Simulações de multipletos atômicos na interpretação de medidas de espectroscopia de absorção de raios X: o caso do Ti^{4+} no $BaTiO_3$

Palavras-Chave: ferroelétricos, espectroscopia de absorção de raios X, multipletos eletrônicos

Autores/as:

Alessandra Caroline Siqueira Silva [Instituto de Física "Gleb Wataghin"]

Dr. Julio Criginski Cezar (orientador) [Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS - CNPEM]

INTRODUÇÃO:

Ferroelétricos são materiais de interesse tanto do ponto de vista de física básica quanto de aplicações. Todavia, a maior parte dos estudos experimentais nesses materiais se relaciona com suas propriedades macroscópicas e não com sua estrutura eletrônica, a qual vem sendo investigada primariamente através de estudos teóricos. Nesse sentido, esse trabalho se propõe utilizar espectroscopia de absorção de raios X (XAS, X-ray absorption spectroscopy) para investigar as propriedades eletrônicas do átomo de titânio no material BaTiO3, um dos materiais ferroelétricos mais estudados e utilizados em aplicações. Todavia, a interpretação de resultados de XAS é não trivial, e o objetivo de trabalho é simular espectros de XAS para o Ti, utilizando simulações de cálculos de multipletos atômicos, que virão a ser comparadas com os resultados experimentais. Esse trabalho é uma preparação para utilizar a técnica de XAS no síncrotron SÍRIUS.

FERROELÉTRICOS:

Materiais ferroicos são definidos como aqueles que em determinadas condições podem exibir a presença espontânea de propriedades macroscópicas normalmente só observáveis sob a aplicação de algum campo externo. Materiais ferroicos são de grande interesse no campo da física e da tecnologia. Exemplos de materiais ferroicos são os ferroelásticos, ferroelétricos e ferromagnetos [1]. Em particular, os materiais ferroelétricos são aqueles que possuem polarização elétrica espontânea e que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Por causa da polarização, ocorrem restrições na simetria do cristal [2].

Um material também pode ser multiferroico, aquele que combina duas ou mais propriedades ferroicas, nesse trabalho estamos interessados em materiais que combinam propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Multiferroicos são interessantes por terem um acoplamento magnetoelétrico, isso quer dizer que o campo magnético pode alterar a polarização elétrica e vice-versa [1]. Um material Um material também pode ser multiferroico, aquele que combina duas ou mais propriedades ferroicas, nesse

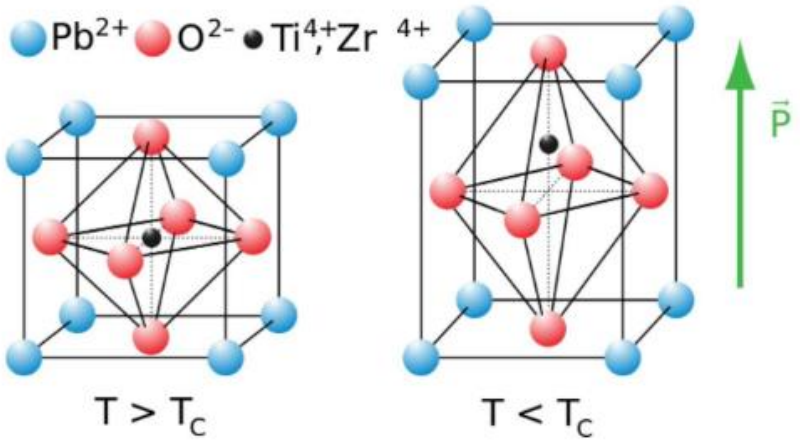

Fig. 1: Diagrama esquemático da estrutura cristalina de uma perovskita. O BaTiO3 possui essa estrutura, em sua forma tetragonal a temperatura ambiente [2]. Atentar para o octaedro formado pelos átomos de oxigênio, com o átomo de Ti ao centro.

trabalho estamos interessados em materiais que combinam propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Multiferroicos são interessantes por terem um acoplamento magnetoelétrico, isso quer dizer que o campo magnético pode alterar a polarização elétrica e vice-versa [1]. Esses materiais podem ser intrínsecos ou extrínsecos. No caso dos intrínsecos as propriedades ferroicas estão presentes na mesma fase enquanto nos extrínsecos as propriedades se juntam em mais de uma fase. No entanto, devido às características necessárias para um material ser ferroelétrico ou ferromagnético é muito difícil encontrar materiais naturalmente multiferroicos intrínsecos. Assim, é bem mais comum usar materiais multiferroicos extrínsecos, combinando um material ferromagnético e outro ferroelétrico, como é o caso do $BaTiO_3$ [3].

