

ESTUDOS DE Fe e Fe₅ Si₃ POR ESPECTROSCOPIA
DE FOTO-ELETRONS (X P S)

Uilame Umbelino Gomes

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin", sob a orientação do
Prof. Dr. John D. Rogers, para a obtenção
do Título de Mestre em Ciências.

Dezembro de 1977

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FISICA
BIBLIOTECA

9208810 M

I. FÍSICA UNICAMP	
n.º classif.	JM
n.º autor	9585e
ed.	c.
n.º serbo.	JM/220

OK DINA
15-04-98

CM000285083

BC 33298

À minha esposa:

Silvana

À minha filha:

Larissa

Aos meus pais:

F.Umbelino e Maria Stella

R E S U M O

Neste trabalho são analisadas por ESCA uma amostra de Fe e uma liga de Fe₅Si₃. Na amostra de Fe, o espectro com a superfície livre de contaminação, é levantado e as energias de ligação são comparadas com outros valores encontrados na Literatura, como também é feito um estudo da assimetria das linhas do caroço; nas medidas feitas com a liga, foi verificado a dificuldade de eliminar a camada de óxido superficial; fizemos uma estimativa da espessura dessa camada e medimos as energias de ligação; comparando com os respectivos padrões não foi constatado deslocamentos Químicos.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃOpág.1
2. CONSIDERAÇÕES SOBRE ENERGIAS E MODELO DE POTENCIAL EM ESCA pag.4
3. DESCRIÇÃO DA MÁQUINA pag.9
4. ANÁLISES DE DADOS pag.17
5. AMOSTRA DE FERRO pag.20
6. AMOSTRA Fe_6Si_4 pag.27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS pag.35

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (ESCA ou XPS) fundamentalmente, consiste no bombardeio de uma amostra com ftons de raios-X monoenergéticas, que lêram elétrons, os quais são analisados. Existe normalmente tres quantidades mensuráveis em um processo deste tipo, a distribuição de energia cinética, a distribuição angular em relação a um sistema de eixos pré-determinados e a distribuição de spins.

Em ESCA, essencialmente o que se mede é a energia cinética dos fotoelétrons. Essa técnica é razoavelmente recente, principiada nos fins da última década, com as principais contribuições dada pelo grupo do prof. Kai Siegbahn da Universidade de Upsala, da Suécia. Tem-se expandido rapidamente, sendo hoje servida por um acervo bibliográfico de relativa importância.

O espectro eletrônico obtido por este método, fornece linhas que variam dos níveis de caroço à níveis da banda de valência do átomo. Portanto, informações novas muito importantes são obtidas, não só a respeito do átomo em si, mas também de suas propriedades químicas, em interações, em moléculas e no estado sólido.

As energias cinéticas medidas por esta técnica, como veremos na seção 2.1, por uma equação simples de conservação da energia; está relacionada com a energia de radiação incidente sobre a amostra, que é uma grandeza bem conhecida, e a energia de ligação dos elétrons no átomo. Essa última então, é obtida diretamente em função das duas primeiras. Estas medidas tem um alto grau de precisão, e o fato de obter os valores característicos das energias de ligação do elétron, torna ESCA uma técnica de extrema importância. Uma vez que as energias de ligação tem valores bem determinados para cada elemento, então uma análise elementar de identificação de componentes de uma amostra, pode também ser feita por este método. Com excessão para o Hidrogênio e o Hélio, ESCA é sensível a todas os outros elementos da Tabela Periódica.

Um fato bem conhecido hoje, é que ao variar o ambiente químico de um átomo, as mudanças sofridas pelos elétrons de valência, afetam diretamente os elétrons do ca

roço, é um efeito devido puramente as interações coulombianas entre os mesmos, e é bem refletido nas medidas de ESCA pelos deslocamentos na energia de ligação. Seu estudo constitui um tópico na teoria de ESCA, normalmente chamado de deslocamento químico e está discutido na seção 2.2.

Em análises de sólidos, ESCA é uma técnica essencialmente de superfície, pelo fato de ser sensível a apenas alguns ângstrons de profundidade da amostra, como discutido no início do Capítulo 2, envolvendo estudos como oxidação, reações com gases, corrosão, catálises heterogênea, etc. em superfícies. No caso de superfícies contendo camadas de material contaminante, ambos são identificados, a superfície e o contaminante, sendo também possível determinar a espessura dessas camadas. Um cálculo desse tipo é feito em uma das amostras analisadas por nós, como será descrito no último Capítulo.

Em nosso trabalho analisamos duas amostras, o ferro metálico e uma liga de ferro com silício. A escolha desses materiais foi julgado interessante por uma série de fatores.

Um problema surgido na USIMINAS com a corrosão em uma peça de ferro, em que se suspeitava que a corrosão era consequência de silício ou composto de ferro-silício, onde foi constatado posteriormente em análises por ESCA, de uma amostra desse material, grandes quantias de silício. Simultaneamente, nas medidas das linhas de ferro nessa amostra, além dos picos esperados pelas tabelas (que agora sabemos ser óxido de ferro) foi notado um pequeno pico deslocado de (1 a 3)eV para menor energia de ligação em lugar de 710 eV. Pelo fato que o pico a 710 eV de energia de ligação foi identificado como ferro puro, este indicara, conforme modelos simples (de potencial) a existência de um composto em que o ferro seria receptor de elétrons comparado a seu estado metálico, onde se presumia que este estado seria um composto de liga de ferro com silício.

Então desde que, constatada a importância desses compostos na siderurgia e tomado conhecimento na literatura científica de artigos publicados recentemente - dando maior ênfase a questão da energia de ligação em ferro, foi concluído a impor-

tância do estudo desses materiais em detalhe com a espectroscopia fotoeletrônica para análises química (ESCA), onde a sequência de nosso trabalho está exposta na seguinte maneira: o Capítulo 2, dedicamos a uma discussão geral das equações para energia e um modelo de potencial usado em ESCA; o Capítulo 3, contém a descrição da aparelhagem usada para obtenção das medidas; o Capítulo 4, é dedicado a análises de dados em geral; e os dois Capítulos finais contendo os resultados e conclusões das medidas experimentais.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES SOBRE ENERGIAS E MODELO DE POTENCIAL EM ESCA.

2.1 - O processo Fotoeletrônico e equação da energia.

Em análises de sólidos a profundidade efetivamente analisada da amostra, é determinada pela probabilidade de escape dos fotoelétrons, desde que seja menor do que a penetração dos raios-X (que é da ordem de alguns microns). A uma profundidade d , a probabilidade de escape é $\exp(-d/\lambda)$, ou melhor, a corrente (I) de fotoelétrons medida na superfície é dada por: $I = I_0 \exp(-d/\lambda)$; onde I_0 é a corrente produzida na profundidade d e λ é o livre caminho médio dos fotoelétrons (o mesmo que profundidade de escape). Experimentalmente foi verificado que o livre caminho, depende muito pouco do material estudado, e por isso pode ser representado por uma curva "universal" como dada pela fig.1, para uma série de elementos, como pode ser notado, seu valor está entre 5Å e 20Å aproximadamente na região de interesse em ESCA (100 até 1000 eV). I_0 na equação acima presume-se ser independente de d , se a penetração dos raios-X for muito maior que a profundidade de escape, o que realmente acontece, como pode ser visto pelas ordens de grandeza de seus valores, descritas acima.

Assim, a espessura máxima da camada analisada, está em torno de 20Å , o que corresponde aproximadamente a cinco monocamadas atômicas, portanto apenas as primeiras monocamadas atômicas da superfície são analisadas em ESCA.

O processo de ionização da amostra, ocorre quando um elétron da mesma, absorve $h\nu$ do fóton incidente e é liberado, ou seja;



deixando a amostra num estado excitado. A desexcitação ocorre principalmente, esquecendo outros processos menos prováveis, via fluorescência de raio-X e emissão Auger.

No primeiro processo, um elétron de um nível mais alto de energia, vem ocupar a vaga deixada pelo fotoelêtron, emitindo um fóton de raio-X; e no segundo

processo a energia emitida pelo elétron que vem ocupar a vaga deixada pelo fotoelétr^on, é absorvida por outro elétron, o elétron Auger*, que também é liberado da amostra e conseqüentemente aparece no espectro de ESCA.

A figura 2, é um diagrama de níveis de energia envolvidos no processo de ionização e desexcitação; na figura 2a, desexcitação via fluorescência de raio-X; e na figura 2b, desexcitação via Auger.

A probabilidade de ocorrência desses dois processos, está relacionada com o número Atômico Z dos elementos envolvidos, e comporta-se segundo as curvas mostradas na figura 3. Observe que elementos com Z inferior a 11, a probabilidade de emissão Auger é predominante, e a partir de Z em torno de 11 começa a aumentar a probabilidade de ocorrência de fluorescência de raio-X, onde para valores de Z em torno de 33 se tornam iguais; para valores maiores de Z a probabilidade de fluorescência de raio-X, continua crescendo em detrimento para emissão Auger segundo as curvas da figura.

As energias envolvidas no processo de fotoionização, estão relacionadas em primeira aproximação pela equação:

$$h\nu = E_L + \phi_A + E_C \quad (1)$$

onde $h\nu$, é a energia do foton de raio-X incidente;

E_L , é a energia de ligação, medida em referência ao nível de Fermi;

ϕ_A , é a função trabalho do material, ou a energia necessária para dissociar o elétron do sólido;

E_C , é a energia cinética transportada pelo fotoelétr^on. Temos desprezado a energia de recuo do átomo, frente as demais grandezas envolvidas.

Entretanto no sistema, a amostra e o espectrômetro estão em contato, e quando isto acontece entre dois materiais condutores, os níveis de Fermi se igualam, uma vez que, a função trabalho da amostra e do espectrômetro são diferentes, is

(*) Em homenagem ao Físico Frances P. Auger, quem primeiro observou seus traços, na câmara de Wilson, em 1925.

to implica em uma diferença de potencial entre as mesmas, "o potencial de contato", que provoca um retardamento ou aceleração no percurso do elétron da amostra ao espectrômetro, onde alcança o nível de elétron livre deste. Portanto, a equação 1 pode ser reescrita, em uma forma análoga como;

$$h\nu = E_L + \phi_{\text{esp}} + E_C^{\text{esp}} \quad (2)$$

Então $h\nu$ é conhecida; ϕ_{esp} é uma constante, característica do espectrômetro; E_C^{esp} é a energia selecionada pelo espectrômetro, e a energia de ligação (E_L) é obtida pela equação 2, que é a quantidade finalmente procurada.

A figura 4, mostra um diagrama dos níveis de energia envolvidos no processo, onde se pode verificar pela conservação da energia, a equivalência entre as equações 1 e 2.

A equação 2 (1), é um cálculo baseado na aproximação de orbitais congelados e como se sabe não é o caso bem realístico, pelo fato que, após a ionização do caroço o átomo tende a se relaxar a energia mínima (efeito de relaxação) e portanto a hamiltoniana que descreve o estado final do sistema, difere da hamiltoniana do estado inicial.

