Gustavo Lombardi, 120980 Técnicas de Luz Síncrotron Prof. Dr. Eduardo Granado

DETERMINAÇÃO DE VALÊNCIA ATRAVÉS DE MEDIDAS DE XAS.

Materiais tipo férmions pesados (do inglês heavy fermions, HF), são uma subcategoria de compostos intermetálicos formados tipicamente por elementos 4f ou 5f e, portanto, apresentam momentos magnéticos locais. Exemplos de elementos que formam compostos HF são Ce, U e Yb. Esses compostos apresentam, em baixas temperaturas (He líquido), um elevado coeficiente de calor específico eletrônico (cerca de duas a quatro ordens de grandeza maior que a do cobre, $\gamma_{Cu} \sim 1 \text{ mJ/molK}^2$) e uma elevada susceptibilidade paramagnética. O estado fundamental desses materiais (definido pelo momento angular total J) depende diretamente do equilíbrio entre duas interações – efeito Kondo e interação RKKY – que são determinadas pela amplitude de hibridização dos elétrons de condução (5d) com a camada 4f^[1-2].

A competição entre a interação de troca e o efeito Kondo é o que define o ordenamento magnético do material. Desta forma, se controlar a amplitude de cada uma dessa interações é fundamental para o entendimento desta classe de materiais, bem como é a chave para o surgimento de novos fenômenos. Esses compostos HF são então materiais protótipos para o estudo fenômenos físicos convencionais, de não como criticidade quântica e supercondutividade não convencional. Como as escalas de energia envolvidas são muito pequenas, pode-se influenciar a hibridização da camada f com os elétrons de condução e, assim, o estado fundamental desses materiais, com um parâmetro externo como pressão ou campo magnético. Quando a interação de troca e o ordenamento Kondo se cancelam, temos um desaparecimento do ordenamento magnético, em T = 0, e temos o que chamamos de ponto de transição quântica, onde ocorre a competição de dois estados fundamentais, antiferromagnético e paramagnético. Se a transição de fase quântica entre os dois estados competidores é contínua, então são separados por um ponto crítico quântico (QCP), que recebe este nome, pois a transição é impulsionada não por flutuações térmicas, mas sim por flutuações quânticas resultantes diretamente do princípio da incerteza de Heisenberg^[3-5].

A aplicação de pressão é uma ferramenta interessante para se induzir transições de fase nos materiais. Seu principal efeito é a redução das distâncias interatômica, o que induz uma mudança estrutural junto das propriedades do material. Na maioria dos casos, a pressão induz transições de fase estruturais ou síntese de novos materiais (como é o caso da transformação de grafite em diamante através da aplicação de altas pressões), mas também a diminuição da distância interatômica no espaço real, que gera uma expansão da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco, induzindo alterações nas propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais. Exemplos dessas transições eletrônicas são a transição metal-isolante e o surgimento de supercondutividade.

Outro fenômeno induzido pela aplicação de pressão que tem papel no surgimento de efeitos como criticidade quântica e supercondutividade, é o fenômeno de valência mista, que ocorre quando os orbitais f, normalmente localizados, dos elementos terra-rara hibridizam com os orbitais s, p e d da própria terra-rara bem como dos átomos vizinhos quando em uma estrutura cristalina. Este fenômeno é bastante comum nas terras raras de Ce, Eu, Yb e Sm e ocorre devido a superposição de diferentes estados f ocupados de forma que a diferença de energia entre estados de valência única é menor que a largura de banda do elétron f^[6].

