com diferentes números de camadas (MC), que variam desde 2 até 100 monocamadas (*bulk*). O nível de Fermi é o zero de energia, representado pela linha pontilhada. Os espectros de fotoemissão da Figura 5.12 estão de acordo com os resultados de (D. Toyota *et al.*, 2005). Nota-se que o espectro do SrTiO₃ não possui estruturas em energias de ligação menores do que 2,0 eV. Assim, podemos atribuir os estados na região próxima ao nível de Fermi ao próprio SrRuO₃, e não ao substrato.

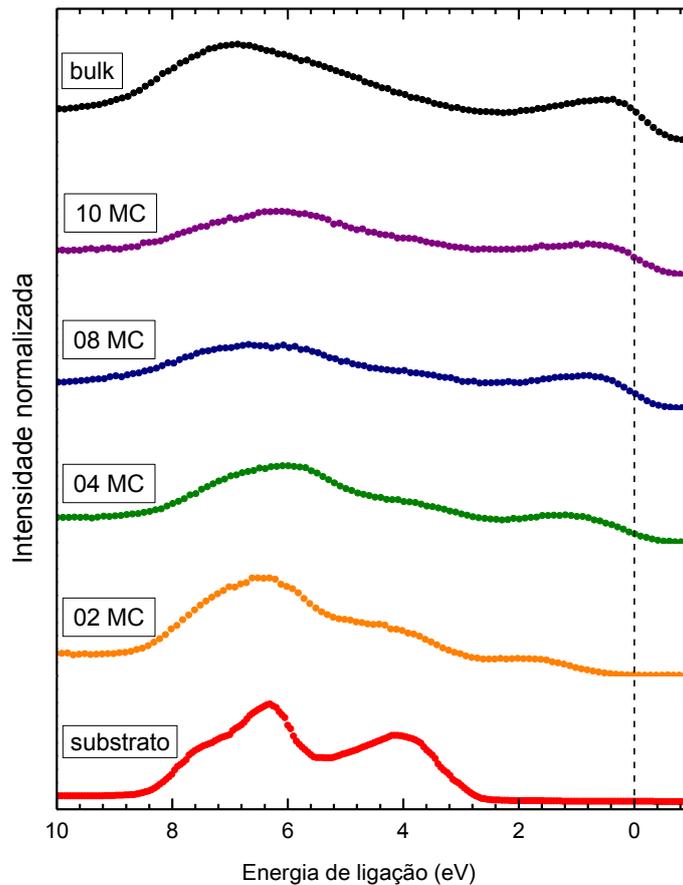
Espectros de fotoemissão da banda de valência de filmes finos de SrRuO_3 

Figura 5.12: Espectro de fotoemissão de banda de valência dos filmes finos de SrRuO_3 , em função do número de monocamadas (MC). Um espectro do substrato de SrTiO_3 também é mostrado. A banda de valência deste não apresenta nenhuma estrutura na região do nível de Fermi até aproximadamente 2,0 eV de energia de ligação.

A Figura 5.13 exibe com mais detalhe as regiões de baixa energia de ligação dos espectros da Figura 5.12. Os resultados das medidas de fotoemissão deste trabalho estão de acordo com aqueles apresentados na Figura 2.6. Como já mencionado, no espectro de fotoemissão de banda de valência, o comportamento elétrico de um material pode ser caracterizado pelo sinal obtido no nível de Fermi: um composto apresenta comportamento metálico quando seu peso espectral é não-nulo nessa região, e comportamento isolante quando o mesmo é nulo. De acordo com os resultados, a densidade de estados no nível de Fermi diminui com a diminuição do número de camadas, enquanto o pico coerente se move para energias de ligação mais altas. O comportamento do material é metálico até a oitava MC e claramente isolante a partir de duas MC, evidenciando uma transição de fase metal-isolante. A amostra com 04 monocamadas é tomada como sendo o limite da transição. De fato, trabalhos anteriores mostram que com 04 monocamadas o composto SrRuO_3 já possui comportamento

isolante. Nossos resultados, no entanto, apresentam estados no nível de Fermi que podem ser atribuídos a pequenas variações na estequiometria da amostra.

Espectros de fotoemissão da banda de valência de filmes finos de SrRuO_3

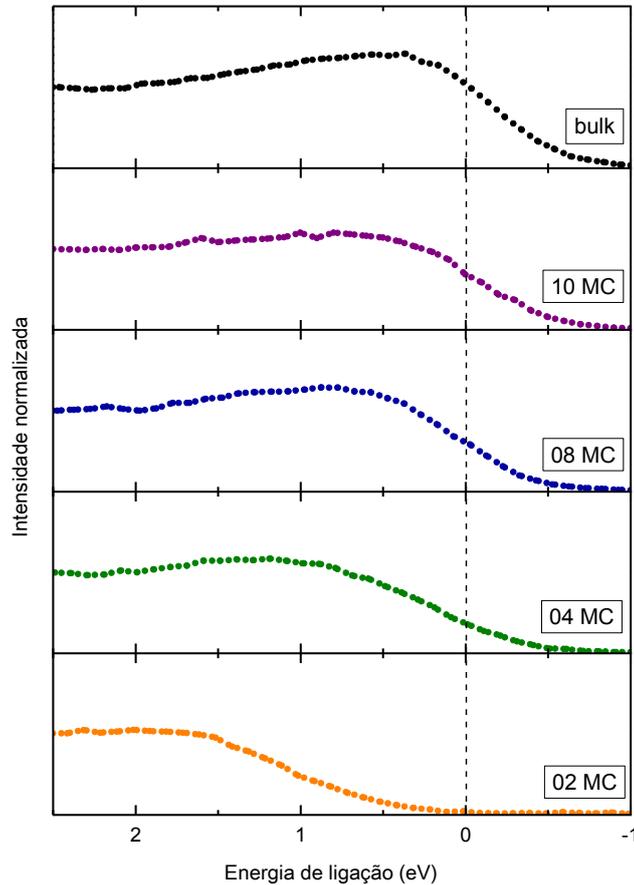


Figura 5.13: Espectros de fotoemissão de banda de valência, próximo ao nível de Fermi, de filmes finos de SrRuO_3 , em função do número de monocamadas (MC) Na medida em que o número de monocamadas é reduzido, a intensidade do espectro no nível de Fermi é reduzida, até se tornar nula, assinalando uma transição de fase metal-isolante.