Estes efeitos de relaxação tem várias consequências. Um deles é adicionar na equação de energia (eq. 1 ou 2) um termo referente a energia de relaxação; e outro, é que ele permite a população de estados finais, em que mais que um elétron é excitado. Veremos no Capítulo 5, um exemplo deste tipo de efeito do último comentário, em metais, o qual tem uma consequência de produzir linhas assimétricas no espectro.

2.2 - Deslocamento Químico e Modelo de Potencial em ESCA.

Como foi mencionado na introdução, as medidas experimentais de ESCA, são sensíveis ao ambiente químico do átomo, acusando deslocamento na energia de ligação. Um modelo de potencial que relaciona esses deslocamentos com as cargas atômicas transferidas, foi deduzido por considerações eletrostáticas puramente clássicas, obtendo-se uma equação muito simples (ref.3) dada por:

$$\Delta E_L = K_A q_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + \ell$$

onde ΔE é o deslocamento da energia de ligação, medido em relação a um nível de referência;

q_A (q_B), é a diferença de carga entre o átomo na molécula, e o sistema de referência.

ℓ , é uma constante determinada para sistema de referência,

R_{AB} , é a separação interatômica entre as duas espécies;

K_A , é uma constante igual a integral de coulomb entre os elétrons de valência e do caroço do átomo A.

Esta equação foi deduzida baseada no Teorema de Koopenan e fazendo aproximações OM - CLOA, para os orbitais de valência e aproximação de completo desprezo a superposição de orbitais diferentes (CNDO); levando em conta apenas o caráter iônico das ligações.

A ordem de grandeza dos deslocamentos é em geral da mesma ordem das ligações químicas, ou seja, em torno de 1 ou 2 eV por elétron transferido. E na prática as constantes K_A e ℓ são tratadas como parâmetros, determinadas pelo ajuste dos mínimos quadráticos, para uma grande série de deslocamentos químico de um mesmo elemento.

A grande vantagem do modelo de potencial acima, além de sua forma simples, é a possibilidade de obter as cargas atômicas como a solução inversa do sistema de equações lineares gerado, onde ΔE é determinado experimentalmente, e as constantes K

e l pelo ajuste dos mínimos quadráticos.

Uma interpretação dada para a solução das cargas atômicas obtidas pelo modelo de potencial, para outros tipos de ligações químicas é pensar, na função de onda que descreve a carga atômica, como pertencente a dois núcleos diferentes, onde existe uma maior densidade de probabilidade de encontrar a carga em torno de um deles, ou seja a carga passa mais tempo em torno de um núcleo, digamos tipo A, que em torno do outro núcleo.

Entretanto, no caso de metais, espera-se que este modelo não seja bem aplicado, devido à blindagem sofrida pelas cargas eventualmente transferidas, ou seja, as cargas q_A (q_B) na equação do modelo de potencial seriam efetivamente nulas.

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO DA MÁQUINA

O sistema ESCA-3 espectrômetro de fotoelétrons, utilizado em nossas medidas, mostrado na figura 5 em um diagrama de blocos, é constituído basicamente pelos componentes enumerados abaixo, e mais acessórios opcionais, que falaremos no final da seção.

- a) Fonte de Raios-X
- b) Analisador
- c) Sistema de detecção e coletor de dados
- d) Sistema de vácuo

- a) Fonte de Raio-X

Esquematizada na figura 6, a fonte de raios-X, fica situada dentro da câmara de amostras. É composta de um filamento de tungstênio, emissor de elétrons (o cátodo) que pode sofrer uma diferença de até 20 KV de potencial e 50 MA de corrente máxima, e um ânodo aterrado, refrigerado a água. Tipicamente, as condições em que melhor se obtém uma produção mais estável de raios-X é operando-se a 10 KV e 30 MA de potencial e corrente, respectivamente.

Os materiais mais comumente usados para ânodo, são magnésio (Mg) ou alumínio (Al).

Os elétrons energéticos, oriundos do filamento de tungstênio se chocam com os átomos do ânodo, deixando-os em estados excitados de energia que decaem emitindo fótons de raios-X, os quais através de uma janela são canalizados para incidirem sobre a amostra.

Em nosso trabalho, usamos o ânodo de magnésio, onde os níveis de energia envolvidos na emissão de raios-X, estão esquematizados na figura 7. A transição entre os níveis 2p e 1s libera uma quantidade de energia equivalente a 1253.6 eV correspondente aos raios-X Mg $K\alpha_{1,2}$. Os raios-X Mg $\beta_{1,2}$ correspondente a transição entre os níveis 2p e 1s, causam no espectro o aparecimento de linhas satélites, que surgem no lado de

menor energia de ligação das linhas dos elétrons excitados pelos ftons $Mg \alpha_{1,2}$.

b) Analisador

Esquemático na figura 8, o analisador de energia é formado basicamente por seções esféricas concêntricas, espaçadas de 8 cm e raio médio de 36 cm.

A diferença de potencial aplicada entre as placas, faz com que apenas elétrons de determinada energia, completem o percurso entre as mesmas (linhas tracejadas da figura), limitado por um par de fendas, localizados na entrada e na saída do analisador.

Dispositivos de retardação e elétron-óticos, são eliminados da câmara de amostras e devido ao potencial de contato, elétrons emergindo da amostra percorrem uma região de campo elétrico nulo, até chegar a fenda de entrada, onde são submetidas a ação do campo do analisador. O ângulo de aceitação do espectrômetro é bem definido pela fenda de entrada, e defletores ajustáveis, que são mantidos a potencial nulo (aterrados). Além do mais o sistema tem proteção magnética capaz de eliminar efeitos externos, tais como a ação do campo magnético terrestre.

A fonte de alimentação das esferas é controlada por um computador, fazendo a conversão de energia cinética em voltagem, que deve ser aplicada às esferas, seguindo a relação $E_c = KV$, onde K é uma constante determinada pela calibração do espectrômetro.

A calibração é feita tomando como referência um nível padrão, para o nosso caso este padrão foi a linha do $Au 4f_{7/2}$ e a calibração é descrita na seção de análise de dados.

O analisador tem um domínio de operação de 0 eV a 4.4 KeV, com espaçamento mínimo a partir de 0.004 eV e intervalo de tempo a partir de 0.25 seg., e uma resolução que é de 0.02% da energia analisada ou 0.015 eV, qualquer dos dois que é maior.

c) Sistema de Detecção e Coletor de Dados:

O sistema de detecção é formado por um detetor de elétrons montado na saída do analisador, um pré-amplificador, um contador de elétrons que mede a contagem por segundo de pulsos, e um mostrador de energia cinética, controlado a partir da saída da fonte de alimentação das esferas.

A coleta de dados é completamente controlada por um computador, que comanda todo processo de medidas. O computador um PDP8/E digital com 8 K palavras de memórias, recebe as informações transmitidas pelo operador através de um teletipo.

Os intervalos de energia que se deseja analisar são armazenados em grupos na memória do computador. Para formação de cada grupo de energia, deve ser dada as seguintes informações ao computador: energia de ligação inicial, número de pontos, espaçamento e intervalo de tempo entre cada ponto, além do número de varreduras que se deseja. O computador então, transforma a energia cinética em voltagem que deve ser aplicada as esferas do analisador pela relação já conhecida, e a partir do valor da "energia de ligação inicial" vai fazendo as varreduras em passos pré determinados. Se o porta-amostra tipo carrossel, é usado, em cada grupo pode ser também endereçado um número conveniente para mudança automática de amostra feita ao término de análise de cada grupo.

Os espectros podem ser vistos no osciloscópio, como também tiradas em gráficos de papel milimetrado ou armazenados em fitas de papel perfurado.

O programa original do sistema (programa velho), aceita até um número máximo de 2744 pontos ou $(24 \times N)$ onde N é o número total de grupos.

W.D. Scheneider (6) introduziu várias modificações neste programa, que apesar de diminuir o número de pontos aceito pelo computador para 1618, oferece uma série de outras vantagens como, a criação de até nove marcadores de energia, sua perposição no osciloscópio entre diferentes grupos ou espectros, além de outras discutidas na referência 6, como um programa de aplicação do método de Van Cittert para deconvolução interativa.

d) Sistema de Vácuo.

A técnica ESCA requer condições de ultra alto vácuo para se trabalhar, uma vez que contaminações na superfície, pode resultar em um espectro não característico da amostra, como também destruir a eficiência e resolução do analisador de energia.

Para obtenção do alto vácuo do sistema, é utilizado uma bomba turbo molecular e uma bomba criogênica, localizada dentro da Câmara de Amostras. Um sistema de válvulas elétrica - pneumática, são usadas para isolar a câmara de amostras da câmara do analisador, e ambas da bomba turbo molecular, como mostra a figura 9.

Ao se fechar a flange da câmara de amostras, esta é evacuada diretamente - pela bomba turbo molecular, abrindo-se a válvula que as separam. Todos os gases são bombardeados com alta eficiência, inclusive gases nobres, hidrogênio, etc., então a bomba criogênica pode ser ligada.

O sistema criogênico, usado como bomba de vácuo, é uma técnica mais ou menos recente, cujo princípio físico básico de operação, consiste no congelamento de um gás sobre um sólido. Assim a bomba criogênica funciona como um dedo frio na câmara de amostras, onde uma placa de cobre eletrolítico presa ao dedo frio, pode esfriar até em torno de 18°K , sendo capaz de condensar moléculas de gases incidentes, como um sólido e retê-las (com exceção para H, He, Ne), funcionando assim como uma bomba de vácuo, onde altas velocidades de bombeamento são alcançadas.

A pressão é medida diretamente na câmara de amostras, através de um medidor colocado na porta de acesso ou na entrada para bomba turbo molecular. Observa-se que a medida da pressão tomada diretamente na câmara de amostras varia de uma ordem de grandeza em relação a medida tomada na entrada para a bomba turbo molecular, abaixo quando a bomba criogênica está desligada e acima quando está ligada, respectivamente.

O sistema ESCA-36 é ainda acompanhado por componentes opcionais, tais como, canhão de ions, diferentes tipos de porta-amostras, além de outras que não nos interessam no momento.

O canhão de ions normalmente se usa argônio, permitindo o processo de limpeza da superfície, por bombardeio da amostra diretamente na câmara, em condições de

alto vácuo. Outros gases são também usados pelo canhão de íons, levando a outras aplicações inclusive como o estudo de reações com a superfície, ligações químicas, etc.

A figura 10, mostra um perfil da câmara de amostras, visto de cima, onde está esquematizado todos os componentes como descritos na própria figura.

As amostras são colocadas em suportes adequados, dos quais dois tipos são comumente usados:

i) Suporte com oito Posições:

São colocadas simultaneamente oito amostras, eliminando assim a necessidade de abrir a câmara frequentemente para mudar de amostra. Tipo carrossel, este suporte é colocado na câmara, diretamente pela porta de acesso, e ajustado em encaixe especial. O avanço da amostra para posição de análises, pode ser feito manualmente ou programada e feita automaticamente pelo computador, ao término de cada operação. Existe um enumerador de posição ao lado do mostrador de energia cinética, onde a amostra em análises pode ser identificada. As posições para análises e bombardeio são diametralmente opostas, portanto para se mudar de uma para a outra, quatro avanços consecutivos são necessários.

ii) Suporte de Única Posição:

Só admite uma amostra de cada vez, é colocada na câmara lateralmente, através de um orifício adequado, gira em torno de seu eixo permitindo o posicionamento para análises e bombardeio. Sua grande vantagem é permitir o aquecimento da amostra, por meio de uma corrente que se faz passar, e dissipada por efeito Joule. Este método de aquecimento constitui um eficiente processo de limpeza da superfície da amostra, principalmente para certos materiais que leva o seu largo uso.