O $BaTiO_3$ é uma perovskita, cuja estrutura é mostrada na Figura 1. O átomo central do octaedro de oxigênios é um átomo de metal de transição, Ti no caso do $BaTiO_3$. A origem da ferroeletricidade é relacionada a uma transição estrutural de cúbica a alta temperatura, para tetragonal à temperatura ambiente. No caso do $BaTiO_3$ a temperatura de transição, Tc, é de ~120 ºC. Junto dessa transição ocorre um deslocamento dos íons Ti^{4+} em relação ao octaedro de O^{2-} . Esse fenômeno está ligado a uma fraca característica covalente das ligações majoritariamente iônicas entre um cátion de orbitais d vazios do metal de transição e os orbitais p totalmente ocupados do ânion oxigênio. Isso favorece o deslocamento do cátion do centro do octaedro. A distorção polar causa a ferroeletricidade e nesse caso são chamados de ferroelétricos próprios [2].

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X:

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma técnica de luz síncrotron e através dessa técnica é possível obter informações sobre cada elemento químico da amostra, como a composição, estado de oxidação, vizinhança cristalina e propriedades magnéticas [4]. A radiação síncrotron interage com o material a ser analisado e podem ocorrer diferentes processos, como espalhamento Thomson, espalhamento Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares. A probabilidade de cada um ocorrer é

definida pela seção de choque [6]. No efeito fotoelétrico ocorre a absorção do fóton, quando o mesmo tem energia suficiente para excitar um elétron para outro estado mais energético disponível ou para o vácuo. A probabilidade de absorção decresce com o aumento da energia, mas muda de comportamento em certos intervalos onde a taxa de absorção aumenta rapidamente, observando um “salto”. A esses saltos se dá o nome de bordas de absorção. Isso se dá porque os fótons atingem energias suficientes para promover um elétron de nível profundo do átomo absorvedor até os níveis vazios dentro desse mesmo átomo. Caso o elétron seja excitado do nível 1s, é dado o nome de borda K, caso seja do nível n =2, a borda será L e assim por diante [6]. Como em torno na borda de absorção os elétrons são promovidos para os níveis vazios disponíveis em torno do nível de Fermi dos materiais, espectros de absorção de raios X são extremamente sensíveis à estrutura eletrônica fina da banda de valência e condução dos átomos sob estudo. Daí sua utilidade para investigar de forma experimental a estrutura eletrônica de materiais.

DICROÍSMO LINEAR:

Espectros de absorção de raios X podem utilizar a polarização intrínseca da radiação síncrotron. Nesse sentido podemos medir espectros de absorção com diferentes orientações entre o vetor polarização da radiação e a estrutura cristalina. Quando os espectros de absorção dependem dessa orientação relativa, dizemos que o sistema apresenta dicroísmo. O dicroísmo linear relaciona as diferentes orientações entre o campo elétrico da radiação linearmente polarizada incidindo sobre a amostra. Caso a simetria cristalina ao redor do átomo absorvedor seja cúbica, a absorção de raios X independe da orientação da polarização da radiação em relação à amostra. Nesse caso, dizemos que o dicroísmo linear é nulo. Entretanto, ao reduzirmos a simetria em torno do átomo absorvedor, a estrutura eletrônica do mesmo vai depender dessa orientação, e isso se refletirá no espectro de absorção.

SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE RAIOS X POR CÁLCULOS DE MULTIPLETOS ELETRÔNICOS:

Para a simulação dos espectros de absorção de raios X, e seu dicroísmo linear, será utilizado cálculo de multipletos atômicos. Os multipletos tem relação com as diferentes configurações eletrônicas e sua teoria tem origem na física atômica. O processo é calcular a quebra de degenerescência dos orbitais atômicos, considerando os átomos vizinhos como cargas eletrostáticas que interagem por repulsão columbiana com os elétrons do íon em estudo. Dessa forma, dependendo da estrutura cristalina do sistema, os níveis atômicos sob investigação, se desdobram para minimizar a energia eletrostática entre o íon e seus vizinhos [7].

