

ESTUDO DE LIGAS CATALÍTICAS DE PALÁDIO E OURO ATRAVÉS DE

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

Pedro Augusto de Paula Nascente

Orientadora: Sandra Graça Carnicero de Castro

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin", da
Universidade Estadual de Cam-
pinas, como último requisito
para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Maio de 1985

*Este exemplar compreende a redação
final da tese defendida pelo
aluno e aprovada pela comissão
fiscalizadora*

05 de julho de 1985

Sandra G. de Castro

À minha namorada,

Lais

Aos meus pais,

Neide e Mário

Às minhas irmãs,

Ana, Inês e Márcia

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. John David Rogers, in memoriam, pela orientação durante a maior parte deste trabalho.

À Profa. Dra. Sandra G. Carnicero de Castro, pela orientação segura na derradeira fase deste trabalho, além de colaboração constante desde o início.

Ao Prof. Dr. Veeravanallur S. Sundaram, pela sugestão do tema e apoio ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. George G. Kleiman, pelas valiosas sugestões na parte interpretativa dos resultados.

À Sra. Rita de Cassia Gragnani Vinhas, pela intensa colaboração na obtenção dos dados.

Ao Prof. Dr. Richard Landers, pela sua ajuda na parte experimental.

Ao Prof. Dr. Bernado Laks, pelas inúmeras discussões.

Aos Profs. Drs. Mário A. Bica de Moraes e Yiu L. Lam, pela leitura crítica do texto.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Ribeiro e ao Sr. Antonio Celso S. Ramos, pela caracterização das amostras na microsonda eletrônica.

À Profa. Dra. Iris Torriani e à Sra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini, pela obtenção dos difratogramas de raios X.

Ao Sr. Orlando Volpato, por ter mantido o ESCA "vivo".

Ao Prof. Dr. José Galvão de Pisapia Ramos, pela eficiente atuação frente à CPG.

Aos meus inumeráveis amigos do IFGW, pelo apoio, incentivo, companheirismo, simpatia, etc. Em suma: pela amizade.

Ao pessoal técnico do Grupo de Física de Superfície, Silvana, Terezinha, Roberto e Idalício, pela eventual colabora

ção.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao FINEP, CNPq e FAPESP, pelo suporte financeiro.

Ao ESCA, por ter resistido.

ÍNDICE

RESUMO	- 1
ABSTRACT	- 2
Capítulo I	INTRODUÇÃO - 3
I.1 - Escolha do Sistema	- 3
I.2 - Importância da Técnica	- 4
I.3 - Objetivos	- 5
Capítulo II	PROCESSOS DE FOTOEMIÇÃO - 6
II.1 - Aspectos Físicos	- 6
II.2 - XPS	- 8
II.3 - BEAS	- 8
Capítulo III	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS - 10
III.1 Método de Preparação	- 10
III.2 - Microsonda Eletrônica	- 11
III.3 - Difração de Raio-X	- 11
Capítulo IV	MÉTODO EXPERIMENTAL - 15
IV.1 - Aparelhagem	- 15
IV.2 - Montagem Experimental	- 17
Capítulo V	RESULTADOS - 20
V.1 - Energias de Ligação	- 20
V.2 - Espectros	- 22
V.3 - Composição Superficial	- 25
V.4 - Deslocamentos das Energias de Ligação dos Elétrons de Carço	- 29
V.5 - Elétrons Auger	- 31
Capítulo VI	DISCUSSÃO - 35
Capítulo VII	CONCLUSÃO - 45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 46

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos o estudo sistemático de uma série de ligas $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$, variando de Pd puro ($x = 1$) até Au puro ($x = 0$).

A análise desse sistema por ESCA tem como objetivo obter informações sobre mudanças na estrutura eletrônica de Pd e Au quando da formação da liga.

Medindo a variação da energia cinética da linha Au Auger MNN, chegamos à diferença entre os níveis de Fermi de Pd e Au, valor esse que concorda com resultado obtido através de medidas independentes.

Corrigindo-se os deslocamentos de energia de ligação dos níveis internos medidos, levando em conta as mudanças de nível de Fermi, chega-se à conclusão que há desprezível transferência de carga entre os componentes da liga.

ABSTRACT

We develop a systematic study of a series of $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ alloys going from pure Pd ($x = 1$) to pure gold ($x = 0$).

The analysis by ESCA gives information regarding changes in the electronic structure of Pd and Au upon the formation of the alloy.

We measured the Au Auger kinetic energy shift and, through it, obtained the Fermi levels displacement between Pd and Au. This result agrees with the ones derived from two other sets of independent measurements.

Correcting the core levels binding energy shifts by taking into account the Fermi level changes, we arrive at the conclusion of negligible charge transfer between the alloy components.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - Escolha do Sistema

O sistema estudado neste trabalho é formado pelas ligas bimetálicas de paládio e ouro. O paládio é um metal de transição do grupo VIII, com estrutura cúbica de face centrada ("face centred cubic" - fcc) e parâmetro de rede igual a $3,89 \text{ \AA}$. O ouro é um metal nobre do grupo IB, com estrutura fcc e parâmetro de rede igual a $4,08 \text{ \AA}$. Estes metais formam uma série contínua de soluções sólidas fcc (1), sem nenhuma evidência de ordenamento de longo alcance ("long-range order") (2), embora haja evidência de ordenamento de curto alcance ("short-range order") (3). Os espaçamentos de rede ("lattice spacings") neste sistema apresentam poucos desvios da lei de Vegard (4). Medidas de entálpias de formação mostram que o sistema é caracterizado por valores negativos, ou seja, é exotérmico ao longo de toda gama de composições, com valor máximo a aproximadamente 40% de Pd (porcentagem atômica) (5).

O sistema Pd-Au é de grande interesse em catálise e nestes últimos trinta e cinco anos vários trabalhos tem sido publicados sobre a atividade catalítica deste sistema. A seguir, enumeramos alguns destes trabalhos: em 1951, Couper e Eley (6) publicaram um trabalho considerado clássico sobre a conversão para hidrogênica em fios de Pd-Au. Em 1966 surgiram os trabalhos de Mc Kee (7), sobre troca catalítica de metano com deutério em Pd-Au sob forma de pó, Joice et alii (8), sobre ligas suportadas

de Pd-Au, Firth (9), sobre oxidação catalítica de metano, Cadenhead e Masse (10), sobre hidrogenização de benzeno. Em 1971, Rushford e Whan (11) estudaram hidrogenização em fios de Pd-Au. Em 1972, Iname e Wise (12) fizeram uma série de medidas da atividade de hidrogenização em catalisadores suportados de Pd-Au. Neste mesmo ano, Cinneide e Clarke (13) estudaram algumas reações sobre filmes evaporados de Pd-Au. Ainda em 1972, Allison e Bond (14) publicaram um artigo de revisão sobre a estrutura e as propriedades catalíticas das ligas Pd-Ag e Pd-Au. Em 1974, Visser et alii (15) estudaram reações de hexano e hidrogenização de acetileno em Pd e em ligas Pd-Au. Em 1978, Lam (16) publicou sua tese de doutoramento, um extenso trabalho sobre catálise e estudos de superfície em Pd-Au. Em 1981, Eley e Moore (17) estudaram a adsorção e reações de CO e O₂ em fios de Pd-Au. Em 1983, Weissman-Wenocur e Spicer (18) estudaram as atividades catalíticas de Pd e Pd-Au para a síntese da água.

I.2 - Importância da Técnica

As propriedades catalíticas de um material são determinadas pela composição superficial do mesmo (19). Em alguns trabalhos (20,21) foram estudadas as composições superficiais do sistema Pd-Au e foram encontrados enriquecimentos de Au na superfície; este resultado foi explicado (22) como sendo devido à minimização da energia livre total na superfície da liga.

Um fator determinante em catálise é a ligação química entre as moléculas dos reagentes (ou um dos reagentes) e os átomos da superfície do catalisador, chamada quimissorção (23).

Uma técnica que permita identificar a composição ele-

mental de superfícies sólidas, além de informar sobre o estado químico dos átomos na superfície, sem ser destrutiva, afigura-se como sendo adequada aos estudos de fenômenos de superfície, tal qual catálise: espectroscopia de fotoelétrons, ou seja, ESCA ("electron spectroscopy for chemical analysis") é amplamente reconhecida como a técnica que satisfaz essas exigências (24).

Há basicamente três modos para excitar elétrons em ESCA (25): 1) raios X (principalmente, raios X moles); 2) luz ultra-violeta; c) partículas carregadas (elétrons ou íons). Dentre estes, os raios X são preferencialmente utilizados pelo fato de excitarem níveis atômicos, permitindo o estudo de sólidos. Neste caso, ESCA é também chamada de XPS ("x-ray photoelectron spectroscopy").

I.3 - Objetivos

Há aproximadamente uma década o Grupo de Física de Superfícies do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP vem pesquisando ligas bimetálicas de interesse para catálise, preocupado principalmente com suas estruturas eletrônicas.

Já foram estudados os seguintes sistemas: PtCu (26-29), que não apresentou transferência de carga; PdCu (30-32), que apresentou desprezível transferência de carga; AuCu e AuAg (33), onde foram feitas as primeiras medidas diretas das energias de Fermi relativas.

Dando continuidade a esses estudos, objetivamos estudar o sistema PdAu, investigando se há transferência de carga entre os constituintes das ligas.

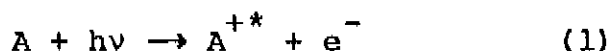
CAPÍTULO II

PROCESSOS DE FOTOEMIÇÃO

II.1 - Aspectos Físicos (34)

A radiação na faixa de raio X fornece energia suficiente para a emissão de elétrons de caroço, os quais escapam com valores discretos de energia cinética. Desde que a energia da radiação excitadora é conhecida, a análise das energias cinéticas permite calcular as energias de ligação dos elétrons de caroço.

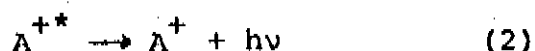
O processo de fotoionização, originado da interação do fóton com a matéria e relacionado à fotoemissão supracitada, pode ser assim esquematizado:



onde A representa o átomo; A^{+*} , um estado excitado do íon A^{+} ; $h\nu$, a energia da radiação e e^{-} , o fotoelêtron emitido por A.

