

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
UNICAMP  
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

JUNHO DE 1978

CAMPINAS, SP

ESTUDO DE LIGAS DE PLATINA E COBRE

POR ESPECTROSCOPIA DE ELETRONS

*Ciclamio Leite Barreto*

*Tese baseada em trabalho orientado  
pelo Prof. Dr. V.S. Sundaram e apre-  
sentada no IFGW-UNICAMP na 1a. quin-  
zena de junho, 1978, como requisito  
final para a obtenção do grau de  
Mestre em Ciências, Menção Física.*

*Dedicatõnia*

Aos meus pais,

Francisco e Berenice

*pelo amor*

À minha companheira,

Nahisa

*pelo devotamento*

## INDICE

*Resumo*

<i>Dados Gerais sobre os componentes das ligas</i> .....	1
1) <i>Processos Fundamentais em Espectroscopia de</i> <i>Eletrons</i> .....	2
2) <i>Medição das Energias de Ligação</i> .....	4
3) <i>Aparelhagem</i> .....	7
4) <i>Calibração do Espectrômetro</i> .....	10
5) <i>Determinantes na Escolha das Amostras</i> .....	11
6) <i>Preparação das Amostras</i> .....	13
7) <i>ESCA no Estudo de Superfícies</i> .....	15
8) <i>Composição Superficial das Ligas</i> .....	17
9) <i>Assimetria das Linhas</i> .....	24
10) <i>Mudanças nas Energias de Ligação</i> .....	29
<i>Referências</i> .....	35

## RESUMO

A técnica de Espectroscopia de Eletrons oferece uma abordagem fundamental no estudo de vários ramos da física e da química analítica. Com o auxílio de um espectrômetro MacPherson ESCA36 foram estudadas as propriedades foto-electro-emissoras de várias ligas  $Cu_xPt_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ), preparadas pelas técnicas tradicionais de metalurgia cobrindo ampla gama de valores de  $x$ . A escolha de tais amostras foi determinada pela importância científica e tecnológica atribuída atualmente às ligas catalistas - um assunto sob intensa investigação - e pelas propriedades catalíticas especialmente interessantes por elas apresentadas.

Após descrever inicialmente a técnica, a aparelhagem utilizada e a preparação das amostras, os resultados são sistematicamente apresentados visando conclusões acerca da composição superficial nas ligas, da assimetria das linhas espectrais correspondentes às ligações carcoais, e dos mecanismos associados com o efeito da transferência de carga.

Dados Gerais sobre os componentes das ligas

Nome:	Platina	Cobre
Símbolo do Elemento:	Pt	Cu
Número Atômico:	78	29
Número de Massa:	195,09	63,54
Temperatura de Fusão ( $^{\circ}$ K):	2045	1083
Temperatura de Vaporização ( $^{\circ}$ C):	4530	2595
Densidade Cristalina* (g/cm <sup>3</sup> ):	21,4	8,96
Parâmetro de Rede (Å):	3,92	3,61
Estrutura do Cristal*:	cfc	cfc
Configuração Atômica:	(Xe)4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	(Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Coluna da Tabela Periódica:	VIII	IB
Electronegatividade (de Pauling):	2,2	1,9
Preço por grama, junho de 1978 (Gr\$)	326,50	0,01
Calor Latente de Fusão (Kcal/g átomo):	4,7	3,11
Condutância Elétrica (de 0 $^{\circ}$ a 20 $^{\circ}$ C) (microhms <sup>-1</sup> ):	0,095	0,593
Condutância Térmica (ã temperatura ambiente):		
(cal/cm <sup>2</sup> /cm/ $^{\circ}$ C/seg):	0,17	0,94
Calor Específico (cal/g/ $^{\circ}$ C):	0,032	0,092

\* na fase comum

A espectroscopia de electrons é uma poderosa e muito promissora técnica, compreendida e disponível desde os anos 30 (Herzog, 1935; e Purcell, 1938), mas aperfeiçoada nos últimos dez anos, que causou um súbito avanço no campo da química analítica e física, oferecendo uma abordagem fundamental a vários estudos. Os mais beneficiados foram a ciência de superfícies, a análise elemental, a estrutura electrónica e suas correlações com os conceitos de valência e estado de oxidação (Siegbahn *et al.*, 1967; Turner, 1970; Lassetre, 1967),

A instrumentação e as técnicas têm se desenvolvido ao longo de duas linhas que se complementam. Em um caso, Siegbahn e seus colaboradores, na Suécia, desenvolveram um espectrômetro destinado a analisar quantitativamente, com alta resolução, as energias de electrons fotojetados de níveis de caroço. Para aplicações em química utilizaram uma fonte de excitação de alta energia, raios X, e chamaram a técnica de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Devido ao uso de raios X, é comum se encontrar referências pela sigla XPS (X-rays Photoelectron Spectroscopy). No outro caso, o grupo liderado por Turner na Inglaterra desenvolveu uma instrumentação para estudar os potenciais de ionização de electrons de valência. Eles usaram ftons de baixa energia e denominaram a técnica PES (Photoelectron Spectroscopy). É comum hoje em dia usar estas siglas permutavelmente para ambas as técnicas.

### *1) Processos Fundamentais em Espectroscopia de Electrons*

Há fundamentalmente dois tipos de processos responsaveis pela emissão de electrons por átomos: ejeção e relaxação. A ejeção pode ser induzida por fotoionização ou por bombardeamento com electrons. A radiação ionizante usada pode variar desde raios  $\gamma$  até ftons ultravioletas, porém com a condição que sua energia exceda a energia de ligação do electron a ser analisado. A relaxação electrónica em áto

mos, por sua vez, pode ocorrer através dois processos distintos e competitivos. São eles a emissão de raios X (fluorescência) e a emissão de electrons Auger, assim chamados em homenagem ao seu descobridor, o físico francês Pierre Auger. A emissão Auger é um processo em que um electron de algum orbital sofre uma transição preenchendo uma lacuna num orbital de mais baixa energia e, simultaneamente, um segundo electron, o electron Auger, eventualmente tendo absorvido a energia do foton liberado nessa transição, é expelido do átomo. A figura 1 representa os eventos de excitação de fotoelectrons (a) e de emissão de raios X (b) e de electrons Auger (c), perante a estrutura atômica de níveis de energia. Desse modo, electrons Auger também comparecem num espectro ESCA. Eles servem como um bom padrão interno porquanto a energia dos electrons fotoejetados depende da energia do foton excitante, enquanto electrons Auger independem da energia de excitação,

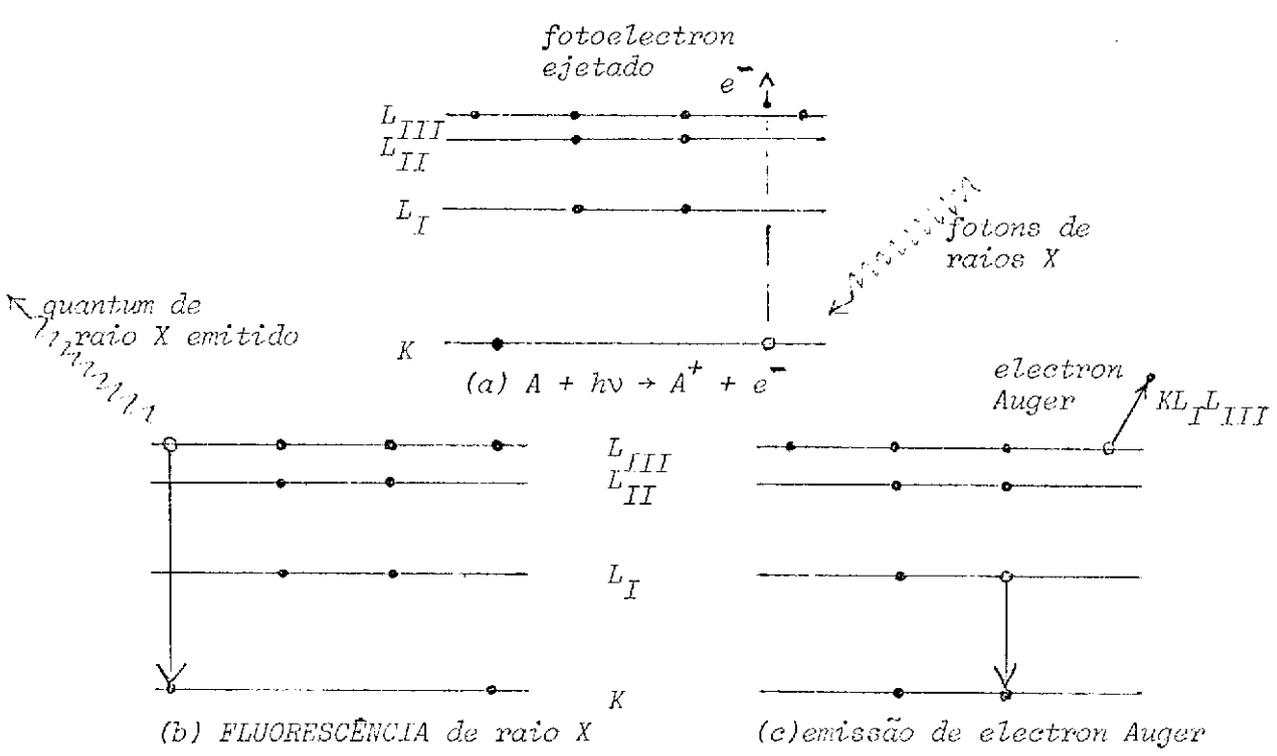


Fig. 1 - Esquema de excitação por raios X de frequência  $\nu$  (a) e desexcitação (b) e (c) de electrons atômicos.  $h = 4,1357 \times 10^{-15}$  eV·s é a constante de Planck.

2) Medição das Energias de Ligação

ESCA é uma técnica experimental desenvolvida com objetivo de fornecer medidas da distribuição energética dos electrons expelidos de uma amostra, quando excitada por raios X. Como vimos, os fotons de raios X incidentes na amostra possuem uma energia  $h\nu$  suficiente para ionizar uma camada electrônica interna. Entretanto, precisamos conhecer como as medições electroespectroscópicas relacionam-se com as considerações tecidas na secção 1. Visando isto, indicamos na figura 2 os níveis de energia da amostra sólida. O espectrômetro, assim como a amostra, é suposto metálico e seus níveis aparecem à direita do diagrama. A energia do foton incidente é mostrada no extremo esquerdo da figura.

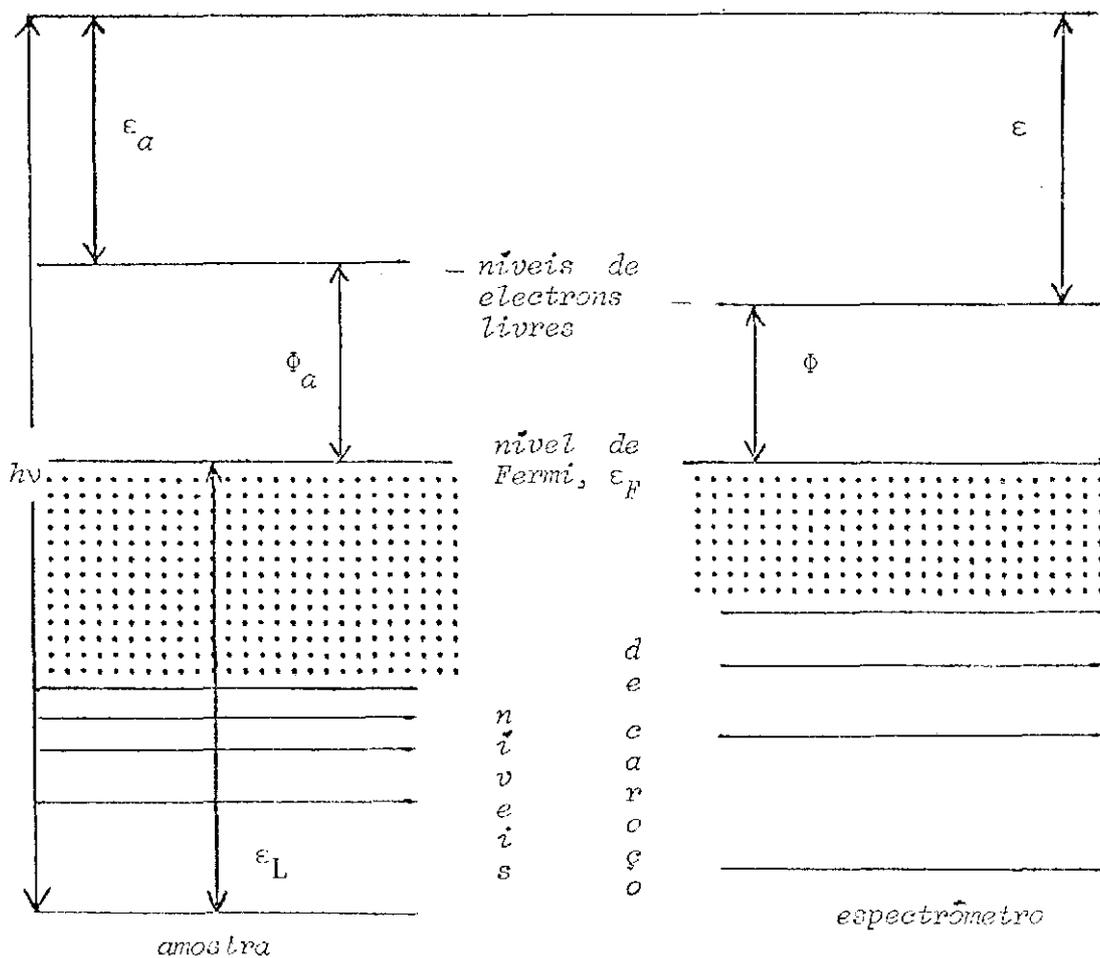


Fig. 2 - Considerações energéticas na medição das energias de ligação de electrons em níveis carogais de uma amostra sólida, metálica, analisada num espectrômetro de fotoelectrons.