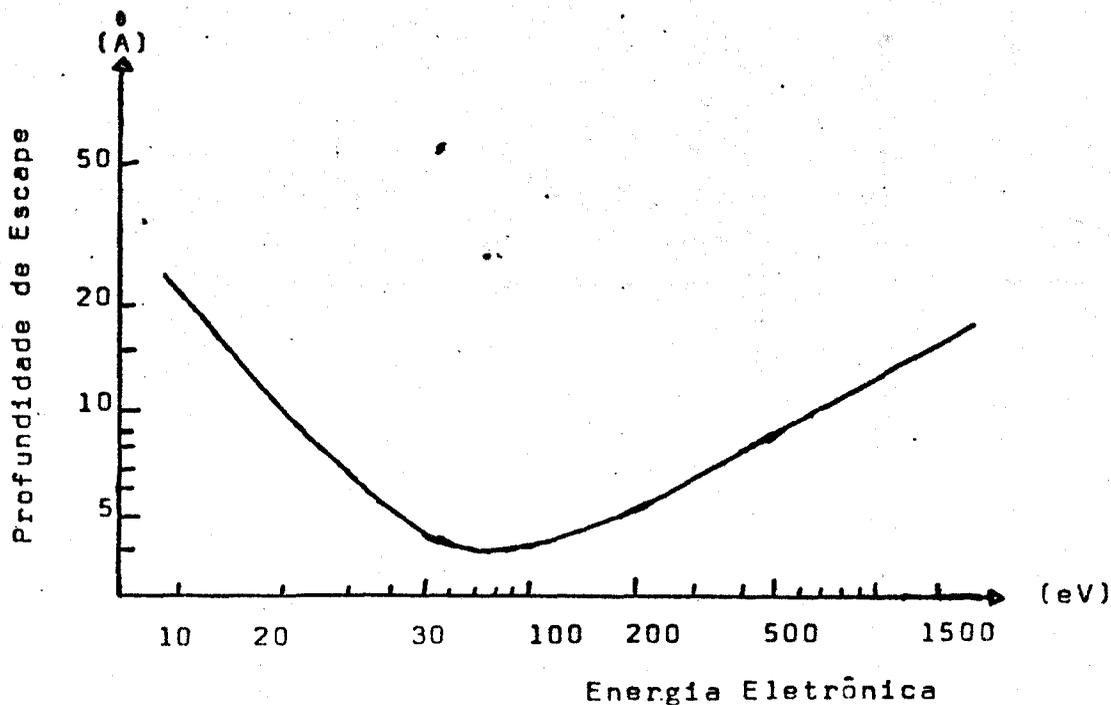


Fig. 1 - Curva Universal

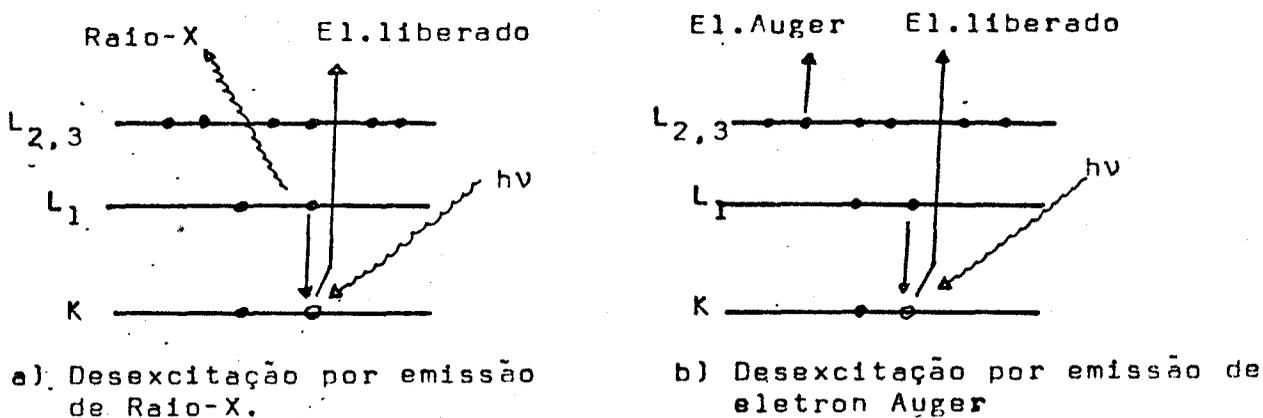


FIG. 2 - Processo de ionização e desexcitação do átomo.

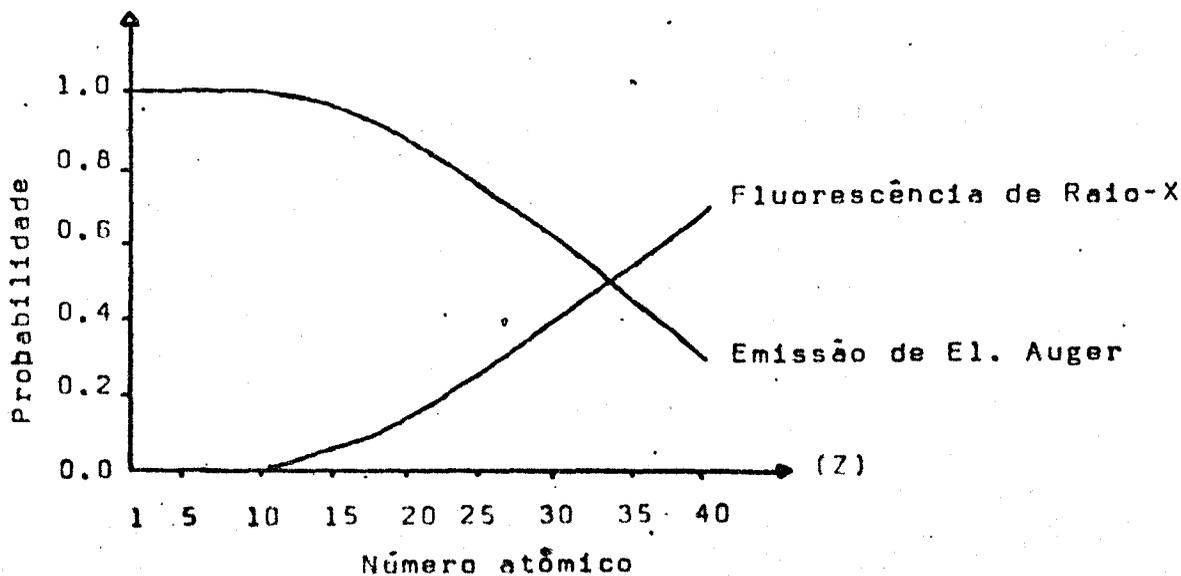


Fig. 3 - Probabilidade para emissão Auger e fluorescência de Raio-X em função do número atômico Z .

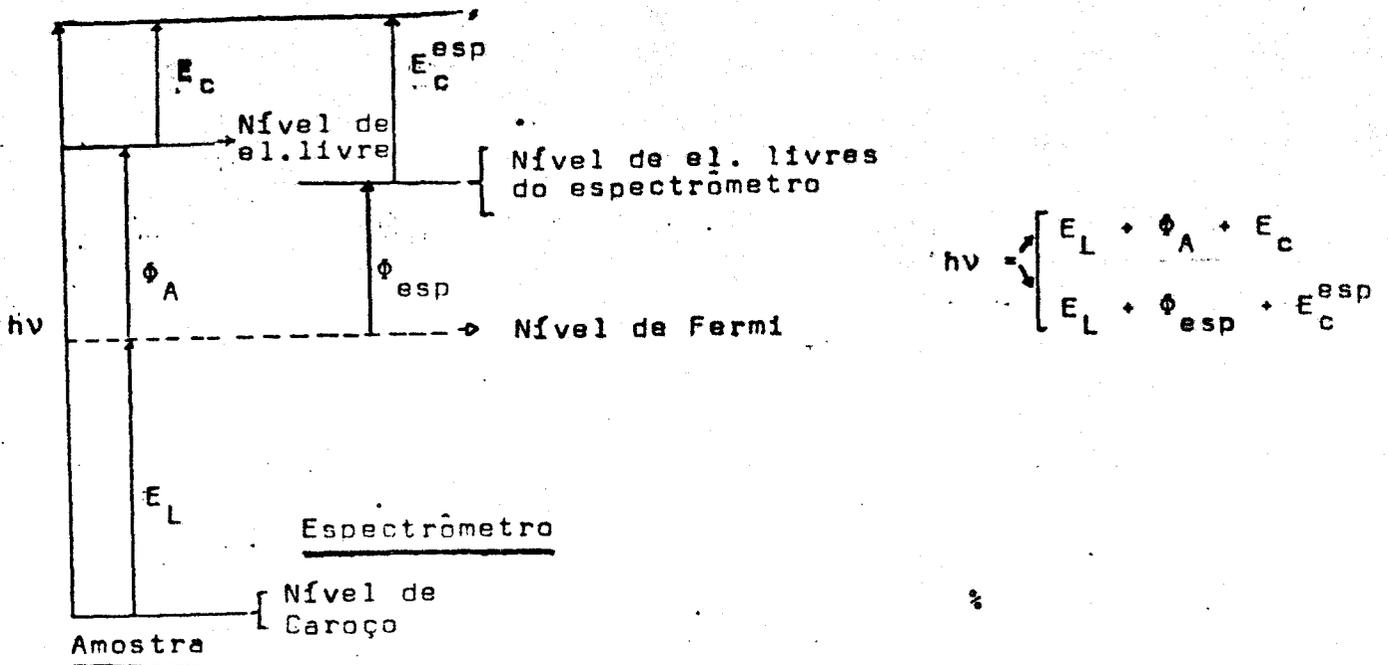


Fig. 4 - Relação entre as energias e os níveis envolvidos na amostra e no espectrômetro.