A relaxação subsequente à fotoemissão ocorre basicamente através dos seguintes processos (figura 1):

a) fluorescência de raio X, quando um elétron de um nível mais externo decai para preencher o buraco deixado pelo fotoelêtron, havendo emissão de raio X, como mostra o seguinte esquema:



b) emissão de elétrons Auger, quando um segundo elétron é emitido enquanto um elétron mais externo decai para preencher o buraco do

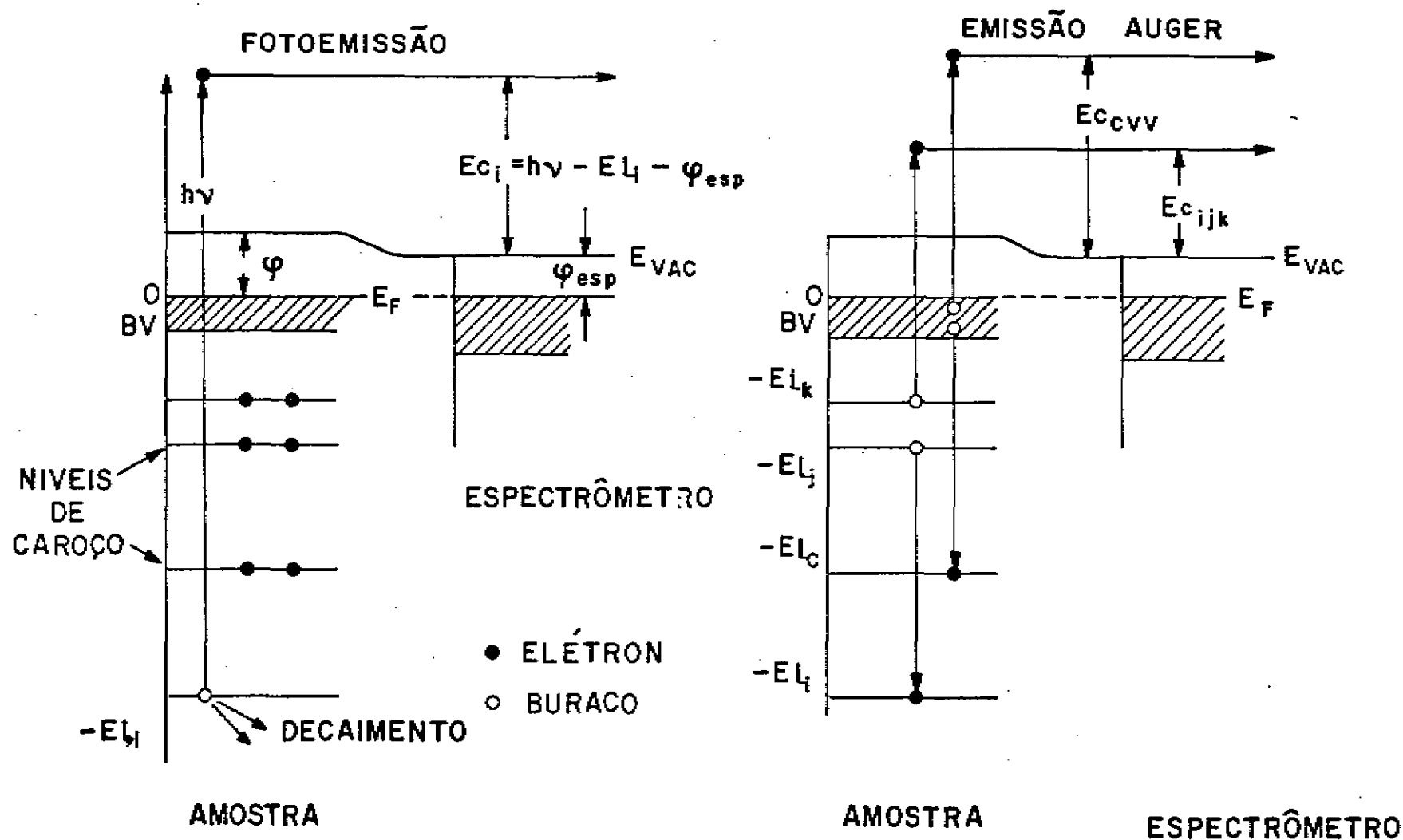
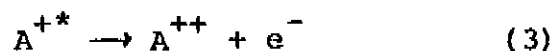


Figura 1: Fotoemissão de elétron Auger

íon excitado, como mostra o esquema abaixo:



Esses dois processos são competidores entre si, porém não ocorrem com a mesma probabilidade para todos os elementos.

II.2 - XPS

Uma experiência típica de XPS consiste basicamente na exposição da amostra em estudo a um fluxo de radiação aproximadamente monoenergética com energia $h\nu$ que induz a fotoemissão de elétrons, cuja energia cinética será descrita pela equação fotoelétrica (35):

$$h\nu = E_L(i) + E_C \quad (4)$$

onde $E_L(i)$ é a energia de ligação do i -ésimo nível, referente ao nível de vácuo, e E_C é a energia cinética do fotoelêtron. Na seção V.1 discutiremos com maior minúcia as energias de ligação.

Utilizando-se as fontes excitadoras mais usuais, Mg K α ($h\nu = 1.253,6$ eV) e Al K α ($h\nu = 1.486,6$ eV), podem ser fotoemitidos os elétrons de caroço de todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He - que não possuem níveis de caroço - (36).

II.3 - BEAS

Os espectros Auger de altas energias ($E_C \gg 1.500$ eV)

não são obtidos por excitação de fótons de radiação característica, entretanto podem ser obtidos por "bremsstrahlung", ou radiação branca (37).

A técnica de espectroscopia Auger excitado por bremsstrahlung ("bremsstrahlung excited Auger spectroscopy" - BEAS) permite medidas de alta resolução de espectros Auger com energias cinéticas na faixa 1.400 - 2.200 eV (37-39). Esta técnica apresenta a vantagem de se obter as linhas Auger e de fotoelétrons, na mesma série de dados, através do mesmo anodo de raio X (39).

A resolução de energia obtida por BEAS é independente da fonte de raio X, desde que o processo de excitação do buraco de caroço pode ser considerado independente do processo subsequente de relaxação (37).

A fração de fótons bremsstrahlung, em relação ao total de fótons emitidos, é de aproximadamente 14% (39).

Detalhes sobre a energia cinética do elétron Auger excitado por BEAS serão vistos na seção V.5.

CAPÍTULO III

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS

III.1 - Método de Preparação

Analizamos seis amostras: paládio, ouro (ambos metais com 99,99% de pureza) e quatro ligas $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$, sendo x a concentração nominal. As ligas foram fabricadas obedecendo as seguintes etapas:

- a) determinação de quantidades estequiométricas dos materiais constituintes, com precisão da ordem de 10^{-4} g;
- b) fundição em um forno de arco voltaico com ponta de tungstênio, sob atmosfera de argônio, cuja temperatura pode atingir 3.000 °C;
- c) deformação plástica da liga, causando deslocamentos e defeitos cristalinos, visando facilitar a homogenização;
- d) tratamento térmico, quando a liga, dentro de uma ampola de quartzo evacuada, foi mantida à temperatura aproximada de 1.000 °C durante quatro dias, para se obter uma boa difusão, tornando-se homogênea;
- e) laminação a frio com rolos de aço inoxidável, para se conseguir folhas com aproximadamente 0,2 mm de espessura e 10 cm^2 de área;
- f) polimento mecânico sobre a superfície de uma das faces, até que ficasse espelhada.

III.2 - Microsonda Eletrônica

Entre as etapas (d) e (e) do item anterior, procedeu-se a análise das ligas pela microsonda eletrônica, com o intuito de se conhecer suas concentrações e verificar se estavam homogêneas. A aparelhagem utilizada era constituída por um microscópio eletrônico de varredura e um espectrômetro de difração, ambos da firma francesa CAMECA. Os resultados sobre as concentrações são dados na tabela 1 abaixo, com precisão de 1% (porcentagem atômica). Medidas realizadas sobre diversos pontos de cada amostra revelaram que estas eram homogêneas.

Tabela 1: Composição das ligas

Amostra	Elemento	Porcentagem Atômica (%)	Concentração Nominal (x)
liga 1	Pd	20,3	0,20
	Au	79,7	0,80
liga 2	Pd	52,9	0,53
	Au	47,1	0,47
liga 3	Pd	73,1	0,73
	Au	26,9	0,27
liga 4	Pd	88,1	0,88
	Au	11,9	0,12

III.3 Difração de Raio X

Os diagramas de difração de raio X foram tirados por um difratômetro (0-20) acoplado a um gerador de raio X modelo PW 1140, da Philips holandesa. Objetivava-se determinar a distância interplanar a partir dos ângulos medidos, usando a lei de Bragg (40):

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação usada, d é a distância interplanar, hkl são os índices de Miller e θ é o ângulo de reflexão. No sistema cúbico, podemos avaliar o parâmetro de rede, a , diretamente da seguinte expressão (40):

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (6)$$

Na tabela 2 apresentamos os resultados obtidos. As condições de operação destas medidas foram 40 KV e 20 mA, utilizando-se radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ para $2\theta < 75^\circ$ e $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ para $2\theta \geq 75^\circ$).

Observando a figura 2, verificamos que há pequeno desvio negativo da lei de Vegard, que prevê uma variação linear dos parâmetros de rede em relação à composição. Os nossos valores estão de acordo com os obtidos em (4).

As nossas ligas são policristalinas, como pode ser inferido da tabela 2, já que não se apresenta orientação preferencial.

Tabela 2: Estrutura cristalina das ligas *

Amostra	2 θ (graus)	d (Å)	I/I ₀ **	(hkl)	a (Å)
Pd (padrão)	/	2,246	100	111	3,89
		1,945	42	200	3,89
		1,376	25	220	3,89
		1,173	24	311	3,89
		1,123	8	222	3,89
Pd _{0,88} Au _{0,12}	40,10 46,55 67,95 81,80 86,35	2,2486	96	111	3,89
		1,9509	100	200	3,90
		1,3795	34	220	3,90
		1,1764	44	311	3,90
		1,1257	11	222	3,90
Pd _{0,73} Au _{0,27}	39,80 46,25 67,30 81,00 85,40	2,2648	100	111	3,92
		1,9629	41	200	3,93
		1,3912	19	220	3,93
		1,1860	25	311	3,93
		1,1358	10	222	3,93
Pd _{0,53} Au _{0,47}	39,50 45,80 66,85 80,50 84,95	2,2813	54	111	3,95
		1,9811	100	200	3,96
		1,3995	23	220	3,96
		1,1921	32	311	3,95
		1,1407	6	222	3,95
Pd _{0,20} Au _{0,80}	39,00 45,25 65,65 78,80 83,15	2,3094	58	111	4,00
		2,0039	15	200	4,01
		1,4221	12	220	4,02
		1,2135	100	311	4,02
		1,1607	4	222	4,02
Au (padrão)	/	2,355	100	111	4,08
		2,039	52	200	4,08
		1,442	32	220	4,08
		1,230	36	311	4,08
		1,177	12	222	4,08

(*) Os dados referentes a Pd e Au padrões foram obtidos na referência (41), sendo que a radiação utilizada foi K α de Cu ($\lambda = 1,5405$ Å), com filtro de Ni.

(**) Intensidade relativa, em percentagem.

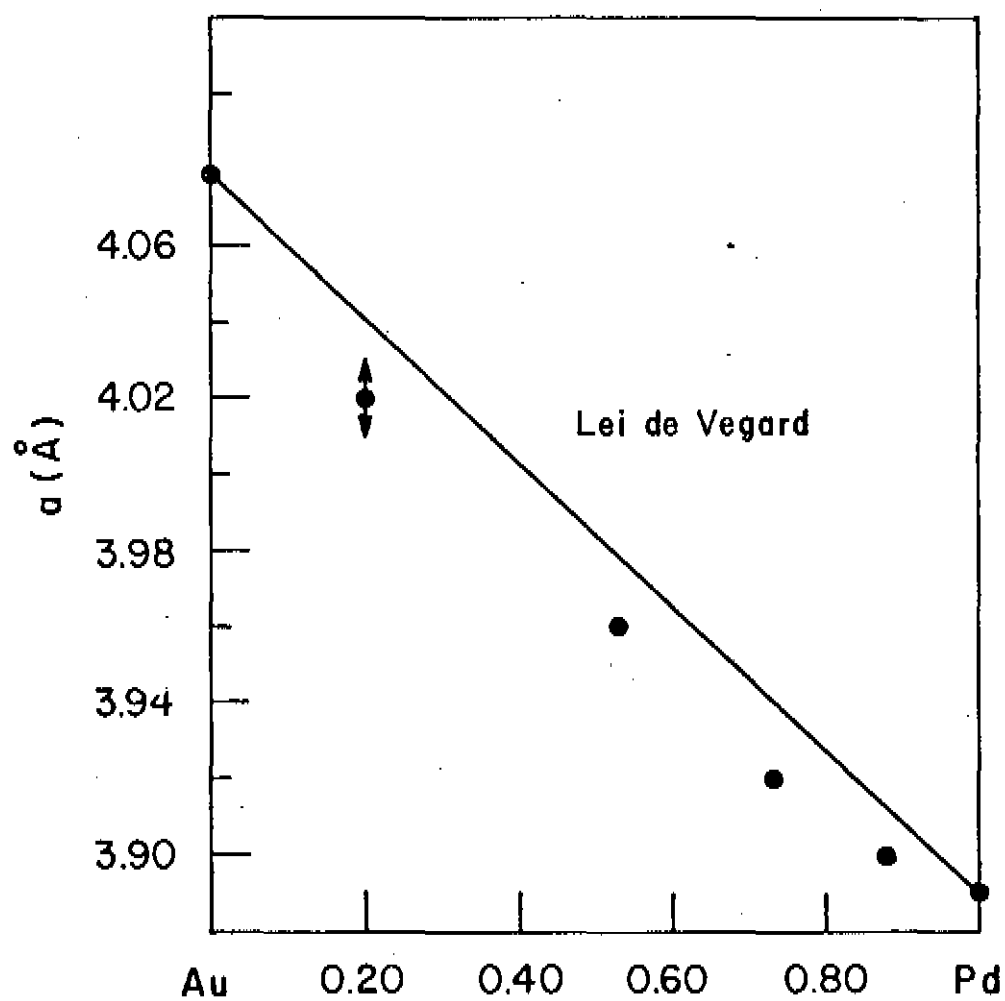


Figura 2: Parâmetros de rede de $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$

CAPÍTULO IV

MÉTODO EXPERIMENTAL

IV.1 - Aparelhagem

Utilizamos nas nossas medidas um espectrômetro de fotoelétrons GCA ESCA - 36, da Mc Pherson Instrument Corporation americana. Este espectrômetro consiste em (42): fonte de radiação, analisador de energia, sistema de vácuo, sistema de detecção e controle, além de um canhão de íons, como mostra esquematicamente a figura 3.

