

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

Viviane Peçanha Antonio

Porto Alegre - 2015

Viviane Peçanha Antonio

**Uma análise da dinâmica vibracional de cristais por EXAFS**

Dissertação de mestrado realizada sob orientação do Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo e apresentada à comissão de pós-graduação do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Porto Alegre - Abril de 2015



“Sempre que tiver vontade de criticar alguém”, me disse, “lembre-se de que nem todas as pessoas neste mundo tiveram as vantagens que você teve”.

---

*O grande Gatsby*

F. SCOTT FITZGERALD



# Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a dinâmica vibracional de dois materiais cristalinos: o germânio (Ge) e o arseneto de gálio (GaAs) por intermédio da técnica de XAFS. Inicialmente, uma breve revisão baseada nas teorias básicas de livro-texto de física é apresentada e seus resultados e simplificações discutidos com base no que se conhece atualmente sobre vibração dos átomos nos sólidos. Em seguida, a técnica de análise empregada neste trabalho, a estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS), é apresentada. É feita uma descrição pormenorizada dos parâmetros físicos que podem ser obtidos, bem como das diferenças que fazem do EXAFS uma técnica bastante *sui generis*.

Após isso, dados de EXAFS da borda K do Ge, do gálio (Ga) e do arsênio (As), medidos como função da temperatura, no intervalo de 20-350 K, serão analisados. São obtidos, além de distâncias interatômicas e coeficientes de expansão térmica, fatores de Debye-Waller e os terceiros cumulantes das distribuições de distâncias para cada temperatura. Por meio destes resultados, puderam ser estimados coeficientes de expansão térmica linear e frequência de Einstein medidos por EXAFS.

Os resultados obtidos neste trabalho são comparados, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, com resultados já bem estabelecidos de outras medidas, por exemplo, difração de raios X (XRD), calorimetria e espalhamento inelástico de nêutrons. Uma maneira coerente de interpretar a frequência de Einstein é proposta com base em medidas de densidade de estados. Além disso, são expostas algumas limitações da técnica e do método de análise.



# Abstract

The main objective of this work is to study the vibrational dynamics of two crystalline materials: germanium (Ge) and gallium arsenide (GaAs) using EXAFS. Initially, a brief review of physics textbook theories are presented and their results are discussed based on what is currently known about vibrations of crystals. Later, the theory of Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) is presented. It is made a detailed description of the physical parameters that can be obtained as well as the differences which make EXAFS a quite *sui generis* technique for solid state analysis.

After that, EXAFS measurements of Ge, gallium (Ga) and arsenic (As) K edges carried out as function of temperature, in the range of 20-350 K, are analyzed. Interatomic distances, thermal expansions, Debye-Waller factors and the third cumulants of the distances distributions were obtained for each temperature. Through these results, linear thermal expansion coefficients and Einstein frequencies, as measured by EXAFS, could be estimated.

The results obtained in this study were compared qualitatively and quantitatively with well-established results of measurements of other techniques, for example, X-ray diffraction (XRD), calorimetry and inelastic neutron scattering. A consistent manner to interpret Einstein frequencies are proposed based on density of states measurements. Besides, some limitations, both of the technique and of the analysis method, are exposed.





# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Vibrações cristalinas</b>	<b>15</b>
2.1	Rede unidimensional com uma base . . . . .	16
2.2	Modelo quântico . . . . .	20
2.3	Modos normais e densidade de estados . . . . .	20
2.4	Modelo de Debye . . . . .	21
2.5	Modelo de Einstein . . . . .	22
<b>3</b>	<b>EXAFS</b>	<b>25</b>
3.1	XAFS . . . . .	25
3.1.1	Princípio básico . . . . .	25
3.1.2	Absorção de raios X . . . . .	26
3.1.3	Análise do espectro . . . . .	27
3.2	EXAFS . . . . .	28
3.2.1	A equação de EXAFS . . . . .	29
3.3	A expansão de cumulantes . . . . .	32
3.4	EXAFS e desordem térmica . . . . .	34
3.5	O fator de Debye-Waller . . . . .	35
3.5.1	Modelo de Einstein Correlacionado . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Análises, resultados e discussões</b>	<b>39</b>
4.1	Medidas de XAFS . . . . .	39
4.2	Análise dos dados . . . . .	39
4.2.1	IFEFFIT . . . . .	40
4.2.2	Cuidados no ajuste dos dados . . . . .	46
4.2.3	Método da razão . . . . .	47
4.3	Resultados . . . . .	49

4.3.1	Expansão térmica e o primeiro cumulante . . . . .	54
4.3.2	O segundo cumulante . . . . .	58
4.3.3	Expansão térmica e o terceiro cumulante . . . . .	63
4.3.4	Distribuição efetiva de distâncias . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>71</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O problema mais extravagante do modelo de rede estática, aquele em que os átomos estão rigorosamente em repouso em suas posições de equilíbrio, talvez seja o de ele violar o princípio da incerteza de Heisenberg, que prevê que mesmo à temperatura zero, as partículas com posições definidas devem possuir momentum não nulo ( $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ ) [1]. Além disso, ele apresenta sérias limitações à explicação de diversos fenômenos físicos, mesmo os mais corriqueiros. Abaixo, estão citados alguns exemplos [1, 2, 3].

- Calor específico: a teoria de rede estática considera apenas as contribuições dos graus de liberdade eletrônicos ao calor específico e prediz uma dependência linear deste com a temperatura  $T$ . Experimentalmente, verifica-se um aumento proporcional a  $T^3$  para temperaturas intermediárias até atingir-se um platô, para temperaturas tipicamente acima de 1000 K.
- Expansão térmica: a densidade de um sólido depende da temperatura e as vibrações dos átomos prestam um papel crítico na expansão térmica do material.
- Supercondutividade: se a rede cristalina fosse rigorosamente estática, alguns metais não apresentariam comportamento supercondutor abaixo de certas temperaturas críticas. A influência das vibrações da rede na interação de dois elétrons é crucial para o que se sabe hoje sobre supercondutividade.
- Espalhamento de raios X: a vibração térmica dos íons atenua a intensidade dos picos de espalhamento de raios X e influencia o surgimento de alguns picos que não satisfazem as condições de Bragg devido ao que é conhecido como *Espalhamento Difuso de raios X*
- Espalhamento inelástico de nêutrons: quando nêutrons sofrem espalhamento inelástico

num sólido, é visto que perdem energia em quantidades definidas e discretas. Tal perda é devida à troca de momentum do nêutron com os *fônons* da rede cristalina.

Fica claro, assim, que as vibrações dos átomos em um sólido têm um papel importantíssimo em suas propriedades. Muitos modelos teóricos tentam simular essa movimentação com o objetivo de descrever de forma mais precisa os fenômenos em que a dinâmica da rede é crucial. Mais recentemente, técnicas como dinâmica molecular e métodos de Monte Carlo se tornam cada vez mais comuns e relativamente práticos de serem implantados, devido ao constante aumento do poder de processamento computacional. Tais modelos, em essência, simulam redes cristalinas em que os caroços iônicos vibram sob influência de um potencial de interação interatômico [4]. A partir daí, são calculadas quantidades mensuráveis como constantes elásticas, amplitudes de vibração e coeficientes de expansão térmica, por exemplo. Entretanto, existem ainda algumas dificuldades. A primeira, e mais óbvia, é o limite de tamanho da rede cristalina que pode ser simulado: poucas centenas de íons já podem consumir demasiado tempo de computação e simular a extensão de uma rede real ainda não é (e não será por um bom tempo) algo factível. A segunda é mais complexa do que os problemas de ordem técnica que limitam os modelos: a verdade é que ainda hoje as teorias são bastante rudimentares e os pormenores que envolvem as vibrações dos átomos num sólido são muito pouco entendidos.

Outro problema que dificulta o entendimento da dinâmica dos sólidos é de ordem experimental. Talvez nenhuma outra área da física tenha desenvolvido tantas técnicas de caracterização e tenha as tornado tão acessíveis como a física de materiais. Mesmo assim, técnicas importantes, que acessam a estrutura local do material e que podem fornecer informações cruciais nesse aspecto ou não estão largamente disponíveis ou, quando estão, ainda geram alguma controvérsia na interpretação dos seus resultados.

Esse é o caso da técnica empregada nas análises deste trabalho. A técnica de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), a partir da publicação pioneira de Frenkel e Rehr (1993) [5], vem sendo aplicada também no estudo de propriedades vibracionais dos sólidos [6]. Frenkel e Rehr deduziram, de maneira que será um pouco mais detalhada no Capítulo 4, os três primeiros cumulantes da distribuição de distâncias medida por EXAFS, bem como o coeficiente de expansão térmica linear do material. Desde então, diversos trabalhos [7, 8] dedicaram a aplicar os resultados teóricos de Frenkel e Rehr em medidas de EXAFS, além de atribuir significados não tão bem fundamentados aos parâmetros obtidos.

Existe uma tentativa insistente em conciliar os resultados obtidos por EXAFS para distâncias interatômicas, fatores de Debye-Waller e temperaturas de Debye e de Eins-

tein com medidas de outras técnicas, mesmo que, em vários aspectos, os parâmetros de EXAFS sejam incompatíveis. Nessa dissertação de mestrado, de forma crítica, daremos mais um passo no sentido de esmiuçar algumas inconsistências e também analisar essas limitações. Para tanto, medidas de EXAFS feitas como função da temperatura serão analisadas cuidadosamente e comparações com outros experimentos e teorias já consagradas para vibrações cristalinas serão realizadas.

A organização dessa dissertação segue uma ordem que tem como objetivo expor com clareza o que é necessário para as discussões que se propõem. O Capítulo 2 será dedicado à teoria padrão de vibrações térmicas em cristais, um resumo de alguns conhecimentos básicos da física do estado sólido. No 3, farei uma revisão da teoria de EXAFS, incluindo o cálculo e significado da expansão de cumulantes. O Capítulo 4 será dedicado à obtenção de parâmetros a partir do experimento, às análises feitas nesse trabalho e aos resultados obtidos. Fecharei com algumas conclusões que espero serem importantes para um maior entendimento de alguns mistérios que cercam vibrações térmicas cristalinas.



# Capítulo 2

## Vibrações cristalinas

Imaginemos um átomo por célula primitiva na rede cristalina. O objetivo é encontrar a **relação de dispersão**, que relaciona frequência de oscilação  $\omega$  ao número de onda  $K$ , da onda elástica que se propaga na rede pelo movimento dos átomos.

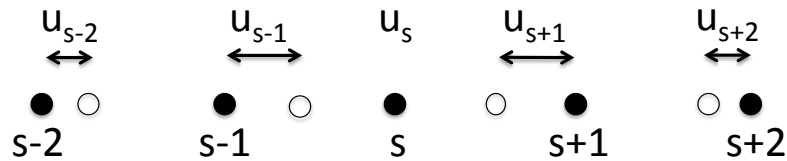


Figura 2.1: Arranjo atômico unidimensional. A distância entre as posições de equilíbrio (círculos pretos cheios) é  $a$ . Também representadas estão as posições instantâneas (contornos pretos) e seus deslocamentos  $u_{s+n}$  em relação ao equilíbrio.

Por simplicidade, podemos pensar no problema unidimensional. Na figura (2.1) são vistos os átomos vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. Vamos supor que a força que um átomo na posição  $s + n$  exerce num átomo na posição  $s$  é proporcional à distância  $u_{s+n} - u_s$ . Considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, podemos escrever a equação de movimento do átomo em  $s$ :

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s), \quad (2.1)$$

onde  $C$  é a **constante de força elástica** entre primeiros vizinhos. Assim,

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - 2u_s + u_{s-1}), \quad (2.2)$$



onde  $M$  é a massa dos átomos. Para todas as posições, supomos uma dependência de  $u_s$  no tempo igual a  $e^{-i\omega t}$ , de forma que o lado esquerdo da equação (2.2) seja igual a  $-M\omega^2 u_s$ . Do lado direito, procuramos por soluções de onda propagante da forma

$$u_{s\pm n} = ue^{i(s\pm n)Ka}, \quad (2.3)$$

onde  $a$  é a distância entre as posições de equilíbrio atômicas (ou tamanho da célula unitária) e  $K$  é o número de onda. Igualando (2.2) e (2.3),

$$M\omega^2 ue^{isKa} = C(ue^{i(s+1)Ka} + ue^{i(s-1)Ka} - 2ue^{isKa}), \quad (2.4)$$

$$-M\omega^2 = C(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2). \quad (2.5)$$

Usando a identidade  $2\cos(Ka) = e^{iKa} + e^{-iKa}$ , (2.5) resulta

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos(Ka)), \quad (2.6)$$

que é a relação de dispersão para um cristal unidimensional. A solução de (2.6) é periódica num intervalo de  $2\pi$ , por isso somente valores de  $K$  dentro da primeira zona de Brillouin (ZB) ( $-\pi/a < K < \pi/a$ ) produzem soluções fisicamente distintas. O modelo tridimensional pode ser encontrado de maneira equivalente, resolvendo o mesmo problema para os modos de onda transversais. A solução do problema tridimensional envolve o que se conhece como *matriz dinâmica* da rede, constituída pela solução de (2.6) para cada dimensão [2].

## 2.1 Rede unidimensional com uma base

Características novas surgem quando dois ou mais átomos ocupam uma célula unitária no cristal. Esse é o caso dos dois materiais (Ge e GaAs) analisados neste trabalho. Na figura (2.2) mostramos um arranjo cristalino unidimensional com dois átomos (que não precisam ser necessariamente de elementos diferentes) por célula primitiva. Assim como fizemos antes, podemos escrever as equações de movimento

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_{s-1} + v_s - 2u_s), \quad (2.7)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s). \quad (2.8)$$

Mais uma vez buscamos soluções de ondas propagantes, mas assumindo amplitudes  $u, v$  diferentes para cada espécie atômica:

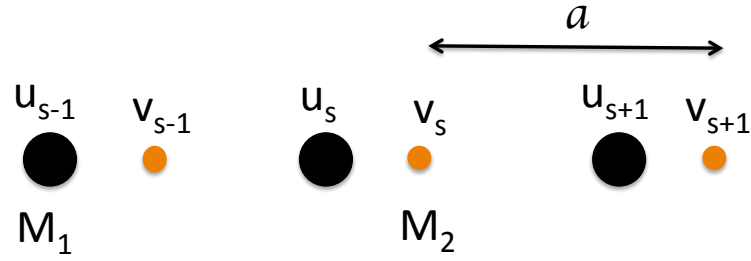


Figura 2.2: Arranjo atômico unidimensional de átomos. Cada célula unitária é composta por um átomo e uma base. A distância entre as posições de equilíbrio é  $a$ .

$$u_{s\pm n} = u e^{i(s\pm n)Ka} e^{i\omega t} \quad e \quad v_{s\pm n} = v e^{i(s\pm n)Ka} e^{i\omega t}. \quad (2.9)$$

Substituindo (2.9) em (2.7) e (2.8), vem que

$$-M_1\omega^2 u = Cv(1 + e^{-iKa}) - 2Cu \quad (2.10)$$

e

$$-M_2\omega^2 v = Cu(1 + e^{iKa}) - 2Cv \quad (2.11)$$

A solução das equações (2.10) e (2.11) é encontrada igualando o determinante dos coeficientes de  $u$  e  $v$  a zero. Assim,

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

A equação resultante é um polinômio de quarta ordem em  $\omega$ ,

$$M_1M_2\omega^4 - 2C\omega^2(M_1 + M_2) + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0, \quad (2.12)$$

onde usamos novamente a identidade  $2\cos(Ka) = e^{iKa} + e^{-iKa}$ . A equação pode ser resolvida exatamente, e agora, diferentemente do que encontramos na solução (2.6), para um átomo por célula unitária, haverá duas soluções para  $\omega^2$ , dadas por

$$\omega^2 = \frac{2C(M_1 + M_2) \pm \sqrt{4C^2(M_1 + M_2)^2 - 8C^2M_1M_2(1 - \cos(Ka))}}{2M_1M_2}. \quad (2.13)$$

É interessante observar o comportamento das soluções quando  $K = 0$  e quando  $K = \pm\pi/a$ , ou seja, nas bordas da primeira ZB. Se  $K = 0$

$$\omega^2 = 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (2.14)$$

e

$$\omega^2 = 0 \quad (2.15)$$

onde (2.14) refere-se ao que se chama de **ramo ótico** e (2.15) ao **ramo acústico**. Se considerarmos o problema tridimensional, em que cada átomo tem três graus de liberdade  $x, y, z$ , cada ramo têm três componentes: um longitudinal (LO) e dois transversais (TA). O ramo acústico se diferencia do ótico porque no primeiro  $\omega = 0$  na origem da ZB para todas as três componetes.

Se  $K = \pm\pi/a$ ,

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1} \quad (2.16)$$

e

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_2}. \quad (2.17)$$

Agora, diferenciar os dois ramos não é trivial. Se  $M_1 > M_2$ , (2.16) é a solução para o ramo ótico e (2.17) é a solução para o ramo acústico nas bordas da zona de Brillouin e se  $M_2 > M_1$ , o contrário. Se  $M_1 = M_2$ , como no caso do cristal de Germânio (figura (2.4), existe degenerescência e os dois ramos de uma mesma componente devem se encontrar na borda da ZB.

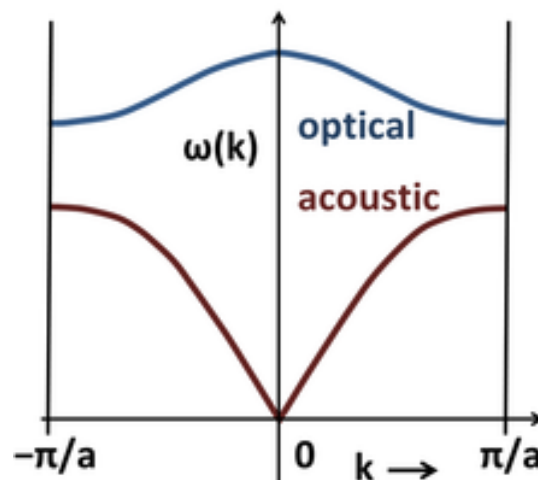


Figura 2.3: relações de dispersão teóricas. Em azul, o ramo ótico e em vermelho o ramo acústico.

O que foi apresentado até agora foram considerações bem enxutas a respeito da dinâmica das vibrações cristalinas. Sabe-se, por exemplo, que num metal as forças efetivas são de longo alcance, então nossa aproximação de primeiros vizinhos é insuficiente. As constantes elásticas que aparecem nas equações de movimento não são, em geral, conhecidas. Além disso, dependendo da simetria cristalina, o número de constantes elásticas

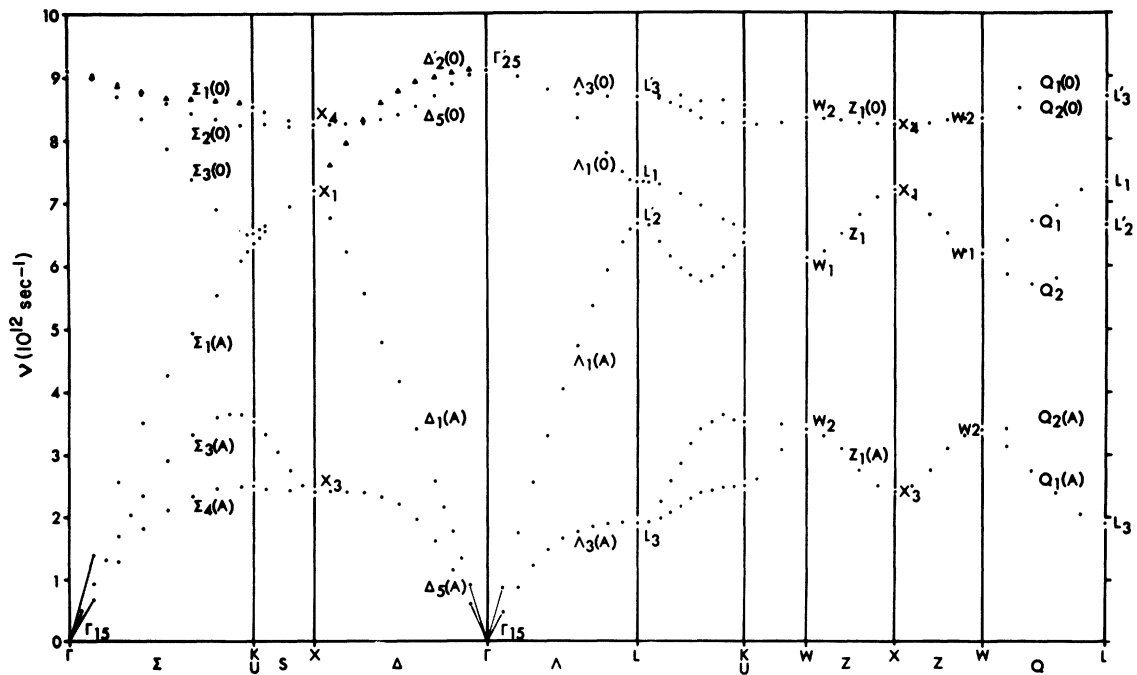


Figura 2.4: Relações de dispersão medidas por espalhamento inelástico de nêutrons para diversas direções de simetria no germânio cristalino a 80 K [9]. Entre parênteses os modos acústicos marcados com (A) e os óticos com (O). Observe os pontos de degenerescência nas bordas da ZB.