A figura 2 já considera um importante aspecto; o contacto entre a amostra e o espectrômetro. Quando dois materiais metálicos são conectados de modo a permitir electrons fluirem livremente de um para o outro, a tendência reinante é a de que seja alcançado mais brevemente possível o estado de equilíbrio termodinâmico. Quando isto acontece, os electrons em cada metal devem estar ao mesmo potencial químico. Isto é conseguido pelo fluxo momentâneo de cargas da superfície de um para a do outro. A carga superficial sobre cada metal origina um potencial eléctrico no interior, que arrasta uniformemente todos os níveis internos juntos com o do potencial químico (de modo que as propriedades internas permanecem inalteradas). Ademais, em metais à temperatura ambiente e inferiores, o potencial químico  $\mu$  difere desprezivelmente da energia de Fermi,  $\epsilon_F$ . Mais precisamente, a diferença é da ordem do quadrado  $T^2$  da temperatura absoluta e tipicamente apenas cerca de 0,01 por cento, mesmo à temperatura ambiente:

$$\mu = \epsilon_F \left\{ 1 - (\pi k_B T / 2 \epsilon_F)^2 / 3 \right\}$$

onde  $k_B (= 1,3807 \times 10^{-16}$  erg/K) é a constante de Boltzmann,

Para a fotoejeção de um electron de caroço da amostra, a energia do foton incidente será distribuída entre quatro processos. Primeiro, a energia de ligação,  $\epsilon_L$ , do electron caroçal, medida em relação ao nível de Fermi do material em que ele se acha. Este é o parâmetro enfim medido em espectroscopia de electrons. Segundo, a função trabalho,  $\phi_a$ , do material, que corresponde à diferença em energia entre um electron em repouso no vácuo justamente por sobre o metal, no nível de electron livre, e um electron em seu nível de Fermi. Em outros tipos de materiais, tais como semiconductores e isolantes, ela pode ser considerada como a diferença em energia entre um electron em repouso no vácuo, justamente por sobre o sólido, e os mais fragilmente ligados em seu interior. Terceiro, a energia cinética  $\epsilon_a$  do electron ao ser expelido, na vizinhança imediata da a

mostra. Finalmente, a energia de recuo  $\epsilon_r$ , resultante da necessidade de distribuir apropriadamente, em conformidade com a conservação do momentum, a energia cinética no processo de fotoejeção. Siegbahn e seus colegas da Universidade de Uppsala mostraram no seu trabalho de 1967, aplicando a lei de conservação do momentum, que em geral esta é uma parcela insignificante para ejeção de electron de átomos leves. Por exemplo, se a radiação excitante for raio X  $K_\alpha$  do alumínio, exatamente a que usamos, o recuo é ínfimo em átomos mais pesados do que lítio (Li). Por isso a figura 2 não inclui esta parcela.

Quando o electron liberado com energia cinética  $\epsilon_a$  cruza o espaço entre a amostra e o espectrômetro, encontra um gradiente de potencial devido à diferença em função trabalho entre amostra e espectrômetro. Portanto, ele será acelerado (ou decelerado) até que sua energia cinética se equipare com o valor  $\epsilon$ , compatível com o nível de electron livre do material do espectrômetro. Adicionando a função trabalho  $\phi$  do espectrômetro, tráz-se o electron ao nível de Fermi do espectrômetro. Dai é claro que a energia cinética medida pelo espectrômetro é  $\epsilon$  e não  $\epsilon_a$ , e que a energia de ligação do electron na amostra, medida com referência ao seu nível de Fermi, pode ser calculada conforme

$$\epsilon_L = h\nu - \epsilon - \epsilon_r \quad (1)$$

se a energia de recuo muito pequena do átomo emissor é desprezada. De fato, consoante com a figura 2, a energia do foton incidente é repartida na amostra perante o espectrômetro de modo que

$$\phi_a + \epsilon_a = \epsilon + \epsilon_r.$$

As energias de ligação obtidas da Eq. (1) podem ser inambiguamente atribuídas a um particular elemento, provendo um excelente meio de detectar sua presença na amostra.

Muitas das linhas espectrais podem ser examinadas de pertinho, numa escansão minuciosa de alta resolução, a fim de determinar mudanças nas suas energias de ligação ("the chemical shifts") devidas a variações químicas dos ambientes atômicos na amostra. Essas variações podem informar sobre as configurações das ligações. A magnitude dessa variação muda de um elemento para outro, bem como para diferentes estados de oxidação do mesmo elemento. Na secção 10 faremos uma análise mais detalhada deste efeito, considerando os resultados obtidos em nossas experiências.

### 3) *Aparelhagem*

De um modo bastante geral, os elementos essenciais a um espectrômetro de electrons são: (i) uma fonte de radiação ionizante, (ii) uma câmara evacuável onde é feita a montagem, tratamentos e análise da amostra, (iii) um monocromador destinado a transmitir seletivamente electrons com uma estreita banda de dispersão energética, e (iv) um detector cuja função é prover meios de se efetuar a contagem dos electrons analisados.

Uma ideal fonte de radiação deve ser capaz de prover um nível intenso e estacionário, de sorte que os raios X possam ser eficientemente aproveitados sobre a amostra. Afinal, a precisão das medidas é determinada pela estabilidade na intensidade da fonte, ou equivalentemente, na constância do fluxo de ftons. Os tubos de raios X usados em ESCA são de desígnio convencional e consistem de um catodo filamentar substituível, aquecido a alto potencial negativo e um anodo electricamente aterrado e hidro-esfriado. O esfriamento é essencial por causa da alta potência dissipada. As condições de operação típicas das nossas experiências foram 10 kV e 20-30 mamp. Comumente são utilizados anodos de Al (alumínio) ou Mg (magnésio), os quais dão linhas  $K_{\alpha}$  em 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente. Tais energias são suficientes para ionizar níveis caroçais em muitos elementos, podendo ainda serem usadas para estudar electrons nesses ní

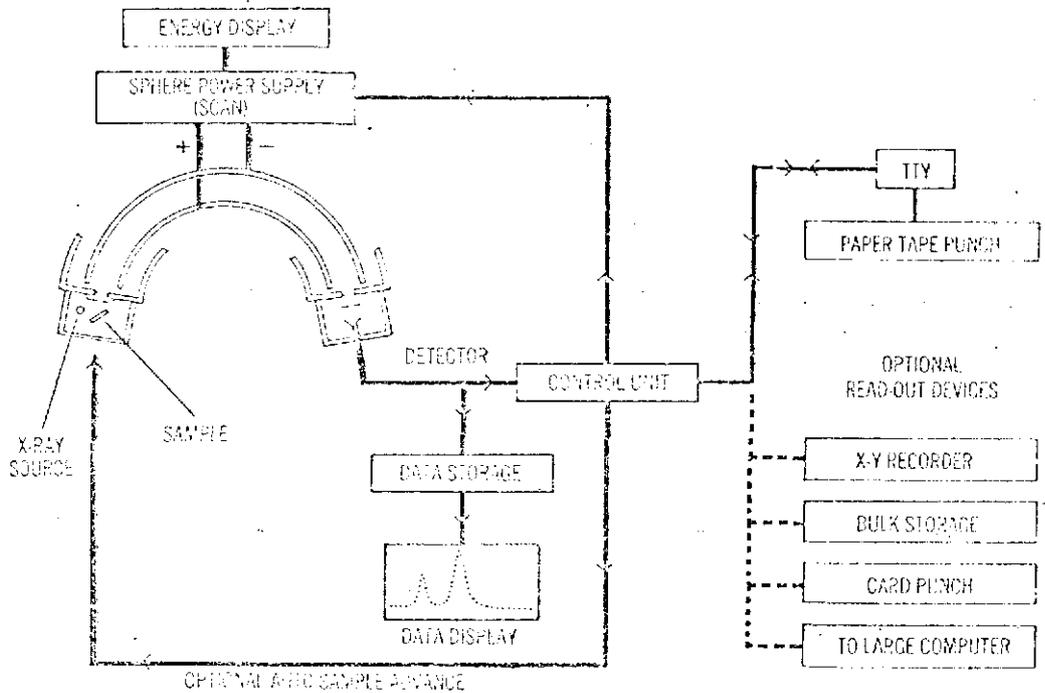


Fig. 3 - Esquema de todo o sistema ESCA 36

veis, bem como em níveis de bandas.

Muitos tipos de monocromadores têm sido utilizados em espectroscopia de electrons (Prutton, 1975). Usamos o analisador ou espectrômetro ESCA 36 da McPherson Instrument Corporation, que permite medir a energia cinética dos fotoelectrons, após ionização da amostra, numa faixa de 0 a 4000 eV. Consiste de um par de secções esféricas concêntricas blindado contra efeitos magnéticos, com raio médio  $R_0 = 36\text{cm}$  espaçadas de aproximadamente 8 cm. Um percurso de transmissão de dupla focalização é formado por esses electrons de carga  $q = -e = -4,80 \times 10^{-10}$  unidades electrostáticas (ues) =  $-1,60 \times 10^{-19}$  coulombs, e portanto, de energia única, quando se aplica um potencial positivo à secção esférica interna e um potencial negativo à secção esférica externa. A escansão de energia no monocromador é feita variando-se o potencial aplicado a cada secção; pode ser composta de passos a partir de 0,004 eV intervalados de, no mínimo, 0,25 segundos. Todos os parâmetros são precisamente controlados por computador e comandados via um teletipo. A fim de que todas amostras e o detector permaneçam sempre electricamente aterrados, a secção central entre as esferas é mantida a potencial zero referido à terra. Um par de fendas nos planos focais de entrada e saída das esferas completa os elementos básicos do espectrômetro. A figura 3 é um diagrama esquemático de todo o sistema ESCA 36.

As duas características mais importantes de um analisador de energia de electrons são seu poder de resolução energética  $\rho$  e o ângulo sólido fracional  $\Omega/2\pi$  de electrons os quais ele aceita para análise.  $\rho$  é uma medida da capacidade do analisador, ou monocromador, de tornar distinguíveis intervalos cada vez menores de energia, sendo determinado pelas larguras de fendas e fatores geométricos da sua de lineação. Relaciona-se com a energia dos electrons,  $\epsilon$ , e a dispersão de energias  $\Delta\epsilon$  transmitidas pelo analisador, através da equação

$$\rho = \epsilon / \Delta\epsilon \quad (2)$$

A maioria dos sistemas operam sob poder de resolução constante, enquanto o trecho de energias sob estudo é escandido no monocromador.

A largura de uma linha observada num espectro de fotoelectrons depende de três fatores: (i) a largura de linha intrínseca do nível atômico do qual o fotoelectron é emitido; este é um relevante fator inerente ao sistema sob estudo. (ii) a largura natural da linha do raio X incidente, também um fator inerente, sendo comumente considerado como o principal determinante da resolução do espectrômetro. Para os anodos usuais, valores típicos caem no trecho de 1, a 1,4eV a menos que um monocromador de raios X seja incorporado. (iii) finalmente, a própria resolução intrínseca do espectrômetro. Algumas vezes é útil usar a *resolução* do espectrômetro, definida como  $1/\rho$  e expressa em porcentagem. Assim, o espectrômetro ESCA 36, cujas esferas provem um poder de resolução de 5000, tem uma resolução de 0,02% sobre toda extensão de energia em análise. A sensibilidade do analisador é determinada pela fração  $\Omega/2\pi$ , pois  $2\pi$  esferadianos é o ângulo sólido total para retro-espalhamento,  $\Omega$  sendo o ângulo sólido correspondente à fenda de entrada. Na maioria dos analisadores, acréscimo na sensibilidade pode ser obtido apenas às custas de redução no poder de resolução. No instrumento que utilizamos a otimização adequada ao tipo visado de medidas é feita externamente regulando obturadores ajustáveis.

Finalmente, tendo em vista que os estudos de sólidos por ESCA visam, em grande parte, um entendimento dos estados e composição química da região superficial, e que o desempenho geral de qualquer analisador de energia de electrons depende das suas superfícies internas, a boa qualidade do sistema de vácuo é imprescindível. Em primeiro lugar, leves contaminações dessas superfícies podem produzir espectros não característicos da amostra sob análise e/ou destruir resolução e eficiência do instrumento. Ademais, é desejável evitar que os electrons expelidos da amostra sofram perdas de energia por

colisões em seu trajeto de análise. Para assegurar boas condições de vácuo, além da bomba mecânica primária ( $\sim 10^{-3}$  torr), utilizamos uma bomba turbo-molecular ( $\sim 10^{-7}$  torr), encarregada da evacuação direta da câmara de amostras, e uma bomba criogênica, provisora de refrigeração por meio de hélio (He) líquido ( $4,2^{\circ}\text{K}$ ). Essa bomba criogênica é capaz de elevar o vácuo até pressões  $10^{-8} - 10^{-9}$  torr. Lembramos que 1 torr = 1 mm de Hg (mercúrio).

#### 4) Calibração do Espectrômetro

A fim de que a posição das linhas medidas correspondam às verdadeiras energias de ligação, dois parâmetros instrumentais devem ser fornecidos ao computador. A determinação correta desses parâmetros corresponde à calibração do instrumento. Um desses parâmetros é a função trabalho  $\phi$  do espectrômetro, introduzida através da definição experimental da energia de ligação, Eq.(1). Sua determinação adequada requer o conhecimento da energia de ligação para algum particular ponto num dado espectro. Com este fim, usa-se como referência a linha padrão do ouro,  $\text{Au}4f_{7/2}$ , para a qual  $\epsilon_L = 84,0$  eV. Em nossas experiências, utilizando excitação  $K_{\alpha}$  do Al, o valor ajustado a esse padrão foi 4,3 eV, um valor típico, cuja constância é prevista pelo fabricante por longos períodos de tempo.

