

Determinação do Nível de Fermi Relativo em ligas metálicas (Au–Pd) com a implantação de átomos de Ar

Aluno

WILLIAM DE OLIVEIRA MOREIRA

woliveir@ifi.unicamp.br

woliveir@gmail.com

Orientador

PROF. DR. RICHARD LANDERS

landers@ifi.unicamp.br

Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos necessários para obtenção de título de
Mestre em Física.



Este exemplar corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado
defendida pelo aluno William de Oliveira Moreira e aprovada pela
Comissão Julgadora em 08/07/2010.

Prof. Dr. Richard Landers
Orientador

10 de agosto de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M813d Moreira, William de Oliveira
 Determinação do nível de Fermi relativo em ligas metálicas
 (*Au-Pd*) com a implantação de átomos de *Ar* / William de Oliveira
 Moreira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

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

1. Nível de Fermi relativo. 2. Argônio. 3. Paládio. 4. Ouro.
 5. Ligas metálicas. 6. Gases nobres. 7. XPS. I. Landers,
 Richard. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
 Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Determination of relative Fermi energy in metallic alloys (Au-Pd) with the implantation of atoms Ar
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Relative Fermi energy
 - 2. Argon
 - 3. Palladium
 - 4. Gold
 - 5. Metallic alloys
 - 6. Noble gases
 - 7. XPS
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Richard Landers
 - Prof. Francisco das Chagas Marques
 - Prof. Jonder Moraes
- **Data da Defesa:** 08-07-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **WILLIAM DE OLIVEIRA MOREIRA – RA 992579** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 08 / 07 / 2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Richard Landers - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Jonder Moraes – IF/UFRGS

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP

Em memória de

*Bianca Rizzo Ferreira,
Anderson Goy,
Andréia Aparecida da Silva,
Daniela Regina Aparecido,
Ronaldo Mendonça Maia,
Carolynne Teixeira de Freitas.*

“Solidariedade, amigos, não se agradece, comemora-se.”
Herbert José de Sousa (Betinho)[†]

[†]1935-1997

Agradecimentos

Modelo de 4 passos

Da mesma forma que todos somos capazes de discernir o certo do errado, ou o bem do mal, também seremos capazes de identificar com autocrítica os momentos mais marcantes da vida, e que o consideramos de importante pode não ser tão ilustrativo para uma outra pessoa, e assim a vida é, pois tudo dependerá da história e dos valores que agregamos no que consumimos, vivemos em nosso dia-a-dia.

Desta exposição, eu destaco quatro grandes fatos, diria melhor, quatro grandes passos, momentos que de alguma forma contribuíram com a minha formação pessoal e profissional. A entrada na Faculdade de Física foi o **primeiro passo**, as responsabilidades cresceram, as expectativas eram grandes, as provas e listas de exercícios semanais desenvolviam uma disciplina intrínseca. Além da graduação apresentar seus desafios, na metade do curso comecei a trabalhar sem abrir mão desta jornada dupla, os momentos de transição foram os mais complicados, mas logo já estava adaptado. Nesta fase, agradeço em especial ao Prof. Dr. Roberto de Andrade Martins pelo respeito às minhas atividades e dificuldades naquela ocasião, possibilitando que fizesse as avaliações em horários alternativos, até que no semestre seguinte pudesse adequar meus horários. Aprendi então, que lecionar não é apenas o ato de ensinar, é também, permitir o seu acesso.

O **segundo passo** foi a entrada na Pós-Graduação, a escolha do orientador foi uma busca delicada, as possibilidades eram muitas, e ao mesmo tempo teria que aliar a orientação com vida profissional que eu havia iniciado na graduação, juntamente com o Prof. Richard Landers, assumimos este desafio. E mais uma lição aprendida, que podemos chamar o orientador de pai, com todos os ônus e virtudes da palavra.

Já na fase final da dissertação de mestrado, precisamente em 4 de outubro de 2006, um enorme e **terceiro passo** foi dado: diagnóstico de Leucemia Linfoblástica Aguda (LLA-T). Não foram momentos fáceis, principalmente no âmbito familiar, e em momentos mais complicados, e pelos vários momentos limiares entre a vida e a morte que se aprendem as lições mais simples:

1. Que família é seu maior bem, é seu porto seguro em qualquer momento, e aqui um agradecimento mais do que especial a minha querida “Mãre”, Lycia, e meus irmãos Vivian e Christian.
2. Que amigos formam a segunda família, aquela que nós escolhemos, amigos para uma vida toda, não importando se para os bons ou maus momentos, sempre estiveram atentos e resolutos de suas convicções: Adriane Ap. Pereira, Alberto

Moreau, Alexandra Marenich, Alexandre Pancotti, Ana Paula Quirino de Castro, Andresa Deoclídea Soares Côrtes, Andressa Semprebom, André Steklain, Bruno Martins e Ana Paula, David Cusmova, Denise B. Nakabayashi, Douglas Soares da Silva, Estevão Esmi, Fernando César Lussani, Fernando Sato e Sônia Julieta, Gustavo Brunetto, Gustavo Lorencini e Vivan Rodrigues, Gustavo Viana, Hygor A. Firme Elias, Idalício Barroso, Josele Lima, Luís Fernando Maestro, Luís Henrique Lima, Marcelo Falsarela, Márcio Viola, Maria Luiza C. Bordeira, Myriano Oliveira Jr. e Fernanda Soardi, Nolmar Melo, Paulo Barbieri, Rangel Pio Campos, Renata Calippo Melato, Rita de Cássia Vinhas, Rosemary Maia, Terezinha Fazan, Victória B. Beltramelli e Rodrigo Maia, e aos tantos amigos outros que por lapso não tenha citado, o meu muito obrigado! A minha especial gratidão a toda equipe médica do Hemocentro da Unicamp.

3. A Leucemia ajudou-me a encontrar a vida pela primeira vez, ou seja, a percepção inerte de que ter qualidade de vida é primordial **não** pode ser protelada continuamente, isto é, devemos aprender a “jogar com as cartas” que temos em mãos.

O **quarto passo**, claro, não o último, é a conclusão deste trabalho como um marco de encerramento de períodos conturbados e de muita dedicação nesta Dissertação de Mestrado, e que como tudo na vida, todo esforço vale a pena aos que vencem a inércia.

Resumo

A Energia de Fermi de um metal ou de uma liga metálica é um importante parâmetro para definir os níveis de energia associado ao material. Geralmente todos os outros níveis de energia são definidos em relação a ele. Não obstante, a determinação experimental do Nível de Fermi (E_F) absoluto de um sistema é quase impossível.

Por outro lado, para medir fenômenos importantes, tais como a transferência de carga entre os elementos de uma liga metálica, é necessário conhecer as alterações de E_F .

Neste estudo, exploramos a utilização dos deslocamentos químicos a partir de fotoelétrons excitados por Raios-X e elétrons Auger, para mapear o Nível de Fermi Relativo em função da concentração da solução sólida $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$. Primeiramente, observamos os deslocamentos Auger do Au, analogamente ao trabalho de Nascente *et al.* [4], em seguida, comparamos aos deslocamentos da linha Ar2p de átomos de Ar implantados à baixa energia nas ligas. Devido a natureza inerte dos átomos de Ar, espera-se que estas alterações estejam relacionadas com as mudanças de E_F de uma determinada liga pelos deslocamentos das linhas Auger (XAES) do Au. É mostrado que os dois métodos produzem resultados equivalentes, validando a previsão, possivelmente indicando que a utilização de Ar implantado em uma classe mais geral de ligas pode tornar-se uma ferramenta útil para detectar as alterações de E_F .

Abstract

The Fermi Energy of a metal or a metal alloy is an important parameter for defining the energy levels associated with the material. Usually all other energy levels are defined relative to it. Notwithstanding the experimental determination of the absolute Fermi Energy (E_F) of a system is almost impossible.

On the other hand to measure important phenomena such as charge transfer between the elements of a metal alloy, knowledge of changes of the E_F are necessary.

In this study we explore the use of chemical shifts derived from X-ray excited photoelectrons and Auger electrons to map changes in the relative E_F as a function of concentration for the solid solution $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$. First observing the Auger shifts of the Au, analogously to Nascente *et al.* [4] and then looking at the shifts of the Ar2p line of Ar atoms implanted with low energy into the alloys. Due to the inert nature of Ar atoms it is predicted that these shifts should be related to the changes in the FE of the alloy determined by shifts of the Au XAES lines. It is shown that both methods produce equivalent results, validating the prediction, and possibly indicating that the use of shifts from Ar implanted into a more general class of alloys could be a useful tool for detecting changes in E_F in alloys.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Estrutura eletrônica	1
1.2	Deslocamento Químico	6
1.3	Proposta	13
1.4	Sistema <u>Au-Pd</u> e <u>Ar</u>	14
2	XPS	17
2.1	Técnica de análise	17
2.2	Satélites de Shake-up	20
2.3	Espectro de fotoemissão(Forma de linha)	23
2.4	Elétron Auger	25
3	Espectro	27
3.1	Desafios de análise	27
3.2	Deslocamentos Químicos	33
4	Argumentação da proposta	37
4.1	Apresentação	37
4.2	Argônio	40
5	Procedimento experimental	43
5.1	Confecção das amostras	43
5.2	Descrição	44
5.3	Implantação	46
5.4	Procedimentos	49
6	Resultados	53
6.1	<u>Au-Pd</u>	53

6.2	<u>Au-Pd</u> + <u>Ar</u>	59
6.3	<u>Pd</u> + <u>Ar</u>	63
7	Conclusões	71
7.1	Considerações finais	71
7.2	Perspectivas	72

Capítulo 1

Introdução

1.1 Estrutura eletrônica

Os variados interesses sobre ligas metálicas datam de tempos anteriores ao da que conhecemos pela história escrita, impulsionadas pela mais diversas necessidades em distintas áreas, como por exemplo, nos interesses bélicos, de infra-estrutura, de transportes, de ornamentos, na tecnologia da informação e etc. Com os progressos das técnicas de metalurgia, paralelo com o desenvolvimento científico foi possível compreender melhor a natureza dos compostos metálicos, possibilitando agregar, até mesmo, alterar suas propriedades físico-químicas, como por exemplo, reatividade, ponto fusão, dureza, ductibilidade, condução elétrica e etc.

Mas o que existe por trás da formação química das ligas? Quais fatores determinam suas propriedades físicas? Para estas e outras perguntas, é importante entender a estrutura eletrônica do átomo, a natureza da ligação química, que necessariamente estarão correlacionadas com a camada de valência atômica.

Compreender as alterações na estrutura eletrônica do átomo nos permitiria em princípio, por exemplo, entender a formação de uma liga binária, se a mistura entre dois elementos metálicos poderá resultar, ou não, numa solução sólida, e se dependerá sensivelmente das condições do ambiente físico-químico, como temperatura, pressão, exposição a algum elemento químico e etc. A natureza das ligações químicas é fator determinante para compreender o processo de formação química de uma liga metálica [1]. A afinidade eletrônica entre os elementos determinará se os elementos

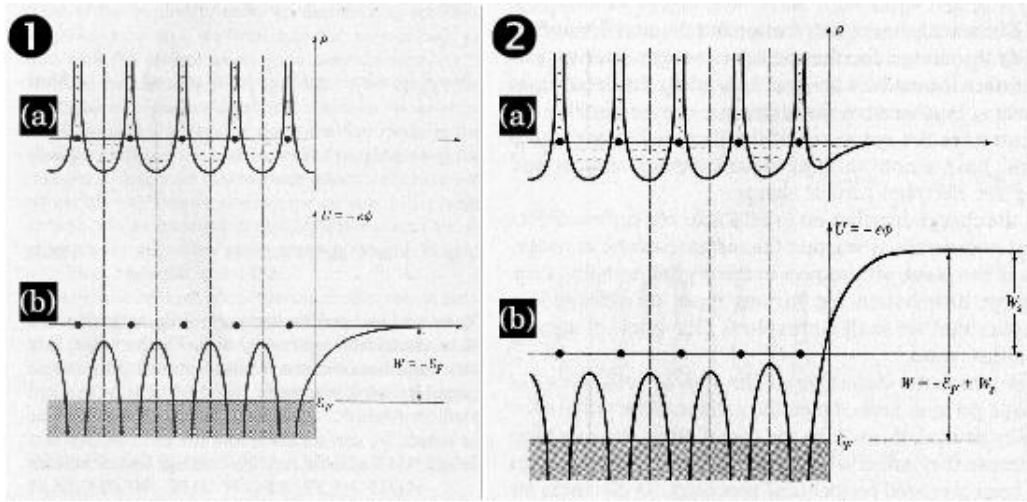


Figura 1.1: Gráfico 1: Modelo em que a distribuição de carga não sofre deformação próximo a superfície; Gráfico 2: Distribuição de carga próxima a superfície com deformação. W representa o trabalho, E_F refere-se a Energia de Fermi, W_s é o trabalho associado à barreira dipolar da superfície, U é o potencial associado à distribuição de carga. As medidas são referenciadas a partir da Energia de Vácuo. [6, pág. 356/358]

serão miscíveis, e se ocorrerão apenas em determinadas concentrações ou para todas elas, como ocorre por exemplo nas ligas metálicas binárias Cu-Ni [2, 3], Pd-Au [4], Ag-Au [5], que formam uma solução sólida para todas concentrações.

A transposição do modelo atômico para um sólido é uma etapa importante no entendimento da distribuição eletrônica entre os átomos que compõe a liga. No modelo de apenas um átomo os níveis de energia são distintos; já para o sistema com muitos átomos os níveis de energias sobrepõem-se uns aos outros, formando bandas de energia, que são sensíveis ao tipo de simetria, posição, distância e interações entre os átomos vizinhos deste sólido.

Inicialmente poderíamos questionar um modelo ideal de sólido infinito (fictício, a título de exemplificação) com alguma forma de simetria, observando o gráfico 1 da figura 1.1, temos disposto em (a) uma distribuição de densidade de cargas e em (b) seu campo potencial correspondente, e nota-se que não há distorção na distribuição de carga quando próximos a superfície, a Função Trabalho (W) corresponde a menor

energia necessária para levar um elétron ao infinito, mensurando o Nível de Fermi (a maior energia do estado quântico ocupado pelo átomo).

Entretanto, a realidade é bem mais complexa ao que foi anteriormente descrito, onde o Trabalho (W) corresponderia simplesmente ao valor absoluto da Energia de Fermi. A existência de uma superfície no sólido quebra a simetria da rede, e portanto a distribuição de carga terá uma deformação da densidade eletrônica na região próxima a superfície (como podemos notar nas ilustrações observadas no Gráfico 2 da figura 1.1), neste caso, levar um elétron ao infinito passa a ter uma contribuição do potencial de barreira dipolar associada à superfície, e na banda de valência também haverá interações com átomos vizinhos, presença de vacâncias no caroço e/ou potenciais de perturbação sobre o átomo, e por tantas interações a que está submetida a região de valência que não é possível obter experimentalmente o valor absoluto para E_F .

As ligações químicas estão intrinsecamente ligadas aos eventos da camada de valência de cada átomo, e neste ponto adentramos num universo vasto de modelos teóricos [7, 8, 9, 10] que tentam descrever a estrutura e organização eletrônica do átomo. Podemos destacar o **modelo de banda-rígida**, que propunha uma energia constante da superfície de Fermi, assumindo que a densidade de estados permanecia inalterada na formação de uma liga, e se ao adicionar elétrons na banda, aumentamos o raio da superfície de Fermi para preencher a densidade de estados a um nível de energia mais alto [5, 7], ou seja, haveria uma variação da densidade de estados ocupados mas as configurações eletrônicas se manteriam.

Quando um dos componentes da liga é um metal de transição, o modelo de banda-rígida não era tão bem sucedido, pois os metais desta família possuem muitos estados desocupados em sua banda de valência. Até então este modelo descrevia bem ligas envolvendo a família dos metais nobres, uma vez que suas bandas de valência estão quase completamente preenchidas [7]. Desta maneira, o modelo de banda-rígida necessitava de adaptações, uma vez que não descreviam possíveis interações entre nas bandas de valência e seus estados vazios nas regiões próximas ao nível de Fermi.

O sistema binário Cu-Ni polemizou bastante este campo, inicialmente o modelo de banda-rígida foi bem adotado para esta liga [3], mas já naquela ocasião, outro

trabalho [8] defendia a adoção de um modelo denominado de “estado-virtual ligado” (*virtual bound-state* ou VBS).

O modelo **VBS** ofereceu uma boa descrição das interações entre os diferentes estados localizados em metais, numa liga diluída, ou seja, onde existam mais átomos de um determinado elemento na liga, os elétrons da banda de valência dos átomos que formam a maioria em número blindam os elétrons dos átomos minoritários, ocorrendo interações de ordem coulombiana e de troca na banda de valência dos átomos blindados pelos elétrons dos átomos majoritários, e estão relacionadas com interações entre bandas ($s-d$, $s-p$, etc.), spin-órbita e o próprio campo cristalino [9].

No estudo conduzido por D. H. Seib e W. E. Spicer [8] para o sistema metálico Cu-Ni evidenciou um preenchimento de estados entre o Nível de Fermi e o nível de energia mais alto dos estados d do Cu, com a adição de Ni. De maneira similar, este resultado também foi obtido para as ligas^{1,2} Pd-Au, Pd-Ag, Ag-Mn e Cu-Pd. Este resultado estaria em desacordo com o modelo de banda-rígida, pois seria esperado, neste caso, que os átomos de Cu e Ni assumiriam uma banda comum dos estados d , bem como uma banda comum de condução $s - p$, que por sua vez seria desocupada progressivamente, diminuindo a separação entre a energia do Nível de Fermi e os estados d do Cu. Em contra partida, o modelo VBS descreve melhor a estrutura eletrônica neste sistema metálico, onde os estados d do Ni não formam uma banda comum com os estados d do Cu, no entanto formam um “estado-virtual ligado”, com energia entre o Nível de Fermi e estados d do Cu, e a diferença de energia entre o Nível de Fermi e a banda d do Cu permanece constante com a adição de Ni na liga [8].

De um lado o modelo de banda rígida não faz distinção entre os elementos constituintes da liga, atribuindo uma banda comum a todos os elétrons; por outro lado a aplicação do modelo VBS é dificultado em casos de ligas com concentrações atômicas semelhantes, especialmente quando existem muitas interações magnéticas dos elétrons da banda de condução [11], como no caso da liga Cu-Ni. Surge então uma

¹F. Abeles, Optical Properties and Electronic Structure of Metal and Alloys, 1966 - editado por F. Abeles, North-Holland Publishing Company - p. 553

²A. Karlsson, H. P. Myers, L. Wallden, Solid State Commun. 5, 974 (1967)

nova proposta, o modelo de “aproximação de potencial-coerente” (*coherent-potential approximation* ou CPA) [12, 13].

O modelo **CPA** aborda o problema da estrutura eletrônica do ponto de vista de espalhamentos múltiplos, a idéia desta aproximação está no movimento de um elétron num sistema de muitos potenciais (rede cristalina), que pode ser visto como o resultado de sucessivas colisões com os campos potenciais locais da rede (posição atômica) [12]. Também são assumidos potenciais da forma *muffin-tin*, isto é, potenciais de simetria esférica, da origem de cada átomo da rede até uma distância “R”, geralmente um raio inscrito dentro de uma célula de Wigner-Seitz, e potencial constante para distâncias maiores que “R”. Neste contexto, a matriz espalhamento é aproximada a um somatório das matrizes de espalhamento locais, e de forma análoga, o potencial cristalino é aproximado a um somatório dos potenciais localizados [12, 13].

Numa releitura das análises no sistema binário Cu-Ni [10] demonstraram bons resultados na implementação do modelo CPA, consistentes com resultados experimentais, e possibilitou melhor descrição da densidade de estados da liga [11]. O modelo CPA é uma ferramenta bastante utilizada devido a boa descrição da estrutura eletrônica, obtida em aproximações do potencial localizado, posteriormente, os potenciais *muffin-tin* e as matrizes espalhamento foram trabalhadas e tratadas como funções de Green, e este modelo passou a ser amplamente difundido como **KKR-CPA** [11, 10, 13].

Apesar do modelo teórico **KKR-CPA** e seus derivados oferecerem avanços importantes sobre a estrutura eletrônica, ainda há bons desafios a serem vencidos. Quando partimos de um modelo atômico para um sólido, a ordem da matriz espalhamento tem um aumento significativo, uma vez que o problema poderá ser abordado como espalhamentos múltiplos, demandando um grande esforço matemático-computacional. O próprio conceito do potencial *muffin-tin* ganha um caráter auto-consistente, isto é, a cada interação da solução da matriz espalhamento temos um novo potencial, re-inserido sucessivamente, até que os valores do potencial convirjam. Em muitas situações o estado final do átomo, a distribuição e a transferência de cargas não são completamente conhecidas, bem como a variação do Nível de Fermi e os valores de relaxação entre os níveis atômicos e etc; estas informações são relevantes para

amoldar os modelos teóricos. Desta maneira, por técnicas experimentais pode-se instigar estes valores na pesquisa da estrutura eletrônica.

O foco deste trabalho será a utilização de técnica experimental para a determinação da variação do Nível de Fermi, eventual transferência ou redistribuição de carga e mudanças no volume atômico.

1.2 Deslocamento Químico

Modificações na forma de compartilhamento de elétrons, no rearranjo das cargas eletrônicas no próprio átomo, na densidade de estados, em alterações do parâmetro de rede ou na simetria do sólido revelam mudanças no ambiente químico, e podem levar à alterações na **Energia de Ligação** do elétron, isto é, a energia necessária para retirá-lo do átomo. As alterações na estrutura eletrônica irão promover mudanças nos valores da Energia de Ligação do elétron, e podemos obtê-la a partir de experimentos de espectroscopia de fotoemissão (detalhado no capítulo 2). A Energia de Ligação de um elétron de caroço reflete informações sobre a valência, onde ocorrem as interações químicas, e é definida como [14, 15]:

$$E_B(i) = E(n - 1) - E(n) \quad (1.1)$$

Onde $E_B(i)$ é a Energia de Ligação de um elétron no estado i , $E(n)$ e $E(n - 1)$ representam a energia total do átomo como função do número de elétrons, respectivamente o estado inicial (n elétrons) e final ($n - 1$ elétrons) do átomo.

Uma forma de estudar os efeitos da formação de uma liga na estrutura eletrônica de um átomo é mensurar a Energia de Ligação de seu elétron em ambientes químicos diferentes, isto é, a diferença da Energia de Ligação do elétron do átomo num metal puro e quando imerso numa liga. Nesta linha de raciocínio, seja A_xB_{1-x} ³ uma liga binária, definiremos como Deslocamento da Energia de Ligação como a diferença entre as Energias de Ligação de um determinado elétron, num estado i qualquer, entre a liga e o metal puro, ou seja, o deslocamento ou *shift* químico, é expresso como:

³Onde A e B representam dois componentes químicos numa liga binária e x sua respectiva concentração atômica

$$\Delta B_A(x) = E_B^{(x)}(i) - E_B(i) \quad (1.2)$$

Na equação 1.2 o termo $E_B^{(x)}(i)$ representa a Energia de Ligação do elétron no estado i do átomo A na liga ($x \neq 1$), e $E_B(i)$ é a Energia de Ligação do elétron no mesmo estado i do átomo A no metal puro ($x = 1$). Nesta definição de *shift* químico expressamos as diferenças de energia causadas por alterações na estrutura eletrônica do átomo, ou seja, na liga metálica e no metal puro.

