

Estudo da Estrutura Eletrônica de ligas NiCu por Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X

Paulo Fernando Barbieri

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers

Tese apresentada no Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas
Como parte dos requisitos necessários para obtenção
do título de Mestre em Física



Campinas/SP

Julho/2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

B234e

Barbieri, Paulo Fernando

Estudo da estrutura eletrônica de ligas NiCu por espectroscopia de elétrons excitados por raios-X / Paulo Fernando Barbieri. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Richard Landers.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Ligas de cobre-níquel. 2. Espectroscopia eletrônica. 3. Estrutura eletrônica. I. Landers, Richard. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

"Pela fé entendemos que foi o universo formado pela palavra de Deus, de maneira que o visível veio a existir das cousas que não aparecem."

Hebreus 11:3

aos meus queridos avós:

Antenor Barbieri e Benedita J. Barbieri
Flauzino A. Rezende e Andrelina L. D'Aguilar

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Jesus, o Cristo, pela força vital e espiritual que me deu, antes e durante esta etapa tão importante de minha vida.

Agradeço profundamente a minha esposa Grazieli e minha filha Heloísa, pelo amor, carinho e essencialmente pela compreensão dos momentos em que eu estive ausente.

Agradeço ao Prof. Richard Landers pela sua orientação, fundamental na realização deste trabalho. Pela amizade desenvolvida durante os vários meses, por todo o conhecimento transmitido, pela paciência nas discussões e em cada etapa que seguiu. Pelos conselhos e ajudas (inclusive a bicicleta).

Agradeço ao Prof. George G. Kleiman, pela amizade, pelas instruções, sugestões e conselhos dados, que formaram ao longo deste trabalho, um conjunto de informações essenciais na sua realização.

Agradeço ao Abner de Siervo pela amizade, companheirismo e ajuda em algumas tarefas, discussões e conselhos, que ajudaram muito em minha formação.

Agradeço a Rita de Cássia Vinhas pela amizade, companheirismo, ajuda e instruções dadas para confeccionar as amostras, e também pelas várias horas de medidas na coleta dos espectros.

Agradeço ao Marcelo Carazzo pela amizade, companheirismo, ajuda nos cálculos atômicos e nas aulas do Mathematica.

Agradeço aos companheiros do Grupo de Física de Superfície que de uma forma ou outra me ajudaram: Terezinha Aparecida Fazan, Idalício Barroso, Carla Bittencourt pelas ajudas, discussões, sugestões e conselhos. Alexandre Pancotti (o Pancada!), Edmar Moraes ao Antônio

(ToTó) pela confecção das ampolas de vedação das amostras e ao Sergio Legoas pela discussão e instruções concebidas.

Agradeço ao IFGW, especialmente ao companheiros do DFA.

Agradeço aos meus irmãos Ademir e Penha, minha mãe Aparecida e meus sogros Osvaldo e Catarina.

Agradeço a FAPESP, CNPq, FAEP/Unicamp.

RESUMO

Neste trabalho propomos a estudar a estrutura eletrônica de ligas $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ em diversas concentrações ($0 \leq x \leq 1$) usando espectroscopia de elétrons de fotoemissão (XPS) e elétrons Auger (XAES). O principal objetivo é verificar a transferência de carga entre Cu e Ni quando estes elementos formam as ligas. O trabalho consistiu em medir e comparar as energias de caroço dos níveis $2p_{3/2}$ do Cu e do Ni, em metal puro e nas ligas, e também as energias dos elétrons Auger $L_{3M_{45}M_{45}}$ do Cu. O estudo foi baseado em um modelo teórico, indicando que os deslocamentos de energia dos picos de caroço e dos picos Auger, são consequência da mudança do números de estados ocupados na banda e da mudança do nível de Fermi. Os resultados foram analisados e discutidos usando um terceiro elemento, o Au, para formar liga em baixa concentração com o Ni e com o Cu. As conclusões encontradas para a estrutura eletrônica do Cu, indicaram que ele não muda para as concentrações maiores ou igual a 35%, dentro do erro experimental, possuindo aproximadamente uma mesma energia de Fermi nas ligas e no metal puro. Para as concentrações de 15 e 10% de Cu nas ligas, os resultados indicam que o Cu tem uma diminuição do nível de Fermi na liga em relação ao metal puro. Para o Ni, as informações de sua estrutura eletrônica necessitaram do auxílio de cálculos atômicos. Os resultados obtidos indicam uma pequena redistribuição interna das cargas de valência do Ni onde frações de elétrons identificados como *sp* passam a ocupar estados *d* quando diminuimos a concentração de Ni. Através dos resultados foi estimado que o nível de Fermi do Cu é maior que o do Ni na ordem de 0,3 eV. Por fim, concluiu-se que a transferência de elétron entre o Cu e o Ni deve ser menor que 0,1 elétron.

Abstract

In this work we propose to study the electronic structure of $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ alloys with various concentration ($0 \leq x \leq 1$) using photoemission (XPS) and Auger electron spectroscopy (XAES). The main objective is to verify the charge transfer between the Cu and Ni atoms, when these elements form alloys. We measured and compared core level energies ($2p_{3/2}$) of Cu and Ni, in the pure metals and the alloys, and also energies of the Auger electrons $L_3M_{45}M_{45}$ of Cu. The theoretical model used, correlated the energy shifts of core peaks and Augers peaks to Fermi energy and changes in the occupation of valence states. “Auxiliary” alloys containing low concentrations of Au with Ni and Cu were also used in our tests for charge transfer. The results for Cu showed almost no change in its electronic structure, also we observed that within our experimental error the Fermi level was the same for the alloys as for pure Cu up to 35% of Cu in alloys. For smaller concentration, the results show that Fermi level decrease in alloy in relation to pure Cu in order 0.3 eV. For Ni, our results showed that an internal redistribution of electrons in the valence band with transfer from *sp* states to *d* states, when we decrease Ni concentration. To quantify this redistribution we used atomic calculations, which indicate that the redistribution was of the order of tenths of an electron.

Lista de Tabelas

	página
Tabela 3.1 – Energia de alguns picos de XPS usados para calibração do espectrômetro. _____	48
Tabela 4.1 – Energias e intensidades de algumas linhas satélites de raios-x $K\alpha$ e $K\beta$ de Al [44]. _____	55
Tabela 5.1 – Valores das energias e deslocamentos de energias das transições Auger do Cu e do Au. _____	71
Tabela 5.2 – Energias $L_3M_{45}M_{45}$ Auger do Cu nas ligas com os seus respectivos deslocamentos. _____	73
Tabela 5.3 – Concentrações nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$ e os seus correspondentes valores de energias e dos deslocamentos de energia do nível $2p_{3/2}$ do Cu. _____	76
Tabela 5.4 – Concentrações nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$ e os seus correspondentes valores de energias e dos deslocamentos de energia do nível $2p_{3/2}$ do Ni. _____	78
Tabela 5.5 – Configurações eletrônicas atômicas 1 com os respectivos valores teóricos de energia. São expostos somente os níveis de interesse. No estado final consideramos a presença na vacância 2p e da carga de blindagem. _____	82
Tabela 5.6 – Configurações eletrônicas atômicas 2 com os respectivos valores teóricos de energia. São expostos somente os níveis de interesse. No estado consideramos a presença na vacância 2p e da carga de blindagem. _____	83

Lista de figuras

página

Figura 1.1 – Mudança na composição da superfície da liga Ni-Cu após bombardeamento com íons de Ar com energia de 500 eV [23]. _____ **8**

Figura 1.2 – Variação da concentração de Cu na superfície (C_o) em função da concentração de Cu no volume (C). (●) dados experimentais de investigação atômica por ToF (*Time-of-Flight*) e (○) dados experimentais de LEIS (*Low Energy Ions Scattering*) [24]. _____ **9**

Figura 1.3 – Espectro de XPS do Cu em metal puro. Os picos revelam os estados eletrônicos aos quais os elétrons pertenciam. _____ **11**

Figura 2.1 – Esquema de fotoemissão com ionização de um nível de caroço. A energia cinética do fotoelétron está mostrada em relação: (a) nível de vácuo, (b) mensurável em relação ao nível de Fermi. _____ **16**

Figura 2.2 – Diagrama esquemático do modelo de 3 Passos. _____ **21**

Figura 2.3 – Livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons [31]. _____ **22**

Figura 2.4 – Espectro de XPS do Ni. _____ **24**

Figura 2.5 – Esquema em 3 passos para o processo Auger: estado inicial, relaxamento e estado final. _____ **28**

Figura 2.6 – Processo de blindagem do foto-buraco pelos elétrons de valência, para o Ni: (a) Estado Inicial, (b) Estado final com blindagem d e (c) Estado final com blindagem $s-p$. _____ **30**

Figura 2.7 – Espectro de XPS do Ni 2p _{3/2} ilustrando a linha satélite (à esquerda) e a linha principal (à direita).	30
Figura 3.1 – Esquema da câmara de análises	43
Figura 3.2 – Esquema da estação experimental de XPS (Grupo de Física de Superfícies- Unicamp)	43
Figura 3.3 – Estação experimental de XPS (Grupo de Física de Superfícies - Unicamp).	44
Figura 3.4 – Esquema do princípio de operação do analisador de elétrons CHA [31].	44
Figura 3.5 – Curva de calibração para as medidas de XPS e XAES.	48
Figura 3.6 – Espectro de XPS da liga Ni ₄₀ Cu ₆₀ : (a) antes e (b) após, a limpeza <i>in situ</i> e aquecimento.	50
Figura 4.1 – Espectro de emissão de raios-X da camada K do Mg, semelhante ao produzido por um anodo de Al, cuja principal diferença são as energias dos picos [J. F. Moulder <i>et. al.</i> , Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, Minnessota, USA].	54
Figura 4.2 – Espectro de XPS: (a) Ni 2p, (b) Cu 2p, (c) Au 4f. As linhas principais que recebem o nome dos dubletos, correspondem aos fotoelétrons excitados com K $\alpha_{1,2}$ e os picos a esquerda dos picos principais, correspondem aos fotoelétrons excitados com K α_3 e K	55
Figura 4.3 – Espectro de XPS em ampla varredura (<i>long Scan</i>) da liga Ni ₅₅ Cu ₄₅ . No detalhe os picos mais intensos, 2p do Cu e do Ni, e as regiões dos satélites K $\alpha_{3,4}$ e K β . Devido as baixas intensidades os satélites K β não são visíveis no espectro.	56
Figura 4.4 – Espectro do Cu 2p excitado com K $\alpha_{1,2}$ (acima) e o espectro modelado correspondendo a excitação K $\alpha_{3,4}$ (abaixo).	58
Figura 4.5 – Espectro do Ni 2p e do Cu 2p antes e depois da subtração dos satélites de raios-x K $\alpha_{3,4}$. A diferença mostrada nas intensidades entre os dois espectros, original e subtraído, é devido ao fundo do próprio espectro de raios-X (mostrado na figura 4.4 para o Cu), que tem a mesma forma do fundo espectro original, mas na proporção mostrada na tabela 4.1.	59

Figura 4.6 – Espectros de XPS do Ni $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{3/2}$, com os modelos de *background* Shirley e seus espectros, antes e depois da subtração do *background*. _____ **61**

Figura 4.7 – Comparação da extensão da cauda assimétrica do Ni $2p_{3/2}$ com a largura de banda de valência. O satélite de *shake-up* da banda foi subtraído usando as proporções observadas entre o nível de caroço $2p_{3/2}$ e seu próprio satélite: preenchimento listrado é o espectro natural, preenchimento quadriculado é o espectro subtraído. A extensão da cauda deve ser aproximadamente igual a largura da banda. _____ **63**

Figura 4.8– Comparação entre os dados experimentais (cruzes) e o ajuste da forma de linha sobre eles (linha contínua) com função Doniach-Šunjić. _____ **65**

Figura 5.1 – Espectros de XAES da transição $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu em metal puro (acima), na liga Cu $_{90}$ Au $_{10}$ (meio) e na liga Ni $_{90}$ Cu $_{10}$ (abaixo). _____ **69**

Figura 5.2 – Espectros de XAES da transição $M_5N_{67}N_{67}$ do Au em metal puro (acima), na liga Cu $_{90}$ Au $_{10}$ (meio) e na liga Ni $_{90}$ Au $_{10}$ (abaixo). _____ **70**

Figura 5.3 – Espectros XAES para o Cu $L_3M_{45}M_{45}$: Forma e energia sem mudanças sob diversos ambientes químicos x da liga Ni $_{1-x}$ Cu $_x$, exceto as concentrações na faixa de 15% de Cu. _____ **72**

Figura 5.4 – Variação do parâmetro Auger do Cu para as diversas ligas. _____ **74**

Figura 5.5 – Espectros de XPS do nível de caroço $2p_{3/2}$ do Cu para os vários ambientes x das ligas Ni $_{1-x}$ Cu $_x$. São apresentados os dados experimentais (cruzes) juntamente com os ajustes (linha contínua). As energias, dentro do erro experimental permanecem as mesmas de Cu puro até a amostra com 35% de Cu. Para as concentrações de 15 e 10 % de Cu, observa-se um pequeno deslocamento da energia do nível de caroço para o lado de menor energia de ligação. _____ **75**

Figura 5.6 – Deslocamentos das energias de caroço dos picos $2p_{3/2}$ do Cu nas ligas em relação ao metal puro. _____ **76**

Figura 5.7 – Comparação das energias de Fermi da liga para o metal puro de Cu. _____ **77**

Figura 5.8 – Diagrama esquemático visualizando as energias de Fermi da liga para os metais puros: (a) $x \geq 0,35$ e (b) $x \leq 0,15$. _____ **78**

Figura 5.9 – Espectros de XPS do nível de caroço $2p_{3/2}$ do Ni para os vários ambientes x das ligas $Ni_{1-x}Cu_x$. São apresentados os dados experimentais (cruzes) juntamente com os ajustes (linha contínua). As energias mudam para todos os ambientes apresentados. _____ **79**

Figura 5.10 – Deslocamentos das energias de caroço dos picos $2p_{3/2}$ do Ni nas ligas em relação ao metal puro. _____ **80**

Sumário

		<i>Página</i>
Capítulo 1	INTRODUÇÃO	1
	1.1 Investigação da Estrutura Eletrônica de Ligas Binárias	1
	1.2 O Sistema Ni-Cu	4
	1.2.1 Enriquecimento de Cu e Ni em camadas de superfície das ligas Ni _{1-x} Cu _x	8
	1.3 Espectroscopia de Elétrons em Ligas Ni _{1-x} Cu _x : XPS e XAES	10
Capítulo 2	REVISÃO DOS PRINCÍPIOS S DE FOTOEMIÇÃO DE ELÉTRONS EM SÓLIDOS METÁLICOS	14
	2.1 XPS: Princípios e Introdução da Teoria de Fotoemissão	14
	2.1.1 Espectros de níveis de caroço	23
	2.2 XAES	26
	2.3 Blindagem	29
	2.4 Parâmetro Auger	31
	2.5 Deslocamentos de Energia	32
	2.6 Análise das Concentrações das Ligas por XPS	38
	2.6.1 Introdução	38
	2.6.2 Metodologia	39
Capítulo 3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	41
	3.1 Estação Experimental	42
	3.2 Confeção das Amostras	46
	3.3 Calibração da Escala de Energia do Espectrômetro	47
	3.4 Procedimentos Experimentais	49
	3.4.1 Preparação das amostras	49
	3.4.2 Experimento	51
Capítulo 4	4.1 METODOLOGIA DA ANÁLISE DE DADOS	52
	4.1 Introdução	52

	<i>Página</i>
4.2 Subtração de Satélite de Raios-X $K\alpha_{3,4}$	52
4.3 Subtração do Fundo Inelástico (<i>Background</i>)	59
4.4 Ajuste dos Dados: Forma de Linha	61
Capítulo 5	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ARGUMENTAÇÕES TEÓRICAS SOBRE OS ESPECTROS DE XPS E XAES	
5.1 Discussão e Resultados	66
	66
Capítulo 6	
CONCLUSÕES	85
Referências	87

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Investigação da Estrutura Eletrônica de Ligas Binárias

Estudos da estrutura eletrônica em sistemas metálicos foram realizados ao longo dos anos, em busca de uma melhor compreensão das propriedades físicas e químicas desses materiais. Estes estudos frequentemente, estiveram voltados para ligas metálicas binárias, formadas normalmente por combinações de metais de transição, de metais nobres e da combinação de ambos.

Uma liga metálica trata-se de uma mistura atômica entre dois metais, podendo ser homogênea ou não, isso irá depender em muitos casos dos elementos de sua composição, de sua concentração ou até mesmo do tipo de tratamento físico a que ela pode ser submetida, como por exemplo, tratamento térmico. Nem sempre a combinação de dois metais leva a uma liga, em qualquer concentração, é o caso das combinações de Ni-Ag, completamente imiscível, e Ni-Au, imiscível em quantidades de Au superior a 15% [1]. Em outras ligas, a combinação é miscível, para qualquer composição, como Pd-Cu [1], Pd-Ag [1,2] e Ni-Cu [1,3].

O fato de dois metais se combinarem ou não para uma mistura, pode estar relacionado com a afinidade eletrônica do ambiente onde se encontram, nesse sentido torna-se interessante conhecer a estrutura eletrônica deles. Em sua classificação atômica de estrutura eletrônica, um metal de transição tem a característica de possuir estados de valência d desocupados (camada d parcialmente preenchida) enquanto que um metal nobre possui seus estados de valência d todos ocupados (camada d completamente preenchida), nestes termos encontram-se os grupos de metais $3d$, $4d$ e $5d$.

A desigualdade na estrutura eletrônica de valência entre as duas classes de metais, metal-transição e metal-nobre, levou em décadas anteriores, a expectativa que ao se formar uma liga binária com estes dois tipos de metais, seus estados de valência teriam uma banda em comum [4]. No final da década de 60 uma série de trabalhos experimentais e cálculos teóricos foram realizados em estudos de estrutura eletrônica, voltados essencialmente para as bandas de valências para verificar seu comportamento, principalmente no que concerne ao sistema Ni-Cu. No âmbito experimental muito se fez, observando através de espectros experimentais, a estrutura, a forma e largura das bandas. Cálculos teóricos foram realizados em verificação aos experimentos, bem como sugestões de modelos, que descrevessem a estrutura eletrônica da banda desses sistemas.

A importância em estudar o comportamento da estrutura de banda de metais [6] e os efeitos de banda na formação de ligas metálicas, reside no fato que “a estrutura eletrônica de banda é a essência fundamental para compreender as propriedades dos metais”, pois é através dos estados de banda que os átomos interagem, o que envolve a questão acerca da afinidade eletrônica.

Estes estudos envolveram diferentes observações experimentais como as técnicas de, Emissão de Raio-X Leves de Alta-Resolução, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Espectroscopia de Elétrons Auger excitados por raios-X (XAES), Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES), entre outras [1-3, 5,7, 8, 9, 10].

A estrutura eletrônica de um metal puro em relação ao mesmo metal em uma liga, pode mudar em consequência do novo ambiente químico. Essa mudança em alguns casos, pode ser pela adição de novos elétrons, ou simplesmente por um rearranjo dos elétrons, isto é, alterações na configuração da densidade de estados da banda de valência.

Para uma série de ligas de mesmos elementos, mas de concentrações diferentes, é de se esperar que um dos elementos constituintes tendo baixa concentração na liga, isto é o elemento minoritário, tende a mudar mais fortemente, por sentir o ambiente mais diferenciado.

Essa mudança produz uma nova configuração eletrônica e conseqüentemente um novo potencial, alterando as energias dos estados eletrônicos, podendo ser observada experimentalmente pelos deslocamentos de energias dos níveis de caroço, através de espectros de fotoemissão. Essa observação é feita comparando-se a energia do átomo na liga e no metal puro.

Este tipo de análise espectral é uma das aplicações fundamentais em estudo com XPS. As mudanças na configuração eletrônica, muitas vezes são devido a pequenas frações de transferência de carga entre os elementos que formam a liga.

Willians e Lang [10] mostraram que, os deslocamentos de energia de níveis de caroço são provenientes da soma de 3 fatores principais: mudanças de configuração, mudanças de ambiente químico e mudanças no efeito de relaxação. Foram realizados muitos trabalhos neste sentido [5-7,12-15].

Kleiman e co-autores [7] realizaram estudos da estrutura eletrônica de ligas binárias $Pt_{1-x}Cu_x$ para uma série de diferentes concentrações ($0 \leq x \leq 1$), utilizando XPS. Relacionaram o deslocamento da energia dos fotopicos de níveis de caroço com os deslocamentos da energia dos centróides da Banda de Valência e obtiveram, a princípio, uma correspondência linear entre estes deslocamentos, para as ligas $Pt_{1-x}Cu_x$.

Mårtensson, *et al.*, em estudos de estrutura eletrônica de ligas Cu_xPd_{1-x} , observaram efeitos de blindagem nas estruturas de banda, através dos espectros de transições Auger, envolvendo estados de Banda, e também deslocamentos das linhas de energia dos picos de caroço juntamente com os deslocamentos de energia das respectivas linhas satélites [11].

O fenômeno de transferência de cargas entre os elementos constituintes tem sido o interesse de alguns pesquisadores em estudo de estrutura eletrônica de ligas metálicas binárias, e percebe-se em quase todos os casos, que não existe a doação total de elétrons de um elemento para o outro. Para o sistema Pd-Ag, tem-se indicado que, existe um compartilhamento de elétrons entre os estados *s-p* e *d* da liga [14].

1.2 O Sistema Ni-Cu

Ni é um metal de transição do grupo $3d$ e de estrutura cristalina cúbica de face centrada (f.c.c.) e parâmetro de rede de 2.49 Å. O Cu é um metal nobre do grupo $3d$ de mesma estrutura f.c.c. e parâmetro de rede de 2.55 Å. Ni e Cu formam uma série de soluções sólidas sobre uma série completa de concentrações (observados em investigações microscópicas e análises de raios-X), na qual todas as ligas investigadas mantêm a estrutura f.c.c. de seus componentes e indicam uma contração máxima da rede de 0.11% na liga [1, 15].

A liga Ni-Cu tem sido usada como o protótipo para estudos de sistemas binários metal-transição/metal-nobre. Como citado anteriormente, as propriedades dos metais são determinadas pelos estados de valência, nestes metais especificamente pelos estados d e $s-p$, respectivamente [17].

O sistema Ni-Cu gerou diversas discussões a respeito de como seria a estrutura da banda, quando a liga fosse formada, e foi assunto para muitos trabalhos de interesse teórico e experimental, levando a propostas de modelos de banda, associados com resultados experimentais de dados ópticos e de momentos magnéticos. Destacou-se a princípio dois modelos: o modelo de banda-rígida (ou comum) e o modelo de estado-virtual ligado (VBS).

O modelo de banda-rígida assume uma banda comum para todos os elétrons, e a densidade de estados pode variar seu número de ocupação, mas as configurações dos estados mantêm a mesma forma. Assim para as ligas Ni-Cu, quando se adiciona 25% de Ni em Cu, neste modelo é sugerido que, os elétrons $s-p$ do Cu ocupam os estados d do Ni, mudando apenas o nível de Fermi.[14,18].

O modelo VBS, supõe blindagem dos elétrons dos átomos majoritários sobre os átomos minoritários, onde este modelo entra em acordo com dados experimentais de fotoemissão [19-21]. Tempos depois, foi usado o modelo de aproximação do potencial-coerente (CPA) para a liga Ni-Cu. Em termos gerais, o potencial coerente apresenta soluções auto-consistentes para um determinado átomo N na liga, sendo uma teoria de espalhamento, em que

os N-1 centros espalhadores (a liga) são substituídos por um potencial médio efetivo e o potencial do elemento N em questão (potencial local) é tratado exatamente. Observações experimentais posteriores vieram a favorecer este modelo [17].

Estes modelos geraram importantes discussões. Houve alguns trabalhos que mostraram uma difícil aceitação do modelo de banda-rígida, entre eles o de J. Clift e seus co-autores em 1963 [21], que realizaram seus estudos em uma série de ligas Ni-Cu, por medidas de emissão de raios-X dos estados da banda, 3d e 4s. Eles apresentaram que ambas bandas, de Cu e Ni, não mudam substancialmente na constituição das ligas, mas são diferentes entre si. Comparam o espectro experimental para uma liga com 60% de Ni e uma outra simulada pela superposição de seus espectros individuais em quantidades apropriadas, e compararam as formas de linha da banda do Cu nas ligas em relação ao metal puro. Verificaram uma pequena mudança de deslocamento da banda, mas de uma quantidade não apreciável, e argumentaram ser devido a um pequeno compartilhamento de elétrons entre os constituintes.

O modelo de banda-rígida também encontrou aceitação, como por exemplo, A. Kidron, que em seus estudos sugeriu a formação de *clusters* quase puros de Ni nas ligas Ni-Cu, para percentuais com menos de 25 % de Ni nas ligas [4], contrariando medidas de fotoemissão. As medidas de fotoemissão indicam a não formação de *clusters* [16]. Ele colocou, de forma indireta, a hipótese que o modelo de banda-rígida poderia ainda ser adequado, já que outros modelos de banda concordavam com os dados de fotoemissão. Kidron concluiu que, se existe de fato *clusters* na liga, houve problemas com os dados de fotoemissão e estes não podem ser usados para justificar modelos de banda.

Vale ressaltar que, as amostras medidas por Kidron receberam um tratamento térmico peculiar em sua preparação, e seus resultados foram contestados no trabalho de Spicer *et al.*[16]. Spicer e co-autores realizaram estudos de volume e superfície para algumas ligas Ni-Cu, sob outras condições de tratamento térmico. As amostras foram submetidas a vários processos de *annealing* e bombardeamento com íons de Ar para análise. Os resultados encontrados por Spicer são que de fato não a formação de *clusters* em nenhuma de suas amostras.

Em ligas ricas em Cu [20], os resultados mostraram que a estrutura eletrônica de caroço tende a ser a mesma que no metal puro, tanto para o Cu como para o Ni. E não há apreciável transferência de elétrons do Cu para o Ni (contrariando argumentos de Clift), ocupando a banda d do Ni, como é sugerido pelo modelo de banda-rígida. No que diz respeito a forma de linha, argumentaram haver estreitamento da banda d do Ni quando aumenta-se a concentração de Cu, devido as interações que esses estados sofrem nos diferentes ambientes da liga, quando varia sua concentração. As posições de energias da banda d do Cu, aproximadamente 2 eV abaixo da energia de Fermi, mostram-se inalteradas até uma composição de 23% de Ni, para as concentrações de 81% e 89% de Ni, ela desloca-se, e fica entre 2 a 3 eV abaixo da energia de Fermi.

Em ligas ricas em Ni [19], nota-se algumas mudanças com relação a estrutura da banda do Ni confirmando o efeito de alargamento (estreitamento) quando a concentração de Ni aumenta (diminui). Isto contraria, novamente, os argumentos de Clift [20], e mostra que a superposição de espectros individuais não é suficiente e adequada.

Cálculos usando o modelo do potencial coerente (CPA), foram realizados por Stocks, Willians e Faulker (SWF) [21, 22]. Este modelo descreve muito bem a densidade de estados da liga Ni-Cu, e seus resultados são consistentes com medidas experimentais de fotoemissão e espectroscopia de raio-X moles. As configurações usadas nos cálculos foram para o Cu: $(3d)^{10}, (4s)^1$; e para o Ni: $(3d)^{9.4}, (4s)^{0.6}$. Os cálculos das densidades de estados associados com os constituintes da liga, revelam que ambos preservam as identidades que possuem em metais puros. No caso de ligas ricas em Cu, revela-se a existência de bandas separadas, confirmados por resultados experimentais de fotoemissão. Para o caso de ligas ricas em Ni a observação de bandas separadas é mais evidente que na liga ricas em Cu, vistas por espectroscopia de raios-X moles. Um fato importante é mostrado nas curvas de distribuição de energia (EDC) da densidade de estados, ou linha espectral téorica, obtidas pelo CPA, onde exibem estrutura mais refinada e que não são observadas em medidas experimentais.

Dados experimentais em espectroscopia de fotoelétrons (XPS) realizadas por Hüfner e co-autores [17], também são coerentes com o CPA, e revelam formação de bandas

separadas e que densidade de estados próxima ao nível de Fermi, decresce linearmente com o aumento da concentração de Cu na liga.

