

JULIANA MANICA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS RUTENATOS 2D E 3D:

Sr_2RuO_4 E 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. Miguel Abbate

CURITIBA

2006

Dedico este trabalho aos meus pais Ademir e Leocádia,

e ao meu noivo Marcelo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Miguel Abbate pela orientação e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais pelo grande apoio, amor e carinho durante toda a minha vida.

Ao meu noivo Marcelo G. Hönnicke pelo apoio, paciência e compreensão.

Aos colegas Edson M. Kakuno e Rodrigo J. O. Mossanek pelas valiosas discussões durante o trabalho.

Ao professor Edilson S. Silveira pelo apoio durante o estágio de docência.

Aos professores Dante H. Mosca Jr, Evaldo Ribeiro, Jonder Morais e Kleber D. Machado pelas valiosas sugestões na redação final desta dissertação.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Aos responsáveis pela infra-estrutura oferecida pelo LORXI, que foram necessárias para o desenvolvimento da parte teórica deste trabalho.

Ao Paulo de Tarso, do LNLS, pelo suporte técnico da linha SGM, onde foram realizadas as medidas de absorção de raios X.

À professora Silvia Cuffini pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

Aos demais professores e colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X	8
2.2 Espectroscopia de Fotoemissão	11
2.3.1 Orbitais Moleculares	13
2.3.2 Teoria do Campo Cristalino	15
2.4 Cálculo da Estrutura Eletrônica	18
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 Preparação das Amostras	20
3.2. Medidas de XAS	20
3.3 Medidas de PES	21
4. CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDA	22
5. ESPECTROS DE XAS E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS TEÓRICOS	34
6. MEDIDAS DE DICROÍSMO	39
7. COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE PES COM OS CÁLCULOS TEÓRICOS	43
8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
APÊNDICE	52

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> Diagrama enfatizando a estrutura cristalográfica 3D e 2D do SrRuO ₃ (a) e do Sr ₂ RuO ₄ (b) (sem enfatizar a distorção ortorrômbica). Do lado direito da figura (b) são mostradas as camadas de SrO e de RuO ₂ no Sr ₂ RuO ₄ . (c) Diagrama mostrando os átomos que formam um octaedro; O1: oxigênio apical, O2: oxigênio basal.....	2
<i>Figura 2</i> Diagrama esquemático mostrando os processos de absorção e de decaimento para o O.....	9
<i>Figura 3</i> Diagrama esquemático mostrando o modo transmissão (acima) e o modo decaimento (abaixo) usados para a detecção da XAS.	10
<i>Figura 4</i> Diagrama esquemático da PES. O detector analisa a energia cinética dos fotoelétrons ejetados.....	12
<i>Figura 5</i> Diagrama esquemático mostrando a formação de dois orbitais moleculares (b) a partir de dois orbitais 1s atômicos (a).	14
<i>Figura 6</i> Diagrama esquemático mostrando a energia relativa dos orbitais moleculares no RuO ₆ na simetria octaédrica.	15
<i>Figura 7</i> (a) Diagrama esquemático mostrando os átomos de Ru e O em um sistema octaédrico. (b) Os seis ligantes (O) de um sistema octaédrico que definem um sistema de coordenadas octaédricas.....	16
<i>Figura 8</i> (a) Desdobramento dos orbitais 4 <i>d</i> , em um sistema octaédrico.....	16
<i>Figura 9</i> Desdobramento dos níveis de energias <i>d</i> em um campo octaédrico..	17
<i>Figura 10</i> Estados de alto spin e baixo spin para um íon de um metal de transição <i>d⁴</i> em um ambiente de coordenação octaédrico.	18
<i>Figura 11</i> Densidade de estados total do SrRuO ₃ e as contribuições parciais dos estados de Ru 4 <i>d</i> e do O 2 <i>p</i> , projetados nos estados de spin majoritário (↑) e minoritário (↓). (unidade de fórmula = f.u.).....	23

<i>Figura 12</i> Densidade de estados total do SrRuO ₃ e as contribuições parciais dos estados de Sr 4 <i>d</i> , Ru 4 <i>d</i> e do O 2 <i>p</i> (unidade de fórmula = f.u.).....	25
<i>Figura 13</i> Densidade de estados total do Sr ₂ RuO ₄ e as contribuições parciais dos estados de Ru 4 <i>d</i> e do O 2 <i>p</i> , projetados nos estados de spin majoritário e minoritário.....	27
<i>Figura 14</i> Densidade de estados total do Sr ₂ RuO ₄ e as contribuições parciais dos estados de Sr 4 <i>d</i> , Ru 4 <i>d</i> e do O 2 <i>p</i>	29
<i>Figura 15</i> Comparação entre os estados de Ru 4 <i>d</i> do SrRuO ₃ e do Sr ₂ RuO ₄ ..	30
<i>Figura 16</i> Comparação entre os estados de O 2 <i>p</i> do SrRuO ₃ e do Sr ₂ RuO ₄ . (a) O1: oxigênio apical do SrRuO ₃ ; (b) O2: oxigênio basal do SrRuO ₃ ; (c) O1: oxigênio apical do SrRuO ₃ e (d) O2: oxigênio basal do SrRuO ₃	32
<i>Figura 17</i> Espectro de O 1 <i>s</i> XAS do SrRuO ₃ comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2 <i>p</i>	36
<i>Figura 18</i> Espectro de O 1 <i>s</i> XAS do Sr ₂ RuO ₄ comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2 <i>p</i>	37
<i>Figura 19</i> Comparação entre os espectros de XAS do SrRuO ₃ e do Sr ₂ RuO ₄ na borda 1 <i>s</i> do O.	38
<i>Figura 20</i> Espectros de XAS do Sr ₂ RuO ₄ com o feixe incidindo no cristal em duas direções: $\theta_i=0^\circ$ e $\theta_i=45^\circ$	40
<i>Figura 21</i> Densidade de estados total do Sr ₂ RuO ₄ projetado nos principais estados atômicos.....	41
<i>Figura 23</i> Espectro de PES do SrRuO ₃ comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2 <i>p</i>	44
<i>Figura 24</i> Espectro de PES do Sr ₂ RuO ₄ comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2 <i>p</i>	45

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1</i> Dados cristalográficos do Sr_2RuO_4 (Neumeier <i>et al</i> , 1994) e do SrRuO_3 (Kobayashi <i>et al</i> , 1994) utilizados nos cálculos realizados com o programa TB-LMTO-ASA.....	22
---	----

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a estrutura eletrônica do Sr_2RuO_4 e do SrRuO_3 . A banda de valência (os estados ocupados) foi estudada usando espectroscopia de fotoemissão (PES). A banda de condução (os estados desocupados) foi estudada usando espectroscopia de absorção (XAS) na borda $1s$ do O. Os espectros experimentais foram interpretados em termos dos estados eletrônicos calculados usando o método LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital). Nos espectros de XAS, a intensidade de absorção mostra uma boa indicação dos efeitos de covalência. O primeiro pico, em ambos os compostos, corresponde ao caráter de O $2p$ hibridizado com a banda de Ru t_{2g} . Esta estrutura não varia muito entre estes compostos. As estruturas relacionadas às bandas de Ru e_g e Sr $4d$ em mais altas energias apresentam maiores mudanças, que estão relacionadas às mudanças na dispersão causadas pela dimensionalidade. Nos espectros de PES, o primeiro pico logo abaixo ao nível de Fermi corresponde à banda de Ru $4d$, para o SrRuO_3 e para o Sr_2RuO_4 . As estruturas em maiores energias são atribuídas ao O $2p$ não-ligante e ao O $2p$ hibridizado com Ru $4d$. Nos cálculos de estrutura de banda é mostrada uma solução magnética para o SrRuO_3 . Entretanto, para o Sr_2RuO_4 uma solução ferromagnética não é estável. Esta pode ser analisada usando o critério de Stoner, através da densidade de estados no nível de Fermi.

ABSTRACT

In this work it was studied the electronic structure of the Sr_2RuO_4 and SrRuO_3 . The valence band (the occupied states) was studied using photoemission spectroscopy (PES). The conduction band (the unoccupied states) was studied using O $1s$ X-ray absorption spectroscopy (XAS). The experimental spectra were interpreted in terms of the electronic states calculated using the LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) method. In the XAS spectra, the absorption intensity shows a good indication of covalence effects. The first peak, in both compounds, corresponds to the O $2p$ character hybridized with the Ru t_{2g} band. This feature does not change very much in these compounds. The features related to the Ru e_g and Sr $4d$ at higher energies present larger changes, which are related to changes in the dispersion caused by the dimensionality. In the PES spectra, the first peak just below the Fermi level corresponds to the Ru $4d$ band, for the SrRuO_3 and for the Sr_2RuO_4 . The features at higher energies are attributed to O $2p$ non-bonding and O $2p$ hybridized with Ru $4d$. The band structure calculation presents a magnetic solution for the SrRuO_3 ; however, for Sr_2RuO_4 a ferromagnetic solution is not stable. This can be investigated using the Stoner criteria, to the density of states at the Fermi level.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos de rutênio apresentam uma ampla variedade de propriedades físicas, estruturais e magnéticas. Comparando apenas os compostos $ARuO_3$ e A_2RuO_4 , sendo A um elemento químico da família 2A da tabela periódica, temos que o $CaRuO_3$ é um metal paramagnético e apresenta a existência de ordenamento antiferromagnético de longo alcance ($T_N \approx 110$ K) (Longo *et al*, 1968). A dopagem do $CaRuO_3$ com Sr leva ao surgimento de ferromagnetismo no $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ para x maior que 0,3 (sendo que o valor da temperatura de Curie aumenta linearmente acima deste valor crítico) (Yoshimura *et al*, 1999). O composto Ca_2RuO_4 é um isolante antiferromagnético ($T_N \approx 110$ K), sendo que $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ torna-se condutor para $x > 0,2$. $BaRuO_3$ e Ba_2RuO_4 são ligas paramagnéticas (Shepard *et al*, 1997; Rijssenbeek *et al*, 1999).

O composto Sr_2RuO_4 é um condutor paramagnético e torna-se um supercondutor em temperaturas abaixo de $T_C \approx 0,93$ K (Maeno *et al*, 1994). Já o composto $SrRuO_3$ é um metal ferromagnético, com $T_C \approx 165$ K (Callaghan *et al*, 1966; Longo *et al*, 1968). Uma vez que o objetivo deste trabalho é estudar os dois últimos compostos, Sr_2RuO_4 e $SrRuO_3$, vale ressaltar algumas peculiaridades destes materiais. Sr_2RuO_4 é usado como substrato metálico para filmes de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ devido a pequenas distorções na rede (Litchenberg *et al*, 1992). Filmes de $SrRuO_3$ tem sido usados como camada de metal-normal em junções Josephson e como junções túnel ferromagnéticas de spin polarizado devido à alta estabilidade e à estrutura perovskita, os quais favorecem a integração com outros óxidos funcionais.

$SrRuO_3$ cristaliza na estrutura perovskita distorcida do tipo $GdFeO_3$ (ver a figura 1) com parâmetros de rede $a = 0,55328$ nm, $b = 0,78471$ nm e $c = 0,55692$ nm (Kobayashi *et al*, 1994). Então, o composto $SrRuO_3$ apresenta uma estrutura tridimensional (3D) formada por

camadas de octaedros compostas por oxigênios e rutênios com íons de Sr intersticiais. SrRuO_3 é um material metálico e ferromagnético com $T_C \approx 165$ K (Callaghan *et al*, 1966), sendo que este é o único rutenato que exibe uma transição de metal paramagnético para metal ferromagnético que se tem conhecimento. O ferromagnetismo no SrRuO_3 causa uma irregularidade da expansão térmica, onde o volume da célula-unitária é quase constante para $T < T_C$, exibindo o chamado efeito Invar (Kiyama *et al*, 1996).

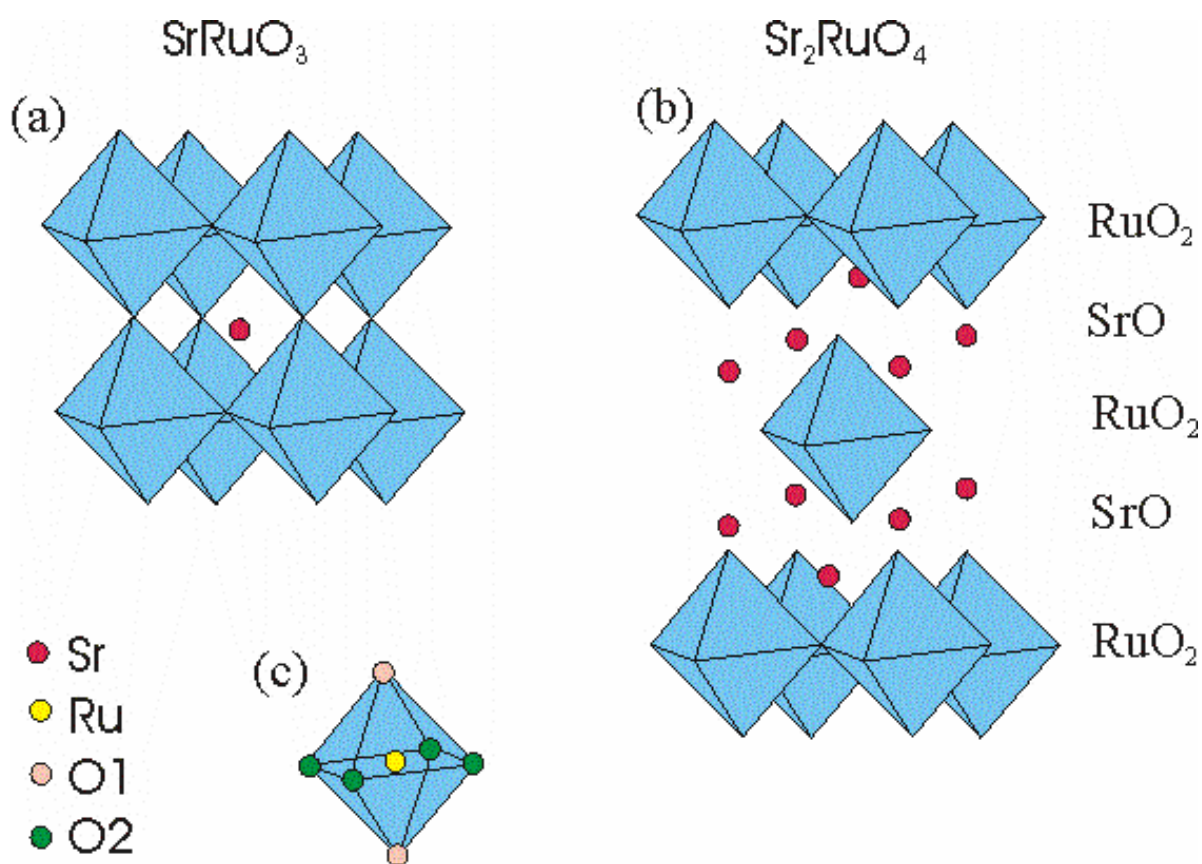


Figura 1 Diagrama enfatizando a estrutura cristalográfica 3D e 2D do SrRuO_3 (a) e do Sr_2RuO_4 (b) (sem enfatizar a distorção ortorrômbica). Do lado direito da figura (b) são mostradas as camadas de SrO e de RuO_2 no Sr_2RuO_4 . (c) Diagrama mostrando os átomos que formam um octaedro; O1: oxigênio apical, O2: oxigênio basal.