Este deslocamento representa mudança no ambiente químico “percebido” por aquele átomo, A. R. Williams e N. D. Lang propuseram que as contribuições para o Deslocamento no nível de caroço fossem [14]:

$$\Delta B_A(x) = \Delta_{config} + \Delta_{chem} + \Delta_{relax} \quad (1.3)$$

Da equação 1.3, $\Delta B_A(x)$ é o Deslocamento da Energia de Ligação de um nível de caroço qualquer do átomo A numa concentração x da liga, Δ_{config} é a contribuição das mudanças de Energia de Ligação no nível de caroço dada pela redistribuição dos elétrons nos estados s , p e d . Δ_{chem} é o deslocamento devido a mudanças no ambiente químico antes do elétron ser removido e Δ_{relax} representa a relaxação dos níveis atômicos após a retirada do elétron.

Neste momento, vamos adiantar a discussão de detalhes no tratamento formal das origens do deslocamento $\Delta B_A(x)$ da equação anterior, em virtude da apresentação do problema e das definições iniciais que irão compor a proposta e a motivação deste trabalho. Desta forma, pode-se atribuir aos termos componentes do Deslocamento da Energia de Ligação da equação 1.3, uma estrutura derivada⁴, a partir de interações de ordens Coulombianas entre o fotoelétron e o átomo excitado (estado final), de maneira que obtemos [4, 16, 17, 18, 19]:

$$\Delta B_A(x) = \Delta E_F^{(A)}(x) - \Delta \omega^{(A)}(x) \quad (1.4)$$

Onde $\Delta E_F^{(A)}(x)$ é a variação do Nível de Fermi. As integrais de Coulomb estão representadas no termo $\Delta \omega^{(A)}(x)$, onde a variação do volume de integração reflete a

⁴Este assunto será particularizado na secção 3.2.

alteração no volume atômico, e a variação na densidade eletrônica refere-se ao efeito de rearranjo e/ou de transferência de cargas.

Poderíamos indagar ao termo $\Delta\omega^{(A)}(x)$ uma transferência de carga em direção ao elemento menos eletronegativo da liga. Da mesma forma, as alterações no volume de rede podem estar associadas a uma reorganização da eletrosfera, de forma que sua relação com o Nível de Fermi seja alterada. Estas associações, inicialmente intuitivas, não se aplicam a todas as ligas metálicas. Um bom exemplo, são as ligas binárias de Au, tido entre os metais como o elemento mais eletronegativo na escala de Pauling, onde foi observado que em algumas de suas composições binárias praticamente inexistiam transferências de cargas [20].

Em experimento realizado por técnica de espectroscopia de fotoemissão, no estudo entre a correlação da eletronegatividade do Au e a transferência de carga para a liga binária Au-Sn [20], com medidas de banda de valência e deslocamentos químicos dos níveis de caroço para Au e Sn indicaram uma diminuta transferência de carga.

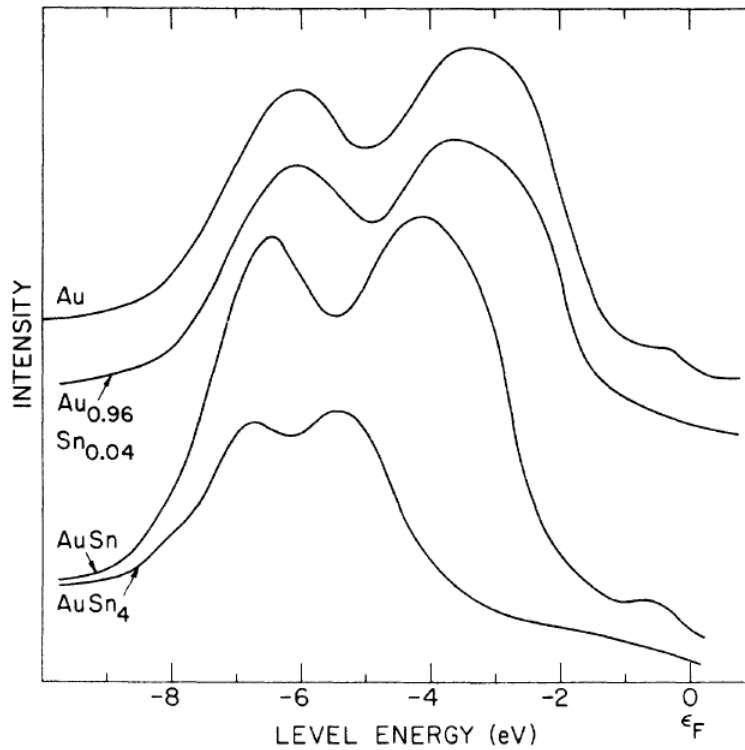


Figura 1.2: Espectro da banda de valência do Au metálico e ligas Au-Sn [20].

Observa-se no gráfico da figura 1.2, a banda de valência para Au metálico e suas respectivas ligas binárias com Sn, as curvas dubleto correspondem principalmente a banda Au5d. O estreitamento da banda 5d com o aumento da concentração de Sn está relacionado com o efeito de spin-órbita, hibridização e efeitos diluição⁵ da banda 5d. Uma forte contribuição em relação às alterações no dubleto da banda d é a hibridização dos orbitais da banda de condução, primariamente entre Sn e Au. Com o aumento da concentração de Sn nota-se uma a variação do preenchimento de estados em $d_{5/2}$ e $d_{3/2}$, também verifica-se uma diminuição na separação entre picos do dubleto, o que reflete mudanças da banda d do Au reforçando a idéia de hibridização dos estados Au5d com a banda de valência do Au e Sn $s - p$, e portanto, contribui na redução da separação spin-órbita da banda d [20].

Friedman *et al* [20] estimou que o valor de transferência de carga é da ordem de $(0.04 \pm 0.09) e$, onde foram desprezados os efeitos da variação de volume na liga Au-Sn, utilizando as informações dos deslocamentos químicos nos níveis de caroço, e assumindo um comportamento monótono⁶ na variação da Energia de Femi entre os elementos da liga. A transferência de carga entre Au e Sn é pequena e inferior à incerteza experimental, o que nos permite negligencia-la.

A variação da Energia de Fermi obtida por um comportamento monótono ou utilizando a variação da função trabalho [21], superestimavam os valores para transferência de carga, em trabalhos posteriores [21, 22] no sistema metálico Au-Pd foi estimada a transferência carga na ordem de $0.1 e$, apesar dos autores reconhecerem a forte contribuição nas incertezas dos valores experimentais, e também, das dificuldades no tratamento teórico nas aproximações da variação da Energia de Fermi e da Barreira Dipolar de Superfície, foi proposto no gráfico da figura 1.3 relação entre eletronegatividade de Pauling (*host* Au) e os valores de transferência de carga para diversos metais.

Para uma transferência de carga de $0.1 e$, esperava-se observar deslocamentos de energia maiores nas linhas de fotoemissão na liga Au-Pd, da ordem de $(1.0 \sim 1.3) eV$, uma vez que a contribuição da variação de volume desta liga no deslocamento

⁵Associado com o aumento da distância entre Au-Au

⁶Para deslocamentos químicos isômeros na liga AuSn(50%-50%), onde α é uma constante: $\Delta E_F(\text{Au} \rightarrow \text{AuSn}) = -\alpha \Delta E_F(\text{Sn} \rightarrow \text{AuSn})$

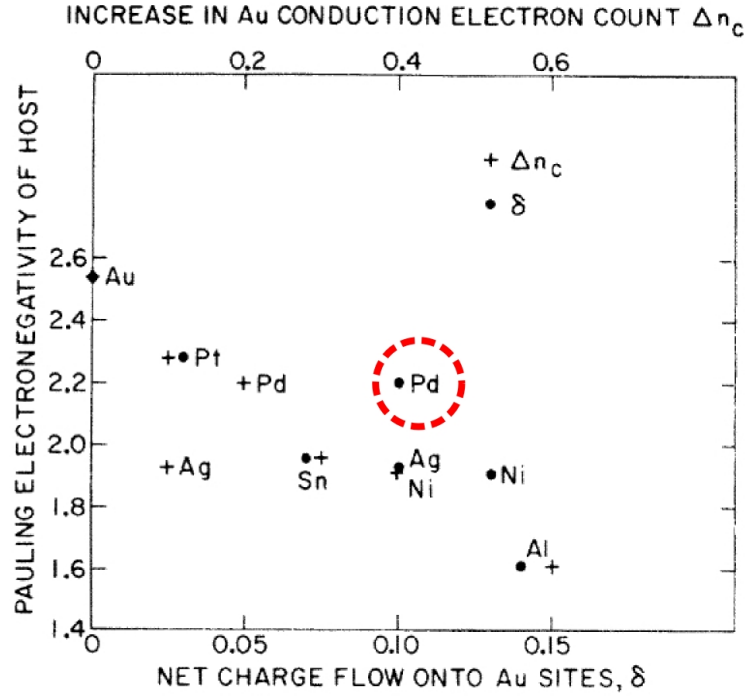


Figura 1.3: Relação entre a eletronegatividade de Pauling do metal e transferência de carga (δ) em ligas binárias diluídas de Au. A escala superior do gráfico refere-se variação de estados na banda de condução (Δn_c) [21]. Destacado no círculo pontilhado: Pd com transferência de carga, $\delta = 0.1 e$.

químico pode ser negligenciada [4, 19]. Por outro lado, sugere-se que este valor para transferência de carga para o Au (ou a partir dele) está associado a um aumento na população de elétrons da banda s em contrapartida a um decréscimo de mesma ordem na banda d , sugerindo uma hibridização na banda $s-d$ (compensação $s-d$), este comportamento é associado a uma pequena ou ausência de transferência de carga entre os elementos da liga, em contra-partida maior contribuição devido a um rearranjo de cargas entre os próprios níveis atômicos [23, 20, 21, 22, 16, 4, 19].

Por outro lado, podemos obter da variação da Energia de Fermi a partir do Deslocamento da Energia Auger⁷, derivada da equação 1.4, tal que de forma análoga teremos:

$$\Delta K_A(x) \approx -\Delta E_F^{(A)}(x) + \Delta W^{(A)} \quad (1.5)$$

⁷Detalhado no Capítulo 3

Na equação 1.5, $\Delta E_F^{(A)}(x)$ é a variação da Energia de Fermi e $\Delta W^{(A)}$ representam as interações Coulombianas associadas a transferência de carga e variação do volume atômico, então se o termo de transferência de carga for desprezível, e da mesma forma se negligenciar as alterações no volume atômico, então $\Delta W^{(A)} \approx 0$, e portanto:

$$\Delta K_A(x) \approx -\Delta E_F^{(A)}(x) \quad (1.6)$$

Nesta linha de raciocínio, a equação 1.6 estabelece uma relação direta no mapeamento da variação do Nível de Fermi, como Au possui a banda *d* completa, então espera-se que o efeito de compensação *s* – *d* seja pequeno, e portanto, a contribuição referente a transferência de carga e/ou reorganização de carga nos próprios níveis atômicos em $\Delta W^{(A)}$ é negligenciada.

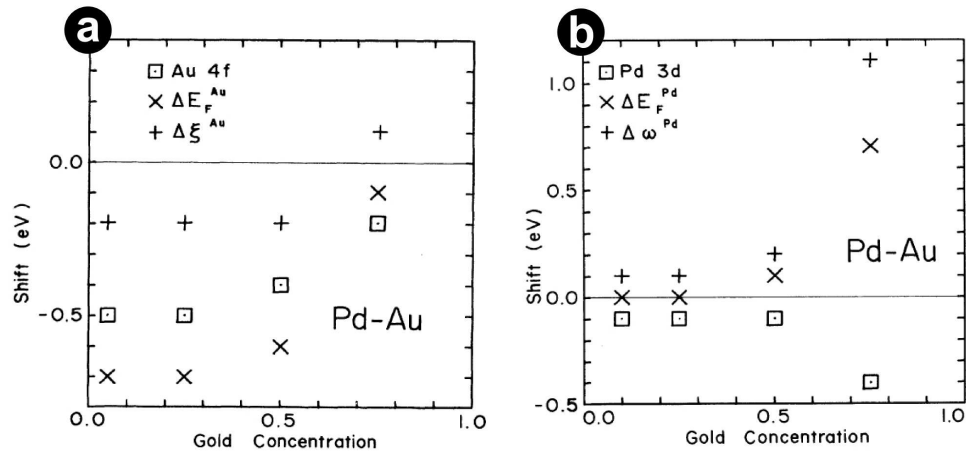


Figura 1.4: (a) Deslocamento de energia Au em Au_xPd_{1-x} , onde Au4f representa o deslocamento químico, $\Delta B_{Au}(x)$, onde ΔE_F^{Au} corresponde ao negativo do deslocamento Auger em Au $M_{4,5}N_6N_6$, ou seja, $-\Delta K_{Au}(x)$, e o parâmetro Auger definido por $\Delta \xi^{Au} \equiv \Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x)$. [4]

(b) Deslocamento de energia Pd em Au_xPd_{1-x} , onde Pd3d representa o deslocamento químico, $\Delta B_{Pd}(x)$, onde ΔE_F^{Pd} é a variação do Nível de Fermi e $\Delta \omega^{Pd} \equiv \Delta E_F^{Pd} - \Delta B_{Pd}(x)$. [4]

No gráfico (a) da figura 1.4 para o sistema binário Au-Pd, temos o mapeamento do E_F^{Au} [4], a partir da equação 1.6 pelo deslocamento da linha Auger Au $M_{4,5}N_6N_6$, e extraindo a contribuição do Nível de Fermi Relativo em Au4f, que acordo com

a equação 1.4, teremos $\Delta\omega^{(Au)}(x)$ representada pela variação do parâmetro Auger $\Delta\xi^{Au}$, e que reflete uma pequena contribuição dos elétrons de valência do Au.

Da mesma forma, no gráfico (b) da figura 1.4, a partir do mapeamento da Energia de Fermi e do deslocamento químico no Pd 3d, observa-se que em oposição ao encontrado no Au, a grande contribuição dos elétrons de valência do Pd ($\Delta\omega^{Pd}$), e a partir destes resultados, verificou-se que a transferência de carga entre Au e Pd é muito pequena, menor que 0.01 e [4], e concluindo que o rearranjo dos elétrons entre os próprios níveis do átomo é bastante significativo no Pd, devido a banda *d* incompleta.

Então, através de resultados obtidos por espectroscopia de fotoelétrons, verificou-se a validade da equação 1.6 no sistema Au-Pd, que pelo deslocamento da Energia Auger do Au pode-se mapear a variação do Nível de Fermi [4]. Diante desta perspectiva, Landers et al. [19] conduziram pesquisas para o mapeamento do Nível de Fermi Relativo a partir deslocamentos das linhas Auger de Ag e Cu, que da mesma forma como ocorre no Au, possuem a banda *d* completa. Os sistemas trimetálicos estudados foram $Au_xPd_yAg_z$ e $Au_xPd_yCu_z$, tal que as concentrações atômicas (*z*) de Ag e de Cu fossem pequenas, de forma a minimizar possíveis interações químicas com sistema Au-Pd e utilizando Ag e Cu como “marcadores” de comparação com os resultados encontrados para o Au [4].

Nas ligas trimetálicas $Au_xPd_y\mathbf{Ag}_z$ e $Au_xPd_y\mathbf{Cu}_z$, os resultados demonstraram, para todas as composições, que os deslocamentos das linhas Auger de Ag $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ e Cu $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ correspondem exatamente ao deslocamento Auger Au $M_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$, ratificando a partir destes resultados que a transferência de carga e o efeito da variação de volume são muito pequenos [19], validando a equação 1.6. Os valores encontrados para transferência de carga pela compensação da banda *s* – *d* nos sistemas de Au estão dentro da incerteza experimental, o que nos permite desprezar o efeito da transferência de carga para estas ligas [22, 16, 24, 4, 17, 19], e de forma semelhante estes resultados também foram encontrados nos sistemas metálicos Pt-Cu [16] e Cu-Pd [17].

1.3 Proposta

Pela equação 1.4 temos uma relação entre o deslocamento na Energia de Ligação e a variação do Nível de Fermi, ou Nível de Fermi Relativo. Seja uma liga A_xB_{1-x} , na qual átomos de um elemento químico “G” qualquer sejam **implantados**, na liga ou no metal, de tal forma que sua concentração seja a menor possível, passível de detecção pela instrumentação. A proposta deste trabalho é mapear o deslocamento da Energia de Ligação do fotopico do elemento “G” em uma liga em comparação ao metal, de forma análoga à equação 1.4:

$$\Delta B_G(x) = \Delta E_F^{(G)}(x) - \Delta \omega^{(G)}(x) \quad (1.7)$$

Nesta argumentação “G” está em baixas concentrações, de forma que seja negligenciável perante as demais concentrações atômicas dos elementos A e B da liga. Para obtermos de forma direta a variação do Nível de Fermi a partir equação 1.7, então o termo de interações Coulombianas, $\Delta \omega^{(G)}(x)$, deve ser desprezível, desta forma a proposta para o elemento químico “G” é a utilização de um **gás nobre**, pois de sua natureza inerte espera-se não ocorrer interações químicas com a amostra; outro fato importante são as camadas de valência completas, e portanto, o termo de transferência de carga é nulo, seja “G” um gás nobre, nestas condições podemos reescrever a equação 1.7:

$$\Delta E_F^{(G)}(x) \approx \Delta B_G(x) \quad (1.8)$$

Como o Nível de Fermi Relativo é uma propriedade do sólido, e portanto comum a todos os átomos, o valores de $\Delta E_F^{(G)}(x)$ deverão ser os mesmos “percebidos” pelos outros elementos químicos da liga (A e B), logo, da equação 1.8 tem-se:

$$\Delta E_F^{(A)}(x) \approx \Delta B_G(x) \quad (1.9)$$

Mapeando o Nível de Fermi Relativo por outros métodos⁸, poderemos avaliar o modelo proposto na expressão 1.9, e verificar a viabilidade de obter a variação do Nível de Fermi através dos deslocamentos da Energia de Ligação dos fotopicos dos

⁸Detalhado no capítulo 4

átomos de um Gás Nobre implantado em função da variação de concentração dos elementos da liga.

1.4 Sistema Au-Pd e Ar

A escolha da liga é fator determinante na validação da proposta apresentada, e não por acaso, a combinação binária de Au e Pd atendem explicitamente as necessidades experimentais deste projeto, pois este sistema metálico é uma solução sólida a qualquer concentração, como podemos observar no diagrama de fases da figura 1.5.

As medidas experimentais ocorrerão à temperatura ambiente, o aquecimento e/ou limpeza nas amostras provocam uma rápida transição térmica, não o suficiente para levar a uma transição de ordem-desordem. Outro fator relevante é sua sensibilidade cristalina e os parâmetros de rede das ligas são próximos, desta forma as condições atômicas para o átomo implantado de Ar praticamente não se alteram. Temos também que, o mapeamento da variação do Nível de Fermi já é conhecido para o sistema binário Au-Pd [4, 19] que nos permitirá avaliar a proposta da equação 1.9.

Como já foi descrito, o fato do Au possuir a camada de valência (banda d) completa e também por ser o metal com maior caráter eletronegativo, espera-se, observar eventuais ocorrências de transferência e/ou rearranjo de cargas entre os elementos e/ou entre os próprios níveis eletrônicos com a presença do átomo implantado na liga e no metal.

O Pd, devido a sua grande sensibilidade a interações químicas e/ou mudanças na rede cristalina [25], nos permitirá avaliar os possíveis efeitos sobre o cristal pela implantação, como alterações na rede cristalina e questionar-se sobre mudanças de volume após o processo de implantação.

O sistema metálico $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ possui ampla documentação [27, 17, 4, 19, 28], permitindo o confronto de informações com proposta deste projeto, e verificar os possíveis efeitos de implantação de um gás numa liga binária, as condições experimentais para minimizar danos na rede e possíveis efeitos de segregação da amostra.

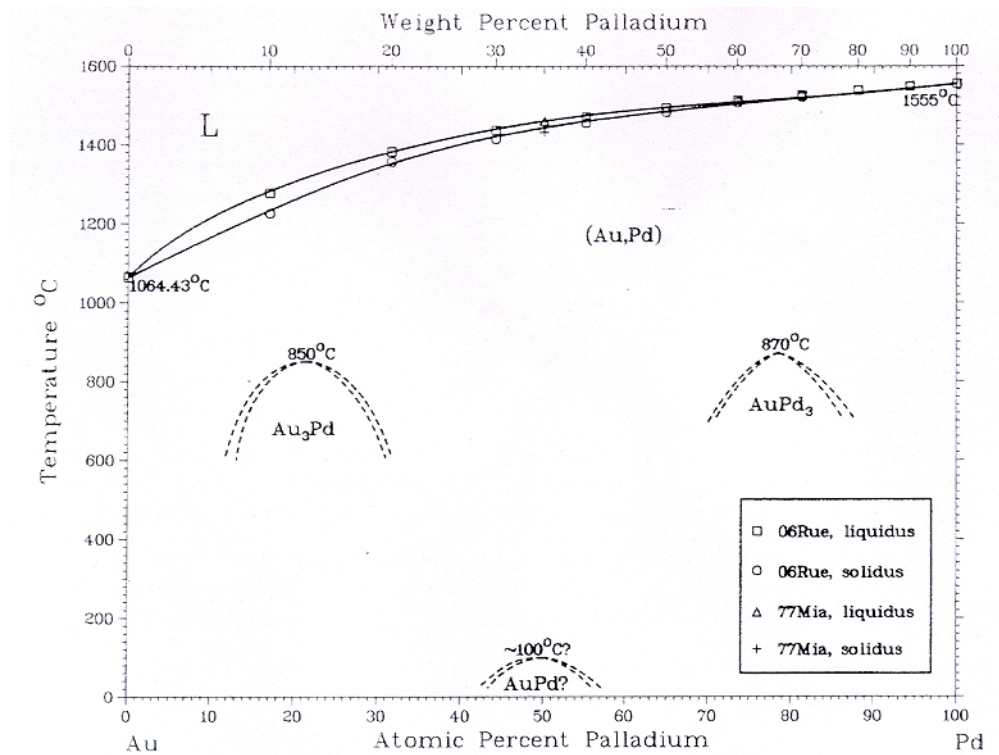


Figura 1.5: Diagrama de fases da liga $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ [26, pág. 221]. [06Rue]: R. Ruer, “Alloys of Palladium with Gold”, *Z. Anorg. Chem.*, 51, 396–396(1906); [77Mia]: J. M. Miane, M. Gaune-Escard and J. P. Bros, “Liquids and Solids Surface of Ag-Au-Pd Equilibrium Phase Diagram”, *High Temp-High Pressures*, 9, 465–469 (1977)

A principal preocupação nos procedimentos de implantação de átomos de gás nobre na amostra é minimizar os danos na rede, então descartamos os átomos de raios e massas atômicas maiores, como o Xenônio (Xe), Kriptônio (Kr) e Radônio (Rn). Como o Hélio (He) possui secção de choque muito pequena, a sua detecção pelos equipamentos de espectroscopia não é possível utiliza-lo. Elimina-se a escolha do Neônio (Ne), pois no processo de implantação tende a formar *clusters*⁹ [29] não perfazendo uma distribuição homogeneia no cristal, desta maneira o Argônio (Ar) torna-se praticamente a única escolha viável.

Portanto, pelo exposto, o sistema binário **Au-Pd** é o ideal para avaliar possíveis alterações na liga pelo processo de implantação de átomos de Ar, e o validar como possível “marcador” no mapeamento do Nível de Fermi Relativo.