Hsieh e co-autores [9], usando as técnicas de XPS e XANES, trouxeram novamente a questão da redistribuição de cargas entre os elementos da liga Ni-Cu. Seus resultados de XPS vieram a confirmar informações de trabalhos anteriores, como formação de bandas separadas e seus respectivos deslocamentos suaves de energia para o metal minoritário na liga. Estes deslocamentos acontecem para o lado de maior energia de ligação.

Para 10% e 90% de Cu na liga, a posição em energia de sua banda é de aproximadamente 2.7 eV e 2.3 eV abaixo do nível de Fermi, respectivamente. A banda do Ni acompanha a do Cu movendo-se na mesma direção.

As medidas de XPS de Hsieh e seus co-autores, para os níveis de caroço 2p do Ni, apresentam deslocamentos para menores energias de ligação na liga, em contraste com os resultados de fotoemissão obtidos por Seib e Spicer, e em direção oposta ao deslocamento da banda. Com os resultados de XANES argumentaram uma reorganização interna da estrutura eletrônica de valência tanto para a valência do Ni como para a do Cu. O estado *d* do Ni ganharia cargas dos estados *s-p*, via efeito de rehibridização dos estados *s-p-d*. Esta transição de cargas acontece satisfazendo as condições de eletroneutralidade e eletronegatividade. Para o Cu o estado *s* ganharia cargas de origem *p*, também via efeito de rehibridização dos estados *s-p*.

Neste trabalho, realizou um estudo da estrutura eletrônica da liga Ni_{1-x}Cu_x, variando sua concentração (0 ≤ x ≤ 1), utilizando as técnicas de espectroscopias de elétrons, XPS e XAES. Ao utilizar estas técnicas, é interessante citar algumas propriedades da liga Ni-Cu que são bastante notórias e que se manifestam em procedimentos intermediários e necessários às análises de XPS e XAES. Estas propriedades são relatadas nos subitens como segue.

1.2.1 Enriquecimento de Cu e Ni em camadas de superfície.

Algumas propriedades em relação a composição da liga Ni-Cu também foram exploradas, o que permitiu possuir informações adicionais para usar no tratamento das amostras ao se fazer as experiências de XPS e XAES.

O conhecimento da composição da superfície é de extrema importância em estudos de propriedades catalíticas do material. No trabalho de Shimizu, *et al* [25], e Spicer *et al.* [20], é mostrado que a composição superficial da liga pode ser alterada quando bombardeada com íons de Ar, um processo comum utilizado para limpeza da superfície da amostra antes de uma análise de XPS. Neste caso, mostra-se que há um enriquecimento de Ni na superfície e um estado de saturação, quando ela é submetida a um bombardeamento com íons de Ar acelerados em 500 eV. A relação deste estado de equilíbrio (ou saturação) da superfície varia de acordo com a composição do volume, ver figura 1.1

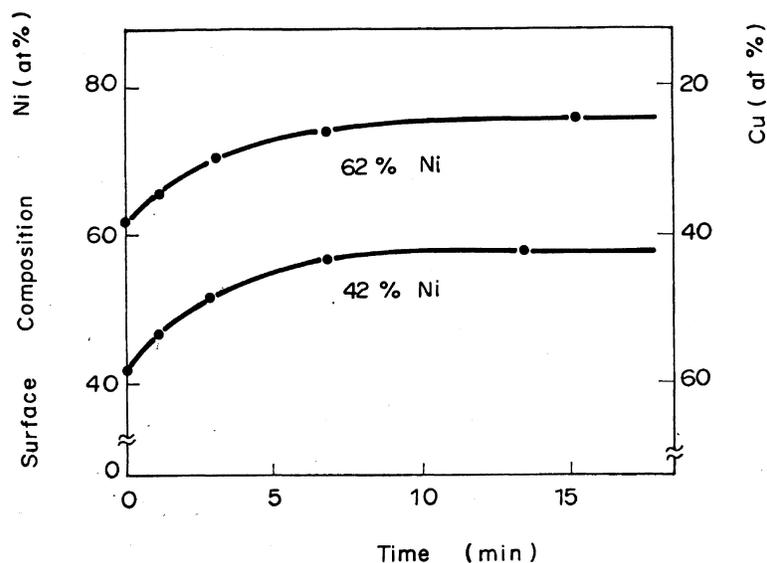


Figura 1.1 – Mudança na composição da superfície da liga Ni-Cu após bombardeamento com íons de Ar com energia de 500 eV [23]

Em outro caso, pode-se ter segregação de Cu quando a liga é submetida a um aquecimento, levando à um enriquecimento do mesmo nas camadas mais externas da amostra até a superfície, ver figura 1.2. Esse processo de aquecimento conhecido por *annealing* é normalmente realizado após a limpeza da superfície com bombardeamento com íons de Ar, o que também é muito comum em experiências de XPS.

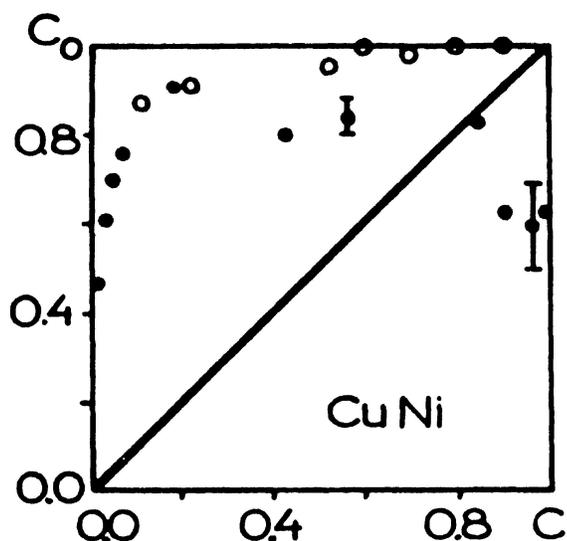


Figura 1.2 – Variação da concentração de Cu na superfície (C_0) em função da concentração de Cu no volume (C). (●) dados experimentais de investigação atômica por ToF (*Time-of-Flight*) e (○) dados experimentais de LEIS (*Low Energy Ion Scattering*) [24].

Embora o efeito de segregação já fosse bastante conhecido e observado por várias técnicas, McLane *et al.* [25] realizaram um trabalho dando ênfase à uma análise quantitativa, mostrando que para uma liga Ni-Cu homogênea, com 5% de Cu, há uma formação de composição superficial de $55 \pm 7\%$ de Cu após um aquecimento, realizado em 5 minutos sob uma temperatura de 550°C . Como alguns trabalhos anteriormente desenvolvidos em teoria de segregação de superfície são baseados em grandezas físicas que dependem da face do Cristal,

Brundle e Wandelt em 1981 [26], verificaram tal efeito usando XPS e SIMS, e publicaram uma nota sobre segregação de Cu em ligas Ni-Cu para as direções do cristal (100) e (111). Seus resultados encontrados estão de acordo com a teoria e ambos revelam um maior efeito de segregação para a face (100).

O ponto que merece destaque, em relação à estes efeitos causados por processos rotineiros de *annealing* e bombardeamento com íons de Ar, é que a amostra sofre alterações sutis, que algumas técnicas passam despercebidas, ou não são sensíveis a elas.

1.3 Espectroscopia de Elétrons em Ligas $Ni_{1-x}Cu_x$: XPS e XAES

Espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica usada no estudo de estruturas eletrônicas de materiais e também no estudo de suas propriedades, sejam gases, líquidos ou sólidos. A técnica envolve detectar e medir a energia cinética de um fotoelétron que tenha sido ejetado, por um processo de foto-excitação, de um átomo de interesse na amostra. Essa excitação pode se dar basicamente através de raios-X e luz ultra-violeta.

Especificamente, a técnica de XPS, consiste em excitar a amostra usando raios-X. Espectroscopia de elétrons é uma ferramenta importante, a razão para isto é que: (a) elétrons tem seu livre caminho médio inelástico de poucos Å, que depende da energia cinética que possuem, (b) elétrons são facilmente focados e suas energias podem ser variadas (controladas) pela aplicação de campos elétricos; (c) elétrons são facilmente detectados e contados, (d) a amostra permanece inalterada após a medida experimental [28, 29].

A técnica de XPS destaca-se basicamente por dois modos de análise, realizando medidas com ângulos fixos e medidas com ângulos-resolvidos, a aplicação de cada modo está direcionada a diferentes interesses. Em relação ao primeiro modo, que foi a utilizada neste trabalho, podem ser feitas análises quantitativas da concentração pelas intensidades dos picos de caroço, análises com relação ao deslocamento de energia de níveis de caroço devido a mudanças no ambiente químico, análises sobre efeitos de relaxação atômica e efeitos de estruturas de banda (satélites *shake-up* e *shake-off*), análises sobre a forma e largura do

fotopico [30].

Um espectro de XPS, é essencialmente, uma distribuição do número de elétrons emitidos por intervalo de tempo versus sua energia. Esta distribuição possui intensidades fortemente diferenciadas, chamadas de picos, identificando os estados eletrônicos aos quais os elétrons pertenciam, através de suas energias. Um típico espectro de XPS está mostrado na figura 1.3.

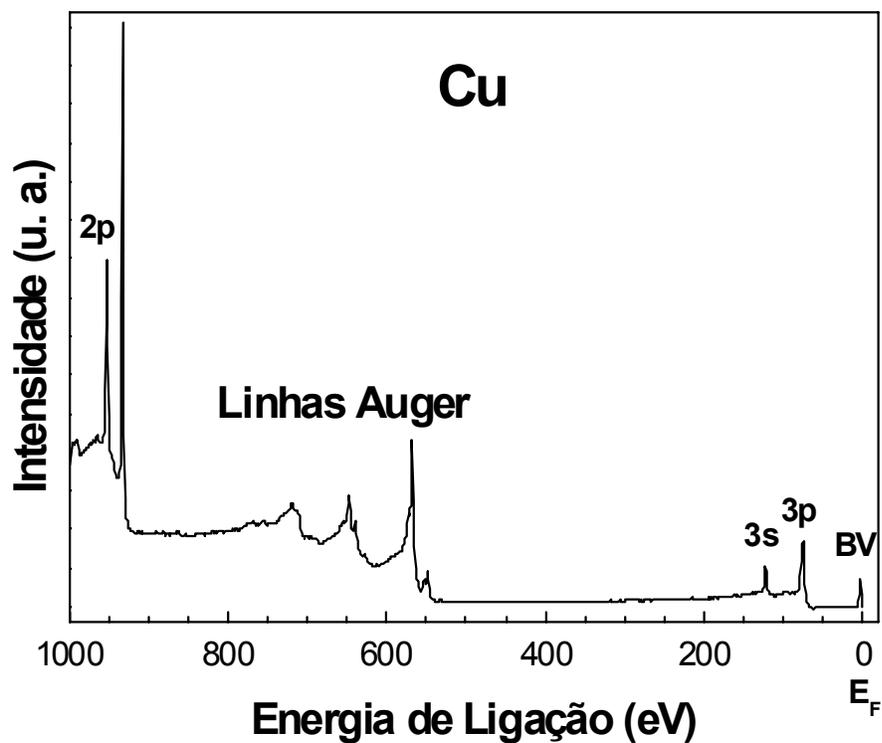


Figura 1.3 – Espectro de XPS do Cu em metal puro. Os picos revelam os estados eletrônicos aos quais os elétrons pertenciam.

Um mesmo estado eletrônico, em diferentes elementos, tem diferentes energias, isto leva cada elemento a ter um espectro característico. Um espectro de XPS pode prover informações fundamentais para estudos de estrutura eletrônica, tanto de moléculas como de sólidos, através de análise dos picos dos níveis de caroço. Em outro caso, simplesmente fornecer informações que auxiliem outros estudos, como caracterização de materiais pela simples identificação dos picos. Este tipo de caracterização foi feita para verificar a presença de elementos contaminantes, como C e O.

A fonte de excitação de raios-X para ionização de caroço em XPS e XAES, foram $K\alpha$ Al, com energia de 1486,6 eV e $K\alpha$ Ti com energia de 4510,9 eV, respectivamente. O estudo da investigação da estrutura eletrônica da liga binária $Ni_{1-x}Cu_x$, envolveu medidas de XPS para os níveis de caroço $2p_{3/2}$ para ambos elementos, Cu e Ni, medidas de XAES para a transição Auger $L_{23}M_{45}M_{45}$ do Cu puro e nas ligas.

O estudo da estrutura eletrônica de ligas Ni-Cu neste trabalho, teve como principal objetivo verificar o efeito de transferência de carga entre os elementos constituintes, Ni e Cu, variando as concentrações das ligas, com o intuito de prover diferentes ambientes químicos. Para isto, deteve-se em observações experimentais analisando os espectros de XPS e XAES, concentrando-se essencialmente nos deslocamentos de energia dos fotopicos e picos Auger.

Uma revisão do princípio físico e do processo de fotoemissão para as técnicas de XPS e XAES está mostrada no capítulo 2, com um tópico separado para o efeito de blindagem atômica no metal, envolvido em ambos casos. A característica de blindagem tem uma relação direta com a formação de satélite de *shake-up*. Mudanças da característica de blindagem causado pelo ambiente da liga, deve refletir nos picos de satélite. Também está apresentado, separadamente em tópicos, as grandezas usadas no estudo deste trabalho: deslocamento de energia e parâmetro Auger, cuja argumentação teórica é fundamental.

A seguir, no capítulo 3, está uma breve apresentação sobre o ambiente de vácuo, condição necessária para realizar experimentos de XPS e XAES. Em seguida, está descrito o

sistema experimental utilizado e a metodologia empregada na aquisição de dados, indo desde a confecção das amostras até sua inserção na câmara do sistema para análise.

No capítulo 4 são descritas as metodologias usadas na análise dos espectros experimentais, envolvendo a subtração do fundo inelástico e os ajustes das curvas experimentais, usados para determinar as energias dos fotopicos de caroço e também para determinar suas áreas e assim quantificar a composição da liga.

A composição da superfície pode sofrer alguma mudança pelos processos de *sputtering* e *annealing*, mas para nossos estudos o que deve ser determinado é a composição em torno do átomo pesquisado, assim se ela é determinada pelo próprio espectro de XPS, que é coletado após o *annealing* e *sputtering*, estamos certos a composição medida reflete o ambiente químico local. A maneira de obter essa quantificação está apresentada no final do capítulo 4.

No capítulo 5 estão apresentados os resultados através dos espectros experimentais e também por tabelas com os devidos valores de energia, seguidos de uma discussão de todo o desenvolvimento do processo de análise.

As conclusões obtidas deste trabalho são apresentadas no capítulo 6 com base na teoria relatada no capítulo 2.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DOS PRINCÍPIOS DE FOTOEMIÇÃO DE ELÉTRONS EM SÓLIDOS METÁLICOS

2.1 XPS: Princípios e introdução da teoria de fotoemissão

Princípios

Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X recebe o nome de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Esta é uma importante técnica para o estudo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo moléculas e sólidos, pois permite obter informações sobre os níveis de energia de caroço, individualmente dos átomos, e também informações sobre seus estados de valência. Estas informações são extraídas através dos fotopicos detectados que exibem três parâmetros básicos: energia (posição), intensidade e forma de linha. A técnica de XPS ainda permite a determinação da composição química e suas respectivas concentrações. Em caso de amostras homogêneas não há problemas, mas no caso de amostras não-homogêneas, a concentração determinada será somente da região de origem dos fotoelétrons.

A técnica de XPS é baseada no princípio físico do efeito fotoelétrico. Em termos gerais, trata-se de um fóton de raio-X com energia suficiente para interagir com um elétron, que possui um determinado estado quântico ligado. No processo de interação, toda energia do fóton é transferida para o elétron ejetando-o do material, satisfazendo a lei de conservação de energia, dada pela equação fotoelétrica (2.1).

$$h\nu = KE + BE_{vac} \quad (2.1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, KE é a energia cinética do elétron foto-excitado (fotoelétron) e BE_{vac} é a energia de ligação do elétron em seu estado ligado no material, definida em relação ao nível de vácuo. Na interação o núcleo atômico sofre um pequeno recuo de sua posição original

permitindo a conservação de momento, mas para o caso de sólidos essa energia é desprezível [29].

Experimentalmente é complicado medir a energia cinética do elétron em relação ao nível de vácuo, como descrito na equação (2.1). O nível de vácuo é a última fronteira a ser superada pelo fotoelétron para se desligar do material. A complicação está ao tentar definir o limite desta fronteira. A maneira encontrada para medir a energia cinética do elétron é então defini-la em relação ao nível de Fermi (onde o nível de Fermi é por definição o nível de energia do último estado ocupado a temperatura de zero Kelvin). Assim, a quantidade de energia necessária para retirar o elétron do material é, a energia de ligação mais uma quantidade de energia potencial compreendida entre o nível de Fermi e o nível de vácuo, chamada de função trabalho. A função trabalho varia de material para material. Para metais como Ni, Cu e Zn seu valor está entre 5, 4.5 e 4,2 eV, respectivamente[30].

Se a amostra e o coletor (detector) tiverem os níveis de Fermi alinhados, ou seja, estar em equilíbrio térmico, a energia cinética do fotoelétron em relação ao nível de Fermi pode ser escrita, de acordo com equação (2.1), como

$$KE = h\nu - BE - \phi_C \quad (2.2)$$

onde ϕ_C é a função trabalho do coletor. Na figura 2.1 está mostrado esquematicamente (a) o processo de fotoemissão com a energia de ligação definida em relação ao nível de vácuo e (b) em relação ao nível de Fermi, com amostra e coletor em contato térmico.

Introdução da teoria de fotoemissão.

Como citado anteriormente, a base do processo de fotoemissão exige a absorção da energia total de um fóton por um elétron do material. Como este elétron pertence a um sistema coletivo, sua energia de ligação é inerente a configuração deste sistema, o ideal então é descrever a situação de fotoemissão em termos do sistema coletivo, antes e depois dela ocorrer.

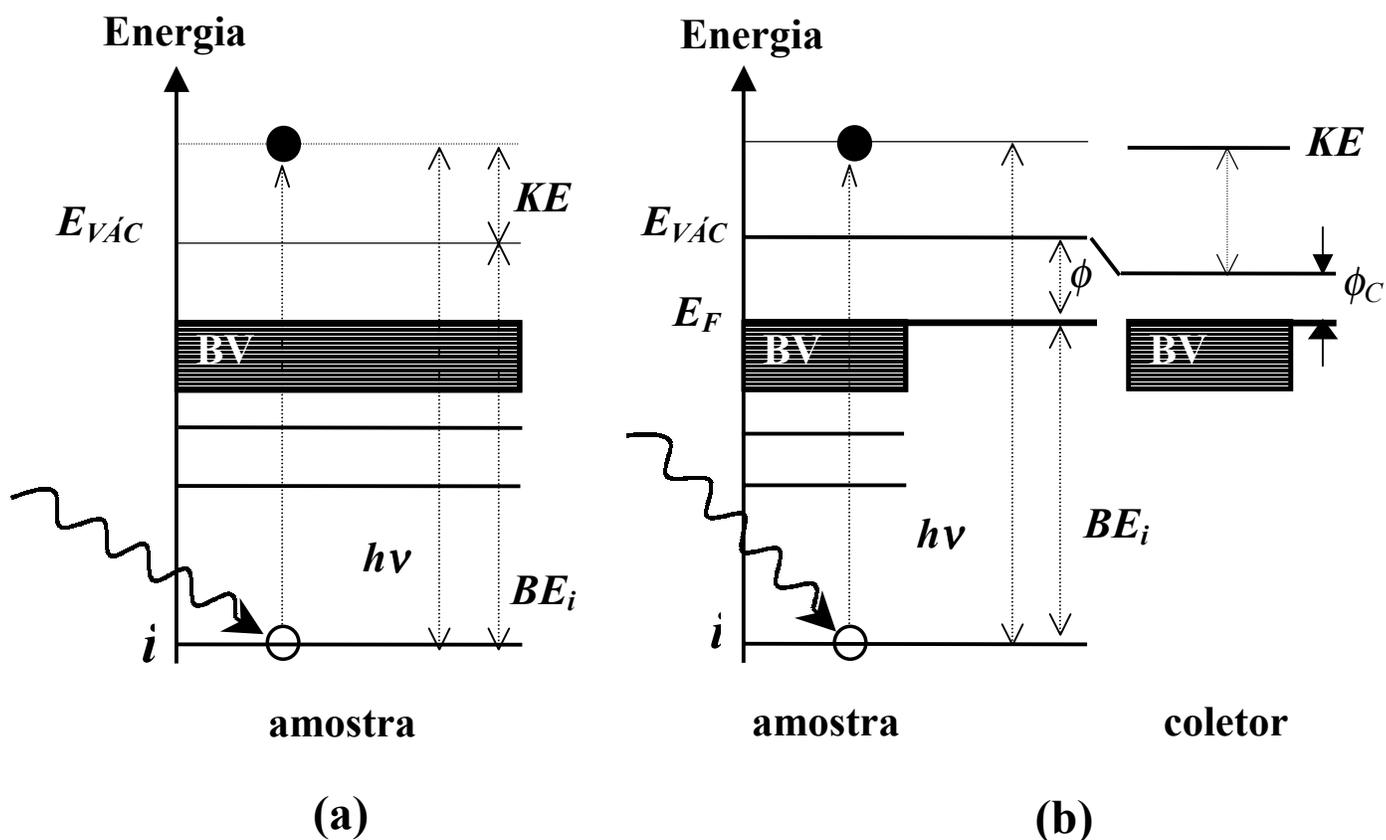


Figura 2.1 –. Esquema de fotoemissão com ionização de um nível de caroço. A energia cinética do fotoelétron está mostrada em relação: (a) nível de vácuo, (b) mensurável em relação ao nível de Fermi.

Assim a discussão será iniciada considerando a energia total do sistema contendo N elétrons, descrita por um Hamiltoniano aproximado por somas de diferentes contribuições de energia, da forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l} \cdot \vec{s} + \dots \quad (2.3)$$

os termos escritos no segundo membro da equação, são da esquerda para a direita: as energias cinéticas dos elétrons, interação elétrons-núcleos, repulsão elétron-elétron e interação spin-órbita. A reticências é colocada devido a existência de mais termos como, repulsão núcleo-núcleo, movimento dos núcleos (rotacional, translacional e vibracional), no entanto é feita a consideração que essas energias relacionadas aos núcleos são desprezíveis para um sólido [29].

A função de onda total do sistema com N elétrons pode ser descrita em termos das coordenadas de cada um dos elétrons, assim

$$\Psi_i^T(N) = \Psi_i^T(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N) \quad (2.4)$$

onde \mathbf{r}_j, σ_j , são as N -ésimas coordenadas espaciais e de *spin* respectivamente. A função de onda total inicial do sistema deve então satisfazer a equação de Schroedinger independente do tempo, na forma:

$$H^T|\Psi_i^T\rangle = E_i^T|\Psi_i^T\rangle \quad (2.5)$$

O processo de foto-emissão pode então ser descrito pela situação:

$$\Psi_i^T(N); E_i^T(N) \longrightarrow \Psi_f^T(N, k); E_f^T(N, k) \quad (2.6)$$

$\Psi_i^T(N)$ é a função de onda do sistema no estado inicial com N elétrons com energia total $E_i^T(N)$ e $\Psi_f^T(N, k)$ é a função de onda do sistema no estado final com N elétrons (incluindo o fotoelétron) com energia total $E_f^T(N, k)$, o índice k indica somente o orbital de origem do fotoelétron. A equação de conservação de energia então neste caso é dada por:

$$E_i^T(N) + h\nu = E_f^T(N, k) \quad (2.7)$$

A equação acima é mostrada de forma geral e exata, onde todos os modos possíveis de excitação do sistema, eletrônico, vibracional e translacional, são levados em consideração. Mas em espectroscopia de elétrons de alta-resolução, é habitual considerar que o fotoelétron é fracamente acoplado ao sistema podendo ser tratado separado dos elétrons restantes. Nesta aproximação as funções de onda do sistema para o processo de fotoemissão podem ser relacionadas da seguinte forma:

$$\Psi_i^T(N); E_i^T(N) \longrightarrow \Psi_f^T(N-1, k); E_f^T(N-1, k) + \phi_f(k) \chi_f(k); E_{KE} \quad (2.8)$$

$\Psi_f^T(N-1, k)$ é a função de onda do estado iônico do sistema contendo $N-1$ elétrons restantes, formado após a foto-excitação, com energia total final $E_f^T(N-1, k)$, $\phi_f(k)$ e $\chi_f(k)$ são as funções de onda do elétron foto-emitido, descrita por uma parte espacial orbital e pela parte de *spin* de um elétron k , respectivamente, E_{KE} é a energia cinética do fotoelétron. Pode-se então escrever a equação de onda do estado final como o produto das funções de onda do fotoelétron pela função de onda de estado iônico dos $N-1$ elétrons restantes:

$$\Psi_f^T(N, k) = A[\phi_f(k) \chi_f(k) \Psi_f^T(N-1, k)] \quad (2.9)$$

A é o operador de anti-simetriação, usado sobre o produto final das funções de ondas para garantir todos os possíveis estados do sistema sob troca de coordenadas dos elétrons, que naturalmente são partículas indistinguíveis. Dado o tratamento de desacoplamento do fotoelétron ao sistema, a equação de conservação de energia (2.8) torna-se:

$$E_i^T(N) + h\nu = E_f^T(N-1, k) + E_{KE} \quad (2.10)$$

Comparando as equações (2.1) e (2.10) encontra-se que a energia de ligação pode ser escrita em termos das energias totais do sistema, antes e depois da foto-excitação, como:

$$BE_{vac} = E_f^T(N-1, k) - E_i^T(N) \quad (2.11)$$

Definida em relação ao nível de vácuo. Para a energia de ligação BE , definida em relação ao nível de Fermi, é fácil verificar que $BE = BE_{vac} - \phi$, onde ϕ é a função trabalho do material, e para a detecção é a função trabalho do material coletor.

A grande dificuldade, no entanto, é determinar a função de onda total do sistema, $\Psi^T(N)$, com as coordenadas dos N elétrons como mostrado na equação (2.9), para encontrar a energia total do sistema. O que de fato é um problema muito complexo. Vários métodos são propostos para resolver este problema, no entanto, para as considerações feitas até aqui, para o processo de fotoemissão, essa exposição é suficiente. O maior interesse está voltado na definição da equação (2.11), a energia de ligação dos fotopicos de caroço, usadas para realizar o estudo da estrutura eletrônica da liga $Ni_{1-x}Cu_x$ por XPS. As energias totais do sistema podem ser determinadas pelo método de densidade funcional. Este assunto está discutido mais a frente no item 2.1.2 com alguns detalhes.

A foto-excitação de um elétron representada pela equação (2.10), depende da seção de choque, que é um evento probabilístico, da interação de um fóton com o elétron em questão. A seção de choque é uma grandeza que assume valores diferentes, em cada subnível e espécie atômica, na qual o parâmetro principal que afeta esta diferenciação é: o número quântico do momento angular (l), e a energia de excitação. A seção de choque para o caso atômico, pode ser calculada por teoria de perturbação dependente do tempo, dada por [30]:

$$\sigma_{nl}(E^f) = \frac{(4\pi\alpha_0 a_0)}{3(h\nu)} [lR_{l+1}^2(E^f) + (l+1)R_l^2(E^f)] \quad (2.12)$$

E^f é a energia cinética do fotoelétron, α_0 é constante de estrutura fina, a_0 é o raio de Bohr e $R_{l\pm 1}(E^f)$ são os elementos de matrix comum a todos os elétrons formados pela parte radial da função de onda de cada um deles, obtidos pela aproximação dipolar de comprimento de onda. Nesta aproximação é considerado que o comprimento de onda do campo interagente (fóton) é maior que as dimensões do material. Suas funções de onda apresentam a forma:

$$\phi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \quad (2.13)$$

$Y_{lm}(\theta,\phi)$ diz respeito a parte angular e o elemento de matriz então tem a forma:

$$R_{l\pm l}(E^f) \cong \langle R_{nl}(r)|r| R_{E_f,l\pm l}(r) \rangle \quad (2.14)$$

Nesta dissertação limitaremos apenas nas idéias e conceitos básicos que envolva a seção de choque, e à prática de sua aplicação. Assim, a seção de choque é uma grandeza que regula proporcionalmente as intensidades de emissão dos fotoelétrons. A fotocorrente determinada pela intensidade dos fotoelétrons, ou seja, números de elétrons emitidos por unidade de tempo por área, é dada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$W \propto (4\pi^2/h) |\langle \Psi_f^T(N,k)|r|\Psi_i^T(N,k) \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.15)$$

onde o elemento de matriz ao quadrado é a probabilidade de transição de elétrons de um sistema com estado inicial i (antes da fotoexcitação) descrito por uma função de onda $\Psi_i^T(N)$, ir para um estado final f (após a fotoexcitação) descrito por uma função de onda $\Psi_f^T(N)$, e r é operador de posição. A função delta é para garantir a lei de conservação de energia. Em todo o trabalho será considerada apenas a criação de uma vacância a cada evento, pois a probabilidade de dupla-ionização é pequena levando em conta a seção e choque.