A resistividade elétrica apresenta uma anomalia em torno de T_C em amostras ferromagnéticas, indicando que flutuações do spin afetam as propriedades de transporte (Cao *et al*, 1997; Shepard *et al*, 1998).

Para obter informações sobre a banda de valência do SrRuO_3 existem alguns estudos usando espectroscopia de fotoemissão (PES). Primeiramente, Cox e co-autores obtiveram espectros de PES de amostras policristalinas de SrRuO_3 e de outros rutenatos (Cox *et al*, 1982). Fujioka e co-autores realizam medidas de PES ressonante e obtiveram experimentalmente as contribuições parciais do Ru $4d$ e do O $2p$, onde também mostraram uma comparação com dados teóricos (Fujioka *et al*, 1997). Motivados por este trabalho, o mesmo grupo mostrou que os efeitos de correlação são importantes (Okamoto *et al*, 1999). Mais recentemente, foram crescidas amostras de filmes finos monocristalinos de SrRuO_3 , sobre substrato de SrTiO_3 , as quais foram estudadas com PES para fótons incidentes de diversas energias (Park *et al*, 2004). Em todos estes trabalhos foi evidenciado que a parte incoerente da banda de Ru $4d$ é mais pronunciada que a parte coerente (mais próxima ao nível de Fermi).

Uma referência recente mostrou medidas de UPS (espectroscopia de fotoemissão de ultravioleta) e XPS (espectroscopia de fotoemissão de raios X) de amostras de filmes finos monocristalinos de SrRuO_3 , crescidos sobre substrato de SrTiO_3 , e de amostras policristalinas de SrRuO_3 com superfície desbastadas (Kim *et al*, 2005). Neste trabalho foi mostrado que a parte coerente tem maior peso espectral que a parte incoerente em amostras monocristalinas, ao contrário do que os resultados anteriores apresentaram. Ainda mais recentemente, um estudo de PES com filmes finos de SrRuO_3 mostrando a dependência da espessura do filme, evidenciou que a parte coerente teria maior peso espectral para amostras com no mínimo 6 monocamadas (Toyota *et al*, 2005).

Há alguns trabalhos publicados relatando a obtenção de medidas com espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na borda do O 1s para obter informações sobre a banda de condução do SrRuO₃. Fujioka e co-autores obtiveram espectros de XAS na borda 1s do O de amostras policristalinas e observaram uma banda larga sem muitos detalhes acima da banda de Ru t_{2g} e atribuíram-na à banda de Ru e_g (Fujioka *et al*, 1997). Recentemente, dois grupos diferentes realizaram medidas de XAS na borda 1s do O em filmes finos de SrRuO₃ e obtiveram maiores detalhes nos espectros obtidos. Porém, a interpretação dada aos espectros pelos dois grupos foi diferente. Park e co-autores atribuíram a banda acima da banda de Ru t_{2g} como sendo a contribuição do Ru e_g com spin majoritário (Park *et al*, 2004). Takizawa e co-autores atribuíram a banda acima da banda de Ru t_{2g} como sendo a parte incoerente da banda de Ru t_{2g} desocupada e a parte que era denominada como banda de Ru t_{2g} foi atribuída à parte coerente da banda de Ru t_{2g} desocupada (Takizawa *et al*, 2005).

Existem alguns estudos sobre a estrutura eletrônica do SrRuO₃. Esta informação é importante para entender a origem de suas propriedades físicas. Singh realizou cálculos de estrutura de banda e mostrou que o ferromagnetismo no SrRuO₃ seria devido ao mecanismo de Stoner (Singh, 1996). Okamoto e co-autores compararam seus cálculos de estrutura de banda com espectros de PES e IPES (espectroscopia de fotoemissão inversa), mostrando que os efeitos de correlação eletrônica são substanciais nos estados de Ru t_{2g} do SrRuO₃ (Okamoto *et al*, 1999). Santi e Jarlborg realizaram cálculos de estrutura de banda para o SrRuO₃ na célula ideal (cúbica) e na célula real (ortorrômbica), e mostraram que a distorção ortorrômbica favorece o estado ferromagnético (Santi & Jarlborg, 1997).

Comparativamente, Sr₂RuO₄ cristaliza na estrutura do tipo K₂NiF₄, com parâmetros de rede $a = b = 0,38669$ nm e $c = 1,27290$ nm (Neumeier *et al*, 1994), apresentando uma estrutura bidimensional formada por camadas de octaedros compostas por Ru e O

intercaladas por camadas de íons de Sr, como é evidenciado na figura 1. A primeira é uma camada metálica e a última é uma camada isolante.

No estado normal o Sr_2RuO_4 apresenta anisotropia na resistividade ($\rho_{ab} \neq \rho_c$). A condução é metálica para altas temperaturas ($T > 100$ K) somente para ρ_{ab} . O comportamento da resistividade pode ser explicado em termos da competição entre a transferência de energia ao longo do eixo c e a energia térmica (Maeno *et al*, 1994).

Existem evidências de supercondutividade não-convencional do Sr_2RuO_4 , (a supercondutividade convencional é caracterizada por pares de Cooper de onda-s (spin singleto) sugerindo pareamento de estado tripleto (spin total = 1, onda-p)) (Ishida *et al*, 1998; Maeno *et al*, 2001).

Para estudar a banda de valência do Sr_2RuO_4 alguns trabalhos realizaram medidas de PES deste composto. Schmidt e co-autores mostraram medidas de PES do Sr_2RuO_4 com fótons de diferentes energias: 60 eV e 110 eV (Schmidt *et al*, 1996). Eles mostraram que o pico no nível de Fermi tem composição orbital de 80 % de Ru $4d$ e 20 % de O $2p$, em contraste com os cupratos supercondutores, onde predominam os estados de O $2p$. Além disso, determinaram que os efeitos de correlação são importantes neste material. Yokoya e co-autores realizaram medidas de espectroscopia de fotoemissão ressonante e mostraram a existência de um satélite de correlação para a banda de Ru $4d$ em aproximadamente 3 eV.

Há alguns trabalhos que relataram medidas de XAS do Sr_2RuO_4 para estudar a banda de valência deste composto. Schmidt e co-autores realizaram medidas de absorção de raios X na borda $1s$ do O para diferentes orientações entre a amostra monocristalina e a polarização do feixe incidente, e determinaram a contribuição de cada banda no espectro de XAS (Schmidt *et al*, 1996). Noh e co-autores também investigaram a estrutura eletrônica do

Sr_2RuO_4 usando O 1s XAS dependente da polarização e identificaram os estados desocupados deste composto (Noh *et al*, 2005).

Existem alguns trabalhos sobre o cálculo de estrutura eletrônica do Sr_2RuO_4 . Oguchi realizou cálculos de estrutura de banda e evidenciou que os orbitais relevantes próximos ao nível de Fermi não são os mesmos no Sr_2RuO_4 e nos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica (que possuem a mesma estrutura cristalina que o K_2NiF_4) (Oguchi, 1995). Singh também realizou cálculos de estrutura de banda do Sr_2RuO_4 e obteve resultados similares aos de Oguchi. Ele pesquisou a possibilidade de uma instabilidade ferromagnética, devida à grande densidade de estados no nível de Fermi, mas encontrou que a solução ferromagnética é instável (Singh, 1995).

Como citado acima, há alguns trabalhos sobre a estrutura eletrônica do SrRuO_3 e do Sr_2RuO_4 . Entretanto, não há qualquer estudo comparativo entre o SrRuO_3 e o Sr_2RuO_4 mostrando como a dimensionalidade do sistema altera as propriedades físicas destes materiais. Esta foi a principal motivação para a realização deste trabalho. As técnicas experimentais que foram utilizadas neste estudo são: Espectroscopia de Absorção de Raios X e Espectroscopia de Fotoemissão. Os espectros experimentais serão comparados com cálculos de estrutura de banda.

Esta dissertação mostra parte do trabalho de mestrado. Também fez parte deste trabalho o estudo da estrutura eletrônica do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$, contudo, os resultados deste último não foram finalizados (Manica *et al*, 2004a; Manica *et al*, 2004b). Por este motivo optou-se por apresentar aqui dois casos mais particulares: a estrutura eletrônica do Sr_2RuO_4 e do SrRuO_3 .

Fizeram parte deste trabalho as medidas de absorção de raios X e os cálculos da estrutura eletrônica do Sr_2RuO_4 e do SrRuO_3 . A preparação das amostras utilizadas nas

medidas de absorção de raios X e as medidas de fotoemissão não fizeram parte deste trabalho.

A seqüência deste trabalho será a seguinte: o capítulo 2 apresentará a teoria utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho, mostrando primeiramente as técnicas de espectroscopia de absorção de raios X e de fotoemissão. Em seguida, a teoria de orbitais moleculares e a teoria do campo cristalino são discutidas. Finalizando este capítulo, mostra-se uma breve descrição da teoria do funcional da densidade que foi o procedimento teórico utilizado para a interpretação dos resultados. No capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais para obtenção das amostras e para as medidas com espectroscopia de absorção de raios X. Nos capítulos seguintes serão expostos os resultados e discussões dos resultados obtidos e, por fim, as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Radiação síncrotron é produzida quando uma partícula carregada é defletida por um campo magnético. As características de uma fonte de luz síncrotron são: espectro contínuo, alto grau de colimação, luz linearmente polarizada no plano da órbita, e elipticamente polarizada fora do plano, sendo que, a intensidade fora do plano da órbita diminui rapidamente, especialmente para raios X moles.

O campo eletromagnético da radiação interage com os elétrons dos átomos do material no qual ele incide. Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo devido a diversos processos, entre eles o efeito Compton, o efeito fotoelétrico e a geração de pares elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente. Na região de raios X moles, o processo mais provável é o efeito fotoelétrico. Nesse processo, um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para promover elétrons ligados para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energias.

Uma vez que ocorre a absorção do fóton por níveis internos, o átomo fica em um estado excitado com um buraco de caroço. Há dois processos de decaimento que seguem a criação do buraco de caroço: a emissão de fótons fluorescentes e de elétrons Auger, como é mostrado esquematicamente na figura 2.

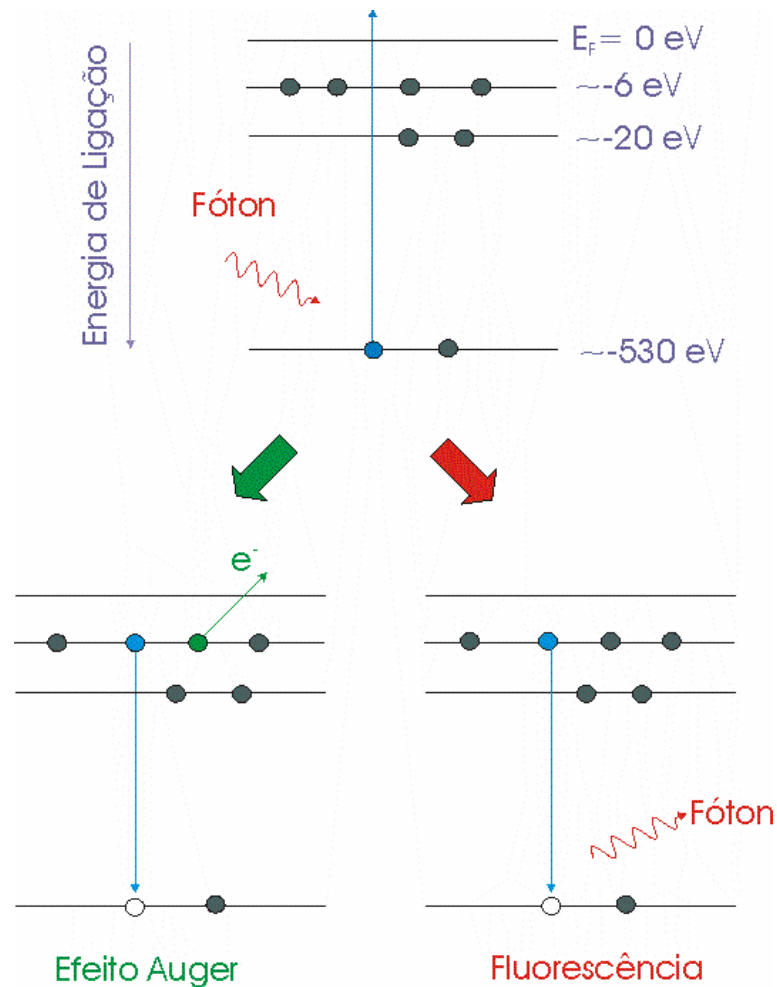


Figura 2 Diagrama esquemático mostrando os processos de absorção e de decaimento para o O.

No processo de fluorescência o buraco de caroço é ocupado por um elétron mais externo, e a energia restante é liberada na forma de radiação. O fóton liberado tem energia igual à diferença de energia entre o nível de energia do qual o elétron sofreu o decaimento e o nível que havia o buraco. No processo Auger o buraco de caroço é preenchido por um elétron de um nível de energia maior e o excesso de energia é transferido ao elétron Auger.

Experimentos utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X podem usar dois modos de detecção: modo transmissão e modo decaimento, como indicados na figura 3. No modo transmissão é realizada a medida da intensidade com e sem a amostra e a

porcentagem de raios X transmitida é determinada. Um feixe de raios X monocromático de intensidade I_0 , ao passar por uma amostra com espessura x , terá uma intensidade I menor de acordo com a expressão $I = I_0 e^{-\mu x}$, onde μ é o coeficiente de absorção linear, que depende do átomo absorvedor. Este método é utilizado para raios X de alta energia e com amostras de pequena espessura.