⁹Regiões com aglomerações

No **capítulo 2** descreveremos a teoria e os fundamentos físicos da técnica experimental utilizada (XPS), em seguida, no **capítulo 3** expomos as dificuldades encontradas na análise dos dados experimentais, no que tange a forma de linha e os deslocamentos para Energia de Ligação e nas linhas Auger. No **capítulo 4** detalham-se as argumentações da proposta de implantação do Ar para mapeamento do Nível de Fermi Relativo. Os procedimentos experimentais são descritos no **capítulo 5**, e por fim, nos **capítulos 6 e 7**, os resultados e as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

XPS

2.1 Técnica de análise

Comumente denominado por XPS¹, a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, é uma técnica de análise bastante eficiente no estudo da estrutura eletrônica. Com um canhão de Raios-X, de energia $\hbar\omega$, incide-se um feixe de fótons contra a superfície da amostra, o mesmo é absorvido e ejetam-se elétrons, que por sua vez são coletados e separados por sua energia.

O processo de fotoemissão de elétrons, visto de uma forma qualitativa na Figura 2.1, onde após a absorção dos Raios-X ocorre a excitação do átomo, seguido de uma fotoemissão do elétron, criando uma vacância que mudará o estado final do átomo, desta forma a Energia Cinética do elétron emitido será:

$$E_K = \hbar\omega - E_B - \phi \quad (2.1)$$

Da equação 2.1 temos que E_K é a Energia Cinética do elétron, $\hbar\omega$ é a Energia de Excitação e ϕ representa a Função Trabalho da amostra, no esquema de energias do processo de fotoemissão apresentada na figura 2.2 observa-se mais claramente o termo ϕ , e compensa-se “artificialmente” o valor da Função Trabalho calibrando o equipamento de XPS pela energia de uma linha de fotoemissão bem definida, utilizando um

¹X-Ray Photoelectron Spectroscopy

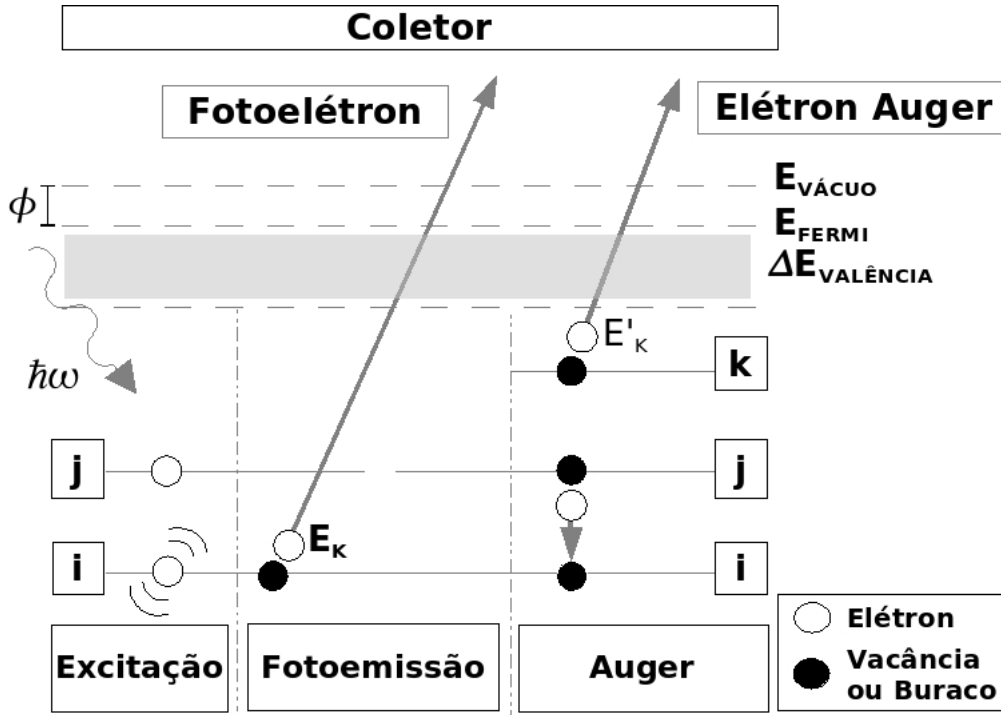


Figura 2.1: Processo de fotoemissão de elétrons. A vacância em i é preenchida pelo elétron em j , o Efeito de relaxação induz a emissão do elétron Auger em k .

anodo de Raios-X de Al ($\hbar\omega \sim 1486.6$ eV) o equipamento deste projeto foi calibrado pela linha Au4f $_{7/2}$ (~ 84 eV), desta forma temos:

$$E_K = \hbar\omega - E_B \quad (2.2)$$

Através desta técnica estuda-se a estrutura eletrônica, bem como seus níveis de valência e de caroço. A forma de linha espectral, intensidade e deslocamentos químicos são importantes parâmetros para percepção de mudanças na amostra. As Energias de Ligações dos estados atômicos são capazes de identificar o elemento químico analisado, bem como, as ligações químicas formadas. O deslocamento da Energia de Ligação de um determinado nível de caroço representa alguma forma de interação e/ou alterações na amostra, e este fato é diretamente ligado aos eventos e mudanças ocorridas na Banda de Valência.

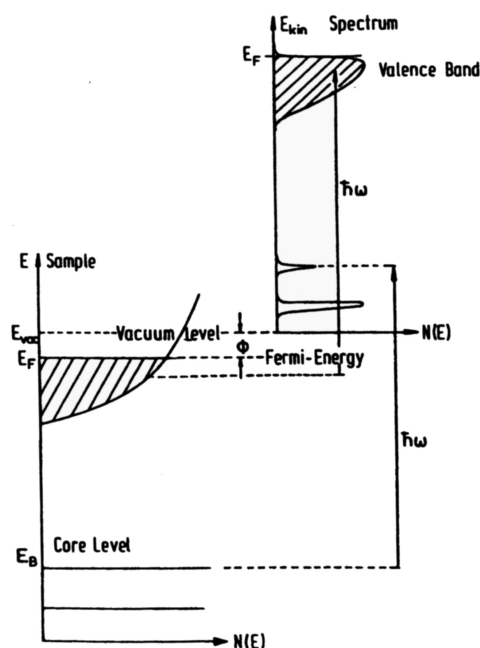


Figura 2.2: Relação entre os níveis de energia no processo de fotoemissão, excitados com fótons de energia $\hbar\omega$, onde ϕ representa a Função Trabalho.[30, pág. 5]

Exemplificando a caracterização química na técnica de XPS, na figura 2.3 estão nomeados alguns dos fotopicos do Au, quanto mais ligado o elétron estiver ao material, maior será sua Energia de Ligação. No Au a linha principal, ou seja, a linha mais intensa², é Au4f que por efeito de spin-órbita refere-se aos fotopicos Au4f_{7/2} e Au4f_{5/2}, a posição dos fotopicos podem definir o elemento químico e/ou o tipo e ligação formada. Outras linhas são bem características: Au4d_{5/2} e Au4d_{3/2}, Au4p_{3/2} e Au4p_{1/2}, e Au4s_{1/2}. A linha C1s aparece sobreposta ao espectro do Au. As intensidades dos fotopicos estão relacionadas a sua concentração na amostra [31, pág. 112], logo, julga-se que no espectro apresentado, há uma pequena contaminação de C no metal.

Na figura 2.4 apenas ilustramos um exemplo do espectro de fotoemissão da molécula de Acetato de Metila, e pode-se verificar as diferentes Energias de Ligação para os elementos C e O, seus respectivos fotopicos aparecem deslocados, cada qual, está

²Dependência da energia de excitação $\hbar\omega$ em função da secção de choque do orbital atômico do elemento

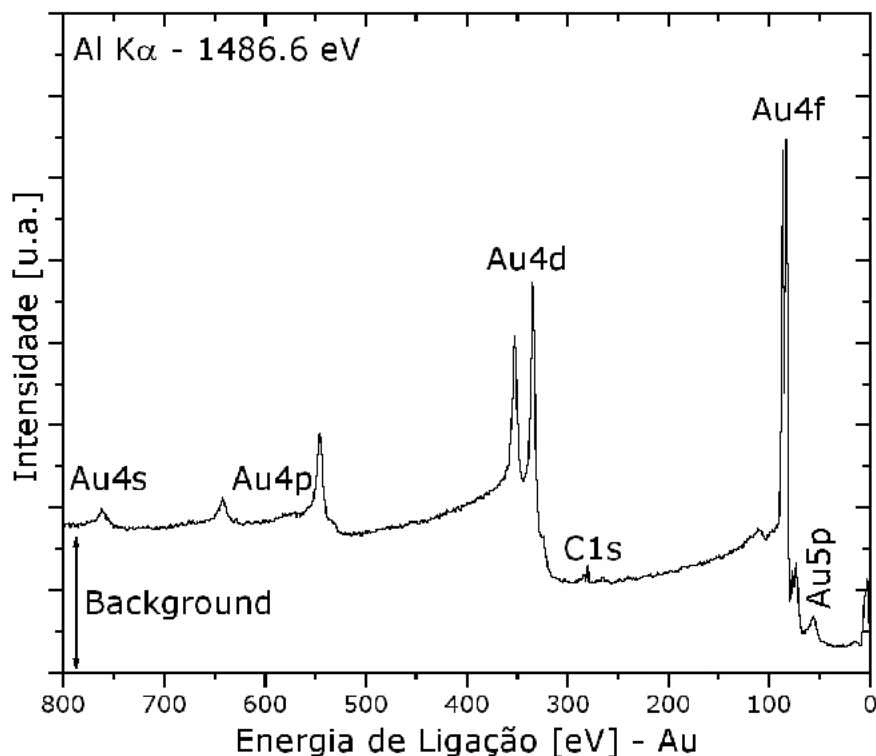


Figura 2.3: Espectro do tipo “Long Scan” referente a uma amostra de Au. Identifica-se uma pequena contaminação de C.

associado a uma ligação química diferente, qualificada na parte superior de cada pico.

A evidência de deslocamentos químicos indicam alterações na amostra como: reações químicas, transferências de carga, mudança de volume, mudança na densidades de estados, dentre outros efeitos. Como visto na figura 2.4, pode-se compreender melhor os deslocamentos químicos dos fotopicos devido às diferentes ligações ocorridas entre os elementos C, O e H.

2.2 Satélites de Shake-up

A produção de uma vacância no processo de fotoemissão do elétron, gera um potencial Coulombiano do tipo $Z + 1$, onde Z é o número atômico do átomo. O

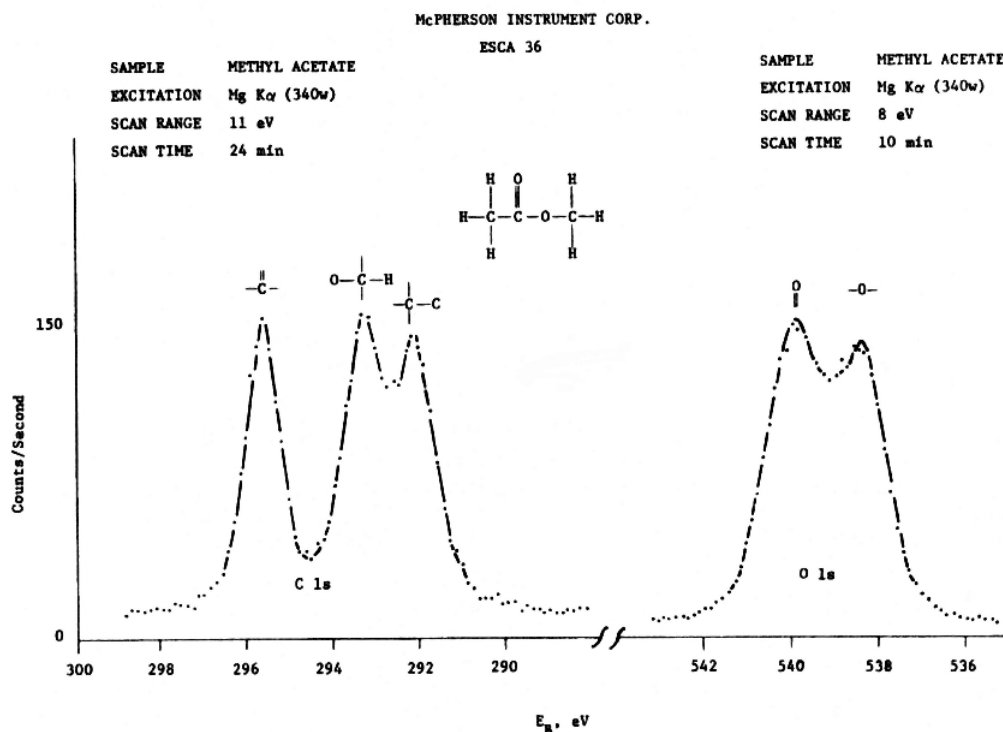


Figura 2.4: Acetato de metila ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), linhas de C e O. Abscissa em unidades de Energia de Ligação.

estado ionizado do átomo preconiza que este buraco seja preenchido, enquanto não ocorrer sua respectiva ocupação, a eletrosfera é atraída, e diante desta interação Coulombiana, os seus níveis atômicos aproximam-se (efeito de *relaxação*). A atuação deste potencial sobre a eletrosfera é diretamente ligada ao tempo de existência da vacância, denominado como *tempo de vida do buraco* (τ).

Na vizinhança atômica, o fotoelétron é sensível ao estado final do átomo. Nos metais de transição, por exemplo, os níveis $\underline{d}$ e $\underline{s}$ da Banda de Valência são incompletos³, a presença de um potencial criado pela emissão do fotoelétron conduz o átomo a um efeito de relaxação, desta forma, os níveis desocupados que normalmente estão acima do Nível de Fermi, podem ficar baixo de E_F . Neste caso, estes estados desocupados tornam-se uma vacância com possibilidades distintas de preenchimento, portanto a ocupação da vacância em $\underline{d}$ ou em $\underline{s}$, conforme o caso, se dará por elétrons da banda de valência ou de condução (efeito de *blindagem*).

³Sólido cristalino

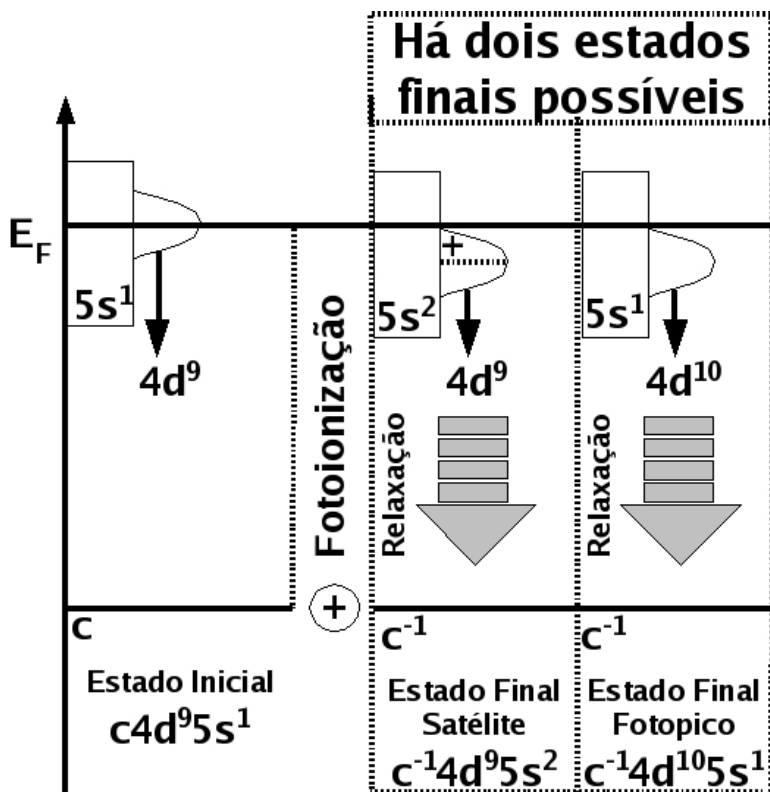


Figura 2.5: Linha 3d do átomo de Pd após a ionização. Denomina-se c^{-1} como vacância no nível de caroço. O estado $c^{-1} 4d^9 5s^2$ representa a configuração de satélite e $c^{-1} 4d^{10} 5s^1$ a linha principal.

Para cada estado final do átomo haverá uma interação Coulombiana direfente sobre o fotoelétron, que mudará sua Energia de Ligação, a linha espectral na qual o elétron for mais ligado será denominado de *satélite shake-up*⁴ associado ao outro estado onde teremos a linha principal (mais intensa). O Pd é o metal de transição que faz parte do corpo desta pesquisa, e na figura 2.5 há um esquema demonstrativo da formação da linha de satélite.

Na figura 2.6 há demonstrado os respectivos satélites para cada fotopico do Pd3d. Sob a curva envelope, temos a decomposição obtida pelo ajustes de curvas, o fotopico Pd3d_{3/2} e o satélite de Pd3d_{5/2} se sobrepõem. As linhas de satélites podem indicar informações sobre mudanças na banda de valência/condução.

⁴O termo *shake-up* refere-se a associação com os estados do átomo excitado, no qual o elétron de valência é disposto como o maior orbital em energia, simultaneamente com o fotoelétron [32]

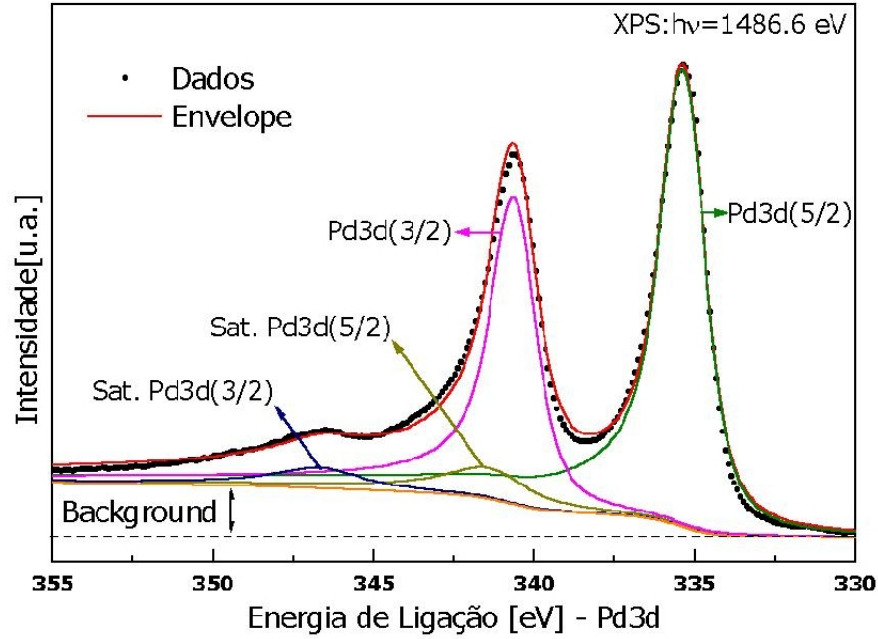


Figura 2.6: Linha $\underline{\text{Pd3d}}$. Abaixo da curva experimental são exibidas as curvas de fotopicos ($\underline{\text{Pd3d}}_{\frac{5}{2}}$ e $\underline{\text{Pd3d}}_{\frac{3}{2}}$) e seus respectivos satélites, neste caso a produção de um buraco de carço em $\underline{\text{Pd3d}}$ induz à criação dos salélites.

2.3 Espectro de fotoemissão(Forma de linha)

A presença de um potencial criado no processo de ejeção do elétron num nível de carço interfere nos valores Energia de Ligação do fotoelétron detectado. Pelo princípio da incerteza de Heisenberg associa-se ao tempo de vida do buraco a largura⁵ de linha (Γ) nos espectros de XPS, dado por [33, 34]:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.3)$$

Da equação 2.3, Γ está em unidades de elétronvolt (eV) e refere-se a largura à meia altura do fotopico natural, ou seja, o tempo de vida associado ao buraco, posteriormente haverá outras contribuições associadas ao fotopico experimental, τ está em unidades de segundo (s) e $\hbar$ é definido como $\frac{h}{2\pi}$.

⁵FWHM: Full-Width Half-Maximum – Largura total à meia altura

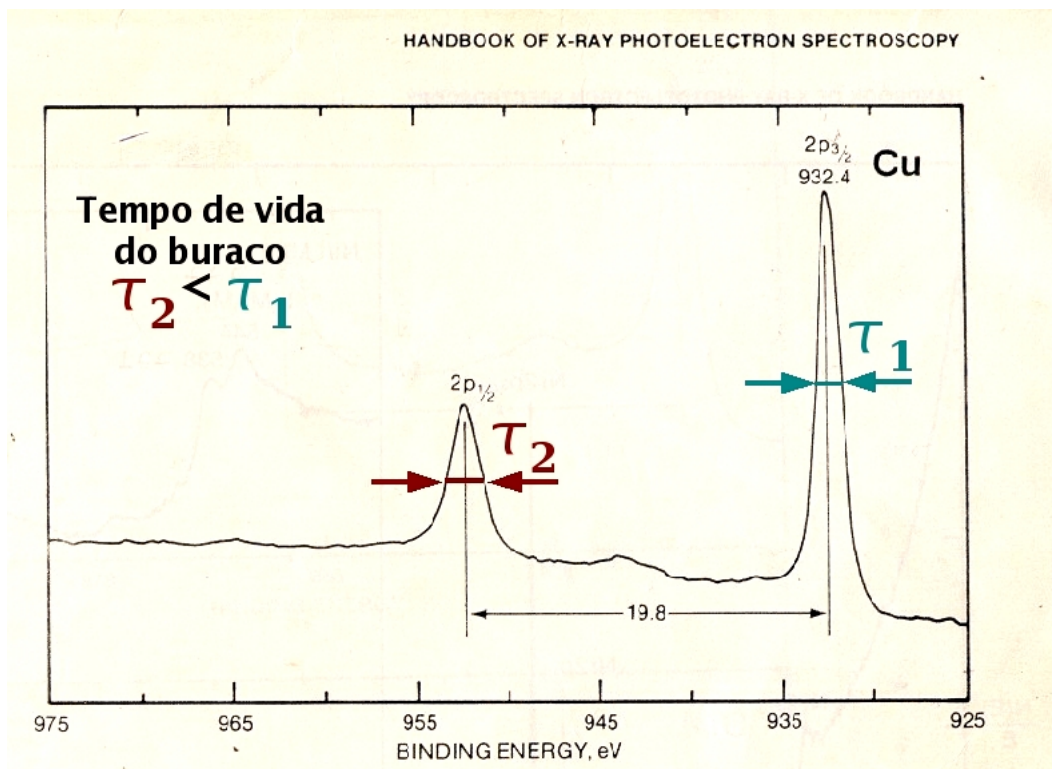


Figura 2.7: Linha Cu2p. O tempo de vida do buraco na linha $2p_{3/2}$ é maior do que no $2p_{1/2}$. [35]

No espectro Cu2p (figura 2.7) percebemos de forma mais ilustrativa as diferenças de largura de linha dos fotopicos $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. A diferença entre os tempos de vida das vacâncias nem sempre se mostram tão evidentes nos espectros experimentais, pois a largura espectral da linha é um somatório de outras contribuições [33, 34], tais como a largura de linha do raios-X utilizada na excitação, a resolução do analisador e, claro, a própria largura natural de linha do fotoburaco. Análogo à equação 2.3, temos, $\Gamma = \sum_i \Gamma_i$, onde Γ_i representa as diversas contribuições na largura de linha total.