Um modelo bastante simplificado usado na compreensão do processo de fotoemissão de elétrons, é chamado de modelo de Três Passos. Este modelo explora os acontecimentos intermediários que o fotoelétron está sujeito, desde a fotoexcitação até sua detecção. O modelo está dividido em três passos fundamentais: Primeiro, a interação do fóton com um elétron, fornecendo energia suficiente para que ele se desligue do átomo de origem. Segundo, trata-se do transporte desse fotoelétron através do material, até atingir o nível de vácuo. Nessa etapa o fotoelétron interage, elasticamente e inelasticamente com o cristal, produzindo uma contribuição de fundo (*Background*). Terceiro, a superação do nível de vácuo

pelo fotoelétron até sua detecção. Um diagrama esquemático desse modelo está mostrado na figura 2.2 a seguir.

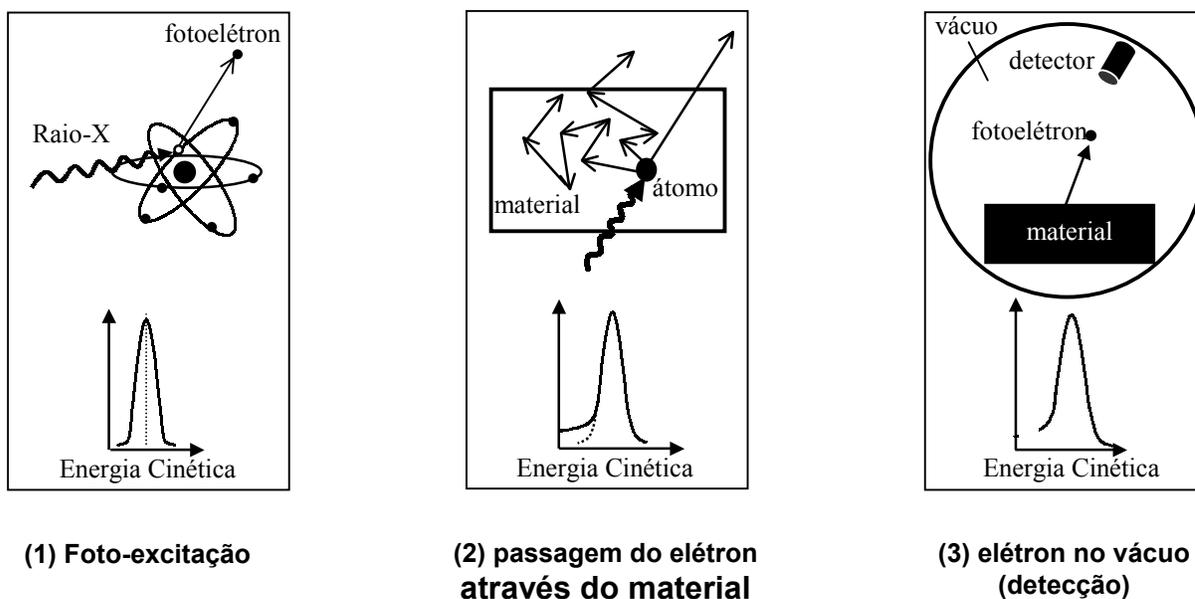


Figura 2.2 – Diagrama esquemático do modelo de 3 Passos.

Embora sejam muitos os átomos fotoexcitados pelos fótons de raios-X, nem todos os fotoelétrons superam o nível de vácuo, indo do passo 2 para o 3. Fótons de raios-X possuem grande capacidade de penetração, e isto se deve ao fato que eles tem uma seção de choque com o elétron relativamente pequena quando comparada com a seção de choque elétron-elétron. Elétrons possuem carga elétrica e massa, o que possibilita um maior coeficiente de interação, implicando em um livre caminho médio pequeno. O livre caminho médio que um elétron percorre, dentro de um meio qualquer, varia de acordo com a própria energia cinética. Para fotoelétrons com energia entre 500 a 1500 eV, seu livre caminho médio é apenas de algumas monocamadas atômicas, como pode ser visto pela figura 2.3. O escape do fotoelétron é

determinado por colisões elétron-fônon e elétron-elétron. Dentre estes dois processos a maior contribuição é dada por elétron-elétron na criação de plasmons.

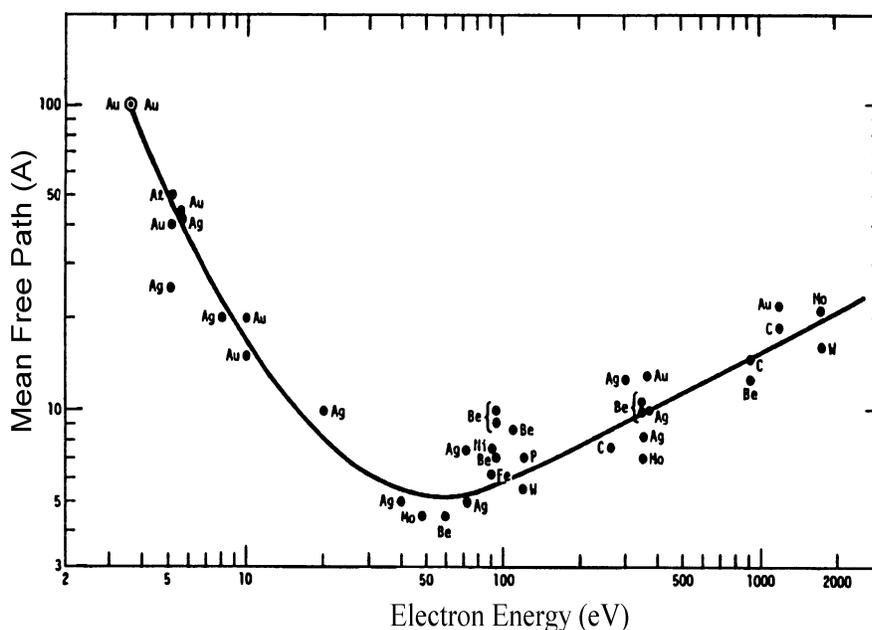


Figura 2.3 – Livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons [31].

A figura 3 exibe uma curva média sobre vários dados experimentais, coletados de diversos materiais, e pode não ser muito significativa se o interesse está em informações precisas da origem dos fotoelétrons. A idéia do livre caminho médio é formada na teoria do gás de elétrons livres que de maneira geral, leva em conta a densidade de elétrons ou a distância média entre eles, que é considerada aproximadamente igual para todos os materiais, como pode ser observado pelo comportamento da própria curva. O mínimo apresentado na curva da figura 2.3 revela uma região de energia onde o processo de perda se dá mais fortemente [32].

2.1.1 Espectros de níveis de caroço

Os níveis de caroço são níveis de energia discretos. Grande parte dos estudos de XPS são baseados neles. O espectro de XPS para um nível de caroço (ou fotopico de caroço) se apresenta, bem definido em forma, largura de linha e posição (em escala de energia). Esse fotopico por possuir forma e energia característica, pode ser utilizado para uma análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra, utilizado ainda para estudos de estrutura eletrônica, como mostra este trabalho.

A figura 2.4 a seguir, mostra um espectro de XPS onde é possível observar parte da estrutura eletrônica do átomo de Ni em um sólido, envolvendo níveis de caroço até a banda de valência (BV).

Em um espectro de um único fotopico, por exemplo $2p_{3/2}$, a forma de linha exibida é a convolução de três funções. Uma função Gaussiana devido ao instrumento de medida, uma função Lorentziana proveniente da fonte excitadora (raios-x), e uma função espectral referente a linha natural do fotoelétron, que pode ter a forma simétrica (Lorentziana) ou assimétrica (por exemplo Doniach-Sunjic). A forma assimétrica aparece em espectros de metais, tal assimetria pode ser muito ou pouco proeminente, que irá depender do material em questão, e ela está associada a eventos de perdas de energias dos fotoelétrons para a banda de valência [33]. Este assunto está discutido em mais detalhes na seção posterior 4.4.

A largura natural de linha do fotopico de caroço é uma relação direta com o tempo de vida do foto-buraco dada pelo princípio da incerteza, de acordo com a equação (2.16).

$$\Gamma \cong \frac{h}{\tau} \cong \frac{4,1 \times 10^{-15}}{\tau} eV \quad (2.16)$$

onde Γ é a largura total a meia altura (FWHM), h é a constante de Planck expressa em eV/s, e τ o tempo de vida do foto-buraco dado em s. Este último termo, depende de três principais

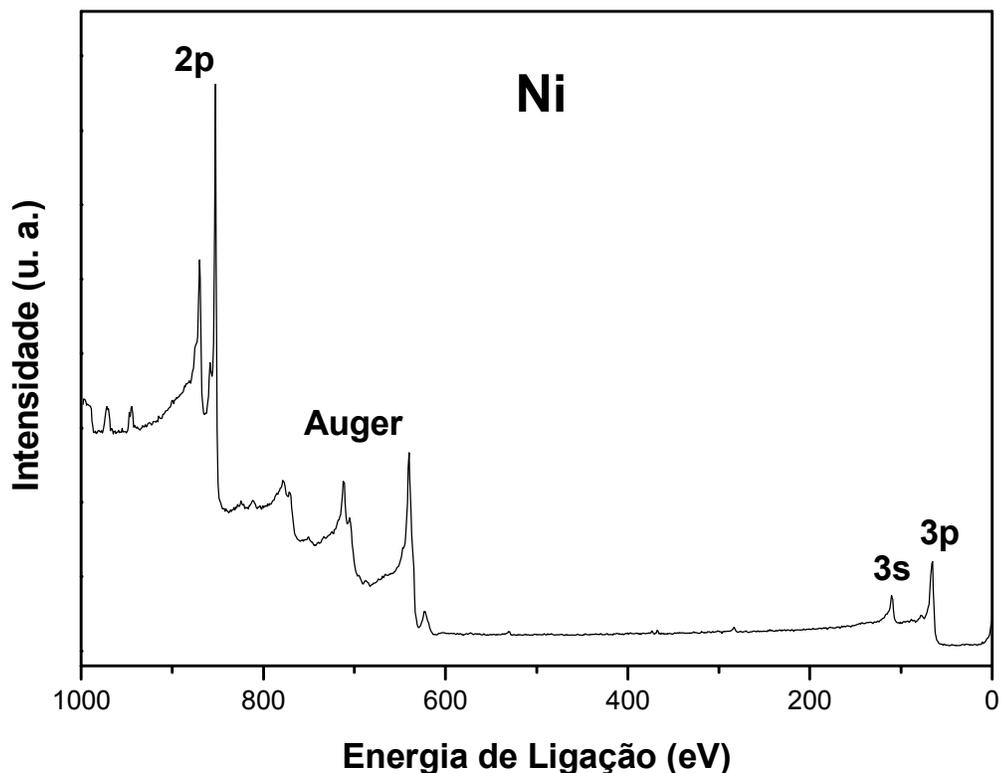


Figura 2.4 – Espectro de XPS do Ni.

A energia do fotoelétron definida na equação (2.2), é determinada experimentalmente pela posição do centróide do fotopico. Embora seja a energia cinética a energia medida, comumente a energia que se faz referência é a energia de ligação, e ela será sempre citada neste trabalho ao se referir energias dos fotopicos. Certo que o interesse deste trabalho está no estudo da estrutura eletrônica do material, então a discussão em torno da energia de ligação que o elétron possuía torna-se mais plausível.

Iniciando a discussão sobre a energia de ligação de um nível de caroço, sabe-se contudo que ela é um parâmetro natural e característico de cada elemento. Em um agregado de átomos, esta energia é determinada pelo potencial criado pelo próprio conjunto atômico, através

das interações atrativas entre elétrons-núcleos e interações-repulsivas elétron-elétron (como visto na equação (2.3)). Se o agregado muda sua forma ou estrutura, isto implica em uma mudança de ambiente químico. Todavia, uma mudança de ambiente químico para um átomo em particular, envolve um rearranjo dos elétrons deste átomo, em consequência de um diferente potencial criado pelas cargas eletrônicas e nucleares de todos os outros átomos que compõe a nova formação do conjunto atômico, levando portanto, à mudanças na energia de ligação.

Nesse sentido, procura-se entender o que acontece com a estrutura eletrônica da liga $Ni_{1-x}Cu_x$ variando sua concentração x , cujo objetivo é proporcionar aos elementos desta liga diferentes ambientes químicos, observando as mudanças na energia de ligação do nível de caroço.

Como visto anteriormente, uma maneira de deduzir teoricamente a energia de ligação é defini-la pela diferença das energias totais, inicial e final, do sistema, para um evento de fotoemissão, como:

$$BE_{vac} = E_f^T(N-1, i) - E_i^T(N) \quad (2.17)$$

A diferença das energias totais do sistema pode ser determinada pela teoria funcional da densidade da forma [34]:

$$E_f^T(N-1, i) - E_i^T(N) = \int_1^0 dn \varepsilon_i(n) \quad (2.18)$$

onde $E_f^T(N-1, i)$ e $E_i^T(N)$ são as energias totais iniciais e finais do sistema, respectivamente. N denota o número total de elétrons e i o estado de origem do fotoelétron. ε_i é o autovalor de energia de Kohn-Sham para um elétron, dado pela equação:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(n, \vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.19)$$

onde v_{ef} é o potencial efetivo, dado pela soma do potencial eletrostático da teoria de Hartree e dos termos de correlação e troca com a correção de grandeza não-local. v_{ef} é definido como:

$$v_{ef} = \int \frac{\rho(n, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{ct}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

onde: $\rho(n, \vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i|^2$. O primeiro termo é o potencial iônico de Hartree dado pela densidade de carga em função do número de ocupação n , o segundo termo diz respeito a energia de correlação e troca.

Das equações (2.17), (2.18) e sabendo que $BE = BE_{vac} - \phi$ (ϕ a função trabalho do material) a energia de ligação de um nível de caroço i em relação ao nível de Fermi é escrita como:

$$BE_i = - \int_0^1 dn \varepsilon_i(n) - \phi \quad (2.21)$$

Da equação (2.21) acima, verifica-se claramente que a energia de ligação depende do número de estados ocupados n , ou melhor, da densidade eletrônica, esta por sua vez tem sua configuração característica e qualquer mudança dela levará então, à uma mudança na energia de ligação BE_i .

2.2. XAES

Espectroscopia de Elétrons Auger por Excitação de Raios-X, XAES (X-Ray Excited Auger Electron Spectroscopy), tem sido uma técnica amplamente usada como auxílio em estudos de estrutura eletrônica de materias, e basicamente em análises químicas na caraterização de elementos. Este último recurso fornecido por XAES, é possível uma vez que elétrons Auger têm suas energias fixas, isto é, independentes da fonte de excitação, colocada muitas vezes como uma “impressão-digital” do elemento. Os espectros Auger aparecem como

uma composição de várias transições, algumas delas com energias muito próximas, e os picos individuais para esses casos são possíveis de obter somente por processo de deconvolução, o que é um trabalho demasiadamente árduo.

Uma transição Auger acontece através de uma transição eletrônica não radioativa entre dois estados excitados do átomo, o estado inicial com uma vacância, em nível de caroço, e o estado final com duas vacâncias, em níveis mais externos. Sendo uma destas últimas vacâncias criada pela emissão do elétron Auger. A figura 2.5 a seguir mostra um esquema da transição para emissão do elétron Auger, chamada de transição Auger.

Baseado no esquema da figura 2.5, em um primeiro momento cria-se uma vacância de caroço no nível i (em XAES por efeito fotoelétrico). O átomo fica em estado excitado, caracterizando o estado inicial da transição Auger. A segunda etapa do processo ocorre de uma transição eletrônica em consequência ao potencial perturbador criado na fotoionização descrita em (a). O elétron do nível j ocupa a vacância do nível i . A diferença de energia entre estes dois níveis, via interação de Coulomb, é transferida como energia cinética ao elétron de um nível k . Por último (c) o estado final excitado do átomo mostra-se com duas vacâncias presentes [28].

A energia cinética do elétron Auger, depende das diferenças de energias entre os níveis envolvidos na transição e dos efeitos produzidos pelas vacâncias em cada estágio, e é dada por [31]:

$$K_{ijk} + \phi = B_i - B_j - B_k + \mathcal{J}(jk, X) + R^{in}(X) + R^{ex}(X) \quad (2.22)$$

ϕ é a função trabalho do material, B_i , B_j e B_k são as energias de ligação dos níveis i , j e k , respectivamente. $\mathcal{J}(jk, X)$ é o fator de correlação entre vacâncias j e k , de um multiplete X no estado final, via interação de Coulomb e spin-órbita. $R^{in}(X)$ é o termo de relaxação intra-atômica, devido a contração dos níveis j e k , na presença do potencial de caroço introduzido pela presença da vacância em i , alterando seus estados de energia. $R^{ex}(X)$ é a relaxação extra atômica que considera a interação com os primeiros vizinhos.

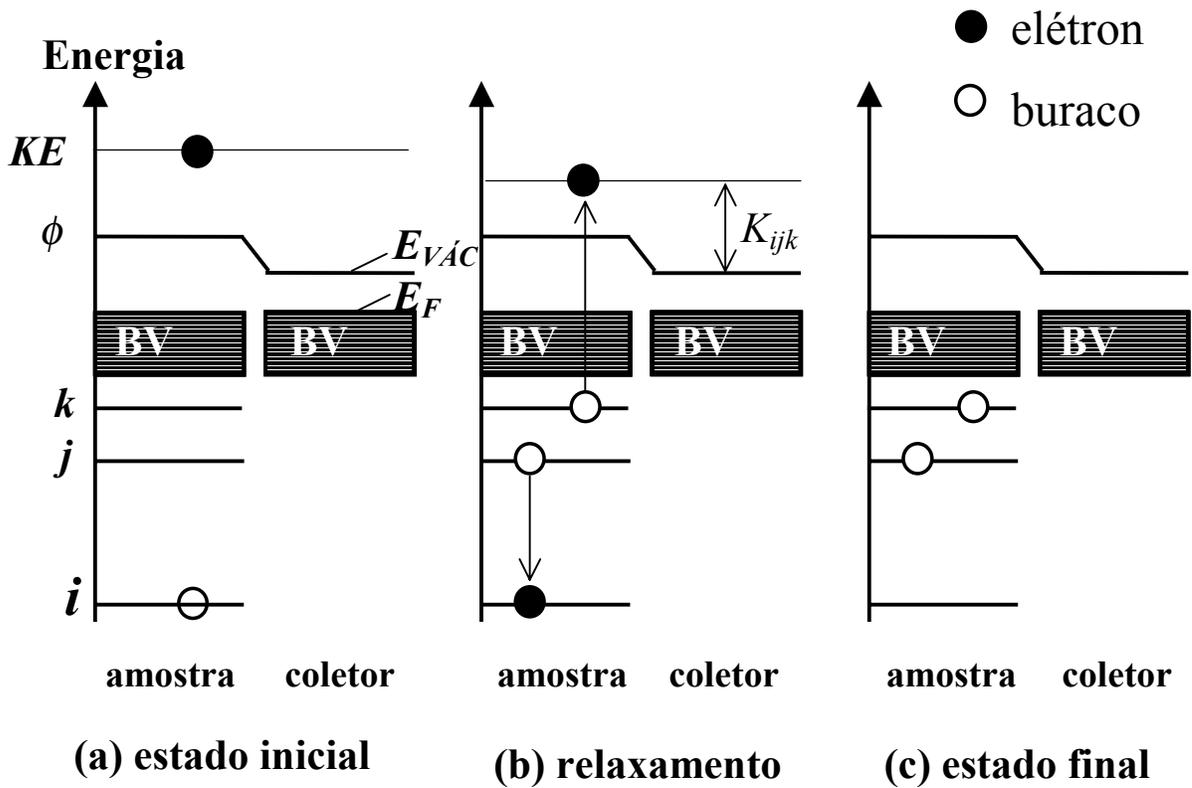


Figura 2.5 - Esquema em 3 passos para o processo Auger: estado inicial, relaxamento e estado final

Outra maneira de definir a energia cinética do elétron Auger, é escreve-la em relação as energias totais do sistema, $E(i,j,k)$, como mostra a equação (2.23) a seguir, onde i, j e k denotam os níveis envolvidos na transição Auger, ilustrados na figura 6.

$$K_{ijk} + \phi = E(0,j,k) - E(i,0,0) \quad (2.23)$$

K_{ijk} é a energia cinética, ϕ a função trabalho do material, $E(0,j,k)$ e $E(i,0,0)$ são respectivamente a energia inicial total do sistema, com uma vacância no nível i , e $E(i,0,0)$ a energia total final do sistema, com uma vacância no nível j e outra no nível k . Para definir a energia cinética medida temos então que considerar ϕ_C ao invés de ϕ , onde ϕ_C é a função trabalho do coletor de

elétrons, com este coletor em equilíbrio térmico com a amostra (nível de Fermi alinhados), ver figura 2.5. Para $E(0,j,k)$, os níveis j e k foram contraídos devido a presença da vacância em i agindo como um potencial perturbador, figura 25 (a), e tiveram suas energias de ligação mudadas.

2.3 Blindagem

O efeito de blindagem é um fenômeno físico quando existe elétrons “livres”, ou seja, de caráter metálico. Trata-se da ocupação de um estado de valência (abaixo do nível de Fermi) por um elétron de condução (estado acima do nível de Fermi). Esta ocupação acontece quando os estados eletrônicos relaxam, devido ao potencial perturbador e atrativo produzido pela vacância de caroço criada na fotoionização. Na ausência de um elétron, o caroço comporta-se como uma carga positiva, e por interação de Coulomb faz com que os demais estados, inclusive os estados da banda se contraíam em sua direção, ou seja, relaxem. Nessa contração um elétron de condução (estado de energia livre) é atraído e passa a ocupar um estado de valência (estado de energia pertencente ao átomo), neutralizando a carga positiva. Este efeito de neutralidade elétrica em relação ao sólido é o efeito de blindagem.

A figura 2.6 mostra um caso de blindagem específica, tendo o Ni como exemplo. Em (a) tem-se o Ni em seu estado fundamental que apresenta estados desocupados tanto na banda d como $s-p$, portanto ambas passíveis para que um elétron de blindagem ocupe seus estados vazios; Em (b), na presença do buraco criado, as bandas se contraem em direção a carga positiva e um elétron de condução ocupa um estado d causando a blindagem; Em (c) na contração da banda o elétron de blindagem ocupa um estado $s-p$. Portanto há duas possibilidades de estados finais para o átomo de Ni devido ao efeito de blindagem, um estado final caracterizado pela blindagem tipo d em (b) e outro pela blindagem tipo $s-p$ em (c). Como visto anteriormente, a energia do elétron depende das configurações dos estados finais do sistema, neste caso em específico com duas configurações, leva a formação de dois picos em espectros de XPS formados por elétrons de um mesmo estado atômico, como ilustra a figura 2.7.

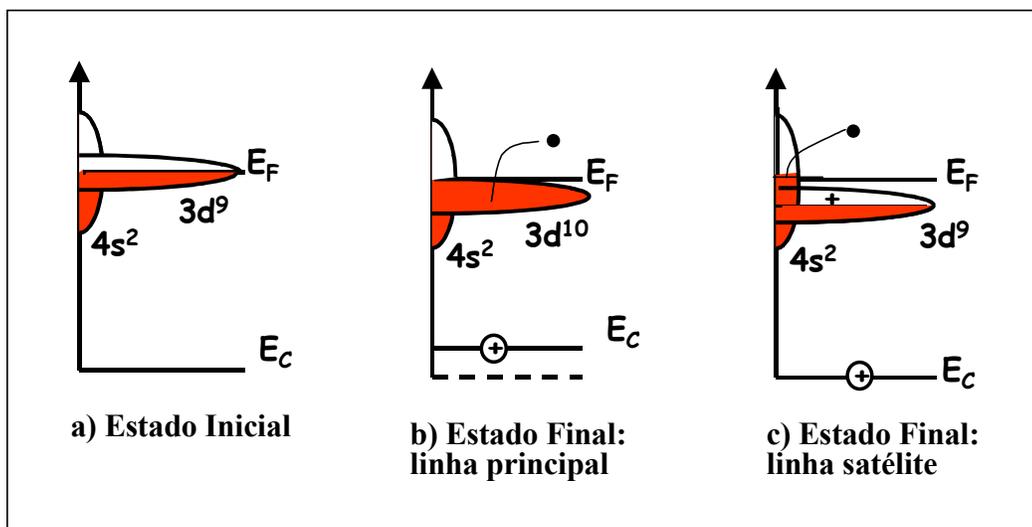


Figura 2.6 – Processo de blindagem do foto-buraco pelos elétrons de valência, para o Ni: (a) Estado inicial, (b) Estado final com blindagem d e (c) Estado final com blindagem $s-p$.

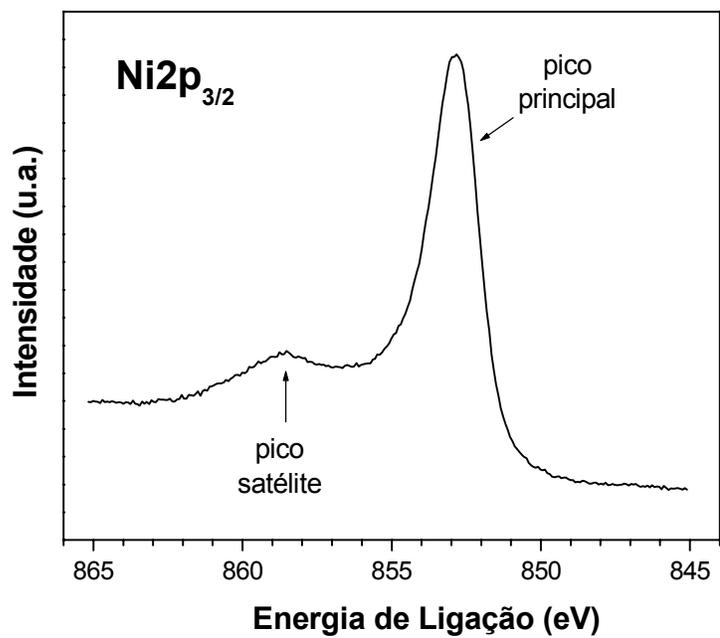


Figura 2.7 – Espectro de XPS do $Ni 2p_{3/2}$ ilustrando a linha satélite (à esquerda) e a linha principal (à direita).

O pico com maior intensidade é chamado linha principal e aparece com menor energia de ligação, o de menor intensidade, chamado de satélite *shake-up*, aparece com maior energia de ligação. As diferenças em energias são explicadas com base no efeito de blindagem. O pico principal é resultado da blindagem *d* e o satélite *shake-up* da blindagem *s-p*.

Assim, no caso do *shake-up*, quando a banda é atraída pelo buraco de caroço, ela leva consigo uma vacância de um estado *d*, esta configuração no estado final é a de um estado excitado, e portando, o fotoelétron quando sai tem sua energia perturbada pela presença desta vacância, levando a uma menor energia cinética, conseqüentemente uma maior energia de ligação.

Por ser um efeito de banda, os satélites *shake-up* devem aparecer em todos os picos de caroço do elemento em questão.

O Cu por possuir seus estados *d* de valência ocupados sofre apenas o efeito de blindagem em seus estados de valência *s-p* vazios, e assim apresenta apenas um configuração de estado final, portanto, apenas um pico deve aparecer em um espectro de XPS de um único estado eletrônico.