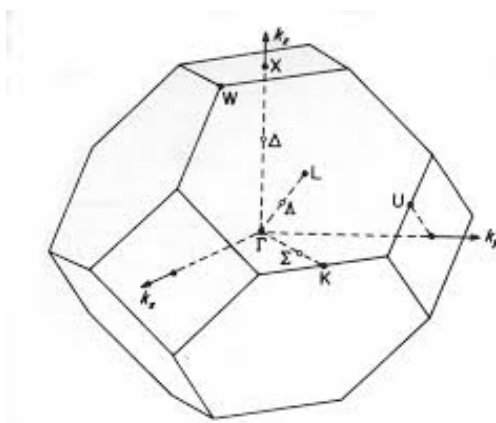


Figura 2.5: Algumas direções principais de simetria da primeira Zona de Brillouin da rede do diamante.

a serem determinadas tornam o problema impraticável do ponto de vista teórico. Uma alternativa bastante produtiva é deixarmos esse formalismo de lado e determinarmos algumas quantidades termodinâmicas fundamentais a partir do Hamiltoniano do sistema. Com o modelo quântico para vibrações, isso se torna uma tarefa bem mais simples.

## 2.2 Modelo quântico

A energia das vibrações cristalinas é quantizada. Esse quantum de energia é um bóson chamado de **fônon**. O modelo quântico é simples e considera cada modo normal de vibração do material um oscilador harmônico. A energia de um oscilador harmônico quântico unidimensional vale

$$u = \left( \frac{1}{2} + n \right) \hbar\omega. \quad (2.18)$$

O valor  $n$ , número de fônons para uma temperatura de equilíbrio térmico  $T$ , pode ser substituído pela distribuição de Bose-Einstein

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1},$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Repare que  $\omega$  na equação (2.18) é a mesma frequência de onda que aparece nas relações de dispersão que deduzimos nas seções anteriores.

A energia térmica total dos fônons numa temperatura  $T$  pode ser escrita, então, como

$$U = \sum_K \sum_p \hbar\omega_{K,p} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega_{K,p}}{k_B T} - 1} \right). \quad (2.19)$$

A soma é feita sobre a ocupação de equilíbrio térmico dos fônons de polarização  $p = x, y, z$  e número de onda  $K$ .

## 2.3 Modos normais e densidade de estados

Precisamos encontrar agora os **modos normais de vibração** de uma rede cristalina. Usamos para tanto o que se conhece como *condições de contorno de Born-von-Karman*, ou condições de contorno periódicas. A ideia é atar as duas pontas da rede cristalina, ou seja, se a rede de que estamos tratando possui  $N$  átomos, isso equivale a dizer que  $u_{Na+a} = u_a$ . Se procuramos por soluções na forma da equação (2.3),

$$ue^{iNKa} e^{iKa} = ue^{iKa} \iff e^{iNKa} = 1. \quad (2.20)$$

Isso implica que

$$KNa = 2\pi n, \quad \forall \quad n \in \mathbf{Z}, \quad 1 < n < N.$$

Ou seja,

$$K = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} = \frac{2\pi n}{L} \quad (2.21)$$

são os  $N$  valores distintos de  $K$  que correspondem aos modos normais de um arranjo cristalino de comprimento  $L = Na$ . Em três dimensões, substituímos o número de onda  $K$  pelo vetor de onda  $\vec{K}$ . Existe um valor possível de  $\vec{K}$  por unidade de volume no espaço de fases. O número total de modos permitidos numa esfera de raio  $|\vec{K}| = k$  vale então

$$N = \frac{4}{3}\pi k^3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \quad (2.22)$$

A densidade de estados  $D(\omega)$  é definida como

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\omega} \quad (2.23)$$

e corresponde ao número de modos normais permitidos por unidade de frequência para cada polarização. Mais uma vez, precisamos conhecer a relação de dispersão de forma que possamos calcular  $\frac{dk}{d\omega}$ .

## 2.4 Modelo de Debye

Baseado em considerações sobre a velocidade do som em um meio material, Debye supôs uma relação de dispersão do tipo

$$\omega_{k,p} = v_p k \quad (2.24)$$

para  $v_p$  sendo a velocidade do som no sólido, constante. Assim, (2.23) fica

$$D(\omega) = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}. \quad (2.25)$$

Para uma esfera de raio  $k$  no espaço de fases, conforme (2.22), definimos uma frequência máxima de vibração, ou **frequência de Debye**  $\omega_D$  igual a

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v_p^3 N}{L^3}. \quad (2.26)$$

Analogamente, defini-se um  $k_D = \omega_D/v_p$ , que limita os modos normais possíveis numa rede cristalina, ou seja,  $k \leq k_D$ .

Podemos reescrever a energia  $U$  em (2.19)

$$U = \sum_p \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right) D(\omega) d\omega, \quad (2.27)$$

onde a soma em  $K$  foi substituída por uma integral em que a energia por oscilador é multiplicada pelo número de estados  $D(\omega)d\omega$  num intervalo de frequências  $\omega + d\omega$ <sup>1</sup>. O interesse em calcular a integral em (2.27), nos primórdios da teoria quântica para vibrações cristalinas, era encontrar uma expressão que corroborasse com as medidas disponíveis de calor específico, a quantidade termodinâmica macroscópica que podia ser medida com certa precisão na época. Nesse ponto, a teoria foi muito bem sucedida apenas para baixas temperaturas. Pode-se estimar o calor específico  $C_p$  do material fazendo

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \approx 234Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad \text{para } T \ll \theta_D. \quad (2.28)$$

$\theta_D \equiv \hbar\omega_D/k_B$  é uma quantidade chamada de **temperatura de Debye**. Ao longo dos anos,  $\theta_D$  serviu como parâmetro para diferentes teorias apesar de seu significado físico não ser claro. Matematicamente,  $\theta_D$  tem a função de limitar um intervalo de temperaturas para o qual o modelo de Debye ainda é adequado.

## 2.5 Modelo de Einstein

O objetivo final do modelo de Einstein é o mesmo do modelo de Debye: supor uma relação de dispersão que possibilite o cálculo da energia térmica dos fônons e, a partir dela, o calor específico. No modelo de Einstein,

$$\omega = \omega_E, \quad (2.29)$$

o que significa que todos os átomos da rede estão vibrando a uma mesma frequência que vamos chamar de **frequência de Einstein**. Também pode-se definir uma **temperatura de Einstein**  $\theta_E \equiv \hbar\omega_E/k_B$ . Dessa forma,

$$U = \sum_p N \hbar\omega_E \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}) - 1} \right). \quad (2.30)$$

Pode-se calcular novamente  $C_V$ , agora no modelo de Einstein, de maneira exata. Assim

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1)^2}. \quad (2.31)$$

O calor específico do modelo de Einstein tem um comportamento bem próximo ao real no limite para altas temperaturas. Na região de baixas temperaturas, a aproximação não é boa.

---

<sup>1</sup>No limite termodinâmico, em (2.21),  $N \rightarrow \infty$ ,  $\Delta K \rightarrow 0$  e assim a substituição de um somatório por uma integral é formalmente correta.

---

O modelo de Einstein costuma ser usado para modelar ramos óticos do espectro de frequências de vibrações cristalinas porque supõe uma relação de dispersão constante. Já o modelo de Debye é considerado superior no tratamento de ramos acústicos. Certamente, a temperatura de Debye recebe mais atenção do que a temperatura de Einstein. Isso se deve, principalmente, a facilidade de se determinar  $\theta_D$  com base em medidas de calor específico. As limitações de ambos os modelos são, contudo, muito bem conhecidas.





# Capítulo 3

## EXAFS

### 3.1 XAFS

A *estrutura fina de absorção de raios X* (XAFS, em inglês) é uma das ferramentas mais completas utilizada para a investigação da estrutura local nas redondezas de um átomo no material. Nessa técnica, uma amostra é submetida a feixes monocromáticos de raios X e a seguir mede-se a razão das intensidades da radiação incidente e transmitida por ela, como função da energia. O objetivo geral é analisar a estrutura fina que aparece adjacente a uma determinada borda em espectros de absorção de raios X. Dela, podemos tirar informações sobre, por exemplo, o número de coordenação de um sólido, distâncias interatômicas médias e desordens tanto estrutural, quanto química e térmica.

#### 3.1.1 Princípio básico

Segundo a teoria do efeito fotoelétrico [10], ao incidirmos radiação eletromagnética em um átomo, um elétron pode ser ejetado contanto que a energia  $\frac{hc}{\lambda}$  dos fótons seja a mínima necessária ( $E_0$ )<sup>1</sup> para livrá-lo do potencial atrativo do núcleo. Caso haja energia excedente, ela será convertida em energia cinética  $E$  do, agora, fotoelétron. Isso pode ser resumido na equação (3.1),

$$\frac{hc}{\lambda} - E_0 = E. \quad (3.1)$$

O objetivo da técnica de XAFS é ejetar um elétron de uma camada interna ( $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ , ...) de um átomo, que vamos chamar de *absorvedor* e, por meio do espectro de absorção de raios X, avaliar indiretamente a interação do fotoelétron ejetado com os átomos vizinhos (*espalhadores*) do átomo absorvedor em uma amostra sólida.

---

<sup>1</sup> $E_0$  corresponde à energia do nível ocupado mais energético de um átomo, ou à *energia de Fermi* de um elemento.

### 3.1.2 Absorção de raios X

Na figura (3.1) está exposto o esquema do aparato experimental para a obtenção de um espectro de absorção de raios X, no modo transmissão.

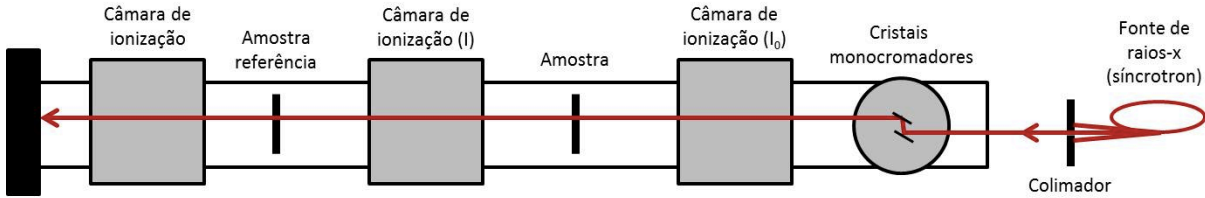


Figura 3.1: esquema do aparato experimental para a obtenção de um espectro de absorção de raios X no modo transmissão.

Um feixe proveniente de uma fonte de luz síncrotron, com todos os comprimentos de onda do espectro de raios X, passa por uma fenda colimadora. Logo após, os raios são monocromatizados por dois cristais de silício alinhados paralelamente. O comprimento de onda da luz difratada nos planos cristalinos do material, de acordo com a lei de Bragg (3.2), depende do ângulo  $\theta$  do feixe incidente e da distância entre os planos do cristal:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda. \quad (3.2)$$

Eliminando os harmônicos (ou seja, tomando  $n=1$ )<sup>2</sup>, a condição de espalhamento de Bragg permite que somente raios X com energia  $E_{feixe}$ , onde

$$E_{feixe} = h \frac{c}{\lambda},$$

sejam difratados. Modificando o ângulo  $\theta$  de incidência, podemos obter diferentes energias de raios X. O feixe, então, passa por uma câmara de ionização que monitora sua intensidade  $I_0$  antes de ele passar pela amostra. Uma segunda câmara de ionização mede a intensidade  $I$  do feixe transmitido pelo material. Usando a lei de Beer-Lambert (3.3)

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad (3.3)$$

podemos calcular  $\mu(E)x$ , chamada de *absorbância* da amostra, onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção do material e  $x$  é sua espessura, fazendo

$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = \mu x. \quad (3.4)$$

<sup>2</sup>Os harmônicos são eliminados desalinhando um dos cristais de silício em relação ao outro no monocromador, num procedimento chamado *detuning*.

Para efeitos de calibração da medida, o feixe de raios X é transmitido por uma amostra de referência e passa novamente por uma câmara de ionização, onde sua intensidade é medida uma terceira vez.

Finalmente, o processo descrito acima é repetido para vários ângulos  $\theta$  diferentes de tal forma que seja varrido um intervalo de energia de mais ou menos  $1500\text{ eV}$ , a começar um pouco antes da borda de absorção observada, necessário para a análise de XAFS.

### 3.1.3 Análise do espectro

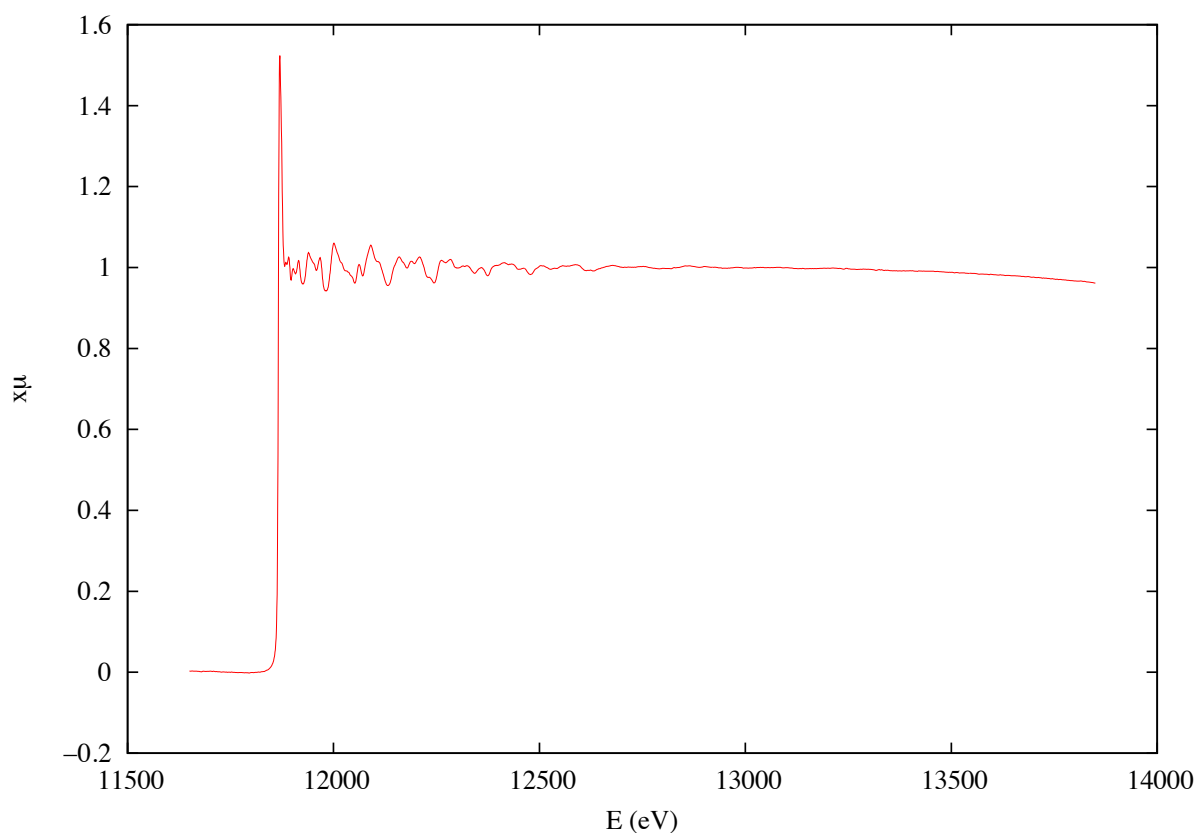


Figura 3.2: espectro real normalizado de absorção de raios X da borda  $K$  de um átomo de As no cristal de arseneto de gálio, medido à temperatura de 20 K.

Na figura (3.2) temos um espectro de absorção de raios X real da borda  $K$  (isto é, da borda que representa um elétron ejetado da camada  $K$ ) do átomo de As em um policristal de GaAs. A absorbância  $\mu x$  medida é muito próxima de zero até aumentar subitamente, no que é chamado de *borda de absorção*. O valor de  $\mu x$  apresenta oscilações até cerca de  $1500\text{ eV}$  após a borda. Essas oscilações são o que denomina-se XAFS. A região de EXAFS,

em inglês, ou *estrutura fina estendida de absorção de raios X* inicia imediatamente após a borda de absorção. [11].

## XANES

Num intervalo de energias 30 eV que estende-se além da borda de absorção [12], coexistem sinal de EXAFS e do que se denomina *estrutura de absorção de raios X próxima à borda*, ou XANES, em inglês. Em geral, é complicado obter informações quantitativas a respeito de XANES porque a análise implica uso de teorias ainda não muito bem estabelecidas. Sabe-se, por exemplo, que a região de XANES contém informações sobre o estado final do fotoelétron e sua interação com o potencial dos átomos vizinhos [13]. Por enquanto, é mais comum simplesmente descartar a parte próxima à borda do espectro de XAFS e analisar somente a região de EXAFS, ou analisar as duas regiões separadamente.

## 3.2 EXAFS

O coeficiente de absorção  $\mu$  é proporcional à taxa de transição  $\Gamma$  do elétron de um estado inicial  $|\psi_i\rangle$  para um estado final  $|\psi_f\rangle$  [11]. Usando a *regra de ouro de Fermi*, onde  $H'$  é o potencial perturbativo, vem que [14]

$$\mu \sim \Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle|^2 \rho(E), \quad (3.5)$$

onde  $m$  é a massa do elétron.  $\rho(E)$  é a densidade de estados do nível final do fotoelétron, ou seja, no nível em que

$$E = E_{f\text{eixe}} - E_0. \quad (3.6)$$

Fica claro então que embora o estado inicial  $|\psi_i\rangle$  do fotoelétron no átomo seja fixo,  $|\psi_f\rangle$  varia de acordo com a energia da radiação incidente. Dado que o elétron possui também natureza ondulatória, podemos representar o estado  $|\psi_f\rangle$  como uma onda esférica, cujo comprimento de onda  $\lambda_f$  obedece à *relação de de Broglie*, ou seja,

$$\lambda_f = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (3.7)$$

Da mesma forma que a partícula sofre espalhamento, assim também o faz a onda, que é refletida pelos vizinhos do átomo absorvedor, não isolado num material sólido. Daí, vem que o estado final do fotoelétron consiste de duas partes: a função de onda propagante  $|\psi_{\text{propagante}}\rangle$  e a retroespalhada  $|\psi_{\text{retroespalhada}}\rangle$ . A sobreposição das duas [11], ou seja,

$$|\psi_f\rangle = |\psi_{\text{propagante}}\rangle + |\psi_{\text{retroespalhada}}\rangle \quad (3.8)$$

causa a estrutura fina na região de EXAFS que observamos nos espectros de absorção de raios X. Esse raciocínio está ilustrado na figura (3.3).

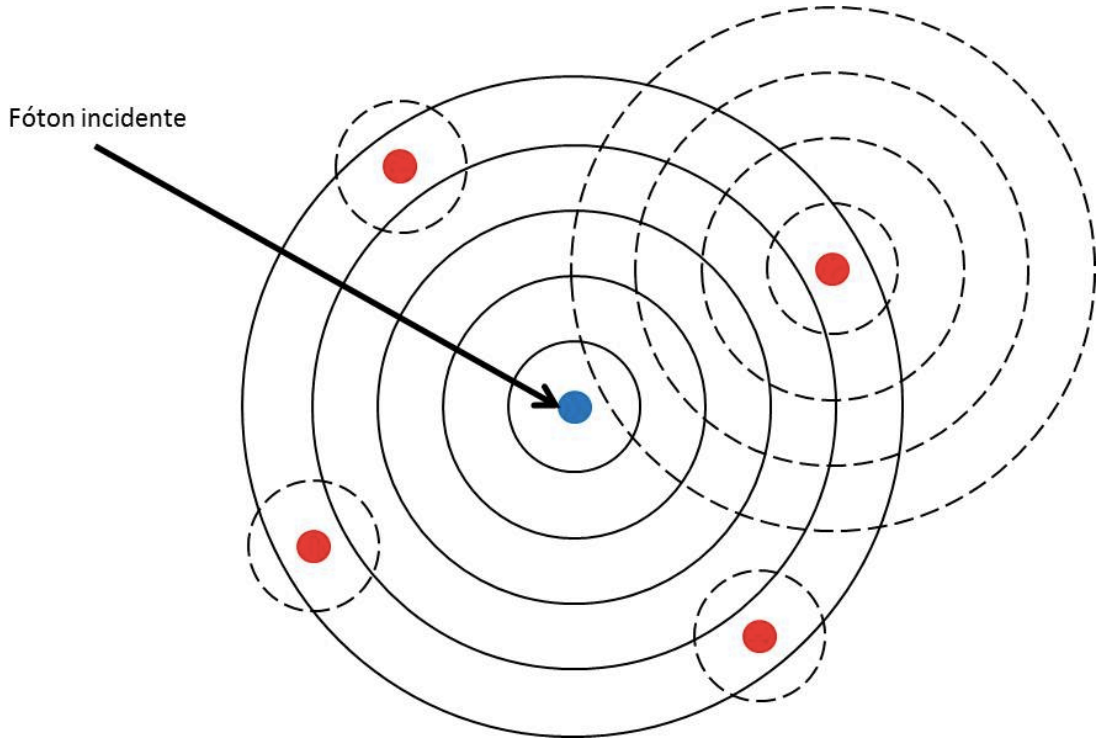


Figura 3.3: a linha contínua representa a função de onda  $|\psi_{propagante}\rangle$  de um fotoelétron liberado do átomo absorvedor (azul), enquanto em tracejado está  $|\psi_{retroespalhada}\rangle$ . A onda propagante é retroespalhada pelos átomos vizinhos (vermelhos) e na volta interfere consigo mesma. Conforme a energia  $E_{feixe}$  muda, a fase relativa entre as duas ondas também é modificada, o que causa, em última análise, as oscilações na absorbância do material.