Por outro lado, é preciso ter a certeza de que os valores medidos da energia cinética são corretos. Tal verificação corresponde justamente à determinação do outro parâmetro instrumental, a constante  $k$ , que relaciona a energia cinética dos electrons transmitidos pelo analisador com a voltagem  $V$  aplicada às esferas. Diferentes valores de  $k$  estabelece correspondentes valores distintos para  $V$ . Tomando outra vez como referência a linha padrão  $\text{Au}4f_{7/2}$ , ainda com excitação  $K_{\alpha}$  do Al, sabemos que a energia cinética dos electrons transmitidos deve ser 1398,3 eV. Então, mudamos o valor de  $k$  via teletipo até estabelecer uma voltagem  $V$  entre as esferas que correspon

da exatamente a essa energia cinética e, conseqüentemente, a energia de ligação 84,0 eV para a linha  $4f_{7/2}$  no espectro do ouro\*. Isto pode ainda ser confirmado se esse valor de  $V_0$  - medido com voltímetro - é levado na equação que define o fator de transmissão para este tipo de espectrômetro (Kuyatt & Simpson, 1967). Esta equação representa simplesmente a relação existente entre a energia cinética medida pelo espectrômetro e expressa em electron-volts,  $e = eV_0$ , e o potencial  $V$  aplicado às esferas:

$$V_0 = V / \{ (R_>/R_<) - (R_</R_>) \}, \quad (3)$$

No ESCA 36,  $R_0 = 36$  cm e  $R_> - R_< = 8$  cm; logo,

$$V_0 = V / (0,45). \quad (4)$$

Não obstante, por precaução, conferimos os valores da energia de ligação das linhas espectrais  $Au4f_{5/2, 7/2}$ ,  $Pt4f_{5/2, 7/2}$ ,  $Ag3p_{3/2}$  e  $4p_{1/2, 3/2}$ ,  $Cu2p_{1/2, 3/2}$ , e  $Pd3d_{3/2, 5/2}$  com os que aparecem correntemente na literatura especializada, obtendo perfeita congruência.

##### 5) Determinantes na Escolha das Amostras

A presença de superfícies de um particular metal durante uma reação química pode, algumas vezes, causar sensíveis acréscimos na velocidade da reação. Este é o conhecido fenômeno de *catálise*. O particular metal, material estranho à reação, é chamado *catalista* (ou *catalisador*); ele não é consumido durante a reação. Platina (Pt) é um catalista heterogêneo<sup>†</sup> por excelência (Haensel & Burwell, 1971). Um exemplo é a reação envolvendo hidrogênio (H) e oxigênio (O); em altas temperaturas a reação é, por natureza, extremamente rápida, mas

(†) heterogêneo no sentido que o catalista é sólido e os reagentes e produtos são gases ou líquidos.

(\*) o valor ótimo achado para  $k$  e usado na tomada de todos os espectros foi de 3,9975.

à temperatura ambiente ela ocorre muito lentamente. Contudo, se a mistura de O e H for exposta a Pt em pó à temperatura ambiente, resulta uma rápida reação formando água na superfície das partículas metálicas. Poucos átomos de Pt podem induzir a formação de muitas moléculas d'água. Também, ligas catalistas têm sido recentemente um assunto de intensiva investigação.  $Pt_{1-x}Cu_x$  ( $0 < x < 1$ ) tem propriedades especialmente interessantes. Kummer (1975) achou que essas ligas, como catalisadoras da reação de oxidação de CO (monóxido de carbono), isto é,  $CO + (1/2)O_2 \rightarrow CO_2$ , apresentam uma temperatura de "light off" cerca de  $80^\circ C$  mais baixa que Pt puro. Isto significa uma menor quantidade de energia térmica a ser cedida, sob atmosfera de  $O_2$ , a uma superfície coberta por CO adsorvido, com a finalidade de se vaporizar  $CO_2$ . Estas ações catalíticas têm grande importância científica e tecnológica. Por exemplo, uma importante aplicação é encontrada na indústria automobilística, com fins de reduzir a poluição causada pelos automóveis. Se um conversor catalítico é inserido em algum trecho do cano de escape, há uma redução na quantidade expelida de CO e um correspondente acréscimo na de  $CO_2$ . A figura 4 mostra os resultados experimentais colhidos por Kummer usando Pt puro e uma liga do tipo  $Pt_{1-x}Cu_x$  como catalistas. A temperatura de "light off" corresponde aproximadamente a 50% de conversão.

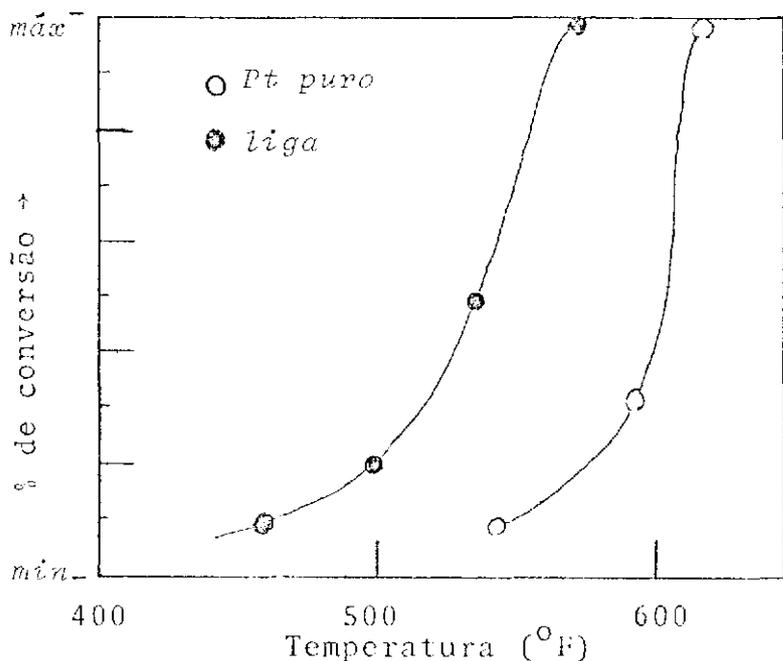
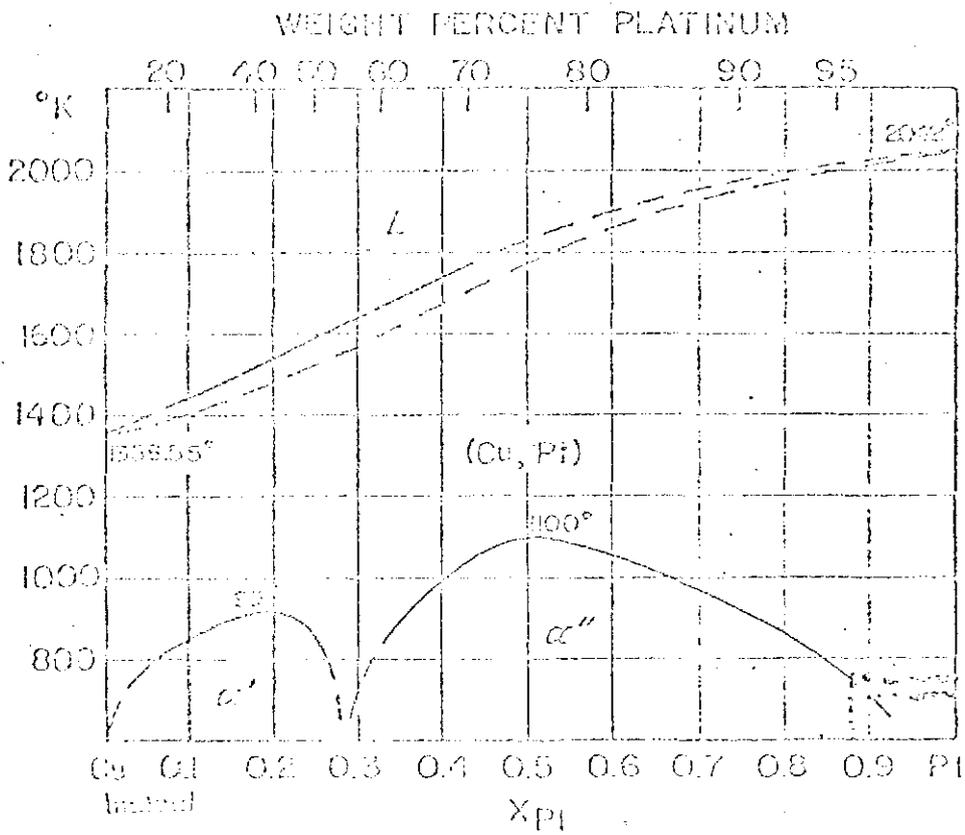


Fig. 4 - Oxidação de CO com diferentes catalistas.

Fig 5 - Diagrama das Fases do sistema de Ligas (Cu,Pt)

784

Cu-Pt



Apesar da importância atribuída a ações catalíticas em geral, seu estudo permanece tópico de uma literatura amplamente empírica. Aliás, é um dos objetivos a ser alcançado a mais longo prazo pelos estudos de superfícies, o entendimento dos mecanismos pelos quais operam os complexos sistemas catalíticos práticos, em particular com uma visão para achar catalistas tão eficientes quanto metais como Pt, porém economicamente mais viáveis.

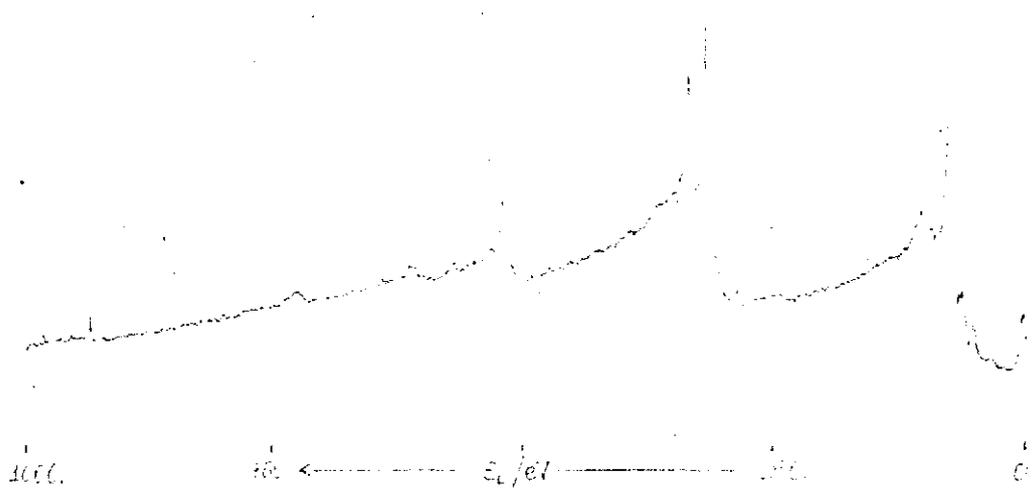
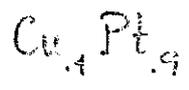
#### *6) Preparação das Amostras*

Em nossos estudos foram examinados os materiais puros, platina e cobre, bem como as ligas metálicas  $Pt_{1-x}Cu_x$  para composições  $x = 0,11; 0,14; 0,24; 0,51; 0,80; e 0,95$ ; totalizando oito amostras. Conforme mostra o diagrama de fase na figura 5,  $Pt_{1-x}Cu_x$  são ligas ordenadas (fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$ ) em quase todas concentrações de Pt e a temperaturas relativamente altas, tendo por conseguinte, simetria translacional em sua rede de Bravais. Uma informação adicional sobre essas ligas é que sua estrutura de rede não muda em relação à dos seus componentes; continua cúbica de face centrada (cfc). Na preparação das ligas foram obedecidas as técnicas tradicionais de metalurgia. Cu e Pt puros, isto é, comerciais, tiveram seus pesos determinados a menos de 0,1 mg para as porcentagens atômicas desejadas nas diversas ligas. A fundição foi feita por arco voltaico em atmosfera de argônio (Ar), em ambiente previamente evacuado. Com o objetivo de se obter uma boa recristalização, todas as amostras foram plasticamente deformadas para que se produzissem defeitos cristalinos vários, e em seguida postas sob atmosfera de Ar em um forno a uma temperatura vizinha de  $1000^{\circ}C$ , por um período de três dias. Com isso esperamos que houvesse uma difusão completa no volume da amostra, facilitada pelo grande número de defeitos e pela temperatura relativamente elevada. Após tal procedimento cremos ter atingido para todas as amostras um alto grau de homogeneização. Em continuidade, a caracterização interna foi efetuada através da microssonda



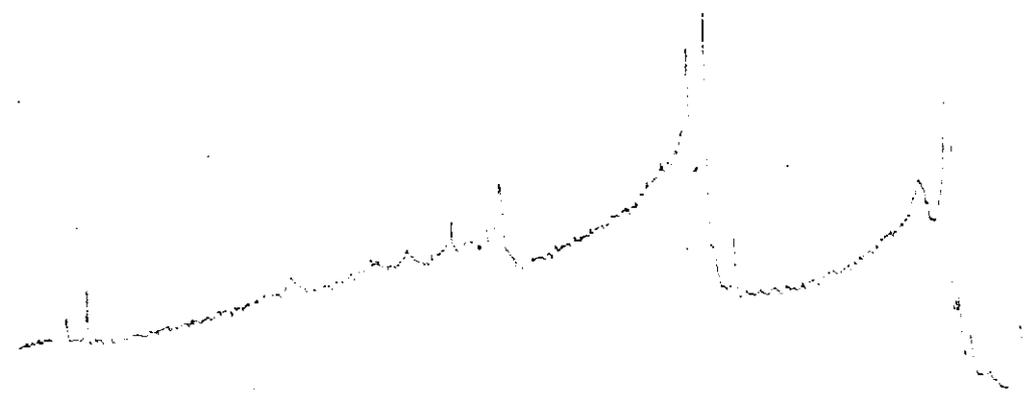
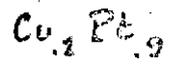
eletrônica. Isto é, obtivemos uma confirmação da concentração dos componentes, em geral menor que a prevista inicialmente, o que se justifica pela evaporação, principalmente de Cu devido ao seu ponto de fusão mais baixo, ocorrida durante a fundição. Com as finalidades abaixo mencionadas, efetuamos a laminação das amostras com rolos limpos de aço inoxidável, obtendo espessuras da ordem de 0,2 mm. Uma exceção foi a amostra  $Cu_{0,51}Pt_{0,49}$ , analisado com uma espessura um pouco maior, porque apresentou rachaduras que causariam sua fragmentação, se o processo de laminação continuasse. Essas lâminas foram novamente levadas ao forno sob uma temperatura de  $900^{\circ}C$ , em atmosfera de mistura verde nitrogênio-hidrogênio  $N_2(0,95)H_2(0,05)$  assentadas sobre lâminas de alumina, com a finalidade de remover do seu interior impurezas indesejáveis, tais como O, S, etc. Esta remoção de impurezas foi em muito facilitada pela forma laminar das amostras. A etapa seguinte foi a da limpeza macroscópica, ou polimento da superfície, quando conseguimos em todas as amostras um estado de ótimo poder refletor na face polida. Finalmente, todas elas foram imersas em álcool durante a minuciosa limpeza no ultra-som. Nestas condições, cada amostra foi montada num suporte apropriado a se posicioná-la manualmente para análise ou tratamento no interior da câmara. A montagem foi feita através soldas pontuais numa pequena folha de tântalo (Ta), conveniente nos tratamentos térmicos da amostra pela sua elevada liberação de calor dissipado por efeito Joule, ao ser atravessada por uma corrente elétrica. Ao conjunto ainda foram incorporados pequenos arames termopares antes do seu acoplamento ao interior da câmara de amostras do espectrômetro para evacuação. Esta câmara, que durante as tomadas de espectros fica submetida a uma pressão interior vizinha de  $10^{-8}$  torr, é também equipada com um canhão de íons de argônio que serve para complementar a limpeza da superfície polida, através de bombardeamento ("sputter"). A eficácia desta complementação é indiscutível, se os espectros na figura 6 forem comparados. O objetivo do aquecimento *in situ* é recompor o esta

8 DEZ 77  
15h 45min



23

Fig. 2(b) - Voltograma de um eletrodo de platina  $Cu_{.4}Pt_{.9}$ , após o tratamento cíclico, em solução de  $0.1M$  de  $NaCl$ .