Assim, para se estudar os compostos HF, é essencial uma forma de se obter informações sobre a estrutura eletrônica desses materiais sob pressão. Um dos métodos experimentais mais eficiente para isso, são as técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - X-ray Absorption Spectroscopy)^[7], que são comumente usadas em laboratórios Síncrotrons ao redor do mundo. XAS usando fontes de luz Síncrotron é uma técnica já bem estabelecida que permite a obtenção de informações a respeito das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de materiais. No processo de absorção de raios-X, um fóton é absorvido pelo átomo fazendo com que um elétron ligado seja ejetado para um nível desocupado acima do nível de Fermi. A seção de choque de absorção depende da energia e do elemento químico medido. Desta forma, quando observamos a absorção dos raios-X com a variação da energia, vemos que à medida que a energia aumenta, a absorção diminui (o material se torna mais transparente) até o momento em que a energia do raio-X atinge a energia de ligação do elétron de caroço e este é ejetado para um nível acima do nível de Fermi, quando então observa-se um salto no espectro de absorção. A esse salto damos o nome de borda de absorção. As energias das bordas de absorção correspondem, portanto às energias de ligação dos elétrons de caroço, que são característicos de cada elemento químico e cada orbital eletrônico, fazendo com que a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X seja específica ao elemento químico e ao orbital.

Os espectros de absorção de raios-X podem ser divididos em duas regiões: a região próxima à borda (XANES - X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) e a região de mais alta energia denominada EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Strucuture). A primeira região do espectro, o XANES, é a região onde o fotoelétron tem menor energia cinética, portanto é mais sensível a espalhamentos múltiplos, dando então fundamentalmente informações a respeito das propriedades eletrônicas do átomo absorvedor. Já a região do EXAFS é dominada pelo espalhamento simples dos fotoelétrons com seus átomos vizinhos, fornecendo então informações sobre a estrutura local do átomo absorvedor.

A seletividade química é o grande apelo da espectroscopia de absorção de raios-X, pois cada elemento de um material pode ser estudado independentemente escolhendo a energia dos fótons de raios-X incidentes nas regiões próximas dos valores das energias de excitação de níveis profundos e assim os dados experimentais podem ser coletados para cada elemento isoladamente.

Em resumo, espectros de absorção de raios-X contêm um conjunto amplo de informações sobre o estado fundamental dos elementos químicos selecionados em um material, dentre as quais podemos citar a simetria local, estados de oxidação e de spin, acoplamento spin - órbita, campo cristalino, covalência e transferência de carga. Além disso, o fato de os diamantes serem "transparentes ao raio-X" faz que estas técnicas possam "facilmente" ser acopladas com células de pressão com bigornas de diamante, permitindo o estudo das propriedades eletrônicas dos materiais sob condição de altas pressões. Tais potencialidades fazem da técnica de XAS uma técnica fundamental no entendimento de materiais do tipo HF.

A região do XANES pode ser bastante sensível ao spin dos materiais no caso de materiais magnéticos. Na absorção de raios-X o sinal de dicroísmo não aparece diretamente da interação da parte transversal do campo magnético (B) do fóton de raio-X e o spin do elétron, mas sim da interação entre o spin e o orbital, que acopla o spin ao espaço real. A essa técnica damos o nome de XMCD (do inglês X-ray Magnetic Circular Dichroism). O sinal de XMCD corresponde à diferença entre os espectros com radiação circularmente polarizada à direita e à esquerda. O interesse de se usar radiação circularmente polarizada vem do fato de que a seção de choque de espalhamento é diretamente proporcional ao vetor de magnetização <M>, ou seja proporcional ao momento magnético. Desta forma a técnica de dicroísmo circular magnética é uma técnica que permite a determinação do momento magnético com seletividade ao elemento químico e ao orbital.

De fato, as técnicas de XAS tem sido constantemente usadas no entendimento das propriedades eletrônicas dos materias HF. No entanto, a dificuldade de se modelar a estrutura eletrônica desses materiais faz com que diferentes autores tenham diferentes interpretações sobre os resultados experimentais. Neste trabalho, iremos apresentar os seguintes trabalhos para ilustrar diferentes formas de se estudar a estrutura eletrônica de compostos intermetálicos:

- Souza-Neto, N. M., et al. "Reentrant valence transition in EuO at high pressures: beyond the bond-valence model." Physical review letters;
- Matsuda, Y. H., et al. "XMCD spectroscopy on valence fluctuating and heavy fermion compounds in very high magnetic fields up to 40 T." Journal of Physics: Conference Series;
- Jiang, W. B., et al. "Crossover from a heavy fermion to intermediate valence state in noncentrosymmetric Yb₂Ni₁₂(P, As)₇." Scientific reports 5.