Na figura 2.7 temos que o tempo de vida no fotoburaco da linha Cu $2p_{3/2}$ (τ_1), é maior que Cu $2p_{1/2}$ (τ_2), causado por uma *transição Coster-Kronig* [33, 34, 30], que ocorre quando o preenchimento do fotoburaco é efetuado por elétron da camada imediatamente superior a localização da vacância, ou seja, transições entre elétrons de mesma camada atômica, por exemplo. Na presença de um fotoburaco em Cu $2p_{1/2}$

o mesmo é preenchido pelo elétron em $\underline{\text{Cu}}2p_{\frac{3}{2}}$ tornando o tempo de vida da vacância muito curto, e por sua vez o fotoburaco deixado em $\underline{\text{Cu}}2p_{\frac{3}{2}}$ só será preenchido por elétrons com energias mais distantes de sua camada, e portanto, o tempo de vida desta vacância será mais longo.

2.4 Elétron Auger

Com a ejeção do fotoelétron e a relaxação dos níveis atômicos perante um potencial produzido pela vacância, elétrons de camadas superiores sob ação desta perturbação podem obter energia suficiente para liberta-se, denominado como *elétron Auger*, tem energia cinética independente da fonte de excitação (figura 2.1).

Se desconsiderarmos os efeitos de correlações entre as vacâncias produzidas pela ejeção do fotoelétron e transições Auger, a energia cinética do elétron Auger é [17, 36]:

$$K_{ijk} = E(0, 1, 1) - E(1, 0, 0) \quad (2.4)$$

$$= B_i - B_j - B_k^{(j)} \quad (2.5)$$

Da equação 2.4, estão representados, como índices ijk os níveis atômicos envolvidos na transição Auger. Nesta nomenclatura a energia do átomo está na forma $E(i, j, k)$ onde “1” representa estado ocupado e “0” uma vacância. Por outro lado, na equação 2.5, reescreve-se a energia cinética em função das Energias de Ligação dos elétrons ejetados, o termo $B_k^{(j)}$ representa a energia de ligação de elétron em k na presença de um buraco em j .

No esquema da figura 2.1 é exemplificado o processo de transição Auger. Pela transição Coster-Kronig, a vacância deixada em j permite a saída do elétron em k (elétron Auger). O estado final do átomo possui duas vacâncias, que por efeito de relaxação e/ou blindagem, permitirão configurações de estados finais diferentes, e portanto, poderá haver satélites em linhas Auger, como visto em análogo aos fotopicos.

A emissão do elétron Auger envolve e correlaciona a interação entre três elétrons em estados quânticos distintos, nomeada como transição ijk , onde i refere-se ao estado

Tabela 2.1: Nomeclatura – Transição Auger

$ijk \equiv n_\ell n'_{\ell'} n''_{\ell''}$					
(n, n', n'')	$\rightarrow$	Camada	(ℓ, ℓ', ℓ'')	$\rightarrow$	Momento
K	$\rightarrow$	1	1	$\rightarrow$	$s_{\frac{1}{2}}$
L	$\rightarrow$	2	2	$\rightarrow$	$p_{\frac{1}{2}}$
M	$\rightarrow$	3	3	$\rightarrow$	$p_{\frac{3}{2}}$
N	$\rightarrow$	4	4	$\rightarrow$	$d_{\frac{3}{2}}$
O	$\rightarrow$	5	5	$\rightarrow$	$d_{\frac{5}{2}}$
$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$

quântico do fotoelétron, j ao elétron que ocupará a vacância em i , e k ao próprio elétron Auger; na tabela 2.1 temos os índices de nomeclatura. Uma transição do tipo $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, por exemplo, indica a emissão de um fotoelétron no estado $2p_{\frac{3}{2}}$, seu respectivo fotoburaco é ocupado por elétron de $3d_{\frac{3}{2}}$ ou $3d_{\frac{5}{2}}$, apenas desconhecendo a ordem dos eventos, e por fim, a emissão do elétron Auger poderá ocorrer nos estados $3d_{\frac{3}{2}}$ ou $3d_{\frac{5}{2}}$, como anteriormente comentado. O índice de nomenclatura “V” é reservado aos elétrons de valência. O tratamento teórico sobre a dinâmica da transição Auger é bem descrita nas referências [15], [37], [38] e [39].

As transições Auger observadas neste projeto serão: $\underline{\text{Pd}} L_3M_{4,5}M_{4,5}$, $\underline{\text{Pd}} M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ (MVV) e $\underline{\text{Au}} M_5N_{6,7}N_{6,7}$. Veremos nos próximos capítulos, em proposta a este estudo de dissertação, uma importante correlação entre as medidas Auger e as medidas de fotoemissão.

Capítulo 3

Espectro

3.1 Desafios de análise

No Capítulo 2 fizemos uma breve descrição sobre os fundamentos físicos envolvidos na técnica experimental, no entanto é preciso compreender e interpretar as mudanças nos espectros obtidos pelo XPS, como as alterações na forma de linha das curvas, na intensidade e nos deslocamentos, que trazem informações relevantes sobre a organização eletrônica do átomo. Neste trabalho em particular, os elementos Au e Pd compartilham a mesma região espectral de energias (Au4d_{3/2}, Au4d_{5/2}, Pd3d_{3/2} e Pd3d_{5/2}), a sobreposição das linhas Au4d e Pd3d criam desafios na obtenção dos valores de assimetria da curva, de concentração, de intensidade e dos deslocamentos de energias das linhas.

Como exposto no capítulo introdutório desta pesquisa, é preciso estar atento a eventuais alterações na forma de linha após a implantação de átomos de Ar no sistema metálico-binário Au-Pd, desta forma, adiante são descritos os fundamentos físicos da assimetria da linha espectral e dos valores de concentração atômica (associados à intensidade e ao deslocamento de energia).

ASSIMETRIA (α) – No processo de fotoionização, a estrutura eletrônica na presença de vacâncias, produzem perturbações sobre o estado final do átomo. A resolução teórica e os mecanismos para representação deste estado final foram bem definidos por S. Doniach and M. Šunjić [40], tal que, a forma de linha espectral possa ser expressa como [40, 41]:

$$Y(\epsilon) = \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{(\epsilon^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \cos \left\{ \frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \frac{\epsilon}{\gamma} \right\} \quad (3.1)$$

Da equação 3.1, temos que $Y(\epsilon)$ é a forma de linha em função da energia, Γ é a função Gamma, γ representa a largura devido ao tempo de vida finito da vacância deixada pelo fotoelétron (FWHM), e finalmente, α é o parâmetro de *assimetria*¹.

O potencial gerado pela emissão do fotoelétron cria uma vacância que pode atrair estados desocupados próximos ao Nível de Fermi, criando fotoburacos, que agem como um centro espalhador para os fotoelétrons. Geralmente as ocorrências de grande assimetria estão relacionadas com os Metais de Transição, que possuem estados desocupados em seus orbitais $\underline{d}$ e $\underline{s}$ na banda de valência, isto propicia uma hibridização $\underline{s}-\underline{d}$ que atua como um centro espalhador [41], alterando de forma “contínua” a Energia Cinética dos fotoelétrons.

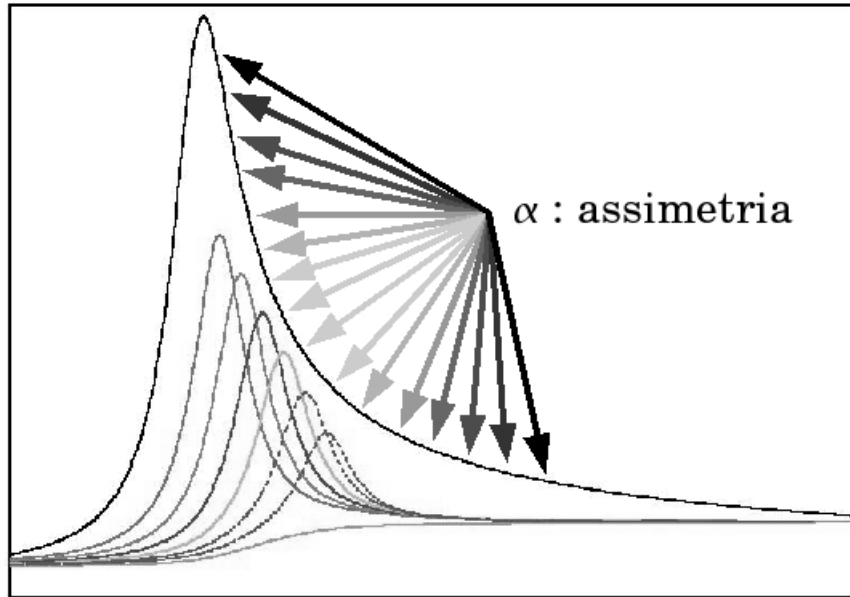


Figura 3.1: Conjunto de setas em *dégradé* evidencia sobre a curva envelope sua assimetria.

¹ α assume valores maiores ou iguais a “0” e menores que “1”

Na figura 3.1 há um espectro qualitativo, no qual sob a curva envelope existe um esboço de curvas simétricas (Lorentzianas) gradualmente deslocadas em sua energia de ligação pela interação do fotoelétron com a banda de condução, dando origem à assimetria da curva envelope (curva experimental observável).

Portanto, a assimetria da linha espectral está vinculada com a densidade de estados em E_F , que de forma empírica [27], para metais² com altas densidades de estados próximos à E_F , o valor da assimetria é grande; e o análogo³ ocorre inversamente para baixas densidades de estados. Por outro lado, a origem da assimetria (α) é associada com deslocamento de fase na função de onda do elétron espalhado pela interação na banda de condução (s-d) [40, 41], dado por:

$$\alpha = 2 \sum_{\ell=0} (2\ell + 1) \left(\frac{\delta_{\ell}}{\pi} \right) \quad (3.2)$$

Onde δ_{ℓ} refere-se aos deslocamentos de fase da ℓ -ésima (momento angular) função de onda parcial (onda espalhada). Para valores de $\alpha = 0$, o função de forma de linha dada pela equação 3.1 resume-se tão somente numa função Lorentziana, ou seja, simétrica.

CONCENTRAÇÃO – A intensidade dos fotopicos e picos Auger são proporcionais a quantidade de determinado elemento químico na amostra, portanto, diretamente ligado à sua concentração atômica. Os eventos relacionados à intensidade espectral não estão apenas ligados às probabilidades de transição ou fotoemissão. A população de elétrons ejetados no processo de fotoemissão, por sua vez, são relacionados com a quantidade de átomos que são excitados na amostra.

Há outros fatores relevantes para análise da concentração, que em termos gerais, podemos descrever a intensidade medida como [42, pág. 208]:

$$I_A = \sigma_A^J(\hbar\omega) L_A(\gamma) N_A \lambda(E_{K_A}) T(E_{K_A}) \quad (3.3)$$

²Ni, Pd, Rh, Ir e Pt

³Cu, Ag e Au

Da equação 3.3, tomemos uma liga binária hipotética A_xB_{1-x} e teremos: I_A é a intensidade (área) de linha espectral, $\sigma_A^J(\hbar\omega)$ é a secção de choque⁴ em função da energia do fóton ($\hbar\omega$), $L_A(\gamma)$ é chamado de fator de assimetria angular e está em função do ângulo (γ) entre o fóton incidente e a normal do analisador, N_A é a densidade atômica, $\lambda(E_{K_A})$ é livre caminho médio em função da energia cinética (E_{K_A}) e $T(E_{K_A})$ é o fator de transmissão do analisador para a energia E_{K_A} do fotoelétron.

O fator de assimetria angular, $L_A(\gamma)$, é dado por:

$$L_A(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta_A \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \quad (3.4)$$

A assimetria angular descreve a distribuição da intensidade dos fotoelétrons ejetados, devido aos fótons incidentes de Raios-X não polarizados sobre a amostra, onde β_A da equação 3.4 é uma constante [42, pág. 200] para cada camada excitada do átomo. Em linhas gerais a contribuição do valor de $L_A(\gamma)$ pode ser negligenciado, experimentalmente, o valor de γ é de aproximadamente 70° em nosso analisador e o valor de β para Pd3d, Au4f e Ar2p está entre 1 e 1.3, logo: $1.16 \leq L_A(\gamma) \leq 1.21$, portanto, por esta pequena variação, nesta aproximação impomos que valor de $L_A(\gamma)$ uma constante.

Isolamos N_A da equação 3.3 e obtemos a densidade atômica em A , de forma análoga, a estrutura da equação isolada em N_A será a mesma para os demais elementos que compuserem a liga, desta forma a concentração atômica é dada por:

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \quad (3.5)$$

$$= \frac{\frac{I_A}{\sigma_A^J(h\nu)\lambda(E_{K_A})T(E_{K_A})}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i^J(h\nu)\lambda(E_{K_i})T(E_{K_i})}} \quad (3.6)$$

Da equação 3.5, o somatório em N_i corresponde à densidade atômica para todos os elementos químicos que compõem a liga, com as aproximações, $\lambda(E_{K_i}) \approx (E_{K_i})^{\frac{1}{2}}$ e $T(E_{K_A}) \approx (E_{K_i})^{-1}$ (modo FAT). Desta forma, os valores de concentrações por

⁴Valores de referência calculados por Scofield[42, pág. 208]

este método podem apresentar uma faixa de erro de 10% à 25% em comparação aos valores de concentração atômica do volume (*bulk*), uma vez que de acordo com a curva de livre caminho médio do elétron (vide figura 5.2, pág. 47), as informações obtidas pelo XPS (ânodo Al/Mg) são das primeiras camadas do material, ou seja, uma análise de superfície.

Outro tratamento (análise de *bulk*) que podemos dar à concentração é verificar se a liga obedece a Lei de Vegard [43]. Trata-se de uma lei empírica na qual o volume da rede é proporcional aos volumes dos átomos da liga de acordo com sua concentração atômica na amostra, supondo uma liga hipotética A_xB_{1-x} , teremos:

$$V(x)_{liga} = xV_A + (1 - x)V_B \quad (3.7)$$

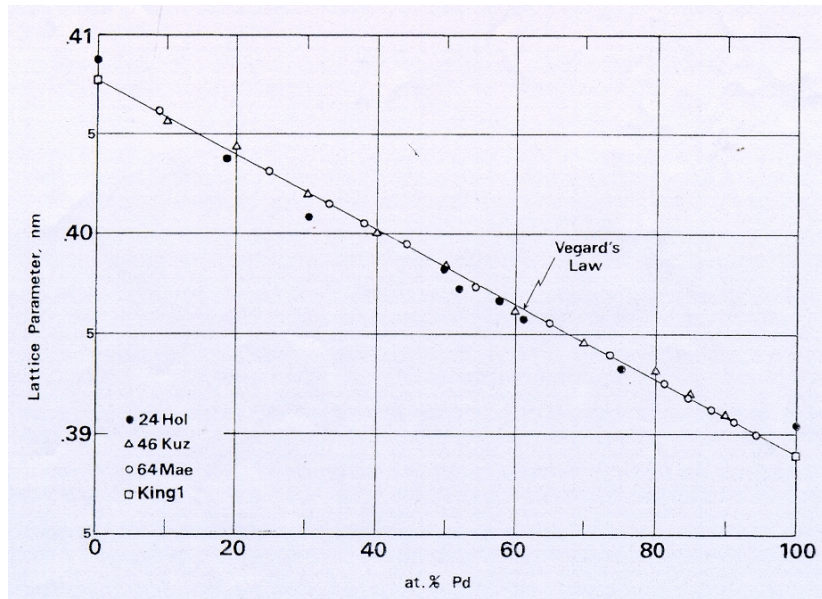


Figura 3.2: Parâmetro de rede [nm] vs. Concentração de Pd [%]. Lei de Vegard da liga Pd-Au [26, pág. 222]. [24Hol]: S. Holgersson and E. Sedstrom, “Experimental Researches on the Lattice Structure of Certain Metallic Aloys”, *Ann Phys. (Leipzig)*, 75, 143-162(1924); [46Kuz]: V.G. Kuznecov, “X-Ray Investigation of Alloys of Palladium, Gold, Silver”, *Structure Repts.*, 10, 54-55(1945-1946; [64Mae]: A. Maeland and T.B. Flanagan, “Lattice Spacings of Gold-Palladium Alloys”, *Can. J. Phys.*, 42(11), 2364-2366(1964); [King1]: H.W. King, “Crystal Structures of the Elements at 25 °C.”, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 2(3), 401-402(1981)

Sabemos que volume de rede (célula unitária) da liga tem relação direta com o seu respectivo parâmetro rede, então, se a liga obedecer à Lei de Vegard, existirá uma relação linear entre parâmetro de rede e concentração atômica, a validade da Lei de Vegard só ocorre quando o volume atômico na liga for igual ao metal. O sistema Pd-Au obedece a Lei de Vegard, como podemos observar no gráfico da Figura 3.2. Através de um experimento de Difratometria, o parâmetro de rede pode ser obtido pela Lei de Braag [43, pág. 86]:

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (3.8)$$

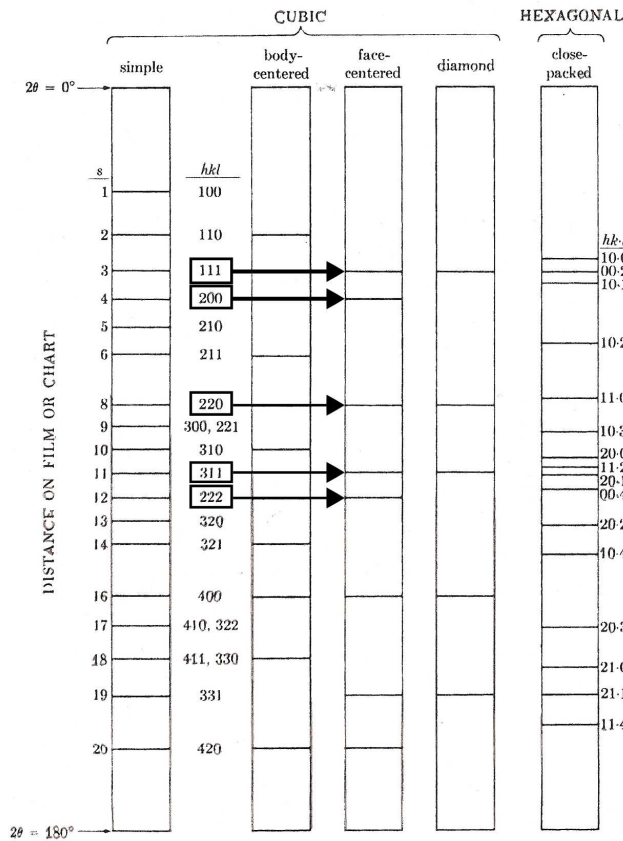


Figura 3.3: Planos de difração para várias estruturas de rede[43, pág. 330]. Em destaque os 5 primeiros planos de difração para FCC: 111, 200, 220, 311 e 222.

Da equação 3.8, λ é o comprimento de onda do feixe de Raios-X incidente na amostra, d é a distância interplanar da amostra, e θ_B é o Ângulo de Braag, ou seja,

o ângulo no qual se encontra um padrão de interferência construtiva. O sistema Pd-Au possui estrutura cristalina FCC (Face-Centered Cubic) [21], assim, reescrevemos, $d = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}}$, onde a é o parâmetro rede, e (l, h, k) representam a direção do plano. Substituindo d e isolando a temos:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.9)$$

Usando os valores obtidos de a através da equação 3.9, obtemos o valor da concentração atômica pela Lei de Vegard, gráfico da figura 3.2, no sistema metálico Pd-Au, sua estrutura cristalina, do tipo FCC, determina os planos de difração da rede, como destacado no esquema da figura 3.3.

3.2 Deslocamentos Químicos

O Deslocamento Químico será a diferença entre as Energias de Ligação de um fotoelétron ejetado de um estado i do mesmo átomo em materiais distintos (ambientes químicos diferentes), em nosso caso confrontamos liga metálica e metal puro.

A origem dos Deslocamentos Químicos em modelos teóricos [14, 41, 16, 38, 44] tentam prever as condições em que eles ocorrem, e também, as alterações de forma de linha no espectro. Supondo uma comparação entre liga e metal puro, seja i o estado atômico do elétron ejetado e convencionando a notação, o Deslocamento Químico será:

$$\Delta B(i) = E_B(i)^{(liga)} - E_B(i)^{(metal)} \quad (3.10)$$

$\Delta B(i)$, referente à equação 3.10, é então obtido experimentalmente pela diferença nas posições de Energia de Ligação entre os fotopicos de cada amostra (liga, metal). Por outro lado, o valor de $\Delta B(i)$ pode ser reescrito [45] como função das alterações sofridas na formação da liga metálica, quando comparadas com o metal puro:

$$\Delta B(i) = -\Delta \varepsilon(i) + \Delta E_F + \Delta E_R \quad (3.11)$$

No tratamento deste modelo, descrito pela equação 3.11, há uma aproximação da variação da energia do átomo por Hartree-Fock ($\Delta\epsilon(i)$), o termo em ΔE_F é a variação do nível da Energia de Fermi, e, ΔE_R é o termo de relaxação do estado-final, aqui, são acumuladas as correções de cálculo sobre as considerações iniciais de $\Delta\epsilon(i)$ e ΔE_F . Logo, o deslocamento é causado por dois motivos: alterações pela formação de liga e efeito de relaxação [46].

Entretanto, é necessário distinguir separadamente outras contribuições como, o efeito de volume, a transferência de carga, a interação Coulombiana no nível de caroço e etc. Para tanto, a Hamiltoniana proposta por W. Kohn e L. J. Sham [44] permite explorar com identidade a Energia de Ligação para um elétron:

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(n, \vec{r}) \right]}_{\chi} \Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (3.12)$$

Da equação 3.12, o termo χ é o operador de energia, por sua vez dividido em Energia Cinética e Energia Potencial $V_{ef}(n, \vec{r})$, onde n é o número de estados ocupados e $\vec{r}$ é a distância radial entre o fotoelétron e potencial central da interação Coulombiana resultante; ϵ é o autovalor de energia para χ . $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda do elétron.

O termo em $V_{ef}(n, \vec{r})$ é contribuição de um potencial eletrostático e integrais de troca-correlação entre fotoelétron, vacâncias e demais elétrons de estrutura eletrônica. Como o Deslocamento Químico é a diferença entre as Energias de Ligação, e considerando o processo de fotoemissão em nível atômico, aproximamos como idênticos para ambos (liga, metal) o termo de troca-correlação, desta forma simplificamos as integrais de troca-correlação na operação de subtração, restando apenas as interações eletrostáticas:

$$\chi \Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (3.13)$$

$$\chi(x) \Psi(\vec{r}) = \epsilon^{(x)} \Psi(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Logo, reobtemos $\Delta B(x)$ ($\equiv \Delta\epsilon(x)$) pela diferença do autovalores de energia das equações 3.13 (metal puro) e 3.14 (liga metálica). O Deslocamento Químico será

$\Delta\epsilon(x) = \epsilon^{(x)} - \epsilon$, onde x é concentração atômica do metal na liga, que por sua vez reescrevemos em termos de integrais de Coulomb [36]:

$$\Delta\epsilon(x) \approx \int_{V_I} \frac{\Delta\rho(n, \vec{r})}{r} d^3r + \int_{V_E} \frac{\Delta\rho(\vec{r})}{r} d^3r \quad (3.15)$$

Da equação 3.15, as integrais em V_I e V_E são sobre o volume do átomo eletricamente neutro e o volume externo até para o infinito incluindo a barreira dipolar de superfície, respectivamente. ρ é a densidade eletrônica da valência em função dos estados ocupados no caroço. Supondo uma liga binária na forma A_xB_{x-1} , onde x é a concentração do elemento químico “A”, resolvendo as integrais de Coulomb, a equação 3.15 pode ser reescrita como [36, 19]:

$$\Delta B_A(x) \equiv \Delta\epsilon(x) \approx \Delta E_F^{(A)}(x) - U_d^{(A)}\delta n_d^{(A)}(x) - U_c^{(A)}\delta n_c^{(A)}(x) + \Delta\nu^{(A)}(x) \quad (3.16)$$

Da equação 3.16 temos: $\Delta B_A(x)$ é o Deslocamento Químico envolvido para o metal “A” em comparação com o mesmo contido na liga de concentração atômica x , da mesma forma, $\Delta E_F^{(A)}(x)$ é a variação da Energia de Fermi, dada por $\Delta E_F^{(A)}(x) = E_F^{(A)}(x) - E_F^{(A)}$; $U_d^{(A)}$ e $U_c^{(A)}$ referem-se as Integrais de Coulomb para os estados d e sp respectivamente^{5,6}; $\delta n_d^{(A)}(x)$ e $\delta n_c^{(A)}(x)$, ou seja, $\delta n_i^{(A)}(x) = n_i^{(A)}(x) - n_i^{(A)}$, representam as mudanças na ocupação de estados na valência do átomo “A”, ou seja, transferências de cargas entre átomos e/ou rearranjo do elétron dentro do próprio átomo. Finalmente, $\Delta\nu(x)$ é a correção de volume para célula atômica referente a efeitos de compressão ou expansão do átomo quando o comparamos liga e metal.