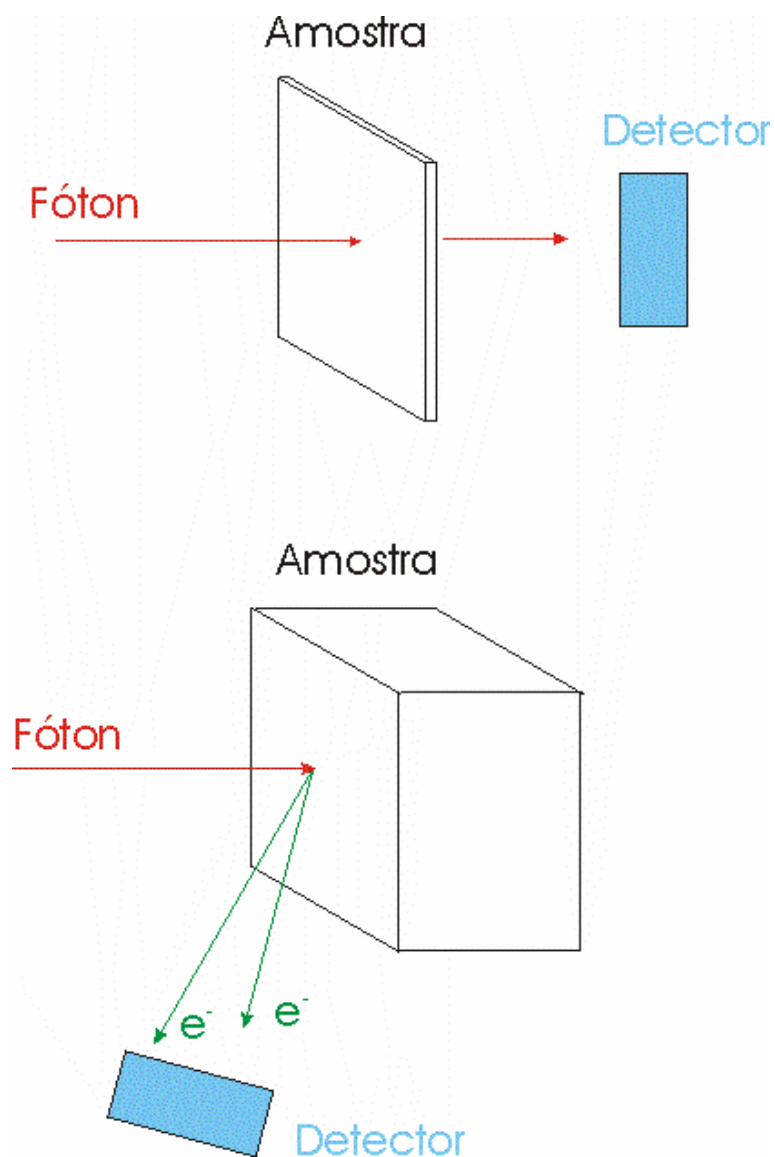


Figura 3 Diagrama esquemático mostrando o modo transmissão (acima) e o modo decaimento (abaixo) usados para a detecção da XAS.

O método de decaimento pode ser usado para amostras de espessura arbitrária e para raios X moles. Nesse método a intensidade dos raios X absorvidos não é medida diretamente, mas em razão dos elétrons que são criados pelo decaimento Auger.

A absorbância de um material diminui com o aumento da energia. Todavia, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis internos do átomo (níveis K ou L, no caso de raios X), a absorção aumenta significativamente e observamos um salto no espectro de absorção. Esse salto que é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons de nível interno e, portanto, é uma característica de cada elemento químico. Logo, a espectroscopia de absorção é uma técnica sensível ao elemento, permitindo obter informações sobre o estado de oxidação, hibridização, além de fornecer uma medida direta da densidade de estados vazios acima do nível de Fermi.

Em primeira aproximação, a espectroscopia de absorção de raios X estuda a estrutura eletrônica dos estados desocupados (a banda de condução). Para maiores detalhes sobre a espectroscopia de absorção de raios X, ver as referências: (Groot, 1994; Fuggle, 1992). A intensidade é proporcional à seção de choque de absorção. A transição obedece a regra de seleção dipolar ($\Delta l = \pm 1$). Se os fótons incidentes na amostra têm energia em torno da energia de excitação eletrônica do orbital $1s$ do elemento estudado, as características no espectro de XAS mostrarão a contribuição p atômica.

2.2 Espectroscopia de Fotoemissão

A Espectroscopia de Fotoemissão (PES) é usada para estudar a estrutura eletrônica dos estados ocupados (banda de valência). Ela é baseada no efeito fotoelétrico no qual um elétron é ejetado dos níveis de estados eletrônicos abaixo do nível de Fermi da amostra

(estados iniciais ocupados) para estados do contínuo (estados finais vazios). Analisando a energia cinética dos elétrons obtém-se a energia de ligação do estado de onde o elétron foi excitado.

Em um experimento de PES, um feixe de fótons monocromático é dirigido sobre a amostra e alguns dos fotoelétrons produzidos terão energia suficiente para deixar a amostra, com energia cinética:

$$E_C = \hbar\omega - E_B - \phi$$

onde E_B é a energia de ligação do elétron ao material, $\hbar\omega$ é a energia dos fótons incidentes, e, ϕ é a função trabalho da amostra. O diagrama esquemático de um experimento de PES é mostrado na figura 4.

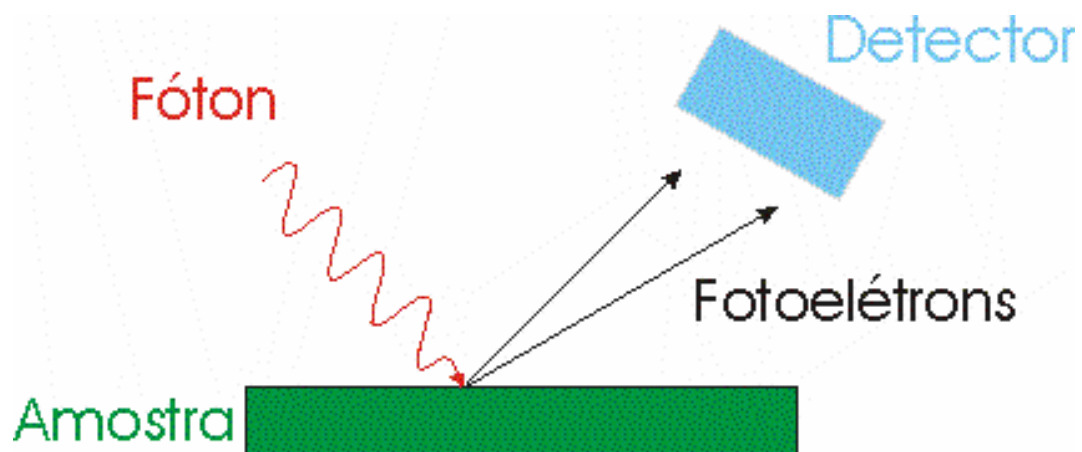


Figura 4 Diagrama esquemático da PES. O detector analisa a energia cinética dos fotoelétrons ejetados.

Em primeira aproximação, a distribuição de energia dos fotoelétrons excitados reproduz a densidade de estados ocupados. A posição do nível de Fermi em um espectro de PES corresponde à energia cinética mais alta do fotoelétron e coincide com o ponto de inflexão da borda, reproduzindo a forma da função de Fermi-Dirac.

A interpretação dos espectros de PES é consideravelmente mais direta que outras espectroscopias que investigam a estrutura eletrônica dos sólidos. Em experimentos ópticos, por exemplo, os estados inicial e final não são determinados e o espectro é uma convolução dos estados ocupados e desocupados, sendo bem mais complicada a sua interpretação.

As técnicas de espectroscopia de absorção de raios X e de espectroscopia de fotoemissão são diretas e complementares. Com a primeira obtemos informações dos estados vazios acima do nível de Fermi (banda de condução), e com a segunda extraímos a descrição dos estados ocupados (banda de valência).

2.3.1 Orbitais Moleculares

A teoria de orbitais moleculares é uma teoria relativamente simples que auxilia na interpretação das ligações químicas dos materiais. Sua idéia básica utiliza a combinação (mistura) de orbitais atômicos para a formação dos orbitais moleculares, sendo que o número total de orbitais moleculares formados é igual ao número de orbitais atômicos dos átomos que o formaram. Com esta teoria é possível obter a distribuição de energias eletrônicas relativas dos níveis de energia moleculares (Kettle, 1998).

Para a formação dos orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos utiliza-se uma combinação linear das funções de onda dos orbitais atômicos. Na figura 5 é mostrado um exemplo da formação de dois orbitais moleculares pela combinação de dois orbitais atômicos $1s$. Na figura 5(a) vemos a aproximação dos orbitais atômicos $1s$ e na figura 5(b) os orbitais moleculares resultantes. O orbital molecular com mais alta energia é representado por σ^* , e o orbital com menor energia é representado por σ . Há um aumento da densidade eletrônica de carga entre os núcleos no orbital σ , e um decréscimo na mesma região no orbital σ^* . Por essa razão, o orbital σ é chamado orbital ligante, e o σ^* de orbital antiligante. O primeiro tende a

estabilizar a ligação, enquanto o último tende a desestabilizá-la. Neste caso, ambos são chamados orbitais σ (σ ou σ^*) porque não há nenhum plano nodal no eixo internuclear dos átomos. No caso em que há a existência de um plano nodal no eixo internuclear os orbitais formados são designados orbitais π . Finalmente, orbitais onde existem dois planos nodais no eixo internuclear são denominados orbitais δ .

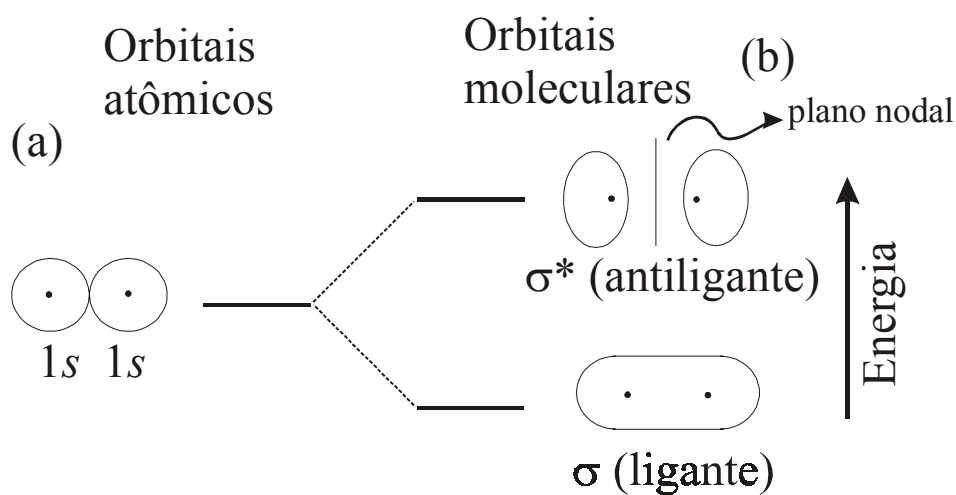


Figura 5 Diagrama esquemático mostrando a formação de dois orbitais moleculares (b) a partir de dois orbitais $1s$ atômicos (a).

Na figura 6 encontra-se representado o caso particular do diagrama utilizando orbitais moleculares mostrando as energias relativas do RuO_6 na simetria octaédrica. A combinação dos orbitais atômicos do Ru ($4d + 5sp$) com o O $2p$ origina os orbitais moleculares ligantes, fracamente antiligantes e antiligantes. Os orbitais ligantes são os mais estáveis, já que possuem as menores energias, e formam a banda de valência. Estes orbitais têm caráter predominante de O $2p$. Os orbitais fracamente antiligantes encontram-se em maiores energias que os orbitais ligantes. Estes orbitais têm caráter predominante de Ru $4d$ e estão localizados próximos ao nível de Fermi. Já os orbitais antiligantes estão bem acima do nível

de Fermi, formando a banda de condução. Estes orbitais são os menos estáveis e possuem caráter predominante de Ru ($5s + 5p$).

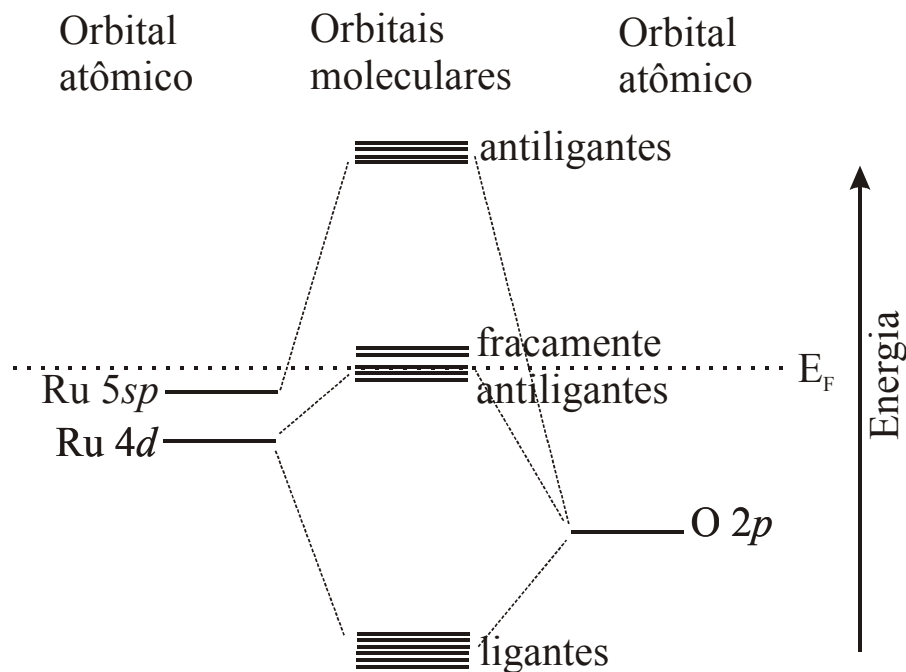


Figura 6 Diagrama esquemático mostrando a energia relativa dos orbitais moleculares no RuO_6 na simetria octaédrica.

Além disso, os orbitais de Ru $4d$ são desdobrados adicionalmente devido à simetria do sistema, como veremos a seguir.

2.3.2 Teoria do Campo Cristalino

Na teoria do campo cristalino, a ligação entre o íon metálico central e os ligantes é considerada puramente eletrostática e devida à interação entre íons de cargas opostas (elétrons - núcleos) e entre o íon positivo central e os pólos negativos dos dipolos das moléculas.

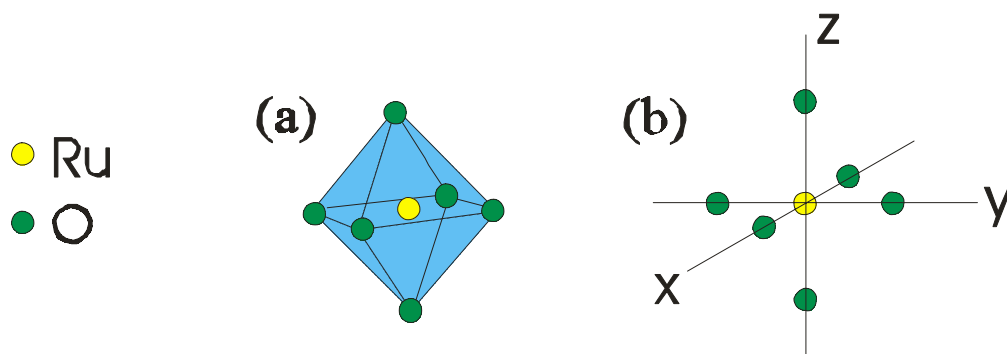


Figura 7 (a) Diagrama esquemático mostrando os átomos de Ru e O em um sistema octaédrico. (b) Os seis ligantes (O) de um sistema octaédrico que definem um sistema de coordenadas octaédricas.