### 3.2.1 A equação de EXAFS

A função de EXAFS,  $\chi(k)$ , onde

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (3.9)$$

é o número de onda do fotoelétron, é dada pela soma sobre todas as funções que descrevem o padrão de interferência entre  $|\psi_{propagante}\rangle$  e  $|\psi_{retroespalhada}\rangle$ :

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{caminhos} A_j(k) \sin \Phi_j(k). \quad (3.10)$$

O somatório deve ser feito sobre todos os caminhos de espalhamento possíveis para o fotoelétron. Dizemos que o fotoelétron sofreu **espalhamento simples** se ele é espalhado

apenas uma vez antes de fazer seu caminho de retorno e **espalhamento múltiplo** quando ele sofre espalhamento mais de uma vez. Na figura (3.4), um diagrama ajuda a entender a diferença entre espalhamento múltiplo e simples na primeira camada de coordenação de um átomo.

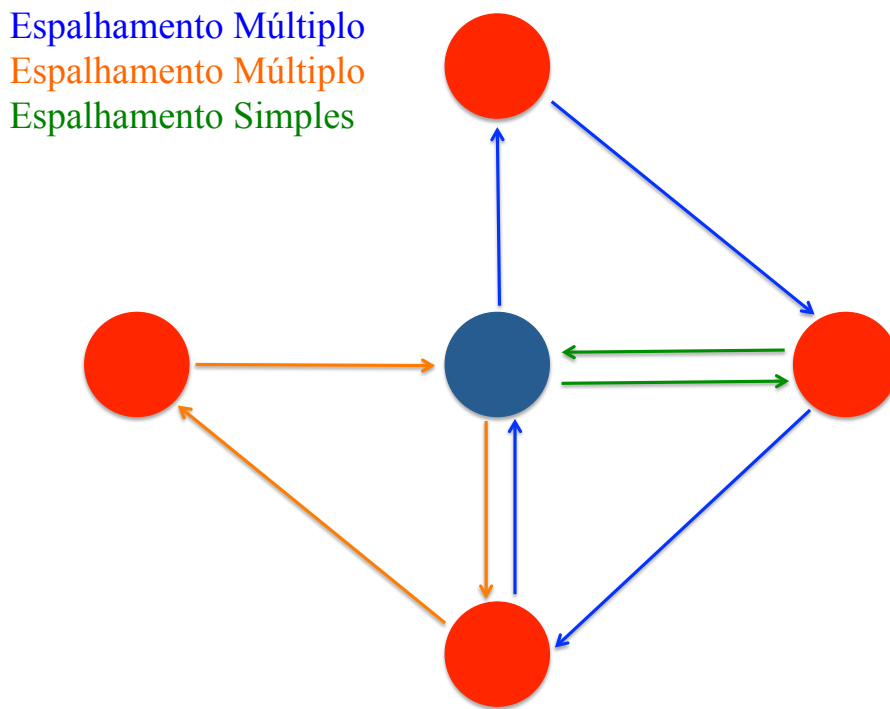


Figura 3.4: Representados em vermelho estão os átomos espalhadores, todos hipoteticamente na primeira camada de coordenação de um átomo absorvedor azul. As setas verdes representam um caminho de espalhamento simples, em que o fotoelétron ejetado é espalhado por um átomo na primeira camada de coordenação e retorna imediatamente ao átomo absorvedor. Já em azul e em laranja, exemplos de dois caminhos de espalhamento múltiplo, em que o fotoelétron é espalhado mais de uma vez por diferentes primeiros vizinhos.

A amplitude  $A_j$  dependerá da degenerescência  $N_j$  do caminho de espalhamento (por exemplo, igual a quatro para espalhamento simples na primeira camada de coordenação de materiais com ligação tetraédrica), e do *fator de Debye-Waller*  $\sigma_j^2$ , assim

$$A_j = \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j\delta(k)}. \quad (3.11)$$

O termo  $R_j$  é o semiperímetro médio do caminho de espalhamento.  $f_j(k)$  é a parte imaginária da *amplitude de retroespalhamento do fotoelétron*  $F_j(k)$ , enquanto  $S_0^2$  leva em conta a relaxação do átomo fotoionizado<sup>3</sup>. O parâmetro  $\delta(k)$  que aparece na segunda exponencial de (3.11) é o inverso do livre caminho médio do fotoelétron, e relaciona-se ao tempo de vida finito do estado excitado [13].

Se a partícula não estivesse sujeita a ação de nenhum potencial durante sua trajetória,  $\Phi_j(k) = 2kR_j$ . Entretanto,  $\Phi_j$  deve conter uma correção de fase  $\phi_j$  que represente a interação do fotoelétron com o potencial dos íons da rede cristalina.

O termo  $e^{-2k^2\sigma_j^2}$  na equação (3.11) corresponde à **aproximação Gaussiana** para o fator de Debye-Waller. Não é óbvio, entretanto, o quanto essa aproximação é ou não adequada. A priori, diz-se que essa equação para EXAFS, da maneira como ela foi definida por Stern, Sayers e Lytle quando nos primórdios da técnica [14, 15, 16] é uma boa aproximação para sistemas com *pequena desordem* [13], embora esse conceito, obviamente, seja um tanto quanto vago. Uma alternativa mais geral à (3.10), para espalhamento simples, é a seguinte:

$$\chi_j(k) = \frac{N_j S_0^2}{k} \text{Im} \left[ F_j(k) e^{2i\phi_j} \int_0^\infty \rho(r) \frac{e^{-2r\delta(k)}}{r^2} e^{2ikr} dr \right]. \quad (3.12)$$

Agora,  $\rho(r)$  é um novo fator representando a **distribuição real** de distâncias, unidimensional<sup>4</sup> e  $r$  é a distância interatômica instantânea correlacionada entre átomo absorvedor e espalhador. Foi introduzida na equação (3.12) a transformada de Fourier do que se chama de **distribuição efetiva** de distâncias, ou,

$$P(r) = \rho(r) \frac{e^{-2r\delta(r)}}{r^2}. \quad (3.13)$$

Tanto o termo exponencial quanto o fator  $(r^2)^{-1}$  tendem a deslocar a distribuição na direção de menor  $r$ . Diz-se que (3.13) é “efetiva” porque os parâmetros determinados pela análise de EXAFS descrevem  $P(r)$ , e não  $\rho(r)$ .

O problema agora reside no fato de que, a princípio, não se conhece  $P(r)$ . Supô-la gaussiana retorna imediatamente às equações tradicionais (3.10) e (3.11). Outra possibilidade que poderia vir em mente é determiná-la diretamente de (3.12), ao fazer a transformada

<sup>3</sup>Se considerarmos que apenas o elétron participa do processo de absorção,  $S_0^2 = 1$ . Isso, no entanto, não precisa ser necessariamente verdade. O fóton pode excitar outros elétrons que não o da borda que queremos medir. Além disso, o elétron, ao ser ejetado, pode perturbar elétrons de outras camadas do átomo central. Tudo isso causa diminuições na amplitude do sinal, o que é levado em conta pelo termo  $S_0^2$ .

<sup>4</sup>A função  $\rho(r)$  é a projeção unidimensional da distribuição tridimensional real de distâncias.



de Fourier do sinal  $\chi(k)$ <sup>5</sup>. Isso, entretanto, não é possível porque, como já foi dito, uma parte de baixo  $k$  do sinal de EXAFS está inacessível pela presença de XANES. Existe, contudo, uma outra alternativa usual, que envolve lançar mão da expansão de cumulantes.

### 3.3 A expansão de cumulantes

A expansão de cumulantes consiste em uma maneira de expressar desordem térmica em EXAFS de uma maneira independente do modelo escolhido (por exemplo, aproximação gaussiana) para representar a distribuição de distâncias atômicas[13, 17, 18]. A expansão de cumulantes não é utilizada com exclusividade em EXAFS. Em estatística, essa expansão consiste em uma alternativa usual aos *momenta centrais* de uma distribuição de probabilidades, definidos como

$$\mu_n = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu_1)^n f(x) dx, \quad (3.14)$$

onde  $\mu_n$  são os momenta de ordem  $n$  de uma distribuição de probabilidades  $f(x)$ . Essas quantidades são muito úteis para que se possa obter informações a respeito de sua forma.  $\mu_1$  corresponde à sua média,  $\mu_2$  à variância,  $\mu_3$  à assimetria e  $\mu_4$  à curtose. Se tomarmos como exemplo uma distribuição gaussiana, os momenta acima do de ordem dois valem zero.

Vamos supor que

$$\ln\left(\int_0^{\infty} P(r)e^{2ikr} dr\right) = \sum_0^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} C_n, \quad (3.15)$$

onde os coeficientes  $C_n$  são chamados de *cumulantes* da distribuição efetiva de distâncias  $P(r)$ . Até a ordem três, os cumulantes coincidem com os momenta centrais de mesma ordem, ou seja,  $\mu_1 = C_1$ ,  $\mu_2 = C_2$  e  $\mu_3 = C_3$  [13].

Utilizando (3.15), a equação (3.12) pode ser reescrita como

$$\chi_j(k) = \frac{N_j S_0^2}{k} \text{Im}\left[F_j(k)e^{2i\phi_j} \exp\left(\sum_0^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} C_n\right)\right]. \quad (3.16)$$

Expandindo o termo dentro dos parêntesis e substituindo  $\text{Im}[F_j(k)]$  por  $f_j(k)$ , temos

$$\chi_j(k) = \frac{N_j S_0^2}{k} f_j(k) \text{Im}\left\{\exp\left(C_0 - 2k^2 C_2 + \frac{2}{3} k^4 C_4 - \dots\right) \exp\left[i\left(2\phi_j + 2k C_1 - \frac{4}{3} k^3 C_3 + \dots\right)\right]\right\}.$$

<sup>5</sup>Em 1971, Dale Sayers, Edward Stern e Farrel Lytle demonstraram que a transformada de Fourier de  $\chi(k)$ ,  $\chi(R)$ , corresponde grosseiramente à distribuição radial de distâncias interatômicas [19].

Finalmente,

$$\chi_j(k) = \frac{N_j S_0^2}{k} f_j(k) \exp\left(C_0 - 2k^2 C_2 + \frac{2}{3} k^4 C_4 - \dots\right) \sin\left(2\phi_j + 2k C_1 - \frac{4}{3} k^3 C_3 + \dots\right). \quad (3.17)$$

A equação (3.17) pode ser separada em um termo de amplitude  $A_j$  e outro de fase  $\Phi_j$  da maneira como fizemos em (3.10). Assim

$$A_j(k) = \frac{N_j S_0^2}{k} f_j(k) \exp\left(C_0 - 2k^2 C_2 + \frac{2}{3} k^4 C_4 - \dots\right) \quad (3.18)$$

e

$$\Phi_j(k) = 2\phi_j + 2k C_1 - \frac{4}{3} k^3 C_3 + \dots \quad (3.19)$$

Dessa maneira, é fácil ver que  $A_j$  depende apenas dos cumulantes pares enquanto  $\Phi_j$  apenas dos ímpares.  $C_1$ , o primeiro cumulante, pode ser entendido como a distância interatômica correlacionada entre dois átomos (centróide da distribuição), considerando apenas espalhamento simples.  $C_2$  é a largura da distribuição de distâncias (variância), àquilo que nos referimos anteriormente como o fator de Debye-Waller de EXAFS.  $C_3$  pode ser considerado uma medida da assimetria dessa distribuição e  $C_4$  reflete sua dispersão. Em geral, esses quatro termos são suficientes para modelar a amplitude e a fase do sinal de EXAFS e possibilitam também a reconstrução das distribuições real e efetiva de distâncias, por meio da Transformada de Fourier de (3.15).

Uma comparação imediata pode ser feita entre (3.17) e (3.10), e isso facilita, inclusive, o entendimento qualitativo da informação que pode ser obtida por meio dos cumulantes. Na aproximação Gaussiana,  $C_3$  e  $C_4$  valem zero e  $C_1$  e  $C_2$  são identicamente iguais à distância interatômica e ao fator de Debye-Waller, respectivamente.

Dizemos que os  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  são os cumulantes da distribuição real de distâncias. Vamos aqui nos referir aos cumulantes da distribuição efetiva como  $C_1^*$ ,  $C_2^*$ , etc. Em geral, considera-se que [18]

$$C_1 = C_1^* + \frac{2C_2^*}{C_1^*} \left(1 + \delta C_1^*\right). \quad (3.20)$$

Além disso, assume-se que a diferença entre os cumulantes de ordem mais alta da distri-

buição real e efetiva é desprezível, ou seja,

$$C_n^* = C_n \quad \forall \quad n > 1.$$

### 3.4 EXAFS e desordem térmica

A fase e a amplitude do sinal de EXAFS são afetadas pela desordem, tanto térmica, quanto estrutural ou química [20, 21]. Quando falamos de sistemas cristalinos, minimizamos os efeitos de outras desordens que não as de origem térmica. O EXAFS se torna então uma ferramenta muito poderosa para o entendimento dos fenômenos de vibração e expansão térmica, principalmente por sua sensibilidade à estrutura local de um sólido.

Entretanto, essa sensibilidade à estrutura local que faz do EXAFS uma técnica única transforma-se em um viés porque implica a necessidade de levarmos em conta o movimento correlacionado do átomo absorvedor e espalhador. Para ilustrar essa ideia, observe a figura (3.5). O ponto azul representa o átomo absorvedor, enquanto o vermelho é seu vizinho espalhador. Todos os átomos vibram, mas não necessariamente com as mesmas amplitudes ou frequências. Na figura, o átomo vermelho se deslocou uma distância  $\vec{u}_j$  de sua posição de equilíbrio enquanto o azul deslocou-se  $\vec{u}_0$ . A distância instantânea  $\vec{r}$  entre os dois é aquela percorrida pelo fotoelétron ao ser emitido e posteriormente espalhado<sup>6</sup>, enquanto  $\vec{R}_j$  é a distância interatômica de equilíbrio, que pode ser assumida como a distância cristalográfica média, como medida por difração de raios X por exemplo. Em outras palavras, podemos dizer que [20]

$$\vec{r} = \vec{R}_j + \vec{u}_j - \vec{u}_0 \quad (3.21)$$

é a distância interatômica a qual o EXAFS é sensível. Fica claro, então, porque espera-se que em sistemas com *pequena desordem*,  $\vec{r} \approx \vec{R}_j$ .

Usando (3.21),

$$|\vec{r}|^2 = (|\vec{R}_j + \Delta\vec{u}|)^2, \quad (3.22)$$

onde  $\Delta\vec{u} = \vec{u}_j - \vec{u}_0$ . Podemos separar  $\Delta\vec{u}$  em duas componentes, uma  $\hat{R}_j \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_0) = \Delta u_{\parallel}$ , que é a componente de  $\Delta\vec{u}$  paralela à direção da ligação, e uma  $\Delta u_{\perp}$ . Assim,

---

<sup>6</sup>A frequência de vibração térmica é muito pequena (em torno de três ordens de magnitude) se comparada com o tempo que fotoelétron leva para percorrer o caminho até o átomo espalhador e retornar até o absorvedor. Do ponto de vista do fotoelétron, a rede está estática [22].

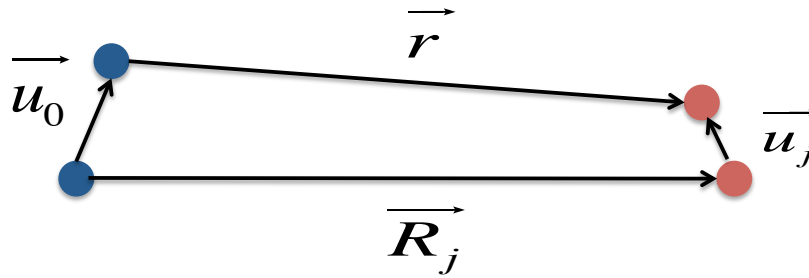


Figura 3.5: Correlação no movimento de vibração térmica medido pelo EXAFS.

$$|\vec{r}| = \sqrt{(|\vec{R}_j + \Delta\vec{u}_{\parallel}|)^2 + (|\Delta\vec{u}_{\perp}|)^2} \quad (3.23)$$

Expandindo (3.23),

$$|\vec{r}| \approx R_j + \Delta u_{\parallel} + \frac{\Delta u_{\perp}}{2R_j}, \quad \text{onde } \Delta u_{\parallel} \ll R_j \quad (3.24)$$

O segundo cumulante é a variância  $\sigma_j$  da distribuição efetiva  $P(r)$ . É comum referir-se a  $C_2$  também como **posição relativa quadrática média** (MSRD, em inglês), que pode ser estimada da seguinte maneira [20, 23]:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_j^2 \rangle &= \langle (r - R_j)^2 \rangle \\ &\approx \langle (\Delta u_{\parallel})^2 \rangle \\ &= \langle [\hat{R}_j \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_0)]^2 \rangle \\ &= \langle (\hat{R}_j \cdot \vec{u}_j)^2 \rangle + \langle (\hat{R}_j \cdot \vec{u}_0)^2 \rangle - 2\langle (\hat{R}_j \cdot \vec{u}_j)(\hat{R}_j \cdot \vec{u}_0) \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

Os dois primeiros termos da última linha da equação (3.25) são identificados como a **posição quadrada média dos átomos** (MSD). Já o último termo é a **função de correlação da posição** (DCF).

### 3.5 O fator de Debye-Waller

O fator de Debye-Waller foi introduzido por Peter Debye e Ivar Waller [24, 25] como um fator exponencial que diminui a intensidade dos picos de Bragg dos raios X devido

às vibrações térmicas<sup>7</sup>. No decorrer dos anos, entretanto, esse termo vem sendo empregado de forma um tanto quanto genérica, o que pode induzir à crença de que o fator de Debye-Waller medido por raios X, por espalhamento de nêutrons ou por EXAFS sejam os mesmos. De fato, não são. Apesar do nome, o fator de Debye-Waller de EXAFS é diferente do cristalográfico. Ambos são quantidades dependentes do que chamamos de MSD na seção anterior, porém numericamente são bastante diferentes.

O fator de Debye-Waller cristalográfico  $DW$  vale [3]

$$DW = \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \theta \langle u_j^2 \rangle. \quad (3.26)$$

Na equação (3.26),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes e  $\theta$  o ângulo de espalhamento. Se utilizamos o modelo quântico para vibrações cristalinas, é possível calcular a posição quadrada média  $\langle u_j^2 \rangle$  do  $j$ -ésimo átomo no cristal assim:

$$M\omega^2 \langle u_j^2 \rangle = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right), \quad (3.27)$$

onde  $M$  é a massa do átomo. Ou seja, em (3.26),

$$\langle u_j^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\omega} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right), \quad (3.28)$$

ou,

$$\langle u_j^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_p \int_0^\infty \frac{\hbar}{\omega} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right) D(\omega) d\omega. \quad (3.29)$$

Repare que  $\sin^2(\theta)$  é um parâmetro geométrico que depende diretamente da direção cristalina que está sendo analisada. Assim, o fator de Debye-Waller cristalográfico medido na direção  $[1\ 1\ 1]$  é diferente do medido na direção  $[1\ 1\ 0]$  ou  $[1\ 0\ 0]$ , por exemplo.

### 3.5.1 Modelo de Einstein Correlacionado

O modelo de Einstein correlacionado permite que o fator de Debye-Waller  $\langle \sigma_j^2 \rangle$  de EXAFS seja estimado como função da temperatura. Para tanto, utiliza-se uma equação

---

<sup>7</sup>Com isso, Debye mostrou que as vibrações térmicas afetam a intensidade dos picos de Bragg, mas não sua largura.

muito semelhante à (3.28). Agora, porém, um oscilador harmônico é formado pelo par absorvedor-espalhador, que se movem de forma correlacionada [26]. Assim

$$\langle \sigma_j^2 \rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega'} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega'}{k_B T} - 1} \right), \quad (3.30)$$

onde  $\langle u_j^2 \rangle$  é substituído por  $\langle \sigma_j^2 \rangle$ , o fator de Debye-Waller de EXAFS e  $M$  por  $\mu$ , a massa reduzida do oscilador. Esse modelo é frequentemente ajustado a dados de  $\langle \sigma_j^2 \rangle$  como função da temperatura e é obtida uma frequência  $\omega'$ , a frequência de Einstein de EXAFS. A integral em (3.29) pode ser calculada de acordo caso a densidade de estados do material seja conhecida.



# Capítulo 4

## Análises, resultados e discussões

### 4.1 Medidas de XAFS

Neste trabalho, as medidas de XAFS foram realizadas no modo transmissão no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil, no período de 2007 a 2008 para teste do desempenho da linha XAFS2.