5.3.4. Parâmetros inter-cluster e espessura dos filmes finos

A Figura 5.14 mostra o resultado dos cálculos com o modelo de cluster estendido para o espectro de banda de valência de filmes finos de SrRuO_3 crescidos com 100, 10, 08, 04 e 02 monocamadas. Esses valores são representativos do composto tanto em sua forma *bulk*, como acima, no limite e abaixo da transição de fase. A linha pontilhada denota o nível de Fermi.

A blindagem não-local foi incluída para simular flutuações de carga com origem em outros clusters, que atuam como um meio efetivo no qual o cluster de $(\text{RuO}_6)^{8-}$ está embebido. De acordo com os cálculos de estrutura de bandas apresentados na Figura 5.9, os estados que

populam o nível de Fermi possuem simetria t_{2g} minoritária. Esses estados são, portanto, os estados de mais baixa energia, e as flutuações não-locais foram restritas a orbitais com essa simetria.

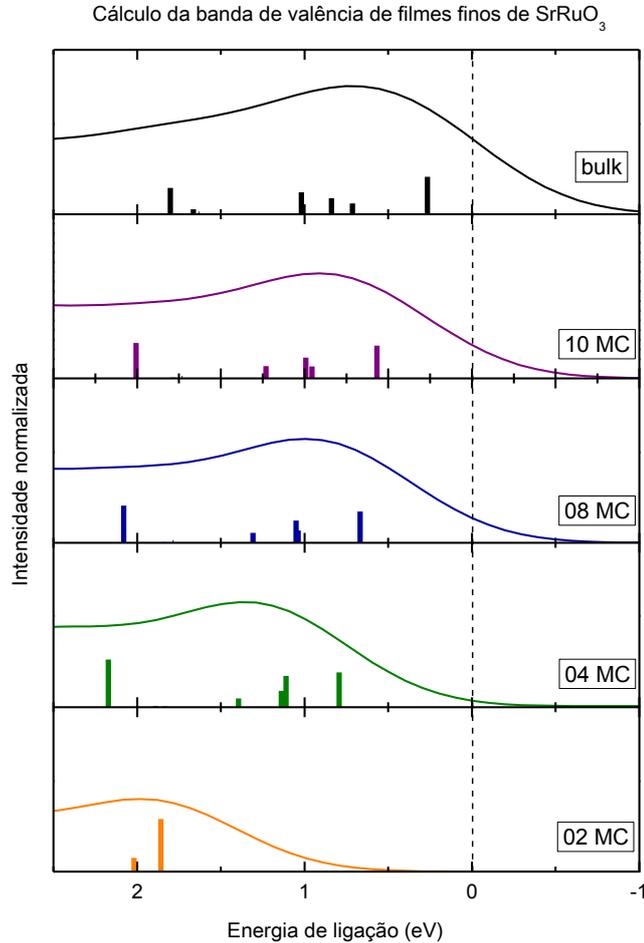


Figura 5.14: Peso espectral calculado com o modelo de cluster estendido para a banda de valência de filmes finos de SrRuO_3 com diferentes espessuras. Na medida em que o número de monocamadas é reduzido, o pico coerente da banda de valência desaparece na transição de fase, abrindo o gap no nível de Fermi.

Na blindagem coerente, incluída na fase metálica (de 100 a 04 MC), as flutuações têm caráter coletivo, e são provenientes de estados delocalizados no nível de Fermi. A energia de transferência de carga Δ^* e integral de transferência T^* podem ser entendidas como um mapeamento de flutuações de ordens superiores em Δ e T_π . A restrição da dimensionalidade do sistema, causada pela diminuição do número de monocamadas, faz com que a dispersão destes estados delocalizados seja diminuída, afetando a largura de banda e, suprimindo gradativamente as flutuações metálicas. Assim, no cálculo dos espectros da Figura 5.14, os

valores de Δ^* e T^* foram reduzidos proporcionalmente ao número de monocamadas e de modo a dar o melhor acordo com o experimento, a fim de incorporar o efeito da mudança na dimensionalidade do sistema. Como resultado, a relação de intensidade entre os picos coerente e incoerente diminui gradativamente, e o primeiro se afasta-se do nível de Fermi.

Por outro lado, na blindagem de Hubbard, utilizada no cálculo da amostra de 2 MC, as flutuações têm origem apenas nos íons de rutênio vizinhos, já que os estados delocalizados e as flutuações de cargas coletivas são totalmente suprimidas na fase isolante. Assim, os parâmetros associados a esse canal de blindagem são a energia de transferência de carga Δ' , definida como $\Delta' = U$ e a integral de transferência T' , cujo valor foi escolhido ser igual ao de T^* para a amostra de 04 MC. Como resultado do alto valor de Δ' , o pico coerente move-se para energias mais altas, dando origem a um *gap* de energia no nível de Fermi.

Os resultados estão em bom acordo com o espectro experimental, reproduzindo não só as posições em energia e intensidades relativas dos picos, mas também a mudança de comportamento elétrico do material.

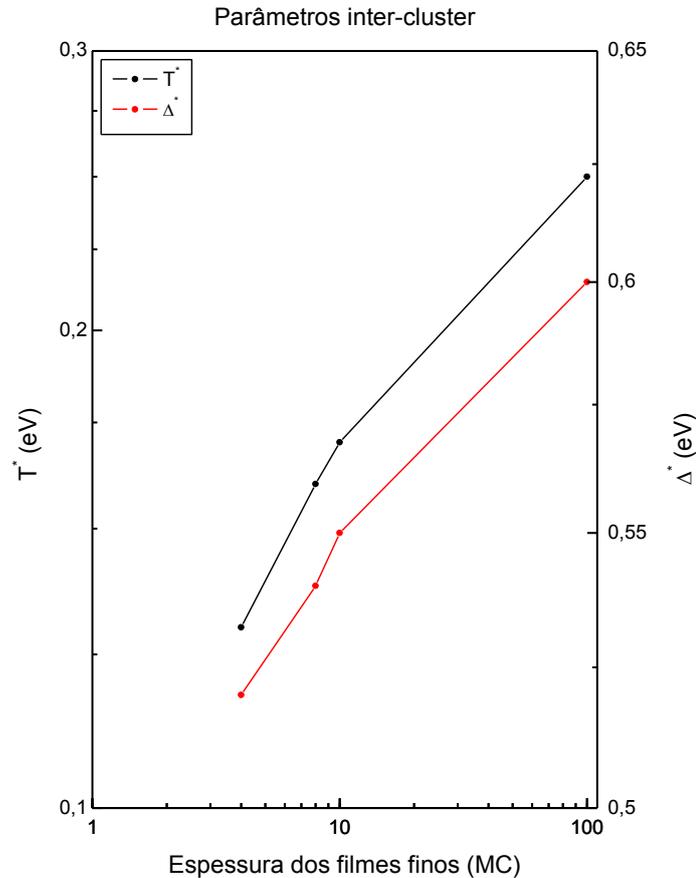


Figura 5.15: Evolução dos parâmetros Δ^* e T^* com o número de monocamadas. O comportamento monotônico reflete a mudança gradual na dimensionalidade do sistema.