As fontes de raio X mais usadas em ESCA são originadas de alvos de alumínio ou magnésio, e são separadas do sistema por uma janela estreita de Al, que barra elétrons e íons (43). Neste trabalho foi empregada a radiação Al K α , que possui energia de 1.486,6 eV e largura de linha intrínseca de 0,8 eV.

O analisador, que funciona como selecionador de energia dos elétrons, é do tipo eletrostático esférico. Sua faixa de atuação vai de 0 a 4,4 KeV, com resolução de 0,02% sobre a energia analisada.

Para evitar danos ao analisador, contaminação na superfície do anodo e faiscamento na fonte de raio X, faz-se necessário trabalhar com ultra-alto vácuo (44). Além disso, como nosso interesse está voltado para amostras sólidas, devemos cuidar para que estas não sofram efeitos de contaminação. Portanto usamos um sistema de vácuo, constituído por uma bomba turbomolecular, uma bomba criogênica e, para pré-vácuo, uma bomba mecânica. Este sistema permite que se atinja, na câmara da amostra,

ESQUEMA DA MÁQUINA

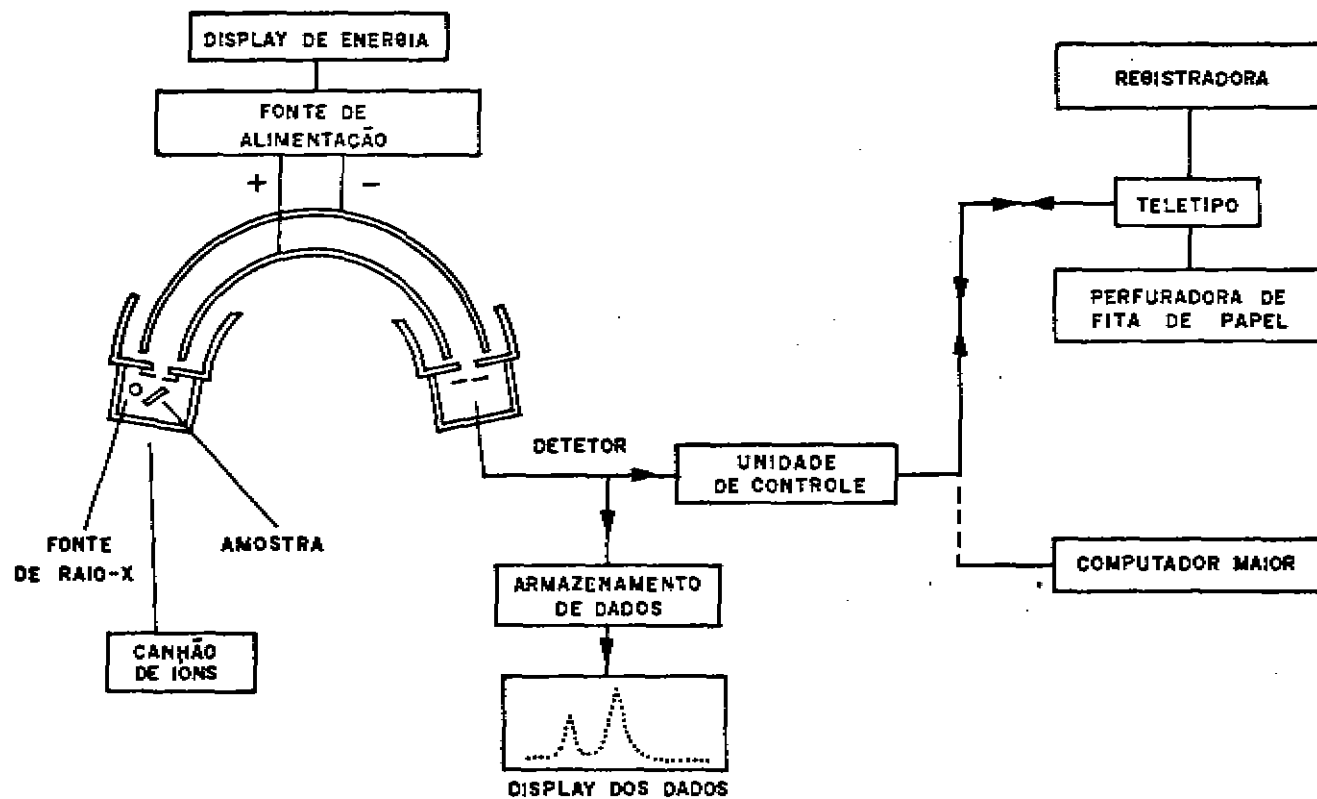


Figura 3: Esquema da Máquina (ESCA)

uma pressão da ordem de 10^{-8} torr*.

O sistema de detecção consiste em um detector de elêtrons ("channeltron") acoplado à saída do analisador, um prê-amplificador e um contador de elêtrons. O controle da obtenção dos dados é feito por um computador PDP8/E, da Digital Equipment Corporation, que permite que os espectros sejam observados na tela de um osciloscópio, graficados por uma registradora, ou armazenados em fitas de papel apropriadas.

Para limpeza da superfície da amostra dentro da câmara, valemo-nos de um canhão de íons, que bombardeava a amostra com íons de argônio, retirando dela materiais contaminantes.

Maiores detalhes sobre os equipamentos utilizados são dados nas referências (26, 45-48).

IV.2 Montagem Experimental

Uma experiência típica, efetuada por nós com determinada liga Pd-Au, cumpria as seguintes etapas:

- a) a liga era presa a uma folha de tântalo, que pode ser aquecida resistivamente, através de soldadura pontual, sendo fixada no porta-amostra. O porta-amostra utilizado aceitava apenas uma amostra por vez e girava em torno de seu eixo, permitindo que a amostra ficasse posicionada frontalmente ora à fonte de raio X, ora ao canhão de íons;
- b) o porta-amostra e o canhão de íons eram montados na câmara;
- c) as bombas mecânica e turbomolecular eram ligadas;
- d) quando a pressão na câmara atingia a faixa de 10^{-6} torr, lig

(*) $1 \text{ torr} = 13,3 \text{ pa}$. $1 \text{ pa} = 1 \text{ N/m}^2$

gava-se a fonte de raio X. As condições de operação da fonte eram: 10 KV (diferença de potencial que o catodo sofre) e 25 mA (corrente de elétrons emitidos pelo catodo);

e) era tirado um "long scan", ou seja, era feita uma medida com varredura da energia de ligação de 1.000 a 0 eV (figura 3). Observava-se a linha 1s do carbono e, se esta estivesse muito pronunciada, procedia-se a limpeza da amostra - etapas f e g. O pico referente a C 1s, visto na figura 4 com energia de ligação $E_L = 285,0 \pm 0,1$ eV, geralmente é tomado como referência do grau de limpeza de uma amostra e é provavelmente originado de contaminantes do sistema de vácuo (48);

f) a amostra era bombardeada com íons de argônio durante cerca de cinco minutos ("sputtering"). O canhão de íons operava nas seguintes condições: potencial acelerador de 10KV, corrente no filamento de 4A e corrente de íons de 20 μ A;

g) aquecimento ("annealing") da liga durante alguns minutos, com temperatura entre 500 e 800 $^{\circ}$ C, para remover estragos causados pelo bombardeamento. A referência (31) mostra este efeito para Pd-Cu;

h) era tirado um novo "long scan". Caso o pico C 1s apresentasse pouca intensidade, a amostra estava pronta para ser analisada. Caso contrário, voltava-se à etapa f;

i) ligava-se a bomba criogênica e, quando a pressão se estabilizasse, procedia-se a análise da liga. Trabalhamos na faixa de pressão de 10^{-8} a 10^{-7} torr.

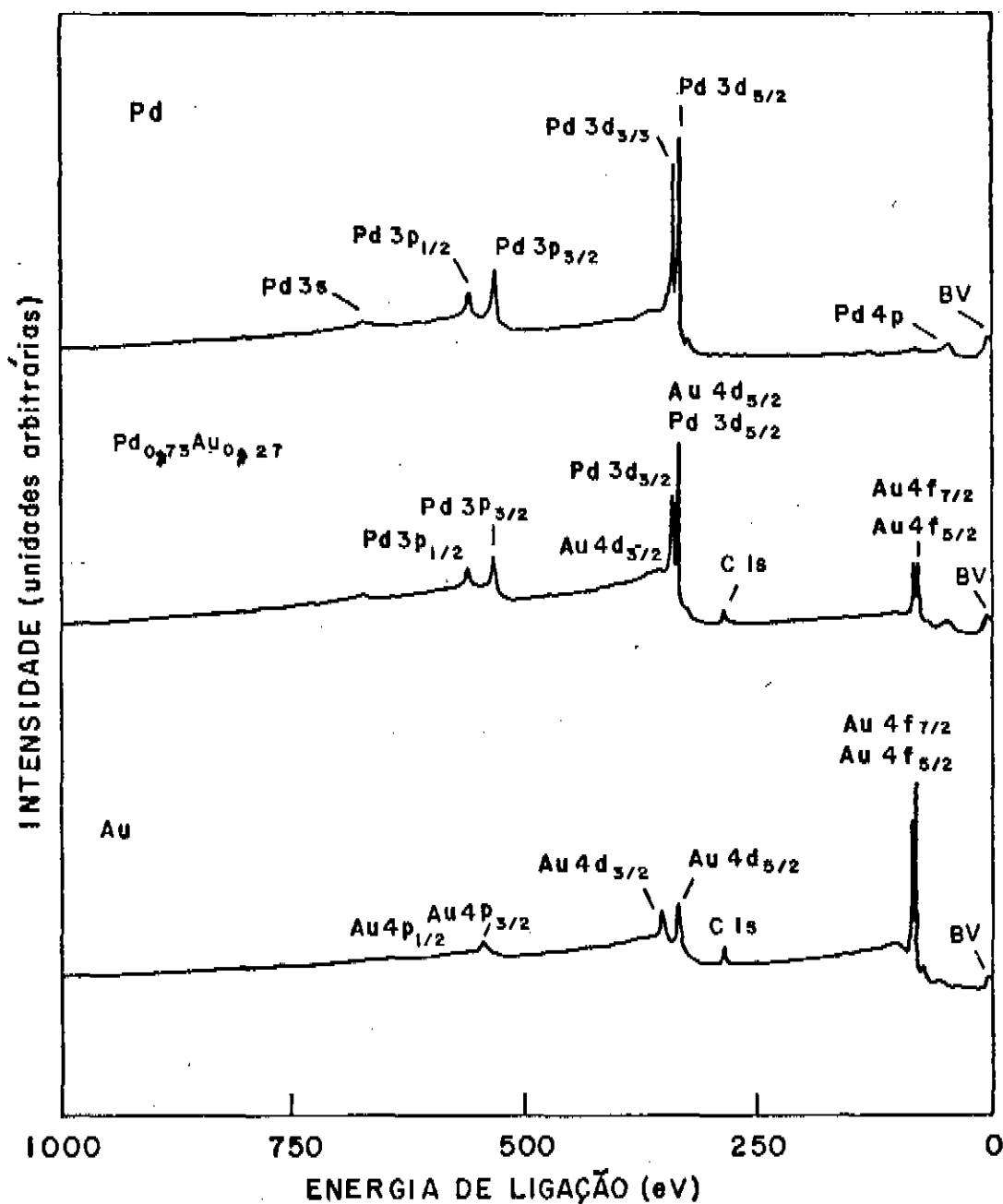


Figura 4: Long Scan de Pd puro, $Pd_{0.73}Au_{0.27}$ e Au puro

CAPÍTULO V

RESULTADOS

V.I Energias de Ligação

A relação entre a energia de ligação de um elétron E_L referente ao nível de Fermi, a energia cinética E_C medida por ESCA, a função trabalho do espectrômetro ϕ_{esp} e a energia do fóton $h\nu$ é dada, como mostra a figura 5, por:

$$E_L = h\nu - \phi_{\text{esp}} - E_C \quad (7)$$

A expressão (7) é válida para uma amostra metálica que esteja em contato elétrico com o espectrômetro, quando seus níveis de Fermi se igualam (49).