As amostras foram preparadas moendo-se pastilhas de germânio (Ge) e arseneto de gálio (GaAs). Posteriormente, o pó foi passado em uma peneira que separava grãos menores que  $1 \mu m$ , que eram misturados em solução de álcool isopropílico. Por fim, essa solução era despejada sobre uma membrana de PVDF (fluoreto de polivinilideno). A membrana, transparente aos raios X, e os grãos por ela capturados, constituíam as amostras, cuja espessura era selecionada de forma a permitir uma absorbância próxima de 1.

Foram feitas medidas nas bordas K do Ge ( $11,103 \text{ keV}$ ), do Ga ( $10,367 \text{ keV}$ ) e do As ( $11,867 \text{ keV}$ ) em onze diferentes temperaturas (20 K, 50 K, 75 K, 100 K, 125 K, 150 K, 175 K, 200 K, 250 K, 300 K e 350 K). As amostras eram mantidas num criostato de circuito fechado de hélio, com uma incerteza na temperatura menor que  $\pm 1 \text{ K}$ .

### 4.2 Análise dos dados

Existem duas maneiras comuns de analisar dados de EXAFS: uma delas, pelo **método da razão**, que permite que os parâmetros de EXAFS sejam comparados entre duas amostras; a outra, utilizando cálculos do código FEFF8.40, uma versão paga do software FEFF. Essa última não está disponível em nenhuma versão do IFEFFIT, mas é possível que, realizando os cálculos separadamente e incorporando-os no programa, os ajustes ainda assim



sejam feitos pelo Artemis<sup>1</sup>.

Não existe consenso a respeito de qual maneira é a mais acurada de obter parâmetros a partir de medidas de EXAFS. Se por um lado, o método da razão fornece erros de ajuste bem menores do que os obtidos utilizando o FEFF8.40, ele também exige dados com uma boa relação sinal ruído num intervalo de medida também grande (em torno de  $\Delta k = 19 \text{ \AA}^{-1}$ ). Além disso, pequenas diferenças entre  $E_0$  da amostra de referência e  $E_0$  da amostra analisada geram distorções (da ordem de  $1/k$ ) na fase [13]. Em compensação, os cálculos do FEFF8.40 consomem certo tempo e não são tão práticos. Dessa forma, neste trabalho, preferimos analisar os dados da segunda forma e, quando possível, compará-los com valores obtidos na bibliografia pelo método da razão.

### 4.2.1 IFEFFIT

IFEFFIT é um pacote de programas criados por Matthew Newville e Bruce Ravel para a análise de XAFS [27, 28]. É possível realizar a manipulação dos dados incluindo

1. a remoção do *background* pelo algoritmo AUTOBK [29, 30], a determinação do  $E_0$  experimental e a normalização do espectro;
2.  $\chi(R)$ , a transformada de Fourier de  $\chi(k)$ ;
3. ajustes dos dados com base em cálculos do FEFF, estimativa dos parâmetros estruturais e dos respectivos erros.

O IFEFFIT apresenta interface gráfica e interativa para alguns de seus subprogramas, notadamente o **Athena** e o **Artemis**, que serão ambos utilizados neste trabalho.

#### Athena

A redução de dados será feita no *Athena*.

Ao abrirmos os arquivos de dados com o programa, selecionamos as colunas referentes aos valores de  $E_{feixe}$ ,  $I_0$  e  $I$  da amostra a ser analisada e  $I_{ref}$  transmitida pela amostra de referência. De posse destes valores, o programa calcula a absorvância por meio da relação (3.4) e nos devolve um espectro de absorção de raios X de todas as amostras medidas.

O segundo passo é a **calibração**: escolhemos o ponto  $E_0$  experimental, definido como o máximo da derivada de  $\mu x$  como função de  $E_{feixe}$  (ponto de inflexão da borda de absorção). Apesar de ser arbitrária, já que não existe motivo físico particular para escolhermos  $E_0$

---

<sup>1</sup>O conjunto de programas que compõe o IFEFFIT será apresentado a seguir, juntamente com um breve resumo das funcionalidades do FEFF8.40.

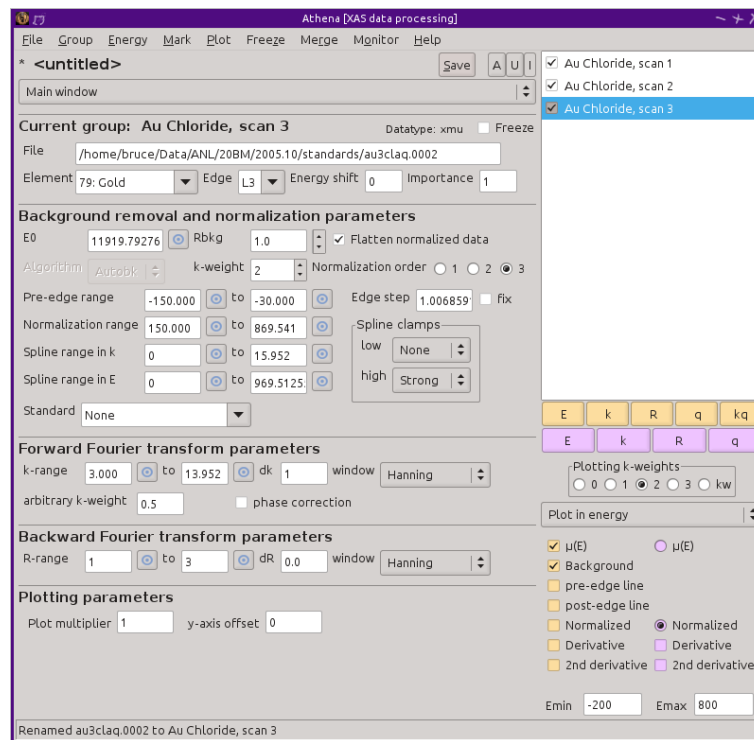


Figura 4.1: Interface gráfica do programa Athena.

nesse exato ponto da borda de absorção, essa opção já está consagrada pelo uso, além de ser *default* no programa. Ao  $E_0$  escolhido, enfim, é atribuído o valor de energia de Fermi: 11103 eV para o Ge, 10367 eV para o Ga e 11867 eV para o As.

Depois de fazermos a calibração, vem a etapa de **alinhamento**. A ideia é que as bordas dos espectros de todas as amostras estejam alinhadas entre si. Como não foram feitas medidas de uma amostra de referência, o alinhamento foi feito utilizando como referência a amostra medida à menor temperatura.

Caso seja feito mais de um espectro de absorção de raios X para a mesma amostra, como foi nosso caso, a média de todas essas medidas alinhadas e calibradas será utilizada como espectro final, em que será feita a análise.

Finalmente, será iniciado o processo de **remoção de background**, que consiste em separar no espectro medido aquilo que é de fato oscilação de EXAFS daquilo que não é. Em outras palavras [12],

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)}, \quad (4.1)$$

em que  $E = E_{\text{fixe}} - E_0$  é convertido em  $k$  pela equação (3.9). Segundo (4.1),  $\chi(k)$  é

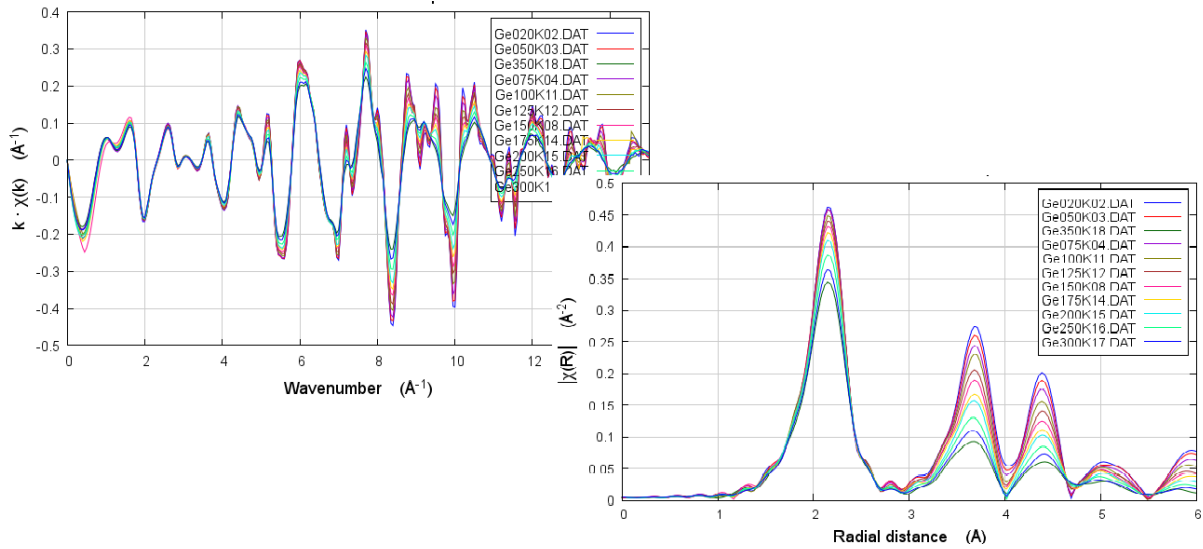
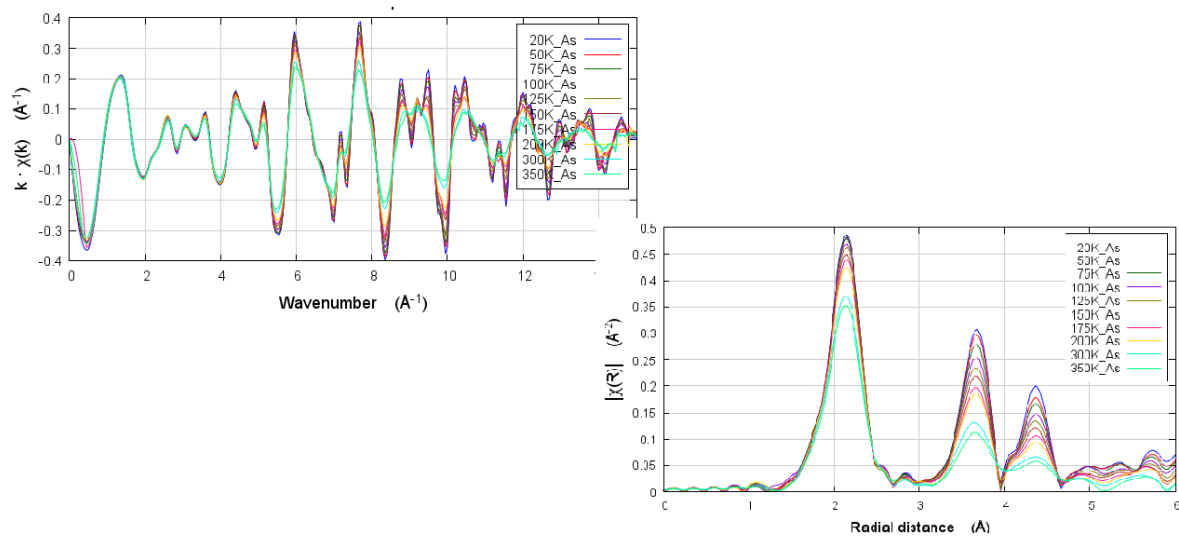
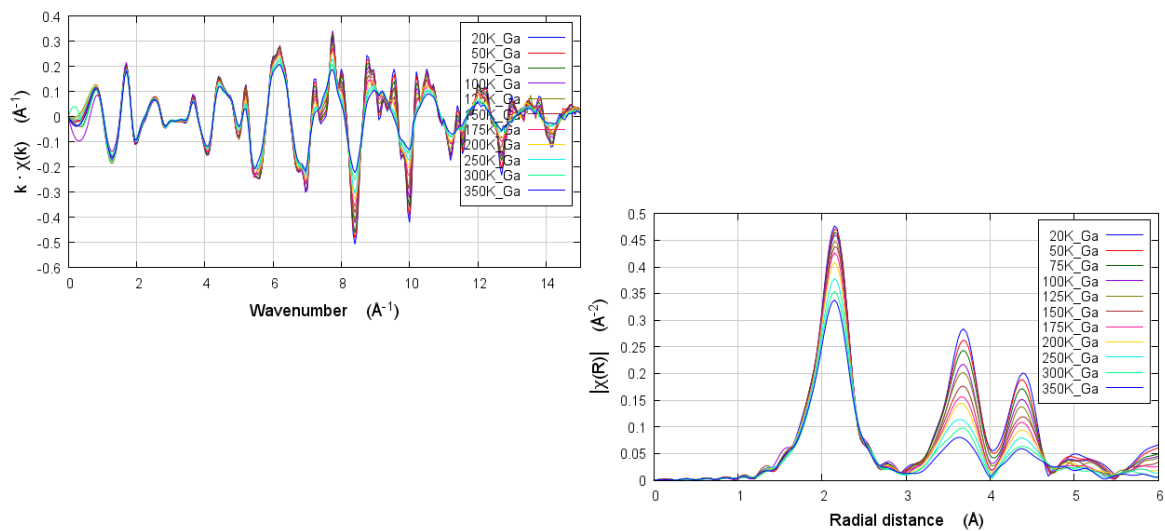


Figura 4.2: Dados do Ge reduzidos. No painel superior, sinal de  $\chi(k)$  para todas as temperaturas medidas. No painel inferior, a transformada de Fourier de  $\chi(k)$ ,  $\chi(R)$ . É visível, principalmente nas amplitudes dos sinais, os efeitos do aumento na temperatura.

igual a diferença de  $\mu(k)$  (o coeficiente de absorção medido) com  $\mu_0(k)$  (o coeficiente de absorção do átomo que está no material mas não apresenta estrutura fina) normalizada por  $\mu_0(k)$ . A dificuldade em fazer a *remoção de background* reside na impossibilidade de medir  $\mu_0$ , que é diferente do valor obtido quando o átomo absorvedor encontra-se no vácuo. O algoritmo usado para resolver essa questão é chamado de **AUTOBK**, tema da tese de doutorado de Matthew Newville [30], também um dos criadores dessa técnica. Para um entendimento mais aprofundado do AUTOBK, sugiro a leitura de [30].

Feita a remoção de *background*, podemos partir para o próximo passo: os ajustes.

Figura 4.3: Dados do Ar reduzidos, além de  $\chi(R)$ .Figura 4.4: Dados do Ga reduzidos, além de  $\chi(R)$ .

## FEFF8.40

O FEFF8.40 é um código que simula, entre outras coisas, EXAFS com base em cálculos *ab initio* [31, 32]. O FEFF8.40 é capaz de calcular o potencial interatômico de forma auto-consistente, o que leva a determinações acuradas do livre caminho médio do fotoelétron, correções de fase, além de um parâmetro crítico em nossos ajustes, o  $E_0$ . Nos ajustes de EXAFS, o  $E_0$  aparece fortemente correlacionado com outros parâmetros, como os cumulantes  $C_1$  e  $C_3$  que queremos determinar.

## Artemis

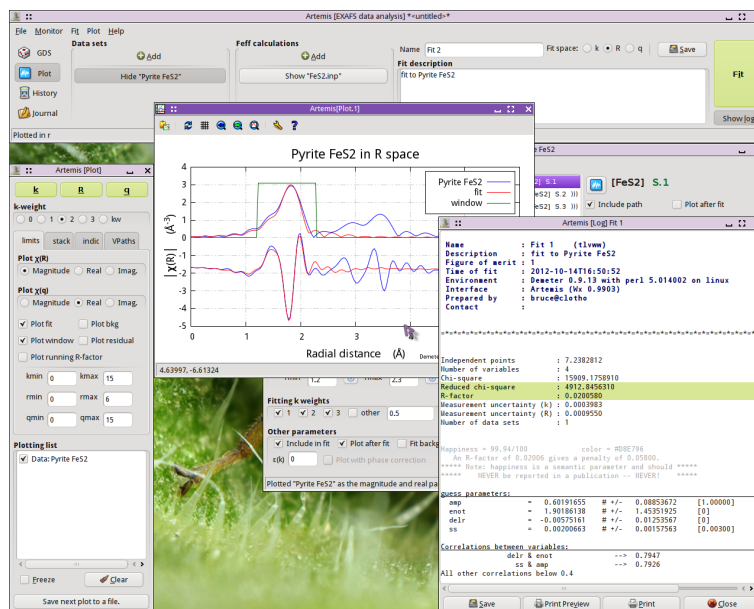


Figura 4.5: Interface gráfica do programa Artemis.

O ajuste dos dados, a partir dos cálculos do FEFF8.40, é feito pelo programa Artemis. Os parâmetros de ajuste da função  $\chi$  estão descritos abaixo.

- **amp** refere-se ao valor de  $S_0^2$ . Como esse parâmetro é uma característica do átomo absorvedor, seu valor deve ser o mesmo para altas e baixas temperaturas. Portanto, **amp** será ajustado para a medida de  $T=20$  K, de forma que possamos diminuir a contribuição da desordem térmica ao seu valor, e será mantido como vínculo para os ajustes dos dados referentes a maiores temperaturas. O valor ajustado de **amp** é altamente correlacionado com os ajustes dos cumulantes pares da distribuição de distâncias, o que fica claro quando observa-se a equação (3.18).

- **enot** refere-se ao valor de  $\Delta E_0$ , a variação na posição do nível de Fermi do material entre o valor teórico e o experimental, da ordem de poucos eV.
- **delr** é a diferença entre a distância de referência dos átomos do material, obtida da estrutura cristalográfica, e a distância ajustada para medidas de EXAFS. O cumulante  $C_1$  pode ser obtido a partir dos ajustes de **delr**, ao somá-los com o valor que o programa usa como referência.
- **ss** é  $\langle \sigma_j^2 \rangle$ , equivalente ao cumulante  $C_2$ .
- **C<sub>3</sub>** é o terceiro cumulante da distribuição de distâncias.
- Nesse trabalho, o valor de  $C_4$  será fixado em zero. Uma série de trabalhos sugere que o quarto cumulante tem pouca influência sobre os ajustes nos materiais que analisaremos aqui [6, 7, 33]. Mesmo assim, houve a tentativa de ajustar um  $C_4$  aos dados, e notou-se que os valores são muito próximos a zero e que não influenciam os ajustes em si (a não ser pela incerteza) das outras quantidades descritas acima.

A cada um dos parâmetros acima precisamos dar valores iniciais. O melhor ajuste é obtido pelo algoritmo de *Levenberg-Marquadt*, um de uma grande família de métodos que procuram o mínimo global de uma função  $f$  que depende do parâmetro  $x$  que está sendo ajustado e que é dada por

$$f(R, x) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} [\chi_{medido}(k) - \chi_{ajustado}(k, x)] e^{-2ikr} dk. \quad (4.2)$$

Ou seja,  $f$  é a transformada de Fourier da diferença entre sinal medido e o ajustado num intervalo de  $k_{min}$  até  $k_{max}$  que é definido a partir de uma janela de integração escolhida para  $\chi(k)$ . Essa janela deve ser definida de forma que  $k_{min}$  não inclua a região de XANES ( $k_{min} \approx 4 \text{ \AA}^{-1}$ ) e  $k_{max}$  inclua o espectro até uma região em que o sinal de EXAFS não seja tão afetado pelo ruído ( $k_{max} \approx 16 \text{ \AA}^{-1}$ ). A escolha da forma da janela é uma questão de gosto e não deve influenciar os ajustes. Neste trabalho, escolhemos usar uma janela quadrada.

A medida da qualidade dos ajustes é dada pelo valor de  $\chi^2$ , onde<sup>2</sup>

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_f} \left( \frac{f_i}{\epsilon} \right)^2. \quad (4.3)$$

---

<sup>2</sup>Não confundir  $\chi^2$  com as funções  $\chi$  (de  $k$  ou de  $R$ ) de EXAFS!

$N_f$  é o número de vezes em que  $f$  é calculada e  $\epsilon$  é a incerteza de  $\chi(R)$ . Embora a incerteza experimental de  $\mu(E)$  possa ser determinada, estimar  $\epsilon$  não é trivial. O programa, então, lança mão de um truque: usa o *ruído branco* da região em que o sinal de EXAFS é fraco (entre 15 e 25 Å) para calcular essa incerteza.<sup>3</sup> Além de  $\chi^2$ , o IFEFFIT também nos dá outros parâmetros para estimar a qualidade do ajuste [30]. Por exemplo, o mais conhecido é chamado de **fator R**, que é calculado assim:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \{[Re(f_i)]^2 + [Im(f_i)]^2\}}{\sum_{i=1}^N \{[Re(\chi_i(k))]^2 + [Im(\chi_i(k))]^2\}}, \quad (4.4)$$

onde a soma é feita como em (4.3). O fator R tem a vantagem de não depender de uma boa estimativa do parâmetro  $\epsilon$ . É difícil ponderar sobre as vantagens de uma medida da qualidade dos ajustes sobre outra, mas sabe-se que as duas (tanto  $\chi^2$  quanto R) fornecem informações complementares, mas, pelas variáveis envolvidas nos cálculos, R e  $\chi^2$  estimam quanto do erro é devido a dados ruins e quanto é devido a um modelo ruim, respectivamente.