A Figura 5.15 mostra a evolução dos parâmetros inter-cluster utilizados nos cálculos da fase metálica em função da espessura dos filmes. Os valores de Δ^* e T^* aparentam seguir uma lei de potência com o número de monocamadas, porém nenhuma tentativa de estimar expoentes é apresentada aqui. É válido lembrar que esses mecanismos de blindagem não-locais já foram utilizados para explicar a transição de fase metal-isolante em outros compostos e os parâmetros aqui apresentados estão de acordo com outros valores encontrados na literatura (R. J. O. Mossaneke e M. Abbate, 2006).

5.3.5. Conclusões

A estrutura eletrônica de filmes finos de SrRuO_3 com diferentes espessuras foi estudada por espectroscopia de fotoemissão de raios X. Os espectros experimentais revelam uma redução contínua do peso espectral em baixas energias, que acompanha a diminuição da espessura das amostras. O material passa por uma transição de fase metal-isolante em aproximadamente 4 monocamadas, identificada no espectro de fotoemissão pela ausência de peso espectral no nível de Fermi.

Os resultados experimentais foram interpretados via modelo de cluster estendido. Os cálculos incluíram um canal de blindagem coerente na fase metálica e um canal de blindagem de Hubbard na fase isolante. Os parâmetros inter-cluster foram reduzidos conforme a espessura dos filmes finos, até finalmente o sistema passar pela transição de fase. O modelo foi capaz de simular a banda de valência dos vários filmes finos estudados e a transição de fase metal-isolante apresentada pelo composto. A diminuição nos parâmetros Δ^* e T^* acompanha a espessura dos filmes finos, revelando o efeito de diminuição da dimensionalidade do sistema, que leva à transição de fase metal-isolante.

6. CONCLUSÕES

Esta dissertação estudou a estrutura eletrônica da perovskita SrRuO_3 . Esse composto é um dos membros terminais da família de Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$, com $n \rightarrow \infty$. Em sua forma volumétrica, o SrRuO_3 apresenta comportamento metálico e ferromagnetismo itinerante, sendo o único óxido de metal de transição da série $4d$ a apresentar tais propriedades na mesma fase. Por outro lado, filmes finos de SrRuO_3 passam por transições de fase metal-isolante e ferro-paramagnética em função de sua espessura. A estrutura eletrônica do SrRuO_3 foi estudada utilizando-se espectroscopia de fotoemissão (ressonante) de raios X e de absorção de raios X. Os resultados experimentais foram interpretados via modelo de cluster estendido.

Os resultados mostram que o composto está em um regime de transferência de carga negativo ($\Delta_{\text{eff}} < 0$), ou seja, o estado fundamental é dominado por configurações com buracos na banda de O $2p$, levando o sistema a um estado altamente hibridizado. O valor negativo de Δ_{eff} decorre dos altos valores a interação de troca interatômica (J) e do campo cristalino ($10 Dq$). Além disso, a banda de O $2p$ na região próxima ao nível de Fermi apresenta alta polarização de spin, indicando que há momento magnético presente nos íons de oxigênio. Este fato pode favorecer o ordenamento ferromagnético no composto SrRuO_3 , já que, na estrutura perovskita, a interação entre os momentos dos íons de rutênio é intermediada pelos íons de oxigênio.

O nível interno e a banda de valência apresentam similaridades: em ambos os espectros, as regiões de mais baixa energia são dominadas por estados bem-blindados, enquanto os estados fracamente blindados aparecem em energias mais altas. A contribuição dos estados de Ru $4d$ foi extraída a partir da fotoemissão ressonante de alta energia na borda Ru L_3 , que revelou a contribuição desses estados por toda a banda de valência, especialmente em uma região antes entendida como tendo caráter apenas de O $2p$. O espectro de absorção de raios X na borda de O $1s$ é dominado por efeitos de campo cristalino e interação de troca, e o bom acordo dos resultados do modelo de cluster confirma os altos valores dessas interações e dos parâmetros utilizados. Ainda, esses efeitos também governam a forma do espectro de condutividade óptica, cuja contribuição regular evidencia a alta mistura entre estados de Ru $4d$ e O $2p$. Assim, os espectros apresentam assinaturas tanto de efeitos de covalência, quanto de efeitos de correlação, de modo que os estados de O $2p$ e os efeitos de muitos-corpos

devem ser levados em conta explicitamente na descrição e compreensão da estrutura eletrônica e das propriedades físicas do SrRuO_3 .

A estrutura eletrônica do SrRuO_3 obtida pelo modelo de cluster estendido foi comparada com resultados do cálculo de estrutura de bandas. Apesar do acordo qualitativo entre o peso espectral e a DOS calculadas pelos dois métodos, o modelo de cluster estendido resultou em uma estrutura eletrônica mais misturada e intrincada na região próxima ao nível de Fermi. Este fato é atribuído principalmente ao regime de transferência de carga negativo. Quanto ao espectro de fotoemissão de banda de valência, o cálculo de estrutura de bandas não foi capaz reproduzir satisfatoriamente o espectro experimental, fato atribuído às aproximações feitas no potencial de troca e correlação e à restrição dos resultados ao estado fundamental do sistema. Finalmente, a contribuição de O $2p$ para a banda de condução, obtida pelos dois modelos, é comparada com o espectro de absorção de O $1s$. Em contraste com o que ocorre com a banda de valência, o acordo entre cálculo e experimento é satisfatório para ambos os modelos. O bom acordo, nesse caso, é devido à menor influência dos efeitos de correlação eletrônica nesse espectro.