A reconstrução do problema a partir das equações 2.4 e 2.5 permite escrever o Deslocamento da Energia Auger da forma similiar ao que foi feito para o Deslocamento da Energia de Ligação, aqui denotado como $\Delta K_A(x)$ [19, 36]:

$$\Delta K_A(x) \approx -\Delta E_F^{(A)}(x) + W_d^{(A)}\delta n_d^{(A)}(x) + W_c^{(A)}\delta n_c^{(A)}(x) - \Delta\nu^{(A)}(x) \quad (3.17)$$

⁵Supondo, por exemplo, que o elemento A seja um metal nobre

⁶Nomeclatura “c” denota o estado sp . Notação utilizada: $U_i = \int \frac{\Delta\rho(n_i, \vec{r})}{r} d^3r$

Onde, da equação 3.17, $W_d^{(A)}$ e $W_c^{(A)}$ representam as Integrais de Coulomb na presença de uma vacância⁷.

Com as equações 3.16 e 3.17 detalharemos no próximo capítulo a relação entre o Nível de Fermi Relativo ($\Delta E_F(x)$) e os Deslocamentos de Energia Auger, e também, sobre a proposta da viabilidade de obtermos $\Delta E_F(x)$ pelo Deslocamento Químico sofrido pelo Argônio implantado na amostra.

⁷Notação utilizada: $W_i = \int \frac{\Delta \rho(n_i, n_j(0), \vec{r})}{r} d^3r$, onde $n_j(0)$ é uma vacância em j

Capítulo 4

Argumentação da proposta

No capítulo 1 foram esboçadas as argumentações da proposta de implantação de átomos de Ar numa série de ligas Au-Pd, para a determinação do Nível de Fermi Relativo da liga pelo deslocamento da Energia de Ligação da linha Ar2p_{3/2}. Neste capítulo serão detalhadas as argumentações teóricas, que nos auxiliarão no estudo da viabilidade da obtenção da variação do Nível de Fermi a partir da implantação de átomos de Ar.

4.1 Apresentação

Como o valor da Energia de Fermi absoluto é provavelmente imensurável, os valores de energia são tomados em relação à E_F^1 , e a partir deste referencial são feitas todas as medidas.

As equações 3.16 e 3.17 interpretam o deslocamento de energia como um somatório das contribuições referentes à interação Coulombiana, variação da Energia de Fermi, de transferências de carga e efeitos de volume. Como E_F é um evento comum a todos os elementos químicos que fazem parte da amostra, e portanto sua variação em princípio poderia ser obtido introduzindo um elemento inerte à amostra e aferindo os resultados a partir dele, como mostraremos abaixo.

De maneira geral, isto é, sem particularizações por enquanto, seja $A_{1-x}B_x$, uma liga binária hipotética de elementos químicos “A” e “B”. A partir de um terceiro

¹Por definição ocorre quando a Energia de Ligação do fotoelétron é igual a zero

elemento químico “D”, é confeccionado em separado dois sistemas formando duas outras ligas em baixas concentrações² do elemento “D”, obtendo ligas $A_{1-y}D_y$ e D_zB_{1-z} para $y \rightarrow 0$ e $z \rightarrow 0$, tal que y e z representem as concentrações naquelas ligas formadas, então para as Energias de Fermi teremos:

$$E_F^{(B)}(x \rightarrow 0) = E_F^{(A)} \text{ para liga } A_{1-x}B_x \quad (4.1)$$

$$E_F^{(D)}(y \rightarrow 0) = E_F^{(A)} \text{ para liga } A_{1-y}D_y \quad (4.2)$$

$$E_F^{(D)}(z \rightarrow 0) = E_F^{(B)} \text{ para liga } D_zB_{1-z} \quad (4.3)$$

Pela equação 3.17 para a liga $A_{1-x}B_x$, em “B” para $x \rightarrow 0$:

$$\Delta K_B|_{x \rightarrow 0} = -\Delta E_F^{(B)}|_{x \rightarrow 0} + \sum_i W_i^{(B)} \delta n_i^{(B)}|_{x \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(B)}|_{x \rightarrow 0} \quad (4.4)$$

Assim, da equação 4.4, o somatório em i reporta-se aos estados d e sp propostos na equação 3.17. Como $\Delta E_F^{(B)}(x) = E_F^{(B)}(x) - E_F^{(B)}$, em baixas concentrações pela equação 4.1, teremos que:

$$\Delta E_F^{(B)}|_{x \rightarrow 0} = E_F^{(A)} - E_F^{(B)} \quad (4.5)$$

Substituindo a equação 4.5 na equação 4.4:

$$\Delta K_B|_{x \rightarrow 0} = -(E_F^{(A)} - E_F^{(B)}) + \sum_i W_i^{(B)} \delta n_i^{(B)}|_{x \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(B)}|_{x \rightarrow 0} \quad (4.6)$$

Analogamente, teremos para as ligas $A_{1-y}D_y$ e D_zB_{1-z} as equações 4.7 e 4.8:

$$\Delta K_D|_{y \rightarrow 0} = -\Delta E_F^{(D)}|_{y \rightarrow 0} + \sum_i W_i^{(D)} \delta n_i^{(D)}|_{y \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(D)}|_{y \rightarrow 0} \quad (4.7)$$

$$\Delta K_D|_{z \rightarrow 0} = -\Delta E_F^{(D)}|_{z \rightarrow 0} + \sum_i W_i^{(D)} \delta n_i^{(D)}|_{z \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(D)}|_{z \rightarrow 0} \quad (4.8)$$

²Menor concentração atômica possível de mensurar, de maneira que haja a menor interação possível com a amostra

Substituindo nas equações 4.7 e 4.8 as considerações feitas sobre a Energia de Fermi em “D” para baixas concentrações teremos:

$$\Delta K_D|_{y \rightarrow 0} = -(E_F^{(A)} - E_F^{(D)}) + \sum_i W_i^{(D)} \delta n_i^{(D)}|_{y \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(D)}|_{y \rightarrow 0} \quad (4.9)$$

$$\Delta K_D|_{z \rightarrow 0} = -(E_F^{(B)} - E_F^{(D)}) + \sum_i W_i^{(D)} \delta n_i^{(D)}|_{z \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(D)}|_{z \rightarrow 0} \quad (4.10)$$

Subtraindo a equação 4.9 de 4.10, simplifica-se o termo $E_F^{(D)}$, posteriormente, isolando, $E_F^{(A)} - E_F^{(B)}$, e substituindo na equação 4.4, obtem-se uma relação entre os deslocamentos de Energia Auger das ligas propostas:

$$\Delta K_B|_{x \rightarrow 0} = \Delta K_D|_{y \rightarrow 0} - \Delta K_D|_{z \rightarrow 0} + \gamma \quad (4.11)$$

Onde,

$$\gamma = \sum_i \left(W_i^{(B)} \delta n_i^{(B)}|_{x \rightarrow 0} - W_i^{(D)} \delta n_i^{(D)}|_{y \rightarrow 0} + W_i^{(D)} \delta n_i^{(D)}|_{z \rightarrow 0} \right) - \Delta \nu^{(B)}|_{x \rightarrow 0} + \Delta \nu^{(D)}|_{y \rightarrow 0} - \Delta \nu^{(D)}|_{z \rightarrow 0} \quad (4.12)$$

A introdução de um elemento químico $\underline{D}$ resolve em parte a Energia de Fermi Relativa para a equação 4.4, no entanto, surgem outras incógnitas (expressão 4.12) que tornam o problema aparentemente mais complexo. Todavia, se os elementos $\underline{B}$ e $\underline{D}$ são metais nobres, desta forma espera-se um comportamento inerte, e a baixas concentrações de maneira que não ocorram mudanças no ambiente químico, já que suas camadas de valências são completas, logo, a variação de estados é igual a zero ($\delta n_i^{(B)} = \delta n_i^{(D)} = 0$). Por consequência, é desejável que os efeitos de volume também não sejam significativos ($\Delta \nu^{(B)} = \Delta \nu^{(D)} = 0$), neste caso basta a liga obedecer a Lei de Vegard.

Os resultados experimentais ³ para as ligas $\underline{Au-Pd}$ [4], $\underline{Cu-Pd}$ [17], $\underline{Au-Pd-Ag}$ e $\underline{Au-Pd-Cu}$ [19], $\underline{Ag-Pd}$ e $\underline{Cu-Ni}$ [47], e foi verificado que o valor de γ da expressão 4.12 é igual a zero, ou seja, que γ tem solução trivial ou os termos envolvidos se aniquilam, este último caso é pouco provável, pois os elementos químicos envolvidos foram tratados em ligas distintas [19, 47], não tendo relação entre si. A partir deste

³Onde no contexto das informações apresentadas, o elementos $\underline{B}$ e $\underline{D}$ para nossa liga hipotética $A_{1-x}B_x$, poderiam ser, por exemplo, $\underline{Au}$, $\underline{Ag}$ ou $\underline{Cu}$ e o elemento $\underline{A}$ poderia ser $\underline{Pd}$

ponto, assumindo a solução trivial para γ , voltamos à equação 3.17, e obtemos a relação entre o Nível de Fermi Relativo e o Deslocamento Auger para o elemento B, obedecendo as condições propostas:

$$\Delta K_B(x) \approx -\Delta E_F^{(B)}(x) \quad (4.13)$$

4.2 Argônio

Particularizando para o sistema metálico Au-Pd: sabemos que esta liga binária obedece a Lei de Vegard ($\Delta\nu(x) = x\nu^{(Pd)} + (1-x)\nu^{(Au)}$), e portanto, as variações referentes ao volume são iguais a zero, e como abordado na secção anterior, para o Au os termos de variação e/ou de transferência de carga são nulos/negligenciáveis (níveis d completos), então o Deslocamento de Energia Cinética Auger para o Au corresponderá às mudanças na Energia de Fermi Relativa [19, 17, 48, 36]:

$$\Delta K_{Au}(x) \approx -\Delta E_F^{(Au)}(x) \quad (4.14)$$

A introdução de um terceiro elemento químico, na liga ou separadamente, implica trabalhar em regime de baixas concentrações, e este elemento deve possuir camadas completas e baixa interação química com a amostra, um metal nobre por exemplo, do ponto de vista experimental, entretanto, nem sempre é possível formar ligas em estado sólido com metais nobres para diversas concentrações. Outro ponto são as medidas experimentais em que $\gamma = 0$ (expressão 4.12), isto pode indicar uma solução trivial (considera-se a mais provável), ou que os termos que compõem γ anulam-se entre si (pouco provável), então, uma nova forma de abordar problema é desenvolver um outro método para prever o valor de ΔE_F .

Este trabalho propõe estudar a viabilidade de utilizar átomos de gás nobre para aferir o valor de $\Delta E_F(x)$, e verificar as consequências da implantação do gás nas amostras. O átomo de gás nobre tem camadas completas e, por isto, não se espera transferência de cargas e/ou rearranjo entre os próprios níveis eletrônicos, também é quimicamente inerte e o átomo implantado pouco modificará o ambiente químico [29]. Portanto, para hipótese proposta, o Deslocamento Químico verificado no espectro de fotoemissão do Ar2p em função da concentração de um dos componentes da liga corresponderá a variação da Energia de Fermi Relativa.

Análogo a equação 3.16 para um átomo de gás nobre hipotético “G” presente na liga, temos que:

$$\Delta B_G(x) \approx \Delta E_F^{(G)}(x) - \sum_i U_i^{(G)} \delta n_i^{(G)}(x) + \Delta \nu^{(G)}(x) \quad (4.15)$$

Da equação 4.15, é gerada a expectativa de que os valores de $\delta n_i^{(G)}$ e $\Delta \nu^{(G)}$ sejam nulos, ou negligenciáveis, pois é esperado que não exista variação dos estados ocupados na região de valência, e ausência de ligação química entre meta/ligas. A implantação dos átomos de gás nobre no sistema metálico, pode gerar dúvidas quanto a variação do volume atômico dos átomos implantados, pois estarão submetidos à estruturas cristalinas com parâmetros de redes diferentes (liga/metal), e posteriormente, será possível avaliar a relevância de $\Delta \nu^{(G)}$.

Todavia, se desconsideramos os efeitos de transferência de carga e também das alterações de volume, o Deslocamento Químico da linha do gás nobre evidenciará a variação do Nível de Fermi Relativo da liga: $\Delta B_G(x) \approx \Delta E_F^{(G)}(x)$, que por definição é a mesma variação percebida por qualquer componente da liga, assim, seja “G” referente a átomos de Ar implantados no sistema metálico Au-Pd⁴:

$$\Delta B_{Ar}(x) \approx \Delta E_F^{(Au)}(x) \quad (4.16)$$

Isto simplifica em muito a aritmética do problema, e em termos experimentais: torna ausente a necessidade de confecções de amostras de referência e diminui o número de incógnitas na relação entre as variáveis que compõem γ . Portanto, será possível confrontar a equação 4.16 com a equação 4.14 e verificar a validade da proposta apresentada.

⁴O sistema metálico/binário Au-Pd possui parâmetros de redes muito próximos, Au (4.01 Å) e Pd (3.89 Å), que minimizam os efeitos da variação do volume atômico do Ar implantado.

Capítulo 5

Procedimento experimental

5.1 Confecção das amostras

As amostras são um conjunto de ligas $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, onde x refere-se a concentração em números percentuais atômicos do elemento químico na amostra, para, $0 \leq x \leq 1$.

Diante da concentração nominal desejada, efetua-se o cálculo estequiométrico para cada amostra. Os pesos moleculares utilizados foram Pd 106.42 u.m.a. e Au 196.97 u.m.a. Os materiais foram limpos por ataque químico de ácido nítrico, posteriormente retalhados e pesados em balança de precisão ($\pm 0,1$ mg).

Num forno a arco-voltaico em atmosfera de Ar, fundiu-se os materiais com os respectivos percentuais acertados pela estequiometria. Neste processo, a fundição é realizada pelo menos três vezes, alterando-se a direção do recipiente para obtenção de um corpo homogêneo. Posteriormente, a amostra foi encapsulada a vácuo em tubos de quartzo e levada ao forno, para tratamento térmico, onde é submetida a temperatura de 750 °C por 96 horas, seguida imediatamente por choque térmico em água à temperatura ambiente. Através do gráfico de diagrama de fases da figura 1.5 verifica-se que existe formação da liga de Pd–Au no estado sólido para quaisquer concentrações; a temperatura de análise das amostras ocorre por volta de 300 K.

As amostras foram prensadas e laminadas a frio. Lixa-se a lâmina para correção de eventuais imperfeições na superfície com lixas d'água de granulação entre 360 e

2000. O polimento é feito com alumina. As amostras de $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ variam de 1.0 a 2.0 cm de comprimento, 0.5 a 1.0 cm de largura e 0.15 a 0.3 mm de espessura.

5.2 Descrição

Uma preocupação constante envolvida nos procedimentos de análise é a contaminação da amostra em regime de UHV¹. Por melhores que sejam as condições de vácuo no sistema, a análise do espectro sempre estará sujeita a interferência de elementos químicos alheios ao experimento, entre eles destacam-se: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂) e água (H₂O).

A presença negligenciável de contaminantes na câmara de análise é a convicção de que os espectros de fotoemissão não terão suas Energias de Ligação alteradas por possíveis reações ou interações químicas.

Se cada molécula contaminante em contato com a superfície da amostra for adsorvida, pode-se extrair uma taxa de contaminação, dada por [31, pág. 4]:

$$r = 3.51 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{T \cdot M}} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) \quad (5.1)$$

A equação 5.1 tem origem da teoria cinética dos gases, onde T refere-se a temperatura em “Kelvin”, M o peso molecular da molécula contaminante na câmara em “unidades atômicas” e P é a pressão em “torr”. Quanto menor for a pressão e levando em conta que somente uma pequena parte dos elementos contaminantes são realmente adsorvidas, apenas uma pequena porção ficará impregnada na amostra, não suficientes para quaisquer alterações físico-químicas.

Nos espectros de fotoemissão as linhas verificadas para determinação de presença de elementos contaminantes são: C1s (em torno de 285 eV) e O1s (em torno de 530 eV). Um ponto importante a ser considerado é a contaminação que o material possa ter sofrido durante a sua confecção, manipulação e/ou exposição à atmosfera, assim, a limpeza da amostra é feita por bombardeamento de átomos gás nobre (em nosso caso utilizamos Ar) que por eventos substitucionais e interseccionais

¹ “Ultra-High-Vacuum” – Ultra-alto vácuo

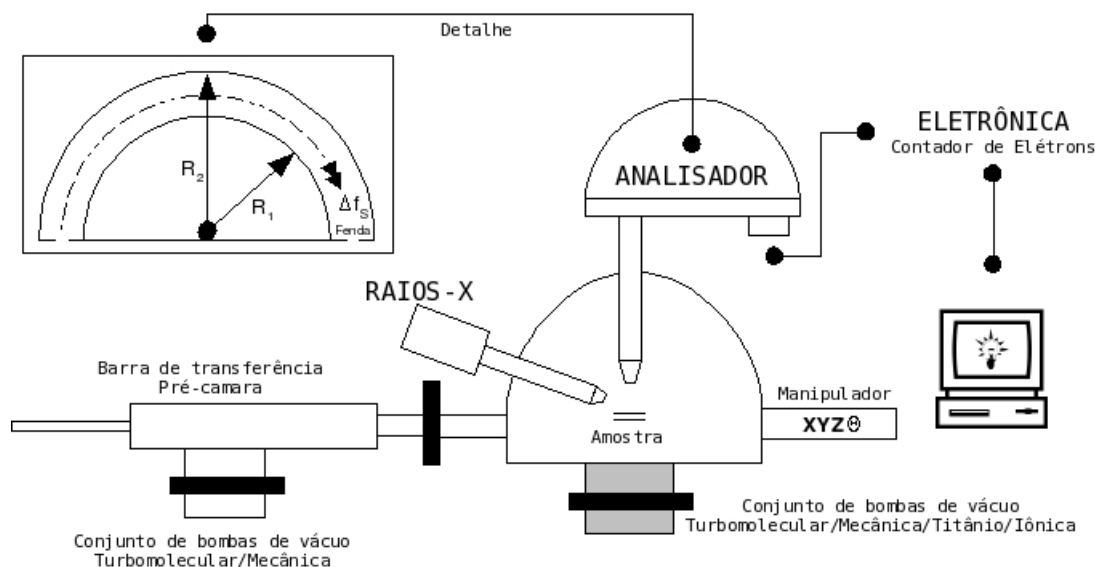


Figura 5.1: Esquema do aparato experimental utilizado. Bomba iônica Perkin-Elmer (270ℓ/s), canhão de íons para gases inertes VSW modelo AS-10, Analisador CHA da VSW modelo HA-100 – lentes 285 mm e eletrônica para aquisição de dados VSW modelo HAC-5000.

eliminam consideravelmente elementos contaminantes na superfície da amostra. O bombardeamento (*sputtering*) causa danos à rede cristalina, e para corrigir esta distorção, aquecemos a amostra para reconstruir a rede (*annealing*).

Na figura 5.1 tem-se o esquema do aparato experimental utilizado para manipulação, limpeza e execução de medidas. Utiliza-se uma pré-câmara de inserção da amostra, que através do conjunto de bombas de vácuo, é mantida pressão da ordem de 10^{-7} torr, posteriormente a amostra é transferida para câmara principal, onde a pressão encontra-se na ordem de $10^{-9} \sim 10^{-10}$ torr.

Na câmara principal há um anodo duplo de raios-X: Titânio (Ti, 4510,84 eV) e Alumínio (Al, 1486.67 eV). Um analisador do tipo CHA², um canhão de íons para gases inertes, um manipulador XYZΘ, no detalhe da figura 5.1 há um esquema simplificado do analisador que consiste em duas calotas esféricas concêntricas de raios R_1 e R_2 .

²“Concentric Hemispherical Analyser”

O analisador separa elétrons com energias específicas em direção à fenda Δf_s e posteriormente haverá o processo de contagem. Há um conjunto de lentes eletrostáticas durante o percurso do elétron até a fenda, que focam e retardam a velocidade dos elétrons antes do processo de seleção das energias. Existem dois modos de operar as lentes: FRR (taxa de retardo fixa) e FAT (transmissão fixada); no primeiro modo as lentes são ajustadas para um fator de desaceleração constante, e no segundo modo, as lentes produzem um potencial variável de acordo com a energia do elétron, e desacelerados a uma energia de passagem constante.

Neste trabalho as medidas foram realizadas no modo FAT com energia de passagem de 44 eV, onde foi almejado a melhor conciliação entre a relação entre a resolução do analisador e o número fótons detectados. A fenda de entrada e saída possuem 4 mm de abertura, e o ângulo de entrada dos elétrons pela fenda é de aproximadamente 5° , o raio médio do analisador é de 100 mm.

5.3 Implantação

A introdução do Ar nas amostras de $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ é realizada por um canhão de íons, é o mesmo equipamento utilizado para a limpeza de superfícies. Existiu grande preocupação ao validar nossos procedimentos diante do tempo de exposição e energias de implantação a que foram submetidas as amostras. O processo de implantação deve ocorrer de forma mais branda possível, na tentativa de minimizar os efeitos de deformação cristalina que eventualmente a amostra possa sofrer, e isto está ligado diretamente ao período de bombardeamento de íons e suas energias cinéticas.

Um fator bastante relevante é a concentração atômica dos átomos de Ar implantados e a profundidade atingida no processo de bombardeamento. É necessário garantir a existência de Argônio nas camadas atômicas de onde são emitidos os fotoelétrons, em particular, dentre as linhas de fotoemissão estudadas neste experimento, os elétrons de maior energia cinética correspondem a linha Auger Au $\text{M}_{5,6,7}\text{N}_{6,7}$ ($\sim > 2000$ eV). Assim, devemos implantar com a menor energia possível (minimizar deformação da rede), ao mesmo tempo, garantir a existência mensurável de Ar na camadas atômicas analisadas, a questão é: Qual é energia cinética que devemos utilizar na implantação?