Na expressão (7), ϕ_{esp} é uma constante característica do espectrômetro, enquanto a energia cinética pode ser relacionada à diferença de potencial nas placas do analisador da seguinte forma:

$$E_C = KV \quad (8)$$

onde K é uma constante a ser determinada pela calibração do aparelho, que fizemos tomando como padrão a energia de ligação da linha $4f_{7/2}$ do ouro puro, sendo $E_L^{\text{Au}} = 84,0 \pm 0,1$ eV.

Então, de (7) e (8), temos:

$$E_L = h\nu - \phi_{\text{esp}} - KV \quad (9)$$

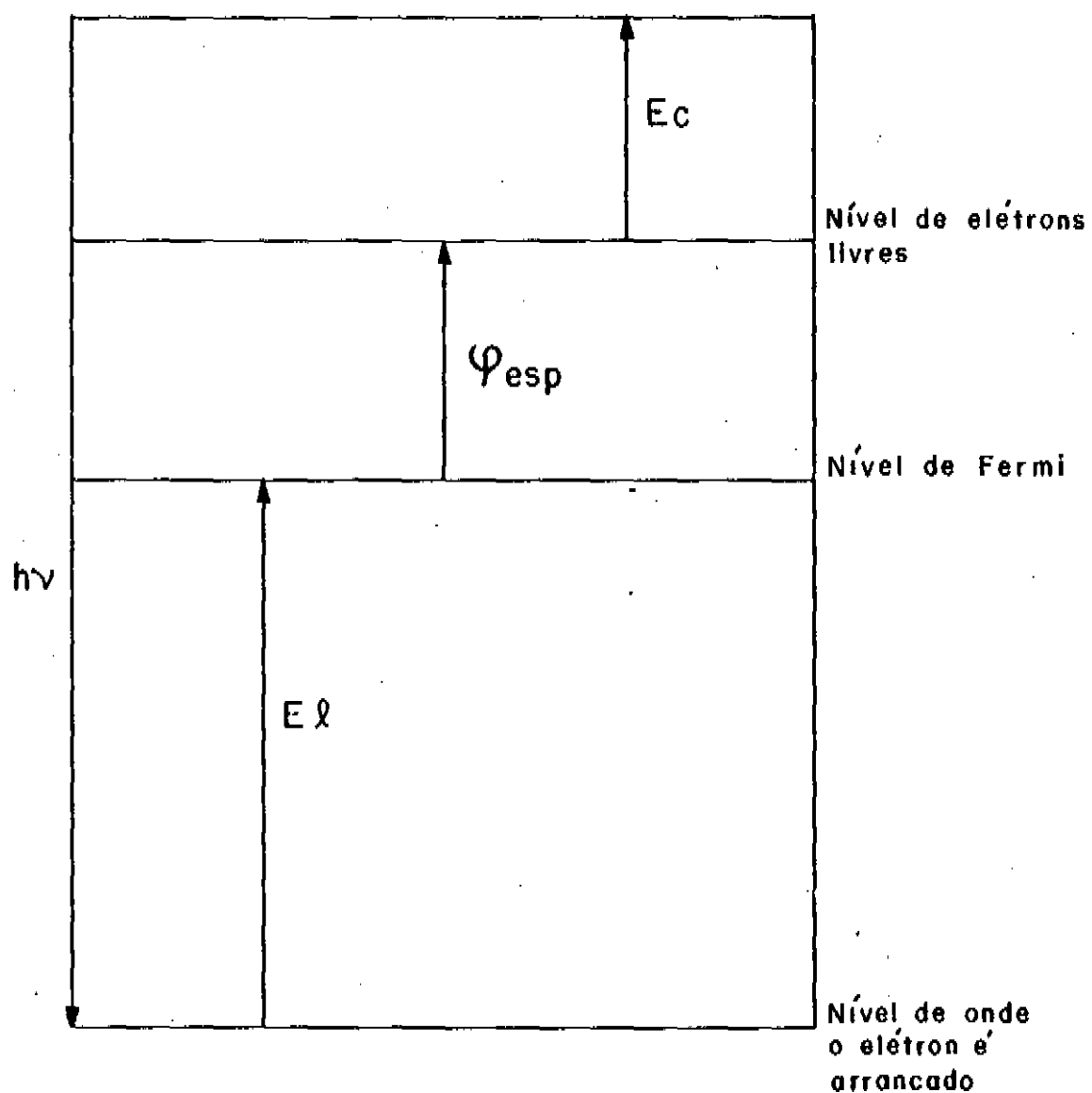


Figura 5: Relação das energias do fóton, de ligação e cinética do elétron

Variando-se a diferença de potencial V em (9), teremos uma varredura na energia de ligação E_L dos elétrons. Estes elétrons são detectados como eventos discretos e o número de elétrons, para um dado tempo de detecção e energia, é armazenado no computador (50).

V.2 - Espectros

O espectro obtido por ESCA é, essencialmente, a distribuição do número de elétrons emitidos por intervalo de tempo versus sua energia. Cada elemento possui um único espectro característico e os picos do espectro de uma liga equivalem, aproximadamente, à soma dos picos correspondentes aos constituintes elementais. Na figura 4 podemos verificar tal fato, comparando o espectro do meio com os dois outros.

As figuras 6,7 e 8 reportam-se, respectivamente, às linhas Pd 3d, Au 4f e banda de valência, para diferentes concentrações nominais x em $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$. Na figura 6 observamos, aproximadamente a 353 eV, para as ligas mais ricas em Au, linhas Au $4d_{3/2}$. Nesta mesma figura os picos situados em redor de 335 eV correspondem à soma dos picos referentes a Pd $3d_{5/2}$ e Au $4d_{3/2}$ que se sobrepõem.

Devido à superposição mencionada acima, vimo-nos obrigados a usar o pico menos intenso, Pd $3d_{3/2}$, no estudo da composição superficial e dos deslocamentos das energias de ligação, ao lado do pico Au $4f_{7/2}$, o mais intenso do ouro. As intensidades dos dubletos são geralmente uniformes, podendo o menos intenso do par ser usado quando necessário (50).