100 mV

Pot.

0.00

0.

do de homogeneização da superfície da amostra, modificado pela erosão causada pelo bombardeamento. A figura 7 ilustra os estados de uma mesma amostra após 'sputter' e após subsequente aquecimento. O alcance de elevadas temperaturas foi facilitado pela forma laminar das amostras.

## 7) ESCA no Estudo de Superfícies

A espectroscopia de electrons pode ser usada como um instrumento quantitativo para a determinação da composição química da região superficial de um sólido, se certos parâmetros forem conhecidos. A maioria das medições desta composição visando a caracterização da segregação superficial (§8) tem sido obtida por espectroscopia de electrons Auger (AES), uma técnica analítica que ainda não alcançou um "status" completa e verdadeiramente quantitativo, devido à complexidade da transição electrónica Auger, bem como outros problemas encontrados na interpretação dos espectros. Entre estes, podemos citar a dependência energética  $\lambda_T(\epsilon)$ , do livre caminho médio electrónico total, fatores corretivos de retro-espalhamento, etc.

A sensibilidade à superfície dos métodos fotoelectrônicos não depende da profundidade de penetração da radiação incidente, mas, ao invés, da probabilidade que um fotoelectron, uma vez gerado, habilite-se a escapar para a superfície sem perda adicional de energia. São vários os modos pelos quais electrons podem perder energia ao ser expulso de um nível de caroço, mas cada um corresponde a um processo quantizado.

As menores perdas de energia, da ordem de poucas dezenas de milielectron-volts, devem-se a excitações de vibrações da rede, ou *phonons*. Normalmente, estas compõem o lado de baixa energia de uma linha espectral de fotoelectrons.

Interações electron-electron podem excitar flutuações coletivas de densidade no gás de electrons de um sólido. Estas flutuações, conhecidas como *plasmons*, são quantizadas com energias no trecho de 5

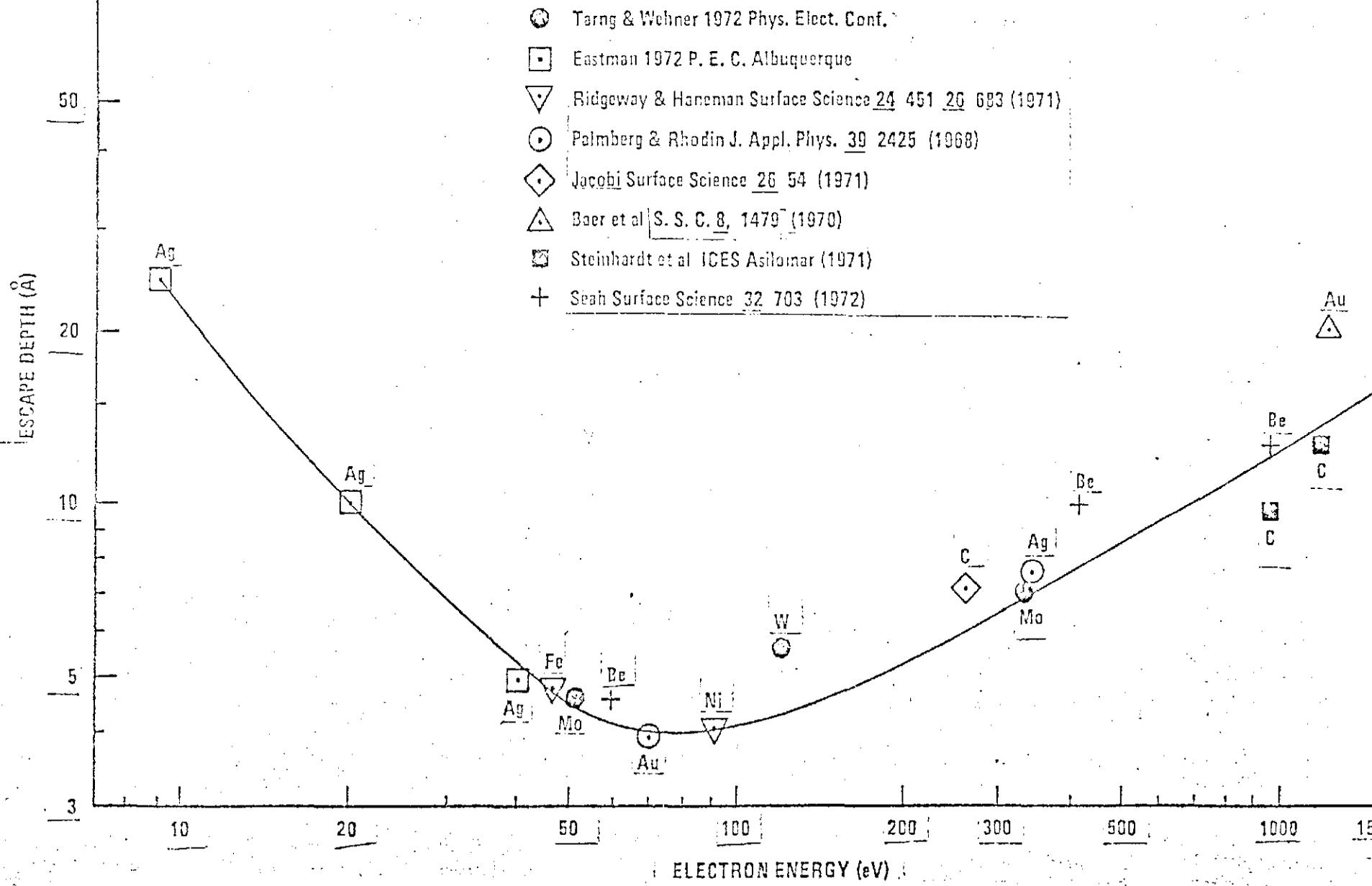


Fig. 8 - Variação "universal" da profundidade de escape, ou livre caminho médio dos electrons dentro de um sólido em função da sua energia cinética

$n$ , e de que elas sejam tri-dimensionais - plasmons de volume - ou bi-dimensionais - plasmons de superfície.

Ademais, podem ocorrer várias excitações de uma partícula, ou de um par de partículas. Assim, um electron pode ceder energia a outro, promovendo-o do seu estado fundamental, ou normal, para um estado vazio no sólido (por exemplo, transições interbandais ou, ainda, de níveis de caroço para um nível de impureza). Alternativamente, este electron erradio pode induzir a ejeção de outro fotoelectron, por ionização do seu nível  $e$ , talvez, causar a geração de electron Auger.

É difícil calcular o efeito líquido desses processos inelásticos, mas se sabe que em metais e semicondutores o caminho livre médio de um electron antes de um tal espalhamento é uma função de sua energia cinética:  $\lambda = \lambda(\epsilon)$ . Mais ainda, o mesmo tipo de dependência é observado para ampla variedade de elementos. A energias muito baixas o electron é inapto a excitar quaisquer dos processos acima, sofrendo ínfimas perdas, resultando num longo caminho livre médio. A energias muito altas, decaem as secções de choque para excitação daqueles processos, e outra vez o caminho livre médio será longo, correspondendo a diminutas perdas. Crê-se, pois, na existência de um mínimo para  $\lambda(\epsilon)$ , abaixo de 5 Å e para energia aproximadamente igual a 80 eV, conforme mostrado na figura 8. Mesmo a 1000 eV,  $\lambda$  em metais é provavelmente menor que 30 Å (cerca de 10 camadas monoatômicas).

Todavia, curvas "universais" desta espécie podem ser vistas apenas como um rude guia para o entendimento do livre caminho médio do electron escapante. Pois, como vimos, há vários mecanismos responsáveis pelas perdas causadoras dessa variação, e não há razão para esperar que eles coinfluenciem de um modo tal que resultem curvas universais.

Por tudo isso, a sensibilidade à superfície dos métodos electro-espectroscópicos varia com a energia cinética do electron ejetado, mas é melhor no trecho de 50 a 200 eV. Em ESCA a sensibilidade à superfí-

cie varia muito, por causa do amplo trecho possível de energias cinéticas. Por exemplo, para nosso estudo seguinte da composição atômica de Cu na região superficial, utilizamos a linha  $Cu2p_{3/2}$ , cuja energia de ligação dos correspondentes electrons no material puro é 932,1 eV. Da Eq.(1) obtemos a energia cinética desses electrons: 550,2 eV, que corresponde a  $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$ .

### 8) Composição Superficial das Ligas

A composição superficial de uma liga é, em geral, diferente da composição média, ou do seu interior; é comum se referir a este fenômeno como *segregação superficial* ( ou, mais raramente, como *enriquecimento superficial*) no material hospedeiro. Tratado formalmente há quase um século por J. W. Gibbs, só recentemente teve este fenômeno um interesse renovado, causado pelos avanços em várias espectroscopias sensíveis à superfície e pelas crescentes carências tecnológicas no aperfeiçoamento de catalistas. Isto tudo conduziu a um crescente uso de ligas metálicas como catalistas heterogêneos, nos quais a composição superficial representa um papel central no controle de importantes fatores, tais como atividade e selectividade. O estado atual da compreensão acerca de segregação superficial foi compilado por Wynblatt & Ku (1977).

Para medir quaisquer propriedades intrínsecas de superfícies é necessária a condição de vácuo ultra-alto, que assegure completa ausência de gases adsorvidos. A corrente de gás incidente sobre uma superfície ( moléculas/unid. de área/unid. de tempo ) é dada pela teoria cinética:

$$J = p / (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad (5)$$

onde  $p$  é a pressão parcial do gás,  $T$  é a sua temperatura absoluta,  $m$  é a massa de cada das suas moléculas, e  $k_B$  é a constante de Boltz-

mann. Para exemplificar este efeito, monóxido de carbono (CO) à temperatura ambiente e sob pressão  $\sim 10^{-6}$  torr, fará com que uma superfície metálica típica adquira uma mono-camada de cobertura constituída de moléculas do gás em cerca de 1 segundo ( sob a hipótese de probabilidade de fixação unitária ). Assim, visando evitar contaminação gasosa durante um período suficiente para extrair medidas que retratem o estado da superfície, é necessário manter espécimens em ambientes cujas pressões totais de gás sejam de ordem  $10^{-10}$  torr ou inferiores. Este foi um dos problemas com que nos defrontamos, pois como já dissemos, o vácuo conseguido em nossa câmara de amostras foi de ordem  $10^{-8}$  torr. Felizmente pudemos contorná-lo, como veremos a diante.

A intensidade  $I$  do fluxo de fotoelectrons emitidos por uma amostra sólida homogênea, quando irradiada por um fluxo constante de fotons ( raios X ), depende de vários fatores. Mais precisamente, além de ser proporcional ao fluxo  $I_0/(\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$  dos fotons incidentes e ao fator de transmissão  $\tau$  do espectrômetro para uma dada energia cinética, a intensidade  $I/(\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$  das linhas de um certo componente das ligas é ainda proporcional à secção de choque  $\sigma/\text{cm}^2$  para fotoionização do electron, à densidade  $\rho/\text{cm}^{-3}$  de átomos do material e, finalmente, ao caminho livre médio  $\lambda/\text{cm}$  dos fotoelectrons no material e à sua composição atômica  $x$ ; num material puro  $x=1$ . Assim, podemos escrever em princípio

$$I \propto (I_0 \sigma \rho) \tau \lambda x. \quad (6)$$

Os tres primeiros fatores na Eq.(6) representam, em conjunto, a probabilidade por unidades de volume e tempo para que um electron seja ejetado de uma camada interna. Podem não ser tão óbvias as proporcionalidades de  $I$  com  $\lambda$  e  $x$ . Com efeito, a intensidade dos raios X decai exponencialmente ao penetrar na amostra e a composição  $x$  segue esta

mesma lei, diminuindo em camadas sucessivas a partir da superfície, até atingir seu valor constante no interior da amostra. Considerando esses efeitos, deveríamos tomar as contribuições para  $x$  de todas as camadas atômicas da amostra sólida. Para perceber a proporcionalidade de  $I$  com  $\lambda$ , imaginemos uma tal amostra irradiada por raios X de intensidade constante  $I_0$ , segundo um ângulo  $\theta$  com a normal à superfície. Se  $\lambda$  representa a profundidade de penetração desses fotons no interior da amostra, a variação da intensidade, à medida que profundidades  $s$  cada vez maiores são alcançadas, é da forma

$$I(s) = I_0 \exp(-s/\lambda \cos\theta). \quad (7)$$

Assim, a probabilidade por unidade de tempo de que haja ejeção de fotoelectron à profundidade  $s$  é  $I_0 \sigma \cdot \exp(-s/\lambda \cos\theta)$ . Entretanto, o número de fotoelectrons por unidade de tempo provenientes de um elemento de volume  $b ds / \sin\theta$  no trecho de profundidades entre  $s$  e  $s + ds$ , que alcançam o espectrômetro é

$$dI'(s) = I_0 \sigma \exp(-s/\lambda \cos\theta) (\Omega/4\pi) (b \sin\theta) \cdot \exp(-s/\lambda \sin\theta) ds$$

A figura 9 ajuda a visualizar a geometria associada com esta equação.