No trabalho de Souza-Neto et al. temos um exemplo de utilização de técnicas de XAS sob pressão, onde a relação entre a valência do Eu e a estrutura cristalina do EuO é estudada. Os compostos contendo Eu são materiais protótipos para o estudo do fenômeno de valência mista, pois o Eu pode ter valências 2+ e 3+ em condições ambientes. Em particular o composto EuO tem um interesse na aplicação em spintrônica devido ao seu caráter ferromagnéticosemicondutor e à sua perfeita polarização de spins nos estados próximos ao nível de Fermi.

Neste artigo, os autores exploram a estrutura eletrônica, através da medida direta da valência do Eu em policristais de EuO, utilizando a técnica de XANES sob pressões de até 90 GPa. As medidas de XANES sob pressão foram feitas em amostras policristalinas de EuO na linha 4-ID-D do Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory.

O resultado principal pode ser visto no painel superior da Fig. 1. No EuO existe um aumento do ordenamento magnético sob pressão e os autores imaginavam que este estava realacionado a um aumento na hibridização entre os orbitais 4f e 5d. No entanto as medidas de XANES até 14 GPa não indicaram nenhuma alteração da estrutura eletrônia, e a valência do Eu permaneceu estável. Ao invés disso, o que foi observado foi uma ocupação fracionária dos orbitais 4f. Isso pode ser visto pela variação da intensidade do pico de XANES para esses valores de pressão. Já em pressões entre 14 e 40 GPa, o efeito de valência mista do Eu foi observado, chegando a 2,21+ em 40 GPa. Esse aparecimento de valência mista coincide com a diminuição da temperatura de ordenamento ferromagnética. Isso se deve ao aparecimento de uma fração de íons Eu³⁺ que possui momento total J = 0 e, portanto, não magnético. Continuando a aumentar a pressão, de 45 a 60 GPa, a valência 2+ do Eu é abruptamente

recuperada, coincidindo com uma transição de fase estrutural de NaCl para CsCl. A maior distância interatômica entre Eu e O na fase CsCl permite essa transição de valência. Ao se retirar a pressão, se observa a reversibilidade do estado eletrônico.



Figura 1: O painel superior mostra o espectro de XANES na borda L_3 para diferentes pressões em amostra policristalina de EuO. Como visto nas curvas de absorção, para pressões até 14 GPa, há o efeito de valência fracionária. Entre 14 e 40 GPa, tem-se o efeito de valência mista e acima de 40 GPa, coincidindo com a transição de fase estrutural, tem-se a abrupta recuperação do estado de valência 2+ do Eu. O espectro em 4 GPa foi obtido após a diminuição da pressão, mostrando a reversibilidade da transição de fase eletrônica. O painel inferior mostra a comparação dos espectros normalizados de XANES para a amostra EuO em 4 GPa, que se sabe ter valência 2+ e para a amostra de Eu₂O₃, que se sabe ter valência 3+.

O método utilizado neste artigo para se obter a valência do Eu do espectro de XANES é baseado na comparação do espectro normalizado de outro composto que contém Eu, mas com valência conhecida. Sabe-se que o EuO em baixas pressões possui valência 2+ e o Eu₂O₃ tem valência 3+. A partir dos espectros normalizados de XANES dessas amostras, determinase a posição dos picos de cada valência (separados por uma energia de aproximadamente 8 eV) e essa informação é utilizada para se determinar as valências do Eu na amostra de EuO para diferentes pressões.