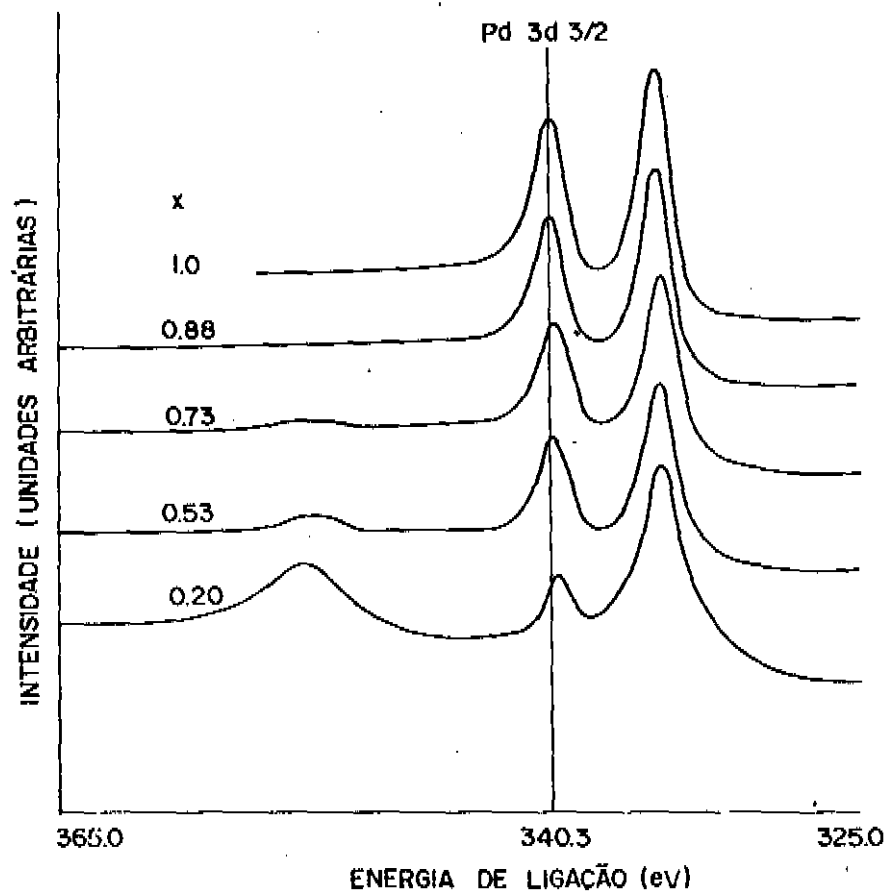


Figura 6: Espectros Pd 3d

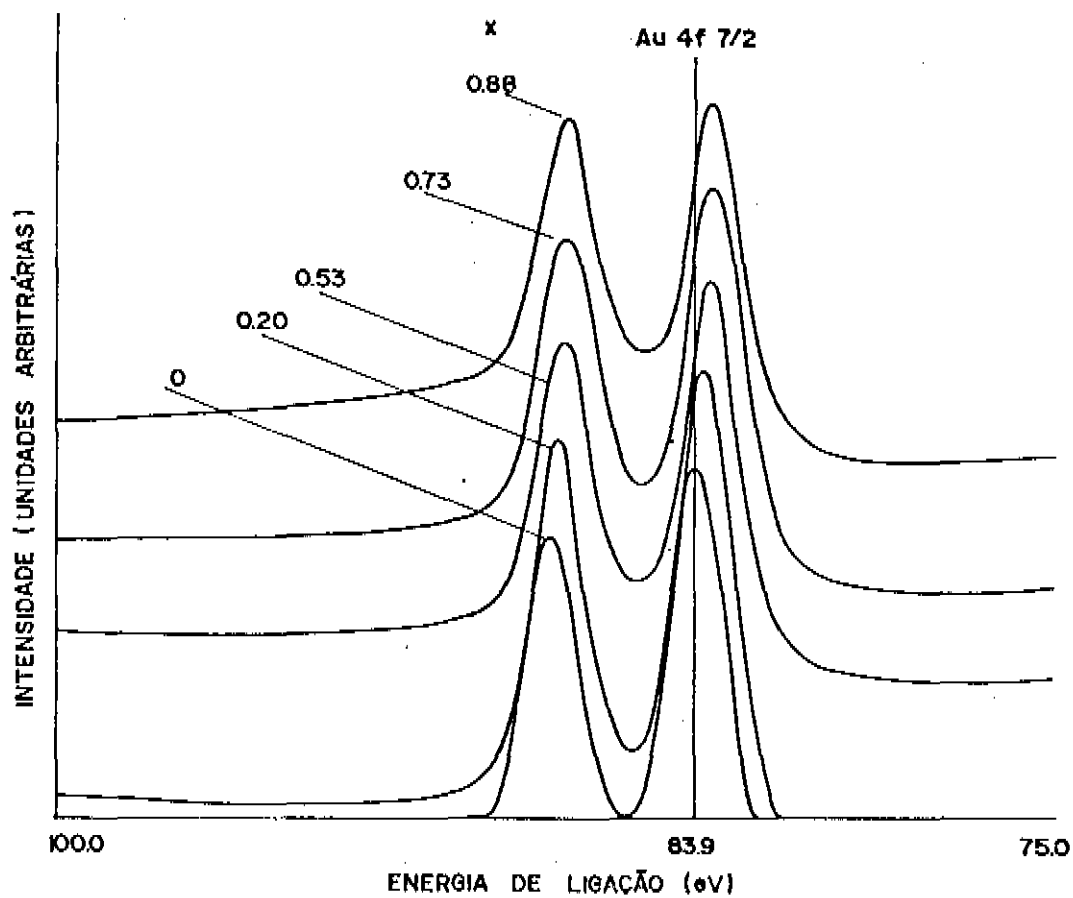


Figura 7: Espectros Au 4f

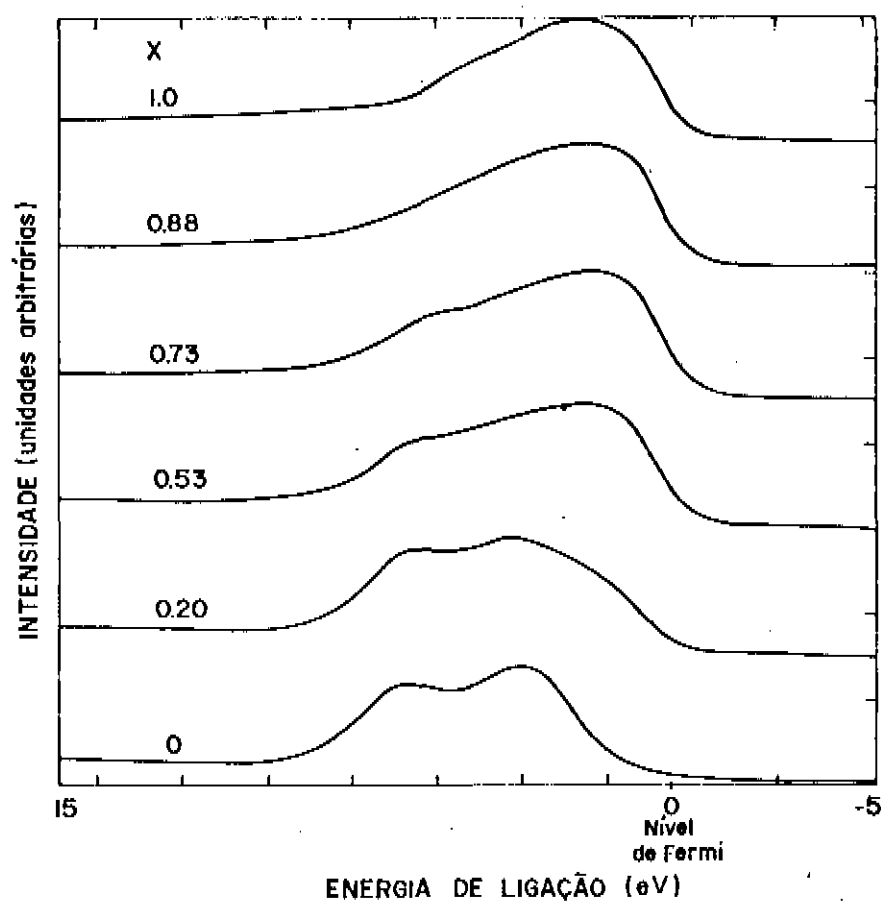


Figura 8: Espectros da banda de valência

V.3 - Composição Superficial

Como o sinal obtido por ESCA é proporcional ao número de átomos fotoionizados na amostra, já que a seção de choque de fotoionização de um certo nível, a uma dada energia do fóton, não depende das vizinhanças deste átomo, então a análise dos níveis de caroço fornece a composição atômica superficial quantitativa da amostra (43), desde que esta seja homogênea.

A intensidade I_i do sinal obtido de elétrons originários de átomos do tipo i , com energia cinética E_{Ci} , é dada por (51):

$$I_i = I_0 x_i' \sigma_i \lambda(E_{Ci}) D(E_{Ci}) \quad (10)$$

onde I_0 é o fluxo de raios X, x_i' é a concentração nominal de átomos do tipo i , σ_i é a seção de choque de fotoionização, $\lambda(E_{Ci})$ é o caminho livre médio de um elétron com energia cinética E_{Ci} e $D(E_{Ci})$ é a fração de elétrons detectada pelo analisador.

Na expressão (10) os parâmetros I_i e $D(E_{Ci})$ são determinados por:

$$I_i = A_i / V_i \quad (11)$$

$$D(E_{Ci}) = C E_{Ci} \quad (12)$$

Em (11), A_i é a área sob o pico formado por elétrons com energia cinética E_{Ci} e V_i é o número de varreduras ("scans") do espectro correspondente. As áreas sob os picos foram encontradas através de um programa que ajusta, a partir dos dados experimentais, uma gaussiana, Em (12) C é uma constante de proporcionalidade.

lidade. A expressão para as concentrações nominais relativas de Pd e Au é dada por:

$$\frac{x_{Pd}}{x_{Au}} = \frac{I_{Pd}^{\sigma} I_{Au}^{\lambda} E_C^{Au}}{I_{Au}^{\sigma} I_{Pd}^{\lambda} E_C^{Pd}} \quad (13)$$

Os índices Pd e Au em (13) se referem, respectivamente, às linhas Pd $3d_{3/2}$ e Au $4f_{7/2}$. A tabela 3 abaixo dá os valores dos parâmetros σ , λ e E_C .

Tabela 3: Parâmetros utilizados no cálculo da concentração superficial

Elemento	σ^* (unidades de $13.600 \text{ barns}^{**}$)	λ^{***} (Å)	E_C (eV)
Pd	6,56	13,7	1.142
Au	9,58	16,5	1.398

(*) referência (52)

(**) 1 barn = 10^{-28} m^2

(***) referência (51)

A expressão (13) pode ser expressa por:

$$\frac{x_{Pd}}{x_{Au}} = \frac{I_{Pd}}{I_{Au}} \quad (14)$$

sendo que, pela tabela 3:

$$B = \frac{\sigma_{Au} \lambda_{Au} E_C^{Au}}{\sigma_{Pd} \lambda_{Pd} E_C^{Pd}} = 2,153 \quad (15)$$

A concentração nominal superficial x' pode ser obtida de (14) e (15), lembrando que:

$$\begin{aligned} x'_{Pd} &= x' \\ x'_{Au} &= 1 - x' \\ \hline x'_{Pd} + x'_{Au} &= 1 \end{aligned} \quad (16)$$

Os valores encontrados são dados na tabela 4.

Tabela 4: Concentração superficial das ligas

x	I_{Pd} / I_{Au}	x'
0,20	0,115	0,20
0,53	0,724	0,61
0,73	1,585	0,77
0,88	5,037	0,92

Levando-se em conta que a precisão do ESCA em análises quantitativas está entre 10 a 20 % (50), a tabela 4 acima mostra que os dados obtidos por ESCA (x') concordam com aqueles obtidos pela Microsonda Eletrônica (x).

Trabalhos realizados com espectroscopia de elétrons Auger ("Auger electron spectroscopy" - AES) em folhas policristalinas de Pd-Au, feitos por Maire et alii (53), Jablónski et alii (20) e Eley & Moore (21) mostraram que ocorre enriquecimento de Au na superfície. Entretanto, devemos salientar que a

técnica AES é mais sensível em análises superficiais que ESCA devido, principalmente, aos seguintes fatores:

a) as profundidades de escape, ou caminhos livres médios, nas transições $M_{5N_{4,5}}N_{4,5}$ de paládio (330 eV) e $N_{7O_{4,5}}O_{4,5}$ de ouro (71 eV) são, respectivamente, $\lambda_{Auger}^{Pd} = 8 \text{ \AA}$ e $\lambda_{Auger}^{Au} = 4 \text{ \AA}$ (20), ou seja, significativamente menores que os nossos valores (vis-tos na tabela 3);

b) o tempo de experiência médio em AES é da ordem de minutos, enquanto que nossas amostras chegavam a ficar várias horas sob análise, ou seja, a contaminação superficial era maior.

V.4 - Deslocamentos das Energias de Ligação dos Elétrons de Caroço

A medida das energias de ligação dos elétrons dos níveis de caroço por XPS é um dos meios mais importantes de investigação da estrutura eletrônica (54). Os níveis de caroço de qualquer átomo são definidos como sendo subcamadas cheias (35). As energias de ligação são interessantes por refletirem, através do potencial eletrostático na região atômica de caroço, o ambiente químico do átomo de onde o elétron de caroço foi removido (54).

Vários fatores podem contribuir para os deslocamentos das energias de ligação dos elétrons de um átomo em um sólido, sendo os principais deles (55): diferenças na densidade de elétrons de valência, campo de potencial cristalino, função trabalho e energia de relaxação. O chamado deslocamento químico ("chemical shift") é atribuído ao primeiro dos fatores supracitados (56).

Para sólidos com energias de ligação referidas ao nível de Fermi, temos a seguinte expressão para deslocamento da energia de ligação de um átomo A em dois locais (1 e 2) quimicamente diferentes (35):

$$\Delta E_L^A = E_L^{A1} - E_L^{A2} \quad (17)$$

No nosso caso, ou seja, para ligas bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ temos:

$$\Delta E_L^{\text{Pd}} = E_L^{\text{PdAu}} - E_L^{\text{Pd}} \quad (18)$$

$$\Delta E_L^{\text{Au}} = E_L^{\text{PdAu}} - E_L^{\text{Au}} \quad (19)$$

As linhas associadas aos níveis de caroço de Pd e Au que escolhemos foram a Pd $3d_{3/2}$ e a Au $4f_{7/2}$, devido ao motivo exposto no item V.2. Ajustamos estas linhas, por meio de gaussianas, com o computador VAX 11 do IFCW. Os resultados são dados na tabela 5, onde x é a concentração nominal de Pd na liga, E_L é a energia de ligação e ΔE_L é a diferença entre as energias de ligação na liga e no metal puro, respectivamente. O erro experimental destas medidas é da ordem de 0,1 eV. Os valores referentes a $x = 0,55$ foram obtidos na referência (57) e aqueles referentes a $x = 0,894$ em (58).

Tabela 5: Caracterização das linhas Pd $3d_{3/2}$ e Au $4f_{7/2}$

x	E_L^{Pd} (eV)	ΔE_L^{Pd} (eV)	E_L^{Au} (eV)	ΔE_L^{Au} (eV)
0	-	-	$83,9 \pm 0,1$	0,0
0,20	$339,9 \pm 0,1$	-0,4	83,6	-0,3
0,53	340,2	-0,1	83,4	-0,5
0,55 *		-0,2		-0,2
0,73	340,2	-0,1	83,3	-0,6
0,88	340,2	-0,1	83,4	-0,5
0,894 **				$-0,40 \pm 0,05$
1,0	340,3	0,0	-	-

(*) referência (57)

(*) referência (58)

V.5 - Elétrons Auger

O processo Auger, como visto na seção II.1, pode ser considerado como uma das possibilidades para o decaimento do estado fotoionizado de volta ao estado fundamental do sistema (59).

Podemos considerar, simplifcadamente, que a fotoemissão Auger de amostras metálicas ocorre em duas etapas (60):

- 1) fóton incidente (raio X, no nosso caso) ioniza um átomo da amostra, emitindo um elétron de um nível de caroço (lado esquerdo da figura 1);
- 2) um elétron de um nível mais externo preenche o buraco, transferindo energia suficiente para ejetar outro elétron de um outro - ou, às vezes, o mesmo - nível.