Em um ambiente octaédrico, os cinco orbitais d no átomo do metal de transição são não degenerados, como é mostrado na figura 8. Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 têm maior densidade eletrônica nas direções coincidentes com os eixos de coordenadas cartesianas. Os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} têm maior densidade em regiões situadas entre os eixos de coordenadas.

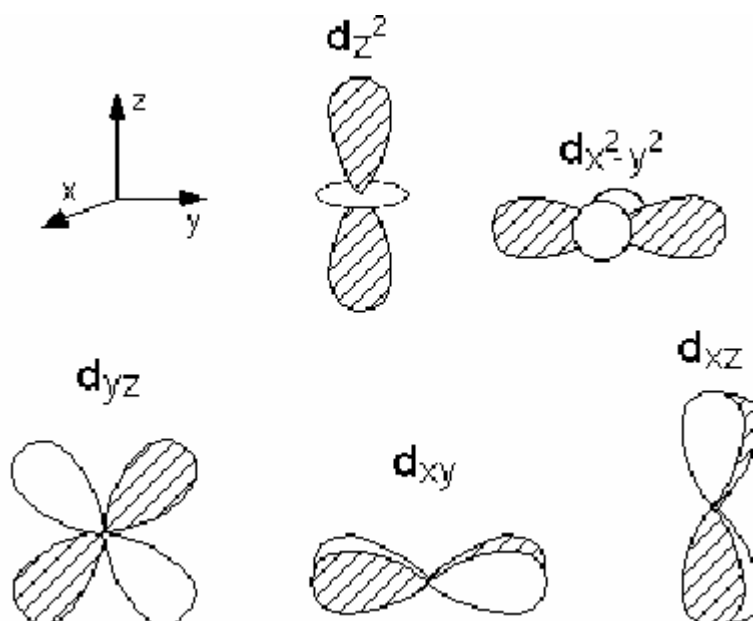


Figura 8 (a) Desdobramento dos orbitais $4d$, em um sistema octaédrico.

Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 são denominados orbitais e_g e os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} são denominados orbitais t_{2g} . Os orbitais se desdobram em dois grupos: o grupo t_{2g} de menor energia, e o grupo e_g de maior energia (ver a figura 9). Como os ligantes negativos situam-se ao redor do íon central, os elétrons nos orbitais e_g ficam sujeitos a uma repulsão eletrostática dos ligantes mais fortes, do que no caso dos elétrons em orbitais t_{2g} , pois os orbitais e_g estão localizados sobre o eixo de coordenadas onde se situam os ligantes.

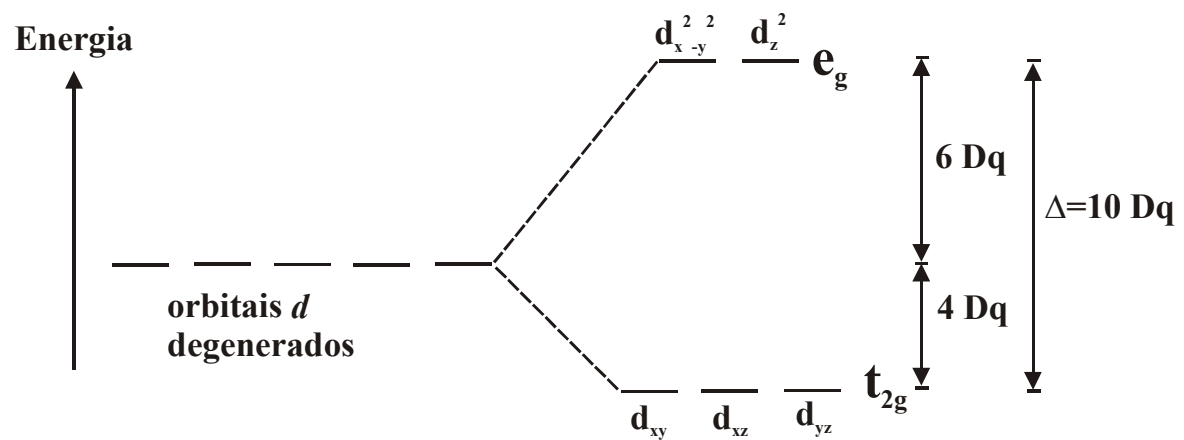


Figura 9 Desdobramento dos níveis de energias d em um campo octaédrico.

Se possível, os elétrons ocupam os orbitais simplesmente de acordo com a regra de Hund de multiplicidade máxima de spin. Para átomos ou íons d^4 a d^7 a maioria (mas não todos) dos metais de transição seguirão uma das duas configurações: (1) baixo spin ou (2) alto spin (como é esquematizado na figura 10). Em geral, isso dependerá da magnitude relativa do parâmetro de desdobramento (Δ) e da interação de troca (J).

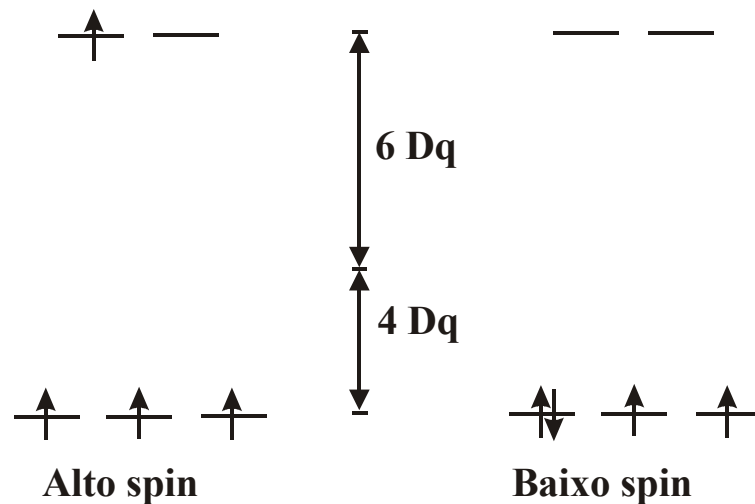


Figura 10 Estados de alto spin e baixo spin para um íon de um metal de transição d^d em um ambiente de coordenação octaédrico.

2.4 Cálculo da Estrutura Eletrônica

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) é utilizada para calcular a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Nela, ao invés da utilização da função de onda de muitos corpos, é utilizada como variável fundamental a densidade eletrônica. Sendo assim, a DFT é computacionalmente viável mesmo para grandes sistemas.

Na DFT um sistema com N elétrons interagindo é descrito pelo Hamiltoniano:

$$H = K + V + V_{xc}$$

onde K é a energia cinética, V é a energia potencial (energia de Coulomb) e V_{xc} é a energia de troca-correlação, que é devida ao efeito de muitos corpos. A energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica, e a densidade real é obtida minimizando a energia total.

O formalismo da DFT é exato. Porém, o termo de troca-correlação, V_{xc} , inclui correções não-locais que não são conhecidas exatamente. Deste modo, é preciso utilizar uma aproximação para a V_{xc} . Em nossos cálculos utilizamos a chamada Aproximação de

Densidade Local (LDA - Local Density Approximation). Nesta aproximação a energia de troca-correlação é obtida a partir da densidade eletrônica local, utilizando os resultados conhecidos para um gás de elétrons livres. Os cálculos foram realizados usando o potencial de troca-correlação de von Barth-Hedin.

Nos cálculos usando LDA realizados neste trabalho foi utilizado o método TB-LMTO-ASA. Neste, a forma do potencial cristalino é simplificada na forma de uma combinação linear de orbitais muffin-tin (LMTO), com um potencial esférico nos sítios atômicos e um potencial constante entre eles; nos sítios atômicos são utilizadas ondas esféricas e entre os sítios são utilizadas ondas planas.

Na aproximação de esferas atômicas sobrepostas (overlapping) de mesmo volume, conhecida como aproximação de esferas atômicas (ASA - atomic spheres approximation), o volume intersticial desaparece. Isso leva a uma simplificação adicional nos cálculos e um aumento na velocidade computacional por não precisar utilizar a expansão da função de onda plana entre as esferas.

No próximo passo, a base mínima dos orbitais muffin-tin é transformada exatamente em uma base tight-binding (TB). Neste, os orbitais atômicos ficam mais localizados tendo um decaimento para zero em raios menores que a metade da distância do próximo vizinho no sólido. Sendo assim, a quantidade de termos não-diagonais na matriz de Hamilton diminui drasticamente.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 *Preparação das Amostras*

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois tipos de amostras: pastilhas de Sr_2RuO_4 e de SrRuO_3 e monocristal de Sr_2RuO_4 . As amostras policristalinas foram preparadas usando o método de reação de estado sólido. O pó resultante foi pressionado em pastilhas e sinterizado em ar durante 24 horas a uma temperatura de 1300°C para a amostra tornar um disco cerâmico. Medidas de difração de Raios X (difratometria de policristais - XRD) confirmaram que estas amostras têm fase única. As amostras foram caracterizadas por medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética. Mais detalhes da preparação e caracterização das amostras podem ser encontradas em (Carrió, 1998).

A amostra monocristalina de Sr_2RuO_4 foi crescida pelo método "laser heated pedestal growth" (LHPG). As fibras monocristalinas foram caracterizadas por microscopia de varredura de elétrons e XRD. Maiores informações sobre o crescimento e caracterização podem ser encontradas em (Ardila *et al*, 1997).

3.2 *Medidas de XAS*

As medidas de absorção de raios X realizadas durante o período deste trabalho foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas - SP.

Os raios X podem ser monocromatizados com cristais monocromadores ou com grades monocromadoras, dependendo da faixa de energia desejada. Para as medidas XAS de O 1s (com energia na faixa de 500 eV) optou-se por utilizar a linha SGM (spherical grating monocromator), onde o monocromador é uma grade esférica, o qual dá o nome a linha.

A pressão na câmara experimental foi menor que 10^{-9} mbar. As amostras foram desbastadas com uma lima de diamante para remover a superfície de contaminação. Os espectros foram obtidos usando o método total-electron-yield com uma profundidade média de penetração de 40 Å. A energia de resolução do monocromador SGM foi aproximadamente 0,5 eV. Os espectros foram normalizados para um máximo de intensidade depois da subtração de um background constante.

Foram obtidas medidas de XAS na borda $1s$ do O para o SrRuO_3 e do Sr_2RuO_4 . Os espectros correspondem a transições do nível de caroço O $1s$ para os estados de caráter O $2p$ na banda de condução. Estes níveis de O $2p$ estão hibridizados com estados metálicos formando combinações antiligantes (antibonding) principalmente de caráter metálico. Os espectros de XAS do O $1s$ refletem então, através desta hibridização, as diversas bandas metálicas desocupadas.

3.3 Medidas de PES

A aquisição dos espectros de PES não fez parte deste trabalho. O espectro de PES do SrRuO_3 foi digitalizado da referência: (Park *et al*, 2004) e o espectro de PES do Sr_2RuO_4 da referência: (Schmidt *et al*, 1996). A energia dos fótons correspondente à obtenção de ambos os espectros foi de 60 eV.

4. CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDA

Os cálculos com LDA (Local Density Approximation) para o SrRuO_3 e Sr_2RuO_4 foram realizados utilizando o método TB-LMTO-ASA (Andersen, 1975). Os dados de entrada dos cálculos consistem dos dados cristalográficos e da composição química e estão listados na tabela 1.

Material	Elemento químico	Número atômico	Posições atômicas			Parâmetros de rede (nm)	Grupo espacial
			x	y	z		
Sr_2RuO_4	Sr	38	0	0	0,3519	$a = 0,3872$ $b = 0,3872$ $c = 1,27345$	I4/mmm
	Ru	44	0	0	0		
	O1	8	0	0	0,1622		
	O2	8	0	0,5	0		
SrRuO_3	Sr	38	0,0170	0,25	-0,019	$a = 0,55328$ $b = 0,78471$ $c = 0,55692$	Pnma
	Ru	44	0	0	0,5		
	O1	8	0,276	0,029	0,723		
	O2	8	0,498	0,25	0,046		

Tabela 1 Dados cristalográficos do Sr_2RuO_4 (Neumeier *et al*, 1994) e do SrRuO_3 (Kobayashi *et al*, 1994) utilizados nos cálculos realizados com o programa TB-LMTO-ASA.

O cálculo da densidade de estados (DOS) para o SrRuO_3 usando o método LMTO é mostrado na figura 11. Os cálculos foram realizados usando a estrutura ortorrômbica real, onde os parâmetros de rede estão apresentados na tabela 1. Estão apresentadas a densidade

de estados total, e as contribuições parciais do Ru 4*d* e do O 2*p* na DOS. Na parte superior da figura 11 estão os estados com spin majoritário e na inferior os estados com spin minoritário.

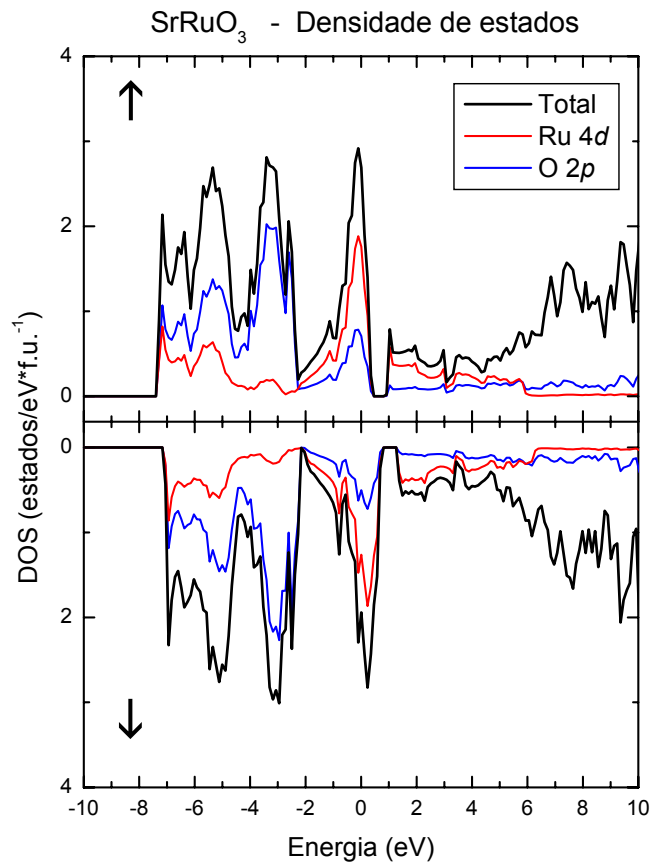


Figura 11 Densidade de estados total do SrRuO₃ e as contribuições parciais dos estados de Ru 4*d* e do O 2*p*, projetados nos estados de spin majoritário (↑) e minoritário (↓). (unidade de fórmula = f.u.)