A estrutura eletrônica de filmes finos de SrRuO_3 com diferentes espessuras foi estudada por espectroscopia de fotoemissão de raios X. O material passa por uma transição de fase metal-isolante em aproximadamente 4 monocamadas, que pode ser vista no espectro de fotoemissão pela ausência de peso espectral no nível de Fermi. De fato, os espectros experimentais revelam uma redução contínua do peso espectral na região próxima ao nível de Fermi, que acompanha a diminuição da espessura das amostras. Paralelamente, o modelo de cluster estendido foi capaz de simular a banda de valência dos vários filmes finos estudados e a transição de fase metal-isolante apresentada pelo composto. Os parâmetros inter-cluster foram reduzidos para simular a diminuição da dimensionalidade do sistema, até finalmente o sistema passar pela transição de fase. O gráfico dos parâmetros Δ^* e T^* em função do número de monocamadas das amostras em revelou um comportamento monotônico dos parâmetros durante a transição de fase metal-isolante.

Após a compreensão detalhada da estrutura eletrônica do SrRuO_3 , possíveis trabalhos futuros incluem o estudo da transição de fase ferro-paramagnética na série $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, da transição de fase metal-isolante na série $\text{SrRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, e das mudanças na estrutura eletrônica causadas por efeitos de dimensionalidade na família de Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$.

REFERÊNCIAS

- A. Callaghan, C. W. Moeller, e R. Ward, *Inorg. Chem.* **5**, 1573 (1966).
- A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, e M. Onoda, *Phys. Rev. B* **53**, 1161 (1996).
- A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara, e F. M. F. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1796 (1992).
- A. Fujimori e F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984).
- A. Fukushima, F. Iga, I. H. Inoue, K. Murata, e Y. Nishihara, *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 409 (1994).
- A. Mackenzie, J. Reiner, A. Tyler, L. Galvin, S. Julian, M. Beasley, T. Geballe, e A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **58**, R13318 (1998).
- C. A. M. dos Santos, B. D. White, Y.-K. Yu, J. J. Neumeier, e J. A. Souza, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 266405 (2007).
- C. A. M. dos Santos, M. S. da Luz, Yi.-Kuo Yu, J. J. Neumeier, J. Moreno, e B. D. White, *Phys. Rev. B* **77**, 193106 (2008).
- D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, e T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973).
- D. B. McWhan, T. M. Rice, e J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969).
- D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, e J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* **8**, 841 (1969).
- D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Takizawa, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, e H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162508 (2005).
- D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell, e D. S. L. Law, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4636 (2010).
- E. Jakobi, S. Kanungo, S. Sarkar, S. Schmitt, e T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **83**, R041103 (2011).
- E. B. Guedes, M. Abbate, K. Ishigami, A. Fujimori, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, F. C. Vicentin, P. T. Fonseca, e R. J. O. Mossaneck, *Phys. Rev. B* **86**, 235127 (2012).
- F. J. Morin, *Phys. Rev.* **93**, 1199 (1954).
- F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- F. M. F de Groot e A. Kotani, em *Core Level Spectroscopy of Solids* (Taylor and Francis, 2008).

- G. Cao, L. Balicas, W. H. Song, Y. P. Sun, Y. Xin, V. A. Bondarenko, J. W. Brill, S. Parkin, e X. N. Lin, *Phys. Rev. B* **68**, 174409 (2003).
- G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow e R. P. Guertin, *Phys. Rev. B.* **56**, 321 (1997).
- G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981).
- H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **59**, 7422 (1999).
- H. Hadipour e M. Akhavan, *J. Sol. State Chem.* **183**, 1678 (2010).
- H. T. Jeng, S. H. Lin, e C. S. Hsue, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 067002 (2006).
- H Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno, e Y. Kawamoto, *Mater. Res. Bull.* **29**, 1271 (1994).
- H.-D. Kim, H.-J. Noh, K. H. Kim, e S.-J. Oh, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126404 (2004).
- I. I. Mazin e D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **56**, 2556 (1997).
- J. Ahn, J. Bak, H. Choi, T. Noh, J. Han, Y. Bang, J. Cho, e Q. Jia, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5321 (1999).
- J. C. Slater e G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- J. Kim, J. Chung, e S.-J. Oh, *Phys. Rev. B* **71**, 121406 (2005).
- J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey, S. Sanvito, e N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **78**, 155107 (2008).
- J. Mercier, G. Fourcaudot, Y. Monteil, C. Bec, e R. Hillel, *J. Cryst.Growth***59**, 599 (1982).
- J. Okamoto, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Hase, M. Nohara, H. Takagi, Y. Takeda, e M. Takano, *Phys. Rev. B* **60**, 2281 (1999).
- J. Park, S.-J. Oh, J.-H. Park, D. Kim, e C.-B.Eom, *Phys. Rev. B* **69**, 085108 (2004).
- J. S. Lee, Y. S. Lee, T. W. Noh, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, R. S. Perry, Y. Maeno, Y. Yoshida, S. I. Ikeda, J. Yu, e C. B. Eom, *Phys. Rev. B* **70**, 085103 (2004).
- J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, e G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **45**, 1612 (1992).
- J. Zaanen, G. A. Sawatzky, e J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, e C.-Q. Jin, *Phys. Rev. B* **85**, 184430 (2012).
- J.J. Yeh e I. Lindau, *At.Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).