A título de ilustração à segunda etapa mencionada acima, temos no lado direito da figura 1 dois processos Auger possíveis:

a) um elétron do estado discreto j cai no buraco do estado i , sendo que a energia resultante é transferida a um elétron no estado k , que é emitido;

b) um elétron da banda de valência cai em um buraco de caroço, sendo que a energia resultante é transferida a outro elétron da banda de valência, que é emitido. Na figura 1, C se refere ao nível de caroço e BV à banda de valência.

A energia cinética E_{Cijk} do elétron Auger emitido conforme o processo (a) descrito acima, referente ao nível de vácuo do espectrômetro, pode ser escrita como (60):

$$E_{Cijk} = E_{Li} - E_{Lj} - E_{Lk} - \phi_{\text{esp}} \quad (20)$$

onde $E_{Li,j,k}$ representa as energias de ligação dos estados i , j , k , respectivamente, referentes ao nível de Fermi, E_F (figura 1). ϕ_{esp} é a função trabalho do espectrômetro.

Um aspecto digno de nota da expressão (20) é que a energia cinética de um elétron Auger depende apenas das energias de ligação do átomo.

Na figura 9 temos um espectro de Au na faixa de energia cinética 1.350 - 2.150 eV, onde aparecem as estruturas Au 4f, banda de valência e Auger MNN. Este espectro foi obtido por BEAS, através da radiação "bremsstrahlung" de um anodo de Al, operado a 10 KeV e 25 mA (vide seção IV.2. Maiores detalhes sobre a técnica BEAS são encontrados na referência (37)).

Os resultados referentes ao pico $M_5N_6N_6$ do Au são dados na tabela 6, onde E_{MNN}^{Au} representa a energia cinética do elétron Auger e $\Delta E_{MNN}^{\text{Au}}$ é a diferença entre as energias cinéticas do elétron Auger proveniente da liga e daquele do Au puro, dito deslocamento Auger do Au. A notação usada em espectroscopia Auger

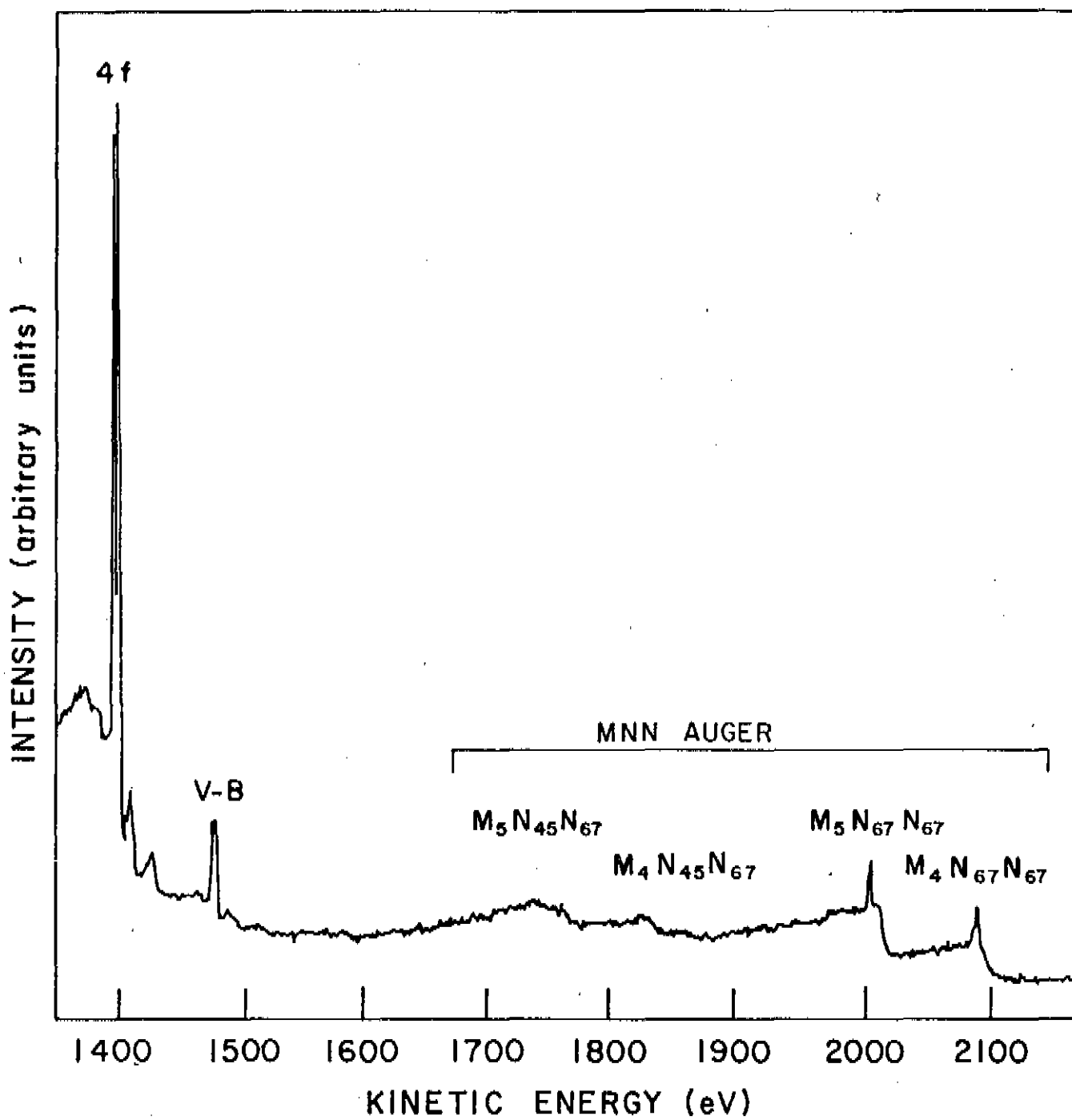


Figura 9: Espectro BEAS de Au

é a mesma de raio X: K, L, M, N, etc. $M_5N_6N_6$ representa um elétron emitido do nível N_6 , devido à transição de outro elétron deste mesmo nível que decai em um nível inicialmente ionizado M_5 .

Tabela 6: Caracterização da linha $M_5N_6N_6$ de Au

x	E_{MNN}^{Au} (eV)	ΔE_{MNN}^{Au} (eV)
0	$2.014,5 \pm 0,1$	0
0,20	2.014,8	0,3
0,73	2.015,2	0,7

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO

A diferença entre a energia de ligação, medida em relação ao nível de Fermi, de um nível de caroço de um átomo A em uma liga ($E_L^A(x)$) e aquela no metal puro A (E_L^A) pode ser descrita por (29,49):

$$-\Delta E_L^A(x) = -(E_L^A(x) - E_L^A) = \Delta \omega^A(x) - \Delta E_F^A(x) \quad (21)$$

sendo que:

$$\Delta \omega^A(x) \equiv \sum_V W_V^A \delta n_{VA}(x) \quad (22)$$

$$W_V^A \equiv \frac{\partial}{\partial n_{VA}} (E(n_{VA}, n_{CA} - 1) - E(n_{VA}, n_{CA})) \quad (23)$$

$$\Delta E_F^A(x) \equiv E_F(x) - E_F^A \quad (24)$$

Em (21 - 24), ω representa a energia relativa ao nível de vácuo, sendo que $\Delta \omega(x)$ carrega a informação sobre as mudanças no número de valência, no potencial cristalino e nas energias de relaxação; E é a energia total do sistema; $E_F(x)$ e E_F^A são, respectivamente, as energias de Fermi da liga e do metal puro A; $n_{VA}(x)$ e n_{VA} são os números de elétrons de valência por átomo na liga e no metal A, respectivamente; n_{CA} representa o número de elétrons de caroço em A. Seguimos, na expressão (21), a convenção usual (49), ou seja, E_L é considerada uma quantidade

positiva, enquanto ω e E_F são negativas.

Fica patente da expressão (21) que qualquer interpretação de $\Delta E_L^A(x)$ deve considerar a mudança do nível de Fermi $\Delta E_F^A(x)$. Esta mudança, em geral imensurável experimentalmente, é usualmente aproximada pela variação da função trabalho entre o metal puro A e a liga (58):

$$\Delta E_F(x) \approx -\Delta \phi^A(x) \equiv \phi^A - \phi^A(x) \quad (25)$$

Devemos precaver-nos contra essa aproximação, porque os valores experimentais das funções trabalhos incluem a barreira de dipolo superficial entre o nível zero do cristal e o nível de vácuo (49). O modelo quase-atômico ("quasi-atomic model" - gam) (33,60) salva-nos deste embaraço, pois permite correlacionar $\Delta E_F(x)$ com o deslocamento Auger do ouro (ΔE_{MNN}^{Au}).

A energia cinética Auger da transição ijk , relativa ao nível de Fermi, de um átomo A na liga $A_x B_{1-x}$ é dada por (33):

$$E_{Cijk}^A(x) = E_{Li}^A(x) - E_{Lj}^A(x) - E_{Lk,j}^A(x) \quad (26)$$

onde $E_{Lk,j}^A(x)$ é a energia de ligação do elétron k na presença de um buraco j .

Devido à localização espacial dos níveis de caroço, o deslocamento da energia cinética Auger entre a liga e o metal puro é (33):

$$\Delta E_{Cijk}^A(x) = -\Delta E_{Lk,j}^A(x) = E_F^A - E_F(x) + \Delta F_k(n_{vA}^j(x)) \quad (27)$$

sendo que:

$$F_k(n_{vA}^j(x)) \equiv E(n_{vA}^j, n_{kA}, n_{jA} - 1) - E(n_{vA}^j, n_k - 1, n_{jA} - 1) \quad (28)$$

onde E é a energia total em função da população dos níveis. A notação segue a mesma sistematização de (21 - 24).

No estado inicial Auger, quando da criação do buraco de caroço, ocorre um rearranjo eletrônico com o intuito de blindar o buraco. A natureza da blindagem estática de um átomo ionizado em metal é tratada, pelo gam, acrescentando-se, auto-consistentemente, um elétron de valência a uma impureza com um próton a mais ($Z + 1$), para manter a neutralidade de carga local (60, 61). O metal comporta-se como uma fonte sem estrutura de elétrons de blindagem (61).

Vamos agora examinar a aplicabilidade do gam aos metais de nosso particular interesse, Pd e Au.

No caso do processo ijk de Pd - um metal de transição, quando o buraco de caroço i é criado, um elétron de blindagem d é acrescentado ao mesmo tempo que a densidade de estados local desce abaixo do nível de Fermi, até que se atinja a estrutura de valência apropriada a Ag ($Z_{Ag} = Z_{Pd} + 1$). Durante o processo Auger, um próton adicional é acrescentado e a densidade de estados local auto-consistente corresponde àquela do núcleo de Cd ($Z_{Cd} = Z_{Pd} + 2$). Entretanto, a configuração do espectro CVV - $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ - de Pd em liga é, em vários casos (62-64), diferente daquela de Pd puro (65). Isso porque as configurações iniciais - antes da ionização - já eram diferentes (tipo $4d^{9+y}5s^{1-y}$), bem como as correspondentes ao estado inicial do processo Auger. As do estado final, entretanto, serão iguais

tanto para Pd metálico como na liga, já que a banda 4d de Cd é cheia.

Concentremos, então, nossa atenção ao qam aplicado a espectros BEAS de Au (66, 67). Novamente, a configuração inicial de Au em liga é geralmente diferente daquela de Au puro, porém as blindagens das configurações simples e duplamente ionizadas são idênticas, já que as bandas d de Hg ($Z_{\text{Hg}} = Z_{\text{Au}} + 1$) e Tl ($Z_{\text{Tl}} = Z_{\text{Au}} + 2$) são ambas cheias. Assim, espera-se que os espectros BEAS CVV - $M_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ - de Au sejam semelhantes tanto na liga quanto em ouro puro. Ou seja, para o ouro (e os outros metais nobres - Cu e Ag) o qam implica que não há diferença, na estrutura de valência de um átomo com buracos de caroço, entre a liga e o metal puro (56). Então:

$$\Delta F_k^{\text{Au}} (n_{\text{VAu}}^j(x)) = 0 \quad (29)$$

Logo:

$$\Delta E_{\text{MNN}}^{\text{Au}}(x) = E_F^{\text{Au}} - E_F(x) \quad (30)$$

Medidas experimentais dos deslocamentos Auger feitas em ligas $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x$, $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$ e $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ (33) demonstraram a validade da relação (30). Vamos verificar agora para o nosso caso, $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$.