Os estados de O 2*p* apresentam maior DOS na banda de valência, isto é, abaixo do nível de Fermi, e menor DOS na banda de condução, ou seja, acima do nível de Fermi. Entre -7,5 eV e -4,5 eV o O 2*p* forma ligação (bonding) com o Ru 4*d*. Por volta de -4 e -2 eV o O 2*p* apresenta predominantemente O 2*p* puro, ou seja, O 2*p* não-ligante (non-bonding). Entre aproximadamente -2 e 1 eV o O 2*p* apresenta-se hibridizado com o Ru 4*d*.

Os estados de Ru $4d$ contribuem fortemente para a banda de valência e também para a banda de condução. O Ru $4d$ forma ligação com os estados de O $2p$ entre $-7,5$ e $-4,5$ eV, e apresenta maior DOS próximo ao nível de Fermi. Na banda de condução, a banda de Ru $4d$ encontra-se desdobrada devido ao campo cristalino. No caso de uma coordenação octaédrica a banda $4d$ do Ru desdobra-se em duas sub-bandas: t_{2g} e e_g . A banda t_{2g} corresponde aos orbitais xy , xz e yz , que apontam entre os oxigênios. A banda e_g corresponde aos orbitais x^2-y^2 e z^2 e apontam na direção perpendicular aos oxigênios. Uma vez que a DOS é contínua no nível de Fermi, confirmamos que o SrRuO_3 é metálico, já que as flutuações de carga costumam uma quantidade arbitrariamente pequena de energia.

Podemos observar que existe desdobramento em energia entre os estados de spin majoritário e minoritário e que, portanto, temos uma solução ferromagnética. O desdobramento entre as bandas de Ru t_{2g} (e de Ru e_g) majoritário e minoritário vale aproximadamente $0,35$ eV. Dados experimentais mostram que o momento magnético (μ) do SrRuO_3 estaria entre $1,1$ e $1,4 \mu_B$ para $T < T_C$. Entretanto, o valor encontrado nos dados de saída dos cálculos obtidos com o programa TB-LMTO-ASA foi $\mu = 0,9 \mu_B$. Os cálculos de estrutura de banda LDA subestimam o momento magnético uma vez que não levam em consideração os efeitos de correlação exatamente.

A figura 12 apresenta as contribuições do O $2p$, do Ru $4d$ e do Sr $4d$ na DOS do SrRuO_3 . Os estados de O $2p$ encontram-se hibridizados com os estados de Ru $4d$ entre $-7,5$ eV e $-4,5$ eV. Entre $-4,5$ eV e -2 eV há predominantemente O $2p$ puro, isto é, O $2p$ não-ligante. Entre -2 e 6 eV há O $2p$ misturado com Ru $4d$.

Há pouco peso espectral do Ru $4d$ entre $-4,5$ e -2 eV. Entre -2 e 6 eV há Ru $4d$ misturado com O $2p$. A banda de Ru $4d$ encontra-se desdobrada nas sub-bandas t_{2g} e e_g . A banda estreita no nível de Fermi (de -2 a 1 eV) corresponde à banda de Ru t_{2g} hibridizada

com O $2p$, sendo que há predominantemente Ru $4d$. A banda mais dispersa entre 1 e 6 eV corresponde à banda de Ru e_g hibridizada com O $2p$.

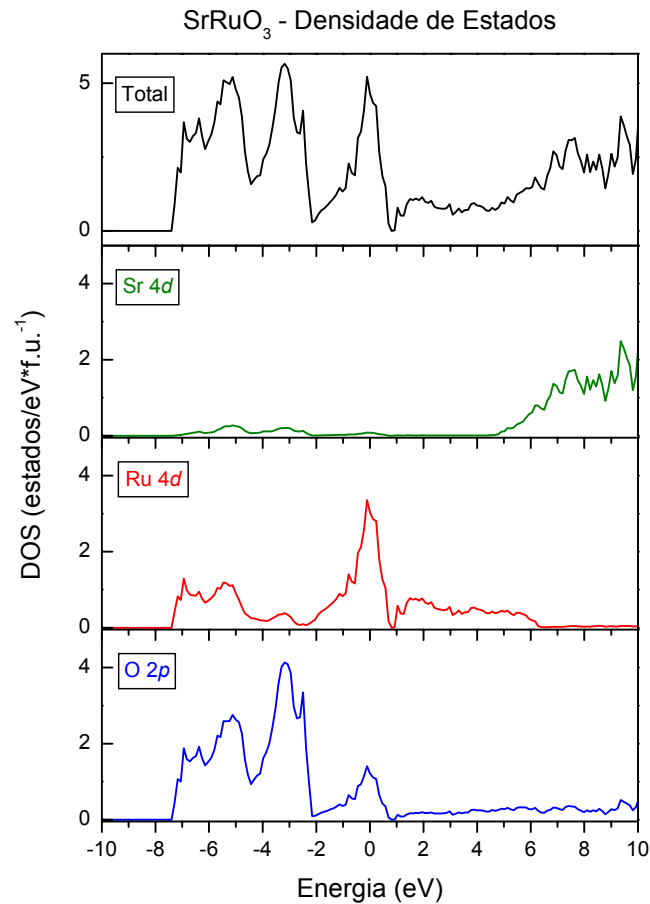


Figura 12 Densidade de estados total do SrRuO₃ e as contribuições parciais dos estados de Sr $4d$, Ru $4d$ e do O $2p$ (unidade de fórmula = f.u.).

Para energias maiores que 6 eV, há predominantemente Sr $4d$ puro (Sr $4d$ não-ligante).

Novamente, evidenciamos o caráter metálico do SrRuO₃, já que existe DOS no nível de Fermi. O número de estados no nível de Fermi é igual a 4,6 estados/(eV*unidade de

fórmula), sendo que aproximadamente 70 % corresponde a estados de Ru 4d e 30 % a estados de O 2p.

Os estados de Ru 4d e O 2p estão fortemente misturados, especialmente na região da banda de valência, enquanto as bandas de Sr 4d quase-puras estão concentradas principalmente na banda de condução. Isto indica que o Sr apresenta um caráter iônico maior dentro da estrutura, enquanto que há uma maior contribuição covalente na ligação entre o Ru e o O.

A densidade de estados para o Sr_2RuO_4 calculada usando o método LMTO é apresentada na figura 13. São mostradas a densidade de estados total e as contribuições parciais do Ru 4d e do O 2p na DOS. Na parte superior da figura 13 estão os estados com spin majoritário e na inferior os estados com spin minoritário. Os parâmetros de rede utilizados nos cálculos encontram-se listados na tabela 1.

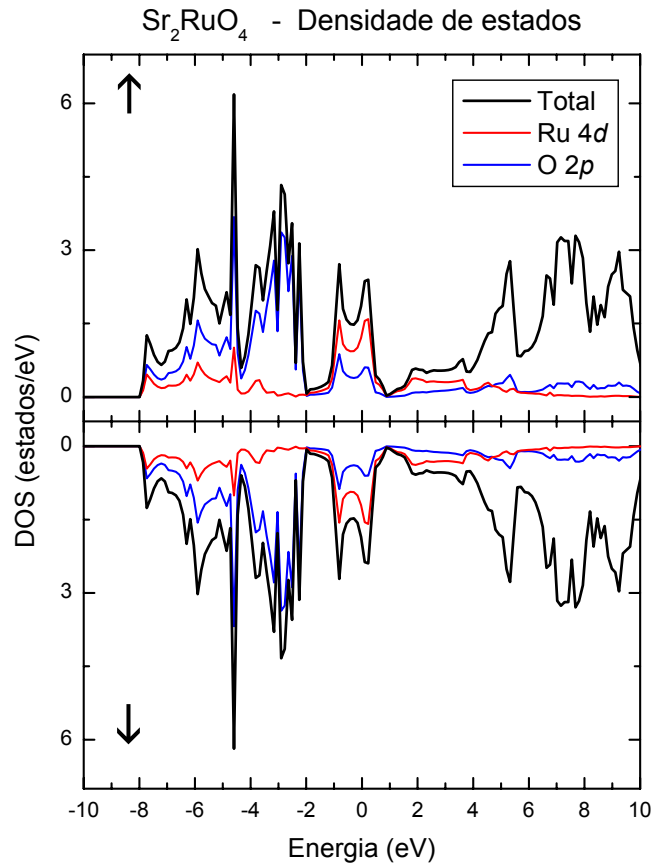


Figura 13 Densidade de estados total do Sr_2RuO_4 e as contribuições parciais dos estados de Ru $4d$ e do O $2p$, projetados nos estados de spin majoritário e minoritário.

Os estados de O $2p$ apresentam maior DOS na banda de valência e menor DOS na banda de condução. Entre aproximadamente -8 e -4,5 eV o O $2p$ forma ligação com o Ru $4d$. Entre -4,5 e -2 eV o O $2p$ apresenta predominantemente O $2p$ puro, i.e., O $2p$ não-ligante. Entre \sim -1 e 5,5 eV o O $2p$ apresenta-se hibridizado com o Ru $4d$.

Os estados de Ru $4d$ contribuem apreciavelmente para a banda de valência e para a banda de condução. O Ru $4d$ encontra-se hibridizado com os estados de O $2p$ entre -8 e -4,5 eV, e apresenta maior DOS próximo ao nível de Fermi. Na banda de condução, a banda

de Ru $4d$ encontra-se desdobrada devido ao campo cristalino. Uma vez que a DOS é diferente de zero no nível de Fermi, confirmamos que Sr_2RuO_4 é metálico.

Observamos que não existe desdobramento em energia entre os estados de spin majoritário e minoritário, e também que os estados de spin majoritário e minoritário são idênticos, tratando-se deste modo de uma solução paramagnética.

Na figura 14 são mostradas as contribuições do O $2p$, do Ru $4d$ e do Sr $4d$ à DOS total do Sr_2RuO_4 . Os estados de O $2p$ encontram-se hibridizados com os de Ru $4d$ entre -8 e 4,5 eV. Entre -4,5 e -2 eV há predominantemente O $2p$ puro, ou seja, O $2p$ não-ligante. Entre -1 e 5,5 eV o O $2p$ apresenta-se hibridizado com o Ru $4d$.

Quanto aos estados de Ru $4d$, estes se encontram hibridizados com os estados de O $2p$ entre -8 e 4,5 eV. Há muito pouco peso espectral do Ru $4d$ entre -4,5 e -1 eV. Entre -1 e 5,5 eV o Ru $4d$ apresenta-se hibridizado com o O $2p$. Neste caso também a banda $4d$ do Ru se desdobra nas duas sub-bandas: t_{2g} e e_g . A banda próxima ao nível de Fermi (de -2 a 1 eV) corresponde à banda de Ru t_{2g} hibridizada com O $2p$. A banda mais dispersa (de 1 a 5,5 eV) corresponde à banda de Ru e_g , também misturada com a banda de O $2p$.

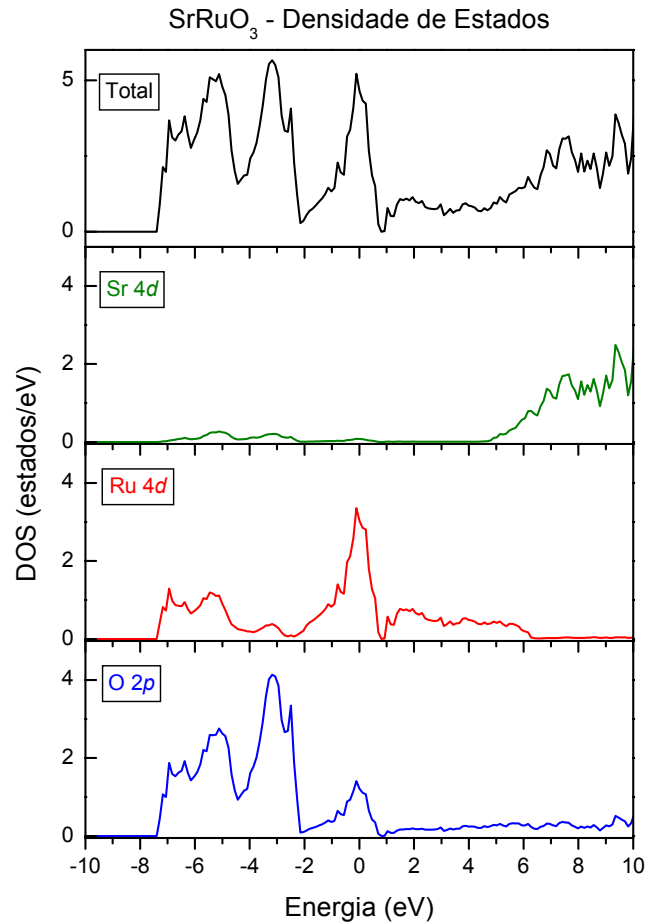


Figura 14 Densidade de estados total do Sr_2RuO_4 e as contribuições parciais dos estados de Sr 4*d*, Ru 4*d* e do O 2*p*.

Em energias maiores que 6 eV, há predominantemente Sr 4*d* puro (Sr 4*d* não-ligante).

Devido à continuidade da DOS no nível de Fermi, o Sr_2RuO_4 apresenta caráter metálico. O número de estados no nível de Fermi é igual a 3,9 estados/(eV*unidade de fórmula), sendo que cerca de 70 % corresponde a estados de Ru 4*d* e 30 % a estados de O 2*p*.

Os estados de Ru 4*d* e O 2*p* estão fortemente misturados, especialmente na região da banda de valência, enquanto as bandas de Sr 4*d* quase-puras estão concentradas principalmente na banda de condução. Isto indica que o Sr apresenta um caráter iônico maior

dentro da estrutura, enquanto que há uma maior contribuição covalente da ligação entre o Ru e o O.

A figura 15 mostra a comparação entre os estados de Ru 4d do SrRuO₃ e do Sr₂RuO₄. Observamos que ambos são metálicos. Porém sabemos dos cálculos que apenas o SrRuO₃ possui solução ferromagnética estável.