2.4 Parâmetro Auger

O parâmetro Auger, simbolizado aqui por ξ , é uma grandeza que permite argumentar a respeito do estado final do átomo excitado. O átomo no estado final de uma transição Auger, com a adição da carga de blindagem, possui em sua configuração duas vacâncias (ver figura 2.5), que caracteriza um estado excitado. O parâmetro Auger é definido como a interação de Coulomb entre as vacâncias e como um efeito de relaxação do átomo, como mostra a equação [35]:

$$\xi = BE_i - BE_j - BE_k - K_{ijk} \quad (2.24)$$

com os BE_μ ($\mu=i, j$ ou k) as energias de ligação para os níveis μ envolvidos na transição Auger. K_{ijk} a energia cinética do elétron Auger. Todas as energias estão mostradas na equação (2.24), estão em relação ao Nível de Fermi. A característica de relaxação se evidencia quando compara-se a equação (2.24) com a equação (2.22), ou simplesmente por dizer que, as grandezas do lado esquerdo da equação (2.24) não se anulam.

Os átomos de Cu ou Ni numa liga Ni_xCu_{1-x} podem apresentar mudanças em sua estrutura eletrônica com relação ao metal puro. Uma mudança da estrutura eletrônica significa um rearranjo dos elétrons, e isto indica mudanças das configurações do estado final do átomo, que por sua vez, leva à uma mudança na energia de relaxação numa transição Auger. Com base no significado do parâmetro Auger, espera-se observar mudanças no seu valor, caso os átomos na liga tenham uma estrutura eletrônica diferente que no metal puro.

A idéia portanto é, acompanhar a variação do parâmetro Auger, $\Delta\xi(x)$, para as diferentes concentrações da liga. Essa variação é definida como:

$$\Delta\xi(x) = \xi(x) - \xi \quad (2.25-a)$$

$\xi(x)$ e ξ representam o parâmetro Auger na liga e no metal puro, respectivamente. Substituindo a equação (2.24) em (2.25-a) encontramos:

$$\Delta\xi(x) = -\Delta BE_j - \Delta K_{ijk} \quad (2.25-b)$$

que pode ser medida experimentalmente.

2.5 Deslocamentos de Energia

Como mencionado anteriormente, mudanças que ocorrem no ambiente eletrônico de um átomo é devido ao ambiente químico em que ele se encontra. A energia de ligação de um nível de caroço de um átomo é estabelecida por um potencial atômico. É natural que na formação de

um sólido metálico, a interação de um átomo com os demais, ocasione mudanças neste potencial de duas principais naturezas, há uma relaxação atômica, correspondendo a perdas de energia do átomo para o sólido (extra-atômica), ou uma compressão atômica, correspondendo ao acúmulo de energia potencial que o átomo recebe da rede cristalina. Nestes casos, espera-se então uma variação das energias de ligação dos níveis eletrônicos em relação ao átomo livre e dentro do sólido metálico. Essas energias de ligação devem diminuir ou aumentar para os casos de relaxação ou compressão, respectivamente.

O exemplo do átomo livre e dele dentro do ambiente de um sólido metálico, também pode ser aplicado para o caso de um átomo em metal puro e dele no ambiente de uma liga, uma vez que existe uma diferença nos ambientes eletrônicos. Neste sentido, a variação da energia de ligação para um elemento A em uma liga $A_{1-x}B_x$ e ele em um metal puro é escrita como:

$$\Delta BE_i^A(x) = BE_i^A(x) - BE_i^A \quad (2.26)$$

onde $BE_i^A(x)$ e BE_i^A , são as energias de ligação de um nível i do elemento A na liga e no metal puro, respectivamente. Essa variação de acordo com a teoria da densidade funcional [7,8], é definida através de uma distribuição contínua de carga fazendo a aproximação para um sistema com densidade uniforme, isto é representado pela integral sobre o número de estados ocupados, como mostra a equação (2.27):

$$\Delta BE_i^A(x) = - \int_0^1 \Delta \varepsilon_i(n_i) dn_i - \Delta \phi \quad (2.27)$$

onde n_i é o número de estados ocupados de um i -ésimo orbital e $\varepsilon_i(n_i)$ é ao autovalor de energia das equações de Kohn Sham para um-elétron, dado pelas equação (2.28).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(n, \vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.28)$$

O termo entre colchetes na equação (2.28) pode ser considerado como um Hamiltoniano h e a equação (2.22) pode ser reescrita de forma sintética, como:

$$h(x)|\psi_i(x)\rangle = \varepsilon_i^x \psi_i(x) \quad (2.29-a)$$

$$h|\psi_i\rangle = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.29-b)$$

As equações (2.29-a) e (2.29-b) são colocadas para representar os autovalores gerados de um orbital i na liga e no metal puro, respectivamente. Os auto-valores possíveis são obtidos pelos elementos de matriz:

$$\langle \psi_i | h(x) | \psi_i(x) \rangle = \varepsilon_i^x \langle \psi_i | \psi_i(x) \rangle \quad (2.30-a)$$

$$\langle \psi_i(x) | h | \psi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \psi_i(x) | \psi_i \rangle \quad (2.30-b)$$

e assim a variação do autovalor é simplesmente:

$$\Delta \varepsilon_i(x) = \varepsilon_i^x - \varepsilon_i \quad (2.31)$$

Considerando separadamente os operadores no Hamiltoniano h , para operarem individualmente nas equações (2.31), encontra-se que o termo cinético é o mesmo, tanto na liga como no metal puro, e para estados altamente localizados como os de caroço, o termo de correlação e troca é aproximadamente de mesma magnitude, para a liga e o metal puro, cancelando-se. Nessa aproximação a diferença dos autovalores é dada aproximadamente somente pela contribuição do potencial iônico de Hartree [35], ou seja:

$$\Delta \varepsilon_i(x) \cong \Delta v(0) \quad (2.32)$$

O algarismo "0" entre parenteses mostra a característica não local (independente de \bar{r}). Dentro deste contexto, é possível fazer uso do modelo quase atômico que indica que a célula atômica,

onde ocorreu a foto-excitação, não é perturbada pelo ambiente do sólido, devido ao efeito de blindagem. Este fato torna a investigação da energia de um nível de caroço mais “limpa”, do ponto de vista das interações. Portanto, é possível separar o potencial $v(0)$ em duas integrais, uma sobre um volume V_I , limitando a célula atômica eletricamente neutra em relação ao sólido, e outra integral sobre um volume V_E externo extendendo para o infinito, incluindo a barreira de superfície dipolar [30], logo:

$$\Delta v(0) = \int_{V_I} \frac{\Delta \rho(n, \vec{r})}{r} d^3 r + \int_{V_E} \frac{\Delta \rho(\vec{r})}{r} d^3 r \equiv \Delta \Phi_I + \Delta \Phi_E \quad (2.33)$$

onde: $\Phi \equiv \int_{V_\mu} \frac{\rho}{r} d^3 r$, com $\mu = I$ ou E .

Das equações (2.27), (2.31) e (2.33), o deslocamento de energia de ligação de caroço é considerada como a soma de um termo, $\Delta \Phi_I$, estritamente relacionada ao átomo, $\Delta \Phi_E$, ao sólido não perturbado. Se a célula atômica é considerada como uma esfera, como o potencial considerado leva um tratamento não-local, o potencial externo dela pode ser considerado sobre toda sua superfície, distribuído uniformemente sobre ela. Isto gera uma característica de independência de posição da célula atômica na liga (sólido), nesse sentido a liga possuindo caráter randômico não interferirá na determinação da energia de ligação. Usando a definição da barreira dipolar de superfície, D , dada pela equação:

$$D = E_F + \phi \quad (2.34)$$

para expressar Φ_E , isto é, $\Phi_E = -D$, encontra-se para o deslocamento da energia de ligação de caroço, dada pela equação (2.21), em relação ao nível de Fermi, a seguinte expressão:

$$\Delta BE_i^A(x) \cong - \int_0^1 \Delta \Phi_I(n_i) dn_i + \Delta E_F^A(x) \quad (2.35)$$

onde:

$$\Delta E_F^A(x) = E_F^A(x) - E_F^A \quad (2.36)$$

$E_F^A(x)$ e E_F^A , são as energias de Fermi para a liga e metal puro, respectivamente. Contudo, se considerarmos uma variação linear para o potencial eletrostático com Z (número atômico), a equação para o deslocamento de energia pode ser expressa simplesmente por [35, 36]:

$$\Delta BE_i(x) = -U_d \delta n_d(x) - U_{sp} \delta n_{sp}(x) + \Delta E_F(x) + \Delta v(x) \quad (2.37-a)$$

$$U_\alpha = \int \frac{\Delta \rho(x, n_\alpha, \vec{r})}{r} d^3 r \quad (2.37-b)$$

$$\delta n_\alpha(x) = n_\alpha(x) - n_\alpha \quad (2.37-c)$$

onde $\alpha = d$ ou sp . U_α representa explicitamente a densidade de cargas da banda e $\delta n_\alpha(x)$ é a mudança do número de ocupação dos estados de banda e $\Delta v(x)$ é a correção de volume para célula atômica devido a efeitos de compressão ou expansão do átomo.

A equação (2.37-a) difere da equação (2.35) apenas na representação dada pela integral tomada sob o número de estados ocupados. Ao escrevermos a equação (2.37-a) estamos considerando separadamente os termos na expansão realizada sobre a energia total do sistema [35, 37, 38]. Essa expansão é escrita como:

$$E_f^T(n - \Delta n, i) - E_f^T(n) = -\varepsilon_i \Delta n - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial n} \right) \Delta n^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_i}{\partial n^2} \right) \Delta n^3 - \dots \quad (2.38)$$

onde $\Delta n = -1$ e $\varepsilon_i = \frac{\partial E_f^T}{\partial n}$.

Ao considerarmos a expansão para escrever o deslocamento de energia do nível de caroço, os termos de primeira ordem são aproximados à variação linear do potencial

eletrostático. Os termos de ordem superior, representando as energias de relaxação são expressos unicamente pelo termo $\Delta v(x)$.

Como podemos notar na equação (2.37-a), o produto $U_\alpha \delta n_\alpha(x)$, $\alpha = d$ ou sp , carrega a informação de transferência de carga. Portanto, também é de observar das equações (2.37), que o deslocamento da energia de ligação de caroço depende basicamente, dentro deste contexto, da soma de dois termos: um envolvendo a densidade de cargas e outro em consequência, a mudança do nível de Fermi.

Qualquer mudança que ocorra na configuração eletrônica também levará a uma mudança da energia cinética de um elétron Auger, pois a configuração de relaxação do átomo também será outra. Reescrevendo a energia cinética do elétron Auger em termos das energias de ligação dos níveis de caroço envolvidos na transição, e considerando implicitamente a relaxação [36], tem-se:

$$K_{ijk}^A = BE_i^A - BE_j^A - BE_k^{A(j)} \quad (2.39)$$

onde A representa um átomo qualquer e $BE_k^{A(j)}$ é a energia de ligação do nível k na presença de um buraco no nível j . Logo, a variação de K_{ijk}^A é dada por [36]:

$$\Delta K_{ijk}^A(x) = -\Delta B_k^{A(j)}(x) \quad (2.40)$$

onde é considerado que as variações das energias dos níveis i e j são de mesma magnitude e assim se anulam. Aplicando a equação (2.37-a) na equação (2.40) obtemos:

$$\Delta K_{ijk}^A(x) = W_d \delta n_d + W_{sp} \delta n_{sp}(x) - \Delta E_F^A(x) - \Delta v(x) \quad (2.41-a)$$

$$W_\alpha = \int \frac{\Delta \rho(x, n_j(0), n_\alpha, \vec{r})}{r} d^3 r \quad (2.41-b)$$

onde $\alpha = d$ ou sp . Neste caso W_α se diferencia de U_α , porque a integral sobre o número de estados da célula atômica leva em conta a presença da vacância no estado j .

O nosso estudo das ligas $Ni_{1-x}Cu_x$ está baseado na aplicação das equações (2.37) e (2.41) utilizando medidas experimentais de XPS e XAES.

2.6 Análise das Concentrações das Ligas por XPS.

2.6.1 Introdução

A estrutura eletrônica nas ligas depende principalmente de sua concentração, porque é ela que determina o ambiente químico no qual o átomo se encontra. Portanto, todo o estudo deve considerar o tratamento que a amostra recebe, pois a concentração é sensível a determinados tratamentos.

A liga $Ni_{1-x}Cu_x$, como visto no capítulo 1, é suscetível à mudança em sua superfície por um bombardeamento de íons de Ar (processo de limpeza *in-situ*) que leva à um enriquecimento de Ni na superfície, dependendo do tempo exigido para fazê-lo, e também pode mudar por processos de aquecimento da amostra, que leva à uma segregação do Cu para a superfície. No entanto, estes são necessários para limpeza de uma amostra para análise de XPS ou XAES.

Utilizamos o próprio XPS para determinar a concentração das amostras. Os átomos que amostramos efetivamente estarão “vendo” a concentração medida, ou seja, os átomos que foto-excitamos estarão em torno de um ambiente que é a concentração medida, independente da última monocamada do material.

2.6.2 Metodologia

A equação de quantificação é obtida através de uma relação de comparação das intensidades (número de fotoelétrons por unidade de tempo, por unidade de área) dos fotopicos dos elementos constituintes da amostra. Para o nosso caso em particular, mostrado a seguir no capítulo 3, veremos que o analisador tem uma abertura estreita para entrada dos fotoelétrons, e foi operado com energia de passagem constante. Tivemos uma taxa de iluminação uniforme em ambas análises do Cu e Ni, e por fim as amostras eram homogêneas, dentro destas considerações, podemos escrever a intensidade de um fotopico através da equação [31]:

$$I_{\alpha} = \sigma_{\alpha}^j(h\nu)L_{\alpha}(\gamma)N_{\alpha}\lambda_{\alpha}(E_{\alpha})T(E_{\alpha}) \quad (2.42)$$

α sendo Cu ou Ni, $\sigma_{\alpha}^j(h\nu)$ é seção de choque de foto-ionização de um orbital j , $L_{\alpha}(\gamma)$ é a eficiência angular (ou assimetria angular) que depende do ângulo, γ , formado entre a direção do fóton incidente e a normal do analisador, N_{α} é a densidade atômica, λ_{α} é o livre caminho médio dos elétrons descrito como $\lambda_{\alpha} = 0,41a^{3/2}E_{\alpha}^{-1/2}$ (a em nanômetros e E_{α} em eV) [40], e $T(E_{\alpha})$ representa a transmissão do analisador, neste caso proporcional a $1/E_{\alpha}$.

Levando em conta o modo de operação do analisador, o mesmo em todas as condições de análise, e tomando $\lambda \cong E_{\alpha}^{1/2}$ temos:

$$N'_{\alpha} \propto \frac{I_{\alpha} E_{\alpha}^{1/2}}{\sigma_{\alpha}^j(h\nu)} \quad (2.43)$$

onde N'_{α} é a densidade atômica proporcional. A expressão para a concentração é então:

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{\left(\frac{I_x E_x^{1/2}}{\sigma_x^j(h\nu)} \right)}{\sum_i^n \left(\frac{I_i E_i^{1/2}}{\sigma_i^j(h\nu)} \right)} \quad (2.44)$$

x é o índice do elemento à ter sua concentração determinada, e n é o índice do números de elementos na liga (para as ligas aqui usadas $n=2$).

A intensidade de um fotopico é dada por toda a distribuição representada pela forma de linha, ou seja, é a área sob a curva, obviamente com a eliminação das contribuições secundárias como, background, satélites de raio-X, plamons, etc. A forma de linha, contudo, é alargada pelas contribuições referentes a fonte de excitação e ao instrumento, gerando conseqüentemente uma área maior. Como o interesse aqui é para fins de comparação e como o modo de operação usado no instrumento é FAT (*Fixed Annalizador Transmission*, discutido no capítulo seguinte), não há necessidade de separar as contribuições (deconvoluir as funções reponsáveis pela forma de linha) que aparecerá em igual magnitude para ambos picos dos elementos da liga.

As concentrações foram calculadas usando os valores tabelados de $\sigma(h\nu)$ determinados por Scofield [39], o livre caminho médio $\lambda_{\alpha}(E_{\alpha})$ é aproximadamente proporcional a $E_{\alpha}^{1/2}$. Os valores encontrados para as concentrações estão dentro de uma faixa 10 a 20 % de precisão [32].

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Espectroscopia de elétrons é uma técnica que necessita ser realizada em regime de Ultra-Alto-Vácuo (UHV). A necessidade para esta condição de UHV é para que a amostra não se contamine durante o tempo de análise. Essa contaminação ocorre naturalmente por adsorção química ou adsorção física (interação Van der Waals) das moléculas da atmosfera ambiente.

Se analisarmos duas superfícies em ambientes de diferentes pressões, alto-vácuo (HV) e ultra alto-vácuo (UHV), a taxa de contaminação (simbolizada por r) pode ser medida pela equação proveniente da teoria cinética dos gases [41]. Para exemplo, suporemos que cada molécula que interage com a superfície é adsorvida, isto é, taxa de adesão igual a 1. Escrevemos então a taxa de contaminação como:

$$r = 3.51 \times 10^{22} \frac{P}{(TM)^{1/2}} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right) \quad (3.1)$$

onde P é a pressão expressa em torr, T a temperatura em Kelvin e M o peso molecular em unidades de massa atômica. Normalmente a experiência é realizada em temperatura ambiente (300K) e os elementos contaminantes principais são: CO, CO₂, O₂ e H₂O. Da equação acima notamos que se fixarmos a temperatura, a taxa de contaminação é diretamente proporcional à pressão, e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molecular.

Para a contaminação com CO₂ ($M \cong 44$), a amostra sob o ambiente de HV ($5,0 \times 10^{-8}$ torr) levaria cerca de um minuto para ter a superfície recoberta, e em UHV ($5,0 \times 10^{-10}$ torr) levaria quase uma e meia. Felizmente, em uma situação real a razão do número de

moléculas adsorvidas para o número de moléculas que se chocam com a superfície da amostra é menor que 1 [28], o que leva a um tempo bem maior para a superfície ser recoberta.

3.1 Estação Experimental

As experiências de XPS e XAES, contou com um sistema experimental equipado com duas câmaras de vácuo, denominadas por câmara de preparação e câmara de análise, separadas por uma válvula gaveta que permite o isolamento e o controle das pressões individualmente.

A câmara de preparação é utilizada para a inserção da amostra dentro do sistema, permitindo trazer a amostra do ambiente de atmosfera e leva-la à uma pressão de 10^{-7} mbar. O bombeamento nesta câmara é feito por uma bomba turbo-molecular. A câmara de análise é sempre mantida em ambiente de Ultra-Alto-Vácuo, e seu bombeamento é realizado por uma bomba turbo-molecular e por uma bomba iônica da Perkin–Elmer de 270 l/s que propicia uma pressão residual $<5.0 \times 10^{-10}$ torr.

A câmara de análise, figura 3.1, possui os seguintes equipamentos: um tubo de raio-X com anodo duplo de Ti/Al; um canhão de elétrons VSW (*Vacuum Scientific Workshop*) modelo EG5; um canhão de íons para gases inertes da VSW modelo AS-10; manipulador XYZ Θ que permite ajustar a posição da amostra; um sistema de aquecimento da amostra e um analisador CHA (*Concentric Hemispherical Analyser*) da VSW modelo HA-100 com sistema de lentes 285 mm e detecção por um *channeltron*, e eletrônica de aquisição de dados VSW modelo HAC-5000 [42].

Um esquema da estação experimental utilizada está mostrada na figura 3.2, a seguir na figura 3.3 uma foto para ilustração.

Como particularidade da estação experimental o destaque aqui é para o analisador, que tem a função de selecionar as energias dos elétrons para serem detectados. Um esquema do analisador CHA é mostrado na figura 3.4.

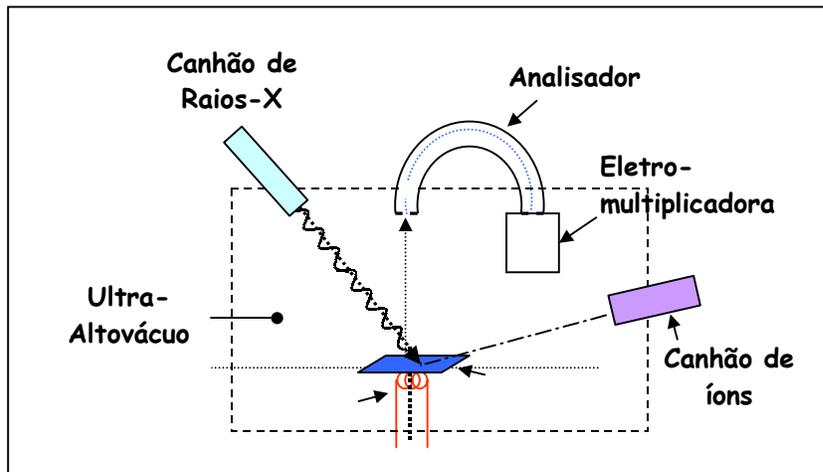


Figura 3.1: Esquema da câmara de análises

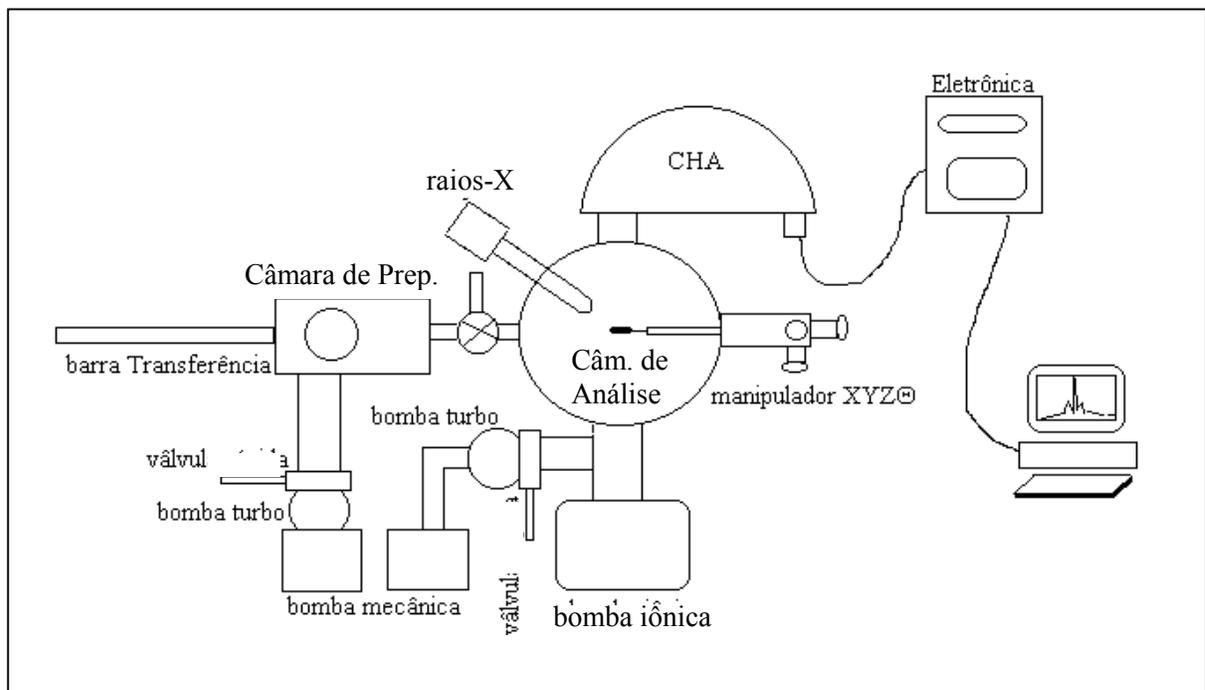


Figura 3.2 – Esquema da estação experimental de XPS (Grupo de Física de Superfícies-Unicamp)

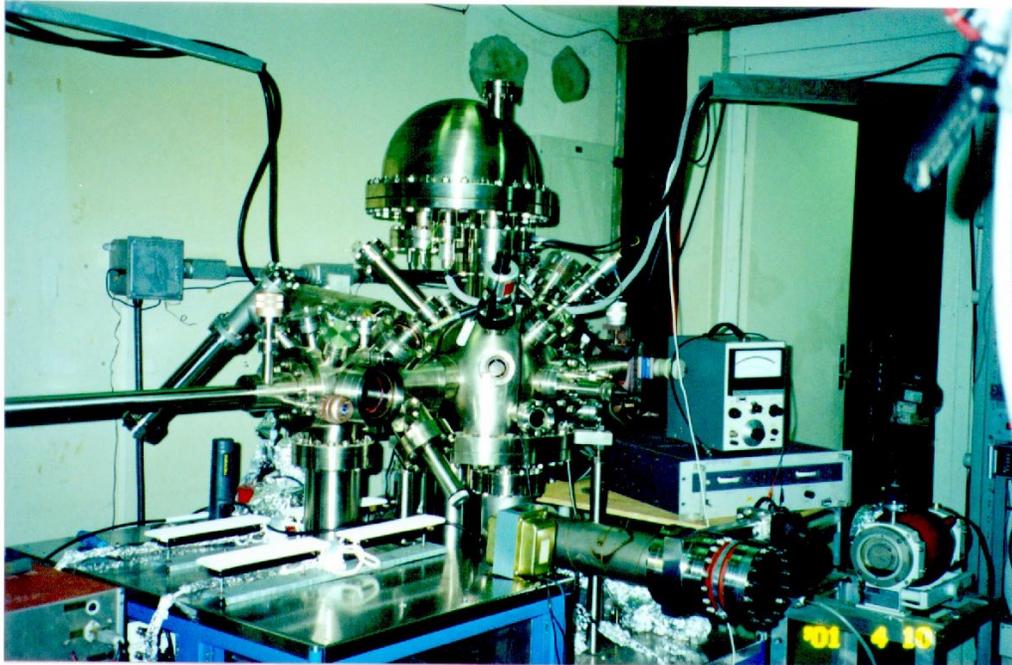


Figura 3.3 –Estação experimental de XPS (Grupo de Física de Superfícies - Unicamp)

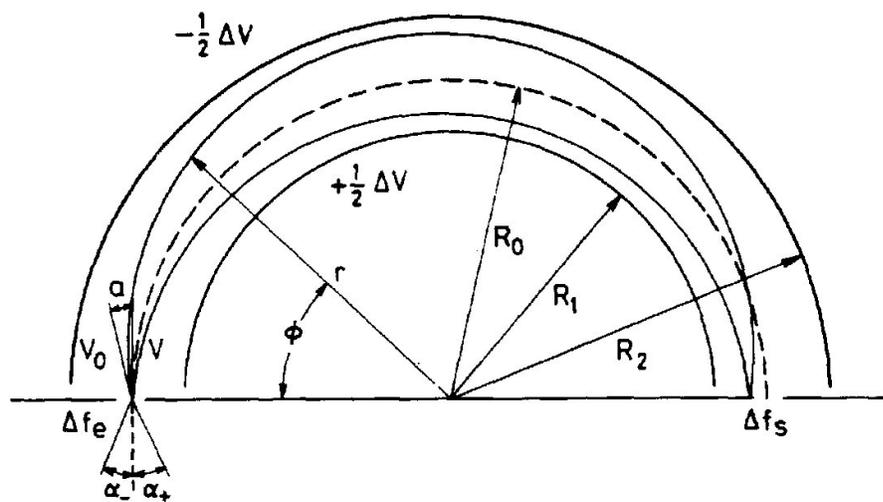


Figura 3.4 – Esquema do princípio de operação do analisador de elétrons CHA [31].

Como observado na figura 3.4 o CHA consiste de um capacitor formado por duas calotas esféricas concêntricas de raios diferentes, R_1 e R_2 e espaçadas entre si. Sob condições de operação, a calota interna é mantida em um potencial positivo e a calota externa em potencial negativo. O princípio de funcionamento do analisador consiste em permitir (selecionar) que elétrons com energias específicas entrem pela fenda Δf_e e passem através do campo elétrico de dispersão entre as calotas, conseguindo atingir a fenda de saída Δf_s para serem detectados. A forma geométrica do CHA, permite a entrada de elétrons provenientes de diversas direções tendo a mesma energia para serem detectados, dentro do limite de um ângulo sólido, α ($\sim 5^\circ$), ou dentro de uma faixa de energia ΔE na qual o analisador não faz diferenciação, dando assim sua resolução de energia, definida por [42]:

$$\Delta E = E \left(\frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (3.2)$$

onde E é a energia de passagem, w é o tamanho da abertura da fenda de entrada, R_0 é o raio médio entre as calotas e α é o ângulo sólido de aceitação para entrada dos elétrons no analisador.