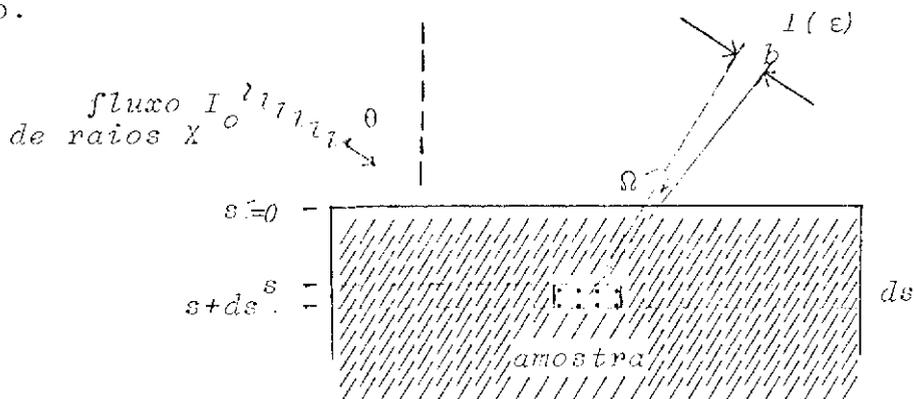


Fig. 9 - Amostra sólida irradiada por um fluxo constante de raios X segundo um ângulo  $\theta$  com a normal à sua superfície. Fotoelectrons expelidos dentro do ângulo sólido  $\Omega$  são captados pelo espectrômetro através sua fenda de entrada, de largura  $b$ .

Integrando com respeito à profundidade  $z$ , obtemos para o sinal total

$$I(\theta) = (I_0 b \sigma \Omega \lambda \cos \theta) / 4\pi (\lambda \sin \theta + \ell \cos \theta)$$

Desde que  $\ell \gg \lambda$  temos, bastante precisamente,

$$I(\theta) = (1/4\pi) I_0 b \sigma \Omega \lambda = (\text{Cte}) \lambda$$

ou seja,

$$I \propto \lambda, \tag{8}$$

o resultado que queríamos demonstrar.

Por outro lado, não consideraremos os detalhes da variação exponencial da composição  $x$  sobre camadas atômicas em diferentes profundidades, o que nos conduziria a obtê-la exatamente sobre a superfície, porque nossas amostras não apresentam uma total simetria translacional das suas redes de Bravais. Elas são policristalinas, um resultado da forma pela qual foram preparadas; isso dificulta a atribuição de um valor para a distância interplanar no cristal, porque há variações súbitas de orientação dos planos cristalinos.

Nosso procedimento fornecerá valores de  $x$  para profundidades próximas à superfície, em particular, como vimos no final do parágrafo 7, principalmente na região definida pelos dez primeiros angstroms, que corresponde ao valor de  $\lambda$  para a linha espectral  $\text{Cu}2p_{3/2}$ .

Supomos que o caminho livre médio dos electrons nas ligas não difere apreciavelmente do seu valor no material puro; ademais, que a probabilidade de fotoionização de um nível caroçal de um componente da liga é idêntica à do correspondente nível no componente

puro. Isto é, supomos  $\lambda' \sim \lambda$  e  $\sigma' \sim \sigma$ .

Assim, para uma dada linha de um dos componentes da liga, relativamente à mesma linha do material puro, temos

$$I'/I = (\rho'/\rho) \times (x'/x) \quad (9)$$

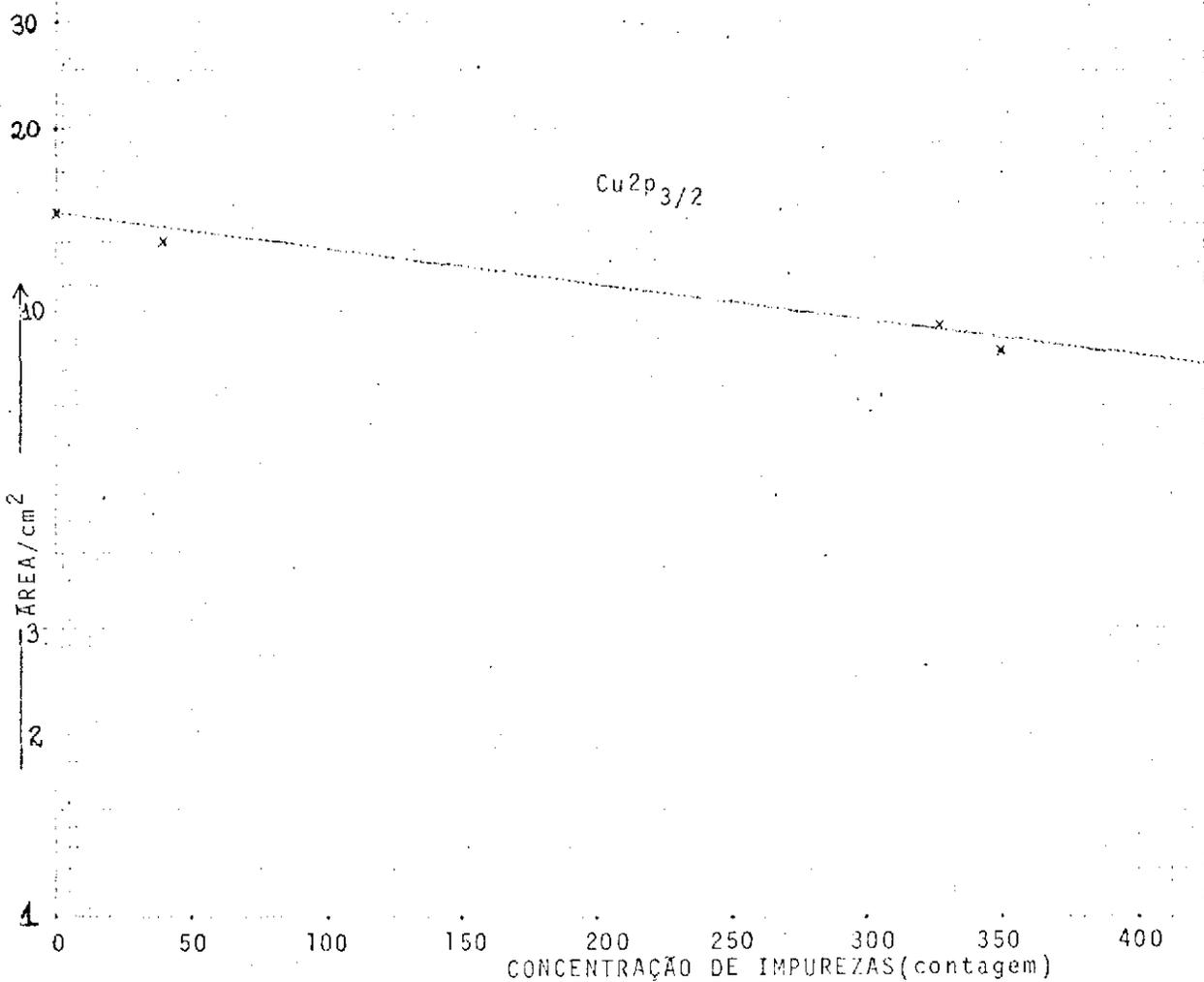
onde as quantidades apostrofadas referem-se à liga enquanto as outras ao material puro. Para estudar a composição química de Cu na região próxima à superfície das ligas, escolhemos a linha  $\text{Cu}2p_{3/2}$  por ser a mais conveniente. É relativamente isolada de outras, tem uma pequena largura ( $\sim 1\text{eV}$ ), e não sofre interferência de nenhuma linha do outro componente, Pt.

A composição atômica de Cu próxima à superfície será agora obtida para cada liga relativamente ao material puro. Um modo conveniente de se obtê-la através de ESCA, é definindo-a como a razão entre as intensidades de uma mesma linha espectral na liga e no material puro correspondente. Entretanto, deve-se cuidar para que nos espectros das ligas e do material puro, observe-se o mesmo conteúdo de impurezas. Esta é uma condição ingrata à experiência, pois os diversos espectros utilizados nos cálculos mostram que esse conteúdo varia de uma amostra para outra e, até mesmo, de um espectro para outro numa mesma amostra. Este efeito é causado pela corrente de gás incidente sobre a superfície, como dada pela Eq.(5), uma consequência do vácuo inadequado para tais estudos. Assim, tendo em vista o mesmo conteúdo de impurezas na liga e no Cu puro, definiremos a composição atômica de Cu na liga, em relação ao Cu puro, como

$$x_{\text{ESCA}} = I'/I = \text{razão das áreas sob a linha } \text{Cu}2p_{3/2} \text{ em}$$

$$\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x \text{ e Cu} \quad (10)$$

Fig. 10 - Variação da área sob a linha espectral  $2p_{3/2}$  no Cu puro em função do seu conteúdo de impurezas.



Essa razão é obtida a partir dos verdadeiros valores das áreas sob os picos, medidos diretamente com um planímetro.

O problema do nível de impurezas foi resolvido através do conhecimento da variação da área sob a linha espectral  $\text{Cu}2p_{3/2}$  no Cu puro, em função da concentração de impurezas, expressa em termos da contagem. As impurezas, consideradas conjuntamente, são principalmente C e O. O procedimento foi, essencialmente, obter as áreas sob a linha  $\text{Cu}2p_{3/2}$  no Cu puro correspondentes aos seus diversos conhecidos valores do conteúdo de impurezas. Isto resultou na variação mostrada na figura 10. Depois, esta figura foi utilizada para se encontrar que área da linha espectral  $\text{Cu}2p_{3/2}$  no Cu puro corresponde aos diversos níveis de impurezas dos espectros das ligas dos quais se extraiu a referida área. Dai, a razão dessas áreas na liga e no Cu puro fornece, de acordo com a Eq.(10), a desejada composição atômica na região próxima à superfície,  $x_{esca}$ .

A  $\rho'/\rho$  das densidades na liga e no material puro, que aparece na Eq.(9), é a correção necessária à Eq.(10). Assim, corrigida a variação de densidade apresentada pela liga, sua composição será

$$x' = x (\rho/\rho') (I'/I) = (\rho/\rho') x'_{esca} \quad (11)$$

Resta apenas obter essa razão de densidades. Mas, considerando que a densidade de átomos num material é inversamente proporcional ao cubo do seu parâmetro de rede  $a$ , resulta diretamente

$$\rho'/\rho = \{a(\text{Cu})/a(\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x)\}^3 \quad (12)$$

O parâmetro de rede das ligas binárias obedece à *Lei de Vegard*, segundo a qual sua variação com a composição é linear, desde o valor para um componente até o valor para o outro. Isto é,

$$a(\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x) = xa(\text{Cu}) + (1-x)a(\text{Pt}) \quad (13)$$

A figura 11 mostra a situação para as ligas  $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x$

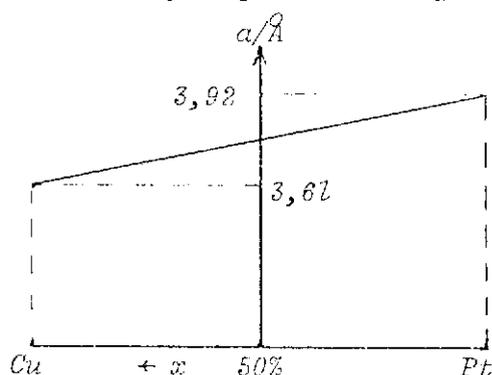


Fig. 11 - A variação do parâmetro de rede  $a$  das ligas em função da composição  $x$  é linear (lei de Vegard).

e a tabela 1 dá os valores de  $\rho'/\rho$  para as ligas, conforme a Eq. (12)

Tab. 1- Razão das densidades das ligas para a do Cu puro

$x =$	0,11	0,14	0,24	0,51	0,80	0,95
$\rho'/\rho =$	0,799	0,805	0,824	0,885	0,952	0,984

A tabela 2 resume os resultados obtidos para a composição  $x$  do Cu nas ligas : (i) a composição do volume  $x_v$  conforme os resultados fornecidos pela microssonda eletrônica; (ii) a composição  $x'_{\text{esca}}$ , obtida da Eq. (10); e (iii) a composição  $x'$  na região próxima à superfície, incorporada a correção exigida pela variação de densidade da liga, conforme a Eq. (11).

Estes resultados mostram claramente que, em geral, a região próxima à superfície das ligas, após recozimento das mesmas, acham-se enriquecidas de cobre em relação aos seus volumes.

Tab.2 - Composição atômica nas ligas

$x_v$	$x'_{esca}$	$x'$
0,11	_____	_____
0,14	0,21	0,26
0,24	0,34	0,41
0,51	0,57	0,64
0,80	0,83	0,87
0,95	0,88	0,89

De considerações termodinâmicas ( Wynblatt & Ku,1977) resulta que, num sistema de ligas binárias, o componente com menor energia superficial é conduzido a enriquecer a superfície com seus átomos. No sistema (Pt,Cu), Cu tem mais baixa energia de superfície e deve ser o componente segregado à superfície. Nossos resultados confirmam esta previsão da teoria de Gibbs.

### 9) Assimetria das Linhas

Em conformidade com a discussão envolvendo a figura 1, (b) e (c), sabemos que após um átomo ter um dos níveis carocais ionizado, ele tende a um estado de energia mínima por efeitos de relaxação. Tais efeitos têm várias conseqüências. Por exemplo, numa análise detalhada que os incorpore, através inclusão de distinções entre os operadores hamiltonianos descreventes dos estados inicial e final do sistema, resulta o aparecimento de um termo adicional na Eq. (1), concernente à energia de relaxação, expressando mais acuradamente a energia de ligação dos níveis de caroço. Ademais, esses efeitos podem conduzir a interações que favoreçam a ejeção de mais que um electron, durante o mecanismo de rearranjo dos outros electrons nos níveis de caroço. Electrons assim ejetados, geralmente, têm mais bai-

na energia cinética, devido às perdas mencionadas no §7 e, consequentemente, cooperam para aumentar a intensidade do correspondente lado das linhas, tornando-as assimétricas,

O problema teórico subjacente foi exatamente resolvido por Nozières & DeDominicis, (1969). Eles mostraram que o que realmente acontece é uma combinação de um tipo singular de espalhamento electron-lacuna, junto com um reajustamento transiente e também singular do estado fundamental, ou normal, de todo o gás de Fermi, perante a ação do potencial efetivo devido à lacuna. O tipo singular de espalhamento, análogo ao que ocorre no efeito Kondo, devido ao potencial transiente de blindagem Coulombiana causado pela lacuna profunda (e imóvel) resultante, conduz, no limiar, a uma linha espectral singular para a secção de choque de absorção de raios X brandos.