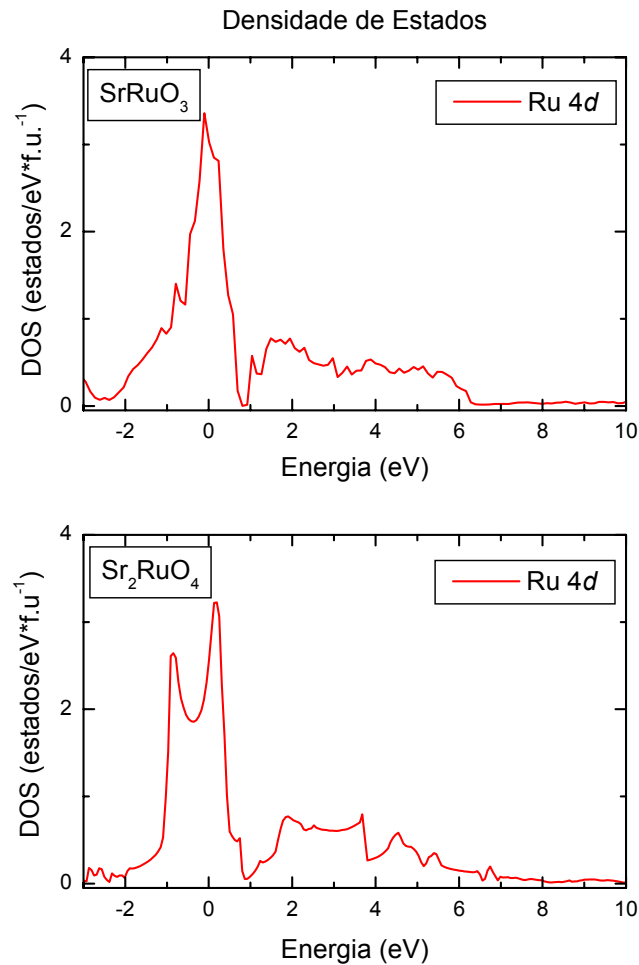


Figura 15 Comparação entre os estados de Ru 4d do SrRuO₃ e do Sr₂RuO₄.

Observamos que a largura total da banda de Ru 4d é diferente nos dois compostos. A largura da banda de Ru 4d no SrRuO₃ é de aproximadamente 8 eV, enquanto a largura de Ru 4d no Sr₂RuO₄ é de aproximadamente 6,5 eV. Isso evidencia que a dimensionalidade do

sistema altera a largura da banda de Ru $4d$, sendo que no material tridimensional (SrRuO_3) ela é mais larga que no material bidimensional (Sr_2RuO_4), devido à maior dispersão perpendicular aos planos.

A figura 16 mostra a comparação dos oxigênios apicais e basais do SrRuO_3 e do Sr_2RuO_4 . Na figura 16(a) e 16(b) vemos a comparação entre o O1 (oxigênio apical) e o O2 (oxigênio basal) do SrRuO_3 . Nestes observamos que as DOS do O1 e O2 são praticamente iguais, sendo que a DOS do O2 (figura 16b) é o dobro da DOS do O1 (figura 16a), já que há dois oxigênios no plano basal, para cada O apical.

Quanto às DOS do O1 (figura 16c) e do O2 (figura 16b) do Sr_2RuO_4 , observamos que estas são diferentes. Na figura 16(c) vemos que o O1 (oxigênio apical) apresenta maior caráter não-ligante (non-bonding) (a partir da análise da figura 14). Na figura 16(d) observamos que o O2 apresenta caráter ligante com o Ru $4d$ muito maior que o O1, já que este apresenta bastante DOS entre -8 e -4,5 eV (ver figura 14 para visualizar a DOS do Ru $4d$). Além disso, observamos a partir da figura 16(c) e 16(d) que o O1 apresenta um caráter mais iônico que o O2 uma vez que sua largura de banda é menor que a do O2.

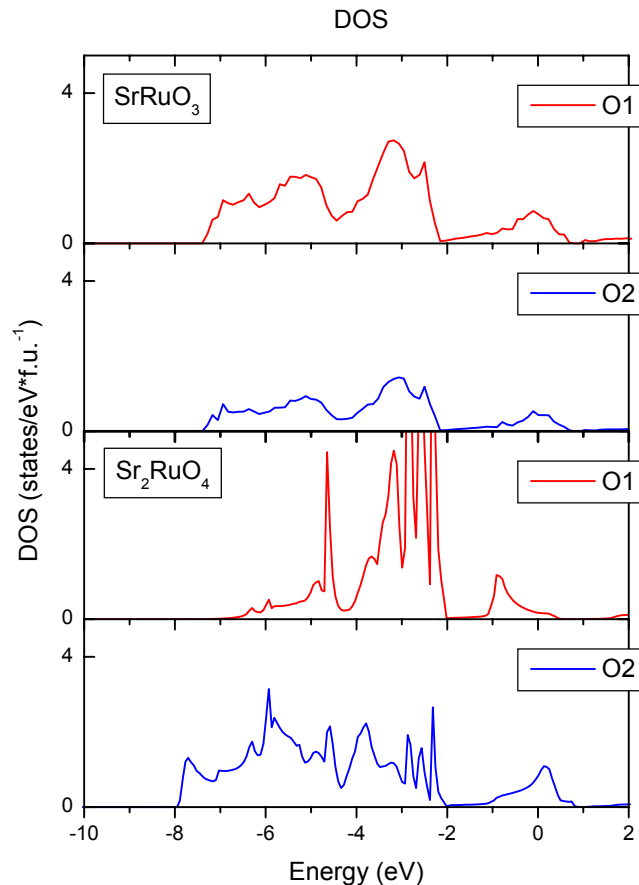


Figura 16 Comparação entre os estados de O 2p do SrRuO_3 e do Sr_2RuO_4 . (a) O1: oxigênio apical do SrRuO_3 ; (b) O2: oxigênio basal do SrRuO_3 ; (c) O1: oxigênio apical do Sr_2RuO_4 e (d) O2: oxigênio basal do Sr_2RuO_4 .

Existem dois modelos para explicar o magnetismo nos materiais: o modelo localizado (Hubbard) e o modelo itinerante (Stoner). O modelo localizado aplica-se em geral a compostos, e o modelo itinerante é utilizado principalmente para estudar ligas e metais. Em princípio seria de se esperar tratar estes materiais $4d$ pelo modelo localizado. Entretanto, Goodenough e co-autores, estudaram alguns óxidos de rutênio e perceberam uma redução no momento magnético experimental destes materiais em relação ao teórico (Longo *et al*, 1968). Esta discrepância foi associada ao magnetismo de banda ao invés do magnetismo de elétrons localizados. Logo, podemos utilizar o critério de Stoner, que é aplicado ao magnetismo de

banda, para determinar se o material estabilizará em uma solução paramagnética ou ferromagnética. Nesta teoria, para um material paramagnético a densidade de estados por spin no nível de Fermi ($N(E_F)$) multiplicada pelo parâmetro de Stoner (I), que depende do material, será menor que 1 ($N(E_F)*I < 1$). Para $N(E_F)*I > 1$ uma solução paramagnética será instável, nesse caso o sistema estabilizará em uma solução ferromagnética ou antiferromagnética (a qual dependerá da polarização relativa entre os primeiros-vizinhos).

Analisando a densidade de estados por spin, no nível de Fermi, para ambos os compostos, vemos que, $N(E_F) = 1,7$ estados/(eV*spin*f.u.) para o Sr_2RuO_4 , e $N(E_F) = 3,12$ estados/(eV*spin*f.u.) para o SrRuO_3 (no estado paramagnético). O parâmetro de Stoner, I , é igual a 0,43 eV para o Sr_2RuO_4 , e 0,46 eV para o SrRuO_3 (Mazin & Singh, 1997). Logo, o critério de Stoner é igual a 0,75 para o Sr_2RuO_4 , que é menor que 1, e igual a 1,4 para o SrRuO_3 , mostrando porque apenas o SrRuO_3 estabiliza em uma solução ferromagnética.

5. ESPECTROS DE XAS E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS TEÓRICOS

Os espectros de absorção de raios X na borda do O 1s correspondem a transições do nível de caroço do O 1s para estados desocupados de caráter de O 2p na banda de condução. Estes níveis de O 2p estão hibridizados com estados metálicos formando combinações antiligantes (antibonding) com caráter principalmente metálico. Então, o espectro de XAS do O 1s revela, através da hibridização, as diversas bandas metálicas desocupadas. A intensidade dos espectros de absorção de raios X do SrRuO₃ e do Sr₂RuO₄ mostram uma boa indicação dos efeitos de covalência porque um composto puramente iônico teria uma intensidade de absorção muito pequena, já que os estados de O 2p estariam completamente ocupados.

Para a comparação dos cálculos da DOS com os espectros de XAS é necessário levar em consideração a lorentziana que simula o tempo de vida do estado excitado. O valor do alargamento do tempo de vida do O 1s é de aproximadamente 0,18 eV (Fuggle & Inglesfield, 1992), porém este valor é muito menor que o alargamento devido à resolução experimental. O perfil de gaussiana simula a resolução experimental. A resolução experimental da linha que utilizamos para as medidas (SGM) é da ordem 0,5 eV. Logo, os cálculos de estrutura de banda foram convoluídos com um perfil de gaussiana, com 0,6 eV de largura, para facilitar a comparação com o espectro experimental. É desnecessário considerar uma lorentziana para simular o alargamento causado pelo tempo de vida finito do estado excitado, já que este é muito mais estreito que o primeiro.

A figura 17 compara os espectros de XAS do O 1s do SrRuO₃ com a DOS desocupada da banda de O 2p. A densidade de O 2p foi deslocada até coincidir com o espectro experimental para tomar em conta a energia de ligação do nível do O 1s. As estruturas entre 527 e 533 eV correspondem à banda de Ru 4d hibridizada com O 2p. Efeitos de campo cristalino desdobram a banda de Ru 4d nas sub-bandas t_{2g} e e_g . O primeiro pico (528 eV) é atribuído à sub-banda de Ru t_{2g} que é relativamente estreita e localizada (ligações π). As estruturas entre 529 e 533 eV correspondem a sub-bandas deslocalizadas de Ru e_g (ligações σ). Os picos entre 533 e 539 eV são atribuídos à banda de Sr 4d e as estruturas entre 539 e 547 eV são atribuídas às bandas metálicas de (Ru + Sr) sp . Estas bandas aparecem em maiores energias devido a interações relativamente maiores entre (Ru + Sr) sp e O 2p.

Os cálculos reproduzem relativamente bem as principais características do espectro experimental. A principal discrepância na comparação consiste na distribuição do peso espectral na região da banda de Ru e_g . O espectro experimental apresenta fortes estruturas na região de Ru e_g em torno de 530 – 533 eV para o SrRuO₃, enquanto a DOS de O 2p calculada reflete, através da hibridização, menor DOS em menores energias na banda de Ru e_g . Esta redistribuição do peso espectral nos espectros é atribuída à influência do potencial de buraco-caroco do O 1s. O efeito do potencial de caroco é maior para a banda de Ru e_g que para o Ru t_{2g} , porque a mistura covalente com os estados de O 2p é maior para os estados de Ru e_g .

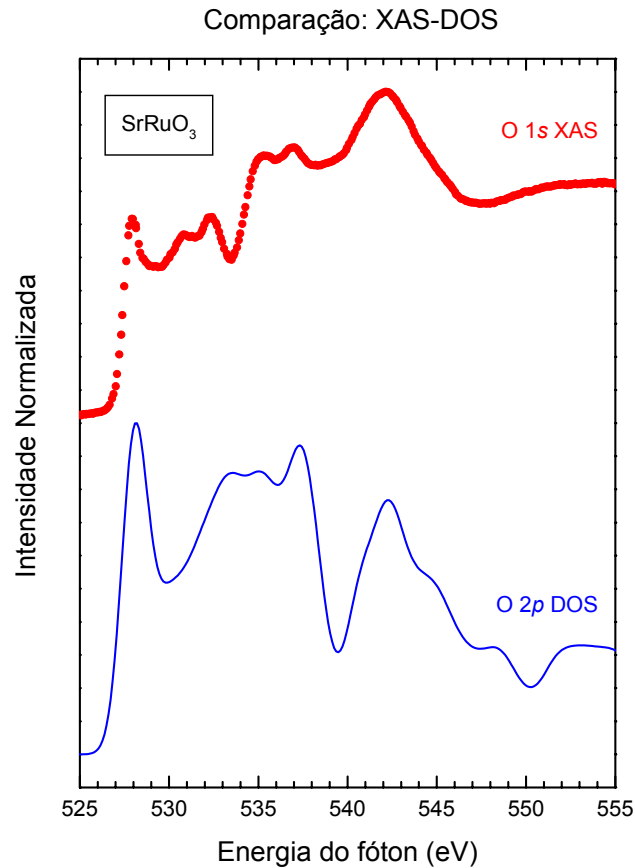


Figura 17 Espectro de O 1s XAS do SrRuO₃ comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2p.

A figura 18 compara o espectro de XAS do O 1s do Sr₂RuO₄ com a DOS desocupada da banda de O 2p. As estruturas entre 527 e 532 eV correspondem à banda de Ru 4d hibridizada com O 2p. A banda de Ru 4d é desdobrada por efeitos de campo cristalino nas sub-bandas t_{2g} e e_g . O primeiro pico relativamente estreito e localizado (528 eV) corresponde à sub-banda de Ru t_{2g} (ligações π). As estruturas entre 529 e 532 eV são atribuídas às sub-bandas deslocalizadas de Ru e_g (ligações σ). Os picos entre 533 e 540 eV são atribuídos à banda de Sr 4d e as estruturas entre 540 e 548 eV são atribuídas às bandas metálicas de (Ru + Sr) sp . Estas bandas aparecem em maiores energias devido a interações relativamente maiores entre (Ru + Sr) sp e O 2p.

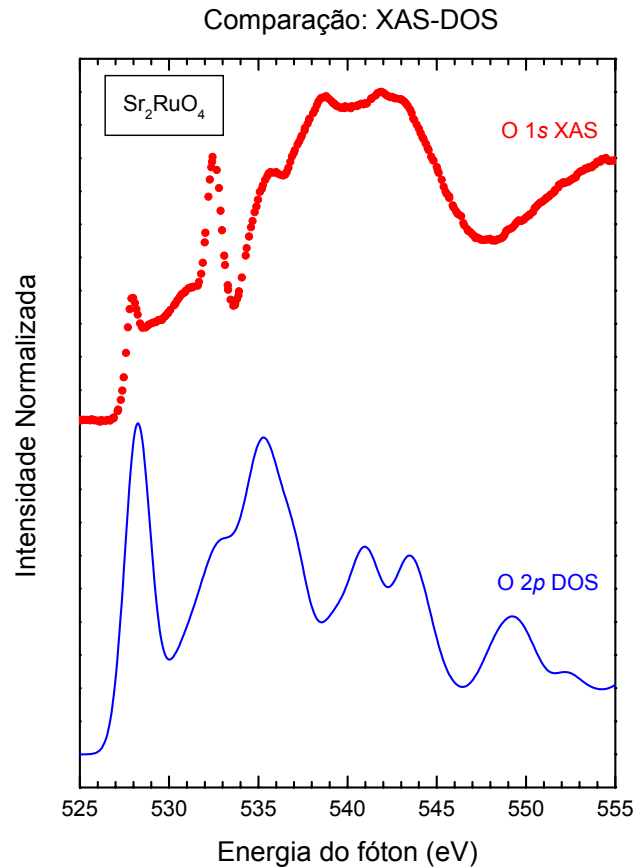


Figura 18 Espectro de O 1s XAS do Sr₂RuO₄ comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2p.

Os cálculos reproduzem relativamente bem as principais características do espectro experimental. Novamente, a principal discrepância na comparação consiste na distribuição do peso espectral na região da banda de Ru e_g , uma vez que o efeito do potencial de caroço é maior para a banda de Ru e_g que para o Ru t_{2g} .