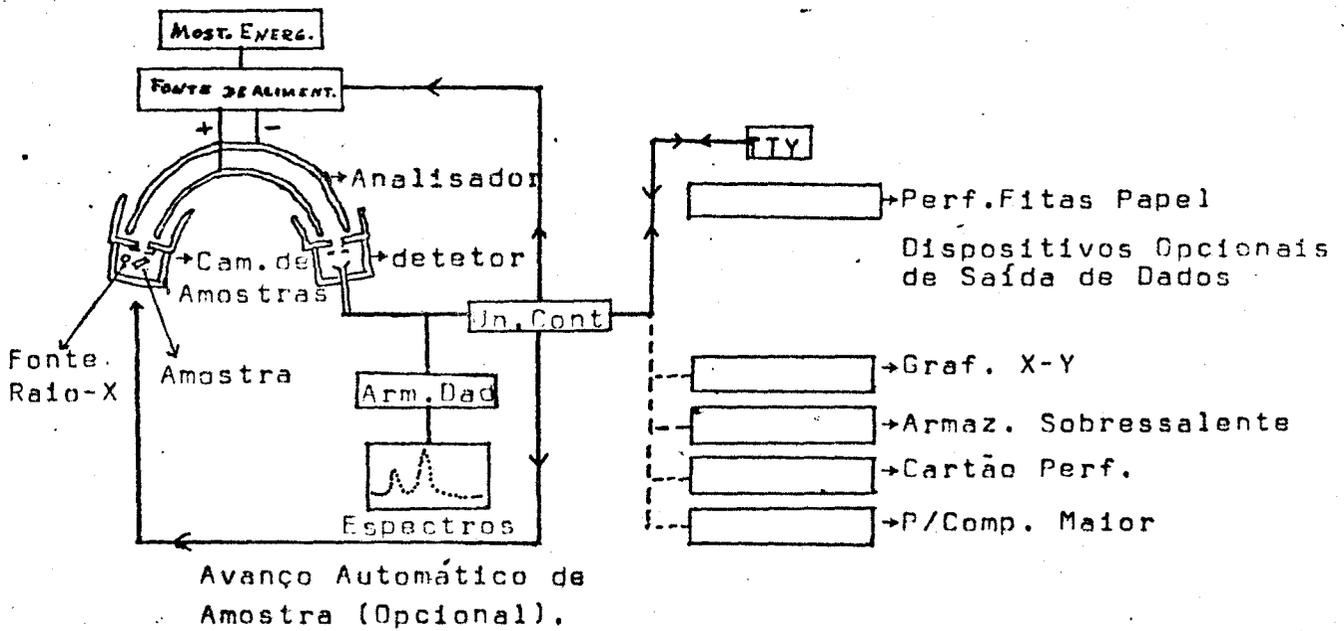


Fig. 5 - Diagrama do Sistema.

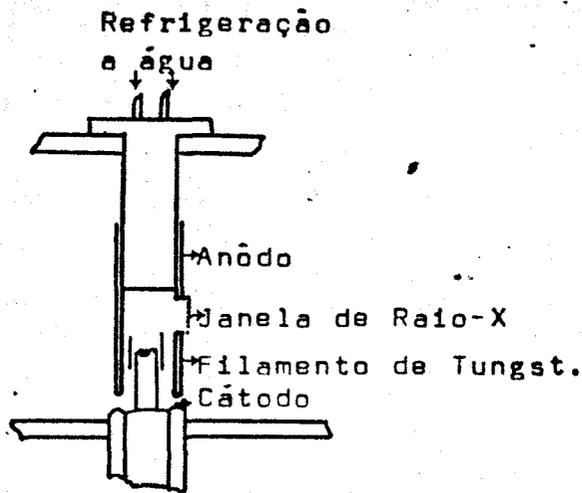


Fig. 6 - Fonte de Raio-X.

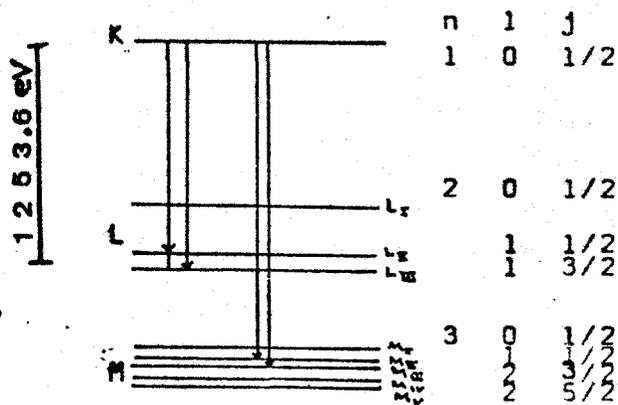


Fig. 7 - Diagrama dos níveis de energia do Mg envolvidos na emissão de Raio-X.

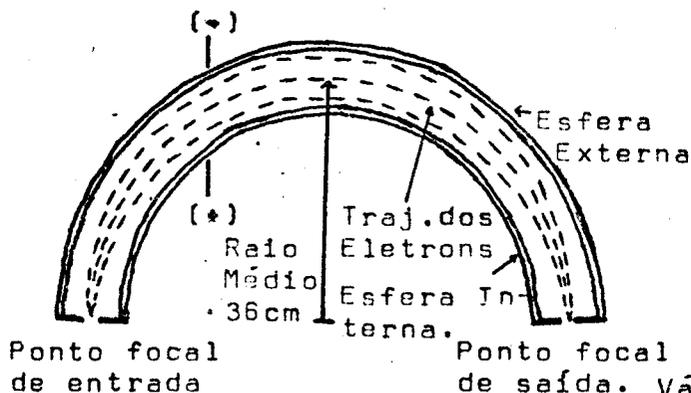


Fig. 8 - Analisador de energia.

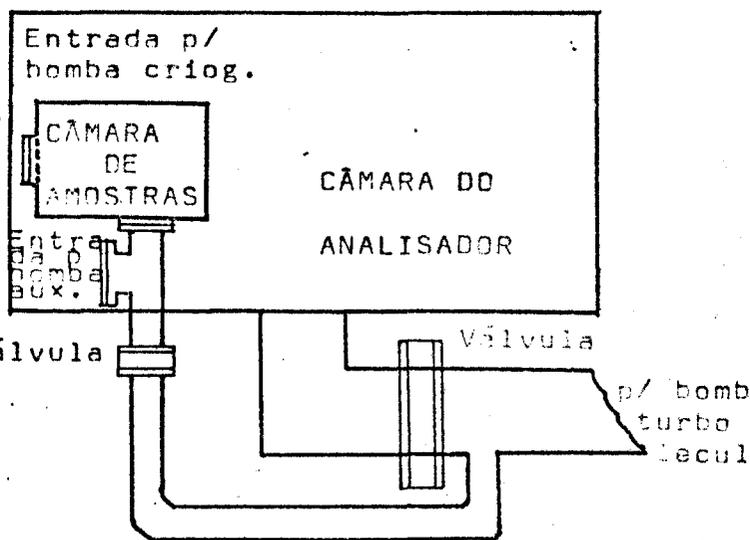


Fig. 9 - Esquema Sist. de Vácuo.

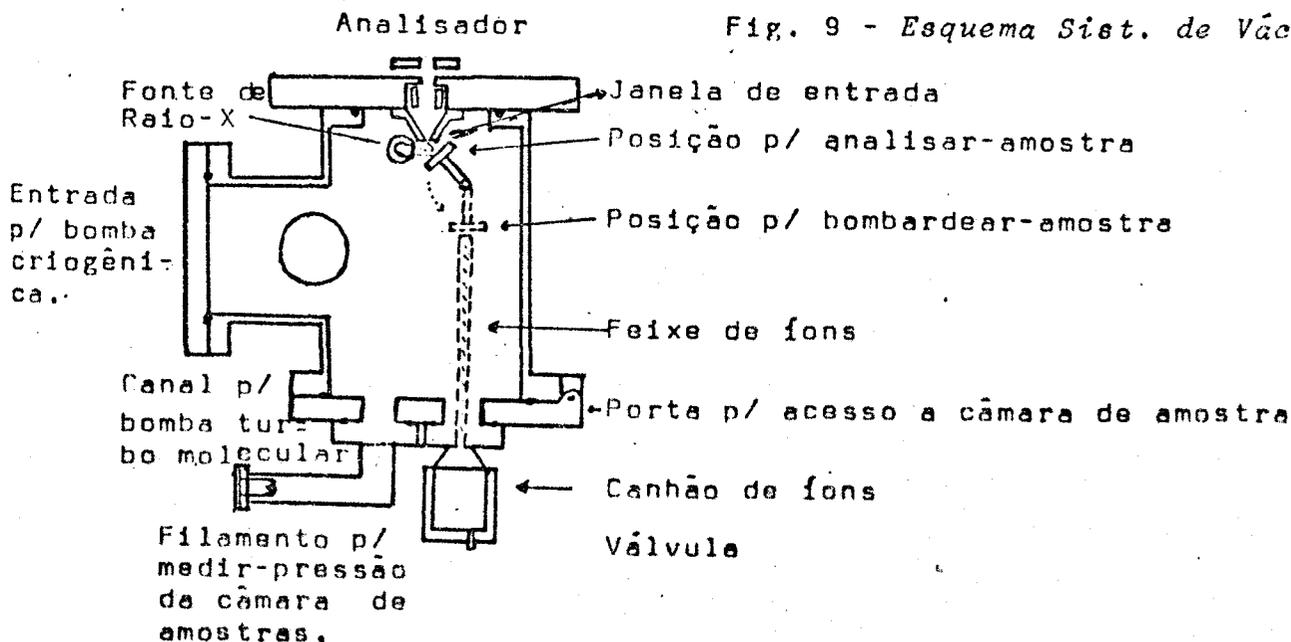


Fig. 10 - Perfil da câmara de amostras.

CAPÍTULO IV

ANÁLISES DE DADOS

a) Formato das linhas.

O formato das linhas que surgem no espectro de ESCA, sofrem contribuições devido principalmente aos seguintes efeitos:

- i) Tempo de vida natural do buraco criado.
- ii) Influência da largura da linha do raio-X, onde para radiação Mg $K\alpha$ é da ordem de 0.8 eV.
- iii) Influências do aparelho.
- iv) Efeitos de espalhamento inelástico e de estado final mais complicado, - que criam um rabo de algum tipo no lado de menor energia cinética.

Entretanto, tem sido mostrado que os efeitos de estado final em metais, - são o principal fator determinante para forma assimétrica das linhas, como será discutido para o caso do ferro, no próximo Capítulo.

As linhas Auger que surgem no espectro de ESCA, não sofrem contribuições, devido a linha do raio-x, e portanto sua resolução depende principalmente das contribuições (i) e (ii) apenas.

Portanto, pelas considerações acima, as linhas sofrem contribuições separadas e sua forma final seria um pico assimétrico com um rabo inelástico no lado de menor energia cinética.

Além das linhas dos fotoelétrons excitados pelos raios-X Mg $K\alpha_{1,2}$, surgem também no espectro linhas satélites de elétron excitados pelos raios-X Mg $K\beta_{1,2}$, como descritos no final da seção 3.a. O espectro corrigido dessas linhas é desejado, se obter, onde podemos subtraí-las diretamente pelo computador, desde que se conheça suas intensidades relativas, as linhas $K\alpha_{1,2}$ e seja uma propriedade da fonte

de raios-X. Existe outras linhas satélites, que não vamos descrever aqui, mas como um exemplo, citemos a banda de valência de sólidos, onde as linhas são frequentemente alargadas, devido a efeitos secundários, e para se extrair informações mais precisas, é necessário corrigir o espectro, programas adequados tem sido desenvolvidos, como pode ser mostrado na referência 5, onde são discutidos esses efeitos e as linhas satélites em geral.

b) Calibração

O valor correto da energia de ligação, obtido da equação 2, depende da calibração do espectrômetro, onde em nosso espectrômetro a função trabalho está fixada a 4.3 eV e a calibração consiste em determinar o valor de K, (constante que relaciona a energia cinética com a voltagem aplicada às esferas), em relação a um nível de referência padrão.