- K. Fujioka, J. Okamoto, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Hase, M. Abbate, H. Lin, C. Chen, Y. Takeda, e M. Takano, Phys. Rev. B **56**, 6380 (1997).
- K. Maiti e R. Singh, Phys. Rev. B **71**, R161102 (2005).
- K. Maiti, Phys. Rev. B **73**, 235110 (2006).
- L. Ben-Dor e Y. Shimony, Mater. Res. Bull. **9**, 837 (1974).
- L. de' Medici, J. Mravlje e A. Georges, Phys. Rev. Lett. **107**, 256401 (2011). ,
- L. F. Mattheis, Phys. Rev. **181**, 987 (1969).
- L. F. Mattheis, Phys. Rev. B **6**, 4718 (1972).
- L. Klein, J. Dodge, C. Ahn, G. Snyder, T. Geballe, M. Beasley, e A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **77**, 2774 (1996).
- L. M. S. Alves, V. I. Damasceno, C. A. M. dos Santos, A. D. Bortolozo, P.A. Suzuki, H. J. Izario Filho, A. J. S. Machado, e Z. Fisk, Phys. Rev. B **81**, 174532 (2010).
- M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha, e H. Tolentino, J. SynchrotronRadiat. **6**, 964 (1999).
- M. Imada, A. Fujimori e Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- M. Taguchi, A. Chainani, N. Kamakura, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin, E. Ikenaga, T. Yokoya, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata e K. Motoya, Phys. Rev. B **71**, 155102 (2005).
- M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki, e H. Koinuma, Phys. Rev. B **72**, 060404 (2005). Mahadevan, P., N. Shanthi, e D. D. Sarma, Phys. Rev. B **54**, 11199 (1996).
- P. A. Cox, em *The electronic structure and chemistry of solids*, (Oxford University Press, 1987).
- P. A. Cox, em *Transition Metal Oxides*, (Oxford Science Publications, 1992).
- P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, e G. Santi, Phys. Rev. B **53**, 4393 (1996).
- P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
- P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. B **136**(3B): *ibid* **864**, (1964).
- P. Kostic, Y. Okada, N. Collins, Z. Schlesinger, J. Reiner, L. Klein, A. Kapitulnik, T. Geballe, e M. Beasley, Phys. Rev. Lett. **81**, 2498 (1998).

- P. Villars e K. Cenzual, *Pearson's Crystal data: Crystal Structure Database for Inorganic compounds* (on CD-ROM), version 1.0, Release 2007/8 ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- R. Gupta, M. Kim, H. Barath, S. L. Cooper, G. Cao, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067004 (2006).
- R. J. O. Mossaneck, I. Preda, M. Abbate, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, A. Vollmer, A. Gutiérrez, e L. Soriano, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 437 (2011).
- R. J. O. Mossaneck, A. Mocellin, M. Abbate, B. G. Searle, P. T. Fonseca, e E. Morikawa, *Phys. Rev. B* **77**, 075118 (2008).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate e A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **74**, 155127 (2006).
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca e F. C. Vicentin, *Phys. Rev. B* **79**, 033104 (2009)
- R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca, e F. C. Vicentin, *J. Phys. Cond. Matt.* **22**, 095601 (2010).
- R. Nyholm e N. Martensson, *Chem. Phys. Lett.* **74**, 337 (1980).
- R. S. Singh e K. Maiti, *Phys. Rev. B* **76**, 085102 (2007).
- S. Grebinskij, M. Senulis, H. Tvardauskas, V. Bondarenka, V. Lisauskas, B. Vengalis, B. A. Orłowski, R. L. Johnson, e S. Mickevicius, *Rad. Phys. Chem.* **80**, 1140 (2011).
- S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, e L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- S. Tanuma, C. J. Powell e D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **43**, 689 (2011).
- Th. Pruschke, D.L. Cox, e M. Jarrell, *Phys. Rev. B* **47**, 3553 (1993).
- W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- X. N. Lin, Z. X. Zhou, V. Durairaj, P. Schlottmann, e G. Cao, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017203 (2005).
- Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz e G. F. Lichtenberg, *Nature* **372**(6506), 532 (1994).
- Y. S. Lee, J. S. Lee, T. W. Noh, D. Y. Byun, K. S. Yoo, K. Yamaura, e E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **67**, 113101 (2003).
- Z. Q. Mao, M. Zhou, J. Hooper, V. Gloub, C. J. O'Connor, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 077205 (2006)

APÊNDICE A – MODELO DE CLUSTER

A1. PESO ESPECTRAL DE REMOÇÃO

Esta seção apresenta um exemplo do cálculo do peso espectral de remoção $A_{RS}(\omega)$. Serão considerados os efeitos de multipletto, mas, por simplicidade, a blindagem não-local não foi incluída aqui.

A função de onda do estado fundamental (GS) foi expandida até a configuração $d^6\bar{L}^2$ (eq. A1.1). As configurações que compõem a base utilizada estão ilustradas na Figura A1.1.

$$|\psi_{GS}\rangle = \alpha|d^4\rangle + \beta_1|d^5\bar{L}\rangle_1 + \beta_2|d^5\bar{L}\rangle_2 + \beta_3|d^5\bar{L}\rangle_3 + \gamma_1|d^6\bar{L}^2\rangle_1 + \gamma_2|d^6\bar{L}^2\rangle_2 + \gamma_3|d^6\bar{L}^2\rangle_3 + \gamma_4|d^6\bar{L}^2\rangle_4 + \gamma_5|d^6\bar{L}^2\rangle_5 + \gamma_6|d^6\bar{L}^2\rangle_6 \quad (\text{A1.1})$$

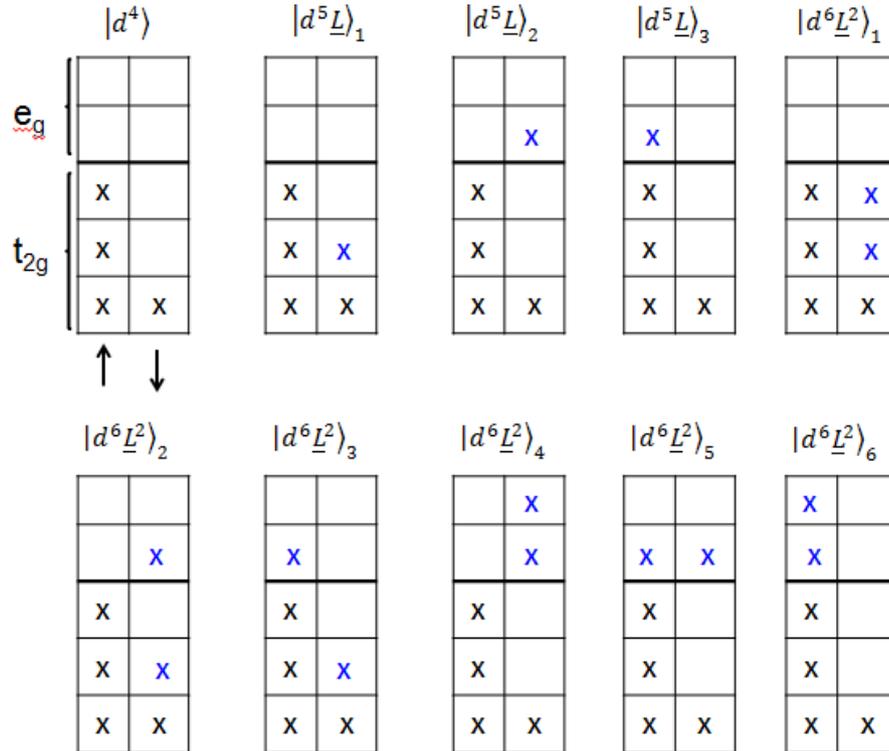


Figura A1.1: Configurações da base utilizadas na expansão da função de onda do estado fundamental.