Antes da fenda de entrada do analisador existe um conjunto de lentes eletrostáticas, omitidas no desenho da figura 3.4, que tem a função de focar e retardar a velocidade dos elétrons antes deles serem injetados dentro do analisador. A maneira como as lentes operam dependerá do tipo de experiência a ser efetuada, que pode ser de dois modos: taxa de retardo fixa (FRR) e transmissão fixada (FAT).

No modo FRR as lentes são ajustadas para manter um fator constante de desaceleração dos elétrons. No modo FAT as lentes possuem um potencial variável de acordo com a energia do elétron, e eles são desacelerados à uma energia de passagem constante. Este último modo de operação permite ter uma resolução fixa, de acordo com a equação (3.2). Este é um fator importante para quantificação, que necessita fazer comparações entre as áreas dos picos. Embora o modo FRR tem variação de resolução, pelo fato de ter a energia de passagem

variável, essa operação tem ganhos quanto aumento na eficiência de detecção do sinal, isto é, do número de contagens dos elétrons, para energias mais altas.

Os experimentos realizados para este trabalho com todas as ligas, usou o modo FAT, com uma energia de passagem de 44 eV, a fenda de entrada (e saída) tem uma abertura de 4mm, o ângulo sólido de aceitação é de $\sim 5^\circ$, e o raio médio do analisador mede 100mm, possuindo uma resolução de energia de $\approx 0,6$ eV.

3.2 Confeção das Amostras

As amostras constituem uma série de ligas $Ni_{1-x}Cu_x$ com diferentes concentrações, indo de Ni puro à Cu puro (diversos valores de x entre $0 \leq x \leq 1$), e ainda uma amostra de $Ni_{90}Au_{10}$ e uma de $Cu_{90}Au_{10}$ (90 e 10 são os percentuais atômicos).

A primeira etapa para a confecção das amostras consistiu em escolher nominalmente as concentrações, depois fizemos a estequiometria dos materiais para obter as concentrações desejadas para um peso total da amostra de aproximadamente $\frac{1}{2}$ grama. Os valores dos pesos moleculares foram, para o Cu 63,54 u.m.a, para o Ni 58,71 u.m.a e o Au 196,97 u.m.a.. O material utilizado foi o Cu 99,99% de pureza, Ni 99,98% de pureza e o Au 99,99% de pureza, todos da Goodfellows. O material foi devidamente limpo com ataque químico de ácido nítrico, depois retalhado e pesado em uma balança digital de 0,1 mg de precisão.

A confecção das ligas foi feita utilizando um forno a arco-voltáico em atmosfera de argônio, fundindo os materiais de uma amostra a cada vez, com os respectivos percentuais já pesados. O processo de fundição foi realizado no mínimo 3 vezes, mudando de direção o corpo da amostra à cada fundição, com o objetivo de obter uma composição mais homogênea possível. Após a produção das ligas, com o intuito de produzir uma única fase nas amostras, elas foram encapsuladas a vácuo em um tubo de quartzo, em seguida levadas à um forno, onde receberam um tratamento térmico, ficando submetidas a uma temperatura de 750 °C por 96

horas, ao serem retiradas sofreram um brusco resfriamento em água (temperatura ambiente).

As amostras foram então prensadas e depois laminadas a frio, sofrendo uma deformação plástica, até terem a forma de lâminas delgadas. O passo final desta etapa foi corrigir imperfeições superficiais, lixando de modo gradual cada uma das amostras, com lixas d'água de granulação 360 a 2000. Depois as amostras foram polidas com pasta alumina. Elas apresentam um tamanho aproximado variando de 1 a 2 cm de comprimento, 0.5 a 1cm de largura e espessura entre 0.5 a 1.5 mm.

3.3. Calibração da Escala de Energia do Espectrômetro

Como qualquer outro instrumento de medida, o espectrômetro de elétrons também deve ter sua escala de energia calibrada. A calibração foi realizada com bases em valores de energias de alguns picos do Au e do Cu, fornecidos pela literatura, que estão mostrados na tabela 3.1 a seguir. Estes elementos foram escolhidos por que eles apresentam algumas vantagens como, fácil limpeza e por serem quimicamente inertes, ou seja, pouco reativos quimicamente [1]. Estas características são importantes porque garantem um material mais puro levando à um valor de energia mais confiável dos picos.

Construímos uma curva de calibração da diferença das energias versus o valor medido, observamos que a correção a ser feita é dada por uma função polinomial crescente de segunda ordem e obtemos os coeficientes de correção para o valor de energia medido. A curva de calibração (correção) é mostrada abaixo na figura 3.5 a seguir, e a correção é dada pela equação (3.3) abaixo.

$$E_{lit.} = -7,9518 \times 10^{-7} (E_{med})^2 + 0.0039 E_{med} - 3,9277 \quad (3.3)$$

Tabela 3.1 – Energia de alguns picos de XPS usados para calibração do espectrômetro

Picos	Energias Cinéticas ⁴³¹ p/ calibração (eV) - LITERATURA	Energias medidas (eV)- EXPERIMENTAL	Diferença (EXP. - LIT.)
Cu 2p _{3/2}	553,9	551,9 (±0,1)	-2,0
Au 4d _{5/2}	1151,5	1151,1 (±0,1)	-0,4
Au 4f _{7/2}	1402,5	1402,5 (±0,1)	0
Au M ₅ N _{6,7} N _{6,7}	2015,8	2016,6 (±0,1)	0,8

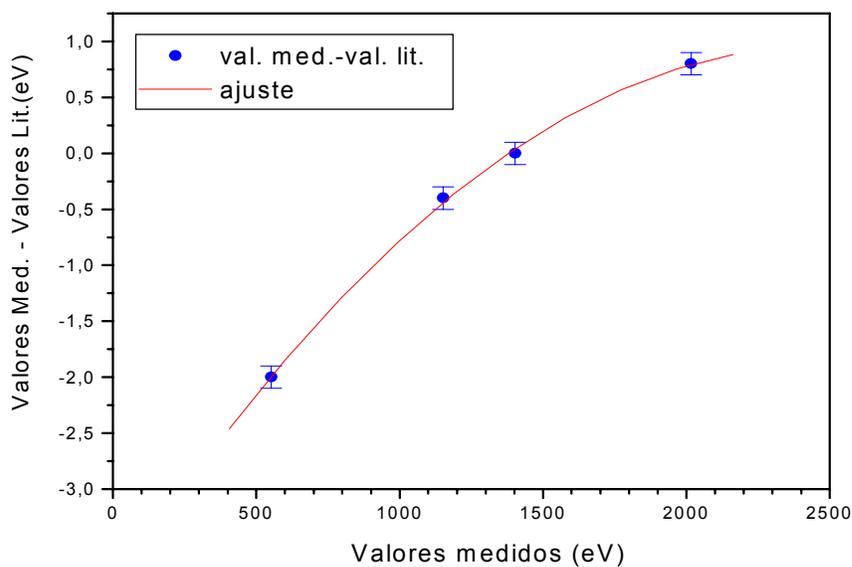


Figura 3.5 – Curva de calibração para as medidas de XPS e XAES

Após a escala de energia ser calibrada, as energias dos elétrons medidas, mostraram-se repetitivas dentro de 0.1 eV, tomamos então este valor como nossa precisão experimental.

3.4 Procedimentos Experimentais

Nesta seção é descrito a rotina experimental, colocada na ordem em que foi efetuada para cada amostra, dividida em duas subseções: A primeira descrita como preparação da amostra, que inclui o processo de limpeza e aquecimento, e a segunda o experimento.

3.4.1 Preparação das amostras

A limpeza da amostra é parte importante, tanto quanto a própria rotina de aquisição de dados, pois os resultados deste último processo dependem da execução do primeiro. Aqui descrevemos duas etapas diferentes e importantes que foram utilizadas para limpar as amostras: limpeza *ex-situ* e limpeza *in situ*.

A limpeza *ex-situ* trata-se de um polimento da superfície, realizado depois dela ter sido lixada, e tem como objetivo minimizar a rugosidade da superfície devido aos sulcos gerados durante o processo de desbaste com lixa, e principalmente eliminar impurezas adsorvidas sobre ela. O polimento foi feito com pasta alumina de 3 e 0.5 μm aplicando-a com algodão, até que se atingisse uma face espelhada. Em seguida a amostra foi desengraxada num banho de tricloroetileno, depois imersa em acetona, para remover os resíduos deixado pelo tricloroetileno e por último imersa em álcool isopropílico. Todo este processo químico de limpeza foi realizado sob agitação ultrasom.

Após o tratamento da superfície (amostra pronta para ser inserida no sistema) foi realizada a limpeza *in situ*. O objetivo desse procedimento em específico foi remover moléculas que tenham aderido a superfície da amostra até ela ser colocada em ambiente de UHV para análise. Para isso a amostra foi bombardeada com íons de Ar de 500 eV de energia até a retirada dos contaminantes (principalmente C e O).

O estágio final desta etapa foi então aquecer a amostra (*annealing*) a $\approx 700^\circ\text{C}$ entre 1 a 5 minutos, dependendo da amostra. Este processo foi tomado com o intuito de

promover uma reorganização da estrutura do material danificada pelo bombardeamento de íons e também para liberação de átomos de Ar, que ficaram implantados na amostra, durante a execução do bombardeamento. A figura 3.4 mostra um espectro da liga Ni₄₀Cu₆₀, antes e depois da limpeza *in situ* e de seu aquecimento, mostrando o contaminante e sua eliminação, respectivamente.

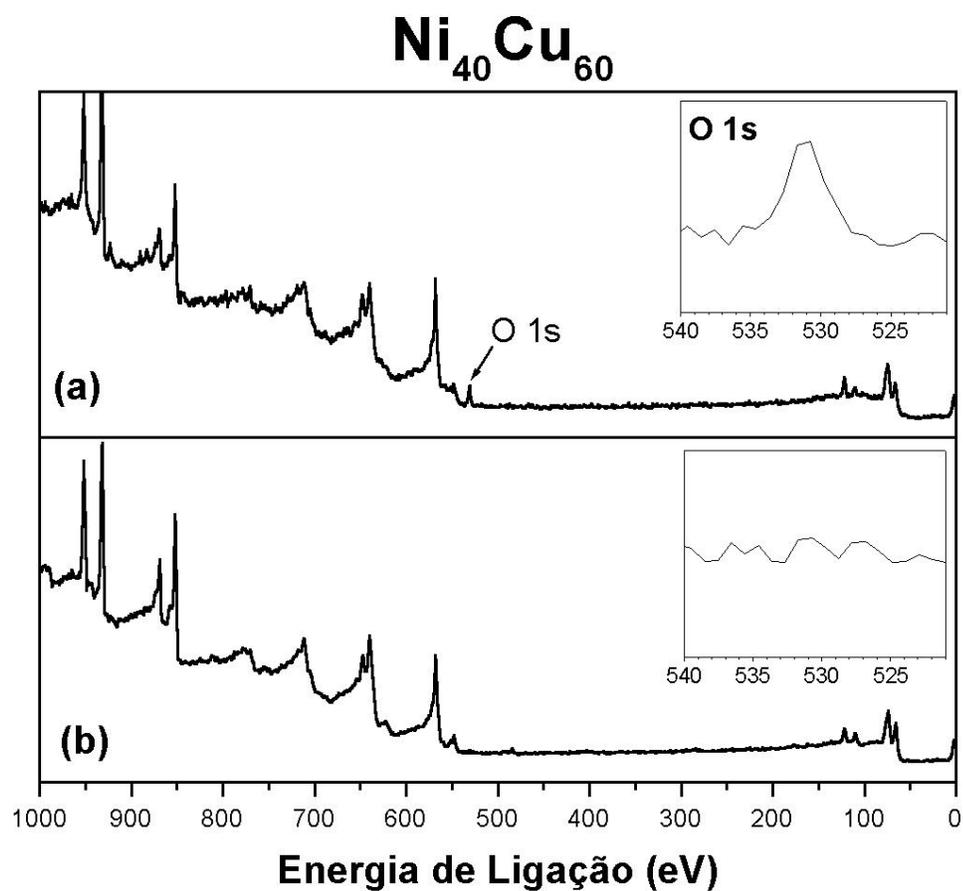


Figura 3.6 – Espectro de XPS da liga Ni₄₀Cu₆₀: (a) antes e (b) após, a limpeza *in situ* e aquecimento.

O tempo de bombardeamento e de aquecimento variou de acordo com cada amostra, porquê estes processos alteram as proporções dos elementos em camadas próximas a

superfície em liga de Ni-Cu. O Cu sofre forte segregação quando aquecido, enriquecendo as camadas mais externas, e durante o bombardeamento sua remoção é mais fácil, o que leva à uma superfície mais enriquecida de Ni [24, 22, 27]. Tais fenômenos são difíceis de controlar para conseguir uma proporção desejada. Para alcançar estes propósitos foi necessário repetir algumas dessas etapas várias vezes, o que consumiu grande parte do tempo na preparação de algumas amostras para a análise.

3.4.2 Experimento

Para uma posterior comparação adequada entre as análises, procuramos trabalhar sob as mesmas condições experimentais. As amostras foram todas posicionadas em um mesmo ângulo de $\cong 45^\circ$, com a normal do analisador, $\cong 100^\circ$ com a normal do tubo de raios-X, acreditamos que este era o melhor ângulo para fazer as medidas, devido a geometria raio-x-amostra-analisador. A razão reside no fato que, neste ângulo a intensidade do sinal é menos afetada pela posição da amostra. As amostras foram devidamente aterradas para não afetarem a energia dos fotoelétrons através de um campo elétrico, criado em função do carregamento eletrostático, quando a amostra é foto-excitada. Foi utilizado um feixe de raio-X do Al para foto-ionoização de caroço do Cu, Ni, Au e excitação de elétrons Auger $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu, e utilizou-se para excitação dos elétrons Auger $M_3N_{45}N_{45}$ do Au raio-X do Ti, ambos não monocromatizados. Teve-se o cuidado de utilizar a mesma potência dos raios-X para uma mesma amostra. O analisador foi operado em modo constante de energia (FAT), com energia de passagem de 44 eV.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA DA ANÁLISE DE DADOS

4.1 Introdução

Os espectros experimentais de XPS (como o de XAES) são formados pela contribuição de vários eventos físicos que ocorrem na realização da experiência e são inerentes à ela, levando à um formato característico. Assim, em um espectro experimental, está embutido em sua forma, o tempo de vida do foto-buraco (criado na foto-ionização), a largura de linha da fonte de excitação, a resolução do analisador. Adicionado ao pico, aparece no espectro o fundo inelástico, produzido por elétrons que sofreram perdas de energias ao saírem do material (*background*), excitação de plasmons extrínsecos ou intrínsecos, linhas satélites, etc.

Podemos apontar dentre os eventos que aparecem nos espectros coletados pelo sistema mostrado no capítulo anterior, dois principais, cujas contribuições para as intensidades dos espectros devem ser desprezadas para a análise dos dados. São eles: satélites de raios-X e *background*. Embora os satélites de raios-X possam ser evitados usando um monocromador ou simplesmente usando uma radiação monocromática para a foto-excitação (ex: radiação síncrotron), o *background* é impossível de se evitar, pois a formação dele está intrinsecamente ligada a saída de elétrons da amostra.

Podemos eliminar as contribuições dos satélites de raios-X e *background*, recorrendo a métodos e modelos. A metodologia usada neste trabalho para fazer isto é mostrada a seguir para cada caso.

4.2 Subtração de Satélite de Raios-X $K\alpha_{3,4}$

Este foi o primeiro procedimento efetuado no processo de análise dos dados, e se fez necessário devido a não monocromatização do feixe de raios-X. Um feixe não

monocromático exibe várias linhas de energia e cada uma delas provoca eventos de fotoemissão, gerando fotoelétrons com energias diferenciadas provenientes de um mesmo estado eletrônico. Os picos de menor intensidade produzidos por essas linhas secundárias de raios-x são chamados de satélites de raios-X.

A eliminação destes satélites é importante, porque em determinados casos, eles contribuem para a intensidade dos picos principais, o que leva a uma mudança na forma de linha. Nos espectros aqui estudados a contribuição de satélite de raios-X aparece sobreposta na "cauda" do pico do Cu $2p_{3/2}$ e no satélite de *shake-up* do Ni $2p_{3/2}$, cuja discussão é feita logo a seguir.

No caso do anodo de Al que utilizamos, os satélites mais intensos foram devido as linhas de raios-X $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$, os fótons que correspondem a estas linhas possuem maior energia que os fótons da linha principal $K\alpha_{1,2}$. As linhas satélites $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$ são separadas da $K\alpha_{1,2}$ por uma distância de $\cong 9,8$ eV e $\cong 11,8$ eV, e devem aparecer no espectro de XPS para o lado de menor energia de ligação (lado de maior energia cinética). Por exemplo, a figura 4.1 mostra o espectro da radiação de excitação produzido por um anodo de magnésio.

A figura 4.2 ilustra o aparecimento do satélites de raios X $K\alpha_{3,4}$ nos espectro do Ni 2p, Cu 2p e Au 4f. Os satélites dos picos $2p_{1/2}$ do Ni e do Cu não estão completamente aparentes, como estão para os pico $2p_{3/2}$, porquê estão incorporados próximos ao segundo pico do próprio dubleto e sobreposto a um alto *background*, respectivamente. No caso do Ni, o satélite de raio-X do pico $2p_{1/2}$ coincide com o satélite de *shake-up*, do pico $2p_{3/2}$ (fig. 4.2 (a)) dificultando sua visualização. No caso do pico de Cu $2p_{3/2}$, vemos que cauda do lado direito de maior energia de ligação, está sobrepondo parcialmente o satélite de raio-X do pico $2p_{1/2}$ (fig. 4.2 (b)), juntamente com o fundo produzido pelos elétrons espalhados inelasticamente. Os picos 4f's do Au não apresentaram o problema de estarem sobrepostos com os satélites de raios-X, porquê a energia de separação deste dubleto é de aproximadamente 4 eV, ficando longe da região dos picos de satélites (fig. 4.2 (c)).

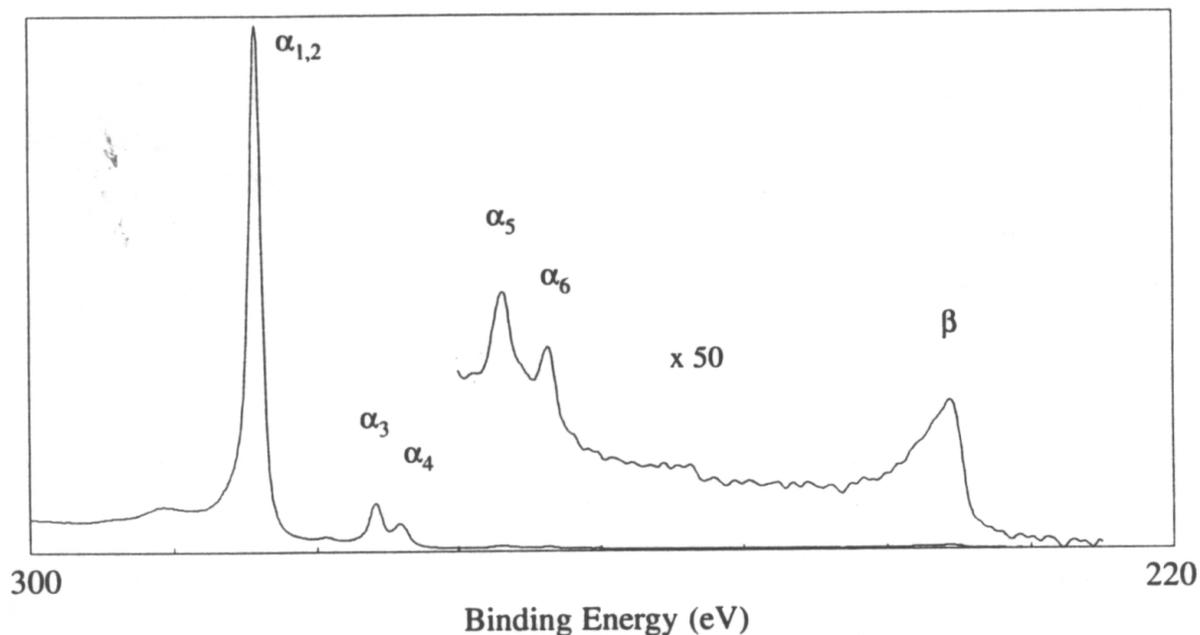


Figura 4.1 – Espectro de emissão de raios-X da camada K do Mg, semelhante ao produzido por um anodo de Al, cuja principal diferença são as energias dos picos [J. F. Moulder *et. al.*, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, Minnessota, USA].

Para iniciar a discussão sobre a subtração dos satélites de raios-X é preciso antes, esclarecer o significado das intensidades dos espectros de XPS. As intensidades de um espectro são traduzidas como o número de elétrons por unidade de tempo para uma dada energia. A tabela 4.1 mostra as intensidades relativas à linha principal, de picos satélites produzidos por outras linhas de raios-X, e também seus deslocamentos em energia em relação à linha principal. As demais linhas, $K\alpha_5$, $K\alpha_6$ e $K\beta$ não “sujaram” os espectros, pois os fotopicos correspondentes a elas estão fora da região dos picos usados na análise, e devido a suas baixas intensidades, esses fotopicos são encobertos pela maior intensidade proporcionada pelo fundo, e não são visualizadas nos espectros de XPS expostos neste trabalho, como mostra a figura 4.3 em seguida.

Tabela 4.1 – Energias e intensidades de algumas linhas satélites de raios-x $K\alpha$ e $K\beta$ de Al [44].

Linhas de raio-X de Al	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Deslocamento	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
Intensidade relativa	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,55

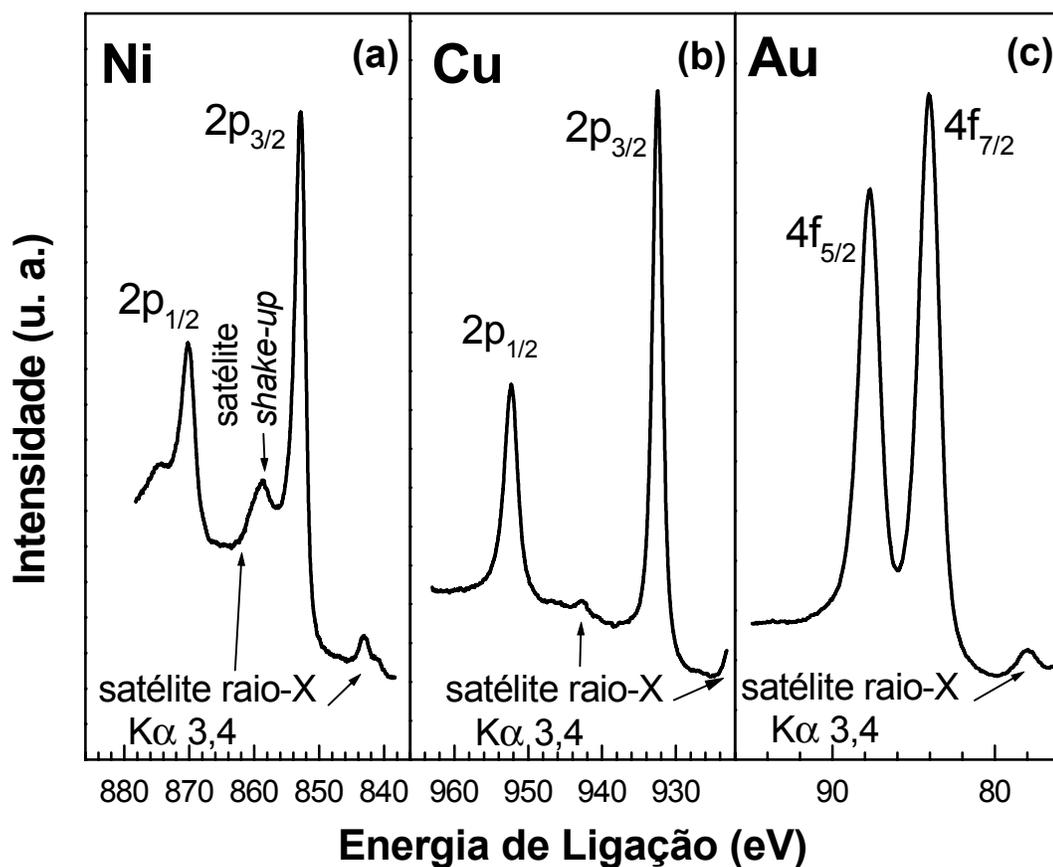


Figura 4.2 – Espectro de XPS: (a) Ni 2p, (b) Cu 2p, (c) Au 4f. As linhas principais que recebem o nome dos dupletos, correspondem aos fotoelétrons excitados com $K\alpha_{1,2}$ e os picos a esquerda do espectro, correspondem aos fotoelétrons excitados com $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$.

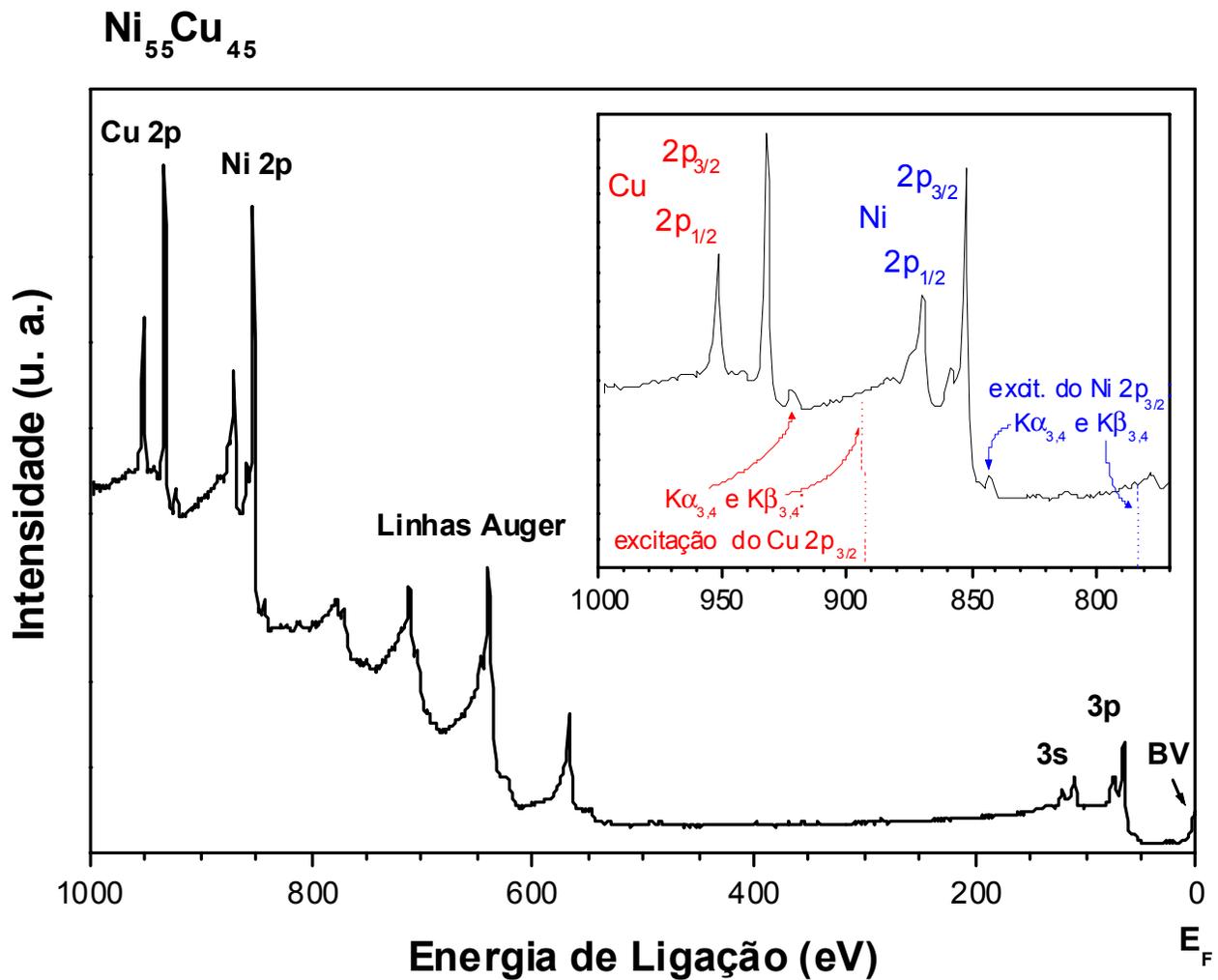


Figura 4.3 – Espectro de XPS em ampla varredura (*long Scan*) da liga Ni₅₅Cu₄₅. No detalhe os picos mais intensos, 2p do Cu e do Ni, e as regiões dos satélites K $\alpha_{3,4}$ e K β . Devido as baixas intensidade os satélites K β não são visíveis no espectro.