Para ligas diluídas de Au em Pd, ou seja, no limite $(1-x) \rightarrow 0$, temos:

$$\Delta E_{\text{MNN}}^{\text{Au}} \xrightarrow{(1-x) \rightarrow 0} E_F^{\text{Au}} - E_F^{\text{Pd}} \quad (31)$$

Envolvendo os constituintes metais nobres (Au e Cu) e

de transição (Pd) das ligas Au-Cu e Pd-Cu, podemos fazer o seguinte cálculo:

$$(E_F^{\text{Cu}} - E_F^{\text{Au}}) - (E_F^{\text{Cu}} - E_F^{\text{Pd}}) = E_F^{\text{Pd}} - E_F^{\text{Au}} \quad (32)$$

Das referências (33) e (68), temos os seguintes valores:

$$E_F^{\text{Cu}} - E_F^{\text{Au}} = -0,2 \text{ eV} \quad (33)$$

$$E_F^{\text{Cu}} - E_F^{\text{Pd}} = 0,4 \text{ eV} \quad (34)$$

Aplicando os resultados (33) e (34) na expressão (32), obtemos:

$$E_F^{\text{Pd}} - E_F^{\text{Au}} = -0,6 \text{ eV} \quad (35)$$

Da tabela 6 e da expressão (31), temos, para a liga $\text{Pd}_{0,73}\text{Au}_{0,27}$:

$$E_F^{\text{Pd}} - E_F^{\text{Au}} = -\Delta E_{\text{MNN}}^{\text{Au}} = -0,7 \text{ eV} \quad (36)$$

Dentro do erro experimental ($\pm 0,1 \text{ eV}$), os valores calculado (35) e medido (36) são coincidentes. Consequentemente, medidas experimentais do deslocamento Auger de Au, em ligas Pd-Au ricas em Pd, dão suporte ao modelo quase-atômico.

Conhecidos $E_F^{\text{Pd}} - E_F^{\text{Au}}$ e $E_F^{\text{Au}} - E_F^{\text{PdAu}}(x)$ (associado a $\Delta E_{\text{MNN}}^{\text{Au}}(x)$) podemos calcular $E_F^{\text{Pd}} - E_F^{\text{PdAu}}(x)$ (tabela 7):

$$E_F^{\text{Pd}} - E_F^{\text{PdAu}}(x) = (E_F^{\text{Au}} - E_F^{\text{PdAu}}(x)) - (E_F^{\text{Au}} - E_F^{\text{Pd}}) \quad (37)$$

Tabela 7: Energia de Fermi relativa

x	$\Delta E_{MNN}^{Au} = E_F^{Au} - E_F^{PdAu}$	$E_F^{Au} - E_F^{Pd}$	$E_F^{Pd} - E_F^{PdAu}$
0,20	$0,3 \pm 0,1$	0,6	-0,3
0,73	0,7	0,6	0,1

O valor de $E_F^{Au} - E_F^{Pd}$ (na tabela 7) demonstra a inexactidão da expressão (25), que vai implicar em:

$$E_F^{Au} - E_F^{Pd} \approx \phi^{Pd} - \phi^{Au} \quad (38)$$

já que, segundo a referência (58):

$$\phi^{Pd} - \phi^{Au} = 0,2 \pm 0,2 \text{ eV} \quad (39)$$

A sistemática dos dados (tabelas 5 e 7) sugere que, na faixa de concentração nominal de Pd na liga $x \geq 0,53$, o nível de Fermi da liga coincide com o de Pd, como mostra a figura 10. Para $x=0,20$ o nível de Fermi da liga fica entre o de Au e o de Pd, como mostra a figura 11. Obviamente deve haver uma faixa de transição do nível de Fermi da liga entre $0,20 < x < 0,53$, mas como não medimos nenhuma liga com concentração neste intervalo, não podemos precisar onde esta faixa se inicia. Em trabalho sobre Ag-Pd (57), achou-se que, para $x_{Pd} < 0,40$, os elétrons d de Pd tendem a passar do estado de banda para nível localizado. Medidas em Pd-Cu (31) mostraram também que até 40 % de Pd o nível de Fermi da liga coincide com o de Pd. Portanto, pode ser esse o ponto em que se inicia a transição $E_F^{PdAu} \rightarrow E_F^{Au}$.

Podemos calcular $\Delta \omega^{Pd}(x)$ e $\Delta \omega^{Au}(x)$, pela equação (21), através dos valores de ΔE_F^{Pd} e ΔE_F^{Au} (vistos nas figuras 10 e 11).

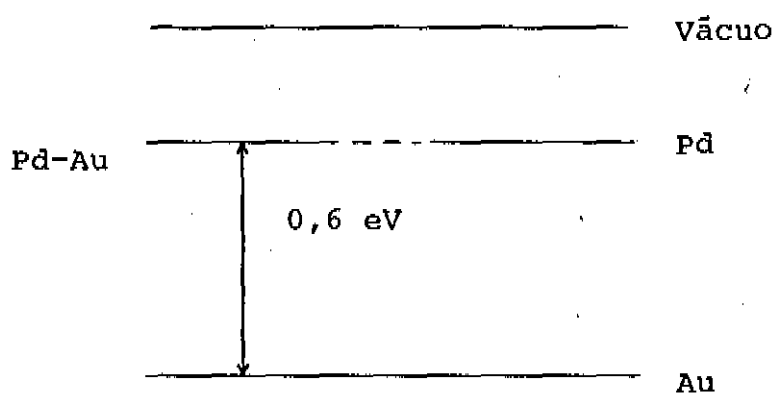


Figura 10: Diagrama dos níveis de Fermi para $x \geq 0,53$
em $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$

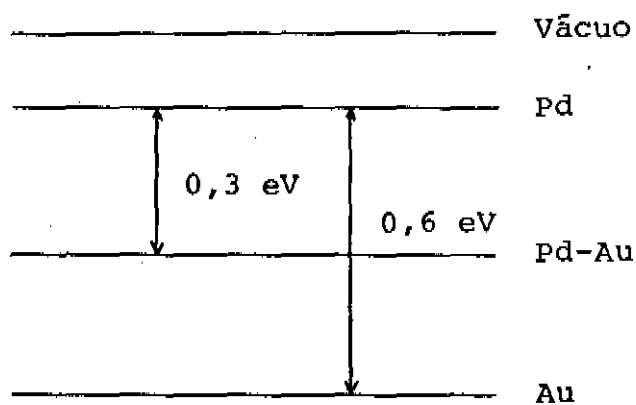


Figura 11: Diagrama dos níveis de Fermi para $\text{Pd}_{0,20}\text{Au}_{0,80}$

Os resultados são dados na tabela 8.

$$\Delta\omega^{\text{Pd}}(x) = \Delta E_{\text{F}}^{\text{Pd}}(x) - \Delta E_{\text{L}}^{\text{Pd}}(x) \quad (40)$$

$$\Delta\omega^{\text{Au}}(x) = \Delta E_{\text{F}}^{\text{Au}}(x) - \Delta E_{\text{L}}^{\text{Au}}(x) \quad (41)$$

Tabela 8: Deslocamentos das energias de ligação das linhas Pd $3d_{3/2}$ e Au $4f_{7/2}$ em $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$

x	$\Delta E_{\text{L}}^{\text{Pd}}$ (eV)	$\Delta\omega^{\text{Pd}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{L}}^{\text{Au}}$ (eV)	$\Delta\omega^{\text{Au}}$ (eV)
0,20	-0,4	0,7	-0,3	0,0
0,53	-0,1	0,1	-0,5	-0,1
0,73	-0,1	0,1	-0,6	0,0
0,88	-0,1	0,1	-0,5	-0,1

Na tabela, 8 os valores de $\Delta E_{\text{L}}^{\text{Pd}}(x)$ e $\Delta E_{\text{L}}^{\text{Au}}(x)$ foram transpostos da tabela 5.

Os valores de $\Delta\omega$, vistos na tabela 8 acima, indicam haver desprezível transferência de carga entre os constituintes, concordando com os pequenos valores de transferência de carga observados em outras ligas de Au (69). O valor relativamente alto de $\Delta\omega^{\text{Pd}}$, para a liga mais rica em Au, é provavelmente devido à dehibridização da banda de valência do Pd, que é formada pelos estados 4d e 5s hibridizados. Há na literatura (27, 28 e 29) o exemplo da dehibridização s-d do Cu em ligas $\text{Pt}_x\text{Cu}_{1-x}$, para $x < 0,25$.

A relação entre os deslocamentos de energia (de ligação e corrigido) são dados nas figuras 12 e 13, respectivamente.

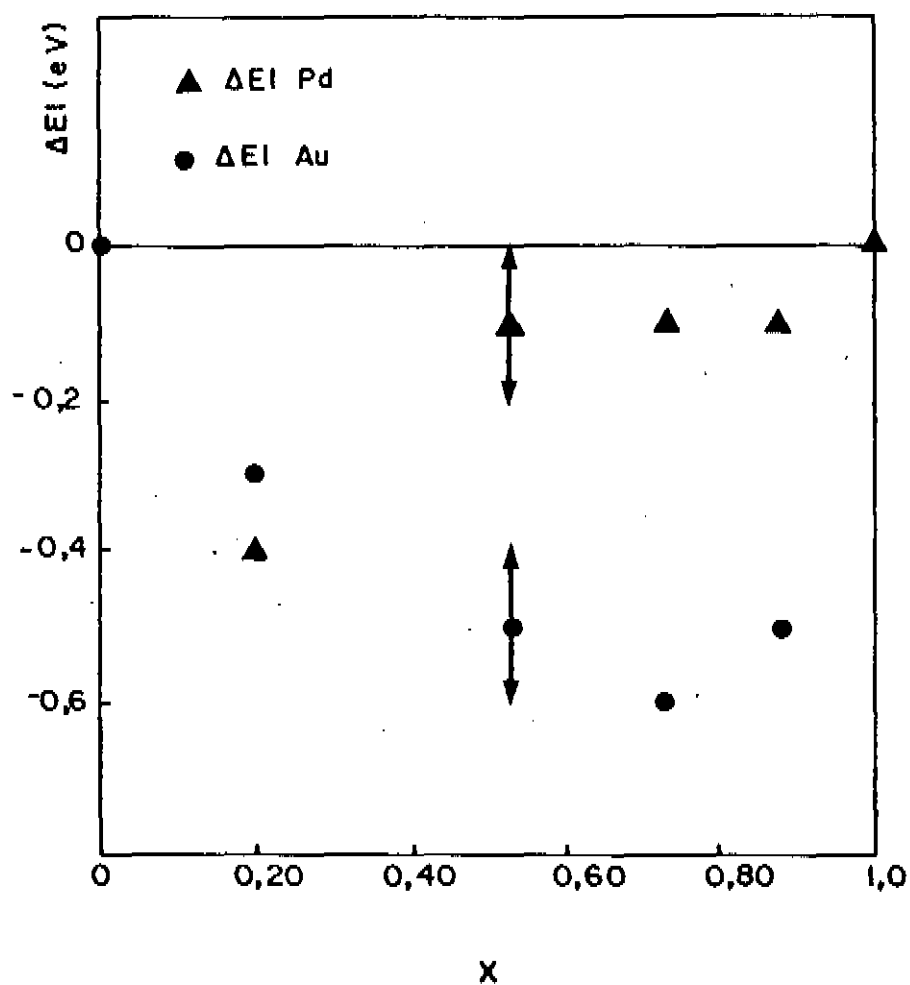


Figura 12: Deslocamento das energias de ligação das linhas Pd $3d_{3/2}$ e Au $4f_{7/2}$ em função da concentração nominal de paládio na liga Pd_xAu_{1-x}