Fixado o valor de K, o computador então controla a voltagem aplicada às esferas, de maneira que o pico da linha de energia de ligação do nível de referência, tem intensidade máxima.

A voltagem aplicada às esferas do analisador, é relacionada com a energia cinética pela equação; $E_C = K V$, onde K é a constante a determinar. Na equação 2 (seção 2.1), fazendo as mudanças convenientes e substituindo E_C por $K V$, obtemos;

$$E_L = h\nu - \phi_{\text{esp}} - KV \quad \text{ou} \quad \Delta E_L = K \Delta V$$

O nível de referência tomado como padrão, foi a linha do $Au 4f_{7/2}$, para a qual a energia de ligação é 84 eV, e para ponto zero da escala de energia de ligação o nível de Fermi, deste mesmo elemento (Au) ou o do Paládio, respectivamente.

Portanto medindo-se a voltagem diretamente no espectrômetro, para a qual a energia de ligação é o padrão acima, determina-se o valor da constante K, usando a equação anterior, calibrando assim o espectrômetro.

O erro resultante cometido nas medidas de energia ligação, é estimado para ser em torno de 0.15 a 0.2 eV, como também o desprezo pelas contribuições relativísticas, provocam um erro sistemático nas medidas.

A medida da energia de ligação no espectro, em geral é feita de várias ma
neiras como, tomando o ponto de intensidade máxima para este valor, ou determinando
a posição do centróide do pico, etc.. Para nossas medidas tomamos sempre o ponto
de intensidade máxima do pico para determinação da energia de ligação.

CAPÍTULO V

AMOSTRA DE FERRO

a) Arranjo Experimental

Esta amostra adquirida comercialmente, com dimensões 2.5 cm x 1 cm x 0.4 cm típicos de amostras analisadas por ESCA, antes de ser introduzida na câmara de amostras, foi polida com lixa 400 e 600, e então com pasta de diamante 3 μ , logo após limpada no ultra-som e conservada em álcool, para evitar oxidações, até ser levada à câmara de amostras; montada no porta amostra de única posição, e excitada com raios-X - Mg K (1253.6 eV). A pressão durante todo processo de análises, medida diretamente na câmara de amostras, foi em torno de 1.5×10^{-8} Torr.

Os primeiros espectros tirados, mostraram forte contaminação de óxidos e gases adsorvidos na superfície, medidos pelas linhas 1s do Carbono e do Oxigênio, respectivamente. Então processos de limpeza in loco, da superfície foram feitos, como aquecimento da amostra e bombardeio com íons de Argônio. Os resultados finais, foram bons, e os espectros apresentados, são aqueles obtidos após 15min. de aquecimento em torno de 800°C, seguido de bombardeio com Ar. por 5 min. e mais 5 min. de aquecimento para homogenizar a superfície da amostra. O esp. 1, é uma varredura de 1000 a 0 eV (Intensidade em escala arbitrária), onde as linhas são identificadas na figura, tirado após os processos de limpeza descrito acima. Observe que aparece ainda duas linhas de impureza de baixa intensidade, a 285 eV (C1S), que é muito difícil de ser eliminado completamente da superfície e a outra a 163 eV (S 2P), devido a difusão de enxofre para a superfície, provocada pelo aquecimento.

b) Análises das Medidas.

Como mencionado na introdução, tem se dado bastante atenção ao problema da determinação experimental das energias de ligação dos elétrons do caroço atômico, tentando-se determinar seus valores corretos, pelas técnicas disponíveis, onde discrepâncias são encontradas. Além do mais, a maioria das tabelas de energia de ligação são

errôneas, onde em geral para as linhas dos metais, os valores dados como sabemos hoje, são de seus respectivos óxidos. Portanto, tendo em conta a importância dessas medidas, e pelos recentes trabalhos publicados por D.A.Shirley e outros (ref.9), e Y.Fukuda, W.T. Elam e R.L.Park (ref.10), como primeira análise de nossas medidas, queremos compará-las com os valores publicados pelas referências acima, especificamente a linha do Fe $2P_{3/2}$. A técnica usada para as medidas publicadas na primeira referência acima, foi a mesma que a nossa (ESCA), enquanto que a usada para os valores publicado na segunda referência, foi a Espectroscopia de Potencial de Limiar do Elétron Auger, utilizando emissão de campo forte (field emission).

Na tabela abaixo, está contido os valores das energias de ligação, medido - por nós (1ª fila), D.A.Shirley e outros (2ª fila) e Y.Fkunda, W.T.Elam, R.L.Park (3ª-fila).

O erro experimental não está explícito na tabela, mas é estimado para ser da ordem de 0.3 eV.

Tabela. Energia de Ligação das Linhas do Ferro.

	2s	3s	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	3P
1. NÓSSAS	847.5	91.5	719.8	706.6	53.2
2. D.A.Shirley	848	91.6	720.6	707.5	53.2
3. R.L.PARK				705.8	

Como foi mencionado no início desta seção, a técnica usada para obtenção dos resultados dados na segunda fila, foi a mesma que a nossa ESCA ou XPS). Portanto, as diferenças encontradas entre nossos valores para a energia de ligação e os valores publicados por D.A.Shirley e outros, como podem ser identificados na Tabela, deve estar relacionados com problemas de calibração dos respectivos espectrômetros.

Comparando agora nossa medida do Fe $2P_{3/2}$, como o valor na terceira fila, observa-se que nosso resultado tem um valor maior.

Como neste caso, as técnicas usadas são diferentes, razão pela discrepância entre os resultados para os valores da energia de ligação, não é muito óbvia, entre - tanto, R.L.Park levanta a hipótese, se ela representa o erro experimental ou é devido as diferenças nos processos físicos das técnicas envolvidas, quando compara seu resultado com o da segunda fila, (ref.10).

c) Assimetria das Linhas do Carçoço.

Como foi mencionado no final da seção 2.1, uma das consequências dos efeitos de estado final (ou de relaxação) é produzir uma assimetria nas linhas do carçoço em espectros de ESCA.

Nozière e De Dominicis (ref.12), demonstraram que este efeito resulta da excitação de pares buraco-elétron de condução, como consequência do reajustamento sofrido pelos elétrons da banda de condução, devido a aparência súbta do potencial efetivo do buraco.

Baseados nesta explicação, Doniach e Sunjic (ref.11), deduziram uma expressão para a forma da linha da função-espectral, dada por:

$$I(E) = \frac{A}{(E^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \cos\phi$$

onde,

$$\phi = \frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{E}{\gamma}\right)$$

$$\alpha = 2\sum_{\ell} (2\ell + 1) \left(\frac{\delta\ell}{\pi}\right)^2$$

onde, $\delta\ell$ é o deslocamento de fase da ℓ -ésima onda parcial para o espalhamento dos elétrons de condução pelo potencial do buraco.

α , é o parâmetro de assimetria.

γ , é a largura da linha (em nosso caso devido a função de resposta do espectrômetro)

Eles sugeriram uma maneira bastante simples de se calcular o índice de assimetria da linha e tabelaram uma série de valores desses índices, em função do parâmetro de assimetria (α), transcrita aqui, primeira tabela abaixo.

O índice de assimetria da linha, é determinado pela razão entre as diferenças do valor absoluto da energia do pico e da energia a meia altura do lado de maior e de menor energia de ligação, respectivamente.

Com base nesse modelo, fizemos o cálculo do índice de assimetria da linha do Fe $2P_{3/2}$ (esp.2), e achamos aproximadamente 1.4 para seu valor.

Comparamos esse valor com os valores encontrados na primeira tabela abaixo, e encontramos para o parâmetro de assimetria (α) 0.22, aproximadamente.

Na referência 8, foi sugerido que α deve ser em primeira aproximação proporcional à densidade de estados no nível de Fermi. Nesta mesma referência, o valor do parâmetro de assimetria para o Ni $2P_{3/2}$, foi dado como sendo 0.24.

Sabe-se que a densidade de estados no nível de Fermi, é um pouco maior para o níquel do que para o ferro.

Assim nosso resultado para o parâmetro de assimetria, é de se esperar, em analogia com o resultado do níquel, levando em conta as afirmativas acima.

Podemos ver portanto, a importância das medidas de assimetria das linhas de espectros de ESCA, uma vez que é uma verificação direta da explicação teórica para os efeitos de estado final provocados pela fotoemissão de níveis do caroço.

Apresentamos ainda os espectros das linhas 3P, banda de valência e linha 3S, esps. 3,4 e 5 respectivamente.

Observe a natureza assimétrica do esp. 3, 5.

No esp.5 (Fe 3S) a escala horizontal é dada em número de canal (no computador) e todas as medidas do índice de assimetria que daremos abaixo, foram feitas em espectros nesta escala.

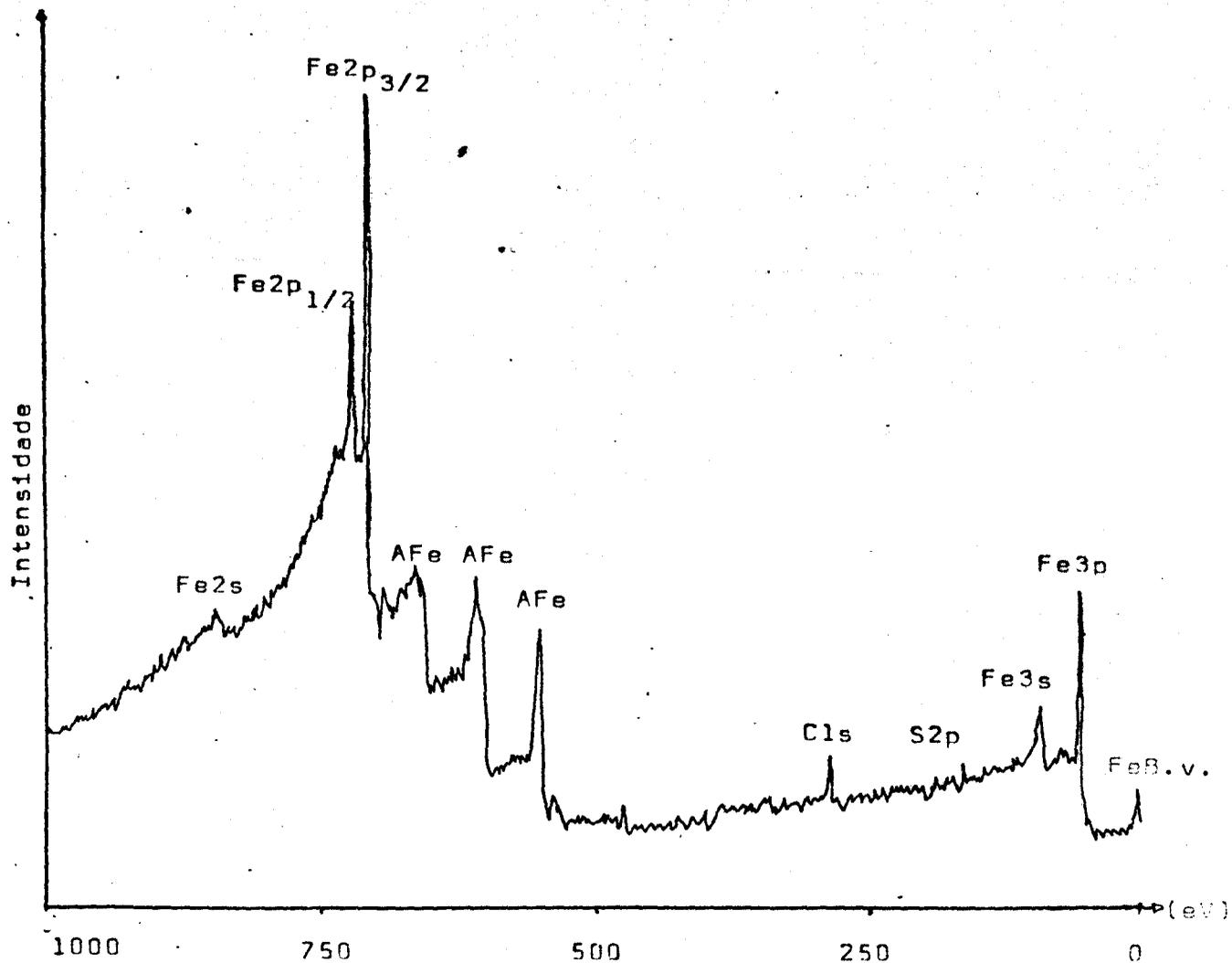
A segunda tabela abaixo, contém o parâmetro de assimetria (α), para as linhas do Ni (ref.8) e as nossas em primeira estimativa para o ferro.