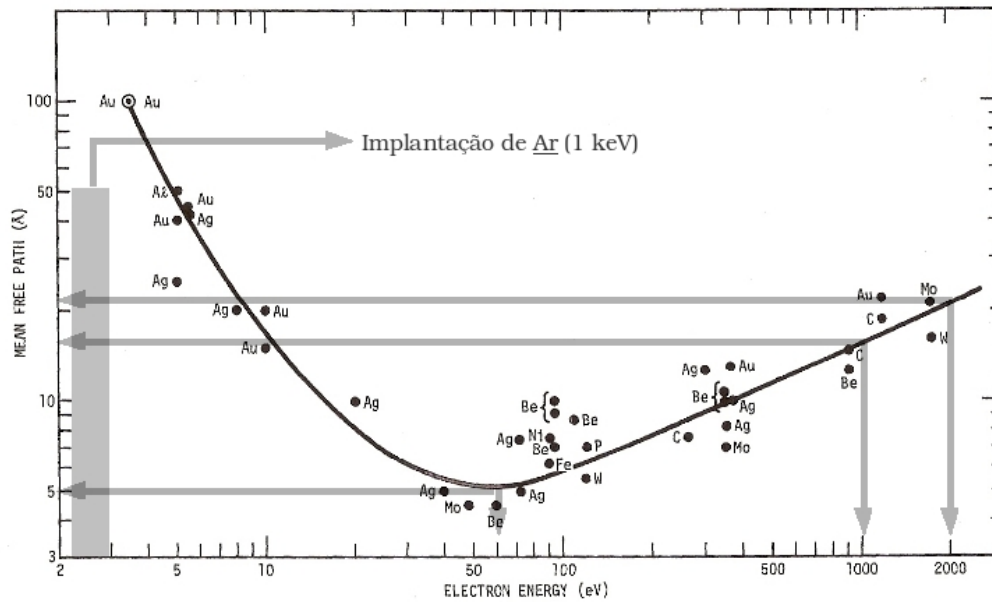


Figura 5.2: Livre caminho médio (λ) em função da energia cinética dos elétrons[49, pág. 383]. A barra vertical desenhada sobre o gráfico indica a profundidade alcançada pelo Ar com implantação à 1 keV.

A partir do gráfico da figura 5.2, do Livre Caminho Médio do Elétron em função de sua Energia Cinética, temos apontadas três setas, uma para o mínimo da função, e as outras em 1000 eV e 2000 eV, em especial (Au $M_{5,6,7}N_{6,7}$) para esta última energia cinética, o livre caminho médio corresponde a aproximadamente 23 Å.

Através de programa de simulação computacional [50]³, pudemos estimar para diversas energias cinéticas do íon de Ar a sua distribuição atômica em função da profundidade nos alvos de Pd e Au, como pode ser observado nos gráficos da figura 5.3. Na região de 23 Å~25 Å, a energia de implantação de 1 keV para Pd e Au apresentaram melhores dosagens, o que a princípio reduziria o tempo de aquisição das linhas de fotoemissão Ar2p (baixas concentrações).

Diante da grande sensibilidade da rede cristalina do Pd [25] quanto à deformação, foram verificadas as linhas de Pd3d com implantações da ordem de tempo de 10 min,

³O pacote de simulação para implantação de íons, baseou-se no modelo Kinchin-Pease [51] que leva em consideração acúmulo/produção de danos na rede cristalina, bem como possível amorfização, eventos interseccionais, válido para implantações a baixas energias e consideradas as trajetórias dos íons no cristal.

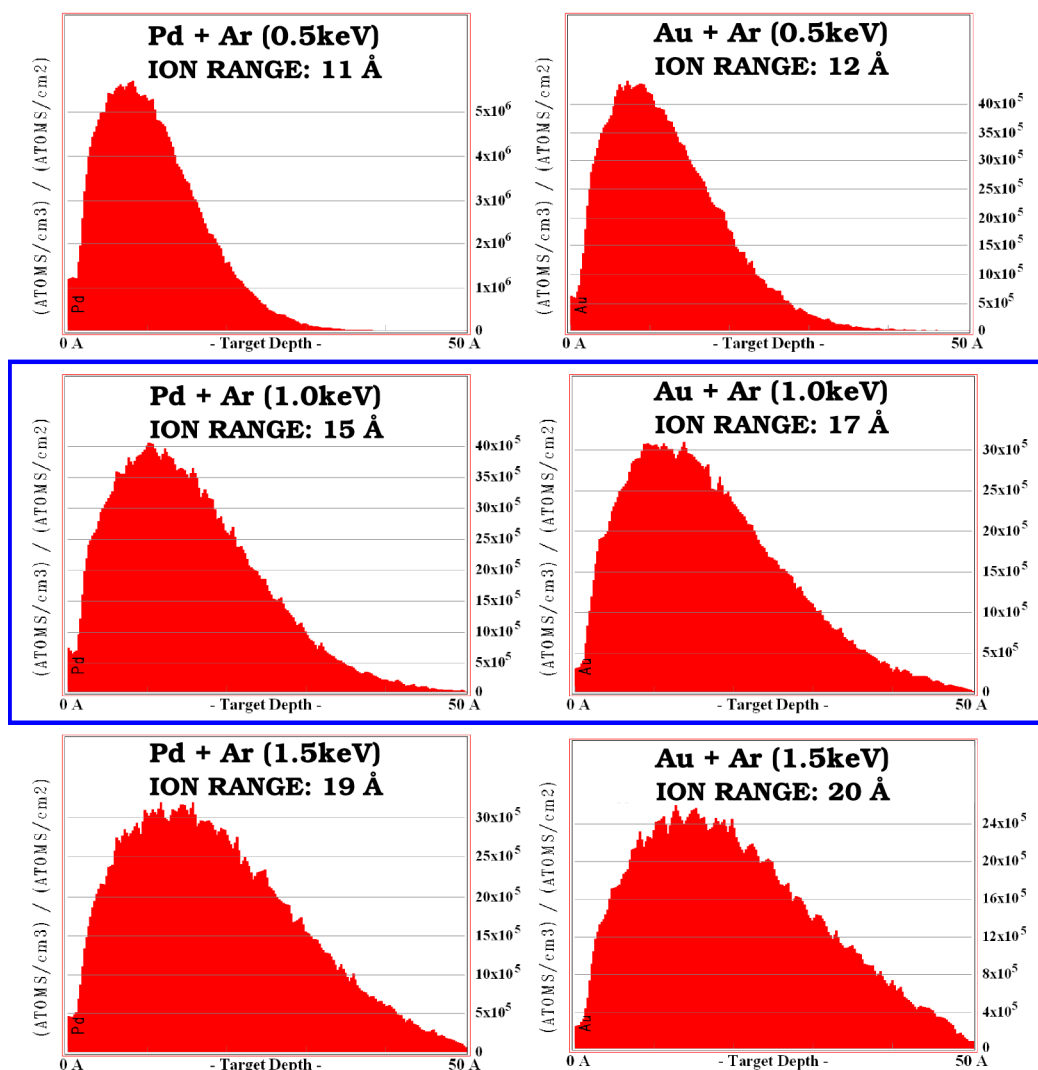


Figura 5.3: Simulação estatística para implantação de Ar em alvos de Pd e Au para energias de 0.5 keV, 1.0 keV e 1.5 keV. Dose (átomos/cm³) vs. profundidade atingida no alvo (Å). O termo “ION RANGE” refere-se à média das distâncias alcançadas do Ar nos alvos.

30 min, 1 h e 1.5 h, e comparados entre si, não existiu mudança na forma de linha. Verificou-se ainda, que as implantações da ordem de 10 min saturam a concentração atômica de Ar nas amostras, utilizando-se técnica descrita pela equação 3.5, obtivemos uma concentração atômica de Ar da ordem de 2%.

Assim, convencionou-se neste trabalho implantações de íons de Ar à 1 keV pelo tempo de exposição da ordem de 5min.

5.4 Procedimentos

As amostras foram submetidas à limpeza com Alumina (0.5 micron), em seguida, imersas em álcool isopropílico e expostas a ultrasom por 20min, depois, inserida na pré-câmara do sistema (figura 5.1) e transferida para câmara principal. A amostra passa por limpeza da superfície por bombardeamento de Ar um canhão de íons em ângulos tangenciais entre feixe de íons e amostra, depois o sistema é aquecido (“annealing” em torno de $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$). Um espectro de fotoemissão é aferido em sequência, nas regiões de C1s (~ 285 eV) e O1s (~ 530 eV), com a finalidade de avaliar eventuais contaminações.

Tabela 5.1: Concentrações de $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, obtidas por difratometria

Nominal	Apurado	
$\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$	[Au] (%)	[Pd] (%)
Au	100	—
$\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$	23 ± 4	77 ± 4
$\text{Au}_{40}\text{Pd}_{60}$	37 ± 4	63 ± 4
$\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$	47 ± 4	53 ± 4
$\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$	74 ± 4	26 ± 4
$\text{Au}_{85}\text{Pd}_{15}$	84 ± 4	16 ± 4
Pd	—	100

Foram mensuradas as concentrações das ligas metálicas pelos espectros de difração, obtendo o parâmetro de rede e aferindo o resultado pela Lei de Vergard, como descrito no capítulo 3. As linhas de difração selecionadas estão entre 0° e 90° , correspondente aos planos de difração: 111, 200, 220, 311 e 222. Os linhas de difração utilizadas estão dispostas nos gráficos da figura 5.4. Na tabela 5.1 estão descritos os valores de contrações atômicas encontrados por difratometria, portanto, correspondem aos valores nominais das ligas.

As linhas de fotoemissão medidas para ligas binárias de Pd–Au neste trabalho são: Pd3d (~ 340 eV), Pd $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (~ 2470 eV), Pd $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ ou Pd MVV (~ 330 eV), Au4f (~ 84 eV), Au4d (~ 335 eV), Au $M_5N_{6,7}N_{6,7}$ (~ 2016 eV). Após a implantação de Argônio nas amostras, são medidas novamente as linhas de fotoemissão já citadas e a linha Ar2p (~ 240 eV).

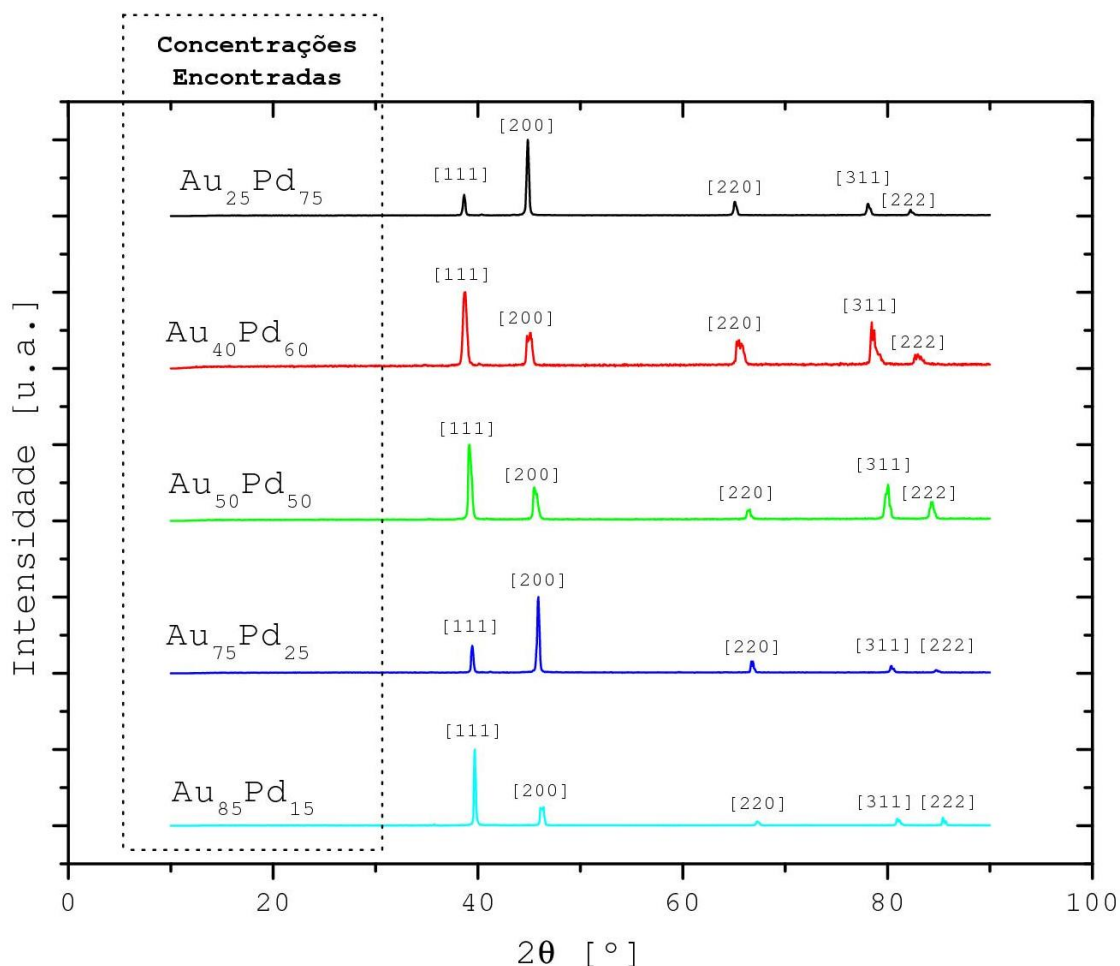


Figura 5.4: Linhas de difração para as ligas binárias do sistema Pd-Au. Os planos da FCC estão nomeados.

As concentrações atômicas para o Ar são obtidas por XPS pelo método das áreas, proposto no capítulo 3, a partir da equação 3.5, pois as informações dos planos pelo método da difratometria referem-se ao *bulk* (do volume da liga), pois devido a alta energia do anodo de Cu (~ 8.05 keV) os fotoelétrons tem um livre caminho médio grande na amostra, e a presença de Ar ocorre nas primeiras camadas da liga/metal.

As linhas utilizadas para obtenção das áreas foram $\text{Au}4d_{3/2}$, $\text{Au}4f_{7/2}$, $\text{Pd}3d_{3/2}$ e $\text{Ar}2p_{3/2}$, os valores de concentrações atômicas pelas áreas obtidas por XPS estão compilados na tabela 5.2, o que nos permite confrontação com os valores pela técnica de difra-

Tabela 5.2: Concentrações de $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, obtidas pela área dos fotopicos no XPS

Nominal	Apurado sem <u>Ar</u>		Apurado com <u>Ar</u>		
$\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$	[Au] (%)	[Pd] (%)	[Au] (%)	[Pd] (%)	[Ar] (%)
Au	100	–	100	–	2 ± 8
$\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$	20 ± 8	80 ± 8	17 ± 8	83 ± 8	3 ± 8
$\text{Au}_{40}\text{Pd}_{60}$	35 ± 8	65 ± 8	29 ± 8	71 ± 8	3 ± 8
$\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$	43 ± 8	57 ± 8	37 ± 8	63 ± 8	6 ± 8
$\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$	69 ± 8	31 ± 8	60 ± 8	40 ± 8	6 ± 8
$\text{Au}_{85}\text{Pd}_{15}$	89 ± 8	11 ± 8	84 ± 8	16 ± 8	10 ± 8
Pd	–	100	–	100	7 ± 8

tometria na tabela 5.1, apresentado no gráfico da figura 5.5. Na tabela 5.2 constam as concentrações obtidas antes e após a implantação de Ar.

A partir da propagação de erros no método de difratometria foi estimada uma incerteza nos valores de concentrações atômicas da ordem de 4%, e neste trabalho foi adotado o dobro deste valor, isto é, 8% para as incertezas no método das áreas do XPS, o que é bastante plausível, devido as aproximações propostas para a equação 3.5.

Todas as amostras foram submetidas a 10 min de implantação à 1 keV, sendo obtida uma concentração média de $(5 \pm 8) \%$ nas ligas, a amostra de Au apresentou a menor concentração de Ar, e as séries de ligas com Pd demonstraram maior dolência em relação ao processo de implantação, com maiores concentrações de Ar. Apesar do maior erro atribuído aos valores pelo método das áreas, os valores coincidem com os resultados obtidos pela difratometria. Dentro das margens de erros envolvidas, a presença de Ar pelo processo de implantação não altera de forma significativa as concentrações atômicas no sistema Au-Pd, neste contexto, quando nos referirmos aos valores nominais das ligas deste trabalho serão adotados os valores da tabela 5.1.

A seguir, no gráfico da figura 5.5 temos um comparativo dos resultados obtidos das concentrações atômicas da tabela 5.1, por difratometria, e da tabela 5.2, pelas áreas dos picos de fotoemissão (XPS).

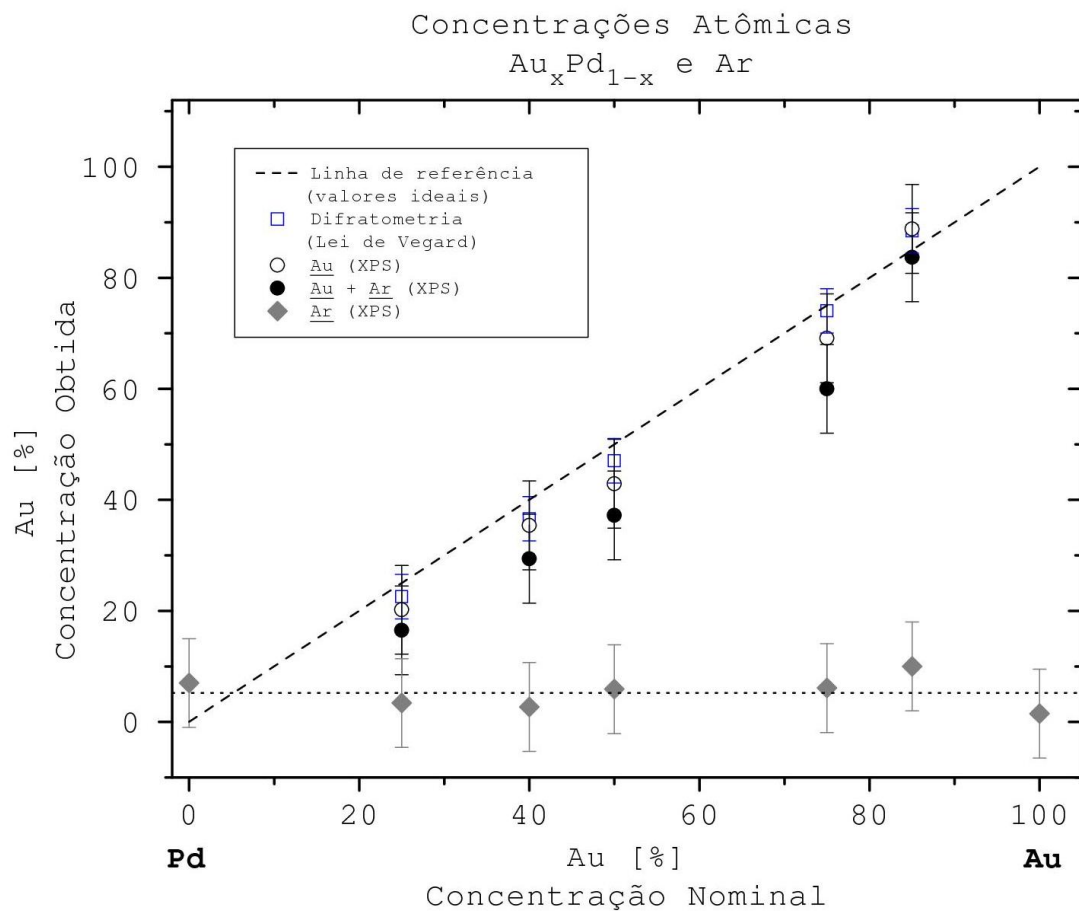


Figura 5.5: Comparativo entre os métodos de difratometria (aplicação da Lei de Vegard) e pelo método das áreas dos fotopicos (equação 3.5), para a concentração atômica em $\underline{\text{Au}}$, $\underline{\text{Pd}}$ e $\underline{\text{Ar}}$.

Capítulo 6

Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados experimentais obtidos por espectroscopia de fotoelétrons para diversas concentrações do sistema binário Au-Pd. Na primeira sessão expomos os resultados experimentais para o sistema Au-Pd **sem** a presença de Ar, e posteriormente, na sessão 6.2 serão confrontados os resultados **com** a presença de Ar para o mesmo sistema metálico. Por último, faremos algumas considerações sob o ponto do vista do Pd após o processo de implantação de Ar.

6.1 Au-Pd

Devido à incerteza sobre a posição do fotopico $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{5}{2}}$ ocasionada pela sobreposição do fotopico $\underline{\text{Au}}4d_{\frac{5}{2}}$, os deslocamentos de energia para a linha de Pd são obtidos a partir do pico $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{3}{2}}$, pois como podemos exemplificar no ajuste de curva (*fitting*) usando a forma de linha do tipo Doniach-Šunjić (vide capítulo 3), para liga $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ no gráfico da figura 6.1, observa-se a inexistência de sobreposição dos fotopicos de Au com $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{3}{2}}$. Neste trabalho, todas as linhas de fotoemissão, nas diversas concentrações do sistema Au-Pd, foram efetuados ajustes de curvas para a melhor determinação na posição dos fotopicos de $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{3}{2}}$.

O deslocamento de energia do Pd é medido pela diferença entre a posição do fotopico de $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{3}{2}}$ na liga Au-Pd e no Pd (metal puro). Referenciamos por uma linha pontilhada a posição do pico $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{3}{2}}$ (Pd puro) no gráfico (a) da figura 6.2 para as diversas concentrações do sistema metálico. Quanto menores as concentrações atômicas de Pd, menores serão as contribuições nas intensidades de linha $\underline{\text{Pd}}3d_{\frac{3}{2}}$, esta

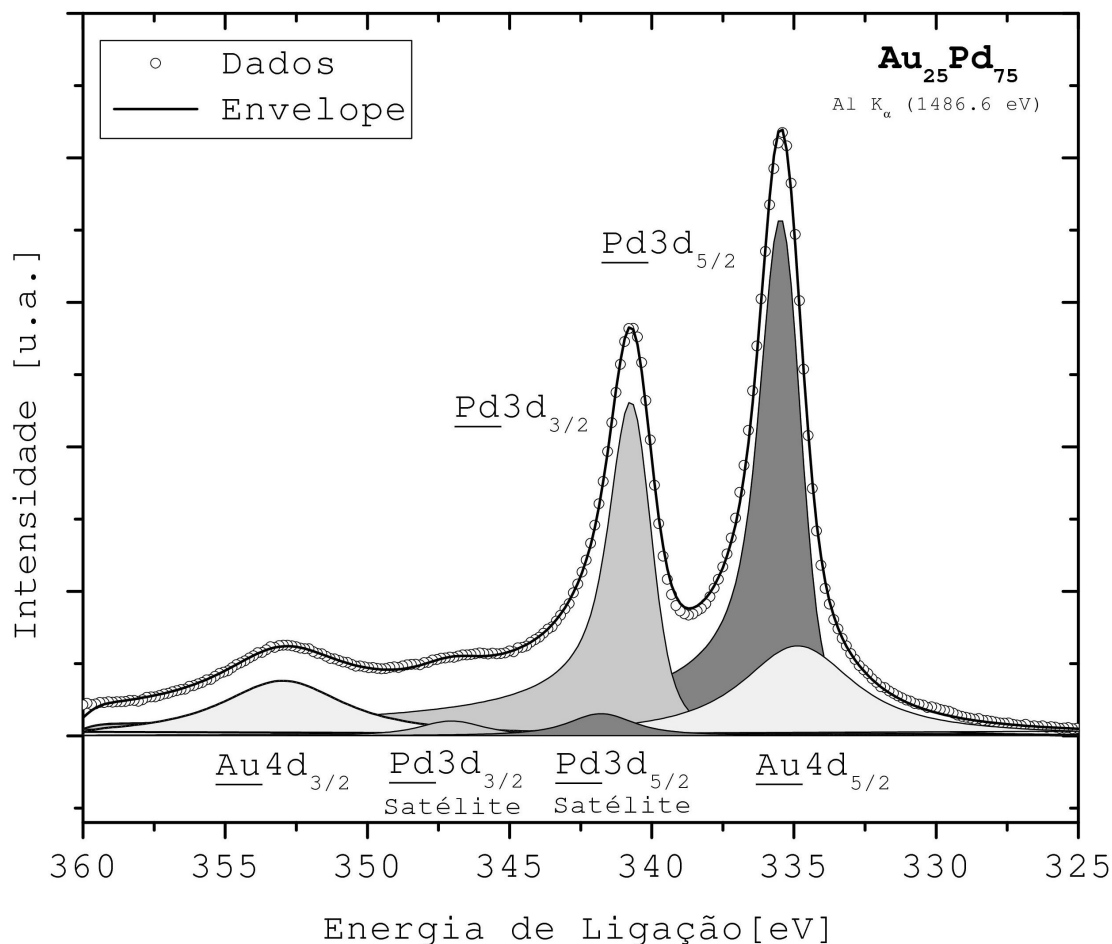


Figura 6.1: Linhas Pd3d e Au4d . Exemplo de ajuste de curva (*fitting*) de dado experimental para liga $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$, onde, sob a curva envelope observa-se a sobreposição dos satélites de Pd com as demais linhas, e também dos fotopicos $\text{Pd3d}_{5/2}$ e $\text{Au4d}_{5/2}$.

condição pode gerar dificuldades nos ajustes de curva devido a grande contribuição da linha Au4d para as ligas ricas em Au , como por exemplo na amostra $\text{Au}_{85}\text{Pd}_{15}$.