A maneira utilizada para eliminar os satélites de raios-X foi usar os dados de altura relativa (intensidade relativa) e deslocamento, mostrado na tabela 4.1. A idéia é reproduzir um espectro excitado somente pelas linhas K α_3 e K α_4 , depois subtraí-lo do espectro

original. Primeiramente, vamos destacar as intensidades relativas entre os picos, ou seja, os satélites correspondentes as excitações $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$, correspondem 6,4% e 3,2% do pico principal, respectivamente. Para uma melhor discussão, usaremos como exemplo o espectro de Cu 2p, supondo que l seja o índice do canal de energia inicial do espectro, com intensidade I_l de valor $l=923,5$ eV, e N seja o último canal de energia de valor $N=963,5$ eV, supondo ainda que seja 0.1eV por canal. O espectro neste caso é, a coleção de intensidades de todo o conjunto de canais definidos à formarem a região de energia. Com base nos dados da tabela 4.1, as respectivas intensidades de satélite $I_i^{\alpha 3}$ e $I_i^{\alpha 4}$, relativas a uma intensidade I_i do espectro original, foram dadas por:

$$I_i^{\alpha 3} = 0.064 I_i \quad (4.1-a)$$

$$I_i^{\alpha 4} = 0.032 I_i \quad (4.1-a)$$

onde i é o índice do i -ésimo canal de energia do espectro. O conjunto de todos as intensidades, $I_i^{\alpha 3}$ à $I_N^{\alpha 3}$, e $I_i^{\alpha 4}$ à $I_N^{\alpha 4}$ reproduzem apenas os espectros com intensidades reduzidas pelas proporções dadas nas equações acima. Para obtermos os espectros correspondentes as excitações $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$, fizemos então os deslocamentos de energia, de cada um desses espectros, de acordo com os valores dados na tabela 4.1, isto é, $I_i^{\alpha 3}$ deve estar deslocado de 9,8 eV e $I_i^{\alpha 4}$ 11,8 eV em relação a I_i , ambos para o lado de menor energia de ligação. Este procedimento reproduz o espectro de Cu 2p como se fosse fotoexcitado por $K\alpha_3$ e $K\alpha_4$, e assim l e N passam a assumir os valores em cada caso de 913,2 eV e 953,2 eV; 911,2 eV e 951,2 eV, respectivamente. A intensidade total dos satélites foi obtida pela equação (4.2) e o espectro obtido através dela está mostrado na figura 4.3, juntamente com o espectro original.

$$I_i^{sat} = I_i^{\alpha 3} + I_i^{\alpha 4} \quad (4.2)$$

A intensidade do espectro sem satélite de raios-X, I , é obtida pela equação (4.3):

$$I = I_i - I_i^{sat} \quad (4.3)$$

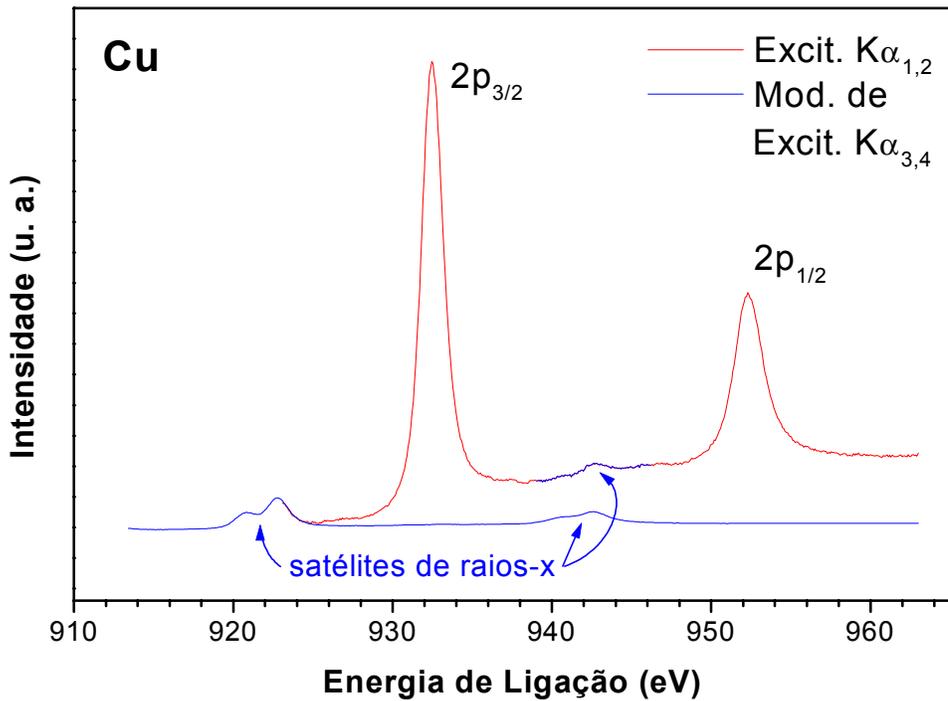


Figura 4.4 – Espectro do Cu 2p excitado com $K\alpha_{1,2}$ (acima) e o espectro modelado correspondendo a excitação $K\alpha_{3,4}$ (abaixo).

A figura 4.4 mostra os espectros 2p do Ni e do Cu, antes e depois da subtração do satélite de raio-x.

O anodo de titânio também produz algumas linhas satélites, mas como ele foi usado somente para excitação dos elétrons Auger de Au, lembrando que elétrons Auger não depende da energia de fotoexcitação, então não foi necessário preocuparmos com as linhas satélites que ele produz.

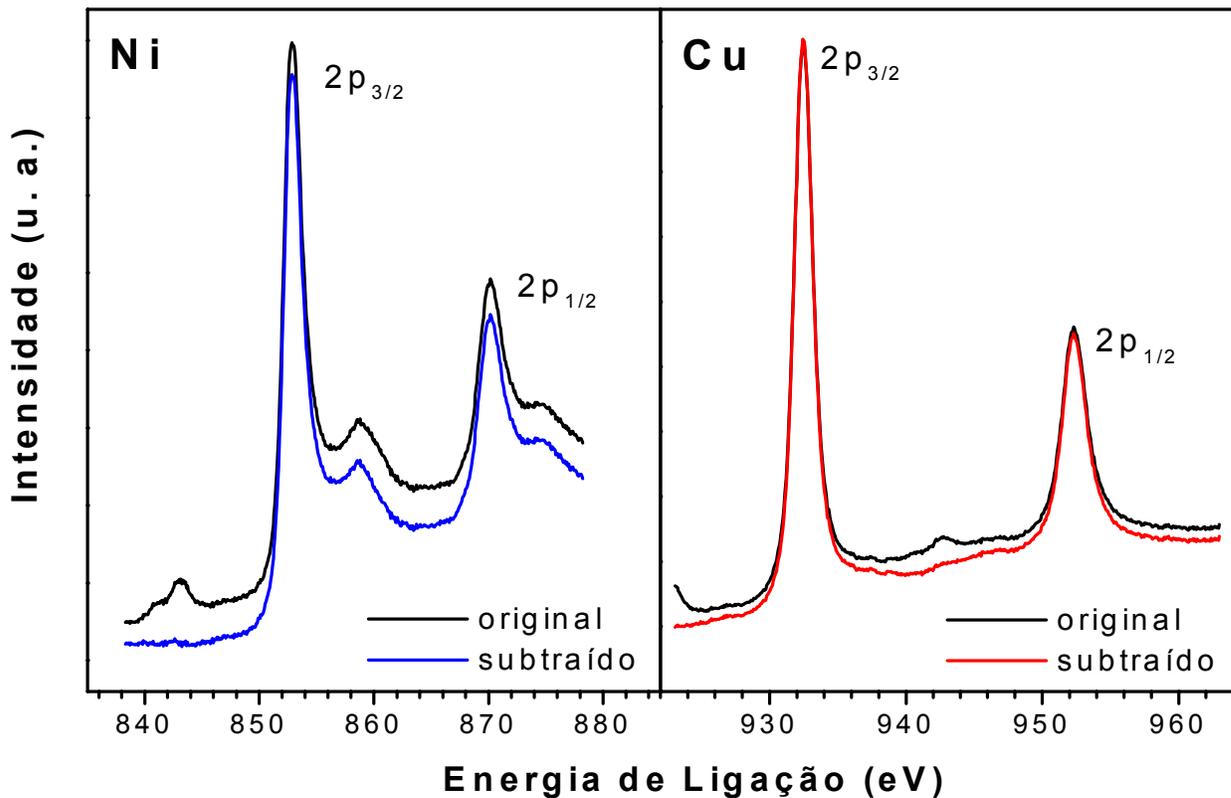


Figura 4.5 – Espectro do Ni 2p e do Cu 2p antes e depois da subtração dos satélites de raios-x $K\alpha_{3,4}$. A diferença mostrada nas intensidades entre os dois espectros, original e subtraído, é devido ao fundo do próprio espectro de raios-X (mostrado na figura 4.4 para o Cu), que tem a mesma forma do fundo espectro original, mas na proporção mostrada na tabela 4.1.

4.3 Subtração do Fundo Inelástico (*Background*)

O *background* é formado por fotoelétrons e/ou elétrons Auger que sofrem perdas de energias na trajetória entre o átomo e a superfície do material, como descrito pela etapa 2 no modelo de 3 passos de fotoemissão. Estas perdas de energias proveem de espalhamentos inelásticos entre as várias interações que o elétron pode ter, como interação elétron-elétron, elétron-íon e por criação de plasmons. No caso da liga Ni-Cu, a contribuição da

perda é considerada totalmente por interação elétron-elétron. A taxa de criação de plasmons nestes elementos é considerada muito baixa.

Esse espectro de fundo produzido por perdas inelásticas, é composto por um espectro contínuo que inicia em energia zero e se estende até uma região de energia de mesmo valor usado para excitação, no caso da energia de excitação aqui utilizada, ele se estende até $\cong 1486,6$ eV. A forma de linha que descreve o comportamento exato do *background*, provavelmente não é possível de determinar de maneira geral, mas observou um crescimento na intensidade para o lado de maior energia de ligação após cada pico, seja foto-pico ou o correspondente à uma transição Auger. Na literatura existem alguns modelos propostos que estimam a forma do *background*. Neste trabalho optamos pelo método ou modelo de *background* de Shirley [5], usado para subtrair sua contribuição na intensidade dos espectros.

O modelo de Shirley considera que a intensidade do fundo produzido em um ponto qualquer do espectro é proporcional a intensidade de todos os outros pontos com maiores energias cinéticas, ou menores energias de ligação, a figura 4.6 ilustra este aspecto.

Neste trabalho, a subtração do *background* foi realizada após a subtração dos satélites de raios de raios-X, se fosse de maneira inversa, uma pequena contribuição do satélite de raios-X seria dada ao *background*, que contabilizaria a área do satélite nos cálculos.

A subtração do *background* nos picos de caroço do Cu $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, e Au 4f, feito de modo sistemático. Definimos o início e o fim do pico, fixando as energias para cada um deles (Cu $940(\pm 1)$ a $927(\pm 1)$ eV, $864(\pm 1)$ a $847(\pm 1)$ eV e Au 4f $92(\pm 1)$), sendo as mesmas no metal puro e nas ligas. A escolha das energias foi feita em pontos que pertencem a uma região do espectro com intensidades mínimas e consideradas constantes antes e depois do pico. A figura 4.6 mostra o *background* e os espectros antes e após sua subtração para os metais puros.

Como para os espectros Augers do Cu e do Au o interesse foi somente observar as energias dos picos mais intensos de cada transição, e esta informação não é afetada pelo fundo inelástico, não foi feita a subtração do fundo inelástico.

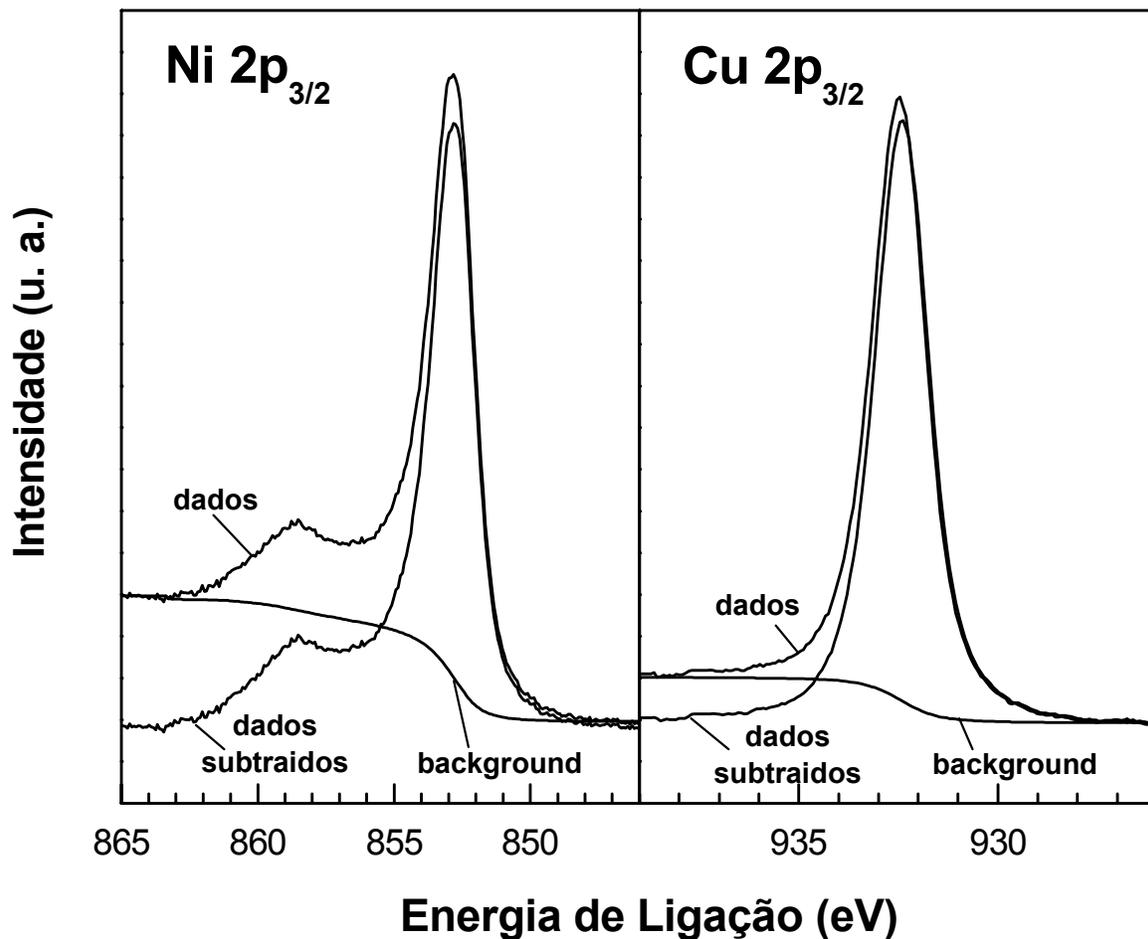


Figura 4.6 – Espectros de XPS do Ni $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{3/2}$ com os modelos de *background* Shirley e seus espectros, antes e depois da subtração do *background*.

4.4 Ajuste dos Dados: Forma de Linha

Os ajustes das formas de linha de um espectro de dados experimentais são realizados para obter de forma mais precisa as informações que ele contém; assim antes de qualquer argumentação, deve ser entendido que cada pico de um espectro representa uma distribuição estatística, seja de possibilidades, como a incerteza da energia do fotopico (proporcional ao tempo de vida do foto-buraco) e a incerteza no valor de energia de excitação

(fóton de raios-X), ou dos próprios valores de medidas, fornecidos pelo instrumento de trabalho (o analisador). Como dito anteriormente, na composição de um espectro simples (com um único fotopico de XPS), estão convoluídas várias contribuições em sua formação, e cada uma delas pode ser representada por uma função distribuição característica. Essa convolução é composta por três funções básicas: Função instrumental (analisador), fonte de excitação (fóton de raios-X) e a própria largura natural de linha (tempo de vida do foto-buraco), como mostra a equação [29]:

$$I(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, E_s, \Gamma_G) L(x - y, E_s, \Gamma_L) F_s(y - E, E_s, \Gamma_s) dx dy \quad (4.4)$$

$G(x, E_s, \Gamma_G)$ é a contribuição instrumental que normalmente tem a forma Gaussiana, na qual sua largura revela a própria resolução do analisador. Sua contribuição obviamente sempre deve ser considerada, pois por mais preciso que seja o analisador, sua função instrumental nunca terá a forma de uma função delta de Dirac (limite de exatidão na medida). $L(x - y, E_s, \Gamma_L)$ corresponde a fonte de excitação, geralmente representada por uma Lorentziana e $F(y - E, E_s, \Gamma_s)$ é a função espectral da energia do fotoelétron, considerada a princípio como Lorentziana. Onde E e E_s representam a energia sob integração da função espectral e a energia do pico, respectivamente.

As funções aqui mencionadas são todas simétricas, mas nem sempre uma forma simétrica para a função espectral é uma boa aproximação. Os metais de um modo geral, apresentam uma cauda assimétrica para o lado de maior energia de ligação, pois a existência dessa assimetria é compreendida como um efeito de interação entre a produção do fotoelétron e os estados eletrônicos de condução. Essa interação é então traduzida como, efeitos de perdas intrínsecas do fotoelétron ao ceder energia para elétrons da banda de valência ocuparem estados da banda de condução [44, 45]. Estas perdas de energias do fotoelétron são de frações de elétron-volt e são muito próximas uma da outra, gerando uma cauda de forma contínua. A princípio, a gama de energia das excitações dos elétrons de condução fica entre o nível de Fermi e o estado mais ligado da banda, isto é, a própria largura da banda do metal sob investigação. Assim, se a banda possui uma largura numa faixa de energia $\Delta E = E_i - E_j$, com E_i a

energia de um estado mais ligado e E_j de um estado menos ligado, um elétron com energia E_i pode ser excitado para um estado de energia E_j , desde que as regras de seleção de momento angular sejam satisfeitas, obviamente. Esta faixa de energia da qual a banda é composta, isto é, a largura da banda é o que dá o alongamento da cauda assimétrica no pico de caroço, isto pode ser visto como ilustrado na figura 4.7.

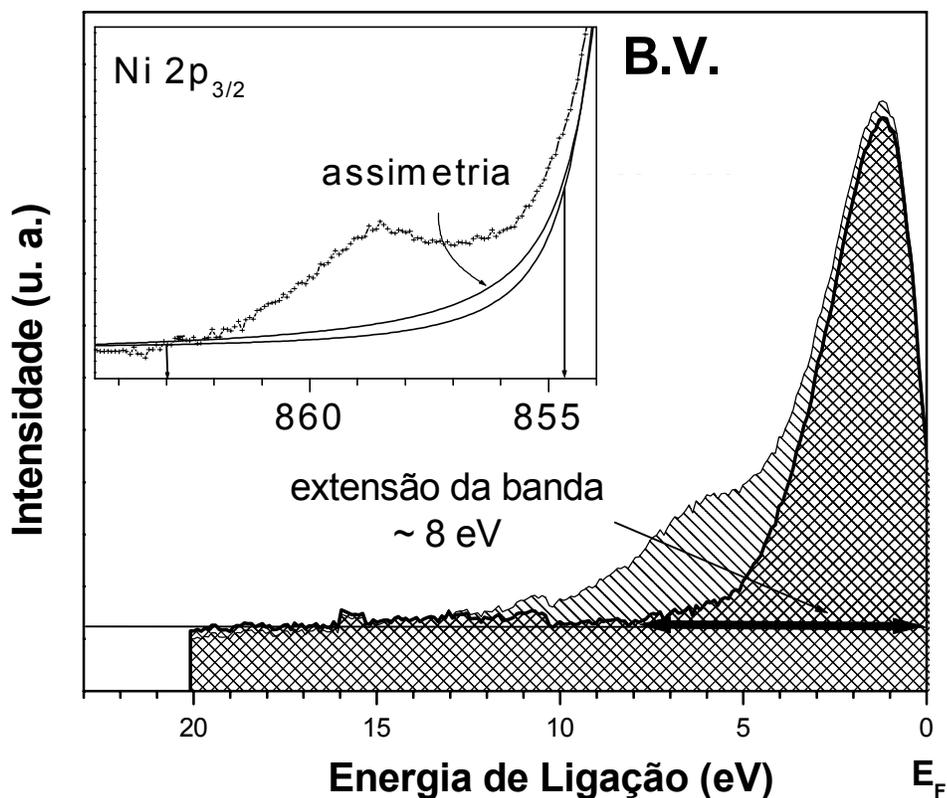


Figura 4.7 – Comparação da extensão da cauda assimétrica do Ni 2p_{3/2} com a largura de banda de valência. O satélite de *shake-up* da banda foi subtraído usando as proporções observadas entre o nível de caroço 2p_{3/2} e seu próprio satélite: preenchimento listrado é o espectro natural, preenchimento quadriculado é o espectro subtraído. A extensão da cauda deve ser aproximadamente igual a largura da banda.

Sob um outro ponto de vista, a cauda assimétrica é uma consequência do efeito físico de blindagem, que ocorre juntamente com a fotoemissão, abordado no capítulo 2. Antes processo de blindagem o foto-buraco produz excitações no mar de Fermi dos elétrons de condução, de modo a contrai-los em direção ao núcleo, nesta contração ocorre os espalhamentos dos elétrons e formação de pares elétrons-buracos, cuja direção de espalhamento é o nível de Fermi, essa reorganização dos elétrons interfere na energia do fotoelétron.

Por ser um efeito de interação (de perdas) do fotoelétron com a banda, a assimetria deve aparecer na mesma magnitude em todos os picos de caroço de espectros de XPS do elemento fotoexcitado [53]. Essa assimetria deve ocorrer mais acentuadamente em metais de transição do que em outros metais, uma vez que metais de transição tem uma maior densidade de estados vazios.

A opção para o ajuste da forma de linha, portanto, deve então ser feita por uma função assimétrica e usamos a função do tipo Doniach and Šunjc, escrita como:

$$I(\varepsilon) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(\varepsilon^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon}{\gamma} \right) \right] \quad (4.5)$$

Os termos da equação 4.5 são: Γ a função gama, 2γ representa a largura em energia do pico, ε é a medida relativa da energia máxima na ausência do alargamento do tempo de vida e α denota a assimetria, e é dado pela equação 4.6.

$$\alpha = \sum_{l=0} (2l+1) \left(\frac{\delta_l}{\pi} \right)^2 \quad (4.6)$$

δ_l é o deslocamento de fase do momento angular da l -ésima função de onda. Para $\alpha=0$ a função da equação (4.5) se reduz a uma Lorentziana e $\varepsilon=E_s$ na equação (4.4). A figura 4.8 mostra os ajustes realizados com a função Doniach-Šunjc para os níveis de caroço do Ni $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{3/2}$.

Os ajustes foram obtidos, considerando a separação de energia do duplete de raio-X $K\alpha_{1,2}$ como sendo de 0,405 eV e com intensidades relativas igual a $\frac{1}{2}$ [47]. A partir deles foi possível determinar as energias dos fotopicos, as larguras total de linha (produto da convolução), assimetria e a área. Dentre estes parâmetros, concentramos maior interesse na determinação da energia dos picos de caroço, pois através desta informação, pretendemos observar seus deslocamentos em função da mudança da concentração x da liga $Ni_{1-x}Cu_x$. Para a transição Auger de interesse, tanto do Cu como do Au, não foi necessário ajustar os espectros uma vez que seus picos são bem intensos, é possível determinar suas energias diretamente das observações dos espectro.

O destaque quanto a assimetria está ligado a forma de linhas. De acordo com o objetivo deste trabalho em verificar o efeito de transferência de carga entre o Cu e o Ni nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$, o uso deste parâmetro pode ser útil.

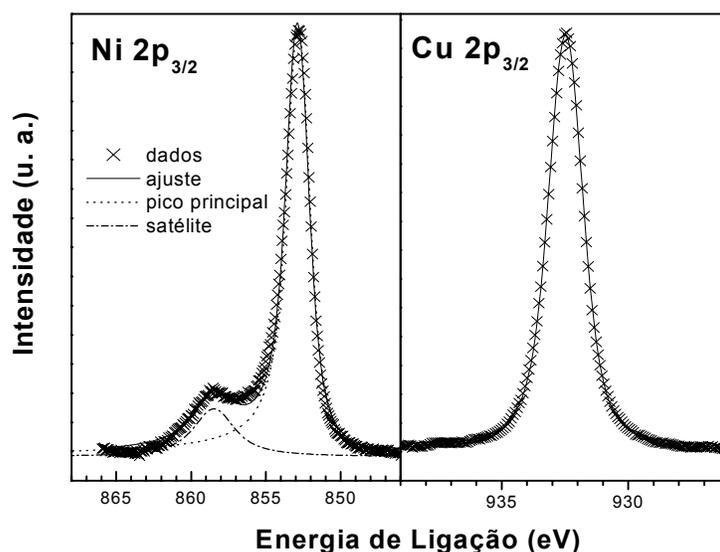


Figura 4.8 – Comparação entre os dados experimentais (cruzes) e o ajuste da forma de linha sobre eles (linha contínua) com função Doniach-Šunjić.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ARGUMENTAÇÕES TEÓRICAS DOS ESPECTROS DE XPS E XAES

5.1 Discussão e Resultados

Neste trabalho, como escrito anteriormente, a investigação da estrutura eletrônica das ligas $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$, está associada a observação na mudança da ocupação dos estados, ocasionada por transferência de carga quando os elementos Cu e Ni, passam do ambiente de metal puro para o ambiente das ligas. Essa investigação é realizada detectando mudanças das energias dos picos, $2p_{3/2}$ de ambos elementos e da transição Auger $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu, e também pela observação da mudança na forma de linha dos espectros.

Iniciaremos a discussão por observar as energias dos elétrons Auger. Como descrito no capítulo 2, a argumentação teórica para a variação desta energia para átomos de Cu pode ser escrita como:

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(x) = W_{sp}^{Cu} \delta n_{sp}^{Cu}(x) - \Delta E_F^{Cu}(x) - \Delta v^{Cu}(x) \quad (5.1)$$

com W_{sp} e $\delta n_{sp}^{Cu}(x)$ representando a integral de Coulomb na presença de uma vacância e a variação do número de estados ocupados, respectivamente. No caso do Cu especificamente e os demais metais nobres não há variação para os estados da banda d porque ela já é completa, com isso $\delta n_d^{Cu}(x) = 0$.