Tabela do Índice de Assimetria em Função do Parâmetro de Assimetria (α).

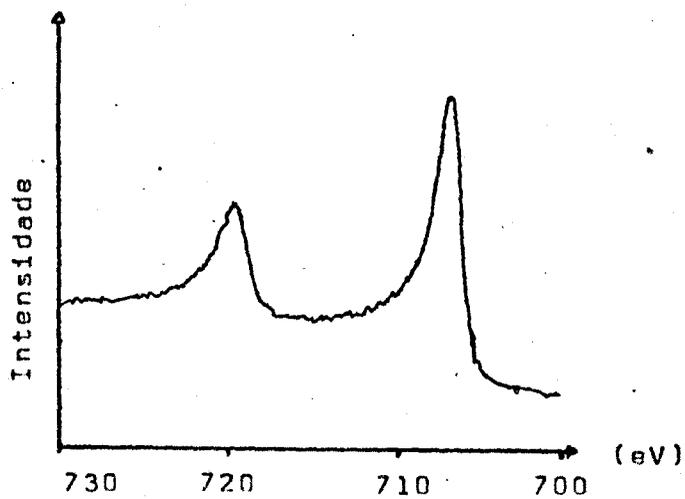
Índice de assimetria	α	Índice de assimetria	α
1.000	0.000	1.348	0.16
1.033	0.02	1.411	0.18
1.067	0.04	1.478	0.20
1.106	0.06	1.553	0.22
1.147	0.08	1.635	0.24
1.191	0.10	1.725	0.26
1.238	0.12	1.825	0.28
1.291	0.14	1.935	0.30

Tabela do Parâmetro de Assimetria das Linhas do Níquel (ref.8) e do Ferro.

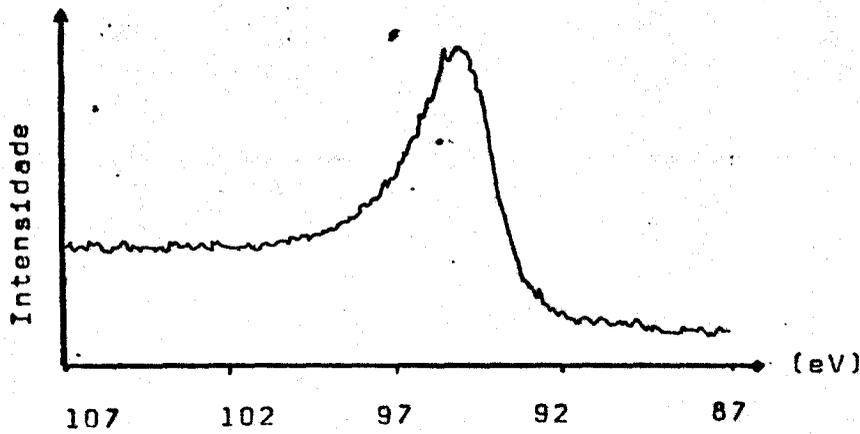
Sistema	Nível	Energia	α
Ni	2P _{1/2}	869.6	0.24
	2P _{3/2}	852.4	0.24
	3S	110.2	0.22
	3P _{1/2}	67.4	0.18
	3P _{3/2}	65.7	0.23
Fe	2P _{1/2}	719.8	0.23
	2P _{3/2}	706.6	0.22
	3s	91.5	0.18
	3P _{1/2,3/2}	53.2	0,16



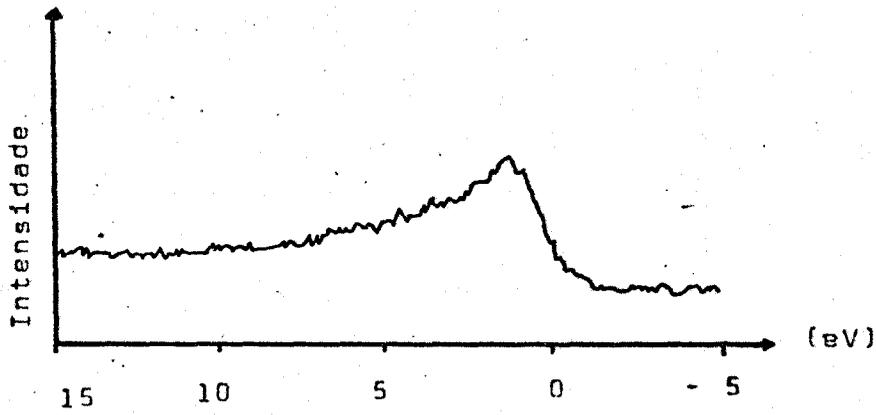
Esp. 1 - Varredura de 1000 a 0 eV (Fe).



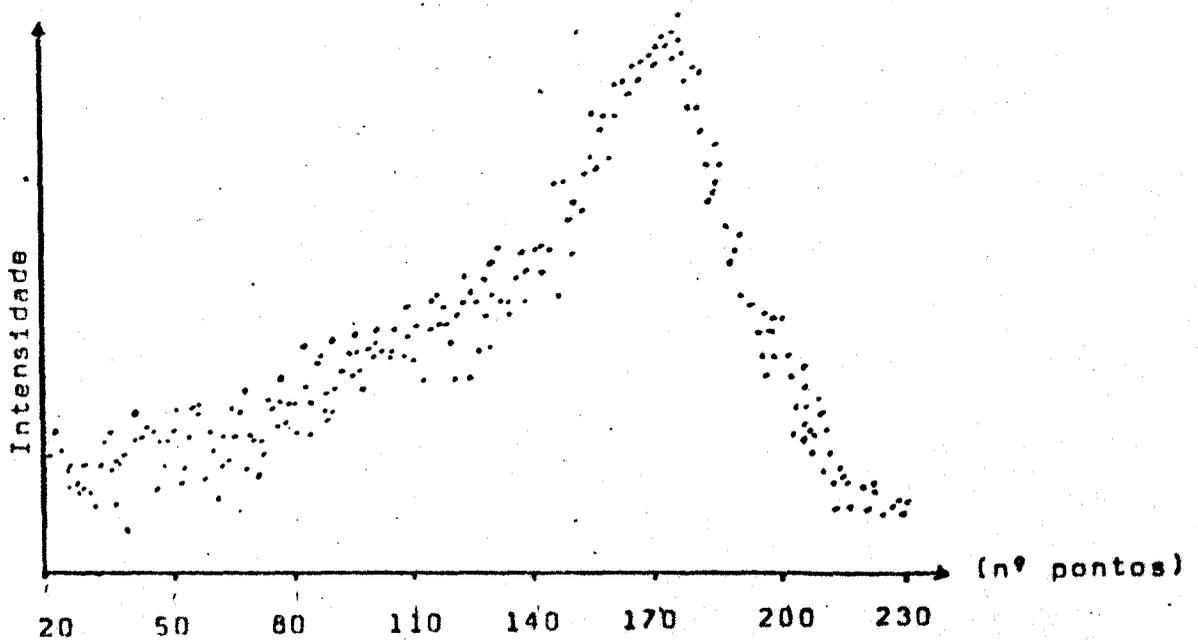
Esp. 2 - Fe2p (Fe).



Esn. 3 - $Fe3p$



Esp. 4 - *Banda de Valência (Fe)*



Esp. 5 - $Fe3s$

CAPÍTULO VI

AMOSTRA DE Fe₆ Si₄

a) Arranjo Experimental

A liga foi preparada em um forno de Chykrowsky. Pesados os componentes nas proporções adequadas, lavadas com ácido hidrofúorídico, postos em um cadinho de quartzo e levados ao forno, o qual foi mantido a uma atmosfera interna de argônio à pressão de 3×10^{-2} Torr; a temperatura foi aumentada constantemente até fundir os materiais e então baixada lentamente até a temperatura ambiente, por um período de tempo em torno de tres horas.

Fizemos caracterização em uma micro-sonda eletrônica e por difração de raio-X, dando percentagens de composição 60% Fe e 40% Si, e estrutura tipo Fe₃Si₃* - respectivamente.

Para análises em ESCA, a amostra foi polida com lixa e pasta de diamante - 3 μ e então limpada em ultra-som; montada no porta-amostra de única posição e excitada com raios-X Mg K α (1253.6 eV). A pressão na câmara de amostras foi da ordem do caso anterior, $1.5 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Os primeiros espectros tirados, como no caso do ferro, exibiram intensas linhas de carbono e oxigênio, e todos os processos de limpeza da superfície, "em loco", como descrito no caso anterior, foram tentados, embora aqui, os resultados não foram satisfatórios, uma vez que não conseguimos eliminar a camada de óxido da superfície, como mostra o esp. 1, tirado após aquecimento da amostra, onde aparece intensas linhas C 1S e O 1S.

Armazenados os dados dos resultados acima, tentamos então o processo inverso, ou seja, "sujar" a amostra. Para isso, criamos uma atmosfera de oxigênio na câmara à pressão de 5×10^{-5} Torr e neste ambiente aquecemos a amostra durante 15 minutos. Os resultados praticamente não foram alterados, o que nos levou a concluir que a oxidação da superfície da amostra ocorre muito lentamente.

(*) Outras linhas de baixa intensidade não foram identificadas no espectro de raio-X, a presença delas significa que poderá existir alguma percentagem de uma segunda fase.