Com o interesse de estudar propriedades de materiais ferroelétricos, esse trabalho tem como objetivo analisar o $BaTiO_3$ através da simulação de seu espectro de absorção de raios X pelo programa Crispy [8] utilizando a técnica de dicroísmo linear (XLD). O Crispy pode ser obtido através do site indicado na referência [8], onde também se encontra sua documentação completa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na figura 2 mostramos os resultados de simulação de espectros de absorção de raios X para o caso do íon Ti^{4+}. Os espectros foram calculados inicialmente para uma simetria cúbica, Oh, para diversos valores de 10Dq e dois valores de alargamento experimental. Na figura 2(A) estão representados espectros com 10Dq variando de 0 a 4 eV, com um alargamento experimental (gaussiana) de 0,5 eV. Na figura 2(B) são os mesmos valores de 10Dq em simetria Oh, apenas utilizando um alargamento de 1 eV.

Observamos que no caso em que 10Dq é nulo, ou seja, para simetria esférica, a presença de apenas dois picos. Esses picos são conhecidos como bordas L3 (~457 eV) e L2 (~462 eV) e representam transições eletrônicas dos níveis 2p para o 3d do titânio. Como os níveis 2p se desdobram em dois conjuntos devido ao acoplamento spin órbita, surgem os dois picos de absorção. A diferença em energia entre esses dois picos é aproximadamente igual à energia de spin-órbita nos níveis 2p. O aumento do valor do parâmetro 10Dq é relacionado com maior interação dos íons oxigênio com os orbitais 3d e levam à quebra de degenerescência desses últimos. Podemos observar que à medida que cresce 10Dq cada um dos dois picos iniciais se desdobra em dois. Esses picos são denominados t_{2g} e e_g, conforme indicado nos gráficos.