A figura 19 mostra a comparação dos espectros de XAS entre o SrRuO₃ e o Sr₂RuO₄. A forma e a intensidade relativa da banda t_{2g} permanece basicamente a mesma nos dois compostos. Isto indica que a densidade dos estados desocupados logo acima do nível de Fermi não varia muito entre os dois compostos. A forma da banda de Ru e_g sofre mudanças entre os dois compostos indicando diferenças na hibridização com os estados de O 2p. Isso

evidência que a dimensionalidade do sistema altera a hibridização da banda de Ru e_g com os estados de O $2p$.

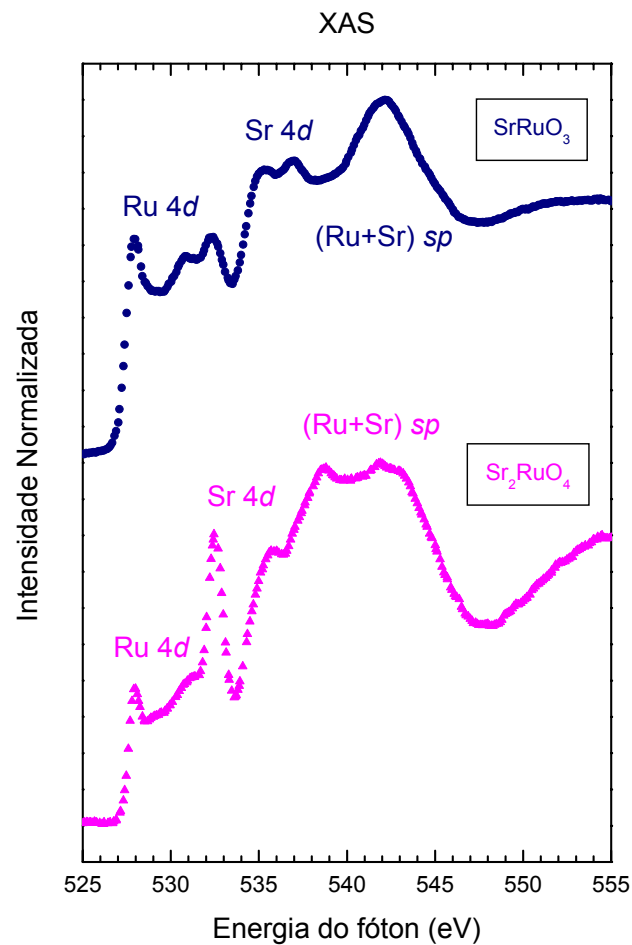


Figura 19 Comparação entre os espectros de XAS do SrRuO₃ e do Sr₂RuO₄ na borda 1s do O.

A maior diferença entre os espectros ocorre na banda de Sr $4d$. No espectro de Sr₂RuO₄ a banda de Sr $4d$ é deslocada para menores energias em relação à de SrRuO₃. Isto mostra o efeito das camadas de SrO nestes materiais. A banda de (Sr + Ru) $4d$ também é deslocada para menores energias no Sr₂RuO₄.

6. MEDIDAS DE DICROÍSMO

Medidas de dicróismo linear aproveitam as propriedades da luz fornecida por uma fonte de luz síncrotron: espectro contínuo, alto grau de colimação, luz linearmente polarizada no plano da órbita, e elipticamente polarizada fora do plano. Visto que o feixe é colimado, no plano da órbita podemos aproximá-lo por um feixe de luz linearmente polarizado.

O campo elétrico (no caso do feixe de radiação síncrotron: vetor campo elétrico no plano da órbita) da radiação eletromagnética interage com os elétrons dos átomos do material no qual ele incide. O dicróismo linear, no qual os átomos são excitados por luz linearmente polarizada, aparece quando os espectros são tomados para diferentes ângulos entre o vetor polarização do feixe de luz e a direção do eixo de simetria de uma amostra monocristalina (obtendo diferença na absorção da luz para diferentes ângulos) para o caso de explorar o campo cristalino desta.

A figura 20 mostra as medidas de dicróismo linear de uma amostra cristalina de Sr_2RuO_4 (001). Estas medidas consistem de espectros XAS com o feixe incidindo em duas orientações na amostra: paralelo a amostra ($\theta_i=0^\circ$) e em $\theta_i=45^\circ$. Primeiramente, temos o espectro com o feixe incidindo em $\theta_i=0^\circ$. Isto corresponde à polarização da luz paralela ao plano de RuO_2 , isto é, paralela ao plano basal do Sr_2RuO_4 . O primeiro pico em 528 eV corresponde à banda de Ru t_{2g} hibridizada com o O $2p$ enquanto que a estrutura em torno de 530,5 eV corresponde à banda de Ru e_g . O pico por volta de 532,5 eV é essencialmente devido ao O $2p$ misturado com o Sr $4d$. Em seguida, temos o espectro com o feixe incidindo na amostra em $\theta_i=45^\circ$. Isto corresponde à polarização da luz paralela ao plano SrO, ou seja, existem contribuições do plano basal e do plano apical do Sr_2RuO_4 . Analogamente ao espectro obtido em $\theta_i=0^\circ$, o pico em 528,5 eV é atribuído ao Ru t_{2g} e a estrutura em torno de

530,5 eV corresponde à banda de Ru e_g . O pico em 532,5 eV é atribuído ao Sr $4d$ hibridizado com o O $2p$.

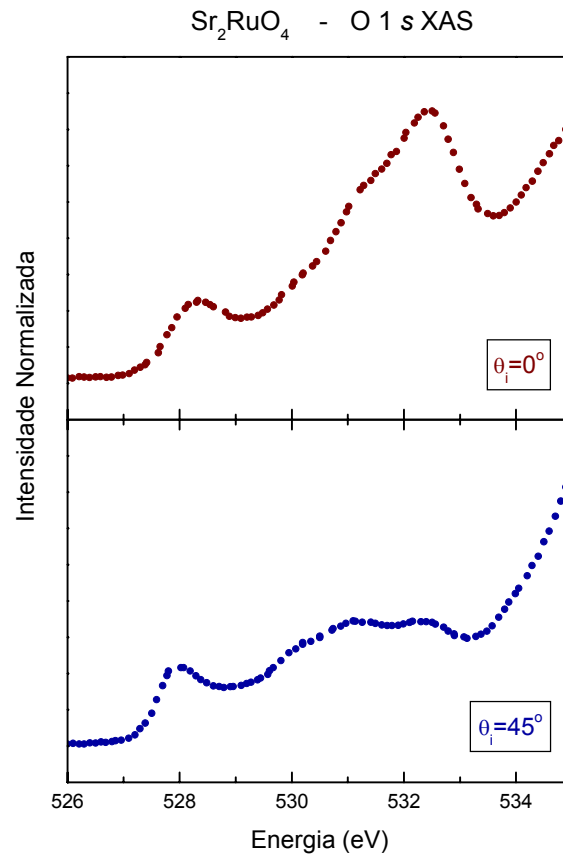


Figura 20 Espectros de XAS do Sr₂RuO₄ com o feixe incidindo no cristal em duas direções: $\theta_i=0^\circ$ e $\theta_i=45^\circ$.

Comparando os dois espectros observamos que há algumas diferenças entre os dois espectros. O pico correspondendo à banda de Ru t_{2g} encontra-se deslocado para maiores energias quando $\theta_i=0^\circ$. Vemos também que a banda de Sr $4d$ misturada com o O $2p$ apresenta maior peso espectral quando $\theta_i=0^\circ$.

Para avaliarmos estas diferenças entre os dois espectros, analisamos a densidade de estados do Sr₂RuO₄ na figura 21, evidenciando as contribuições de Sr $4d$, Ru $4d$, O $1s$ e

O2 2p, sendo que, como é listado na Tabela 1, o O2 corresponde ao oxigênio do plano RuO₂ e o O1 ao oxigênio apical.

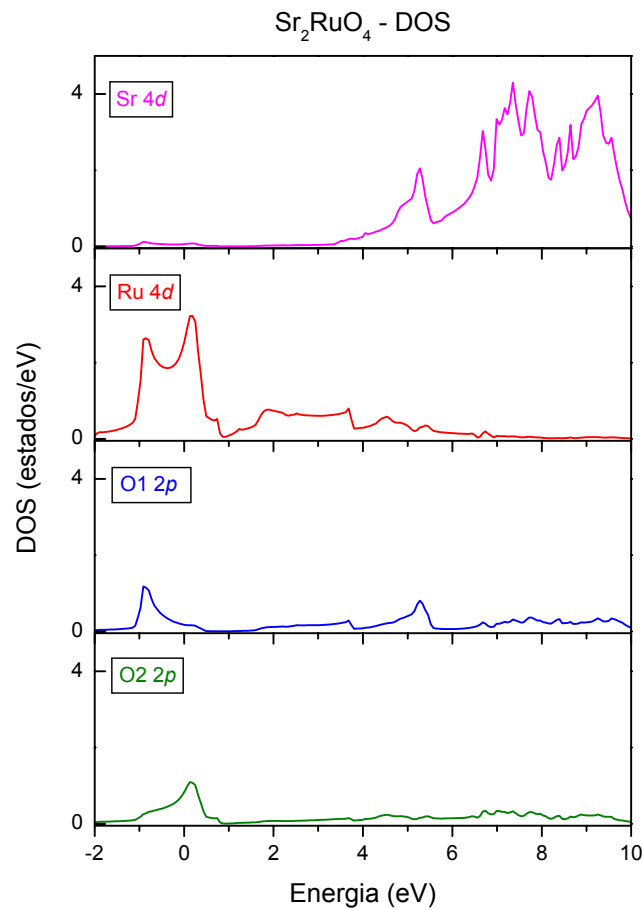


Figura 21 Densidade de estados total do Sr₂RuO₄ projetado nos principais estados atômicos.

Primeiramente, em -0,5 eV o O1 2p faz ligação com a banda ocupada de Ru t_{2g} . E em 5,5 eV, O1 2p_{x,y} e Sr 4d apresentam-se hibridizados. Já o O2 2p, faz predominantemente ligação com a banda desocupada de Ru t_{2g} . Entre 1 e 4 eV, encontra-se a banda de Ru e_g . Em energias maiores que 6 eV encontra-se a banda de Sr 4d puro, isto é, Sr 4d não-ligante.

A partir disso podemos interpretar as diferenças encontradas nas medidas de dicroísmo. Primeiramente, podemos atribuir o deslocamento em energia da banda t_{2g} entre os espectros experimentais: em $\theta_i=0^\circ$, temos predominando o O2 hibridizado com a banda de Ru t_{2g} (ligação π) e, em $\theta_i=45^\circ$, temos maior peso espectral do O1 hibridizado com o Ru t_{2g} . Em seguida, o maior peso espectral em 532,5 eV quando $\theta_i=0^\circ$, pode ser atribuído a uma quantia maior de O1 $2p$ ligada ao Sr $4d$ e ao Ru $4d$ (ligação π). Isto comprovaria a ligação Ru t_{2g} – O1 $2p_{x,y}$ – Sr $4d$ no plano perpendicular ao plano de RuO₂.

7. COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE PES COM OS CÁLCULOS TEÓRICOS

Em primeira aproximação, espectros de PES refletem os estados ocupados na banda de valência. A figura 23 mostra a comparação dos espectros de PES com a DOS do SrRuO₃. Os cálculos de estrutura de banda foram convoluídos com um perfil de gaussiana, com 0,6 eV de largura. O espectro de PES foi digitalizado da referência: (Park *et al*, 2004). A energia dos fótons para obtenção do espectro foi de 60 eV.

A estrutura entre 0 e 2 eV corresponde predominantemente à banda de Ru 4*d*. A presença da borda no nível de Fermi confirma que este material é metálico. O peso espectral entre -2 e -4 eV é atribuído principalmente à banda de O 2*p* não-ligante (O 2*p* puro). Entre -8 e -4 eV o peso espectral é atribuído à banda de O 2*p* hibridizada com Ru 4*d*. Atribui-se a estrutura em torno de -10 eV à contaminação com monóxido de carbono e hidrocarbonetos.

Para obter um valor quantitativo para a DOS nos espectros obtidos com fótons de 60 eV, as contribuições das bandas Ru 4*d* e O 2*p* foram ponderadas em base as seções de choque correspondentes (Yeh & Lindau, 1985).

Os cálculos concordam relativamente bem com os espectros experimentais. Há algumas discrepâncias entre os espectros de PES e a DOS. Em particular, as estruturas observadas na DOS calculada aparecem em menores energias e a largura experimental é um pouco maior que a DOS calculada. Fujimori e co-autores (Fujioka *et al*, 1997; Okamoto *et al*, 1998) mostraram que estas discrepâncias são devidas ao efeito de muitos corpos que estão além da LDA. Em particular, efeitos de correlação dos elétrons transferem peso espectral de Ru 4*d* para fora do nível de Fermi.

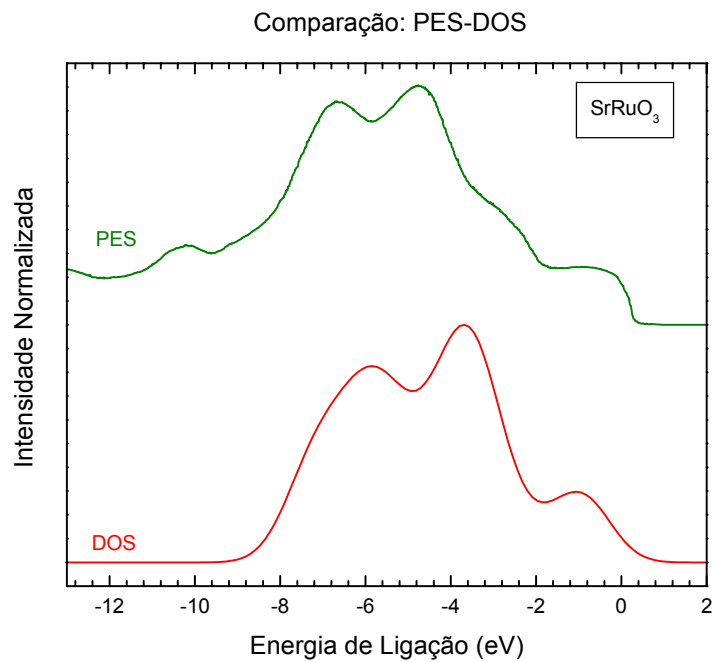


Figura 23 Espectro de PES do SrRuO_3 comparado com a DOS dos estados desocupados do O $2p$.

A figura 24 mostra a comparação dos espectros de PES com a DOS do Sr_2RuO_4 . O espectro de PES foi digitalizado da referência (Schmidt *et al*, 1996). A energia dos fótons foi de 60 eV.