Seguindo o objetivo deste trabalho, para verificar o efeito de transferência de carga, a literatura apresenta uma metodologia que permite de início obter uma informação direta com respeito a variação da ocupação dos estados. Foi mostrado que, caso existe transividade em ligas com baixa concentração de um metal nobre (PdCu, PdAu e AuCu) a

transferência de carga é desprezível [38]. Isto porque um metal nobre possui uma característica quase-atômica, como observado em espectros Auger, onde a estrutura eletrônica mantém o mesmo comportamento do estado inicial para o estado final, de acordo com a aproximação de “caroço-equivalente”^{*} [35], ou seja, a forma de linha não muda. O fato de submetê-los a uma baixa concentração para formar liga, é porque nesta proporção o ambiente é mais favorável à trazer mudanças na estrutura eletrônica. Usamos então o Au como metal nobre e novas ligas Cu₉₀Au₁₀ e Ni₉₀Au₁₀. Para demonstrarmos esta relação: transitividade→transferência de carga zero, usamos a definição de variação de energia dada pela equação (5.1) para os metais nobres, e obteve-se o seguinte:

(i) Liga Ni_{1-x}Cu_x

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(x \rightarrow 0) = W_{sp}^{Cu} \delta n_{sp}^{Cu}(x) - \Delta E_F^{Cu}(x \rightarrow 0) - \Delta v^{Cu}(x) \quad (5.2-a)$$

$$\Delta E_F^{Cu}(x \rightarrow 0) = E_F^{Cu}(x \rightarrow 0) - E_F^{Cu} = E_F^{Ni} - E_F^{Cu} \quad (5.2-b)$$

substituindo a (5.2-b) em (5.2-a) encontra-se:

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(x \rightarrow 0) = E_F^{Cu} - E_F^{Ni} + W_{sp}^{Cu} \delta n_{sp}^{Cu}(x) - \Delta v^{Cu}(x) \quad (5.2-c)$$

(ii) Liga Cu_{1-y}Au_y

$$\Delta K_{ijk}^{Au}(y \rightarrow 0) = W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(y) - \Delta E_F^{Au}(y \rightarrow 0) - \Delta v^{Au}(y) \quad (5.3-a)$$

$$\Delta E_F^{Au}(y \rightarrow 0) = E_F^{Au}(y \rightarrow 0) - E_F^{Au} = E_F^{Cu} - E_F^{Au} \quad (5.3-b)$$

^{*}Nesta aproximação, uma vacância em um estado de caroço de um elemento com número atômico Z, passa a representar um próton a mais e o elemento passa a ser considerado do tipo (Z+1). É o caso do Cu, que durante o

substituindo a (5.3-b) em (5.3-a) encontra-se:

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(y \rightarrow 0) = E_F^{Au} - E_F^{Cu} + W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(y) - \Delta v^{Au}(y) \quad (5.3-c)$$

(iii) Liga $Ni_{1-z}Au_z$

$$\Delta K_{ijk}^{Au}(z \rightarrow 0) = W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(z) - \Delta E_F^{Au}(z \rightarrow 0) - \Delta v(z) \quad (5.4-a)$$

$$\Delta E_F^{Au}(z \rightarrow 0) = E_F^{Au}(z \rightarrow 0) - E_F^{Au} = E_F^{Ni} - E_F^{Au} \quad (5.4-b)$$

substituindo a (5.4-b) em (5.4-a) encontra-se:

$$\Delta K_{ijk}^{Au}(z \rightarrow 0) = E_F^{Au} - E_F^{Ni} + W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(z) - \Delta v^{Au}(z) \quad (5.4-c)$$

subtraindo a equação (5.4-c) da equação (5.32-c) e em seguida isolando o termo que envolve a diferença da energia de Fermi e o substituindo na equação (5.2-c) encontramos a relação de transitividade:

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(x \rightarrow 0) = \Delta K_{ijk}^{Au}(z \rightarrow 0) - \Delta K_{ijk}^{Au}(y \rightarrow 0) + \Delta \quad (5.5-a)$$

$$\Delta = W_{sp}^{Cu} \delta n_{sp}^{Cu}(x) - W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(z) + W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(z) - \Delta v^{Cu}(x) + \Delta v^{Au}(z) - \Delta v^{Au}(y) \quad (5.5-b)$$

Agora para $\Delta=0$ temos a seguinte identidade:

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(x \rightarrow 0) = \Delta K_{ijk}^{Au}(z \rightarrow 0) - \Delta K_{ijk}^{Au}(y \rightarrow 0) \quad (5.6)$$

significando que, os termos que compõe Δ se cancelam através de uma combinação, uma condição improvável já que trata-se de três ligas diferentes, ou então cada termo é nulo,

estado inicial do processo Auger, a densidade de estado local corresponde à uma densidade equivalente a de um núcleo de Zn.

$\delta n_{sp} = 0$, a transferência de carga é nula, e $\Delta v \cong 0$ (consideramos que as ligas obedecem a lei de Vegard). As figuras 5.1 e 5.2 mostram os resultados experimentais que confirmam a equação (5.6), os valores das energias dos picos de interesse dos espectros e os seus deslocamentos estão mostrados na tabela 5.1 a seguir.

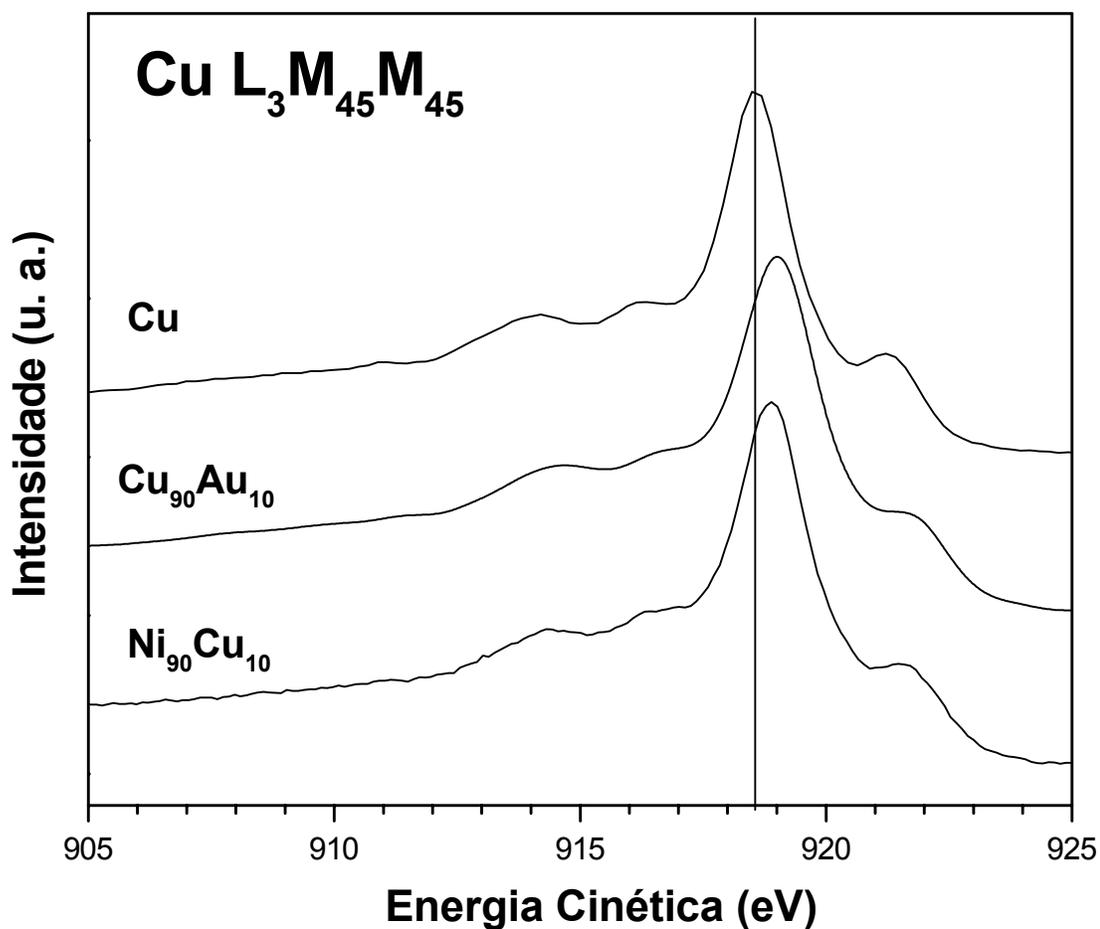


Figura 5.1 – Espectros de XAES da transição $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu em metal puro (acima), na liga $Cu_{90}Au_{10}$ (meio) somente para ilustrar, e na liga $Ni_{90}Cu_{10}$ (abaixo).

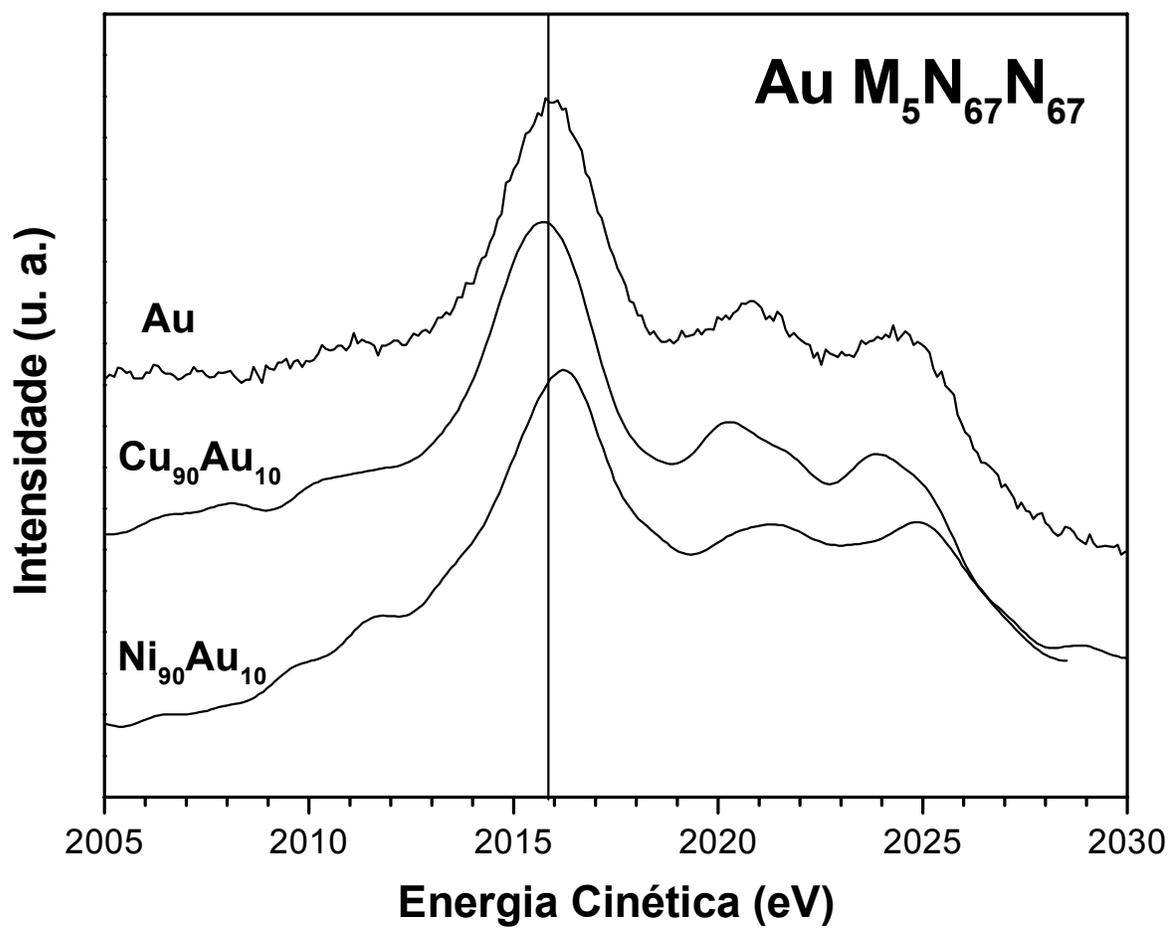


Figura 5.2 – Espectros de XAES da transição $M_5N_{67}N_{67}$ do Au em metal puro (acima), na liga $Cu_{90}Au_{10}$ (meio) e na liga $Ni_{90}Au_{10}$ (abaixo).

Tabela 5.1– Valores das energias e deslocamentos de energias das transições Auger do Cu e do Au.

LIGAS	Energia Cinética K_{ijk} (eV)		Deslocamento $\Delta K_{ijk}(x)$ (eV)	
	Cu - L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Au - M ₅ N ₆₇ N ₆₇	Cu - L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Au - M ₅ N ₆₇ N ₆₇
Puro	918,6 ± 0,1	2015,7 ± 0,1	#	#
Ni₉₀Cu₁₀	918,9 ± 0,1	#	0,3 ± 0,1	#
Ni₉₀Au₁₀	#	2016,1 ± 0,1	#	0,4 ± 0,1
Cu₉₀Au₁₀	919,0 ± 0,1	2015,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,1

Portanto temos:

$$\Delta = W_{sp}^{Cu} \delta n_{sp}^{Cu}(x) - W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(z) + W_{sp}^{Au} \delta n_{sp}^{Au}(z) - \Delta v^{Cu}(x) + \Delta v^{Au}(z) - \Delta v^{Au}(y) = 0 \quad (5.7)$$

Seguiremos nossa discussão como sendo válido, $\delta n_{sp}^{Cu}(x) = \delta n_{sp}^{Au}(x) = 0$, e $\Delta v \cong 0$.

Mostraremos através de resultados que estas considerações são satisfatórias. Assim, temos que não há mudança na ocupação dos estados da banda do Cu, quando o elemento de Cu está na liga ou em metal puro com correção de volume desprezível. Aplicando este resultado na equação (5.1), temos:

$$\Delta K_{ijk}^{Cu}(x) = -\Delta E_F^{Cu}(x) \quad (5.8)$$

A equação (5.8) nos revela que qualquer variação observada para a energia do elétron Auger do Cu na ligas Ni_{1-x}Cu_x deve ser atribuída a diferença da energia de Fermi. A figura 5.3 mostra os espectros da transição Auger L₃M₄₅M₄₅ para as diversas concentrações das ligas Ni_{1-x}Cu_x.

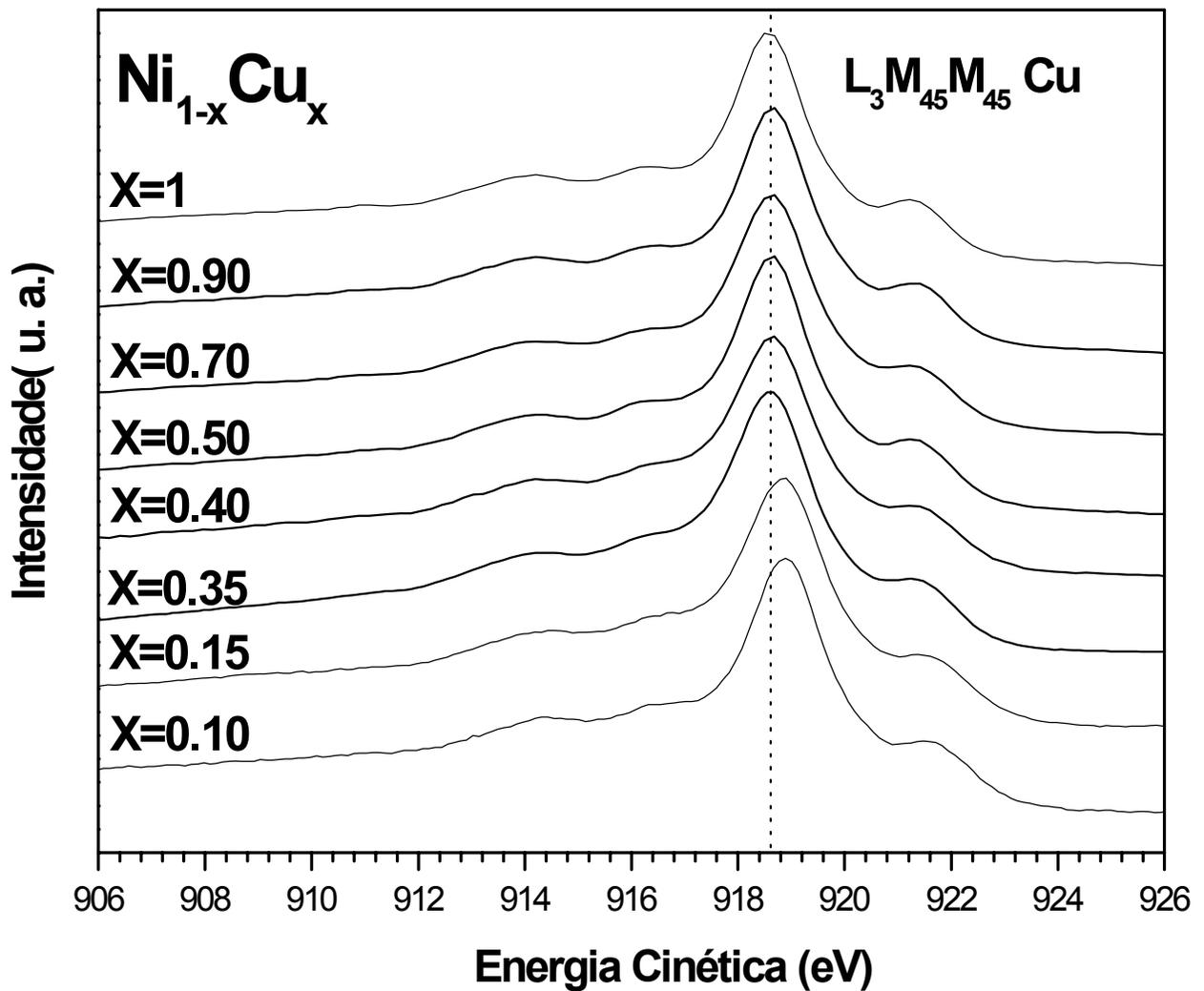


Figura 5.3 – Espectros XAES para o Cu $L_3M_{45}M_{45}$: Forma e energia sem mudanças sob diversos ambientes químicos x da liga $Ni_{1-x}Cu_x$, exceto as concentrações na faixa de 15% de Cu.

Os valores das energias dos picos $L_3M_{45}M_{45}$ juntamente com os deslocamentos estão mostrados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Energias $L_3M_{45}M_{45}$ Auger do Cu nas ligas com os seus respectivos deslocamentos.

LIGAS	Energia Cinética K_{ijk} (eV) $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu	DESLOCAMENTO $\Delta K_{ijk}(x)$ (eV) $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu
Cu puro	$918,6 \pm 0,1$	#
Ni₁₀Cu₉₀	$918,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
Ni₃₀Cu₇₀	$918,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
Ni₄₀Cu₆₀	$918,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
Ni₅₅Cu₄₅*	$918,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
Ni₆₅Cu₃₅*	$918,6 \pm 0,1$	0
Ni₈₅Cu₁₅	$918,9 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Ni₉₀Cu₁₀*	$918,9 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$

Os resultados mostram para concentrações maiores que 35% de Cu ($x \geq 0,35$), que as energias cinéticas dos elétrons Auger não mudam, dentro do erro, mas revela uma pequena mudança de 0,3 eV para as concentrações de 15 e 10% de Cu ($x \leq 0,15$). De acordo com a equação (5.1) temos duas situações:

$$(a) \ x \leq 0,15 \longrightarrow \Delta K_{ijk}^{Cu}(x) = 0,3eV$$

$$(b) \ x \geq 0,35 \longrightarrow \Delta K_{ijk}^{Cu}(x) = 0$$

Em (a) a invariância das energias revela que a configurações de estado final, bem como suas energias, devem ser as mesmas, ligas e metal puro, mostrando portanto, que não deve existir mudança no número de ocupação dos estados sp do Cu, ou melhor, não deve ter transferência de carga no Cu, como era esperado por argumentações anteriores. Em (b), no entanto, a mudança na energia pode levar a hipótese de haver mudança no número de ocupação dos

estados *sp* do Cu. Mas como mencionado no trecho acima, para que tal efeito em (b) ocorra, as configurações de estados finais devem mudar e ocasionar mudanças nas energias de relaxação do Cu. Uma maneira para investigar esta situação foi olhar para a "variação do parâmetro Auger". Os resultados da figura 5.4 indicam que, na realidade não houve variação do parâmetro Auger, implicando que a energia de relaxação do átomo é a mesma. Isto reforça a hipótese que não há transferência de carga entre os elementos de Cu e Ni nas ligas.

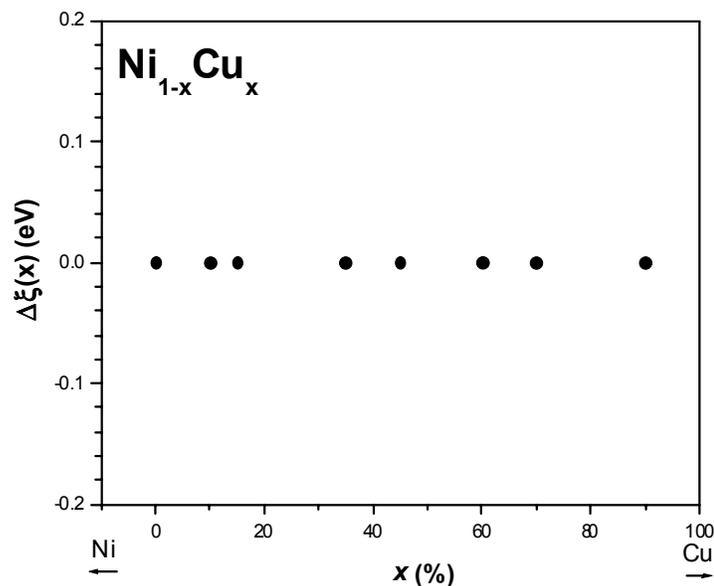


Figura 5.4– Variação do parâmetro Auger do Cu para as diversas ligas.

Os resultados da variação do parâmetro Auger dependem das energias dos níveis de caroço como mostrado na seção 2.4. Assim, os resultados dos níveis de caroço refletem o mesmo comportamento que o visto para a energia cinética dos elétrons Auger, como mostra os espectros na figura 5.4.

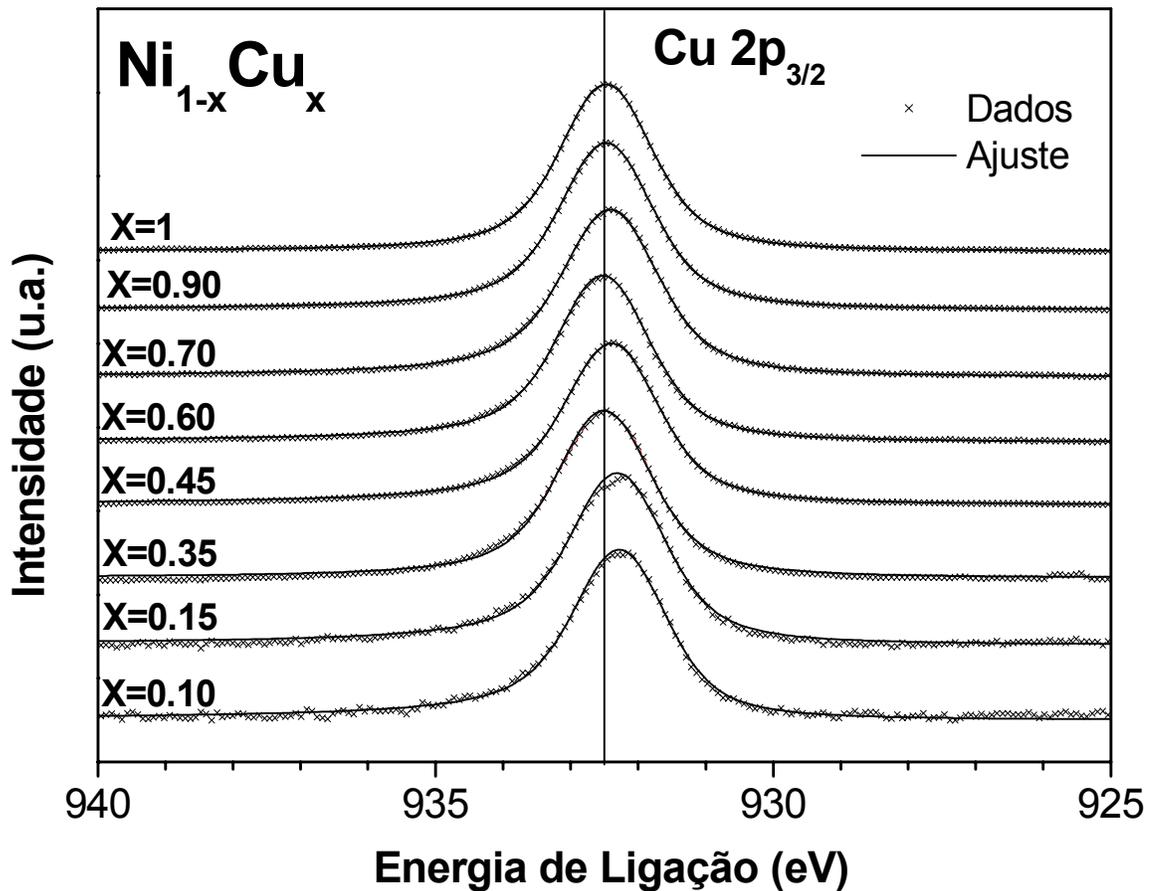


Figura 5.5 – Espectros de XPS do nível de caroço 2p_{3/2} do Cu para os vários ambientes x das ligas Ni_{1-x}Cu_x. São apresentados os dados experimentais (cruzes) juntamente com os ajustes (linha contínua). As energias, dentro do erro experimental, permanecem as mesmas de Cu puro até a amostra com 35% de Cu. Para as concentrações de 15 e 10 % de Cu, observa-se um pequeno deslocamento da energia do nível de caroço para o lado de menor energia de ligação.

Os valores obtidos de cada espectro da figura 5.5 estão mostrados na tabela 5.3 e graficados na figura 5.5, onde o comportamento pode ser melhor visualizado.

Tabela 5.3 – Concentrações nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$ e os correspondentes valores de energias e dos deslocamentos de energia do nível $2p_{3/2}$ do Cu.

LIGAS	Energia de Ligação $BE_{2p_{3/2}}^{Cu}(x)$ (eV)	Deslocamento $\Delta BE_{2p_{3/2}}^{Cu}(x)$ (eV)
Cu puro	$932,6 \pm 0,1$	#
$Ni_{10}Cu_{90}$	$932,6 \pm 0,1$	0
$Ni_{30}Cu_{70}$	$932,5 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$
$Ni_{40}Cu_{60}$	$932,6 \pm 0,1$	0
$Ni_{55}Cu_{45}$	$932,5 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$
$Ni_{65}Cu_{35}^*$	$932,6 \pm 0,1$	0
$Ni_{85}Cu_{15}$	$932,4 \pm 0,1$	$-0,2 \pm 0,1$
$Ni_{90}Cu_{10}^*$	$932,4 \pm 0,1$	$-0,2 \pm 0,1$

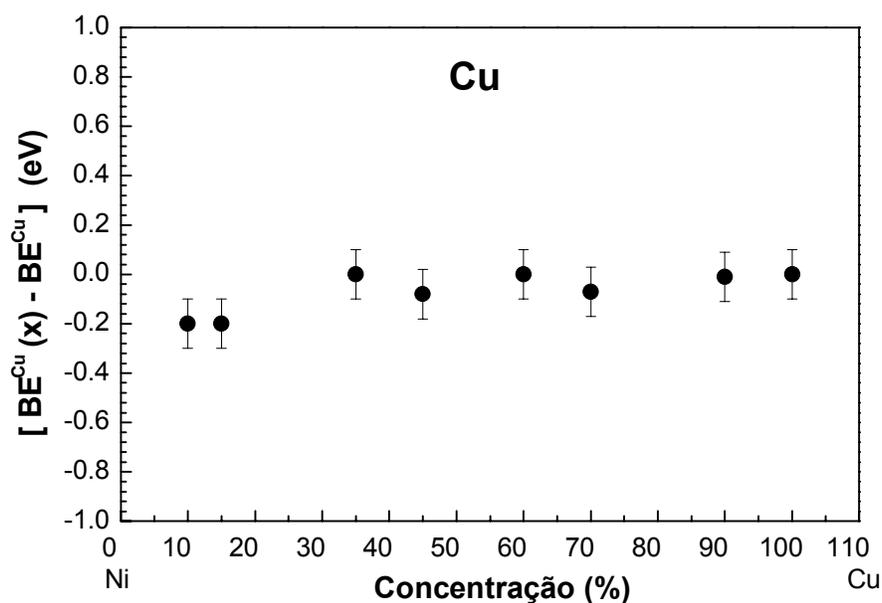


Figura 5.6 – Deslocamentos das energias de caroço dos picos $2p_{3/2}$ do Cu nas ligas em relação ao metal puro.