Outro ponto importante demonstrado neste artigo que evidencia o poder da técnica de XANES, é a comparação do resultado obtido pelo espectro de absorção de raios-X com o obtido pelo método de valência de ligação (Bond Valence Method)^[8] ou soma de valência de ligação. Este método é o mais utilizado em química de coordenação para se estimar o estado de oxidação de átomos. O método é baseado nas regras de Pauling e consiste basicamente em se considerar que a valência de um átomo é igual à soma das valências das ligações individuais desse átomo com seus vizinhos. O resultado obtido no artigo do Souza-Neto et al., mostra que o método de valência de ligação falha em fornecer informações quantitativas do comportamento eletrônico do EuO sob pressão. Assim, é crucial a utilização de técnicas experimentais que possam medir diretamente o estado de oxidação de compostos complexos que apresentam o fenômeno de valência mista.

O próximo exemplo de utilização de técnicas de luz sincrotron é do trabalho de Matsuda et al. Neste artigo, os autores utilizaram as técnicas de XANES e XMCD para estudar efeitos de flutuação de valência em campos magnéticos de de até 40 T. Inicialmente se discute a dificuldade de se obter campos magnéticos estáticos acima de 20 T, devido à enorme demanda de energia para isso. A saída para se efetuar medidas sob campos acima desse patamar é a utilização de campo magnético pulsado, onde a energia consumida pela dissipação térmica é pequena, pois o tempo em que o campo fica ligado é muito curto (1 a 100 ms). Mesmo com esse curto tempo, pode-se fazer diversos tipos de experimentos graças à grande intensidade do feixe de raios-X gerados numa fonte sincrotron.

As amostras utilizadas para o estudo de flutuação de valência foram $EuNi_2(Si_{0,18}Ge_{0,82})_2$ e YbInCu₄. As medidas de XAS foram efetuadas na borda L₂₋₃ do Eu e Yb.

A Fig. 2 mostra o espectro de XAS na amostra de Eu. Em campo zero, a valência do Eu é predominantemente 3+. A valência 2+ é bem fraca e aparece apenas como um "ombro" na curva de absorção. Isso muda bastante com a aplicação do campo magnético, fazendo com que a valência aumente continuamente com o aumento do campo magnético, apresentando um aumento mais acentuado em aproximadamente 36 T.



Figura 2: Espetro de absorção de raios-X na amostra de EuNi₂(Si_{0,18}Ge_{0,82})₂ para diferentes campos magnéticos. Pode-se ver que o campo magnético induz uma transição de valência no Eu de 3+ para 2+. O detalhe da figura, mostra a variação da valência do Eu em função do campo magnético aplicado.

A amostra baseada em Yb, tem um comportamento qualitativamente igual à amostra de Eu, porém a valência 2+ diminui com o campo magnético, como pode-se ver na Fig. 3. Em campo zero, tem-se a presença dos dois estados de valência, com predominância do estado 3+, mas em torno de 33 T, ocorre uma transição de valência onde o pequeno pico correspondente ao estado 2+ desaparece. O pico correspondente à valência 3+ é um pico duplo devido provavelmente à efeitos de campo cristalino. Essas transições de valência são induzidas pelo efeito Zeeman que quebra a degenerescência dos níveis de caroço. Isso faz com que as transições aconteçam em diferentes energias, dando origem à duplicidade dos picos.



Figura 3: Espectro de absorção para diferentes campos magnéticos na amostra YbInCu₄. O campo magnético induz uma transição de valência do Yb de 2+ para 3+. Efeitos de campo cristalino induzem a separação do pico referente ao estado de valência 3+ do Yb. No detalhe, a dependência da valência do Yb com o campo magnético aplicado.