Subsequentemente, Doniach & Šunjić (1970) mostraram que o mesmo mecanismo produz um efeito de estado final em espectros ESCA, manifestando-se no aparecimento de uma cauda nas linhas espectrais, do lado de altas energias de ligação, de acordo com

$$I(\epsilon) \sim \{\Gamma(1-\alpha) \cos\Psi\}/(\epsilon^2+\gamma^2)^{(1-\alpha)/2} \quad (14)$$

onde

$$\Psi = (\pi\alpha/2) + (1-\alpha) \tan^{-1}(\epsilon/\gamma) \quad (15)$$

e, para um potencial genérico, o *parâmetro de assimetria*,  $\alpha$  é

$$\alpha = 2\mathfrak{N}_l(2l+1)(\delta_l/\pi)^2, \quad (16)$$

expressão obtida no referido trabalho de Nozières & DeDominicis.  $\Gamma$  é a função gama, generalização da função fatorial, aqui aparecendo com dimensão de energia, representando a largura da linha espectral; e  $\gamma$  é a largura energética associada com o tempo de vida médio do estado da lacuna,  $\delta_l$  é a variação de fase para a  $z^l$  onda parcial no

espalhamento de electrons de condução pelo potencial efetivo da lacuna.

Doniach & Šunjić ainda sugeriram uma medida simples para a deformação assimétrica das linhas espectrais. Em particular, o mesmo índice de assimetria,  $A$ , utilizado em espectroscopia de raios X, adaptado aos espectros de fotoelectrons; a razão entre os valores absolutos da diferença de energias no pico e a meia-altura, calculados do lado do lado de maior e menor energia de ligação,  $A$  figura 12 esclarece melhor o significado de  $A$ , o qual se relaciona com a densidade de níveis ao nível de Fermi,  $g(\epsilon_F)$ , através sua conexão com  $\alpha$ , o parâmetro de assimetria.

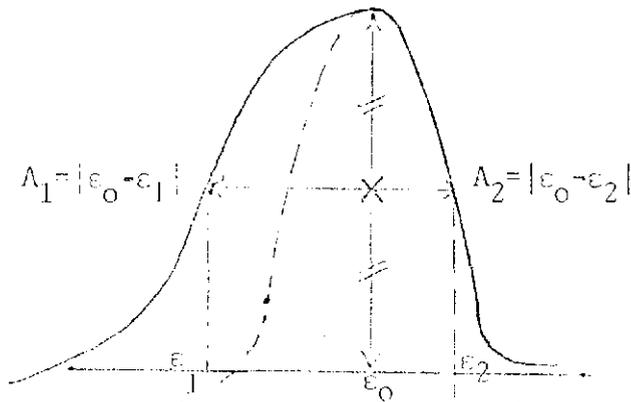


Fig. 12 - O índice de assimetria é definido por  $A = A_1/A_2 > 1$  e a largura da linha é  $A_1 + A_2 = \Gamma$ .

Uma previsão adicional da teoria é que o valor de  $\alpha$  é o mesmo para todas as linhas carcais de um átomo num dado ambiente químico.

Pelo fato que a densidade de níveis ao nível de Fermi,  $g(\epsilon_F)$ , para Pt puro, é apreciável, isto é, grande, pois se trata de um típico metal de transição, a teoria indica que devemos esperar considerável assimetria nas linhas espectrais dos seus níveis carcais. Por outro lado, devemos esperar uma drástica redução relativa de assimetria nas linhas espectrais dos níveis carcais do Cu, pois, tratando-se de um metal nobre, seu valor de  $g(\epsilon_F)$  é muito pequeno. A diferença em magnitude de  $g(\epsilon_F)$  pode ser observada experimentalmente na contribuição electrónica para o calor específico a baixas temperaturas;

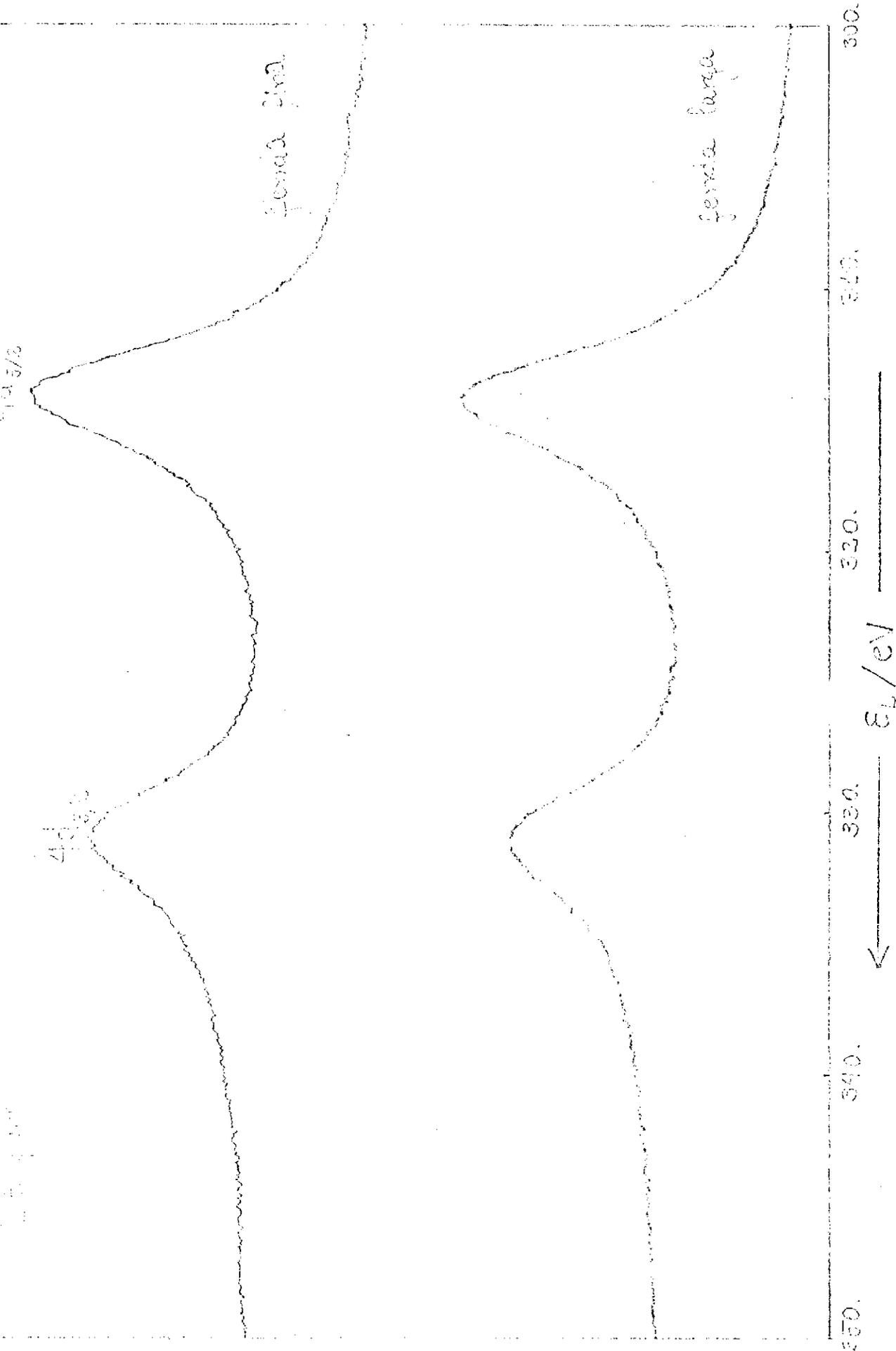


Fig. 13

$$c_v = (\pi^2/3)k_B^2 T g(\epsilon_F),$$

A figura 13 apresenta as linhas espectrais  $Pt4d_{3/2, 5/2}$  na amostra de Pt puro, obtidas com diferentes resoluções do espectrômetro. Como esperado, elas apresentam assimetria. Mas esta assimetria não muda para diferentes resoluções do espectrômetro, porque as linhas 4d, sendo razoavelmente largas ( $\sim 6$  eV em Pt puro) são mais convenientes para este estudo, pois têm a vantagem de não requerer quaisquer correções a eventuais alargamentos devidos ao instrumento.

A figura 14 mostra espectros que obtivemos para as linhas Pt4d em Pt puro e todas as ligas. Observamos que a assimetria diminui com aumento no conteúdo de Cu nas ligas, que corresponde, pela teoria, a decrescer o valor de  $g(\epsilon_F)$ . Ademais, nas ligas com maior conteúdo de Pt, variações na composição alteram muito lentamente a assimetria das linhas.

A figura 15 apresenta similares espectros obtidos para as linhas  $Cu2p_{1/2, 3/2}$  em Cu puro e todas as ligas. É possível observar a mesma correlação da assimetria com  $g(\epsilon_F)$ , bem como uma lenta variação com a composição  $x$ . A tabela 3 apresenta os valores do índice de assimetria  $A$  para as linhas Pt4d e Cu2p em todas amostras. Os mesmos resultados são apresentados graficamente na porção superior da figura 16, onde mostra-se também, à direita, correspondentes valores de  $\alpha$ , colhidos de Doniach & Sunjić.

Tab. 3 - Índices de assimetria  $A$  em  $Pt_{1-x}Cu_x$

$x$	Pt4d <sub>3/2</sub>	Pt4d <sub>5/2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>
0,	1,57	1,58	-
0,11	1,54	1,54	1,15
0,14	1,48	1,51	1,15
0,24	1,59	1,51	1,18

0,51	1,48	1,46	1,11
0,80	1,38	1,33	1,06
0,95	1,24	1,26	1,06
1,	-	-	1,08

---

Nossos resultados mostram, pois, que a assimetria é realmente uma função de  $g(\epsilon_F)$ , mas para saber exatamente a relação funcional precisaríamos conhecer  $g(\epsilon_F)$  para cada liga. Em princípio, é possível medir esta quantidade por espectroscopia de fotoelectrons, porém isso não nos foi possibilitado por causa da resolução no espectrômetro, incluindo aí todos os fatores citados no §3, principalmente a largura da linha do raio X incidente. Na figura 17 acham-se nossas medidas (a) e as obtidas por Smith *et al.*, ambas referentes à banda  $d$  ( ou de valência ) de Pt puro. A distinção entre estes espectros está no fato que em (b) foi utilizado um espectrômetro Hewlett-Packard 5950A ESCA equipado com radiação Al  $K_{\alpha}$  monocromatizada, e portanto, mais resolutivo que o nosso. Isto pode ser claramente notado pelos detalhes da curva experimental (pontilhada) na fig. 17(b).

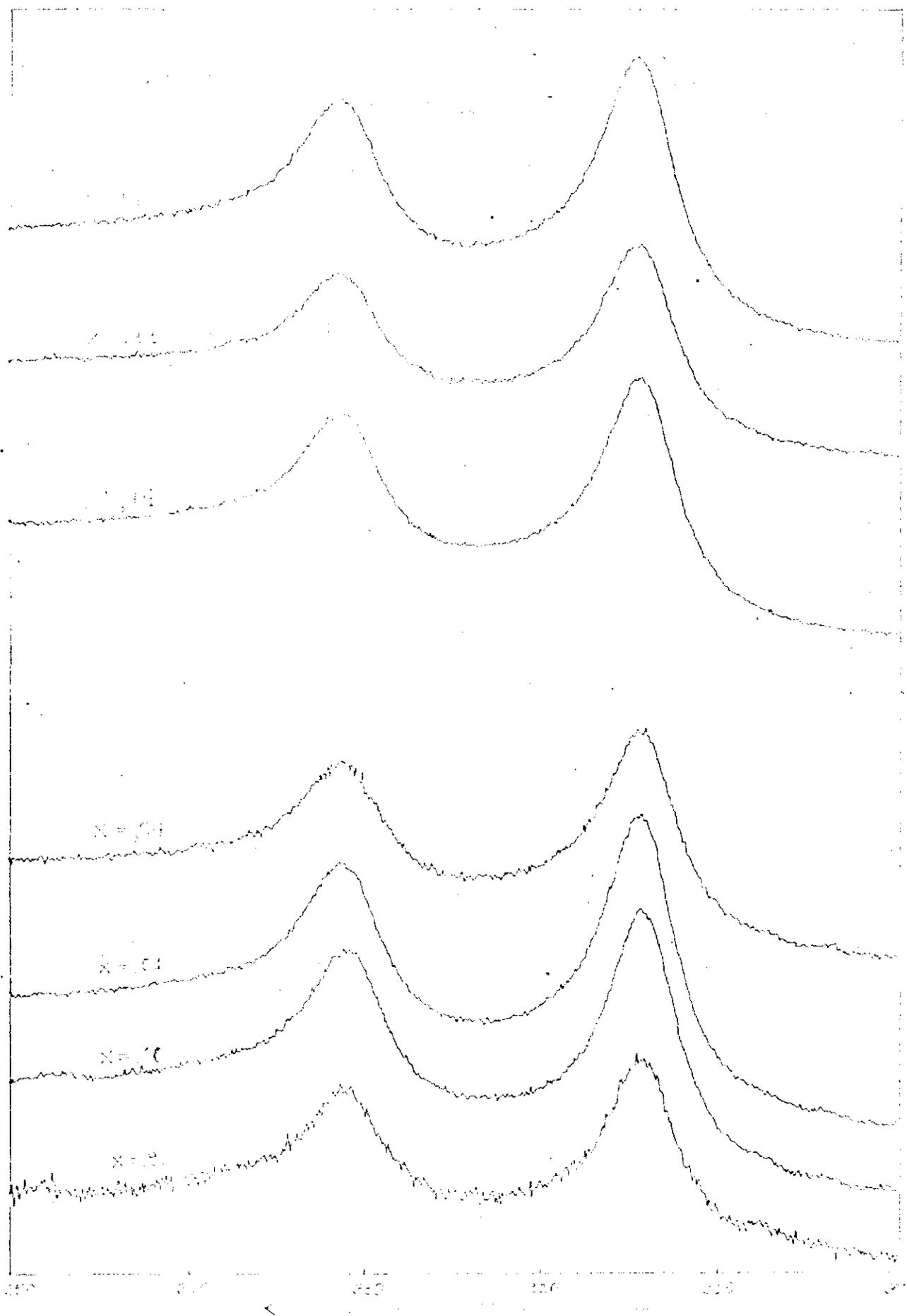


Fig. 11 - IrPt<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) Pt particles as ligand