Os elementos de matriz do Hamiltoniano da equação 4.1 na base do GSsão (em que $T_p = pp\sigma - pp\pi$):

Tabela A1.I: Elementos de matriz do Hamiltoniano da eq. 4.1, na base do estado fundamental.

$$\begin{array}{c}
\langle d^4 | \\
\langle d^5 \underline{L} | \\
\langle d^6 \underline{L}^2 |
\end{array}
\begin{array}{c}
|d^4\rangle \\
|d^5 \underline{L}\rangle_1 \\
|d^5 \underline{L}\rangle_2 \\
|d^5 \underline{L}\rangle_3 \\
|d^5 \underline{L}\rangle_3 \\
|d^6 \underline{L}^2\rangle_1 \\
|d^6 \underline{L}^2\rangle_2 \\
|d^6 \underline{L}^2\rangle_3 \\
|d^6 \underline{L}^2\rangle_4 \\
|d^6 \underline{L}^2\rangle_5 \\
|d^6 \underline{L}^2\rangle_6
\end{array}
\begin{bmatrix}
0 & -16Dq & & & & & & & & & \\
-3J & \sqrt{2}T_\pi & \sqrt{2}T_\sigma & \sqrt{2}T_\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\Delta - 20Dq & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{1}T_\pi & \sqrt{2}T_\sigma & \sqrt{2}T_\sigma & 0 & 0 & 0 \\
-4J - Tp & & \Delta - 10Dq & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}T_\pi & \sqrt{1}T_\sigma & \sqrt{2}T_\sigma & 0 & 0 \\
-6J + Tp & & -6J + Tp & \Delta - 10Dq & 0 & \sqrt{2}T_\pi & 0 & 0 & \sqrt{2}T_\sigma & \sqrt{1}T_\sigma & 0 \\
& & & -4J + Tp & 0 & & & & & & \\
& & & & 2\Delta + U & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & -24Dq & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & -6J - 2Tp & 2\Delta + U & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & -14Dq - 6J & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & & 2\Delta + U & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & & -14Dq - 7J & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & & & 2\Delta + U - 4Dq & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & & & -10J + 2Tp & 0 & 0 & 0 \\
& & & & & & & & 2\Delta + U & 0 & 0 \\
& & & & & & & & -4Dq & 0 & 0 \\
& & & & & & & & -7J + 2Tp & 0 & 0 \\
& & & & & & & & & 2\Delta + U & 0 \\
& & & & & & & & & -4Dq & 0 \\
& & & & & & & & & -6J + 2Tp & 0
\end{bmatrix}$$

Os estados de remoção desejados são obtidos removendo-se um elétron de simetria $T_{2g\downarrow}$ e de simetria $T_{2g\uparrow}$ da primeira configuração de base do estado fundamental. Assim, as funções de onda dos dois RS são expandidas até a configuração $d^5 \underline{L}^2$, como nas equações A.2a e A.2b. As configurações que compõem a base utilizada para a expansão do estado de remoção $T_{2g\downarrow}$ estão ilustradas na Figura A1.2.

$$\begin{aligned}
|\psi_{RS_{t\downarrow}}\rangle = & \delta |d^3\rangle + \varepsilon_1 |d^4 \underline{L}\rangle_1 + \varepsilon_2 |d^4 \underline{L}\rangle_2 + \varepsilon_3 |d^4 \underline{L}\rangle_3 + \zeta_1 |d^5 \underline{L}^2\rangle_1 + \zeta_2 |d^5 \underline{L}^2\rangle_2 + \zeta_3 |d^5 \underline{L}^2\rangle_3 + \\
& + \zeta_4 |d^5 \underline{L}^2\rangle_4 + \zeta_5 |d^5 \underline{L}^2\rangle_5 + \zeta_6 |d^5 \underline{L}^2\rangle_6
\end{aligned} \quad (A1.2a)$$

$$\begin{aligned}
|\psi_{RS_{t\uparrow}}\rangle = & \delta |d^3\rangle + \varepsilon_1 |d^4 \underline{L}\rangle_1 + \varepsilon_2 |d^4 \underline{L}\rangle_2 + \varepsilon_3 |d^4 \underline{L}\rangle_3 + \varepsilon_4 |d^4 \underline{L}\rangle_4 + \zeta_1 |d^5 \underline{L}^2\rangle_1 + \zeta_2 |d^5 \underline{L}^2\rangle_2 + \\
& + \zeta_3 |d^5 \underline{L}^2\rangle_3 + \zeta_4 |d^5 \underline{L}^2\rangle_4 + \zeta_5 |d^5 \underline{L}^2\rangle_5 + \zeta_6 |d^5 \underline{L}^2\rangle_6 + \zeta_7 |d^5 \underline{L}^2\rangle_7 + \zeta_8 |d^5 \underline{L}^2\rangle_8 + \zeta_9 |d^5 \underline{L}^2\rangle_9
\end{aligned} \quad (A1.2b)$$

As matrizes de \hat{H} para os estados de remoção acima são similares àquela para o GS. Os autoestados e autoenergias dos Hamiltonianos acima foram encontrados por diagonalização exata. O verdadeiro estado fundamental é o autoestado de GS $|\psi_{GS}^0\rangle$ referente à menor autoenergia E_{GS}^0 . Já os autoestados de RS serão denotados por $|\psi_{RS_{t\downarrow}}^m\rangle$ e $|\psi_{RS_{t\uparrow}}^m\rangle$, e as autoenergias correspondentes por $E_{RS_{t\downarrow}}^m$ e $E_{RS_{t\uparrow}}^m$ com $m = 1 \dots 10$ para a remoção do elétron de simetria $T_{2g\downarrow}$ e $m = 1 \dots 14$ para a remoção do elétron de simetria $T_{2g\uparrow}$.