O método de análise dos dados de XAS neste artigo é diferente do anterior. Aqui os espectros são ajustados analiticamente usando-se funções do tipo arco tangente e Lozentzianas^[9]. As funções arco tangente simulam o background da borda de absorção, enquanto as Lorentzianas representam a borda L₃. O ajuste é feito primeiramente fazendo-se um deslocamento em energia entre os dois picos de absorção correspondentes a cada valência do átomo em estudo. Esse deslocamento é feito mantendo-se as proporções da largura e altura dos componentes das funções de ajuste. Em seguida, a curva experimental é ajustada juntando-se dois espectros de intensidades diferentes. Os parâmetros na faixa de alta temperatura, são ajustados primeiro, parâmetros esses são a largura dos picos, a intensidade relativa e posição entre as componentes do arco tangente e Lorentzinana. Determinados esses parâmetros, a posição absoluta dos picos e a intensidade para cada estado de valência do átomo, são os únicos parâmetros restantes que podem ser ajustados à variação do espectro em função da temperatura ou campo magnético.

A Fig. 4(a)-(b) mostra os espectros XMCD das bordas L_{3-2} para a amostra de Eu. Os dois picos referentes aos estados de valência Eu^{2+} e Eu^{3+} podem ser vistos. O pico de maior intensidade na Fig. 4(a) corresponde ao estado de valência 2+ do Eu. Isso é determinado pela correspondência da energia do pico com o obtido no espectro de XAS mostrado na Fig. 2. Da mesma forma, o pico de menor intensidade corresponde à valência 3+ do Eu. Como os estados de valência Eu^{2+} e Eu^{3+} têm estados fundamentais diferentes (J = 7/2 e J = 0, respectivamente), o mecanismo XMCD não deveria ser observado no caso J = 0, pois o estado 3+ do Eu deve ser não magnético. Os autores do artigo propõem dois mecanismos para a solução desse problema. O primeiro atribui o sinal aos efeitos dos estados magnéticos excitados (J = 1, por exemplo) ou níveis superiores do estado 3+ do Eu. O segundo mecanismo atribui o sinal à polarização de spin dos elétrons de condução na vizinhança dos momentos magnéticos do estado Eu²⁺. Isso é totalmente possível devido à forte hibridização dos elétrons de condução com a camada f.

O espectro para a borda L_2 mostrado na Fig. 4(b) novamente se mostra qualitativamente similar ao espectro anterior, porém com uma troca de sinal. Essa troca de sinal pode ser explicada por um cálculo padrão de probabilidade de transição. Os autores argumentam que o espectro de XMCD do Eu^{2+} é fundamentalmente igual ao espectro do Gd³⁺, pois ambos possuem o mesmo número de elétrons de valência (f⁷)^[10]. No caso do Gd, metal no qual o momento magnético orbital é totalmente suprimido, o termo dependente de spin da matriz que descreve a transição dipolar elétrica irá definir o sinal do espectro de XMCD. As intensidades relativas entre as bordas L_2 e L_3 é a de aproximadamente -1 para ambas as valências do Eu. No caso da valência 2+ esse valor se deve ao fato do momento orbital ser nulo. Já para o caso da valência 3+ do Eu, o problema não é tão trivial e os autores não oferecem explicação.



Figura 4: Espectros de XMCD para as bordas (**a**) L_3 e (**b**) L_4 em função do campo magnético aplicado na amostra EuNi₂(Si_{0,18}Ge_{0,82})₂. Pode-se ver claramente os picos referentes às valências 2+ e 3+ do Eu.

Para o material YbInCu₄, diferentemente do composto baseado em Eu, apenas um pico é identificado devido à valência 3+ do Yb para ambas bordas L₂₋₃, conforme mostrado na Fig. 5(a)-(b).



Figura 5: Espectros de XMCD para as bordas (**a**) L3 e (**b**) L2 do composto YbInCu₄ para diferentes campos magnéticos aplicados. Apenas o pico referente ao estado de valência 3+ do Yb pode ser observado. A intensidade de absorção do estado Yb²⁺ pode ser muito fraca em altos campos magnéticos, como visto na Fig. 3. Por esse motivo o sinal de XMCD do Yb²⁺ não pode ser medido.