Todos os parâmetros determinados pelos ajustes são correlacionados, em maior ou menor grau. A correlação é uma medida do quanto o melhor ajuste de uma variável muda em resposta a mudanças no melhor valor ajustado de outra variável. Quando separamos o sinal de  $\chi(k)$  em termos de amplitude e fase, temos uma pista de quais variáveis são mais fortemente correlacionadas. Os cumulantes pares, bem como  $S_0^2$ , são os parâmetros de ajuste da amplitude, assim como os cumulantes ímpares são parâmetros de ajuste da fase. Dessa forma, fixando  $C_4 = 0$  e o valor de  $S_0^2$  igual para todos os ajustes, atitude que já foi justificada antes, manteremos como único parâmetro de ajuste da amplitude o fator de Debye-Waller  $\sigma^2$ . Isso se refletirá na medida de incerteza do parâmetro, como será visto nos resultados. A incerteza nos ajustes de  $C_1$  e em  $C_3$ , devido à correlação entre os dois valores, também será afetada. Um detalhe importante a ser considerado é que, no caso de  $C_1$  e de  $C_3$ , não só a incerteza é afetada, como também os valores absolutos dos parâmetros. Daí a necessidade irrevogável de  $C_3$  sempre aparecer como parâmetro de ajuste.

---

<sup>3</sup>Tudo indica que esse procedimento não contribui significativamente para o erro sistemático [30].

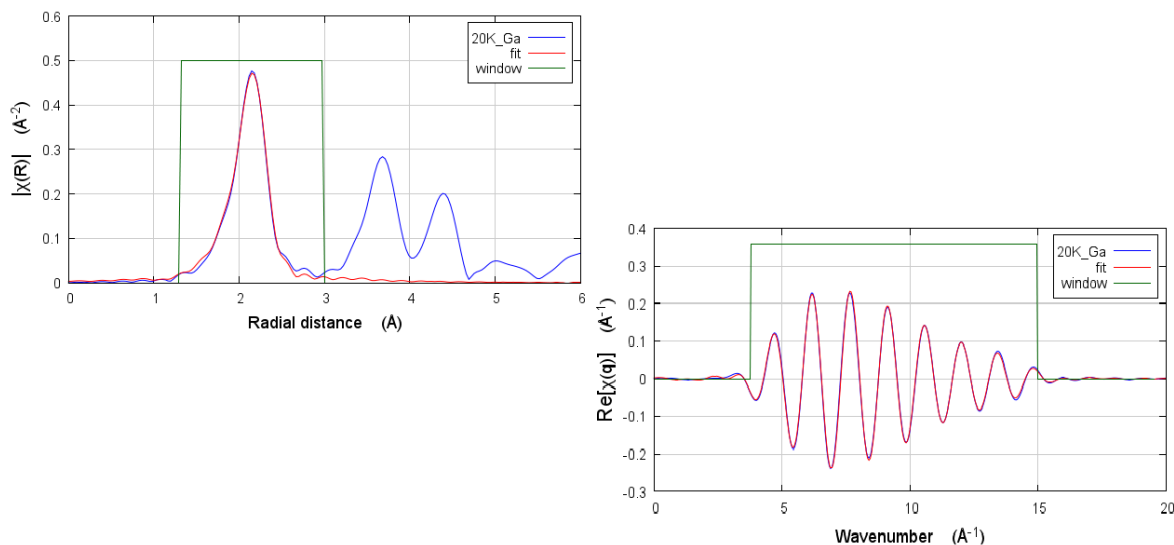


Figura 4.6: Exemplo de ajuste dos dados do Ga, medidos à temperatura de 20 K. No painel superior, ajuste do  $\chi(R)$ , em vermelho, do sinal da primeira camada de coordenação do gálio. Os dados estão em azul. No painel inferior, ajuste do  $\chi(k)$  da primeira camada de coordenação, filtrada nos limites da janela de integração, quadrado verde em ambos os painéis.

### 4.2.2 Cuidados no ajuste dos dados

Mathew Newville, um dos criadores do pacote IFEFFIT, já alertava para um possível risco que permeia o ajuste de EXAFS pelo Artemis: “A informação contida num sinal é em parte uma matéria de percepção, o que significa dizer que você precisa saber o que procura num sinal” [[30], tradução nossa]. Durante o ajuste dos dados, mantivemos bem atentos a possíveis absurdos: apesar de ser uma ferramenta extremamente útil, o Artemis pode induzir os desavisados ao erro por diversos motivos. Primeiramente, porque existem muitos parâmetros de ajuste. Segundo, porque todos estão correlacionados entre si. Essa, aliás, é a maior fonte de erro nos nossos ajustes. Por fim, o valor de um parâmetro pode ser tragado por um mínimo local mais próximo dos parâmetros iniciais, que não é necessariamente o que estamos procurando. Como todas as técnicas de caracterização, a análise de EXAFS exige que saibamos previamente certas características do material, o que indica, entre diversos resultados matemáticos obtidos, os parâmetros fisicamente mais coerentes.



### 4.2.3 Método da razão

O método da razão consiste em comparar sinais de duas medições [15, 34]. No caso de medidas de EXAFS feitas em um mesmo material cristalino como função da temperatura, geralmente a referência consiste na medida realizada à menor temperatura. Utilizando a equação (3.19) para a fase do sinal de  $\chi(k)$ ,

$$\Phi^S(k) - \Phi^R(k) = 2k(C_1^S - C_1^R) - \frac{4}{3}k^3(C_3^S - C_3^R), \quad (4.5)$$

onde os índices “S” e “R” referem-se à amostra a ser comparada e à referência, respectivamente. Da mesma forma, usando a equação (3.18),

$$\ln\left(\frac{A^S(k)}{A^R(k)}\right) = \ln\left(\frac{N^S}{N^R}\right) + (C_0^S - C_0^R) - 2k^2(C_2^S - C_2^R) + \frac{2}{3}k^4(C_4^S - C_4^R). \quad (4.6)$$

A diferença das fases na equação (4.5) pode ser ajustada por um polinômio de grau três em  $k$  e os coeficientes obtidos serão a diferença entre os cumulantes ímpares da amostra a ser analisada relativos àqueles da amostra de referência. Já a equação (4.6) pode ser ajustado um polinômio de segunda ordem em  $k^2$  e os coeficientes do polinômio de ajuste serão a relação entre os cumulantes pares. Em geral, a série é truncada no quarto cumulante, o que deve ser suficiente para sólidos cristalinos [13].

## 4.3 Resultados

### Germânio

O germânio é um elemento químico de número atômico 32 e massa atômica média de 72.670 u.m.a. Apresenta cinco isótopos naturais,  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  (o mais abundante) e  $^{76}\text{Ge}$ . À temperatura ambiente encontra-se em estado sólido e é aí que apresenta a maior parte de suas aplicações. O Ge forma um cristal semiconductor com a estrutura do diamante (figura (4.7)) de ligações predominantemente covalentes e tetraédricas, sendo, portanto, seu número de coordenação igual a quatro. O parâmetro de rede do Germânio é  $a = 5.6575 \text{ \AA}$  [35],

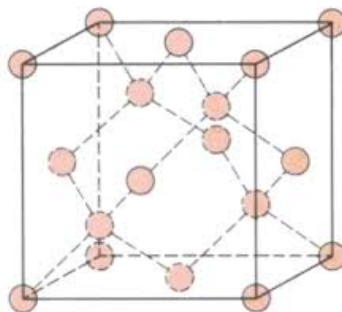


Figura 4.7: Estrutura cristalina do germânio.

Em 2013, estimou-se que 50% do Germânio produzido mundialmente era utilizado como dopante em dispositivos óticos. Apesar de os primórdios da eletrônica terem sido baseados em dispositivos de Ge, seu uso para essa aplicação vem caindo a favor do silício, mais abundante e mais barato [36].

Na figura (4.8) estão plotados os valores do cumulante  $C_1$  encontrados neste trabalho para o Ge como função da temperatura  $T$ . É possível comparar os resultados deste e de outros trabalhos que utilizaram o método da razão em sua análise, ao adotarmos como referência o valor de  $C_1$  de  $T = 20 \text{ K}$  e subtraírmos esse número das distâncias obtidas para as demais temperaturas, encontrando assim o valor relativo  $\Delta C_1$ . No gráfico (4.9), em vermelho, estão os resultados para  $\Delta C_1$  da referência [7], obtidos pelo método da razão. Em preto, também na figura (4.9), estão os valores estimados neste trabalho. O erro dado pelas barras pretas foi estimado propagando-se os erros dos ajustes de cada uma das temperaturas. Finalmente, em azul, estão os valores de expansão térmica relativos à medida de menor temperatura obtidos com a técnica de retroespalhamento de raios X, retirados da referência [37].

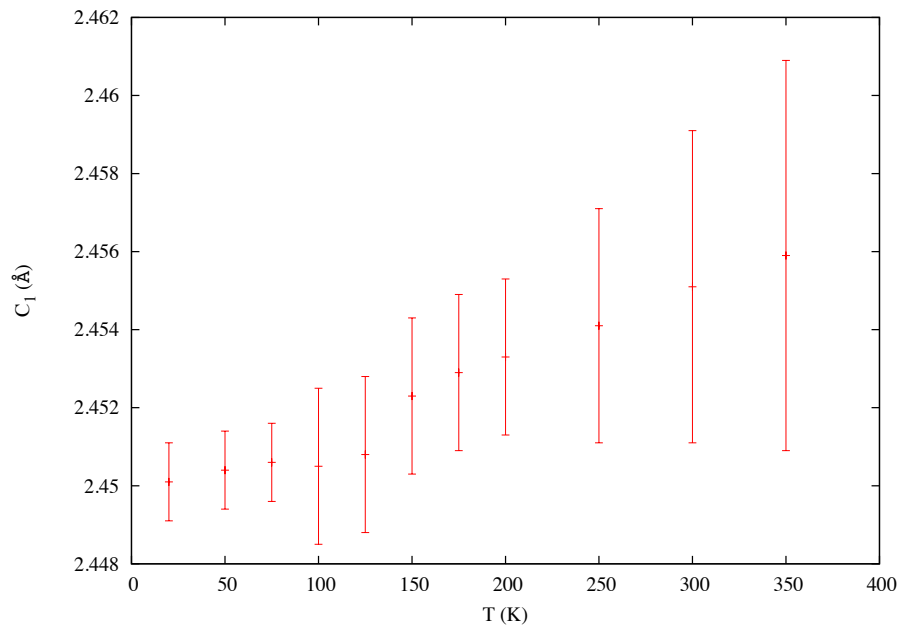


Figura 4.8: Primeiro cumulante da distribuição de distâncias medido em função da temperatura. Os resultados foram obtidos utilizando os cálculos do FEFF8.40 no ajuste dos dados pelo artemis.

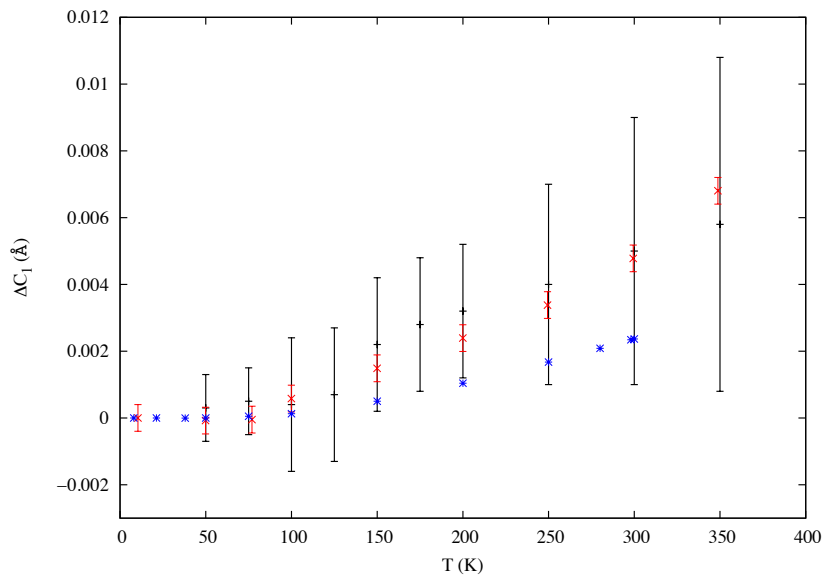


Figura 4.9: Em preto, resultados obtidos neste trabalho para a variação do primeiro cumulante da distribuição de distâncias  $\Delta C_1$ . Em vermelho, valores de  $\Delta C_1$  ajustados de medidas de EXAFS utilizando o método da razão, retirados da referência [7]. Em azul, medidas do aumento da distância interatômica como função da temperatura encontradas na referência [37], a partir de dados de retroespalhamento de raios X.

### Arseneto de Gálio

O arseneto de gálio (GaAs) é um cristal semiconductor III-V (formado por um elemento do grupo III e outro do grupo V da tabela periódica) com estrutura *zincblend* (figura 4.10), em que cada átomo de gálio possui quatro primeiros vizinhos arsênios e vice-versa. O Ga tem massa atômica média igual a 69.72 u.m.a e o As 74.92 u.m.a [38], sendo, respectivamente, os elementos anterior e posterior ao Ge na tabela periódica.

Por ser um semiconductor de *gap direto*, o GaAs possui inúmeras aplicações, desde circuitos integrados de microondas até células solares. Mesmo assim, poucos estudos desse material foram feitos com medidas de EXAFS em função da temperatura, ou, mais precisamente, dois: [33, 39]. Em ambos os casos, entretanto, foi utilizado o método da razão no ajuste dos dados, diferentemente do que foi feito aqui.

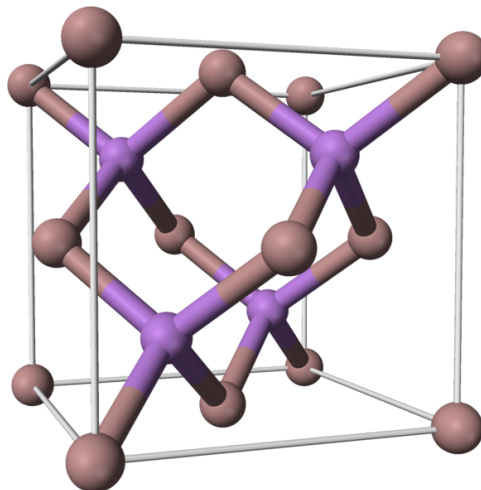


Figura 4.10: Estrutura cristalina do GaAs. Tipos diferentes de átomos são representados em cores diferentes.

O fato de dois elementos diferentes estarem presentes no cristal de GaAs possibilita que medidas de EXAFS sejam feitas na borda K de absorção de ambos os elementos. Isso é uma vantagem no tocante à análise dos dados porque permite seu ajuste simultâneo. Por exemplo, o primeiro cumulante deve ser o mesmo nos dois sinais a uma mesma temperatura, já que não existe razão para supor que a distância Ga-As seja diferente da distância As-Ga. O mesmo deve ser verdade para o segundo e o terceiro cumulante. Um detalhe importante, demonstrado na figura (4.11), entretanto, deve ser levado em consideração: a borda de absorção do Ga é muito próxima à do As ( $\Delta E = 1499.6$  eV, o que implica uma diferença em  $\Delta k = 19.8 \text{ \AA}^{-1}$ ), indicando que pode haver alguma

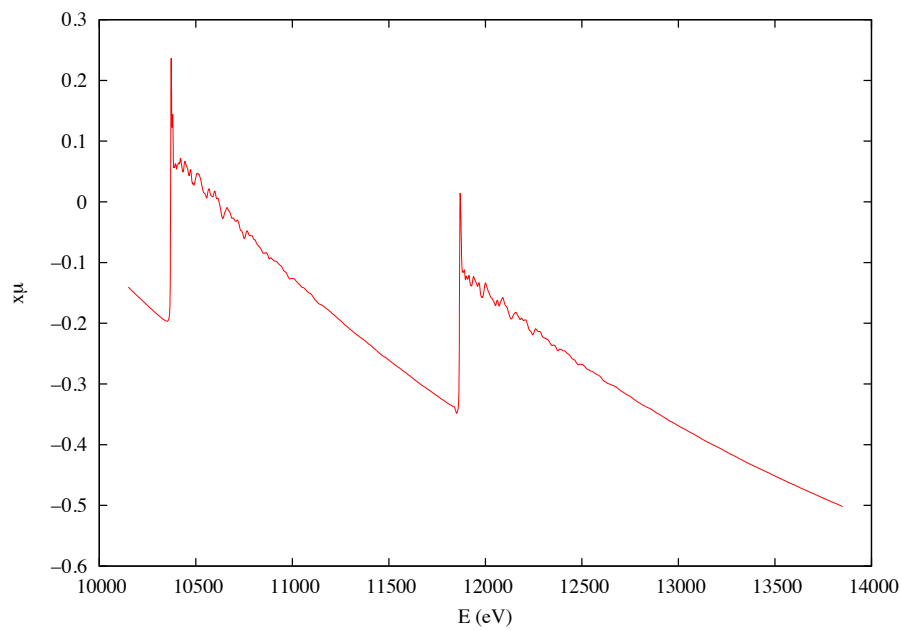


Figura 4.11: Espectro real de absorção de raios X do GaAs medido neste trabalho à  $T=20$  K. Na figura fica evidente a proximidade das duas bordas de absorção, em 10370 eV para o Ga e 11866 eV para o As. O eixo  $y$  foi deslocado por conveniência.

influência do sinal de EXAFS do gálio no sinal do arsênio. Esse vínculo, que impede que os valores de  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  sejam diferentes é, por isso, essencial no ajuste dos dados.

Na figura (4.12) estão os resultados do  $C_1$  ajustado para as medidas de ambos os elementos em função da temperatura  $T$ . No gráfico (4.13) estão, além daqueles obtidos neste trabalho, os resultados para  $\Delta C_1$  da referência [33], obtidos pelo método da razão.

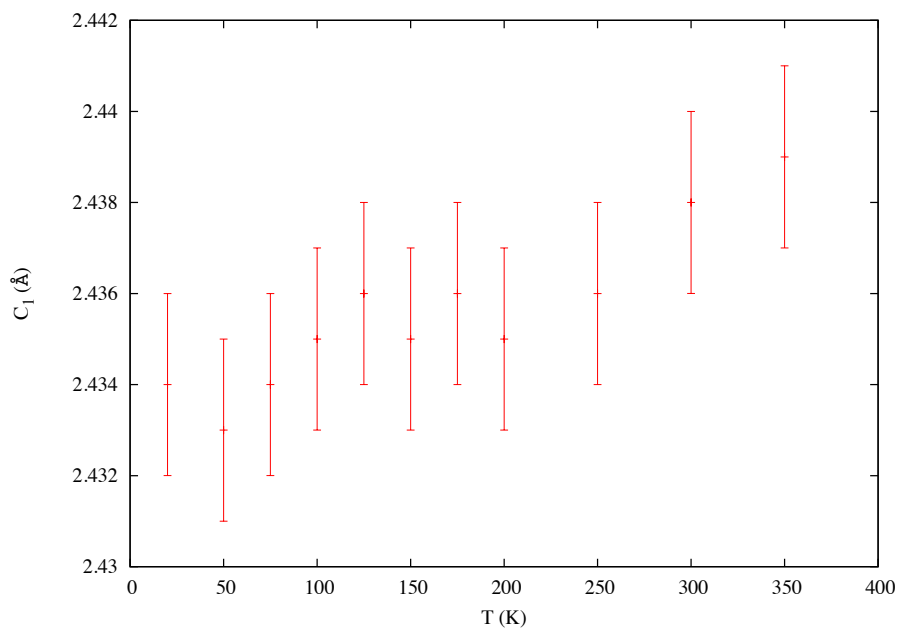


Figura 4.12:  $C_1$  ajustado neste trabalho simultaneamente para as bordas K do Ga e do As.

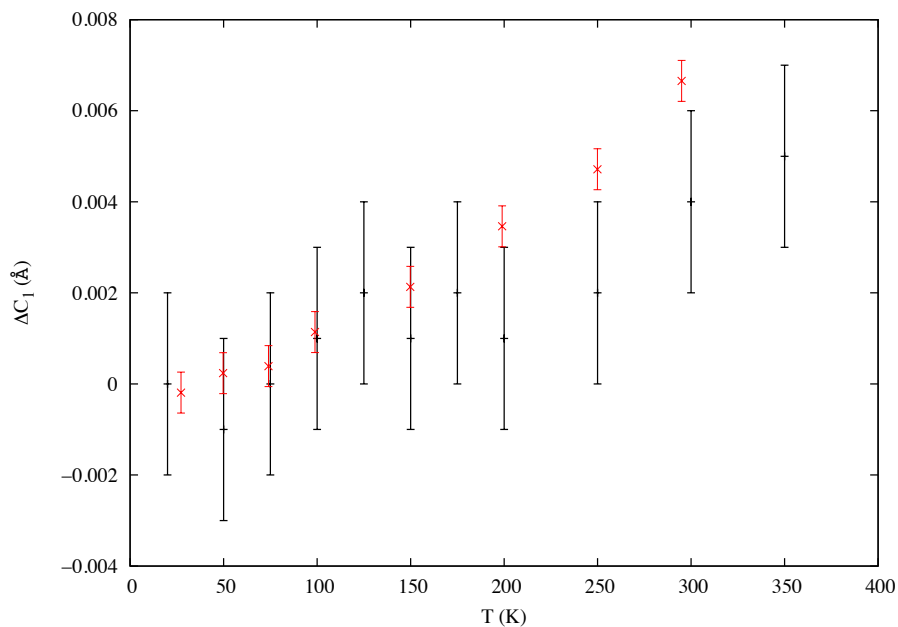


Figura 4.13: Em preto,  $\Delta C_1$  ajustado neste trabalho para as bordas K do Ga e do As. Em vermelho, para comparação, valores retirados da referência [33], ajustados de dados de EXAFS com o método da razão.