Como as contribuições em intensidade dos satélites das linhas $\text{Pd3d}_{3/2}$ e $\text{Pd3d}_{5/2}$ são pequenas, desta forma, a estratégia adotada para as amostras com altas concentrações de Au na execução do *fitting* foi vincular os satélites do Pd a uma distância da ordem de (6.3 ± 0.1) eV de seus fotopicos correspondentes, este valor foi obtido a partir das posições dos satélites na amostra metálica pura de Pd , e adotada para

os demais ajustes. No gráfico da figura 6.1, como podemos observar no detalhe do ajuste de curva a posição dos satélites do Pd, em contrapartida perde-se a informação da posição do satélite da linha Pd3d_{3/2} devido a sobreposição da linha Au4d_{3/2}, como pode ser notado no gráfico (a) da figura 6.2 para $x \geq 40$.

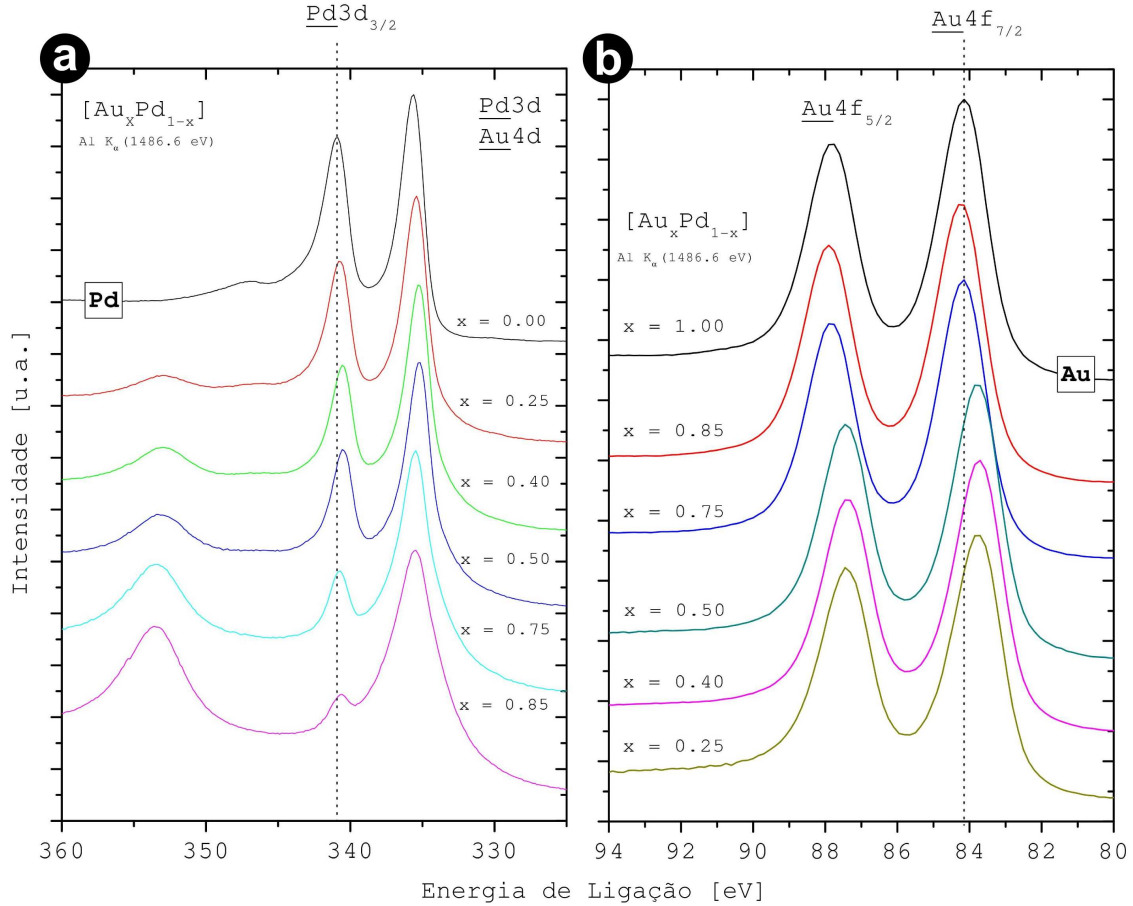


Figura 6.2: (a) Linhas Pd3d e Au4d para Pd metálico e demais ligas sem a presença de Ar, os deslocamentos químicos para o Pd são medidos a partir do pico de fotoemissão Pd3d_{3/2} (evidenciado pela linha pontilhada).

(b) Linhas Au4f_{7/2} e Au4f_{5/2}, para Au metálico e demais ligas sem a presença de Ar, os deslocamentos químicos para o Au são medidos a partir do pico de fotoemissão Au4f_{7/2} (evidenciado pela linha pontilhada).

Os deslocamentos da Energia de Ligação do Au são medidos em relação ao pico Au4f_{7/2} do metal puro de Au, no gráfico (b) da figura 6.2 a linha pontilhada demarca

qualitativamente estes *shifts* para as outras concentrações do sistema binário Au-Pd. Nesta região de energias não existem sobreposições das linhas do Pd com Au4f. Mesmo quando em baixas concentrações de Au na liga, a sua linha espectral se apresenta com boa qualidade para a determinação das posições do fotopico Au4f_{7/2}, obtidos pelo ajuste de curva da função Doniach-Šunjić; no caso metal puro ($x = 1$) Au o parâmetro de ajuste α é igual a zero¹ na equação 3.1, uma vez a sua banda de valência é completa, não existindo assimetria. Já o ajuste de curva do parâmetro α para as ligas ($x \neq 1$) poderão assumir valores diferentes de zero, devido aos estados desocupados da banda de valência do Pd próximo ao Nível de Fermi, que contribuirão para o espalhamento dos fotoelétrons do Au.

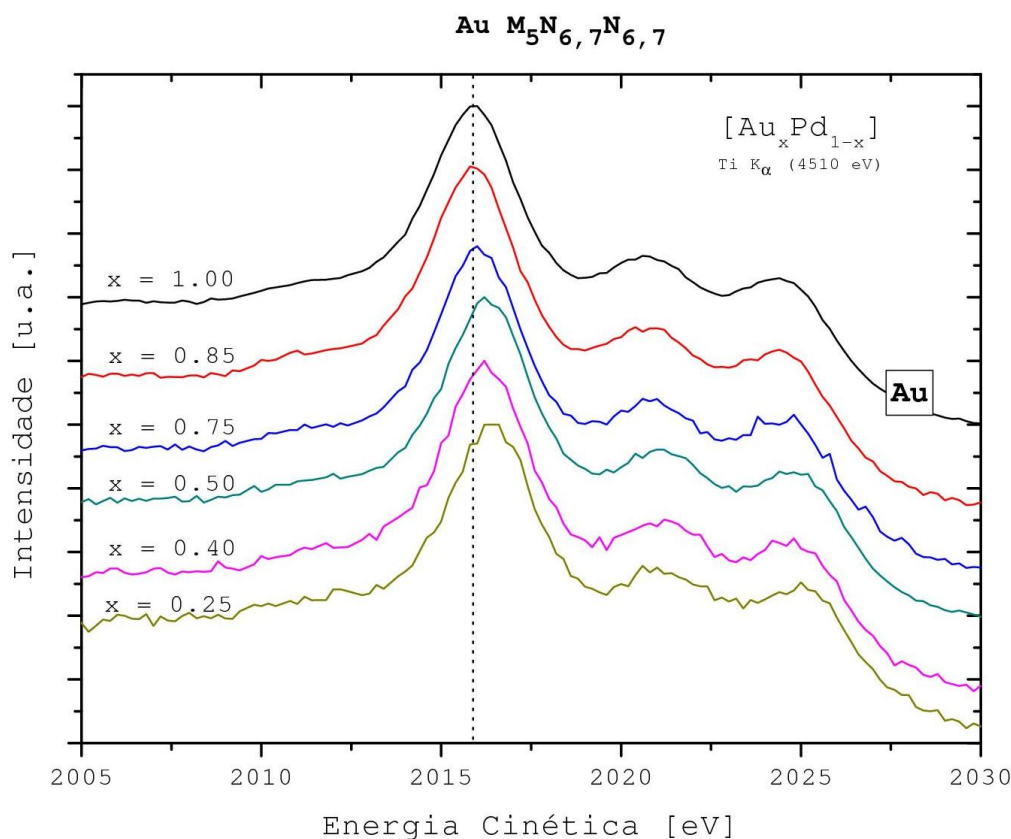


Figura 6.3: Linhas Auger Au M₅N_{6,7}N_{6,7} para Au metálico e demais ligas sem a presença de Ar, os deslocamentos químicos para o Au são medidos a partir do pico principal (evidenciado pela linha pontilhada). O *shift* da linha Auger está relacionado com a variação do Nível de Fermi Relativo [4] da liga.

¹Quando $\alpha = 0$ a forma de linha da equação 3.1 se reduz a uma Lotentziana

A variação do Nível de Fermi é obtida pela equação 4.14, a partir do deslocamento da Energia Cinética da transição Auger ($\Delta K_{Au}(x)$) do Au [36, 48, 17, 4, 19, 47], neste trabalho pela transição Au $M_5N_{6,7}N_{6,7}$. No gráfico da figura 6.3 pode-se observar as transições para diversas concentrações atômicas de Au sem a presença de Ar, foi utilizado um ânodo de Ti (4510 eV) por tratar-se de transição de alta energia. O *shift* da linha Au $M_5N_{6,7}N_{6,7}$ é referenciado pelo pico mais intenso da transição.

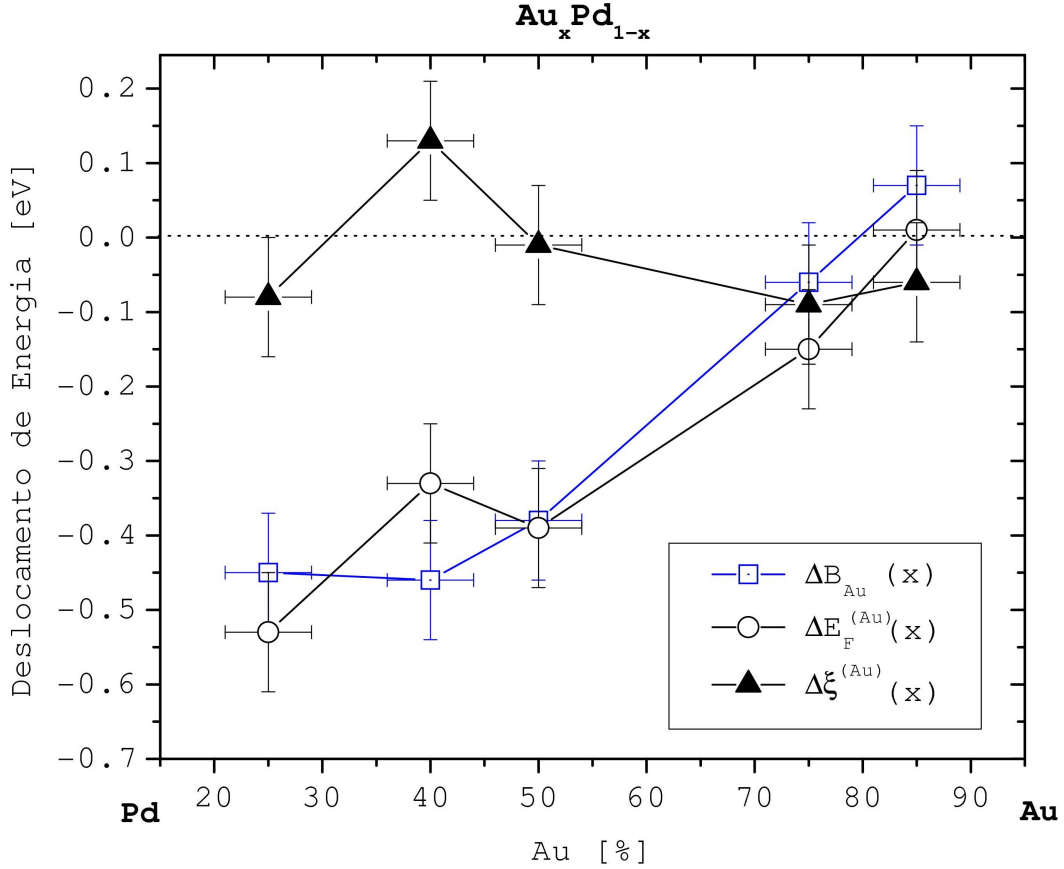


Figura 6.4: Deslocamentos de energia com referência ao Au, sem a presença de Ar. $\Delta B_{Au}(x)$ representa o deslocamento da Energia de Ligação na linha Au4f_{7/2}, $\Delta E_F^{(Au)}(x)$ é a variação negativa do deslocamento na Energia Cinética da transição Auger Au $M_5M_{6,7}M_{6,7}$, ou seja, $-\Delta K_{Au}(x)$, e o parâmetro Auger definido por $\Delta \xi^{(Au)}(x) \equiv -\Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x)$.

Os deslocamentos de Energia mensurados neste trabalho no sistema binário Au-Pd sem a presença de Ar estão compilados no gráfico da figura 6.4, e considerando

a incerteza experimental, os deslocamentos encontrados estão de acordo com a literatura² [4]. Os valores em $\Delta E_F^{(Au)}(x)$ referem-se a variação da Energia de Fermi Relativo, obtidos a partir da equação 4.14, que corresponde a variação negativa do deslocamento da Energia Cinética da transição Auger.

Da equação 3.16, temos que o Deslocamento Químico é uma contribuição da variação do Nível de Fermi e das interações de ordem Coulombiana (alterações de volume atômico e/ou transferência/rearranjo de carga), assim retomando o gráfico da figura 6.4, dentro dos limites de incerteza experimental para os deslocamentos, nota-se que linha $\Delta B_{Au}(x)$ se sobrepõe aos resultados em $\Delta E_F^{(Au)}(x)$, ratificando que as contribuições da variação de volume e da transferência de carga no sistema metálico Au-Pd podem ser negligenciados [4, 19], por comparação da equação 3.16 com o que foi ilustrado na equação 1.4, isolamos o termo associado das interações Coulombianas, tal que:

$$\Delta \omega^{(Au)}(x) = \Delta E_F^{(Au)}(x) - \Delta B_{Au}(x) \quad (6.1)$$

Utilizando a equação 4.14, teremos:

$$\Delta \xi^{(Au)}(x) \equiv \Delta \omega^{(Au)}(x) = -\Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x) \quad (6.2)$$

Definimos a variação do Parâmetro Auger o termo Coulombiano da equação 6.2, tal que $\xi^{(Au)} \equiv -K_{Au} - B_{Au}$ para Au, e $\xi^{(Au)}(x) \equiv -K_{Au}(x) - B_{Au}(x)$ para as ligas Au-Pd, logo $\Delta \xi^{(Au)}(x) = \xi^{(Au)}(x) - \xi^{(Au)}$, onde no gráfico da figura 6.4 observamos os valores obtidos para $\Delta \xi^{(Au)}(x)$, que refere-se a contribuição dos elétrons da banda de valência do Au no *shift* químico em Au4f_{7/2} [4], por outro lado, o estado final do átomo após da transição Auger terá duas vacâncias, que interagem entre si e com os demais níveis atômicos, assim a variação do Parâmetro Auger também está associado com a relaxação dos níveis atômicos [52].

Diante da propagação de erros nas medidas da variação do Parâmetro Auger, e atentando que as flutuações dos resultados em torno de 0 (zero) para $\Delta \xi^{(Au)}(x)$,

²Gráfico (a) da figura 1.4, página 11

então, podemos negligenciar seus valores, isto implica que as interações Coulombianas devido a variação do volume atômico, a transferência de carga e o rearranjo eletrônico entre os próprios níveis no Au são nulos, desta forma ratificamos os resultados obtidos pelos experimentos de Nascente et al. [4].

Os resultados apresentados serão utilizados como base de confrontação para o sistema Au-Pd com a presença de Ar, assim será possível diagnosticar eventuais alterações no sistema metálico após processo de implantação do referido Gás Nobre, o que apresentaremos a seguir.

6.2 Au-Pd + Ar

Todas as amostras foram submetidas às mesmas condições para a implantação de Ar, em torno de 5 min à 1 keV de Energia Cinética, que deu-se logo após as medidas de fotoemissão com a amostra limpa (referência sem Ar), e sempre com o monitoramento das linhas de C e O antes e depois do processo de implantação.

Todas as linhas de fotoemissão foram refeitas, e agora com a presença de Ar, também foram obtidas as linhas Ar2p_{3/2} e Ar2p_{1/2}. Devido as baixas concentrações de Ar, como expomos no gráfico da figura 5.5, o tempo de aquisição destes espectros são muito longos, da ordem de 30h para as menores concentrações de Ar, devido a baixa contagem de fotoelétrons da linha Ar2p.

As larguras de linha dos fotopicos Ar2p_{3/2} e Ar2p_{1/2} refletem as contribuições da largura de linha do Raio-X (Al K_α: ~0.85 eV) e do analisador (FAT44: ~1 eV), já que largura de linha natural, associado ao tempo de vida do fotoburaco pelo princípio da incerteza de Heisenberg³, é da ordem de 110 meV [53, 54]. Devido as baixas intensidades das linhas e a contribuição do *background*⁴, um intenso esforço foi concentrado no ajustes de curva em todas as linhas Ar2p com relação a posição do centróide dos picos. Pelas incertezas na subtração deste *background*, é importante ressaltar que para as mais baixas concentrações de Ar foram necessários diversos ajustes de curvas e foi tomada a média das posições do centróide Ar2p_{3/2}.

³Equação 2.3, página 23

⁴Elétrons espalhados com baixa Energia Cinética

Os deslocamentos de energia para o Ar são medidos a partir do fotopico Ar2p_{3/2} com referência ao Ar implantado no Au, no gráfico da figura 6.5 podemos observar a linha Ar2p para as séries de ligas do sistema Au-Pd, de acordo com nossas expectativas este deslocamento representa a variação do Nível de Fermi Relativo, conforme foi proposto pela equação 4.16.

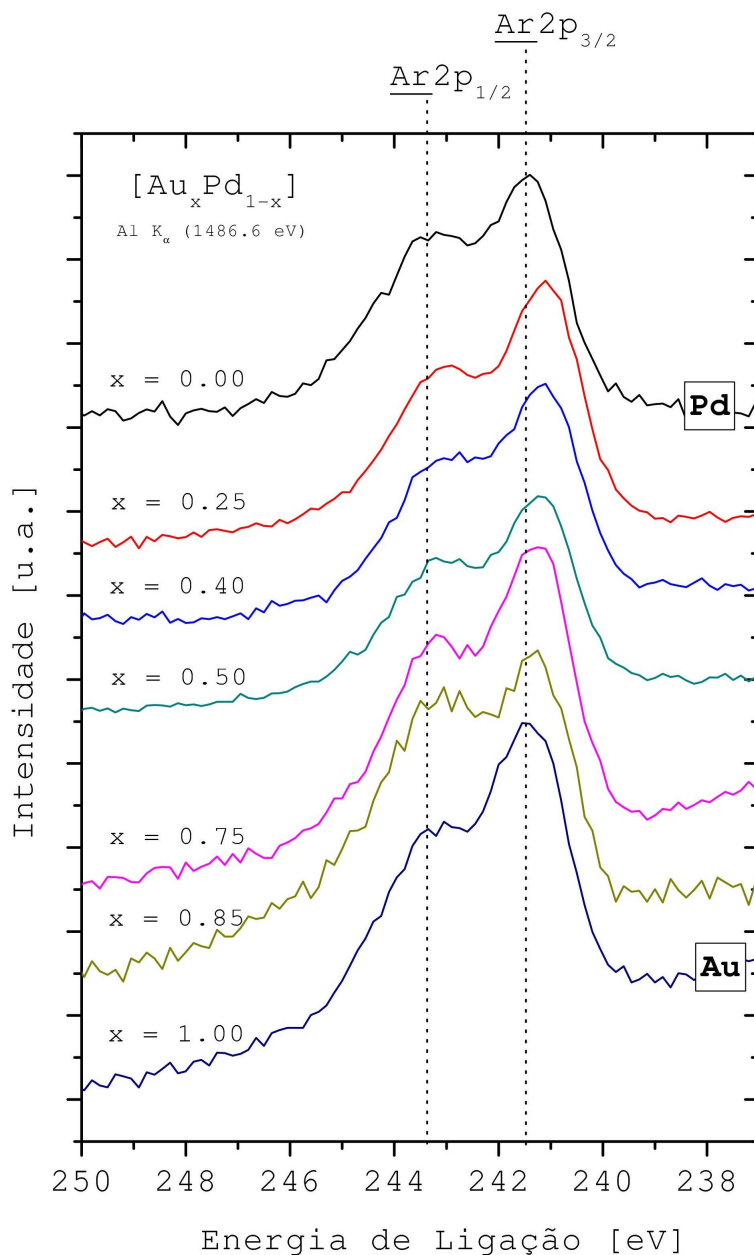


Figura 6.5: Linhas Ar2p_{3/2} e Ar2p_{1/2} em Au, Pd e suas respectivas ligas.

Nos gráficos (a) e (b) da figura 6.6, observamos a comparação dos deslocamentos de energia nas linhas Au4f_{7/2} e Au M₅N_{6,7}N_{6,7} respectivamente, antes e depois da implantação de Ar. No gráfico (a), os valores dos deslocamentos, $\Delta B_{Au}(x)$ com e sem a presença de Ar, estão dentro do erro experimental e as duas curvas quase se sobrepõem.