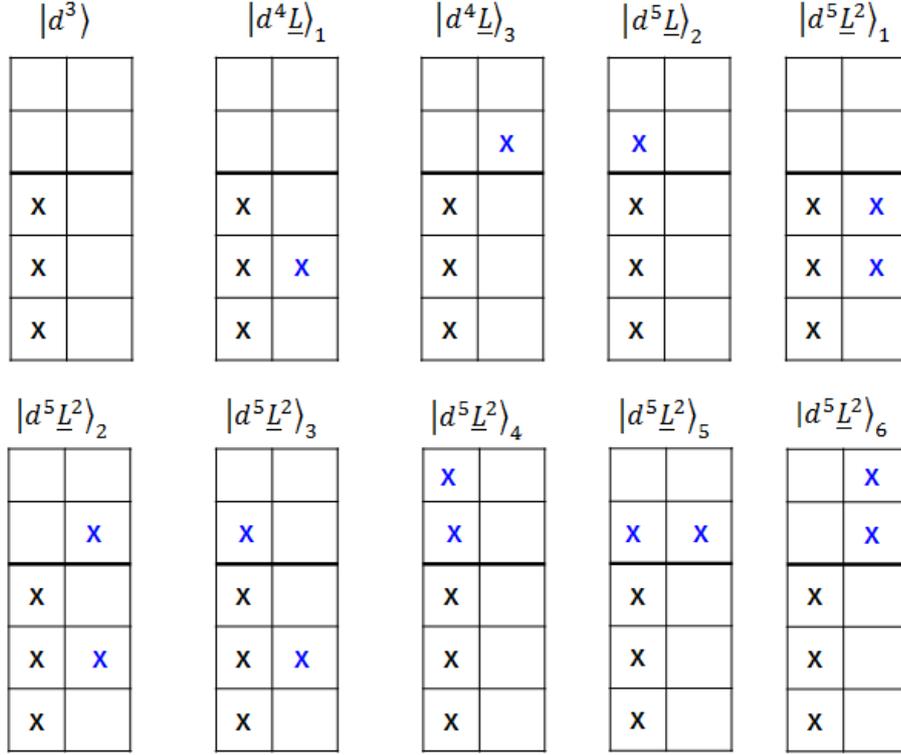


Figura A1.2: Configurações da base utilizadas na expansão da função de onda do estado de remoção T_{2g} .

O peso espectral, na aproximação súbita, é calculado via regra de ouro de Fermi (eq. 4.10):

$$\begin{aligned}
 A^{N-1}(\omega) = & \sum_m |\langle \psi_{RS_{t\downarrow}}^m | \hat{O}_{t\downarrow} | \psi_{GS}^0 \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_{RS_{t\downarrow}}^m - E_{GS}^0)) + \\
 & + \sum_m |\langle \psi_{RS_{t\uparrow}}^m | \hat{O}_{t\uparrow} | \psi_{GS}^0 \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_{RS_{t\uparrow}}^m - E_{GS}^0))
 \end{aligned} \tag{A1.5}$$

Os operadores $\hat{O}_{t\downarrow, t\uparrow}$, que levam o sistema do estado fundamental para os estados finais, são dados por:

$$\hat{O}_{t\downarrow} = \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} + \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} \tag{A1.6a}$$

$$\hat{O}_{t\uparrow} = \hat{p}_{t_{2g\uparrow}} + \hat{d}_{t_{2g\uparrow}} \tag{A1.6b}$$

Então:

$$\begin{aligned}
A^{N-1}(\omega) &= \sum_m \left| \langle \psi_{RS_{t\downarrow}}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} + \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - (E_{RS_{t\downarrow}}^m - E_{GS}^0)) + \\
&+ \sum_m \left| \langle \psi_{RS_{t\uparrow}}^m | \hat{p}_{t_{2g\uparrow}} + \hat{d}_{t_{2g\uparrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - (E_{RS_{t\uparrow}}^m - E_{GS}^0))
\end{aligned} \tag{A1.7}$$

Desenvolvendo a primeira parcela:

$$\begin{aligned}
\sum_m \left| \langle \psi_{RS}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} + \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 &= \sum_m \left\{ \langle \psi_{RS}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} + \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \langle \psi_{GS}^0 | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger + \hat{d}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger | \psi_{RS}^m \rangle \right\} = \\
&= \sum_m \left\{ \langle \psi_{RS}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \langle \psi_{GS}^0 | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger | \psi_{RS}^m \rangle \right. \\
&\quad + \langle \psi_{RS}^m | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \langle \psi_{GS}^0 | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger | \psi_{RS}^m \rangle \langle \psi_{RS}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \langle \psi_{GS}^0 | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger | \psi_{RS}^m \rangle \\
&\quad \left. + \langle \psi_{RS}^m | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \langle \psi_{GS}^0 | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger | \psi_{RS}^m \rangle \right\} = \\
&= \langle \psi_{GS}^0 | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{RS}^m \rangle + \langle \psi_{GS}^0 | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{RS}^m \rangle \\
&\quad + \sum_m \left\{ \left| \langle \psi_{RS}^m | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{RS}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 \right\}
\end{aligned}$$

Mas,

$$\langle \psi_{GS}^0 | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{RS}^m \rangle = \langle \psi_{GS}^0 | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}}^\dagger \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{RS}^m \rangle = 0$$

Então:

$$\begin{aligned}
A^{N-1}(\omega) &= \sum_m \left\{ \left| \langle \psi_{RS_{t\downarrow}}^m | \hat{d}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{RS_{t\downarrow}}^m | \hat{p}_{t_{2g\downarrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 \right\} \delta(\hbar\omega - (E_{RS_{t\downarrow}}^m - E_{GS}^0)) + \\
&\sum_m \left\{ \left| \langle \psi_{RS_{t\uparrow}}^m | \hat{d}_{t_{2g\uparrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{RS_{t\uparrow}}^m | \hat{p}_{t_{2g\uparrow}} | \psi_{GS}^0 \rangle \right|^2 \right\} \delta(\hbar\omega - (E_{RS_{t\uparrow}}^m - E_{GS}^0))
\end{aligned} \tag{A1.8}$$

A representação matricial dos operadores $\hat{d}_{t_{2g\downarrow}}$, $\hat{p}_{t_{2g\downarrow}}$, $\hat{d}_{t_{2g\uparrow}}$ e $\hat{p}_{t_{2g\uparrow}}$ é mostrada nas Tabelas A1.II – V:

A2. RESULTADOS NUMÉRICOS

Esta seção apresenta alguns resultados numéricos obtidos para o exemplo considerado no Apêndice A1.