Além disso, a intensidade do espectro para a borda L_2 é muito menor, resultando em uma razão das intensidades entre as bordas entre -3 e -4. Uma redução drástica na intensidade da hibridização em altos campos magnéticos, pode induzir o sistema em um regime de hibridização fraca e o sinal de XMCD devido ao estado 2+ do Yb não é induzido através da hibridização.

Por fim, discutiremos os resultados de PFY-XAS (Partial Fluorescence Yield X-ray Absorption Spectroscopy)^[7] apresentados no artigo de Jiang et al. As medidas foram feitas nos compostos Yb₂Ni₁₂As₇ (YNA) e Yb₂Ni₁₂P₇ (YNP). Esses compostos têm estrutura hexagonal e apresentam uma sobreposição, com a redução do volume da célula unitária, de um estado de valência mista (YNA) com um estado HF paramagnético (YNP), onde o Yb é quase trivalente.

As medidas de PFY-XAS para ambos compostos podem ser vistas na Fig. 6(a)-(b). As medidas foram feitas em condições ambientes na borda L_3 do Yb. Podem ser identificados dois picos proeminentes devido às transições $2p_{3/2} - 5d$ do Yb²⁺ e Yb³⁺.



Figura 6: Espectros de PFY-XAS na borda L_3 do Yb nos compostos (**a**) YNA e (**b**) YNP em condições ambientes. Os picos referentes as contribuições de quadrupolo (QP), Yb²⁺ e Yb³⁺ são mostradas em verde, preto tracejado e vermelho, respectivamente.

Um pequeno pico pode ser visto do lado de menor energia do pico referente ao estado de valência Yb²⁺. Este pico se deve à transição de quadruplo do nível de caroço $2p_{3/2}$ do Yb para os estados 4f vazios devido à hibridização entre os elétrons 4f e 5d. A presença de dois picos significantes na Fig. 6(a) é indício de que existe um forte efeito de flutuação de valência no composto YNA enquanto no composto YNP vemos na Fig. 6(b) o predomínio do pico de

Yb³⁺ com um pequeno pico referente ao estado Yb²⁺, o que indica apenas um fraco comportamento de valência mista.

Para se determinar a valência do Yb nos compostos YNA e YNP, os espectros de PFY-XAS foram fitados utilizando-se funções de Voigt para os picos de quadrupolo, Yb²⁺ e Yb³⁺ e funções tipo arco tangente para o salto da borda. A função de Voigt é uma convolução de uma Gaussiana com uma Lorentziana, muito comumente usada no ajuste de dados de espectroscopia.

Analisando os espectros de PFY-XAS sob pressão mostrados na Fig. 7(a)-(b), vemos que a pressão induz uma transição de valência no Yb indo de 2+ para 3+ em ambos compostos.



Figura 7: Espectros de PFY-XAS em função da pressão nos compostos (**a**) YNP e (**b**) YNA. Pode-se ver que há uma transição de valência de Yb²⁺ para Yb³⁺ induzida pela pressão. (**c**) Variação da valência com a pressão. O detalhe traz a dependência do volume da célula unitária com a pressão juntamente com a valência do Yb em função da pressão para o composto YNA.