No entanto, informações muito importantes e concludentes foram obtidas dos resultados, como analisaremos na próxima seção.

b) Análises das Medidas

Os resultados das medidas experimentais da energia de ligação das linhas nessa amostra estão sumarizadas nas duas primeiras filas da Tabela 1; a terceira fila contém os valores encontrados na literatura para as linhas do silício, que tomaremos como referência para as nossas; e, na quarta fila estão reescritas as medidas para o ferro puro dadas no Capítulo anterior, que será nossa referência para as linhas do ferro medidas aqui.

Tabela 1 - Energia de Ligação das Linhas do $Fe_{.6}Si_{.4}$

	2S	3S	2P	3P
1. Ferro		93.3 + óxido	706.7	55.05 + óxido
2. Silício (nossas)	153.8 + óxido 150.5 + puro		102.8 + óxido 99.6 + puro	
3. Silício (literatura)	150		103 + óxido 99.5 + puro	
4. Ferro (Puro)	847.5 + puro	91.5 + puro	706.6	53.2

O erro experimental não está mencionado na tabela, mas estima-se ser da ordem de 0.3 eV para os valores, portanto comparando os nossos resultados com as respectivas referências concluímos que os deslocamentos químico das energias de ligação sofrido pelas linhas é nulo, dentro do erro experimental das medidas, como primeira análise.

O esp. 2, corresponde ao Fe 2P da liga (em cima) e Fe 2P do ferro puro (em baixo), onde pode ser identificado no espectro da liga o pico Fe 2P_{3/2} (na liga pura) com baixa intensidade e outro deslocado para maior energia de ligação e equivalente a linha do óxido; o esp. 3, Si 2P, também apresenta dois picos, onde o

pico com maior intensidade corresponde a linha do óxido (Si2P) e outro do Si 2P na liga pura; os espectros 4 e 5, são respectivamente as linhas Fe 2P e Si2P, ajustado pelo método dos mínimos quadráticos, onde a área de cada pico é dada na Tabela-2. Esse espectro tem uma característica comum, ambos apresentam dois pico para uma mesma "linha", entretanto fica bem evidenciado que a razão da intensidade da linha do óxido comparado a mesma linha da liga pura, é maior para o ferro (2P) do que para o silício (2P). Isto também ocorre para outras linhas do espectro, por facilidade vamos nos concentrar nestes casos.

Portanto, qual é a razão física dessas diferenças relativas de intensidades?

Pensando em termos do livre caminho médio (λ) dos fotoelétrons, obtidos-pela curva universal, figura 1 (final do Cap.3) encontramos λ (Fe 2P) da ordem de 8 Å e λ (Si 2P) da ordem de 13 Å, supondo que a camada de óxido da superfície tem uma espessura d , a partir da qual a liga se encontra no seu estado de concentração $Fe_{.6}Si_{.4}$; podemos então calcular sua espessura, a partir dos resultados das medidas experimentais da seguinte maneira:

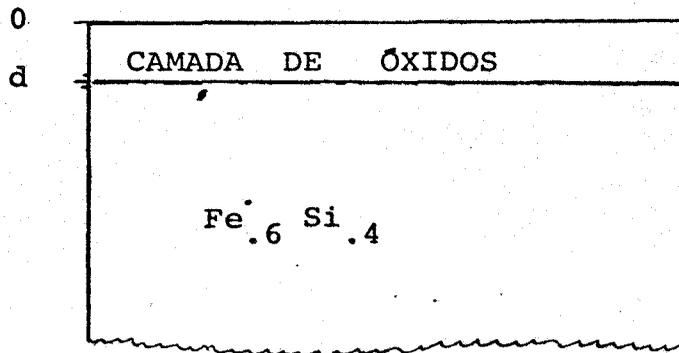
- a) Supondo que a probabilidade de produção de fotoelétrons, é a mesma em toda amostra, e
- b) Supondo que as densidades relativas do ferro e do silício, é a mesma no óxido e na liga pura,

pode-se mostrar por um cálculo relativamente simples, que a intensidade de fotoelétrons produzida a uma profundidade x , quando a radiação faz um ângulo de 45° com a superfície da amostra, (como no nosso caso), é dada por:

$$I = I_0 [1 - \exp (-d/\lambda \cos 45^\circ)] \quad \text{para} \quad 0 < x < d$$

$$I = I_0 \exp (-d/\lambda \cos 45^\circ) \quad \text{para} \quad d < x < \infty$$

onde I é a intensidade medida na superfície e I_0 a intensidade produzida a profundidade x da amostra.



Chamando a primeira expressão de I_C (Camada), e a segunda de I_L , (LIGA), dividindo uma pela outra e tirando o valor de d , obtemos:

$$d = \lambda \cos 45^\circ \ln \left[\frac{I_C}{I_L} + 1 \right]$$

Tabela 2 - Intensidades das linhas Fe $2P_{3/2}$ e Si 2P

	Fe $2P_{3/2}$	Si 2P
ÓXIDO : I_C	1.6×10^5	1.9×10^5
LIGA : I_L	$.12 \times 10^5$	1.02×10^5

Substituindo esses valores na expressão para d , encontramos:

$$\text{Fe } 2P : d \sim 13 \text{ \AA}$$

$$\text{Si } 2P : d \sim 10 \text{ \AA}$$

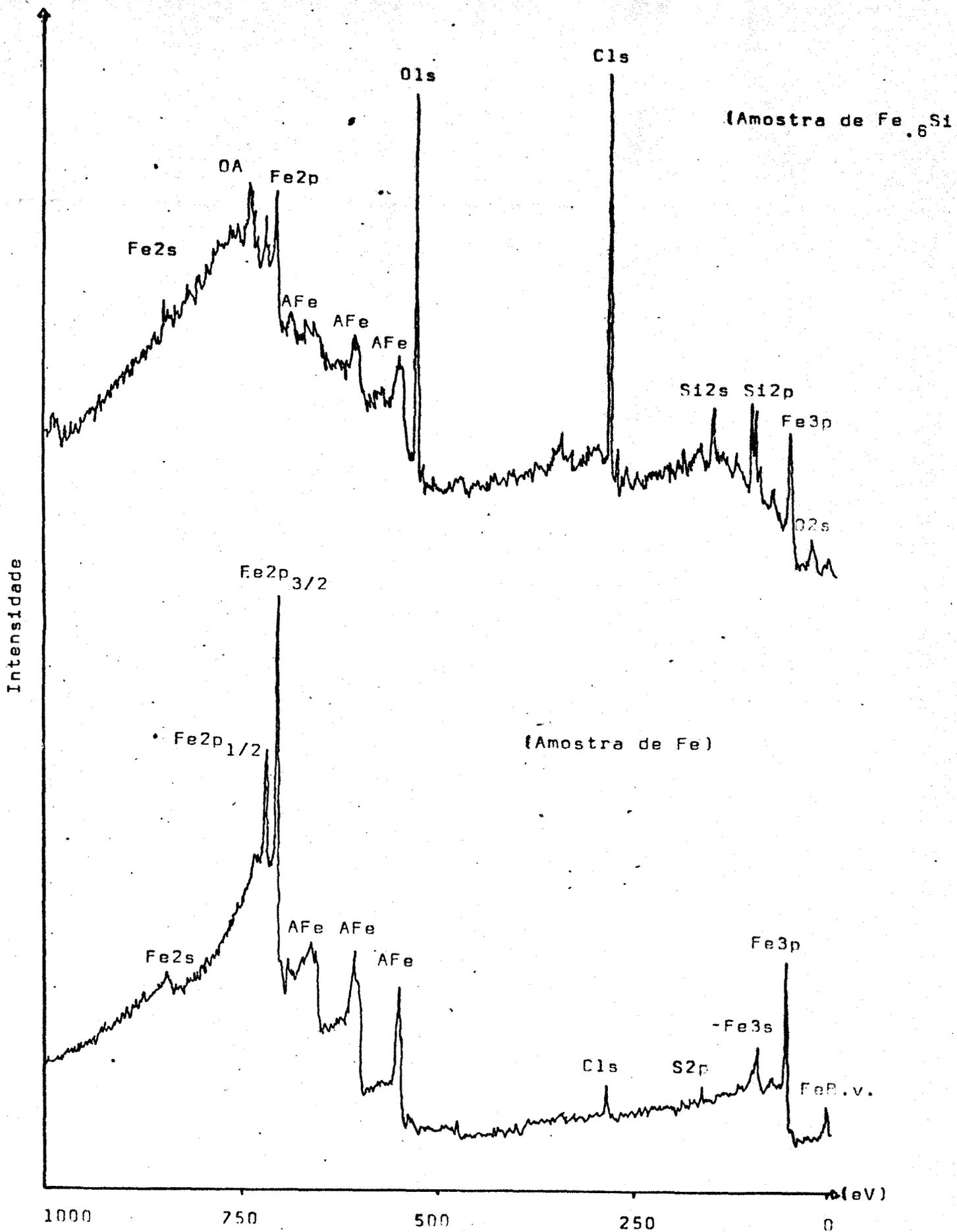
Assim, em uma estimativa aproximada, a espessura da camada de óxido é da ordem de duas ou três monocamadas atômicas.

Portanto, pela análise precedente, vemos que as linhas analisadas do ferro, sofrem muito maior influência da contaminação do que as linhas do silício, que

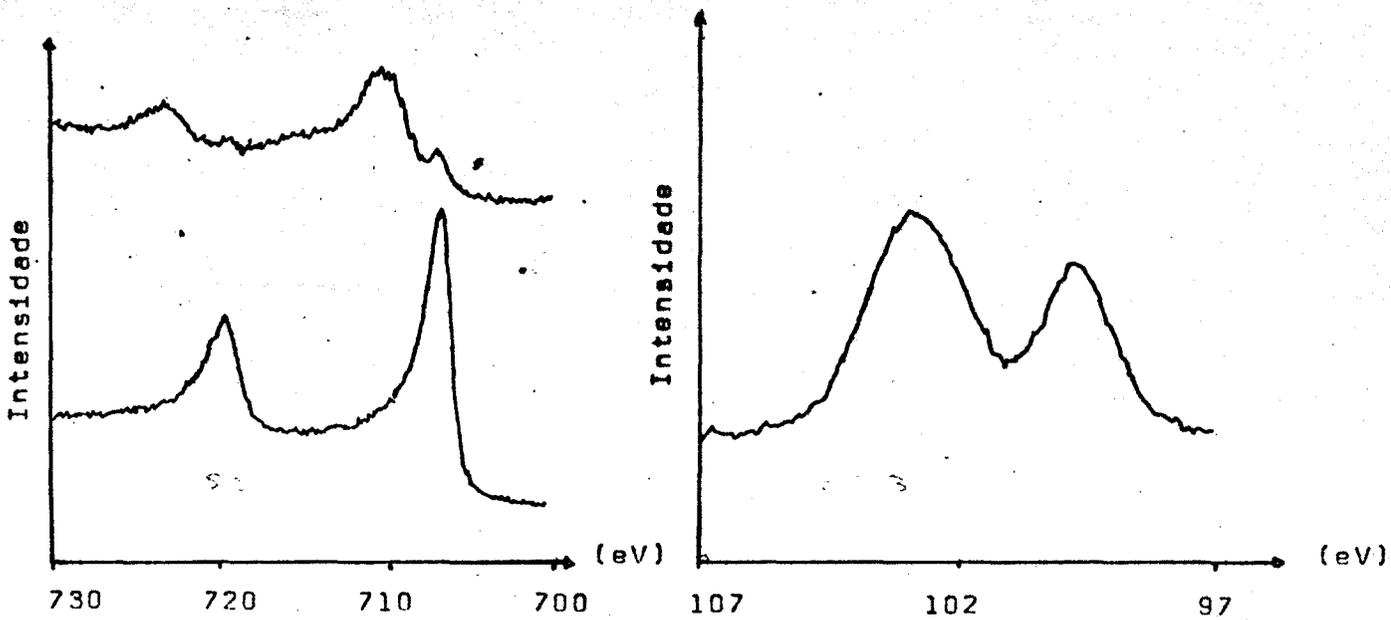
podem ser oriundas de camadas mais internas. Assim, é de se esperar os resultados obtidos pelas medidas, e fica justificada a questão levantada. Além do mais, essa camada de óxido cresce muito lentamente com o tempo, e como também é muito difícil de ser eliminada da superfície, como foi verificado pelos resultados descritos na seção (a).