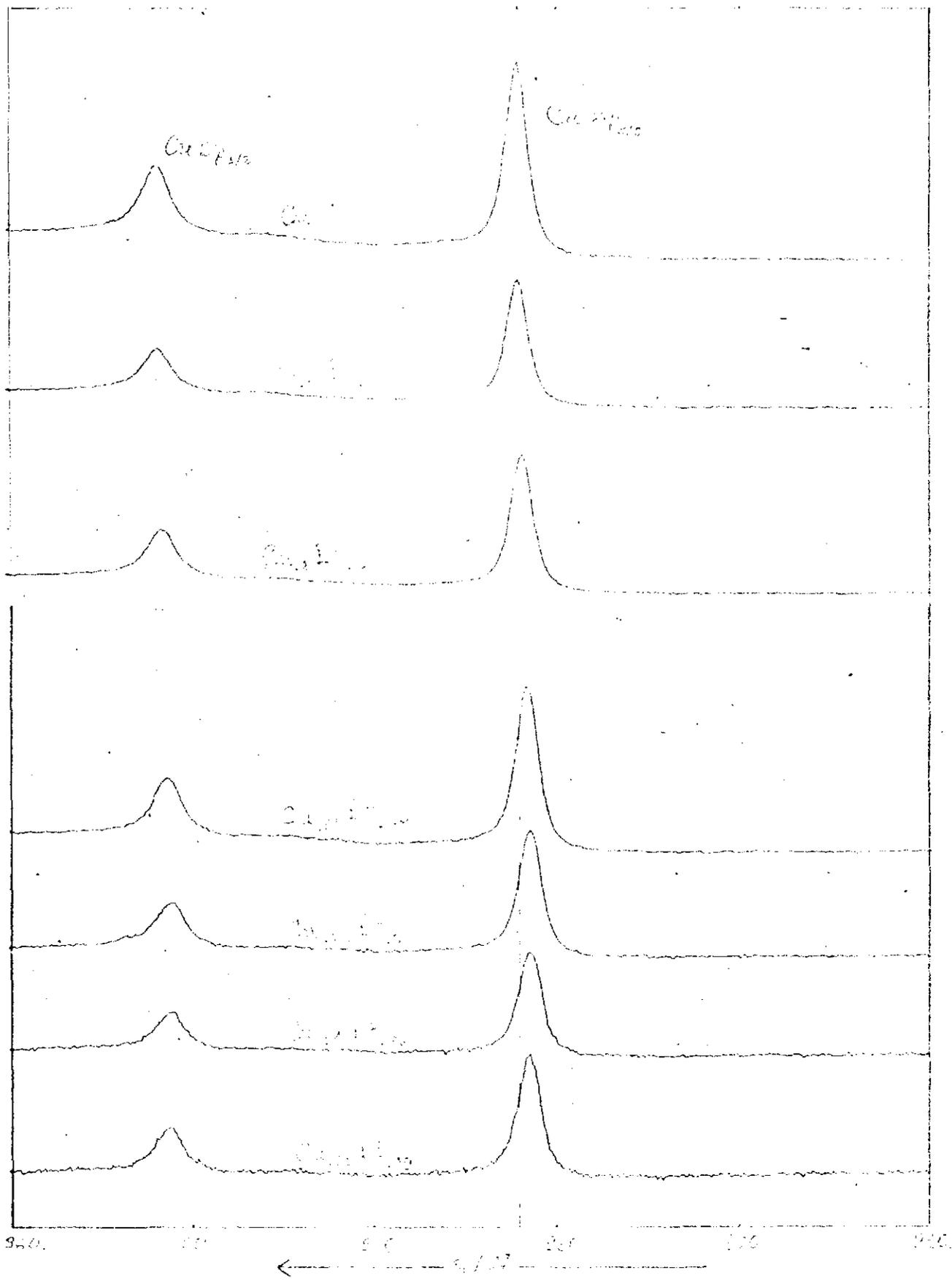
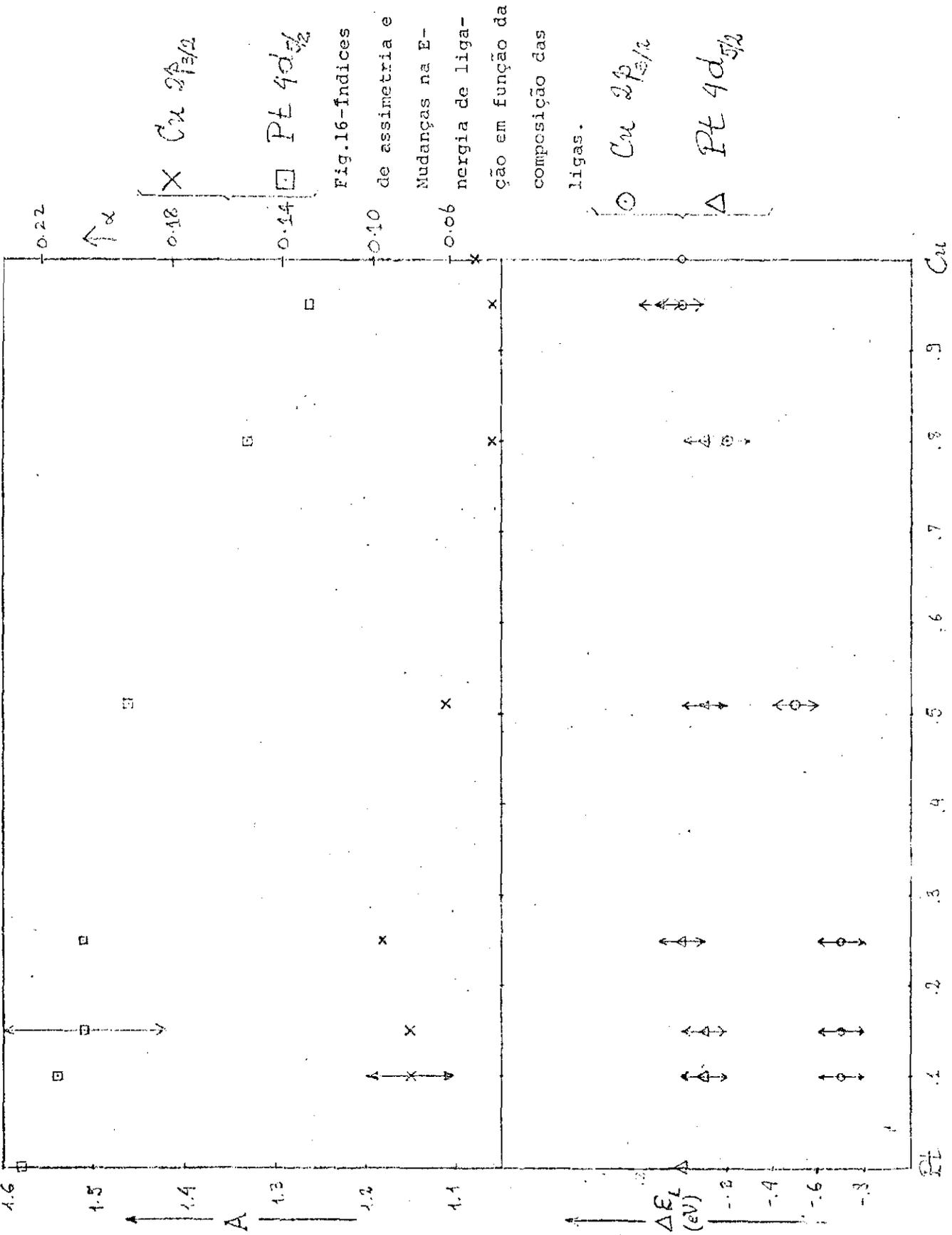


FIG. 15 - Linhas Cu<sub>2</sub>O e Cu puro e todas as ligas



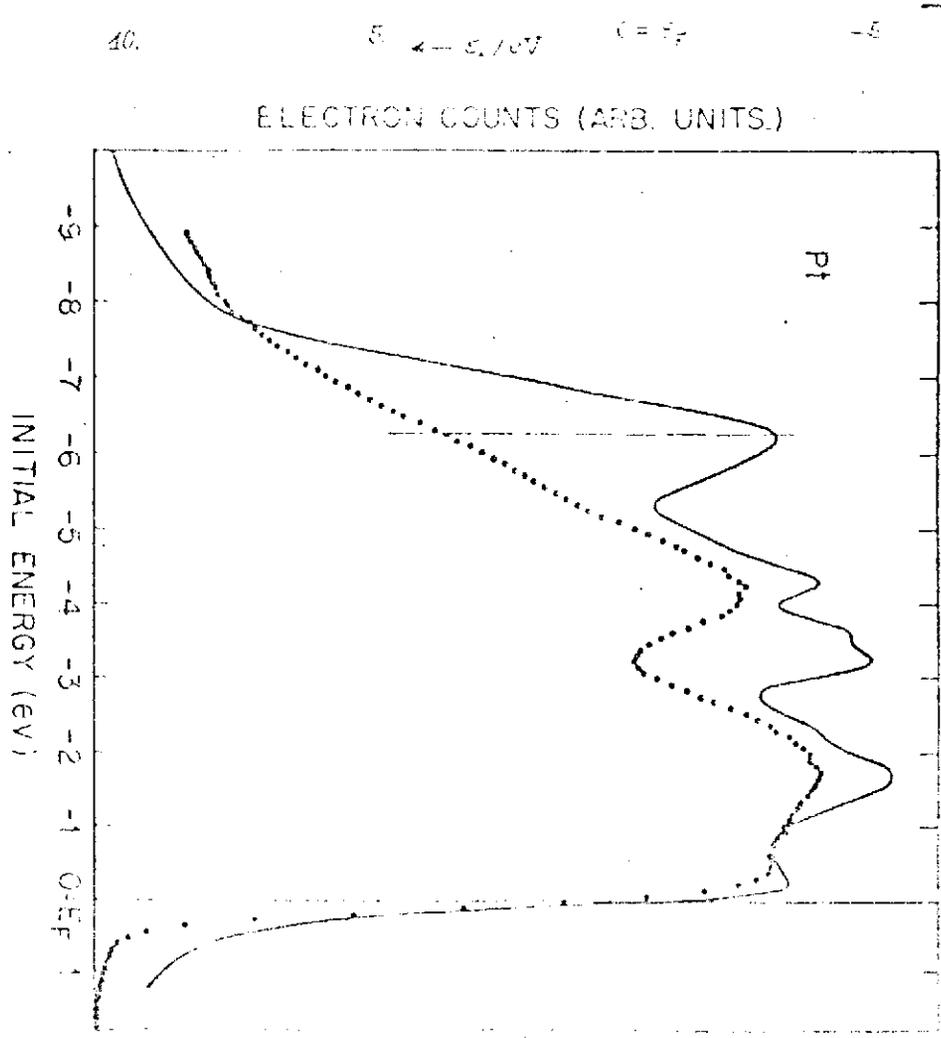


Fig. 17(b)

## 10) Mudanças nas Energias de Ligação

Quando átomos dissemelhantes, como os componentes de uma liga, são conjuntamente aproximados para formar um sólido, a distribuição electrónica de carga em torno de um núcleo será quase sempre alterada em relação à do sólido elemental correspondente. ESCA é uma das técnicas capazes de detectar experimentalmente esta variação, pois ela resulta numa mudança das energias de ligação dos electrons nos níveis carocais.

De acordo com o conhecimento tradicional, é costumeiro associar tais mudanças na energia de ligação com transferências de carga resultantes da variação ocorrida no potencial de blindagem, quando átomos dos componentes são unidos para a formação das ligas. Neste caso, a energia de ligação dos dois componentes muda em direções opostas. Por exemplo, em óxido de titânio,  $TiO_2$ , as linhas espectrais de Ti são deslocadas para o lado das mais altas energias de ligação, enquanto as linhas de O apresentam mais baixa energia de ligação; a comparação é feita em relação aos materiais puros. Também, em ligas metálicas, como em  $Au_xAg_{1-x}$ , têm sido observadas mudanças nas energias de ligação das linhas espectrais, Watson *et al.*, (1971), medindo as energias de ligação dos níveis 4f em Au e 3d em Ag, com estes elementos puros e suas ligas, observaram a ocorrência de mudanças muito pequenas nas energias dos níveis de caroço, apesar de existirem dados de mudança isômera Mössbauer para Au que mostram haver diferenças em carga s nos sítios de Au, tais que se preveria significantes deslocamentos dos níveis. A tabela 4 sintetiza os resultados obtidos.

Tab. 4 - Resultados obtidos por Watson *et al.*, (1971)

$\{\Delta\epsilon_L / eV\}$	$Au_{0,95}Ag_{0,05}$	$Au_{0,50}Ag_{0,50}$	$Au_{0,05}Ag_{0,95}$
Au4f <sub>7/2</sub> :	0,00	0,10	0,30
Ag3d <sub>5/2</sub> :	-0,45	-0,20	0,15

Eles interpretaram os dois conjuntos de observações inserindo-as no contexto da teoria de bandas, tendo em vista que quando Au é ligado com Ag, a torrente de carga s para os sítios de Au é acompanhada por uma depleção compensadora de carga d,

Os espectros que queremos apresentar e discutir, em termos da variação na energia de ligação  $\epsilon_L$ , são os mesmos que aparecem nas figuras 14 e 15. Lá, observamos um expressivo decréscimo ( $\sim 0,7$  eV) na energia de ligação das linhas Cu2p para as ligas com maior conteúdo de Pt, enquanto nenhuma variação (num trecho de 0,1 eV) é detectada para essas linhas e para as linhas Pt4d nos espectros das ligas ricas em Cu. Também, as linhas Pt4d não apresentam variação expressiva em  $\epsilon_L$  para as ligas ricas em Pt. A porção inferior da figura 16 mostra os pontos obtidos para a variação  $\Delta\epsilon_L$  na energia de ligação em função da composição atômica  $x$ . Lá, podemos apreciar melhor estas afirmações, também numericamente apresentadas na tabela 5. Notamos, ainda, que para as ligas ricas em Pt, o valor da energia de ligação não muda de uma liga para outra e, no trecho total de valores de  $x$ ,  $\Delta\epsilon_L$  aparenta ser decrescente, em valor absoluto, principalmente para  $x > 0,25$ ; a posição do ponto correspondente à liga  $\text{Cu}_{0,51}\text{Pt}_{0,49}$  em relação aos outros, na figura 16, sugere isto. Ademais, a mudança é a mesma para a linha  $\text{Cu}2p_{1/2}$ .