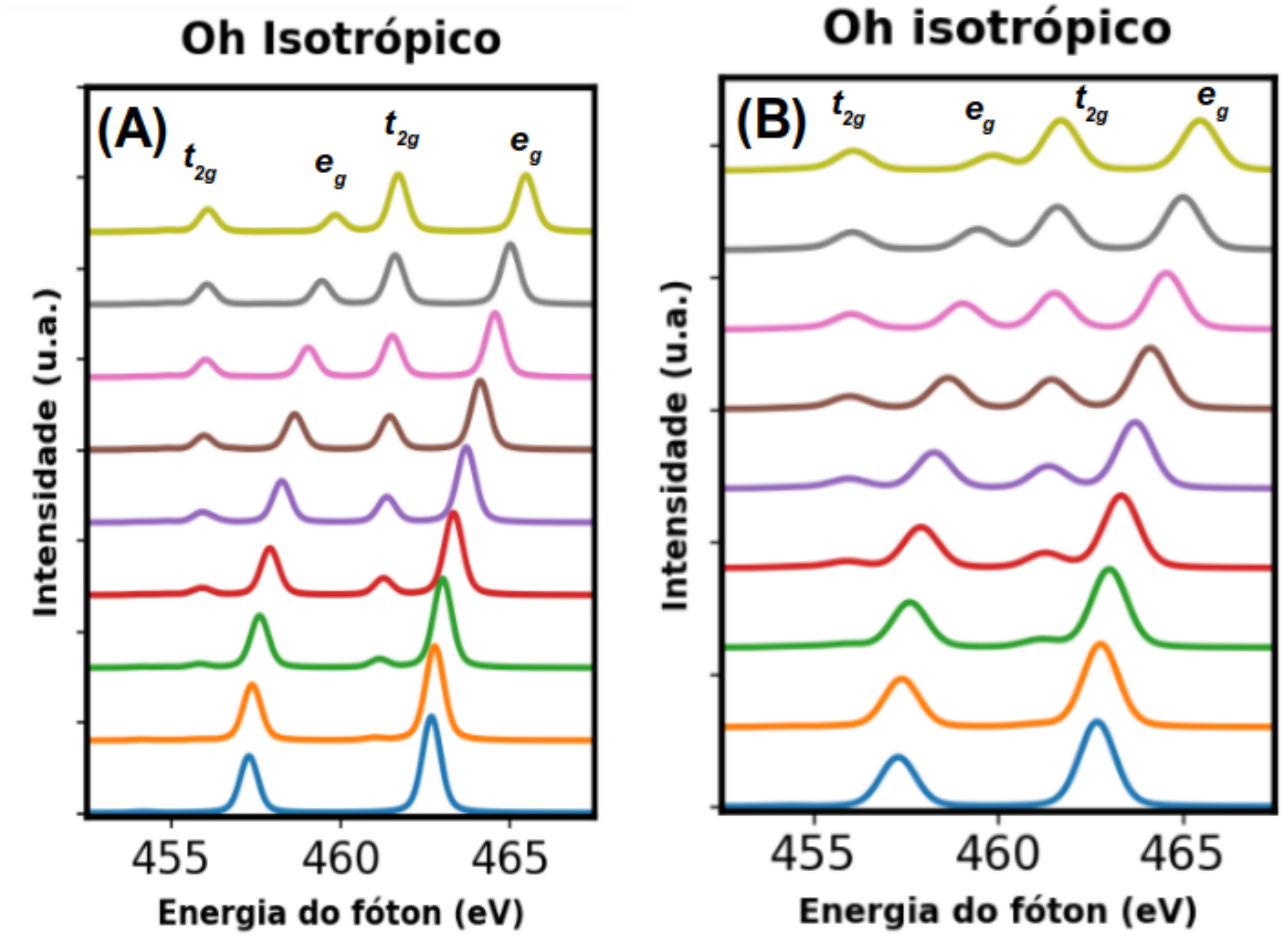

Fig. 2: Simulações para o espectro de absorção do Ti^{4+} em simetria octaédrica com gaussiana 0,5 eV (A) e 1 eV (B). As diferentes linhas representam as variações de 10Dq de 0,5 em 0,5 eV, começando de baixo pra cima para 10Dq = 0.0 eV e finalizando em 10Dq = 4.0 eV.

A diferença entre as figuras 2(A) e 2(B) está somente no valor de alargamento experimental empregado como parâmetro, que é o valor de s da gaussiana que é convoluída com os espectros brutos. Em 2-A foi usado um valor de 0,5 eV enquanto em 2-B um valor de 1 eV. Esse valor normalmente é ajustado de maneira a melhor reproduzir os dados experimentais.

A intenção com essa variação sistemática de 10Dq na simetria octaédrica simétrica (Oh) seria de achar a melhor correspondência com o valor experimental e a partir do espectro mais similar introduzir a distorção tetragonal. Fixando 10Dq nesse valor, dentro do programa Crispy alteramos a simetria de Oh para D4h a fim de simular a distorção tetragonal. Com esse valor fixo de 10Dq variamos o parâmetro Ds entre -0.05 e 0.05 eV em passos de 0.01 eV. Nesse caso o software é parametrizado para calcular o espectro de absorção quando a polarização da radiação é alinhada ao eixo tetragonal e perpendicular ao mesmo. Para cada conjunto de parâmetros são obtidos então três espectros: dois de absorção para orientação ortogonais, e um terceiro que é a diferença entre esses dois, que corresponde ao sinal de dicroísmo linear (XLD). Esses resultados serão discutidos durante a apresentação desse trabalho no congresso.

BIBLIOGRAFIA

[1] SPALDIN, Nicola A.; CHEONG, Sang-Wook; RAMESH, Ramamoorthy. Multiferroics: Past, present, and future. Phys. Today, v. 63, n. 10, p. 38-43, 2010.

[2] MOULS, Caroline Lydie. Growth, characterization and magnetoelectric study of ferromagnet-ferroelectric heterostructures: Crescimento, caracterização e estudo magnetoelétrico de heteroestruturas ferromagnéticas-ferroelétricas. 2017. 170 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP. Disponível em: https://hdl.handle.net/20.500.12733/1633831. Acesso em: 29 jun. 2022.

[3] VITAL, Felipe Luiz Alvares. Growth of Fe/BaTiO3 heterostructures for "in-situ" characterization of magnetoelectric coupling: Crescimento de heteroestruturas de Fe/BaTiO3 para caracterização "in-situ" do acoplamento magnetoelétrico. 2019. 1 recurso online (73 p.) Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP. Disponível em: https://hdl.handle.net/20.500.12733/1638394. Acesso em: 29 jun. 2022.

[4] CEZAR, J. C., Radiação Síncrotron, Aula 2 e 3, XIII Curso de Inverno do CBPF, disponível em https://escola.cbpf.br/cursos/radiacao-sincrotron/ , acessado em 29/jun/2022

[6] CEZAR, J. C.; VICENTIN, F. C.; TOLENTINO, H. C. N. Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, 2000.

[5] WILLMOTT, P., An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications, Wiley, 2011.

[7] SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter William; LANGFORD, Cooper H. Química inorgânica. II. Reverté, 1998.

[8] Crispy, disponível em https://www.esrf.fr/computing/scientific/crispy/, acessado em 29/junho/2022