São ainda apresentados dois espectros, o espectro 6 (Fe 3P), onde por comparação com espectro-padrão (abaixo), as linhas do óxido e da liga pura não estão resolvidas e portanto só aparece o pico do óxido, com um ombro onde se espera a linha (Fe3P) da liga pura; e esp. 7 (Siss) onde os dois picos equivalentes a linha do óxido (maior intensidade) e a linha na liga pura (menor intensidade), são bem distinguíveis. Em geral em todos os espectros dados, o eixo de intensidade tem escala arbitrária.

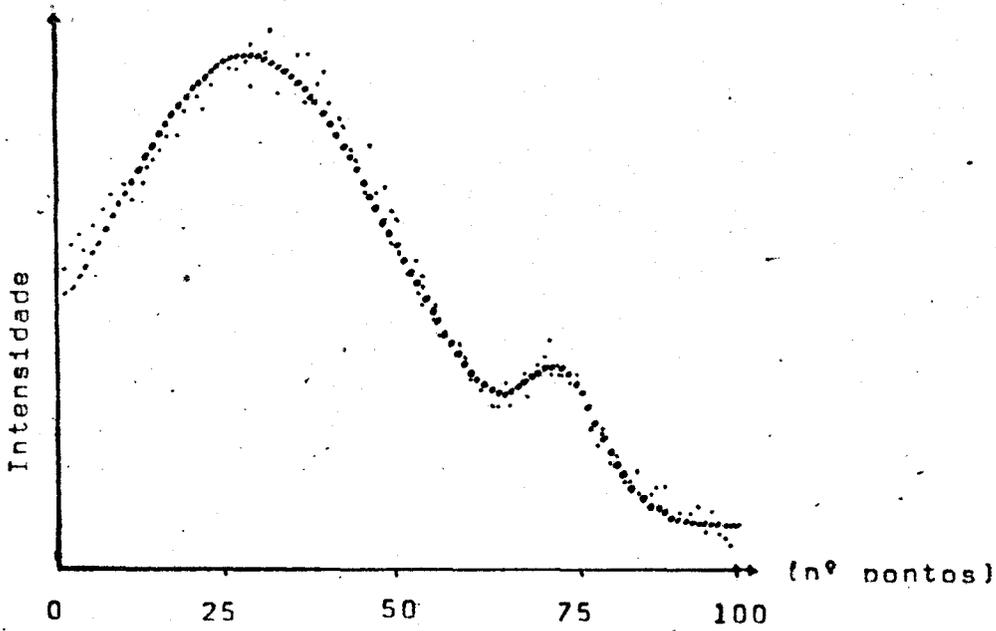
E para concluir nossas análises, chamamos a atenção novamente para o fato - que, apesar de não ter sido identificado deslocamentos químico nas energias de ligação das linhas nessa amostra, esperamos que se ele existe, deve ser pequeno, uma vez que devido a efeitos de blindagem, as cargas efetivamente transferidas se anulam e baseado modelo de potencial (seção 2.2), este resultado é esperado. Entretanto, vale salientar que aquele modelo não se aplica bem para metais como explícito na seção 2.2.



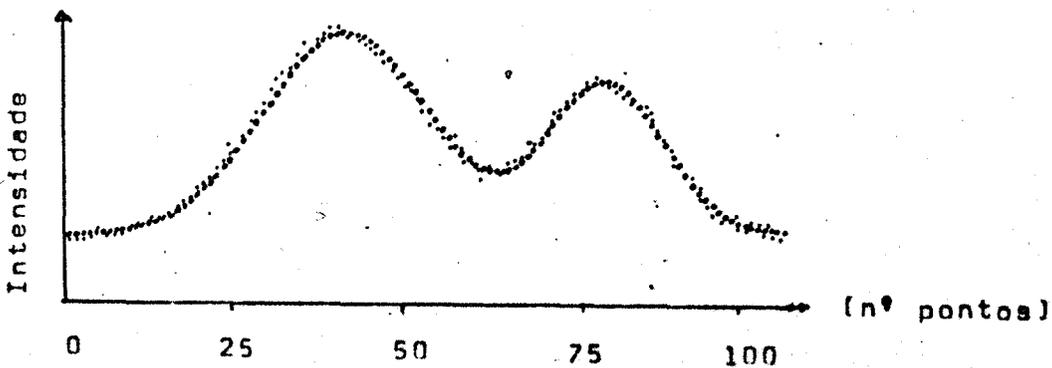
Esp. 1 - Varredura de 1000 a 0 eV.



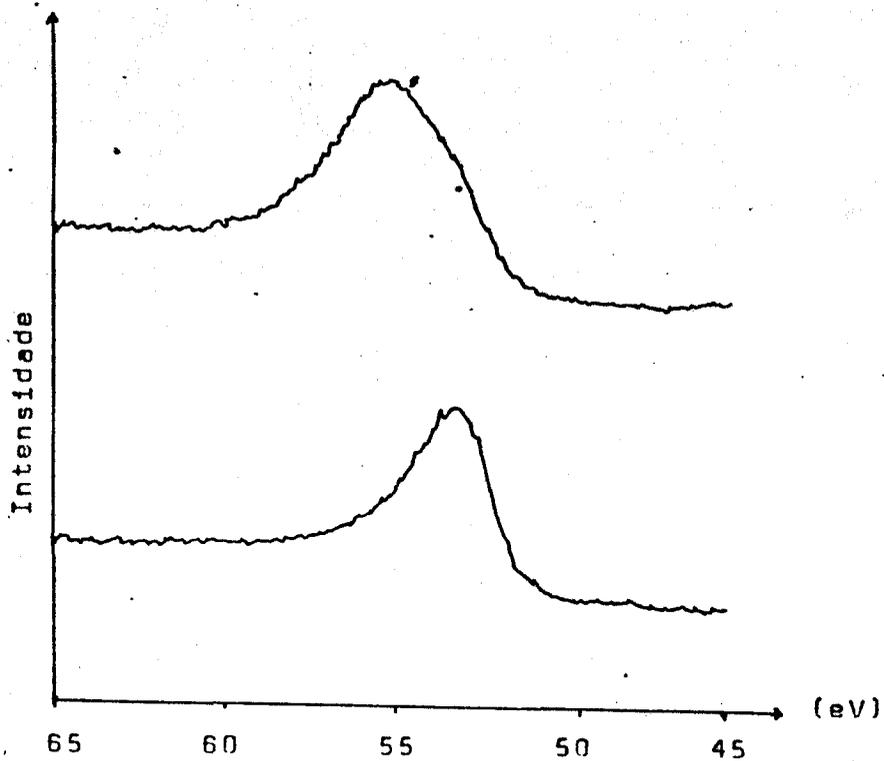
Esp. 2 - $Fe2p$ da liga (acima),
 Fe -puro (abaixo), Esp. 3 - $Si2p$



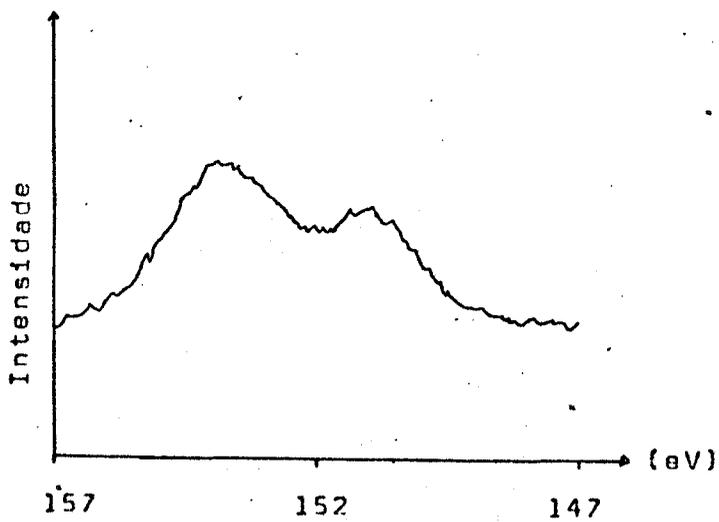
Esp. 4 - $Fe2p_{3/2}$ ajustado pelo método dos mínimos quadrados.



Esp. 5 - $Si2p$ ajustado pelo método dos mínimos quadrados.



Esp. 6 - *Fe3p da liga (acima),
Fe-puro (abaixo).*



Esp. 7 - *Si2s (liga).*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dean E. Eastman, M.I. Nathan - Phys. Today - Abril, 1975.
2. R.L. Park, Phys. Today - Abril, 1975 .
3. U. Gelius, Phys. Scripta, vol.9, 133 (1974).
4. B. Wanuberg, V. Gelius e K. Siegbahn, Journal of Phys. E. : Scientific Instruments, Vol. 7 (1974)
5. Charles S. Fadley, Universidade da Califórnia (Berkeley), Tese de Ph. D. (Abril 1970).
6. W.D. Schneider, Journal of Electr. Spectroscopy, (a ser publicado).
7. K. Siegbahn, C.Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Harrim, U.Gelius, T. Bergwark, L.O.Werme, R.Manne e Y. Baer.
ESCA - Appliede to Free Moléculas - Ed. North Holland Publishing Company - (1971).
8. S. Hufner, G.K. Wertheim e J.H.Wernick - Solid State Comm., Vol.17, 417 (1975)
9. D.A.Shiley, R.L.Martin, S.P.Kowalezyk, F.R. Mc Feely e L.Ley - Phys. Review, B, Vol.15 (2) 1977.
10. Y.Fukuda, W.T.Elam e R.L.Park - Depto. Física e Astronomia da Universidade de Maryland - College Park, Maryland 20 742
(A ser publicado)
11. S.Doniach e M.Sunjic - Journal of Phys., C : Solid State Physics, vol.3 (1970).
12. Nozière P. e De Dominicis C.T:Phys. Review, 178, 1097 (1969).