### 4.3.1 Expansão térmica e o primeiro cumulante

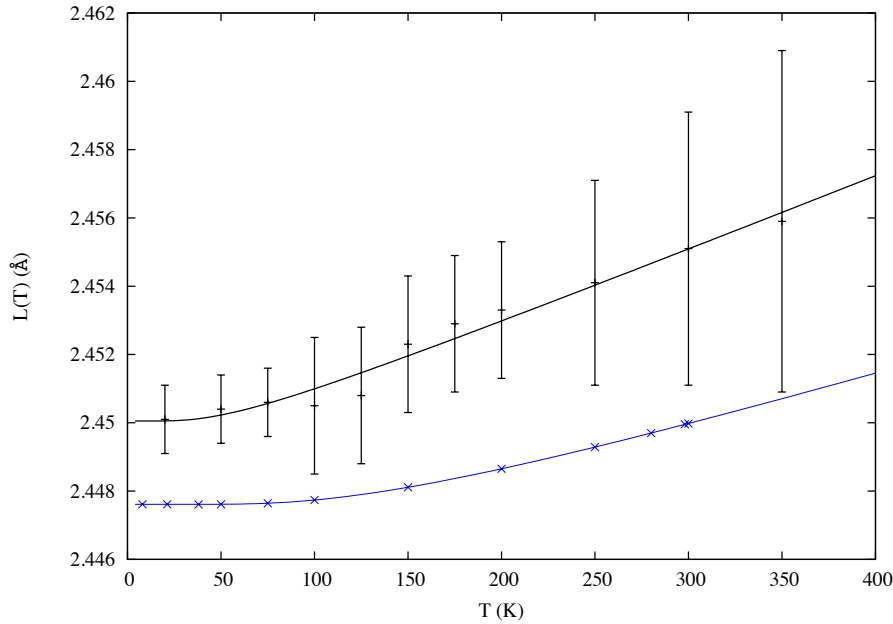


Figura 4.14: Em preto, valores absolutos obtidos para o primeiro cumulante do Ge ajustado com o programa Artemis. Em azul, comprimento da ligação Ge-Ge como função da temperatura retirados da referência [37]. As linhas contínuas são ajustes da função (4.7) aos dados.

Nas figuras (4.14) e (4.15), estão plotados em preto os valores absolutos do comprimento das ligações interatômicas na primeira camada de coordenação obtidos neste trabalho, respectivamente, para o Ge e o GaAs. Ainda na figura (4.14), os pontos em azul foram retirados da referência [37]<sup>4</sup>. As linhas contínuas nos dois gráficos foram obtidas ajustando-se uma função do tipo

$$L(T) = A + \frac{B}{\tanh C/T}, \quad (4.7)$$

aos dados, onde os coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros de ajuste. A principal motivação para a escolha desta função é sua semelhança com a função (3.30) do modelo de Einstein correlacionado. Existe, também, um motivo de ordem matemática. É muito comum, a partir de medidas de  $L(T)$ , calcular-se o coeficiente linear de expansão térmica  $\alpha(T)$  do

<sup>4</sup>Não foram encontradas diferenças significativas em  $L(T)$  (no limite da precisão atingida por medidas de EXAFS, da ordem de  $10^{-3}\text{Å}$  em casos ideais [41]) para amostras enriquecidas com diferentes isótopos do Ge [37].

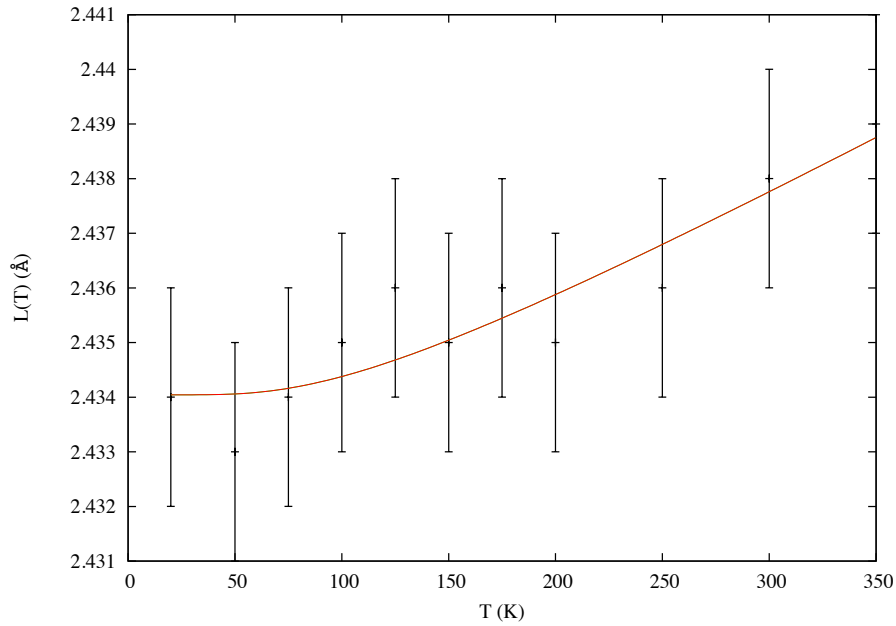


Figura 4.15: Em preto, valor absoluto obtido para o primeiro cumulante da distribuição de distâncias do GaAs neste trabalho. A linha contínua é o ajuste da função (4.7) aos dados.

material. Para tanto, usamos a definição [40]

$$\alpha(T) = \frac{1}{L(T)} \frac{dL(T)}{dT}. \quad (4.8)$$

Poderíamos, certamente, ajustar um polinômio às medidas de  $L$  como função da temperatura. Entretanto, nesse caso, corre-se grande risco de haver um ponto de divergência em  $\alpha(T)$ , correspondente a um zero da função  $L$ . Já a função (4.7) não apresentou o mesmo problema em nossos ajustes, por isso ela é mais conveniente. Nas figuras (4.16) e (4.17) estão apresentados os coeficientes de expansão térmica lineares calculados com (4.8) para o germânio e o arseneto de gálio com medidas deste trabalho. Em (4.16),  $\alpha(T)$  também foi calculado usando medidas da referência [37].

Sabe-se que o germânio, bem como alguns semicondutores III-V com a estrutura *zincblende*, como o arseneto de gálio, apresentam expansão térmica negativa (NTE) [42, 43, 44]. Isso significa que em algum momento a função  $\alpha(T)$  assumirá valores negativos, o que ocorre geralmente no intervalo de temperatura de  $30K$  à  $100K$ , quando o material é aquecido mas, ao invés de haver dilatação térmica, há contração. No Ge e no GaAs esse intervalo é em baixíssima temperatura <sup>5</sup>, de  $20K$  até em torno de  $50K$  e a

<sup>5</sup>Diferentemente do silício, por exemplo, que apresenta um intervalo de NTE bem acentuado de 20 a 150 K [42].



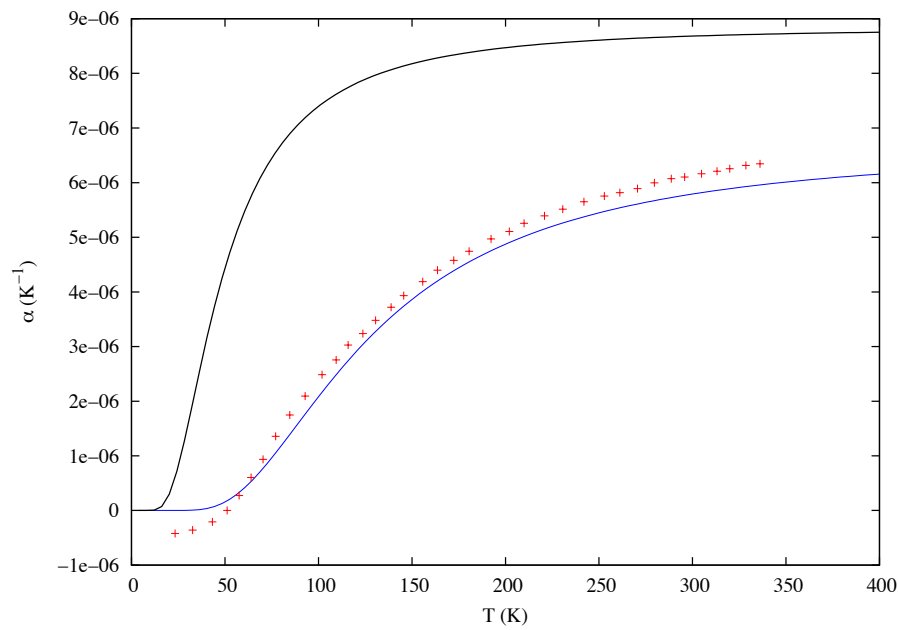


Figura 4.16: Coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha(T)$  do *Ge* como função da temperatura. Em preto, função obtida neste trabalho. Em azul, função obtida com os dados da referência [37]. Os pontos em vermelho são os valores da referência [46]. A região abaixo dos  $50\text{K}$  apresenta expansão térmica negativa.

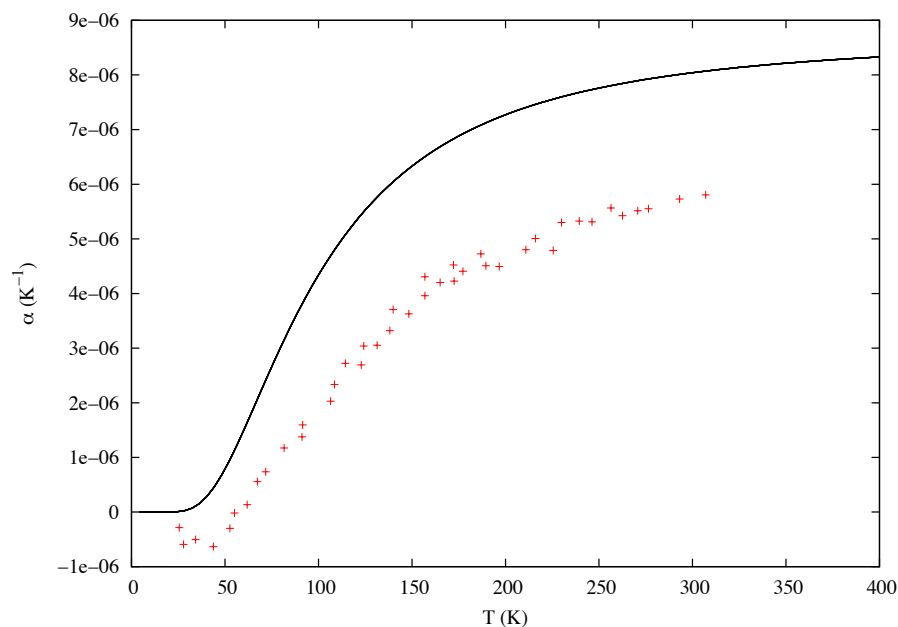


Figura 4.17: Coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha(T)$  do *GaAs* como função da temperatura. Em preto, função obtida neste trabalho. Os pontos em vermelho são os valores da referência [47]. A região abaixo dos  $70\text{K}$  apresenta expansão térmica negativa.

expansão negativa é bastante sutil, tanto que quase indetectável mesmo nas medidas da referência [37] no caso do germânio. Além disso, temos pontos experimentais de EXAFS apenas nas temperaturas de 20 K e 50 K para ambos os materiais, os extremos do intervalo de NTE para os dois casos, apesar das barras de erro dos ajustes ainda assim indicarem que  $\Delta C_1$  pode assumir valores negativos, principalmente as da figura (4.13).

Considera-se improvável medir intervalos de expansão térmica negativa com EXAFS [33, 45]. Um motivo que pode explicar essa aparente insensibilidade é a clara diferença entre o que é medido por essa técnica e o que é medido em experimentos cristalográficos tradicionais. O EXAFS mapeia a rede cristalina de forma unidimensional, de maneira que vibrações perpendiculares à direção da ligação aumentam, aparentemente, a distância interatômica sem que isso configure necessariamente dilatação térmica. Para esclarecer essa ideia de maneira simples, observe a figura (4.18). Considere, hipoteticamente, átomos vizinhos, um azul, o absorvedor, e um vermelho, o espalhador, que vibram em torno de suas posições de equilíbrio distantes de  $|\vec{R}_j|$ . A posição instantânea do átomo vermelho está distante de  $|u_\perp|$  de sua posição de equilíbrio (tracejado vermelho), enquanto a posição instantânea do átomo absorvedor é exatamente sua posição de equilíbrio. A distância medida por EXAFS, nesse instante, é  $|\vec{r}|$ , ou seja, deve ser maior do que a distância cristalográfica. É o que observamos neste trabalho, na figura (4.14), para todas as temperaturas. Por isso, mesmo que haja uma diminuição no valor de  $|\vec{R}_j|$ , um aumento em  $|u_\perp|$  não permitiria que a técnica detectasse a expansão térmica negativa.

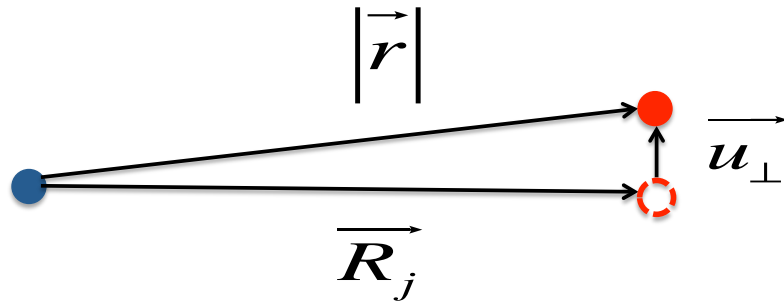


Figura 4.18: Posição instantânea de dois átomos vizinhos (círculos sólidos). A distância medida com EXAFS deve ser  $|\vec{r}|$  enquanto a distância entre as posições de equilíbrio é  $|\vec{R}_j|$ , justamente o que é medido por técnicas cristalográficas tradicionais, como XRD.

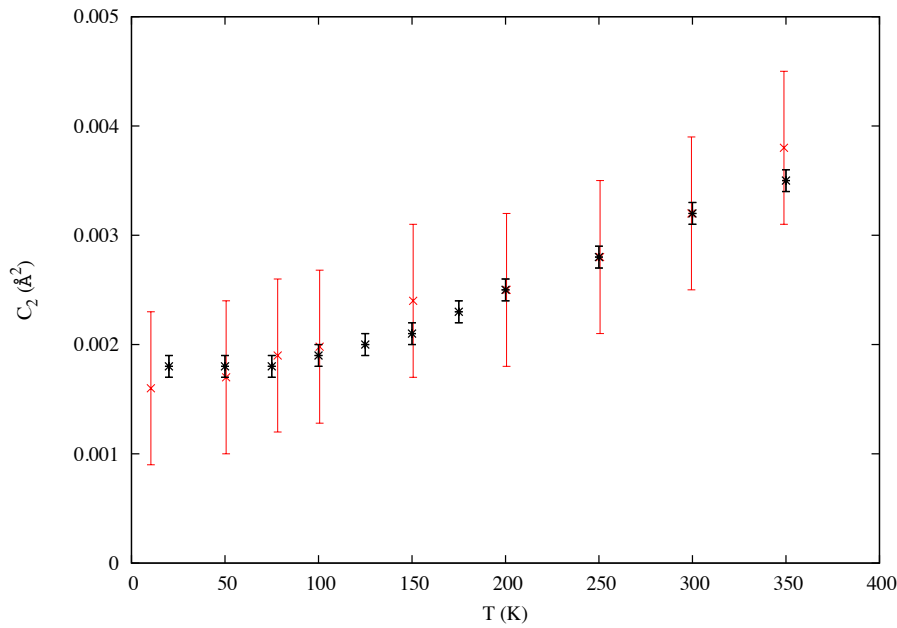


Figura 4.19: Em preto, resultados obtidos para o segundo cumulante da distribuição de distâncias do Ge. Em vermelho, resultados da referência [7].

### 4.3.2 O segundo cumulante

Em preto nas figuras (4.19) e (4.20) estão plotados os valores absolutos do segundo cumulante da distribuição de distâncias do germânio e do arseneto de gálio ajustados neste trabalho, respectivamente. Para comparação, em vermelho, estão os valores de  $C_2 = \sigma^2$  encontrados na referência [7] para o Ge e em vermelho e azul valores retirados das referências [33] e [39] para o GaAs. É provável que a presença de ruído da borda de absorção do Ga na absorbância do As também comprometa nossa estimativa do fator de Debye-Waller. Assim como fazíamos com as distâncias interatômicas, não existe razão para supor que amplitudes de vibração térmica sejam diferentes, já que o EXAFS mede a vibração correlacionada dos átomos de arsênio e de gálio. Podemos, como antes, vincular os ajustes ao supor um  $\sigma^2$  igual para as duas bordas.

É de praxe ajustar o modelo de Einstein correlacionado <sup>6</sup> aos valores de  $\sigma^2$ . Isso permite obter  $\omega_E$ ,  $\theta_E$ , respectivamente, a frequência, a temperatura de Einstein de EXAFS. Também é possível obter a temperatura de Debye  $\theta_D$  de EXAFS, utilizando-se o que é

<sup>6</sup>Não é muito comum o modelo de Einstein ser usado para ajustar dados experimentais que não sejam de EXAFS. Entretanto, de maneira um pouco contraditória, a superioridade de um modelo sobre o outro costuma ser avaliada, na maioria dos trabalhos, comparando-se os parâmetros de EXAFS com o encontrado em outras medidas de natureza bem diferente [20].

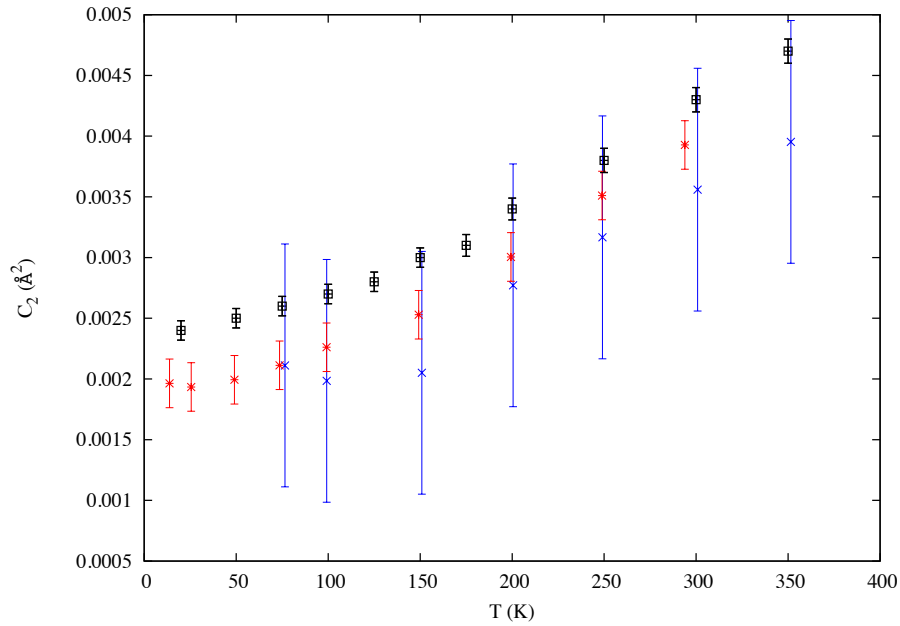


Figura 4.20: Em preto, resultados obtidos para o segundo cumulante da distribuição de distâncias do GaAs. Em vermelho, resultados da referência [33] e em azul, resultados retirados de [39].

conhecido como modelo de Debye correlacionado [23]. É importante, mais uma vez, que uma distinção entre essas quantidades medidas por EXAFS seja feita daquelas medidas com técnicas cristalográficas, porque os valores observados desses parâmetros não convergem para um resultado único<sup>7</sup>. Na tabela (4.1) é feita uma comparação entre valores de  $\theta_D$  encontrados em diferentes trabalhos, juntamente com os experimentos realizados para determiná-los. A diferença entre as medidas é evidente, apesar do GaAs apresentar maiores diferenças quando as medidas são comparadas entre si. O cobre (Cu) foi incluído propositadamente na tabela, pois já foi objeto de estudo de um trabalho que comparou os fatores de Debye-Waller de medidas de EXAFS com valores calculados em um programa que partia da matriz dinâmica do sistema [49]. Neste programa, pelo menos no caso do Cu, foi possível reproduzir grosseiramente a densidade de estados do cristal [50].

Já foi explorado por Bunker, em seu livro *Introduction to XAFS* [13], o fato de que o ajuste dos modelos de Debye correlacionado e de Einstein correlacionado não implica um conhecimento detalhado da densidade de estados do sólido. A determinação de  $\theta_D$  e  $\theta_E$  não sugere características estruturais marcantes apesar de, como já dito, os modelos serem

<sup>7</sup>Esse problema não é apenas encontrado em trabalhos que utilizam medidas de EXAFS. Em medidas calorimétricas, por exemplo, é muito comum encontrar, em vez de apenas um valor, um gráfico que mostre a temperatura de Debye variando com a temperatura [51, 52].