A presença da borda no nível de Fermi confirma que este material é metálico. A estrutura entre 0 e 2 eV é atribuída predominantemente à banda de Ru $4d$. O peso espectral entre -2 e -4 eV corresponde principalmente à banda de O $2p$ não-ligante (O $2p$ puro). Entre -8 e -4 eV o peso espectral corresponde à banda de O $2p$ hibridizada com Ru $4d$. A estrutura em torno de -9 eV seria devido à contaminação com monóxido de carbono e hidrocarbonetos.

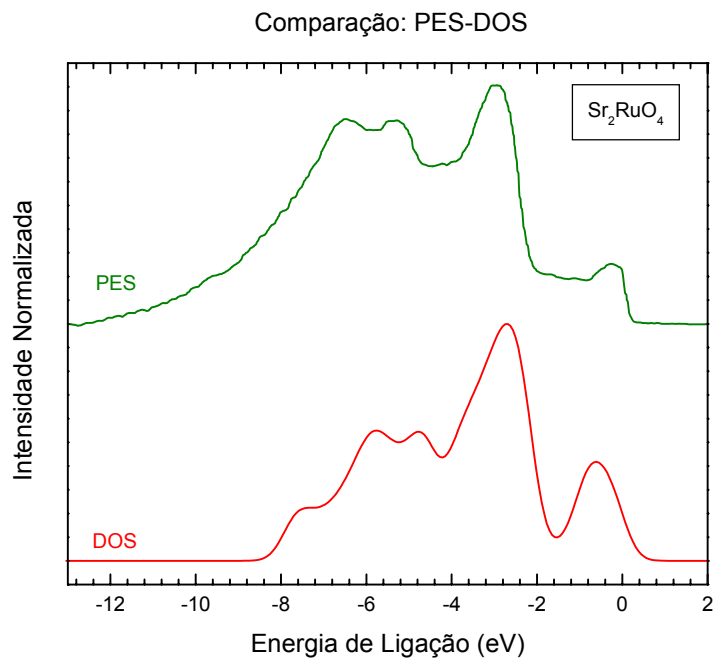


Figura 24 Espectro de PES do Sr_2RuO_4 comparado com a DOS dos estados desocupados do O 2*p*.

Para obter um valor quantitativo para a DOS nos espectros obtidos com fótons de 60 eV, as contribuições das bandas Ru 4*d* e O 2*p* foram ponderadas em base as seções de choque correspondentes (Yeh & Lindau, 1985). Não foi levada em conta a seção de choque do Sr 4*d*, visto que esta é muito menor que os primeiros.

Os cálculos concordam relativamente bem com os espectros experimentais. Assim como no SrRuO_3 , as discrepâncias entre os espectros de PES e a DOS são devidas ao efeito de muitos corpos que estão além da LDA.

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram estudadas amostras policristalinas do metal ferromagnético SrRuO_3 e do metal paramagnético Sr_2RuO_4 , além de amostras monocristalinas de Sr_2RuO_4 . Neste estudo foram utilizados: Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) e Espectroscopia de Fotoemissão (PES). Os espectros experimentais foram comparados com cálculos de estrutura de banda.

Os cálculos foram realizados usando o método LMTO, e com estes foram obtidas as DOS do SrRuO_3 e do Sr_2RuO_4 . Primeiramente, analisando a DOS, confirmamos que o SrRuO_3 é metálico e possui uma solução ferromagnética. O momento magnético determinado nos cálculos foi de $\mu = 0,9\mu_B$, que é menor que o valor experimental (entre 1,1 e $1,4 \mu_B$), já que, os cálculos de estrutura de banda com LDA subestimam o momento magnético.

Em seguida, confirmamos que o Sr_2RuO_4 é metálico e possui apenas solução paramagnética. Em ambos os compostos (SrRuO_3 e Sr_2RuO_4) confirmamos que os estados de Ru $4d$ e O $2p$ estão fortemente misturados, principalmente na região da banda de valência, enquanto bandas de Sr $4d$ quase-puras estão concentradas principalmente na banda de condução, indicando que o Sr apresenta um caráter iônico maior dentro da estrutura, enquanto que há uma maior contribuição covalente na ligação entre o Ru e o O.

Uma importante conclusão deste trabalho foi obtida através da comparação dos estados de Ru $4d$ entre os dois compostos. Esta revelou que a banda de Ru $4d$ é mais larga no material 3D (SrRuO_3) que no material 2D (Sr_2RuO_4), devido à maior dispersão perpendicular

aos planos. O critério de Stoner, a partir da DOS no nível de Fermi ($N(E_F)$), permitiu compreender a presença de ferromagnetismo no SrRuO_3 e a ausência de ferromagnetismo no Sr_2RuO_4 .

As medidas de XAS mostraram que a intensidade dos espectros de absorção de raios X do SrRuO_3 e do Sr_2RuO_4 fornecem uma boa indicação dos efeitos de covalência. Estes espectros mostraram também o desdobramento da banda de Ru $4d$ nas sub-bandas t_{2g} e e_g . Os cálculos da DOS reproduzem relativamente bem as principais características do espectro experimental em ambos os compostos. As discrepâncias entre a DOS e os espectros de XAS são atribuídas à influência do potencial de buraco-caroço do O $1s$ e aos efeitos de correlação.

Outra conclusão bastante importante deste trabalho foi obtida através da comparação dos espectros de XAS entre o SrRuO_3 e o Sr_2RuO_4 . Estes revelaram que a forma e a intensidade relativa da banda t_{2g} permanece basicamente a mesma nos dois compostos. Entretanto, a forma da banda de Ru e_g sofre mudanças entre os dois compostos indicando diferenças na hibridização com os estados de O $2p$, evidenciando que a dimensionalidade do sistema altera a hibridização da banda de Ru e_g com os estados de O $2p$. A maior diferença nos espectros de XAS entre os dois materiais ocorre na banda de Sr $4d$. No espectro de Sr_2RuO_4 a banda de Sr $4d$ é deslocada para menores energias em relação à de SrRuO_3 , revelando o efeito das camadas de SrO nestes materiais. A banda de (Sr + Ru) $4d$ também é deslocada para menores energias no Sr_2RuO_4 .

Medidas de dicroísmo nos permitiram determinar a contribuição das diferentes bandas nos espectros de XAS. Com estas foi possível a comprovação da ligação Ru t_{2g} – O $1\ 2p_{x,y}$ – Sr $4d$ no eixo perpendicular ao plano de RuO_2 .

A presença da borda no nível de Fermi nos espectros de PES confirma que tanto o SrRuO_3 quanto o Sr_2RuO_4 são metálicos. A estrutura no nível de Fermi é atribuída

predominantemente à banda de Ru $4d$. Em energias um pouco maiores as estruturas correspondem à banda de O $2p$ não-ligante, e em energias maiores ainda à banda de O $2p$ hibridizada com Ru $4d$. A comparação dos espectros de fotoemissão com os cálculos usando LDA concordam relativamente bem. As discrepâncias entre os espectros de PES e a DOS estão relacionadas com os efeitos de correlação, que não são levados exatamente em consideração na LDA.

A realização deste trabalho levou ao surgimento de idéias para serem realizadas em trabalhos futuros, como por exemplo, a obtenção sistemática de espectros de PES e de PES ressonante para o SrRuO_3 e o Sr_2RuO_4 . Além disso, seria interessante realizar cálculos usando modelo cluster para explicar os picos coerente e incoerente do SrRuO_3 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andersen OK, Phys. Rev. B **12**,3060 (1975).
- Ardila DR, Andreetta MRB, Cuffini SL, Hernandes AC, Andreetta JP, Mascarenhas YP, J. Cryst. Growth **177**, 52 (1997).
- Callaghan A, Moeller CW, Ward R, Inorg. Chem. **5**, 1573 (1966).
- Cao G, McCall S, Shepard M, Crow JE, Guertin, Phys. Rev. B **56**, 321 (1997).
- Carrió, JAG, Tese de Doutorado "Análise estrutural de materiais cerâmicos com estrutura perovskita" Universidade de São Paulo (1998).
- Fujioka K, Okamoto J, Mizokawa T, Fujimori A, Hase I, Abbate M, Lin HJ, Chen CT, Takeda Y, Takano M, Phys. Rev. B **56**, 6380 (1997).
- Fuggle JC, Inglesfield JE, Unoccupied Electronic States, Springer, Berlin (1992).
- Groot FMF, J. Elec. Spect. Rel. Phen. **67**, 529 (1994).
- Ishida K, Mukuda H, Kitaoka Y, Asayama K, Mao ZQ, Mori Y, Maeno Y, Nature **396**, 658 (1998).
- Kettle SFA, "Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry". Oxford University Press (1998).
- Kim J, Chung J, Oh SJ, Phys. Rev. B **71**, 121406 (2005).
- Kiyama T, Yoshimura K, Kosuge K, Ikeda Y, Bando Y, Phys. Rev. B **54**, 756 (1996).
- Kobayashi H, Nagata M, Kanno R, Kawamoto Y, Mater. Res. Bull. **29**, 1271 (1994).
- Lichtenberg F, Catana A, Mannhart J, Scлом DG, Appl. Phys. Lett. **60**, 1138 (1992).
- Longo JM, Raccah PM, Goodenough JB, J Appl. Phys. **39**, 1327 (1968).
- Mackenzie AP, Maeno Y, Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).

- Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz JG, Lichtenberg GF, Nature **372** (6506), 532 (1994).
- Manica J, Abbate M, Gayone JE, Guevara JA, Cuffini SL, J. Allo. Comp. **377**, 25 (2004).
- Manica J, Abbate M, Guevara JA, Cuffini SL, Phys. B Cond. Mat. **354**, 39 (2004).
- Mazin II, Singh DJ, Phys. Rev. B **56**, 2556 (1997).
- Neumeier JJ, Hundley MF, Smith MG, Thompson JD, Allgeier C, Xie H, Yelon W, Kim JS, Phys. Rev. B **50** (24), 17910 (1994).
- Noh HJ, Oh SJ, Park BG, Park JH, Kim JY, Kim HD, Mizokawa T, Tjeng LH, Lin HJ, Chen CT, Schuppler S, Nakatsuji S, Fukazawa H, Maeno Y, Phys. Rev. B **72**, 052411 (2005).
- Oguchi T, Phys. Rev. B **51**, 1385 (1995).
- Okamoto J, Mizokawa T, Fujimori A, Hase I, Nohara M, Takagi H, Takeda Y, Takano M, Phys. Rev. B **60**, 2281 (1999).
- Park J, Oh SJ, Park JH, Kim DM, Eom CB, Phys. Rev. B **69**, 085108 (2004).
- Rijssenbeek JT, Jin R, Zadorozhny Y, Liu Y, Batlogg, Cava RJ, Phys. Rev. B **59**, 4561 (1999).
- Santi G, Jarlborg T, J. Phys. Cond. Matter **9**, 9563 (1997).
- Schmidt M, Cummins TR, Bürk M, Lu DH, Nücker N, Schuppler S, Lichtenberg F, Phys. Rev. B **53**, 14761 (1996).
- Singh DJ, Phys. Rev. B **52**, 1358 (1995).
- Singh DJ, J. Appl. Phys. **79**, 4818 (1996).
- Shepard M, McCall S, Cao G, Crow JE, J. Appl. Phys. **81**, 4978 (1997).
- Shepard M, Henning PF, Cao G, Crow JE, J. Appl. Phys. **83**, 6989 (1998).
- Schmidt M, Cummins TR, Bürk M, Lu DH, Nücker N, Schuppler S, Lichtenberg F, Phys. Rev. B **53**, 14761 (1996).

Takizawa M, Toyota D, Wadati H, Chikamatsu A, Kumigashira H, Fujimori A, Oshima M, Fang Z, Lippmaa M, Kawasaki M, Koinuma H, Phys. Rev. B **72**, 060404 (2005).

Toyota D, Ohkubo I, Kumigashira H, Oshima M, Ohnishi T, Lippmaa M, Takizawa M, Fujimori A, Ono K, Kawasaki M, Koinuma H, Appl. Phys. Lett. **87**, 162508 (2005).

Yeh JJ, Lindau I, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).

Yokoyama T, Chainani A, Takahashi T, KatayamaYoshida H, Kasai M, Tokura Y, Shanthi N, Sarma DD, Phys. Rev. B **53**, 8151 (1996).

Yoshimura K, Imai T, Kiyama T, Thurber KR, Hunt AW, Kosuge K, Phys. Rev. Lett. **83**, 4397 (1999).

APÊNDICE

TRABALHOS REALIZADOS

Artigos publicados em periódicos

1. Manica J, Abbate M, Gayone JE, Guevara JA, Cuffini SL. O 1s X-ray absorption spectra and band structure calculations of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 377, p. 25-28, 2004.
2. Manica J, Abbate M, Guevara JA, Cuffini SL. Photoemission spectra and band structure calculations of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$. *Physica B - Condensed Matter*, Amsterdam, v. 354, p. 39-42, 2004.

Participação em eventos

1. Manica J, Abbate M. Electronic structure and magnetic properties of $\text{Ca}(1-x)\text{Sr}(x)\text{RuO}_3$. In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos - SP. Livro de Resumos do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo - SP : Sociedade Brasileira de Física (SBF), 2005. p. 354-355.
2. Manica J, Abbate M. Espectroscopia de raios X dos rutenatos: CaRuO_3 e SrRuO_3 . In: XIII Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM, 2005, San Miguel de Tucumán. Libro de Resúmenes - XIII Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM, 2005. p. 24-24.
3. Manica J, Abbate M, Gayone JE, Guevara JA, Cuffini SL. O 1s X-ray absorption spectra and band structure calculations of $\text{Ca}(1-x)\text{Sr}(x)\text{RuO}_3$. In: XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas, MG. Livro de Resumos do XXVII ENFMC. São Paulo, SP : Sociedade Brasileira de Física (SBF), 2004.
4. Manica J, Abbate M, Guevara JA, Cuffini SL. Photoemission spectra and band structure calculations of CaRuO_3 and SrRuO_3 . In: At the Frontiers of Condensed Matter II, 2004, Buenos Aires. Abstracts of At the Frontiers of Condensed Matter II. Buenos Aires: CAC - Ediciones Técnicas - CNEA, 2004. p. 23-23.
5. Manica J, Abbate M, Gayone JE, Guevara JA, Cuffini SL. Electronic structure of the CaRuO_3 and SrRuO_3 . In: IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (IX EBEE), 2004, Salvador, BA. Livro de Resumos da IX EBEE, 2004.
6. Manica J, Abbate M. Electronic structure of the $\text{Ca}(1-x)\text{Sr}(x)\text{RuO}_3$. In: International Workshop on Spintronics & Nanomagnetism, 2004, Curitiba - PR - Brazil. Abstract book - International Workshop on Spintronics & Nanomagnetism. Curitiba - PR - Brazil: Editora Universidade Federal do Paraná, 2004. p. 52-52.

Formação Complementar (Participação em Escola)

1. Summer School and Miniconference on Dynamical Mean-Field Theory for Correlated Electrons Applications to Real Materials, Extensions and Perspectives, 2005, Trieste – Italy.