A Fig. 7(c) mostra a dependência da valência do Yb com a pressão. Para o composto YNP a variação de valência é relativamente pequena, indo de 2,94+ em pressão ambiente até 2,96+ em 30 GPa. Já no caso do composto YNA, a variação de valência é mais acentuada, indo de 2,66+ em pressão ambiente até 2,85+ em 15 GPa. Acima desse patamar de pressão, a variação da valência diminui, chegando a 2,95+ em 50 GPa. Olhando em detalhes a região de baixa pressão do composto YNA, vemos que há uma mudança abrupta na variação da valência do Yb. Esse ponto coincide com um fraco colapso no volume da célula unitária do composto, como pode se ser na curva azul ainda na Fig. 7(c), que indica o volume da célula unitária em função da pressão. O valor quase inteiro de valência do composto YNP é um dos indicativos de que o material apresenta o comportamento de um HF. Assim fica evidente a importância de técnicas de XAS na identificação e caracterização desses materiais. Em resumo, vimos aqui os resultados de 3 trabalhos que mostram a utilidade das técnicas de absorção de raios-X para a determinação direta dos estados de oxidação de átomos. Além de três diferentes métodos de ajuste das curvas obtidas dos experimentos: (i) comparação dos dados com o espectro de outro composto com valência conhecida; (ii) ajuste utilizando funções arco tangente e Lorentzianas; (iii) funções de Voigt. Porém, apesar da técnica experimental fornecer uma medida direta das propriedades eletrônicas, a interpretação dos dados exige modelos que se utilizam de aproximações. No método mais comum de análise utilizando padrões, como no primeiro artigo discutido, é ignorado o fato de que a forma do espectro de XANES depende da estrutura do material. Assim, se o padrão tem uma estrutura diferente do composto em estudo, isso irá gerar problemas na determinação dos estados de valência. Os outros métodos baseados em ajuste, tem suas dificuldades em eliminar a parte do espectro que não depende dos estados desocupados (ajustados pelas funções tipo arco tangente), pois isso também é dependente da estrutura. Ainda assim, as técnicas de XAS são extremamente importantes para o estudo de materiais que são governados por fortes correlações eletrônicas, como os HF e supercondutores não convencionais.

REFERÊNCIAS

Artigos principais discutidos no texto:

Souza-Neto, N. M., et al. "Reentrant valence transition in EuO at high pressures: beyond the bond-valence model." Physical review letters 109.2 (2012): 026403.

Matsuda, Y. H., et al. "XMCD spectroscopy on valence fluctuating and heavy fermion compounds in very high magnetic fields up to 40 T." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 190. No. 1. IOP Publishing, 2009.

Jiang, W. B., et al. "Crossover from a heavy fermion to intermediate valence state in noncentrosymmetric $Yb_2Ni_{12}(P, As)_7$." Scientific reports 5 (2015): 17608.

Referências adicionais:

[1] Wirth, Steffen, and Frank Steglich. "Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales." Nature Reviews Materials 1.10 (2016): 16051.

[2] Fisk, Z., et al. "The physics and chemistry of heavy fermions." Proceedings of the National Academy of Sciences 92.15 (1995): 6663-6667.

[3] Onishi, Yoshifumi, and Kazumasa Miyake. "Enhanced valence fluctuations caused by fc coulomb interaction in Ce-based heavy electrons: Possible origin of pressure-induced enhancement of superconducting transition temperature in CeCu 2 Ge 2 and related compounds." Journal of the Physical Society of Japan 69.12 (2000): 3955-3964.

[4] Lawrence, J. M., P. S. Riseborough, and R. D. Parks. "Valence fluctuation phenomena." Reports on Progress in Physics 44.1 (1981): 1.

[5] Gegenwart, Philipp, Qimiao Si, and Frank Steglich. "Quantum criticality in heavy-fermion metals." nature physics 4.3 (2008): 186.

[6] Van Bokhoven, Jeroen A., and Carlo Lamberti, eds. X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications. Vol. 1. John Wiley & Sons, 2016.

[7] Mobilio, Settimio, Federico Boscherini, and Carlo Meneghini. Synchrotron Radiation. Springer-Verlag Berlin An, 2016.

[8] Brese, N. E., and M. O'keeffe. "Bond-valence parameters for solids." Acta Crystallographica Section B 47.2 (1991): 192-197.

[9] Matsuda, Yasuhiro H., et al. "High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in EuNi2 (Si1– xGex) 2." Journal of the Physical Society of Japan 77.5 (2008): 054713-054713.

[10] Harada, I., et al. "X-ray magnetic circular dichroism at rare-earth L-absorption edges in Laves-phase compounds, RFe2 (R= rare-earth)." Journal of electron spectroscopy and related phenomena 136.1-2 (2004): 125-133.