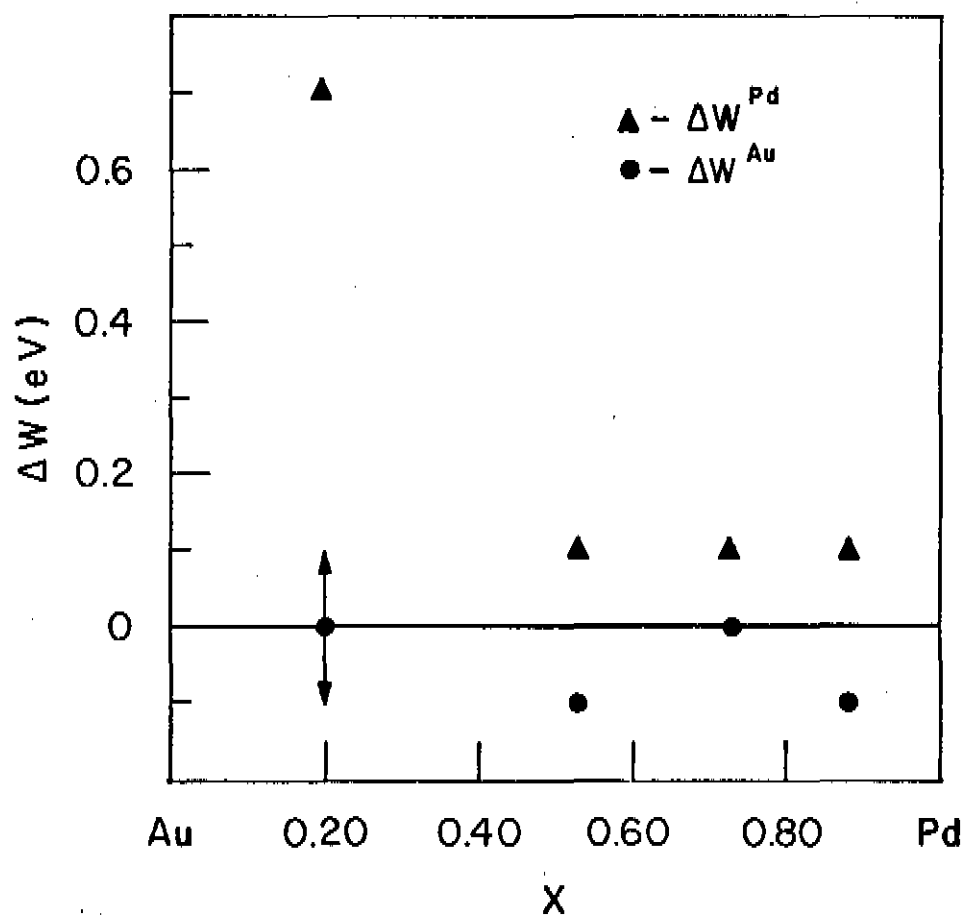


Figura 13: Deslocamento das energias "corrigidas" em função da concentração nominal.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

Nossos resultados demonstram a relação entre o deslocamento Auger de um metal nobre (Au, no nosso caso) e a energia de Fermi relativa, comprovando a validade do modelo quase-atômico. Aplicando os valores das energias de Fermi relativas e dos deslocamentos das energias de ligação dos níveis de caroço, concluimos que há desprezível transferência de carga entre os constituintes da liga.

A liga mais rica em Au - $\text{Pd}_{0,20}\text{Au}_{0,80}$ - tem seu nível de Fermi situado entre o de Pd e aquele de Au, como esquematizado na figura 11, enquanto o nível de Fermi das outras ligas é, aproximadamente, coincidente ao de Pd (figura 10).

Os valores da diferença entre os níveis de Fermi medido e calculado - com base em experiências independentes - mostraram-se concordantes.

Referências Bibliográficas

- (1) M. Hanson
"Constitution of Binary Alloys"
Mc Graw-Hill, New York, 1958
- (2) R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson and K.K. Kelley
"Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys"
John Wiley, New York, 1963
- (3) W.D. Copeland and M.E. Nicholson
Acta Met. 12, 321 (1964)
- (4) A. Maeland and T.B. Flanagan
Can. J. Phys. 42, 2364 (1964)
- (5) J.B. Darby, Jr
Acta Met. 14, 265 (1966)
- (6) A. Couper and D.D. Eley
Discuss. Faraday Soc. 8, 172 (1950)
- (7) D.W. McKee
J. Phys. Chem. 70, 525 (1966)
- (8) B.J. Joice, J.J. Rooney, P.B. Wells and G.R. Wilson
Discuss. Faraday Soc. 41, 223 (1966)
- (9) J.G. Firth
Trans. Faraday Soc. 62, 2566 (1966)
- (10) D.A. Cadenhead and N.G. Masse
J. Phys. Chem, 70, 3558 (1966)
- (11) H.G. Rushford and D.A. Whan
Trans. Faraday Soc. 67, 3577 (1971)

- (12) S.H. Iname and H. Wise
J. Catal. 26, 92 (1972)
- (13) A.O. Cinneide and J.K.A. Clarke
J. Catal. 26, 233 (1972)
- (14) E.G. Allison and G.C. Bond
Cat. Rev. 7, 233 (1972)
- (15) C. Visser, J.G.P. Zuidwijk and V. Ponc
J. Catal. 35, 407 (1974)
- (16) Y. L. Lam
PhD Thesis
Stanford University (1978)
- (17) D.D. Eley and P.B. Moore
Surf. Sci. 111, 325 (1981)
- (18) D.L. Weissman-Wenocur and W.E. Spicer
Surf. Sci. 133, 499 (1983)
- (19) W.M.H. Sachtler and R.A. Van Santen
Advan. Catal. 26, 69 (1977)
- (20) A. Jablonski, S.H. Overbury and G.A. Samorjai
Surf. Sci. 65, 578 (1977)
- (21) D.D. Eley and P.B. Moore
J.C.S. Faraday I 76, 1388 (1980)
- (22) F.L. Williams and D. Nason
Surf. Sci. 45, 377 (1974)
- (23) G.C. Bond
"Catalysis by Metals"
Academic Press, London, 1962
- (24) J.S. Brinen
Acc. Chem. Res. 9, 86 (1976)

- (25) K. Siegbahn
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 268, 33 (1970)
- (26) C.L. Barreto
Tese de Mestrado
IFGW, UNICAMP, 1978
- (27) V.S. Sundaram, C.L. Barreto, J.D. Rogers and G.G. Kleiman
Phys. Stat. Sol. (b) 94, K 191 (1979)
- (28) G.G. Kleiman, V.S. Sundaram, C.L. Barreto and J.D. Rogers
Solid Stat. Comm. 32, 919 (1979)
- (29) G.G. Kleiman, V.S. Sundaram, J.D. Rogers and M.B. de Moraes
Phys. Rev. B 23, 3177 (1981)
- (30) S.P. da Cunha
Tese de Mestrado
IFGW, UNICAMP, 1981
- (31) V.S. Sundaram, M.B. de Moraes, J.D. Rogers and G.G. Kleiman
J. Phys. F: Metal Phys. 11, 1151 (1981)
- (32) V.S. Sundaram, R. Landers, S.P. da Cunha, J.D. Rogers,
B. Laks and G.G. Kleiman
J. Vac. Sci. Technol. 20, 855 (1982)
- (33) G.G. Kleiman, V.S. Sundaram and J.D. Rogers
Solid St. Comm. 39, 1171 (1981)
- (34) S.H. Hercules and D.M. Hercules
"Surface Characterization by Electron Spectroscopy for
Chemical Analysis (ESCA)"
in: Characterization of Solid Surface
ed. by P.K. Kane and G.B. Larrabee
Plenum Press, New York, 1974
- (35) C.S. Fadley
"Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy"
in: Electron Spectroscopy II
ed. by C.R. Brundle and A.D. Baker
Academic Press, London, 1978

- (36) D. Briggs
 "Analytical Application of XPS"
 in: Electron Spectroscopy III
 ed. by C.R. Brundle and A.D. Baker
 Academic Press, London, 1979
- (37) V.S. Sundaram, J.D. Rogers and R. Landers
 J. Vac. Sci. Technol. 19, 117 (1981)
- (38) J.R. Castle and R.H. West
 J. Electron Spect. 16, 195 (1979)
- (39) C.D. Wagner and J.A. Taylor
 J. Electron Spec. 20, 83 (1980)
- (40) E.W. Nuffield
 "X-ray Diffraction Methods"
 John Wiley & Sons, New York, 1966
- (41) Powder Diffraction File Search Manual - Inorganic
 ed. JCPDS, USA, 1973
- (42) S.G.C. Castro, R. Landers, J.D. Rogers and V.S. Sundaram
 "Análise de Superfícies e Interfaces"
 Notas de Leitura do 1º Curso em Análise de Superfície/
 Interface.
 Sociedade Brasileira de Vácuo, 1981
- (43) D. Menzel
 "Photoelectron Spectroscopy of Adsorption Layers"
 in: Chemistry and Physics of Solid Surface II
 ed. by R. Sarselow
 CRC Press, Florida, 1979
- (44) H. Fellner-Feldegg, U. Gelius, B. Wannberg, A.G. Nilsson,
 E. Basilier and K. Siegbahn
 J. Elect. Spectroscopy 5, 643 (1974)
- (45) Manual do Espectrômetro ESCA-36
 GCA/McPherson Instrument

- (46) U.U. Gomes
Tese de Mestrado
IFGW, UNICAMP, 1977
- (47) A.C. Peterlevitz
Tese de Mestrado
IFGW, UNICAMP, 1983
- (48) S.G.C. de Castro
Tese de Doutorado
IFGW, UNICAMP, 1978
- (49) R.E. Watson and M.L. Perlman
Structure and Bonding 24, 83 (1975)
- (50) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and
G.E. Muilenberg (editor)
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Perkin-Elmer Corporation, USA, 1979
- (51) D.R. Penn
J. Elect. Spectroscopy 9, 29 (1976)
- (52) J.H. Scofield
J. Elect. Spectroscopy 8, 129 (1976)
- (53) G. Maire, L. Hilaire, P. Legare, F.G. Gault and
A.O'Cinneide
J. Catalysis 44, 293 (1976)
- (54) A.R. Williams and N.D. Lang
Phys. Rev. Lett. 40, 954 (1978)
- (55) K.S. Kim and N. Winograd
Chem. Phys. Lett. 30, 91 (1975)
- (56) U. Gelius
Physica Scripta 4, 133 (1974)
- (57) J. Hedman, M. Klasson, R. Nilsson and C. Nordling
Physica Scripta 4, 195 (1971)

- (58) T.S. Chou, M.L. Perlman and R.E. Watson
Phys. Rev. B 14, 3248 (1976)
- (59) G.G. Kleiman, J.D. Rogers and V.S. Sundaram
in: Proc. 1st Latin American Colloq. on Surface Physics
Niterói, Brasil, 1980
- (60) G.G. Kleiman
Applic. Surf. Sci. 11/12, 730 (1982)
- (61) N.D. Lang and A.R. William
Phys. Rev. B 16, 2408 (1977)
- (62) P. Weightman and P.T. Andrews
J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, L 815 (1980)
- (63) P. Weigtman and P.T. Andrews
J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, L 821 (1980)
- (64) P. Weightman, P.T. Andrews, G.M. Stoks and H. Winter
J. Phys. C: Solid St. Phys. 16, L 81 (1983)
- (65) P. Hedegard and B. Johansson
Phys. Rev. Lett. 52, 2168 (1984)
- (66) J.D. Rogers, V.S. Sundaram, G.G. Kleiman, S.G.C. Castro,
R.A. Douglas and A.C. Peterlevitz
J. Phys. F: Metal Phys. 12, 2097 (1982)
- (67) G.G. Kleiman, S.G.C. Castro, J.D. Rogers and V.S. Sundaram
Solid St. Comm. 43, 257 (1982)
- (68) V.S. Sundaram et alii
Private Communication
- (69) T.K. Sham, M.L. Perlman an T.E. Watson
Phys. Rev. B 19, 539 (1979)