Tab. 5-Energias de Ligação de Electrons em  $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x$

$x$	$\epsilon_L(\text{Cu}2p_{3/2})/\text{eV}$	$\epsilon_L(\text{Pt}4d_{5/2})/\text{eV}$
1,00	932,1	-
0,95	932,1	314,4
0,80	931,9	314,2
0,51	931,6	314,2
0,24	931,4	314,3
0,14	931,4	314,2
0,11	931,4	314,2
0,00	-	314,3

16

960. 960. 960. 960. 960.

<

Fig. 17

Fig. 17

16

960. 960. 960. 960. 960.

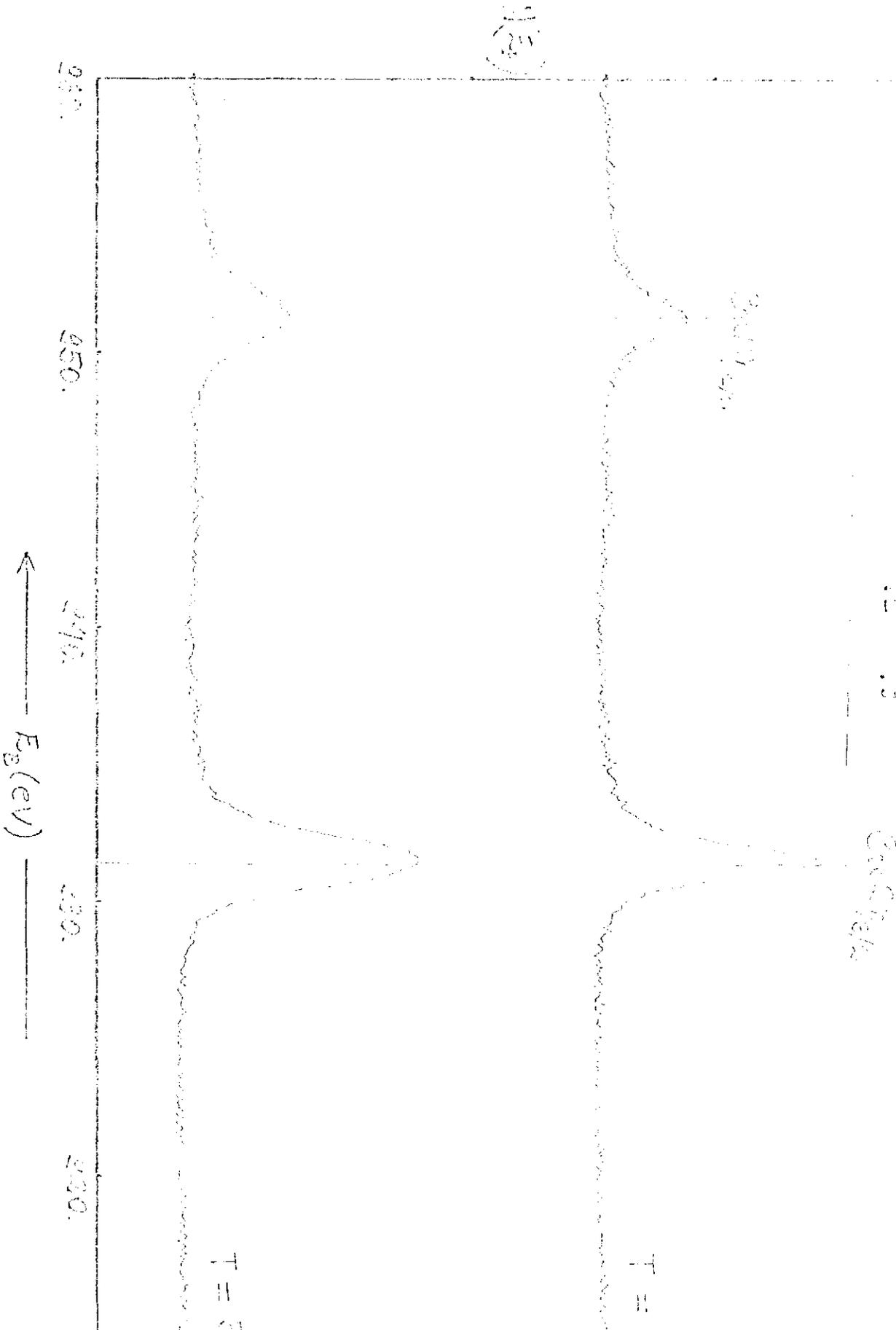


Fig. 18

O fato de observarmos tais mudanças na energia de ligação não depende das condições em que se encontra a superfície da amostra. Por exemplo, a figura 17 mostra as linhas Cu2p e Pt4d tomadas em uma das ligas ( $x=0,11$ ), com sua superfície nos estados após bombardeamento com íons de argônio e após homogeneização por aquecimento a uma temperatura de ordem  $600^{\circ}\text{C}$ . A energia de ligação continua a mesma, num trecho de 0,1 eV. Também, o mesmo fato independe do grau de ordem que se possa ter no volume da amostra. Isto é constatado na figura 18, onde as energias de ligação das linhas Cu2p na liga  $\text{Cu}_{0,11}\text{Pt}_{0,89}$ , para espectros tomados às temperaturas de 25 e  $510^{\circ}\text{C}$ , são essencialmente idênticas.

Em Cu puro sólido, a configuração eletrônica se altera em relação à do átomo isolado,  $(\text{Ar})3d^{10}4s^1$ , devido a influências várias dos átomos vizinhos ao comporem a estrutura cristalina cúbica de face centrada. Por exemplo, o potencial cristalino, para manter os átomos em suas posições médias, atua sobre eles de tal forma que a identificação de alguns dos seus níveis eletrônicos difere profundamente do caso válido para o átomo isolado.

Em geral, deve-se tomar em conta a neutralidade de carga. Para as ligas  $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x$  esta condição pode ser expressa por

$$x \Delta n_{\text{Cu}} + (1-x) \Delta n_{\text{Pt}} = 0 \quad (17)$$

onde  $\Delta n$  é o valor da quantidade de carga transferida. Ademais, supondo que haja transferência de cargas  $d$  e  $s$ , a variação  $\Delta \epsilon_L$  na energia de ligação de certo nível caroçal  $i$  no componente genérico  $Y$  das ligas ( $Y = \text{Cu}$  ou  $\text{Pt}$ ) se expressa por

$$(\Delta \epsilon_L)_i^Y \doteq \Delta \epsilon_F(x) - U_{zd}^Y \Delta n_d^Y - U_{zs}^Y \Delta n_s^Y \quad (18)$$

onde  $U_{zd,s}^Y$  são integrais de Coulomb e  $\Delta \epsilon_F$  é a variação ocorrida no nível de Fermi da liga em relação ao material puro.

Nas ligas com maior conteúdo de Cu, podemos observar a validade de

$$(\Delta\varepsilon_L)_i^{\text{Pt}} \approx 0$$

que nos permite concluir

$$\Delta n_d^{\text{Pt}} \approx \Delta n_s^{\text{Pt}} \approx \Delta\varepsilon_F \approx 0$$

e, da equação que expressa a neutralidade de carga, obtemos

$$0 \approx \Delta n^{\text{Cu}} = \Delta n_s^{\text{Cu}} + \Delta n_d^{\text{Cu}}$$

isto é

$$\Delta n_d^{\text{Cu}} \approx - \Delta n_s^{\text{Cu}} \quad (19)$$

ou seja, a quantidade perdida de carga  $s$  é reconquistada na forma de carga  $d$ .

Nas ligas ricas em Pt temos, em primeiro lugar

$$\begin{aligned} (\Delta\varepsilon_L)_i^{\text{Cu}} &\approx -0,7 \text{ eV} \approx \Delta\varepsilon_F - \\ U_{id}^{\text{Cu}} \Delta n_d^{\text{Cu}} &= U_{is}^{\text{Cu}} \Delta n_s^{\text{Cu}} \end{aligned} \quad (20)$$

Substituindo  $\Delta n_d^{\text{Cu}}$  da Eq.(19), que também resulta da Eq.(20) se escrita para Pt, obtemos :

$$\Delta\varepsilon_F - \Delta n_s^{\text{Cu}} (U_{is}^{\text{Cu}} - U_{id}^{\text{Cu}}) \approx -0,7 \text{ eV}$$

É um resultado bem conhecido, consequência da maior compactividade das bandas derivadas de níveis  $d$  de orbitais atômicos em relação às bandas derivadas de níveis  $s$ , que

$$U_{i d}^{\text{Cu}} > U_{i s}^{\text{Cu}} \quad (21)$$

Logo, devemos ter

$$\Delta n_s^{\text{Cu}} < 0 \quad (22)$$

o que significa também que

$$\Delta n_d^{\text{Cu}} > 0 \quad (23)$$

Finalmente, supondo todos os níveis da banda d em Cu ocupados (que corresponde a decrescer a hibridização s-d), o valor da quantidade de carga (tipo d) transferida é

$$\Delta n_d \sim 0,1 \text{ a } 0,2 \text{ eletrons}$$

e a Eq.(20), expressa mais precisamente, é tipicamente

$$(U_{i d}^{\text{Cu}} - U_{i s}^{\text{Cu}}) \sim 0,2 \text{ a } 0,3 \text{ Ry}$$

Em termos de deslocamentos dos níveis carcais temos, então

$$-0,272 \text{ eV} > \Delta n_s (U_{i d}^{\text{Cu}} - U_{i s}^{\text{Cu}}) > -0,816 \text{ eV}$$

um resultado consistente com  $\Delta c_p \approx 0$ .

Estes resultados nos permitem concluir que há, porém pouca, transferência de carga com respeito aos sítios de Cu. Com efeito, se em Cu puro, cujo parâmetro de rede é de 8,6% menor que o de Pt, essa transferência é pouca, nas ligas ricas em Pt, isto torna-se ainda mais difícil. Na verdade, o que ocorre pode ser pensado como

um reajustamento das cargas para se compatibilizarem com o ambiente cristalino. A situação de equilíbrio seria caracterizada por uma maior concentração de carga tipo d e uma correspondentemente menor concentração de carga tipo s.

Esse reajustamento está relacionado com possíveis efeitos de relaxação. Quando um eletrôn é expulso de um nível de caroço num átomo isolado, pode sentir a ação de um potencial devido à lacuna resultante, antes que outro eletrôn seja colapsado para ela. O efeito disso é que a energia cinética realmente medida é menor que a ideal energia cinética que o eletrôn teria. Num sólido, a situação difere devido ao número muito maior de eletrôns presentes que podem colapsar para a lacuna. O tempo de ação do potencial da lacuna é reduzido, e a energia cinética do eletrôn expulso torna-se maior que no átomo isolado. Na liga, possivelmente, este efeito é acrescido devido a mudanças na estrutura causada pela presença do outro componente. A energia cinética do eletrôn expulso é ainda maior que no sólido elemental.

## REFERÊNCIAS CITADAS

- Doniach, S. & Šunjić, M.: Jour. Phys. C: Solid State Physics, 3,  
285 (1970).
- Haensel, V. & Burwell Jr., R. L.: "Catalysis", Sci. Am., Dec. 1971  
p. 46
- Herzog, R.: Zeits. f. Physik 97, 596 (1935)
- Kummer, J. : Jour. Catal., 38, 166 (1975).
- Kuyatt, C. E. & Simpson, J. A. : The Rev. Sci. Instrum., 38, 103  
(1967).
- Lassetre, E. et al. : Jour. Chem. Phys., 48, 5066 (1967).
- Nozières, P. & DeDominicis, C. T. : Phys. Rev., 178, 1097 (1969).  
Purcell, E. : Phys. Rev. 54, 818 (1938).
- Siegbahn, K. et al. : ESCA (Almqvist & Wiksell, Uppsala, 1967).
- Smith, N. V. et al. :
- Turner, D. et al. : Molecular Photoelectron Spectroscopy (Inter-  
science, London, 1970).
- Watson, R. E. et al. : Phys. Rev. B, 4, 4139 (1971).
- Wynblatt, P. & Ku, R. C. : "Surface Segregation in Alloys", Proceed-  
ings of the 1977 ASM Materials Science  
Seminar on "Interfacial Segregation".
- Prutton, M.: Surface Physics (Oxford, 1975).

## REFERÊNCIAS COMPLEMENTARES

- Gelatt Jr., C. D. & Ehrenreich, H.: "Charge Transfer in Alloys: AgAu"  
Phys. Rev. B, 10, 398 (1974).
- Hüfner, S. et al.: "XPS Core Line Asymmetries in Metals", Solid Sta-  
te Comm., 17, 417 (1975)
- Penn, R. D. : "Quantitative Chemical Analysis by ESCA", Jour. Elect.  
Spectroscopy (1976).

## A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof.Dr.Veeravanallur Srinivasan Sundaram, pela orientação neste trabalho
- Ao Prof.Dr.George G.Kleiman, pelas suas valiosas colaborações, sem as quais considerável porção deste trabalho seria inactivível
- À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, por todos incentivos e apoios
- Aos colegas do Departamento de Física da UFRN, principalmente aos mais antigos, pela amizade e pelo apoio
- À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que, através do Plano Institucional de Capacitação de Docentes (PICD), possibilitou a provisão do apoio necessário e indispensável à realização deste trabalho e de todo o curso de mestrado
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte indireto, mas indispensável na execução desta tese
- A Todos os professores do Grupo de Superfícies do Departamento de Física Aplicada do IFGW-UNICAMP, pelo auxílio formativo
- A C.A.P.Galvão , por ter acreditado
- Às senhoritas Rita de Cássia, Inês e Ercília, pela eficaz assistência
- Ao meu fusca, pela ajuda infalível