Da figura 5.5 nota-se o Cu sente a influência do ambiente da liga somente quando possui baixa concentração. De acordo com os resultados e com a exposição teórica da equação (5.8) pode-se inferir as comparações do nível de Fermi para as duas situações mostradas anteriormente:

(a) $x \geq 0,35$:

$$\Delta E_F^{Cu}(x) = E_F^{Cu}(x) - E_F^{Cu} = 0 \quad (5.9)$$

(b) $x \leq 0,15$:

$$\Delta E_F^{Cu}(x \rightarrow 0) = E_F^{Cu}(x \rightarrow 0) - E_F^{Cu} = E_F^{Ni} - E_F^{Cu} = -0,3eV \quad (5.10)$$

A figura 5.7 mostra o comportamento do nível de Fermi de acordo com resultados encontrados e a figura 5.8 ilustra as comparações dos níveis de Fermi para as situações (a) e (b).

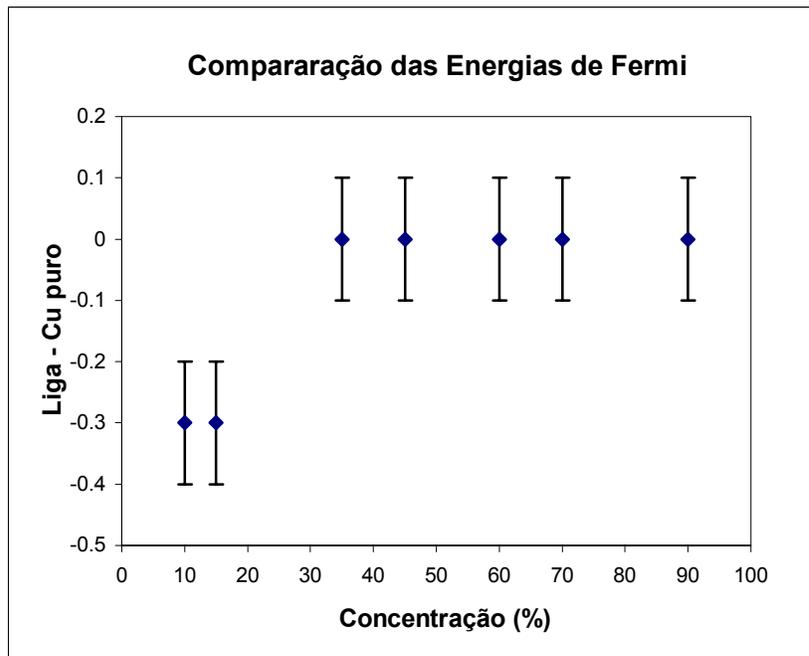


Figura 5.7 – Comparação das energias de Fermi da liga para o metal puro de Cu.

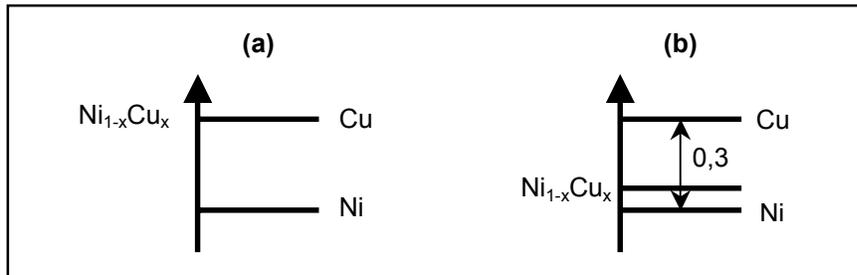


Figura 5.8 – Diagrama esquemático visualizando as energias de Fermi da liga para os metais puros: (a) $x \geq 0,35$ e (b) $x \leq 0,15$

Observaremos agora os resultados dos níveis de caroço $2p_{3/2}$ do Ni nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$. Os espectros estão mostrados na figura 5.9. Seus respectivos valores obtidos através dos ajustes da forma de linha estão mostrados na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores das energias e dos deslocamentos de energia do nível $2p_{3/2}$ do Ni nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$

LIGAS	Energia de Ligação $BE_{2p_{3/2}}^{Ni}(x)$ (eV)	Deslocamento $\Delta BE_{2p_{3/2}}^{Ni}(x)$ (eV)
Ni₁₀Cu₉₀	$852,4 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$
Ni₃₀Cu₇₀	$852,5 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$
Ni₄₀Cu₆₀	$852,6 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,1$
Ni₅₅Cu₄₅	$852,7 \pm 0,1$	$-0,2 \pm 0,1$
Ni₆₅Cu₃₅*	$852,8 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$
Ni₈₅Cu₁₅	$852,8 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$
Ni₉₀Cu₁₀*	$852,8 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$
Ni puro	$852,9 \pm 0,1$	#

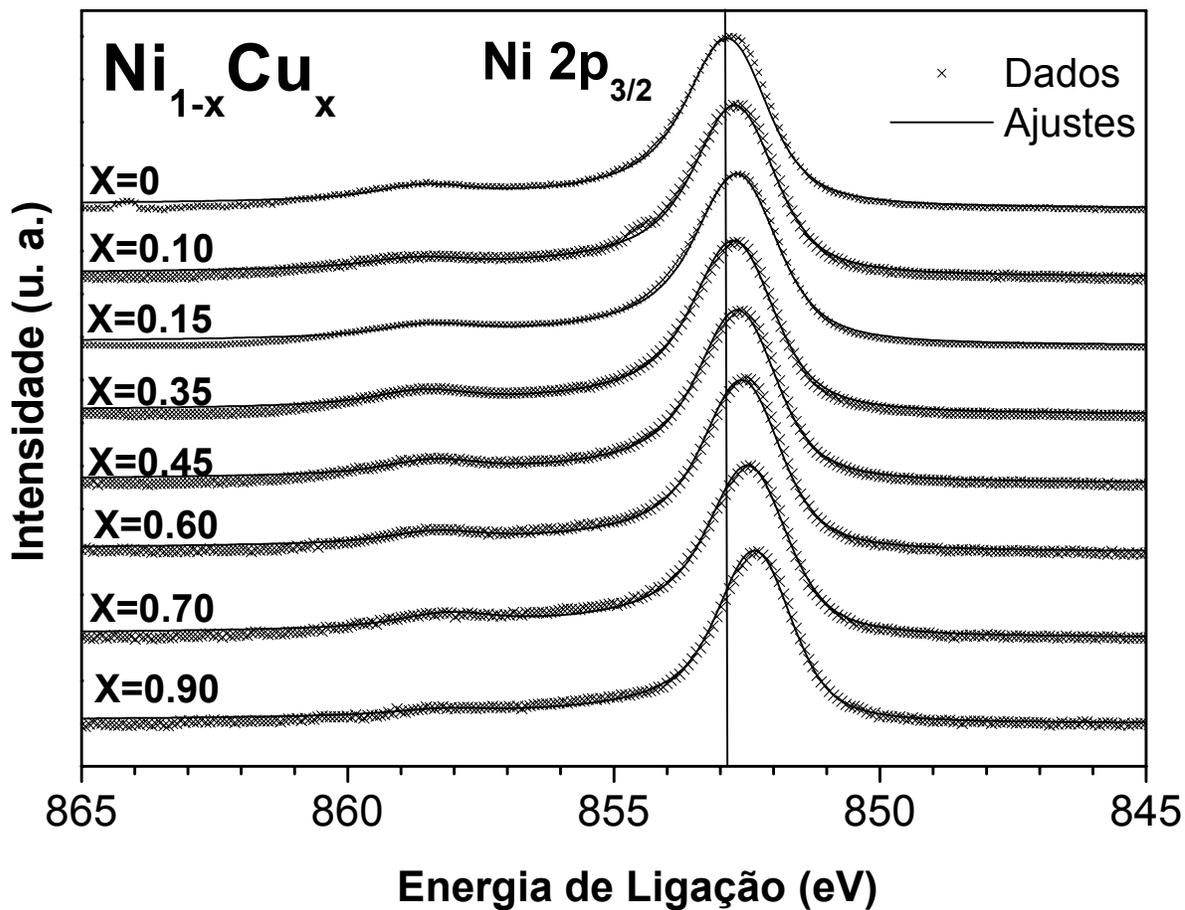


Figura 5.9 – Espectros de XPS do nível de caroço 2p_{3/2} do Ni para os vários ambientes x das ligas Ni_{1-x}Cu_x. São apresentados os dados experimentais (cruzes) juntamente com os ajustes (linha contínua). As energias mudam para todos os ambientes apresentados.

Os valores negativos mostrados na tabela 5.4, implicam que o estado 2p_{3/2} nas ligas são menos ligados que em metal puro, como mostra a figura 5.9. Os resultados mostram que a estrutura eletrônica do Ni sofre mudanças observáveis, mesmo quando ele é o elemento majoritário nas ligas. Para entender este comportamento, usaremos as argumentações do capítulo 2, assim como feito para o Cu, mas para a energia de ligação de caroço.

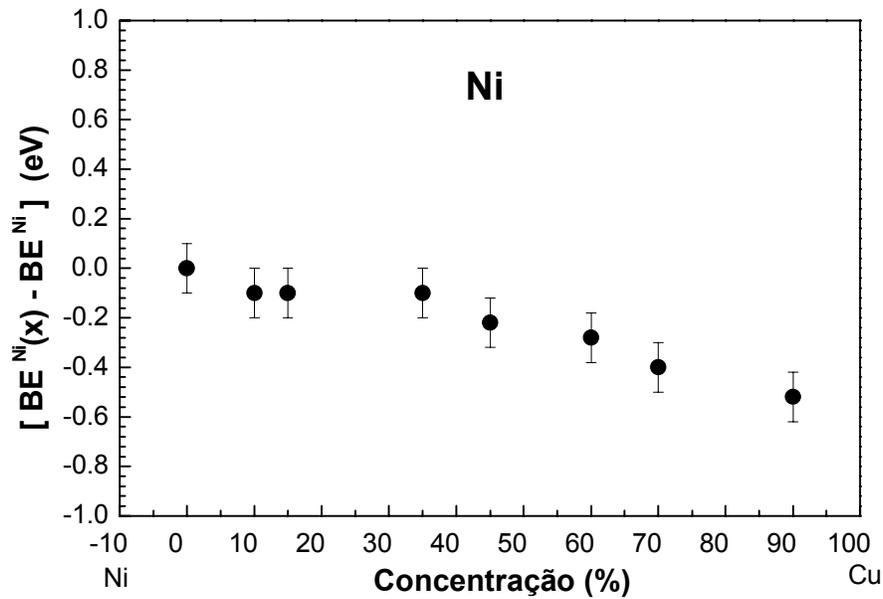


Figura 5.10 – Deslocamentos das energias de caroço dos picos $2p_{3/2}$ do Ni nas ligas em relação ao metal puro.

Como visto no capítulo 2, o deslocamento da energia do nível de caroço para o Ni pode ser descrito pela equação:

$$\Delta BE_{2p_{3/2}}^{Ni}(x) = -U_d^{Ni} \delta n_d^{Ni}(x) - U_{sp}^{Ni} \delta n_{sp}^{Ni}(x) + \Delta E_F^{Ni}(x) + \Delta v^{Ni}(x) \quad (5.11)$$

onde os U_d e U_{sp} representam as integrais de Coulomb para a fotoemissão. $\delta n_d^{Ni}(x)$ e $\delta n_{sp}^{Ni}(x)$ representam o termos que indicam transferência de cargas. Vamos analisar o caso para o maior deslocamento observado, onde o Ni é o elemento minoritário e podemos fazer a consideração que $x \cong 1$. Escreveremos para a variação da energia de Fermi do Ni a seguinte expressão:

$$\Delta E_F^{Ni}(x \rightarrow 1) = E_F^{Ni}(x \rightarrow 1) - E_F^{Ni} = E_F^{Cu} - E_F^{Ni} = 0,3 \quad (5.12)$$

onde 0,3 é o valor encontrado na equação (5.9). Atribuindo para $\Delta B_{2p3/2}^{Ni}(x \rightarrow 1)$ o maior valor adquirido experimentalmente, 0,5 eV, e fazendo a consideração de que a correção de volume para o Ni também deve ser desprezível (é feita a consideração que o comportamento do Ni nas ligas respeita a lei de Vegard). Substituindo os devidos valores na equação (5.11) obtemos:

$$-0,8 = -U_d^{Ni} \delta n_d^{Ni}(x) - U_{sp}^{Ni} \delta n_{sp}^{Ni}(x) \quad (5.13)$$

A equação (5.13) indica que o deslocamento de energia combinado com a mudança do nível de Fermi, estão associados com a mudança do número de ocupação dos estados de banda do Ni. Como não há transferência de carga do Cu para o Ni, argumentamos existir uma redistribuição interna de carga nos próprios estados do Ni, isto é, transferência interna entre os estados *sp* e *d*. Portanto se os estados *d* ganham os estados *sp* devem perder carga, logo:

$$-\delta n_d^{Ni}(x) = \delta n_{sp}^{Ni}(x) \quad (5.14)$$

substituindo (5.14) em (5.13) temos:

$$-0,8 = -(U_d^{Ni} - U_{sp}^{Ni}) \delta n_d^{Ni}(x) \quad (5.15)$$

Para quantificar δn_d^{Ni} é preciso determinar a diferença das integrais de Coulomb entre parênteses. Neste caso, recorreremos a cálculo atômico relativístico [48] para isso.

A idéia em usar o cálculo atômico consistiu em simular um deslocamento de energia atômico, $\Delta BE_p^{Atom}(l)$, para configurações específicas. Pelas configurações escolhidas especificamente, atribuiu-se a diferença do número de ocupação dos estados como sendo de 1 elétron, $\delta n_d^{atom}(l) = 1$. Os cálculos foram realizados para determinar as energias totais, inicial e final do sistema, neste caso, o átomo. A configuração de estado final levou em conta a presença da vacância criada na foto-ionização e o elétron de blindagem adicionado ao estado mais externo, *s*. Estas considerações foram tomadas porque o programa usado para calcular não

aceita configuração de átomo ionizado, e por ser atômico a distribuição eletrônica é feita somente por números inteiros de cargas. A energia de ligação, como visto antes, pode ser escrita como:

$$BE_{2p}^{atom} = E(\text{final}) - E(\text{inicial}) \quad (5.16)$$

$E(\text{final})$ e $E(\text{inicial})$ são as energias totais, final e inicial, respectivamente. O deslocamento é dado por:

$$\Delta BE_{2p}^{atom}(l) = BE_{2p}^{atom}(l) - BE_{2p}^{atom} \quad (5.17)$$

$BE_{2p}^{atom}(l)$ representa a energia de ligação do nível 2p de um átomo na liga com uma configuração modificada. Os valores das energias encontrados e as algumas das configurações estão mostrados nas tabelas 5.5 e 5.6, com a hipótese de que elétrons migram do estado 4s para o estado 3d.

Tabela 5.5 – Configurações eletrônicas atômicas **1** com os respectivos valores teóricos de energia. São expostos somente os níveis de interesse. No estado consideramos a presença na vacância 2p e da carga de blindagem.

ENERGIAS	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA		VALORES (eV)	
	PURO	LIGA (x)	PURO	LIGA(x)
$E(\text{inicial})$	$2p^6 3d^8 4s^2$	$2p^6 3d^9 4s^1$	-41.308,92140	-41.308,62393
$E(\text{final})$	$2p^5 d^9 4s^2$	$2p^5 3d^{10} 4s^1$	-40.454,92428	-40.456,24044
BE_{2p}^{atom}	#	#	853,997118	852,383491
$\Delta B_{2p}^{atom}(l)$	$\approx -1,6$ (eV)			

Tabela 5.6 – Configurações eletrônicas atômicas **2** com os respectivos valores teóricos de energia. São expostos somente os níveis de interesse. No estado final consideramos a presença da vacância e da carga de blindagem..

ENERGIAS	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA		VALORES (eV)	
	PURO	LIGA (x)	PURO	LIGA(x)
$E(\text{inicial})$	$2p^6 3d^9 4s^1$	$2p^6 3d^{10} 4s^0$	-41.308,62393	-41.304,42452
$E(\text{final})$	$2p^5 d^{10} 4s^1$	$2p^5 3d^{10} s^1$	-40.456,24044	-40.456,24044
BE_{2p}^{atom}	#	#	853,38349	848.18408
$\Delta B_{2p}^{atom}(l)$	$\approx -5,2$			

O resultado escolhido foi o da tabela 5.6, partindo do princípio de preferência de ocupação dos estados d [34] e também porque cálculos de banda já realizados consideraram no mínimo 9 elétrons na banda d , concordando com resultados experimentais [49].

Usando esse resultado de “deslocamento” atômico e empregando-o na equação de deslocamento de energia dada pela teoria funcional da densidade de cargas, equação (5.11), onde para o caso atômico não foi levado em conta a energia de Fermi e variação de volume, e fazendo as devidas considerações, encontramos para $\delta n_d=1$ ($\delta n_{sp}=-1$), as integrais de potencial tem valor atômico de:

$$[U_d^{atom}(Ni) - U_{sp}^{atom}(Ni)] \cong 5,2 \text{ eV} \quad (5.18)$$

Substituindo a equação (5.18) na equação (5.15) para estimar $\delta n_d^{Ni}(x)$, temos:

$$\delta n_d(x) = n_d(x) - n_d \cong 0,1 \quad (5.19)$$

concluimos então que, de maneira aproximada um deslocamento de energia de caroço de $-0,5$ seria compatível com a transferência de $\approx 0,1$ elétron do estado $4s$ para o estado $3d$ na liga $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{90}$.

Considerando agora outro caso extremo, onde o Ni passa a ser o elemento majoritário, como por exemplo a liga $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}$, usando novamente a equação (5.11), para quantificar $\delta n_d^{\text{Ni}}(x)$ para $x \rightarrow 0$, observamos que a variação da energia de Fermi é nula como mostra a equação:

$$\Delta E_F^{\text{Ni}}(x \rightarrow 0) = E_F^{\text{Ni}}(x \rightarrow 0) - E_F^{\text{Ni}} = E_F^{\text{Ni}} - E_F^{\text{Ni}} \cong 0 \quad (5.20)$$

Usando a equação (5.20) e (5.18) para substituir na equação (5.15) temos que:

$$\delta n_d^{\text{Ni}}(x \rightarrow 0) = n_d^{\text{Ni}}(x \rightarrow 0) - n_d^{\text{Ni}} \cong 0,01 \quad (5.21)$$

A estimativa para maiores concentrações de Ni é de 0,01 estado d a mais ocupado, visto nas ligas $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Ni}_{85}\text{Cu}_{15}$ e $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}$, responsável por um deslocamento de energia de caroço de $-0,1$ eV.

Dentro dos resultados encontrados, há uma redistribuição de carga para os átomos de Ni entre os estados $s-p$ e d indo de 0,01 a 0.1 elétrons com aumento da concentração de Cu nas ligas Ni-Cu. De acordo com estes resultados frações de elétrons $s-p$ do Ni acabam populando os estados d do próprio Ni com aumento da concentração de Cu na liga, via efeito de rehibridização.

Um aspecto muito interessante é o fato que essa pequena transferência fracionária de cargas dos estados sp para os estados d abaixa a energia potencial do níveis eletrônicos da célula atômica de Ni.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O estudo da estrutura eletrônica das ligas $Ni_{1-x}Cu_x$ desenvolvido neste trabalho, foi realizado com observações das energias da transição Auger $L_3M_{45}M_{45}$ do Cu, das energias dos níveis de caroço $2p_{3/2}$ dos elementos Cu e Ni, e como auxílio na informação, observação da energia da transição Auger do Au $M_5N_{67}N_{67}$.

Conclui-se que a transferência de cargas entre Cu e Ni nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$, deve ser menor ou da ordem de 0,1 elétron.

Os resultados encontrados mostram que as energias dos níveis de caroço do Cu, como as energias dos elétrons Auger, não mudam para concentrações de Cu acima de 35% (figura 5.3 e 5.5, respectivamente), revelando que a estrutura eletrônica do Cu nas ligas $Ni_{1-x}Cu_x$, permanece com a mesma configuração que no metal puro, sob a mudança de concentração. O Nível de Fermi do Cu tende a ser o mesmo nessa faixa de concentrações. Também nota-se a característica quasi-atômica do Cu pela forma de linha estável da transição Auger (figura 5.3), validando as considerações feitas com o modelo quasi-atômico [35].

Entre as concentrações de 35 e 15 % de Cu existe uma transição do nível de Fermi das ligas neste intervalo, que tende a diminuir de 0,3 eV, em comparação com o metal puro (figura 5.5).

O nível de caroço do Ni tem suas energias mudadas (figura 5.9 e 5.10), de acordo com o ambiente (concentração) da liga, sendo maior à medida que a concentração de Ni diminui. Usando as argumentações teóricas da literatura [38], observou-se que essas mudanças das energias do nível de caroço, deve ser uma consequência das mudanças do número de ocupação dos estados d . O número de ocupação dos estados d do Ni na série de ligas foi

estimado como maior que em metal puro, indo 0,01 a 0,1 a mais. Esta estimativa foi determinada por cálculos atômicos. Desta maneira foi possível verificar que frações de elétrons migram do estado $s-p$ para os estados d do próprio Ni. Essa pequena quantidade de transferência de carga interna foi observada também em ligas de Cu e Pt [8]. Os resultados para o Ni do presente trabalho, também entram em acordo com as observações vista por XANES [9], onde elétrons dos estado $s-p$ ocupam os estado d , via efeito de rehibridização, provocando um deslocamento nos níveis de caroço.

Um aspecto bastante interessante aparece ao analisarmos qualitativamente os resultados de outras ligas binárias compostas por metal-transição\metal-nobre, como Pt-Cu [38] e Pd-Au [12] . Nestes sistemas o comportamento dos deslocamentos de energia é o inverso ao observado no sistema Ni-Cu, quem muda de energias nesses casos é o metal Nobre e o metal transição permanece inalterado até certa concentração.

Referências

- [1] HANSEN, M., *Constitution of Binary Alloys*, 2 ed., pp. 601-603, McGraw-Hill, New York, 1958. *Phys. Rev. B*, **51**, 8140(1995).
- [2] COULTHARD, I., SHAM, T. K., *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 4824(1996).
- [3] FRIEDMAN, H., BEEMAN, W. W., *Phys. Rev.*, **58**, 400, (1940).
- [4] KIDRON, A., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 774(1969)
- [5] SHIRLEY, D. A., *Phys. Rev. B*, **5**, 4709, (1972).
- [6] FRIEDMAN, R. M., HUDIS, J., PERLMAN, M. L., WATSON, R. E., *Phys. Rev. B*, **5**, 4709, (1972).
- [7] KLEIMAN, G. G., SUNDARAM, V. S., BARRETO, C. L., ROGERS, J. D., *Solid. State Commun.*, **32**, 919, (1979).
- [8] KLEIMAN, G. G., SUNDARAM, V. S., ROGERS, J. D., MORAES, M. B., *Phys. Rev. B*, **23**, 3177, (1981).
- [9] HSIEH, H. H., CHANG, Y. K., PONG, W. F., PIEH, J. Y., TSENG, P. K., SHAM, T. K., COULTHARD, I., NAFTEL, S. J., LEE, J. F., CHUNG, S. C., TSANG, K. L., *Phys. Rev. B*, **57**, 15 204, (1998).
- [10] WILLIAMS, A. R., LANG, N. D., *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 954, (1978).
- [11] COLE, R. J., BROOKS, N. J., WEIGHTMAN, P., *Phys. Review B*, **56**, 12 178, (1997).
- [12] NASCENTE, P. A. P., de CASTRO, S. G. C., LANDERS, R., KLEIMAN, G. G., *Phys. Review B*, **43**, 4659, (1991).
- [13] MÅRTENSSON, N., NYHOLM, R., NILSSON, A., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 754, (1980).
- [14] COULTHARD, I., SHAM, T. K., *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 4824, (1996).
- [15] ROSS, R. B., *Metallic Materials Specification Handbook*, pp. 3 ed., Spon, New York, (1980).
- [16] SEIB, D. H., SPICER, W. E., *Phys. Rev. B*, **2**, 1676, (1970).
- [17] HÜFNER, S., WERTHEIM, G. K., COHEN, R. L., WERNICK, J. L., *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 488, (1972).
- [18] SEIB, D. H., SPICER, W. E., *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1441(1968)
- [19] SEIB, D. H., SPICER, W. E., *Phys. Rev. B*, **2**, 1694(1970).

- [20] CLIFT, J., CURRY, C., THOMPSON, B.J., *Phil. Mag.* **8**, 593, (1963).
- [21] STOCKS, G. M., WILLIAMS, R. W., FAULKNER, J. S., *Phys. Rev. B*, **4**, 4390(1971)
- [22] YU, K. Y. HELMS, C.R. SPICER, W. E., CHYE, P. W. *Phys. Rev. B*, **15**, 1629(1977)
- [23] SHIMIZU, H., ONO, M., NAKAIAMA, K., *Surf. Sci.*, **36**, 817, (1973).
- [24] TRÉGLIA, G., LEGRAND, B., MAUGAIN, P., *Surf. Sci.* **225**, 319(1990).
- [25] YEE,S., TSONG, T. T., McLANE, Jr, S. B. , *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 588, (1979).
- [26] BRUNDLE, C. R., WANDEL, K., *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 537, (1981).
- [27] IBACH, H., *Electron Spectroscopy for Surface Analysis.*, **4**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1-3, (1977).
- [28] SIERVO, A., *Estudo de Níveis de Carço dos Metais de 5^o Período por Espectroscopia de Elétrons (XPS e Auger)*, Dissertação de Mestrado, Campinas (1998).
- [29] FADLEY, C. S, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. New York: Academic Press, vol 2, 1978, ed. by C. R. Brundle and A. D. Baker, cap 1.
- [30] EASTMAN, D. E., *Physical Review B*, **2**, 1(1970).
- [31] BRIGGS, D., SEAH, M. P., *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons, 1983, pp 186.
- [32] HÜFNER, S., *Photoelectron Spectroscopy*, Springer,1996, 2ed, cap 4.
- [33] LANG, N. D., WILLIAMS, A. R., *Phys. Rev. B*, **16**, 2408(1977).
- [34] LANG, N. D., WILLIAMS, A. R., *Phys. Rev. B*, **20**, 1369(1979).
- [35] KLEIMAN, G. G., *Appl. Surf. Sci.* **11/12**, 739 (1982).
- [36] KLEIMAN, G. G., LANDERS, R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 319(1995).
- [37] THOMAS, T. D., , *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20**, 117(1980).
- [38] KLEIMAN, G. G., LANDERS, R, de CASTRO, S. G. C., ROGERS, J. D., *Phys. Rev. B*, **44**, 8529 (1991).
- [39] SCOFIELD, J. H., *J. Electron Spectrosc .* **9**, 117(1980).
- [40] SEAH, M. P., DENCH, W. A., *Surf. Interface Anal.*, **1**, 129(1976)
- [41] WOODRUFF, D. P., DELCHAR, T.A., *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge Solid State Series, 1986 pp 4-10.
- [42] MANUAIS VSW10 BRIGGS, D., SEAH, M. P., *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons, 1983, pp 186.
- [432] POWELL, C. J., ERICKSON, N. E., JACH, T., *J. Vac. Sci. Technol.*, **20(3)**, 625, (1982).

- [44] WAGNER, C. D., RIGGS, W. M. DAVIS, L. E., MOULER, J. F., MUILEMBERG, G. E.,
Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, Eden
Prairie (1979).
- [45] HÜFNER, S., WERTHEIM, G. K., *Physics Letters*, **51A**, 301(1975).
- [46] DONIACH, S., ŠUNJIC, M., *J. Phys. C*, **3**, 285(1970).
- [47] SCHWEPPE, J., DESLATTES, R. D., MOONNEY, T., POWELL, C.J., *Journal
Elect.Spectrosc. Rel. Phenom.*, **67**, 463(1994)
- [48] DECLAUX, J. P., *Com. Phys. Comm.*, **9**, 31 (1975).
- [49] THOMAS, T. D., WEIGHTMAN, P., *Physics Review B*, **33**, 5406(1986).
- [50] STOCKS, G. M., WILLIAMS, R. W., FAULKNER, J. S., *Physics Review B*, **4**,
4390(1971).
- [51] HÜFNER, S., WERTHEIM, G. K., WERNICK, J. H., *Physics Review B*, **8**, 4511(1973).