Tabela A2.I: Elementos de matriz numéricos do Hamiltoniano da eq. 4.1, na base do estado fundamental, antes da diagonalização exata.

$$\begin{bmatrix} -0,82 & -\sqrt{2} & 2,2\sqrt{2} & 2,2\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & -9,75 & 0 & 0 & 0 & -1,0 & 2,2\sqrt{2} & 2,2\sqrt{2} & 0 & 0 \\ & & -5,55 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2} & 2,2 & 2,2\sqrt{2} & 0 \\ & & & -4,15 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 & 2,2\sqrt{2} & 2,2 \\ & & & & -8,18 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & -2,58 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & -3,28 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & 0,22 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & 2,32 & 0 \\ & & & & & & & & & 3,02 \end{bmatrix}$$

Tabela A2.II: Elementos de matriz numéricos do Hamiltoniano da eq. 4.1, na base de seus autoestados, após a diagonalização exata.

$$\begin{bmatrix} -13,28 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & -10,69 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & -7,97 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & -6,19 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & -4,22 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & -2,44 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & -0,40 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & 0,78 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & 3,22 & 0 \\ & & & & & & & & & 5,27 \end{bmatrix}$$

O verdadeiro estado fundamental, autovetor correspondente ao menor autovalor ($E_{GS}^0 = -13,28$ eV) de $\langle \psi_{GS} | \hat{H} | \psi_{GS} \rangle$, é:

$$|\psi_{GS}^0\rangle = -0,51|d^4\rangle - 0,65|d^5\underline{L}\rangle_1 + 0,31|d^5\underline{L}\rangle_2 + 0,25|d^5\underline{L}\rangle_3 - 0,12|d^6\underline{L}^2\rangle_1 + 0,22|d^6\underline{L}^2\rangle_2 + 0,24|d^6\underline{L}^2\rangle_3 - 0,05|d^6\underline{L}^2\rangle_4 - 0,11|d^6\underline{L}^2\rangle_5 - 0,03|d^6\underline{L}^2\rangle_6 \quad (\text{A2.1})$$

E a ocupação, calculada a partir do valor médio do operador \hat{N} é:

$$\langle \hat{N} \rangle = \langle \psi_{GS}^0 | \hat{N} | \psi_{GS}^0 \rangle = 4,8 \quad (\text{A2.2})$$

Finalmente, o peso espectral de remoção, obtido a partir da equação A1.8, utilizando-se os operadores $\hat{d}_{t_2g\downarrow}$, $\hat{p}_{t_2g\downarrow}$, $\hat{d}_{t_2g\uparrow}$ e $\hat{p}_{t_2g\uparrow}$ e os autoestados $|\psi_{GS}^0\rangle$, $|\psi_{RSt\downarrow}\rangle$ e $|\psi_{RSt\uparrow}\rangle$ é mostrado na Figura A2.1:

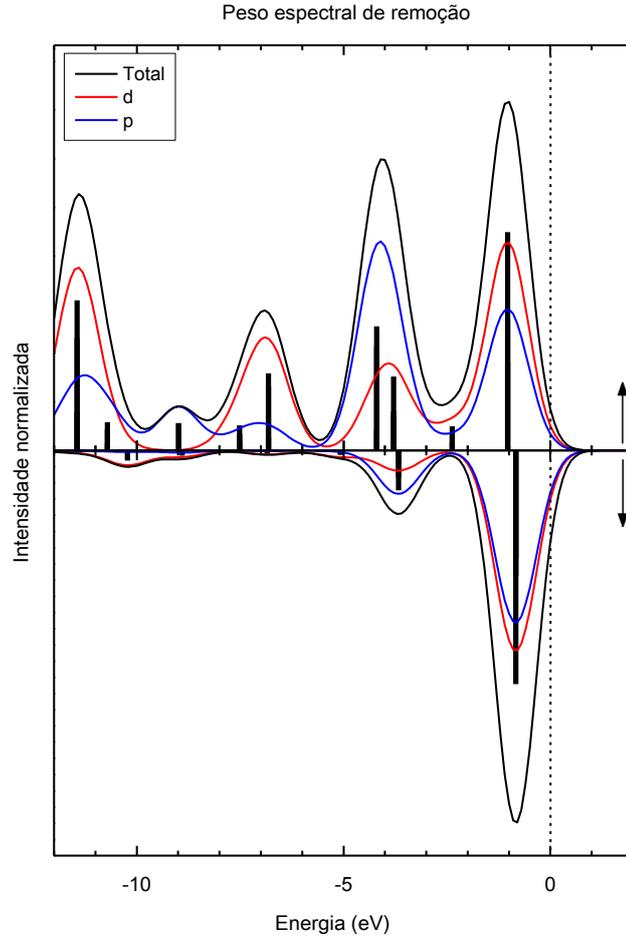


Figura A2.1: Peso espectral de remoção calculado para o exemplo do Apêndice A1. O espectro está separado nas contribuições majoritária e minoritária, assim como nos caracteres d (vermelho) e p (azul).

APÊNDICE B – DADOS CURRICULARES

B1. ARTIGOS PUBLICADOS

1. E. B. Guedes, M. Abbate, K. Ishigami, A. Fujimori, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, F. C. Vicentin, P. T. Fonseca, e R. J. O. Mossaneck: **Core level and valence band spectroscopy of SrRuO₃: Electron correlation and covalence effects**. Physical Review B **86**, 235127 (2012).

B2. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

1. **XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Águas de Lindóia, Brasil. Apresentação de pôster: Electronic Structure of SrRuO₃(2012)

2. **XIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**. Cuiabá, Brasil. Apresentação de pôster: Electronic Structure of SrRuO₃(2012).

3. **São Paulo Advanced School on Anisotropic Conductors and Superconductors**. Lorena, Brasil. Apresentação de pôster: Electronic Structure of SrRuO₃ (3D) and Sr₂RuO₄ (2D) Perovskites(2011).

4. **16th International Conference on Recent Progress in Many-Body Theories**. Bariloche, Argentina. Apresentação de pôster: Electronic Structure of SrRuO₃ (3D) and Sr₂RuO₄ (2D) Perovskites (2011).

5. **ANDES/ALPS School on Numerical Methods for Many-Body Theories**. Bariloche, Argentina (2011).