	$\theta_D$ (K)
Ge (difração de raios X)	290 [53]
Ge (calorimetria)	354 [20]
Ge (EXAFS)	431 [20]
Cu (intensidade de raios X)	320 [52]
Cu (calorimetria)	315 [20]
Cu (EXAFS)	325 [20]
GaAs (difração de raios X)	-
GaAs (calorimetria)	345 [54]
GaAs (EXAFS)	401 [33]

Tabela 4.1: comparação de valores de  $\theta_D$  para medidas de diferentes técnicas.

tratados de maneira mais genérica do que seria prudente. Um trabalho em particular esboça com clareza o quanto esses modelos são limitados. Usando espalhamento inelástico de nêutrons, G. Nilsson e G. Nelin (1971) [48] mediram as relações de dispersão de uma amostra de germânio cristalino numa temperatura de 80 K e calcularam a densidade de estados [9]. O resultado obtido está na figura (4.21). Vê-se claramente a diferença da densidade de estados real do germânio em relação àquela das hipóteses de Debye ou de Einstein. A segunda afirma que todos os átomos da rede vibram a uma mesma frequência  $\omega_E$ , ou seja,  $D(\omega) = \delta(\omega - \omega_E)$ . Já a primeira, de acordo com a equação (2.25), supõe uma densidade de estados proporcional ao quadrado da frequência para valores  $\omega < \omega_D$ . Isso está correto para um intervalo de frequências de 1 a até aproximadamente 2 THz. Após isso, não se observa nenhum padrão claro no comportamento da densidade de estados. Os resultados dos modelos funcionam apenas para regiões específicas do espectro de frequências de vibração do sólido e isso explica porque técnicas diferentes medem temperaturas de Debye diferentes: cada uma é sensível a uma região limitada da densidade de estados. Sabe-se, por exemplo, que modos acústicos de comprimento de onda maior contribuem mais para o calor específico do cristal a baixas temperaturas [1]. Isso certamente influencia medidas colorimétricas e, conseqüentemente, medidas da temperatura de Debye feitas utilizando calorimetria.

De posse da figura (4.21), é possível, utilizando a equação (2.19), calcular a energia por oscilador  $u$  sem que seja necessário fazer nenhuma aproximação para a densidade de estados, ou seja, sem usar modelos. O método do trapézio foi utilizado para o calcular a integral na equação (2.19) e o resultado é  $u = 2,2 \times 10^{-21}$  J, para  $T = 80$  K. Além disso, também foi ajustado o modelo de Einstein correlacionado aos valores da figura (4.19) e

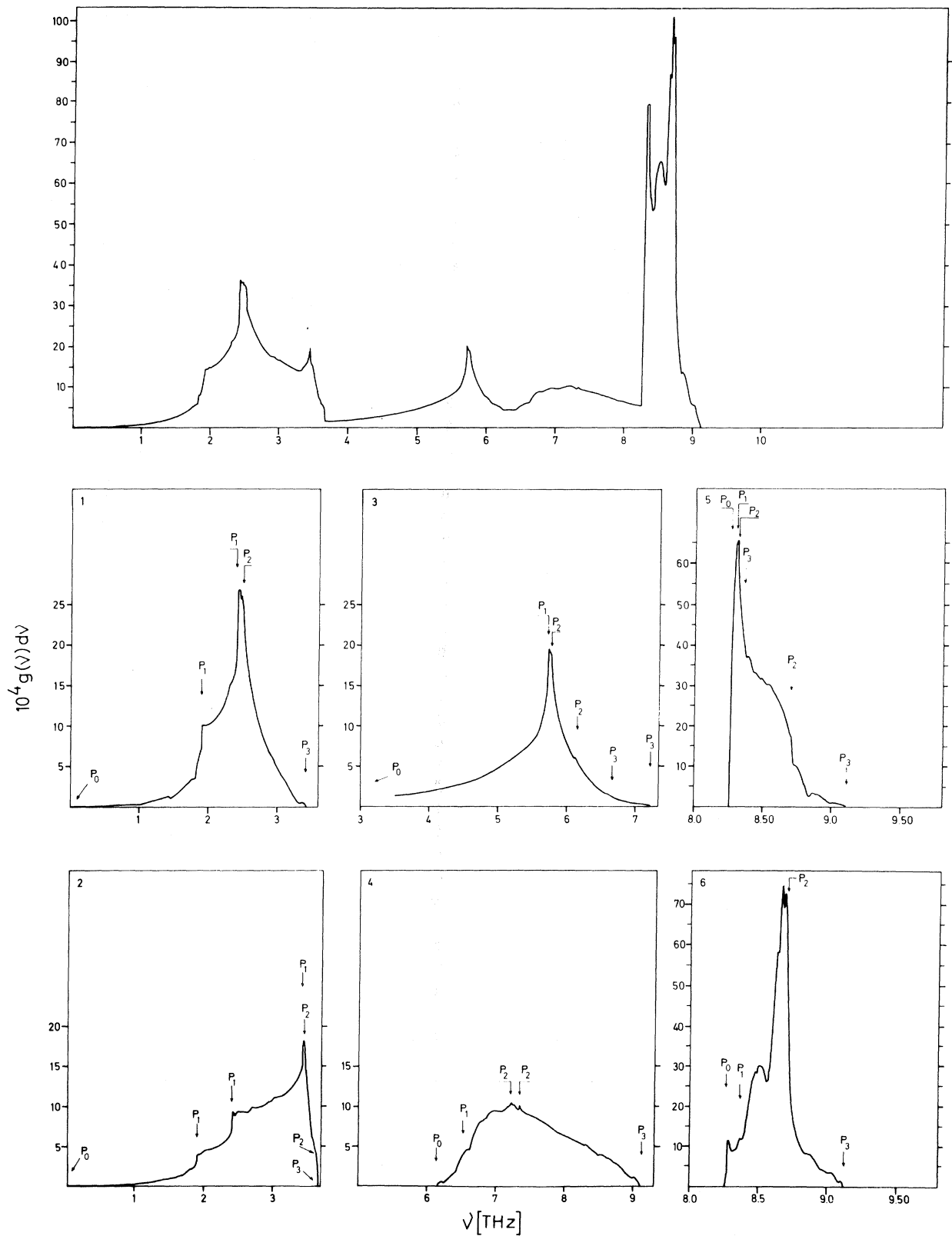


Figura 4.21: Densidade de estados do germânio cristalino à  $80K$  como função da frequência. Cada uma das figuras menores representa a contribuição de cada um dos seis ramos de frequências [48]. Repare que a frequência  $\nu = \omega/2\pi$ .

encontrou-se  $\langle\omega_E\rangle = 46,8$  THz, ou  $\theta_E = 357$  K. A seguir, pode-se fazer

$$u = \hbar\langle\omega_E\rangle \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\langle\omega_E\rangle}{k_B T}\right) - 1} \right) = 2,5 \times 10^{-21} \text{ J, para } T = 80 \text{ K.} \quad (4.9)$$

Não foi feita nenhuma consideração geométrica a respeito da vibração como costumou-se fazer mais recentemente ao separarem-se vibrações paralelas ou perpendiculares à direção da ligação [7, 45]. A única hipótese assumida foi de que a frequência medida pelo EXAFS não deve conter informações a respeito da direção da vibração, mas deve ser uma média global de todas as frequências de vibração atômicas, sem distinguir modo acústico ou ótico. Ou seja, a técnica deve ser acessível a toda a densidade de estados. Os valores de  $u$  encontrados diferem em 12%. Isso mostra que possivelmente esta hipótese esteja correta. Isso explica também porque o modelo de Einstein parece fornecer um ajuste mais consistente aos dados de  $\sigma^2$ : a ideia é que o EXAFS mede exatamente o que o modelo supõe, que todos os osciladores vibram a uma mesma frequência  $\langle\omega_E\rangle$ .

Infelizmente, não é muito comum que sejam feitas medidas de relações de dispersão e de densidade de estados como essa feita para o Ge. Além de serem experimentalmente custosas, é mais simples calcular as relações de dispersão por meio de programas de dinâmica molecular, partindo-se de constantes elásticas medidas para alguns cristais. Nossa hipótese foi testada apenas com o Ge porque ele é o cristal para o qual possuíamos dados de EXAFS e conhecíamos  $D(\omega)$ .

### 4.3.3 Expansão térmica e o terceiro cumulante

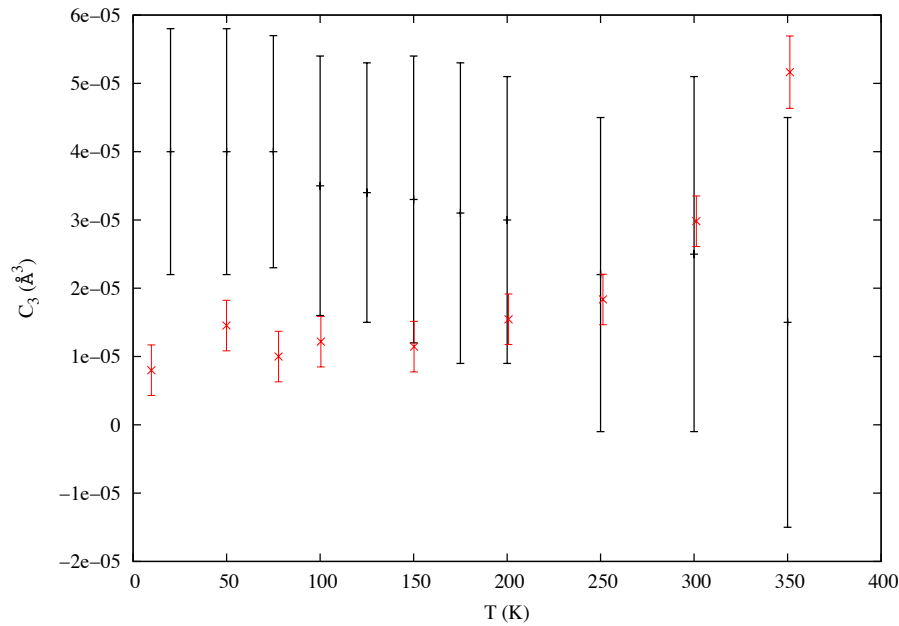


Figura 4.22: Em preto, terceiro cumulante obtido para o Ge como função da temperatura. Em vermelho, valores retirados de [7].

Em preto nas figuras (4.22) e (4.23) estão os valores absolutos do terceiro cumulante obtidos neste trabalho. Uma publicação de Frenkel e Rehr (1993) [5] associa os valores do terceiro cumulante à expansão térmica. Frenkel e Rehr assumiram um potencial anarmônico efetivo do tipo

$$V(x) = \frac{1}{2}k_0x^2 + k_3x^3.$$

Com isso, usando teoria de perturbação em primeira ordem e os autoestados do oscilador harmônico quântico, estimaram que

$$L(T) = -\frac{3k_3}{k}\sigma^2, \quad (4.10)$$

onde  $\sigma^2$  é o segundo cumulante da distribuição de distâncias e  $k = k_0 + 6k_3L = \mu\omega^2$  é uma constante de força efetiva. O cálculo das constantes elásticas  $k$  e  $k_3$  pode ser feito ajustando as expressões para  $\sigma^2$  e  $C_3$  determinadas analiticamente por Frenkel e Rehr aos cumulantes obtidos experimentalmente. Por exemplo, de acordo com os autores,

$$C_2 = \sigma^2 = \frac{\hbar\omega}{2k} \frac{1+z}{1-z}, \quad (4.11)$$

$$C_3 = \frac{k_3(\hbar\omega)^2}{2k^3} \frac{1+10z+z^2}{(1-z)^2}, \quad (4.12)$$



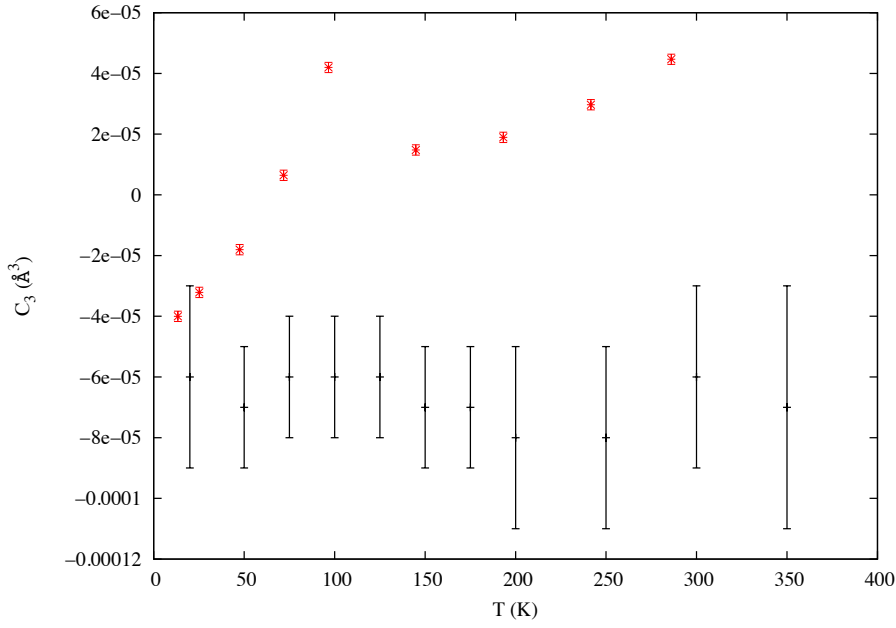


Figura 4.23: Em preto, terceiro cumulante obtido para o GaAs como função da temperatura. Em vermelho, valores retirados de [33].

para  $z \equiv \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})$ . A partir dessas equações, podemos estimar o valor dos cumulantes nos limites de altas e baixas temperaturas. Para altas temperaturas,  $z \approx 1 - \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ . Assim,

$$\sigma_{(HT)}^2 \cong \frac{k_B T}{k} \quad (4.13)$$

e

$$C_{3(HT)} \cong -\frac{6k_3}{k^3} (k_B T)^2. \quad (4.14)$$

No limite de baixas temperaturas, conclui-se formalmente um aspecto importante relacionado segundo cumulante. Mesmo em  $T = 0K$ ,  $\sigma^2 \neq 0$ , o que está de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg. Quando  $z \rightarrow 0$ , termos de segunda ordem em  $z$  podem ser desprezados. Assim,

$$\sigma_{(LT)}^2 \cong \frac{\hbar\omega}{2k} (1 + 2z) \quad (4.15)$$

e

$$C_{3(LT)} \cong -\frac{k_3}{2k^3} (\hbar\omega)^2 (1 + 12z). \quad (4.16)$$

No trabalho original de Frenkel e Rehr, recomenda-se que  $k_3$  seja obtido utilizando-se a

equação (4.14). Deve-se ajustar uma parábola aos dados de  $C_3$  em função da temperatura na região de maior temperatura. Do parâmetro de ajuste pode-se encontrar o valor de  $k_3$ .

Para o cálculo de  $k$ , dois métodos diferentes já foram utilizados na literatura: um feito de acordo com as referências [6, 7] e outro feito de acordo com [5]. O primeiro consiste em considerar  $k = \mu\omega^2$ , onde  $\mu$  deve ser substituído pela massa reduzida do para atômico e  $\omega$  corresponde à frequência de Einstein ajustada aos dados de  $\sigma^2$ . Dessa forma, encontramos  $k = 8.3 \text{ eV/\AA}^2$ , em bom acordo com  $k = 8.5 \text{ eV/\AA}^2$  da referência [7] e  $k = 8.1 \text{ eV/\AA}^2$  da referência [6]. A segunda consite em ajustar a equação (4.13) aos dados medidos em alta temperatura. Isso nos leva a um valor de  $k = 13.2 \text{ eV/\AA}^2$ , significativamente diferente do encontrado anteriormente. Utilizamos esses valores na equação (4.14) para, a partir deles, obtermos  $k_3$ . O valor de  $k = 8.3 \text{ eV/\AA}^2$  nos leva a  $k_3 = -2 \text{ eV/\AA}^3$ .  $k = 13.2 \text{ eV/\AA}^2$  implica  $k_3 = -8 \text{ eV/\AA}^3$ .

Agora, nos resta calcular a equação (4.10). Usando os dois resultados, ou

$$L(T) = 0.7\sigma^2, \quad (4.17)$$

para  $k = 8.3 \text{ eV/\AA}^2$  e  $k_3 = -2 \text{ eV/\AA}^3$ , ou

$$L(T) = 1.8\sigma^2, \quad (4.18)$$

para  $k = 13,2 \text{ eV/\AA}^2$  e  $k_3 = -8 \text{ eV/\AA}^3$ .

Na figura (4.24) estão os resultados estimados para a expansão térmica do Ge a partir dos cálculos de Frenkel e Rehr, além dos valores retirados da referência [37]. Como fica evidente, em nenhum dos casos a teoria aparece de acordo com os resultados.

Utilizamos, também, uma terceira abordagem para os cálculos das constantes de força  $k$  e  $k_3$ . É bem claro que  $C_3$  não cresce com  $T^2$  em nossos ajustes. Por isso, utilizamos a equação (4.13) para ajustar o resultado de  $C_2$  e obter  $k$  e a equação (4.10), que estima a expansão térmica, para obter a constante  $k_3$ . Dessa maneira é possível, por exemplo, calcular o resultado esperado para o  $C_3$  de Frenkel e Rehr para altas temperaturas. Isso foi feito e o resultado obtido está nas figuras (4.25) e (4.26) para o Ge e o GaAs, respectivamente.

Existem controvérsias a respeito de este modelo levar a resultados que concordam quantitativamente com a expansão térmica de alguns materiais. Um trabalho recente de T. Yokoyama e K. Eguchi (2011) estudou a expansão térmica do  $\text{Fe}_{64.6}\text{Ni}_{35.4}$  por meio de EXAFS [55]. Sabe-se, por outras medidas, que o composto praticamente não apresenta expansão térmica no intervalo de temperatura de 0 a 400 K. Ao utilizarem a expansão de cumulantes, ou autores esperavam um valor próximo a zero para  $C_3$  em todas as medidas.

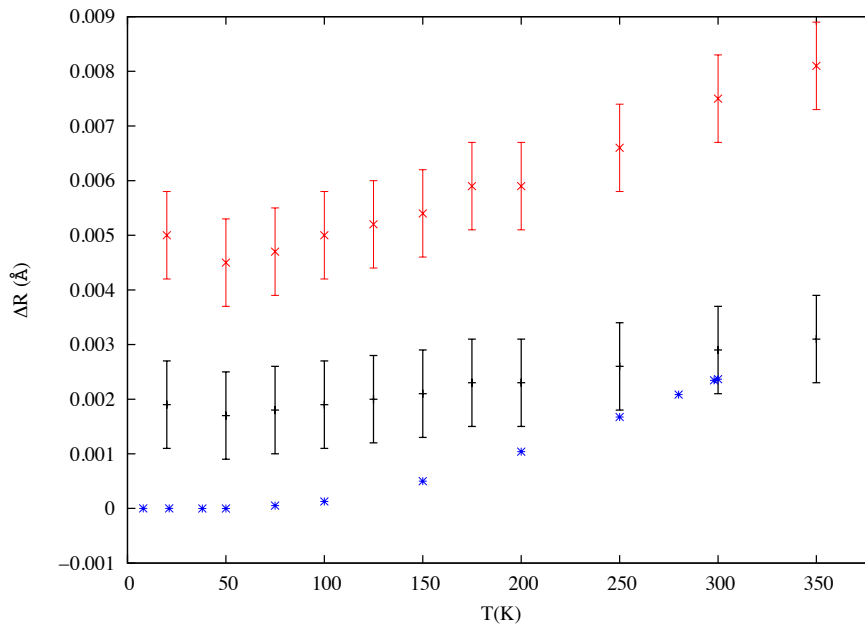


Figura 4.24: Em preto, expansão térmica obtida da equação (4.17) e em vermelho, da equação (4.18). Em azul, expansão cristalográfica da referência [37].

Surpreendentemente, o resultado foi o oposto:  $C_3$  assumiu um valor consideravelmente mais alto inclusive do que materiais que possuem expansão térmica bem mais acentuada, maiores que os valores que encontramos para o Ge e para o GaAs neste trabalho, inclusive. O cumulante  $C_3$  como função da temperatura encontrados por T. Yokoyama e K. Eguchi estão na figura (4.27).

O resultado da referência [55] demonstra que a presença de um termo anarmônico no potencial efetivo de interação não implica expansão térmica. Aqui, assim como já foi constatado por L. Araujo (2006) [6], prova-se também o oposto: o potencial de interação nos dois cristais analisados é, em boa aproximação, harmônico [56]. Isso é demonstrado pelos valores de  $C_3$  muito próximos de zero encontrados para o Ge e para o GaAs. Mesmo assim, verifica-se expansão térmica no intervalo das temperaturas medido.

Recentemente, a expansão térmica vem sendo estudada de forma mais profunda e sabe-se, por exemplo, que a anarmonicidade no potencial de interação, a explicação usual para o fenômeno, é apenas um dos fatores que contribuem para o aumento no comprimento das ligações interatômicas [40].

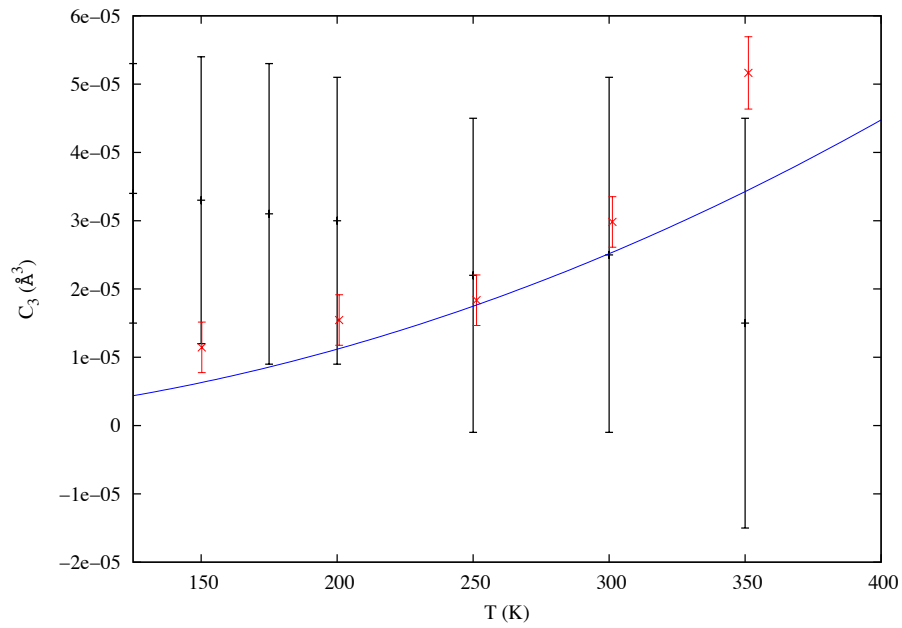


Figura 4.25: Em preto, valores do terceiro cumulante obtidos nesse trabalho para o Ge, medidos acima de 125 K. Em vermelho, dados da referência [7]. A linha contínua azul corresponde à equação (4.14), que estima valores de  $C_3$  para altas temperaturas [5].

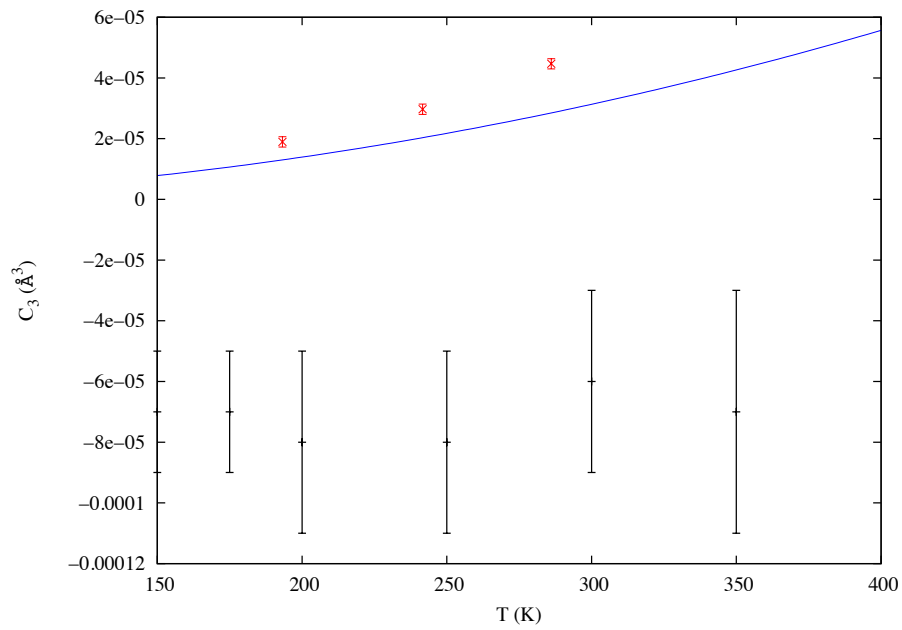


Figura 4.26: Em preto, valores do terceiro cumulante obtidos nesse trabalho para o GaAs, medidos acima de 150 K. Em vermelho, dados da referência [33]. A linha contínua corresponde à equação (4.14).

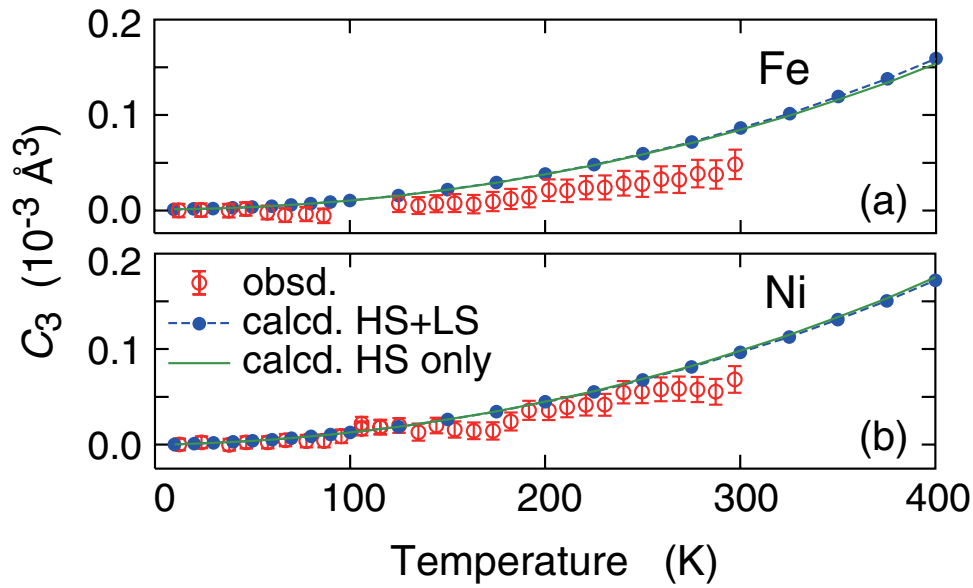


Figura 4.27: Valores do terceiro cumulante encontrados na referência [55] para o composto  $\text{Fe}_{64.6}\text{Ni}_{35.4}$ . Os pontos vermelhos são os ajustes obtidos com os cálculos do FEFF8. A linha verde é obtida com simulações com o modelo HS (*high spin*) e a azul como modelo HS+LS (*high spin + low spin*).

#### 4.3.4 Distribuição efetiva de distâncias

Depois de algumas tentativas de ajustar um quarto cumulante aos dados de EXAFS, verificou-se que, nas medidas para todas as temperaturas,  $C_4$  poderia ser considerado nulo. Assim, de posse dos valores de  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  pode-se calcular a distribuição efetiva de distâncias de EXAFS. Utilizando a equação (3.15), vem que

$$\int_0^{\infty} P(r)e^{2ikr} dr = \exp\left(C_0 + 2kC_1 - 2k^2C_2 - \frac{4}{3}k^3C_3\right). \quad (4.19)$$

A transformada inversa de Fourier no lado direito da equação retorna imediatamente a distribuição efetiva de distâncias  $P(r)$ , assim

$$P(r) = \int_0^{\infty} \exp\left(C_0 + 2kC_1 - 2k^2C_2 - \frac{4}{3}k^3C_3\right)e^{-2ikr} dk. \quad (4.20)$$

Essa equação deve ser resolvida numericamente, já que o terceiro cumulante é diferente de zero. Mesmo assim, como  $C_3 \sim 10^{-5} \text{ \AA}^3$ , a distribuição não difere visivelmente de uma gaussiana para o Ge, como fica claro na figura (4.28). Entretanto, outras diferenças ficam evidentes. Primeiro, a largura das distribuições, dadas pelo fator de Debye-Waller maior

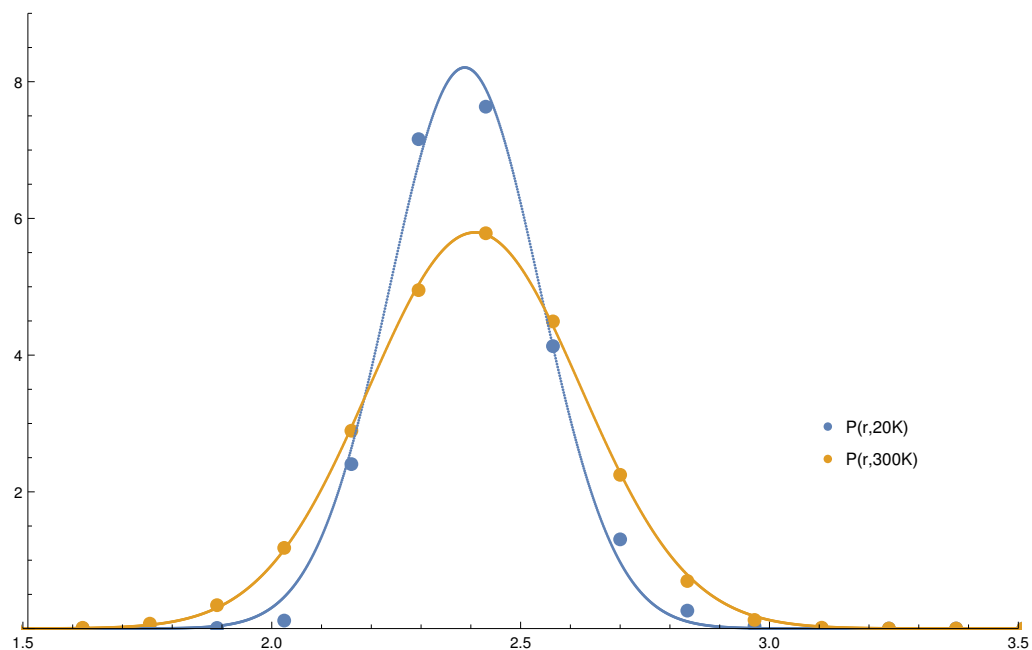


Figura 4.28: Distribuição radial efetiva de distâncias da primeira camada de coordenação do Ge obtida por EXAFS para  $T = 20$  K, em azul e  $T = 300$  K em amarelo.

para a maior temperatura; depois, um deslocamento na posição do pico, que evidencia a expansão térmica medida por EXAFS.



# Capítulo 5

## Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar a dinâmica dos sólidos cristalinos GaAs e do Ge e mostrar o que pode ser entendido dela por meio de análises de EXAFS.

No Primeiro capítulo, foi exposta brevemente a teoria padrão da dinâmica dos sólidos. Foram revisadas algumas definições importantes, como a das relações de dispersão e da densidade de estados. Além disso, foi demonstrado como essas quantidades são definitivas na caracterização dos sólidos, na medida que relacionam-se com calor específico e energia interna. Essas duas, por sua vez, são de fundamental importância no entendimento da dinâmica cristalina, objeto de estudo deste trabalho.

O EXAFS foi a técnica de caracterização utilizada, e, durante algumas páginas, sua teoria, indicativa da abrangência e da quantidade de parâmetros que pode-se obter com uma medida, foi apresentada. A técnica, entretanto, exige uma análise extremamente cuidadosa, já que existe uma grande correlação entre parâmetros e isso corresponde a maior parte da incerteza dos ajustes. É muito importante, neste caso, que vínculos físicos sejam estabelecidos, de forma que isso torne o resultado o mais fiel possível à realidade. É importante também, contudo, que isso não induza resultados falsos.

Por fim, para os resultados e para as análises. A ideia de obter resultados quantitativos de expansão térmica com EXAFS foi explorada e, apesar de eles não serem idênticos ao de medidas cristalográficas, por exemplo, essas diferenças podem ser perfeitamente atribuídas às particularidades da técnica. Isso implica que, com EXAFS, pode-se obter informações inacessíveis a outras técnicas de medida, como, por exemplo, a correlação no movimento de primeiros vizinhos e vibrações perpendiculares à direção da ligação.

O segundo cumulante da distribuição de distâncias, que representa o fator de Debye-Waller medido por EXAFS, foi o parâmetro obtido com menor incerteza se comparado com resultados das referências. Os valores estão em pleno acordo com a teoria, que demonstra que, na região clássica de temperaturas altas, acima de 125 K, o comportamento de  $\sigma^2$  é



linear com a temperatura. Foi visto também que, pelo menos para o germânio, o fator de Debye-Waller é um indicativo muito seguro da energia média por oscilador.

Os resultados para o terceiro cumulante, entretanto, mais uma vez demonstram o quão incerta é sua determinação e o quanto a teoria de EXAFS ainda é incompleta na sua estimativa de potencial efetivo e constantes elásticas. Esses resultados, assim como o de outros trabalhos que foram utilizados na discussão, demonstram que sim, o terceiro cumulante é importante para que se possa determinar a distribuição radial correlacionada de distâncias. Contudo, o valor de  $C_3$ , ao que tudo indica, não sugere anarmonicidade no potencial de interação entre primeiros vizinhos e não auxilia numa determinação acurada da expansão térmica e de constantes elásticas.

# Bibliografia

- [1] KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. 7 ed. John Wiley & Sons, 1996.
- [2] ASHCROFT, Neil W. MERMIN, N. David. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, 1976.
- [3] ALS-NIELSEN, J. MCMORROW, D. **Elements of Modern X-ray Physics**. 2 ed. Wiley, 2011.
- [4] VILA, F. D. REHR, J. J. ROSSNER, H. H. KRAPPE, H. J. Theoretical X-Ray Absorption Debye-Waller Factors. **Physical Review B**, v. 76, n. 1, jul. 2007.
- [5] FRENKEL, A. I. REHR, J. J. Thermal expansion and x-ray-absorption fine-structure cumulants. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, jul 1993.
- [6] ARAUJO, L. L. KLUTH, P. AZEVEDO, G. M. RIDGWAY, M. C. Vibrational properties of Ge nanocrystals determined by EXAFS. **Physical Review B**, v. 74, 2006.
- [7] DALBA, G. FORNASINI, P. GRISENTI, R. PURANS, J. Sensitivity of Extended X-Ray-Absorption Fine Structure to Thermal Expansion. **Physical Review Letters**, v. 82, n.21, p. 4240-4243, maio 1999.
- [8] EL ALL, N. ABD, et alli. Accuracy evaluation in temperature-dependent EXAFS measurements of CdTe. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.20, p.603-613. 2013.
- [9] NILSSON, G. NELIN, G. Phonon Density of States in Germanium at 80 K Measured by Neutron Spectrometry. **Physical Review B**, v.5, n.8, p.3151-3160. Abril, 1972.
- [10] NUSSENZVEIG. H. M. **Curso de física básica 4: ótica, relatividade e física quântica**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1998.
- [11] KONINGSBERGER, D. C. MOJET, B. L. VAN DORSSSEN, G. E. RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v.10, p.143-155, 2000.

- 
- [12] REHR, J. J. ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 621-654. Jul, 2000.
- [13] BUNKER, G. **Introduction to XAFS: a practical guide to x-ray absorption fine structure spectroscopy**. Nova York: Cambridge University Press, 2010.
- [14] STERN, Edward A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. **Physical review B**, v.10, n.8, p.3027-3037, out. 1974.
- [15] STERN, E. A. SAYERS, D. E. LYTLE, F. W. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. **Physical Review B**, v.11, n.12, p. 4836-4846, jun. 1975.
- [16] LYTLE, Farrel W. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. **Journal of Synchrotron Radiation**, n.6, p. 123-134, 1999.
- [17] FORNASINI, P. MONTI, F. SANSON, Andrea. On the cumulant analysis of EXAFS in crystalline solids. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 1214-1220, 2001.
- [18] BUNKER, Grant. Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 207, p.437-444, 1983.
- [19] SAYERS, D. E. STERN, E. A. LYTLE, F. W. New technique for investigating non-crystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure. **Physical Review Letters**, v.27, n.18, p.1204-1207, nov. 1971. Nov. 1972.
- [20] DALBA, G. FORNASINI, P. EXAFS Debye-Waller Factor and Thermal Vibrations of Crystals. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 4, p. 243-255, 1997.
- [21] CONRADSON, S. D. XAFS, A Technique to Probe Local Structure. **Los Alamos Science**, n. 26, 2000.
- [22] a BECCARA, Silvio. Path Integral Monte Carlo Calculation of EXAFS Cumulants. Apresentado como tese de doutorado. Università degli Studi di Trento, 2003.
- [23] BENI, G. PLATZMAN, P. M. Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine-structure spectra. **Physical Review B**, v.14, n.4, p.1514-1517, ago. 1976.
- [24] DEBYE, P. Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. **Annalen der Physik**, v.348, p.49-92, 1913.

- [25] WALLER, I. Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. **Zeitschrift für Physik**, v.17, p.398-408. 1923.
- [26] SEVILLANO, E. MEUTH, H. REHR, J. J. Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monoatomic crystals. **Physical Review B**, v. 20, n. 12. p. 4908-4911. Dez. 1979.
- [27] NEWVILLE, M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.8, p. 322-324. 2001.
- [28] <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/BruceRavel>, acessada em fevereiro de 2015.
- [29] NEWVILLE, M. LIVINS, P. YACOBI, Y. STERN, E. A. REHR, J. J. Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. **Physical Review B**, v. 47, p.14126-14131, 1993.
- [30] NEWVILLE, M. G. **Local thermodynamic measurements of dilute binary alloys using EXAFS**. Apresentado como tese de doutorado, University of Washington, 1995.
- [31] ANKUDINOV, A. L. NESVIZHSHKII, A. I. REHR, J. J. Dynamic Screening effects in x-ray absorption spectra. **Physical Review B**, v.67, p.115120. 2003.
- [32] MORENO, M.S. JORISSEN, K. REHR, J. J. Practical aspects of electron energy-loss spectroscopy (EELS) calculations using FEFF8. **Micron**, v. 38, 2007.
- [33] AHMED, S. I. AQUILANTI, G. NOVELLO, L. OLIVI, R. GRISSENTI, R. FORNASINI, P. Local vibrational properties of GaAs studied by extended X-ray absorption fine structure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139. Out. 2013.
- [34] DALBA, G. FORNASINI, P. ROCCA, F. Cumulant analysis of the extended x-ray-absorption fine structure of  $\beta$ -AgI. **Physical Review B**, v.47, n.14, p.8502-8514, abril 1993.
- [35] DISMUKES, J. P. EKSTROM, L. PAFF, R. J. Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n.10, Out. 1964.
- [36] **2012 Minerals Yearbook Germanium [Advanced Release]**. Disponível na página <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/myb1-2012-germa.pdf>.

- [37] HU, M. Y. et alli. Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering. **Physical Review B**, v. 67, 2003.
- [38] <http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/ASperiodic.html>, acessada em março de 2015.
- [39] DALBA, G. DIOP, D. FORNASINI, P. ROCCA, F. An EXAFS study of thermal disorder in GaAs. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, n. 19, p. 3599-3608. Jan. 1994.
- [40] BARRERA, G. D. BRUNO, J. A. O. BARRON, T. H. K. ALLAN, N. L. Negative Thermal Expansion. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p.R217-R252. 2005.
- [41] FORNASINI, P. GRISENTI, R. The coefficient of bond thermal expansion measured by extended x-ray absorption fine structure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141. Out. 2014.
- [42] BIERNACKI, S. SCHEFFLER, M. Negative Thermal Expansion of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 63, n. 3, p.290-293. Jul. 1989.
- [43] GIBBONS, D. F. Thermal Expansion of Some Crystals with the Diamond Structure. **Physical Review** v. 112, n. 1, p. 136-140. Out. 1958.
- [44] SPARKS, P. W. SWENSON, C. A. Thermal Expansions from 2 to 40K of Ge, Si, and Four III-V Compounds. **Physical Review**, v. 163, n.3, p.779-790. Nov. 1967.
- [45] FORNASINI, P. GRISENTI, R. ABD, N. EXAFS parameters and VDOS in zincblend structures. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 430. 2013.
- [46] NOVIKOVA, S. I. **Soviet Physics Solid State**, v.2, n.1, 1960.
- [47] NOVIKOVA, S. I. **Soviet Physics Solid State**, v.3, n.1, 1961.
- [48] NILSSON, G. NELIN, G. Phonon Dispersion Relations in Ge at 80 K. **Physical Review B**, v. 3, n. 2, p.364-369. Jan. 1971.
- [49] POIARKOVA, A. V. REHR, J. J. Recursion method for multiple-scattering XAFS Debye-Waller factors. **Journal of Synchrotron Radiation**, n. 6, v. 313, 1999.
- [50] <http://www.feffproject.org/feffproject-dmdw.html>, acessado em abril de 2015.

- [51] KING, C. N. PHILLIPS, W. A. deNEUFVILLE, J. P. Low-Temperature Heat Capacity of Amorphous Germanium. **Physical Review Letters**, v. 32, n. 10, Mar. 1974.
- [52] FLINN, P. A. MCMANUS, G. M. RAYNE, J. A. Effective X-ray and Calorimetric Debye Temperature for Copper. **Physical Review**, v. 123, n. 3, Ago. 1961.
- [53] BATTERMAN, B. W. CHIPMAN, D. R. Vibrational Amplitudes in Germanium and Silicon. **Physical Review**, v.127, n.3, p.690-693. Ago. 1962.
- [54] <http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F10832182226>, acessada em abril de 2015.
- [55] YOKOYAMA, T. EGUCHI, K. Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of an Invar Alloy. **Physical Review Letters**, v.107. Ago. 2011.
- [56] NILSSON, G. NELIN, G. Study of Homology Between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry. **Physical Review B**, v. 6, n.10, p. 3777- 3786.
- [57] AZEVEDO, G. M. Estudo do poder de freamento de He, Li, Eu e Bi canalizados em alvos de Si cristalino. Apresentado como tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [58] PURANS, J. et alli. Isotopic Effect In Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Germanium. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 5, Fev. 2008.