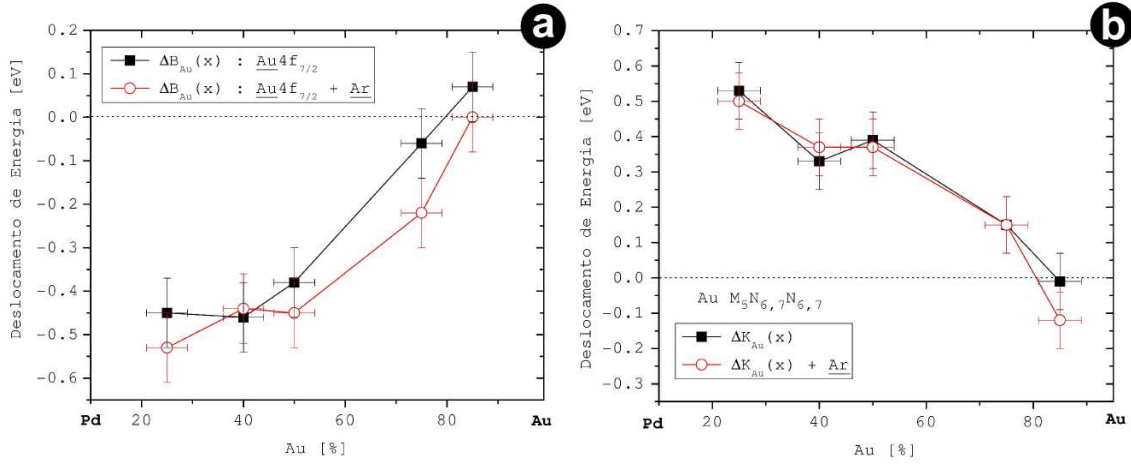


Figura 6.6: (a) Comparativo entre os Deslocamentos da Energia de Ligação nas linhas Au4f_{7/2} sem e com Ar implantado. (b) Comparativo entre os Deslocamentos de Energia Cinética nas linhas Auger Au M₅M_{6,7}M_{6,7} sem e com Ar implantado.

Da mesma forma, observando a comparação dos deslocamentos na linha Auger do gráfico (b), verifica-se mais incisivamente a sobreposição das séries de ligas com e sem o Ar. O deslocamento $\Delta K_{Au}(x)$ representa a variação do Nível de Fermi Relativo da liga, e após a implantação, constata-se que a presença do Ar não altera a informação $\Delta E_F(x)$ obtida do Au. Este resultado demonstra a natureza inerte do nosso processo de implantação, sem alterações no Nível de Fermi.

No gráfico da figura 6.7, temos os deslocamentos de energia para o sistema Au-Pd com a presença de Ar, onde a variação da Energia de Fermi Relativa, $\Delta E_F^{(Au)}(x)$, representa a variação negativa do deslocamento Auger da linha Au M₅N_{6,7}N_{6,7}, conforme a aplicação da equação 4.14 sobre os resultados do gráfico (b) da figura 6.6.

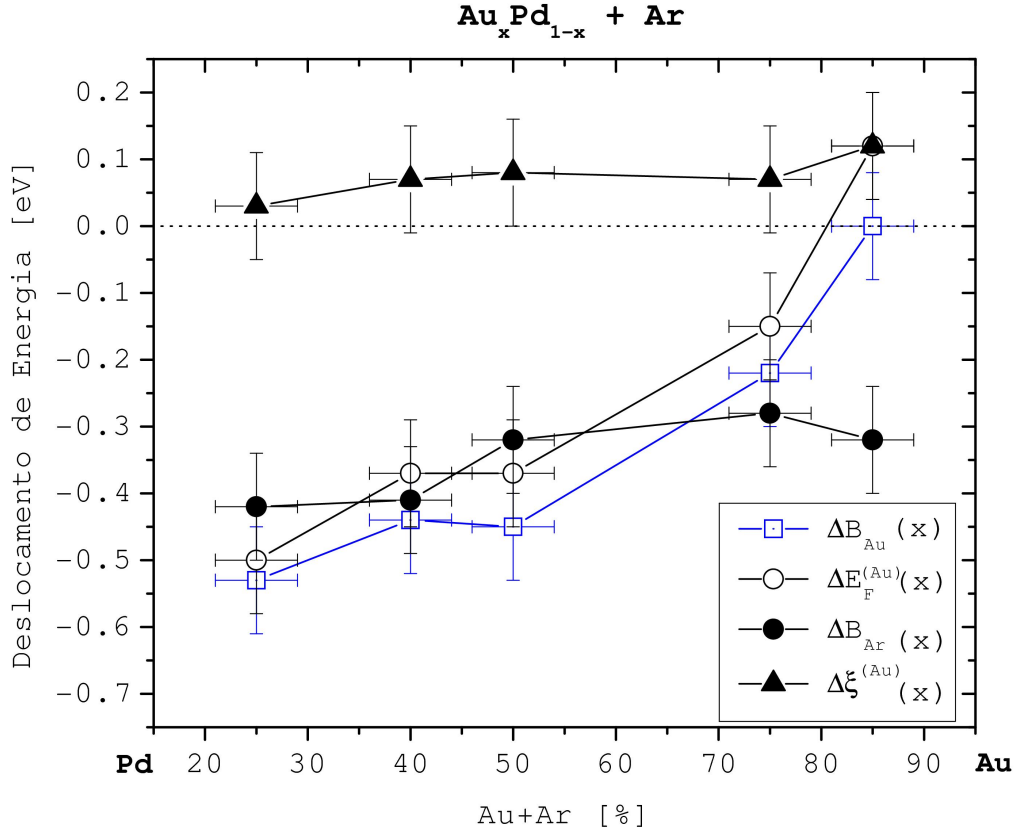


Figura 6.7: Deslocamentos de energia com referência ao Au, **com** a presença de Ar. $\Delta B_{Au}(x)$ representa o deslocamento da Energia de Ligação na linha Au4f_{7/2}, $\Delta B_{Ar}(x)$ representa o deslocamento da Energia de Ligação na linha Ar2p_{3/2}, $\Delta E_F^{(Au)}(x)$ é a variação negativa do deslocamento na Energia Cinética da transição Auger Au M₅M_{6,7}M_{6,7}, ou seja, $-\Delta K_{Au}(x)$, e o Parâmetro Auger definido por $\Delta \xi^{Au}(x) \equiv \Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x)$.

A linha $\Delta B_{Ar}(x)$, que representa o deslocamento de Energia de Ligação da linha Ar2p_{3/2}, possui a mesma tendência e os valores tem a mesma ordem de grandeza da linha $\Delta E_F^{(Au)}(x)$, a distância média em módulo entre as duas curvas é da ordem da incerteza experimental nos deslocamentos de energia. Assim estes resultados validam a proposta deste projeto de utilizar de átomos de Ar na determinação da variação do Nível de Fermi relativo no sistema Au-Pd, pela equação 4.16. Em $x = 85$, referente

a amostra $\text{Au}_{85}\text{Pd}_{15}$, apresentou um valor fora de contexto com os demais pontos da série, com o aumento da concentração de Au na liga as concentrações atômicas de Ar implantado são menores e eventualmente a aquisição de dados pode ter sido prejudicada, e esta aquisição será refeita em ocasião oportuna.

No gráfico da figura 6.7, pode-se notar que a variação do Parâmetro Auger com a presença de Ar não sofreu alterações significativas dentro das margens de erros quando comparado pelo gráfico da figura 6.4 no sistema metálico/binário antes da implantação. Como descrito anteriormente, este resultado reflete a contribuição Coulombiana referente a transferência de carga e as alterações de volume atômico, desde que $\Delta K_{\text{Au}}(x)$ obedeça a relação 4.14, e mesma forma como foi interpretada a linha $\Delta \xi^{\text{Au}}(x)$ no sistema sem o Gás Nobre, e podemos então negligenciar os termos de transferência de carga e alterações de volume com a presença de Ar após sua implantação.

Portanto, os resultados confrontados dos deslocamentos de energia, antes e após a implantação, viabilizam a utilização de átomos de Ar para determinação da Energia de Fermi Relativo, e que o processo de implantação não favorece alterações do volume atômico e de transferência de carga entre os átomos da liga, ou no rearranjo de carga entre os níveis atômicos do Au.

6.3 Pd+Ar

Uma grande preocupação deste trabalho foi minimizar e posteriormente avaliar os eventuais danos na rede cristalina pelo processo de implantação. Os resultados obtidos pelos deslocamentos das linhas de Au, apresentados pelos gráficos (a) e (b) da figura 6.6, demonstraram que a implantação de Ar não alteraram a distribuição de carga e o volume atômico do Au. Devido a grande sensibilidade da rede cristalina do Pd [25], investigaremos os efeitos da implantação a partir das mudanças de seus deslocamentos de energia.

Os satélites nas linhas de Pd3d estão relacionados com estados desocupados próximos ao Nível de Fermi, devido a sobreposição da linha Au4d e da linha Pd3d $_{\frac{3}{2}}$ a informação do satélite da linha Pd3d $_{\frac{5}{2}}$ é prejudicada, e como vimos no gráfico (a) da figura 6.2, com o aumento da concentração do Au a posição e a intensidade dos

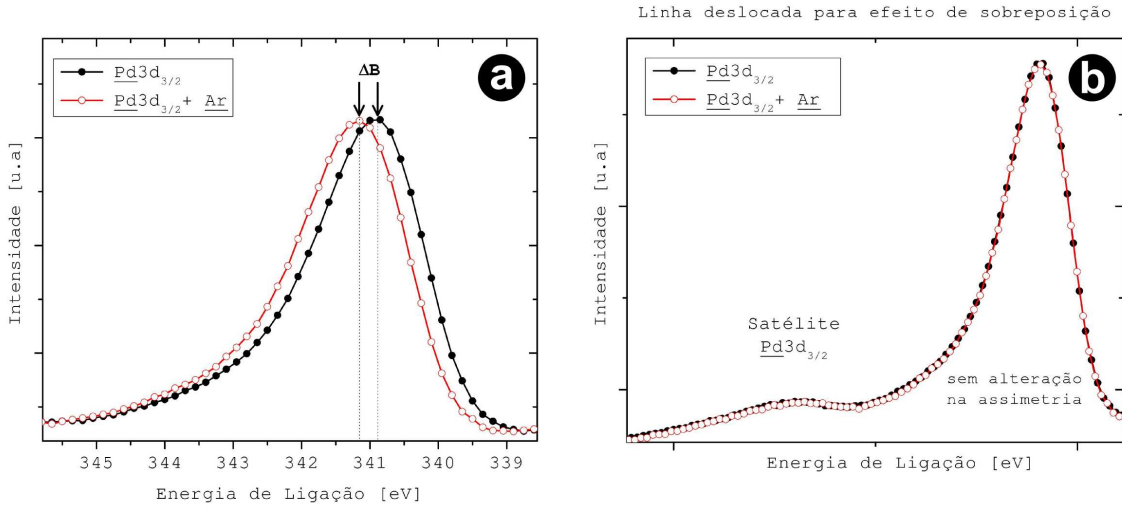


Figura 6.8: (a) Após a implantação de Ar é observado um deslocamento na energia de linha $\text{Pd}3d_{3/2}$. (b) Sobreposição da linha $\text{Pd}3d_{3/2}$ após a implantação de Ar não sendo observada alteração na assimetria na linha.

satélites para da linha $\text{Pd}3d_{3/2}$ podem gerar dubiedade no ajuste de curvas, desta forma foi determinada a posição relativa dos satélites com os seus respectivos fotopicos pela linha do metal Pd puro, que posteriormente serviu de base para os ajustes de curvas para as demais concentrações. Vale ressaltar que, assumindo a mesma posição relativa dos satélites não representa uma condição ideal, ou absolutamente correta, para os ajustes da curvas para todas as amostras, entretanto, a grande largura e baixa intensidade das linhas de satélites do Pd não afetam de forma significativa a posição do fotopico $\text{Pd}3d_{3/2}$.

Nos gráficos (a) e (b) da figura 6.8 comparamos a linha $\text{Pd}3d_{3/2}$ com a presença de Ar na amostra metálica de Pd puro, e foi observado um deslocamento de energia de $\Delta B = (0.41 \pm 0.08)$ eV, indicando alterações no ambiente químico causadas após o processo de implantação. Com as linhas de $\text{Pd}3d_{3/2}$ comparadas por sobreposição no gráfico (b), constatou-se que as assimetrias das linhas, relacionadas com as perdas de energia do fotoelétron para os elétrons (excitação) próximos ao Nível de Fermi, não sofreram alteração, da mesma forma a distância do satélite em relação a seu fotopico permaneceu inalterada, ou seja, a implantação de Ar não alterou a distribuição eletrônica da Banda de Valência.

Para investigar a origem dos deslocamentos de energia verificados no Pd e também para as demais ligas do sistema Au-Pd após a implantação, examinaremos as alterações sofridas no termo Coulombiano do deslocamento, isolando-o da equação 1.4 para linha Pd3d_{3/2} termos:

$$\Delta\omega^{(Pd)}(x) = \Delta E_F^{(Pd)}(x) - \Delta B_{Pd}(x) \quad (6.3)$$

Onde a variação do Nível de Fermi Relativo é:

$$\Delta E_F^{(Pd)}(x) = E_F(x) - E_F^{(Pd)} \quad (6.4)$$

O termo $E_F(x)$ representa o Nível de Fermi na liga, por outro lado, de forma análoga ao Au teremos que $\Delta E_F^{(Au)}(x) = E_F(x) - E_F^{(Au)}$, isolando $E_F(x)$ e substituindo na equação 6.3, rerranjamos:

$$\Delta E_F^{(Pd)}(x) = \overbrace{\Delta E_F^{(Au)}(x)}^{-\Delta K_{Au}(x)} - \underbrace{(E_F^{(Pd)} - E_F^{(Au)})}_{-0.7 \text{ eV [36, 4]}} \quad (6.5)$$

Obtem-se a relação $\Delta E_F^{(Pd)}(x)$ pela substituição da equação 4.14 na variação do Nível de Fermi da equação 6.5, obtemos o termo constante, $F(Pd - Au) \equiv E_F^{(Pd)} - E_F^{(Au)}$, pelo Colorário de Transitividade [36] que a seguir delinearemos sua idéia principal.

Sejam $A_x D_{1-x}$ e $B_x D_{1-x}$, onde os elementos componentes destas ligas binárias não transfiram carga e inexistam alterações em seus volumes atômicos, e pela aplicação teoria exposta no capítulo 4, onde “A” e “B” estão em baixas concentrações atômicas, isto é, $x \rightarrow 0$, então $\lim_{x \rightarrow 0} E_F(x) \approx E_F^D$ para as duas ligas, e utilizando esta aproximação na equação 4.13, teremos:

$$-\Delta K_A(x \approx 0) = E_F^D - E_F^A, \text{ para a liga } A_x D_{1-x} \quad (6.6)$$

$$-\Delta K_B(x \approx 0) = E_F^D - E_F^B, \text{ para a liga } B_x D_{1-x} \quad (6.7)$$

Isolando e comparando E_F^D ,

$$\Delta K_A(x) - \Delta K_B(x) = E_F^A - E_F^B \quad (6.8)$$

Pela equação 6.8, verifica-se a diferença entre os deslocamentos Auger de “A” e “B” não dependem da concentração, assim, definindo $F(A - B) \equiv E_F^A - E_F^B$, e a partir destas colocações podemos incluir um elemento “D”, de forma que não altere a relação quando acrescentamos o termo E_F^D , dando o origem a Relação de Transitividade, isto é:

$$E_F^A - E_F^B = E_F^A - E_F^B + (E_F^D - E_F^D) \quad (6.9)$$

$$\underbrace{E_F^A - E_F^B}_{F(A-B)} = \underbrace{(E_F^A - E_F^D)}_{F(A-D)} - \underbrace{(E_F^D - E_F^B)}_{F(B-D)} \quad (6.10)$$

A validade da Relação de Transitividade, equação 6.10 requer a inexistência de transferência de carga entre os elementos e alterações de volume, desta forma, voltando ao problema inicial da equação 6.5 e aplicando em $E_F^{Pd} - E_F^{Au}$, com referência ao Cu, por exemplo, teremos:

$$\underbrace{E_F^{Pd} - E_F^{Au}}_{F(Pd-Au)} = \underbrace{(E_F^{Pd} - E_F^{Cu})}_{F(Pd-Cu)} - \underbrace{(E_F^{Au} - E_F^{Cu})}_{F(Au-Cu)} \quad (6.11)$$

$$= \underbrace{(\Delta K_{Pd}(x) - \Delta K_{Cu}(x))}_{-0.4 \text{ eV}} - \underbrace{(\Delta K_{Au}(x) - \Delta K_{Cu}(x))}_{0.3 \text{ eV}} \quad (6.12)$$

Como no Cu não há alteração de volume atômico e transferência de carga na formação de liga com Pd e Au, então para baixas concentrações de Cu temos $F(Pd - Cu) = -0.4 \text{ eV}$ e $F(Au - Cu) = 0.3 \text{ eV}$ [17, 19, 36], desta forma obtemos o termo $F(Pd - Au) = -0.7 \text{ eV}$ da equação 6.5.

Finalmente, para a contruição eletrônica para o deslocamento da linha Pd3d_{3/2}, dada pela equação 6.3, substituímos a equação 6.5:

$$\Delta\omega^{(Pd)}(x) = -\Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Pd}(x) + 0.7 \text{ eV} \quad (6.13)$$

No gráfico (a) da figura 6.9 temos um comparativo dos valores de $\Delta\omega^{(Pd)}(x)$, antes e após a implantação de Ar. Os deslocamentos de energia para as duas curvas aumentam com a concentração de Au na liga, que contribui no aumento da banda *d* da liga [4]. Este resultado demonstra a forte contribuição no rearranjo de cargas entre os próprios níveis no Pd, devido aos seus estados desocupados na Banda de Valência.

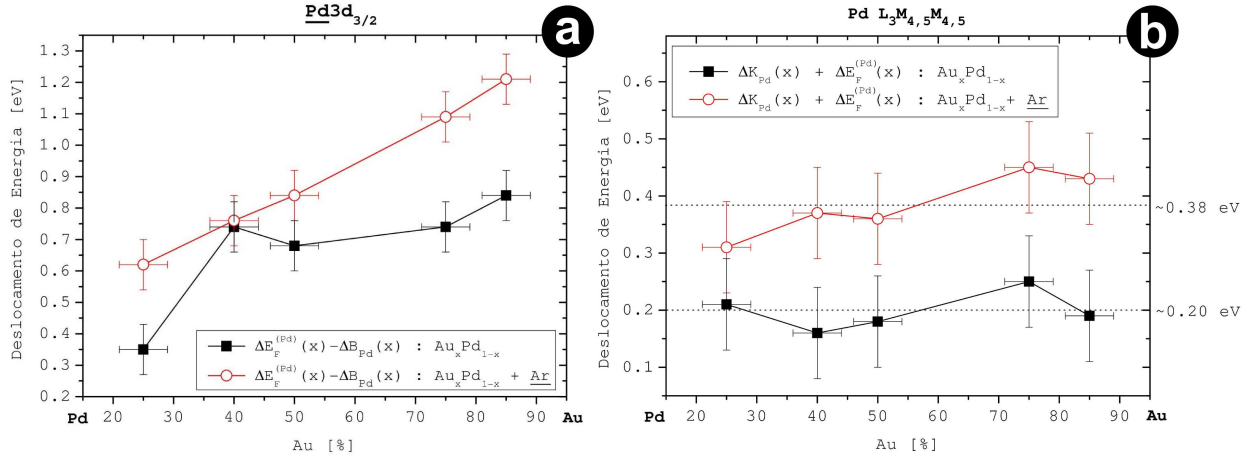


Figura 6.9: (a) Comparação entre as contribuições dos elétrons de valência no Deslocamento de Energia de Ligação da linha Pd3d_{3/2} após a implantação de Ar. (b) Comparação entre as contribuições dos elétrons de valência no Deslocamento de Energia Cinética da linha Auger Pd L₃M_{4,5}M_{4,5} após a implantação de Ar.

No gráfico (a), acima, constata-se um deslocamento da linha $\Delta\omega^{(Pd)}(x)$ após a implantação. Comparando os resultados obtidos do Pd do gráfico (a) da figura 6.9 com os publicados por Nascente et al. [4], exposto no gráfico (b) da figura 1.4, observa-se que os valores de contribuição eletrônica, $\Delta\omega^{(Pd)}(x)$ com Ar, têm a mesma ordem de grandeza.

Da mesma forma, a partir dos resultados obtidos da linha Auger do Pd e retirando a contribuição da Energia de Fermi Retativa da equação 3.17, dada pela equação 6.13, obtemos a contribuição eletrônica no deslocamento Pd L₃M_{4,5}M_{4,5}, que destacamos no gráfico (b). As linhas Auger do Pd L₃M_{4,5}M_{4,5}, ratificam o deslocamento encontrado entre as linhas Pd3d_{3/2}. No gráfico (b) da figura 6.9, as linhas mantêm o mesmo comportamento, em pontilhado destacam-se as médias dos valores

da contribuição eletrônica observando-se um deslocamento após a implantação de Ar da ordem (0.18 ± 0.08) eV após a implantação.

As contribuições eletrônicas nos Deslocamentos Químicos do Pd refletem um rearranjo de elétrons entre os seus próprios níveis, como visto no sistema Au-Pd+Ar, os resultados do Au pós implantação demonstraram a inexistência de transferência de carga entre os elementos da liga, entretanto para o Pd, por seus deslocamentos, revelaram mudanças após a implantação de Ar.

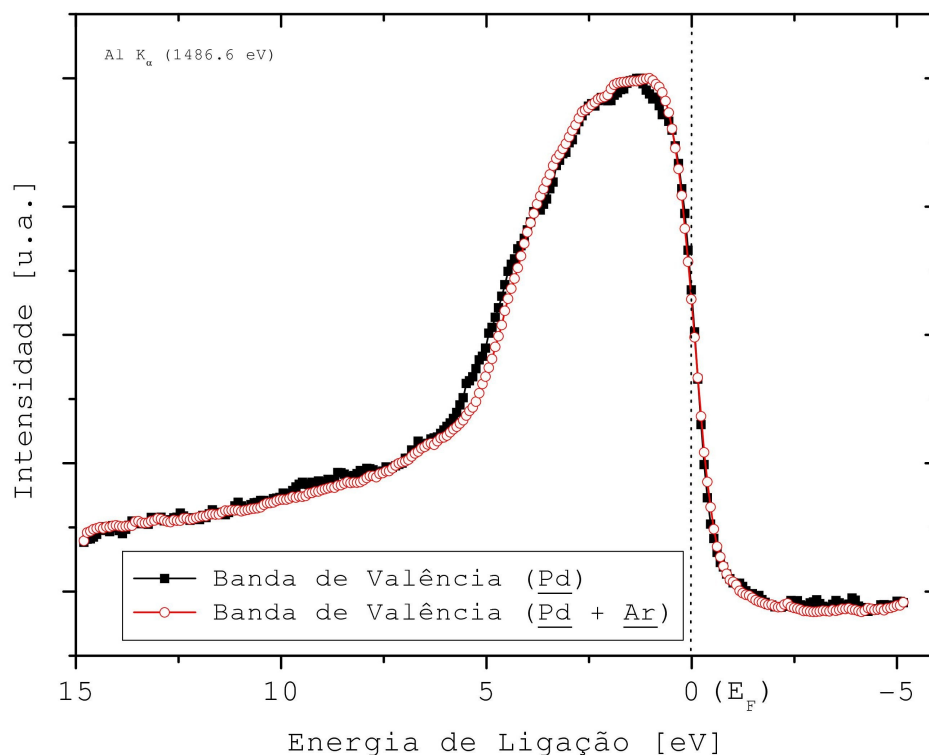


Figura 6.10: Comparação entre as linhas da Banda de Valência do Pd após a implantação de Ar.

A investigação dos deslocamentos do Pd causa incerteza sobre suas origem, seja ela por alteração de carga ou mudanças de volume atômico, eventualmente causados por danos na rede pelo processo de implantação, assim, apesar de não constituir o método ideal para observação, em virtude de grande contribuição na largura de linha experimental (Raios-X + Analisador), buscou-se alguma alteração significativa na Banda de Valência com a presença do Ar.

No gráfico da figura 6.10, não foram observadas alterações na forma de linha ou deslocamento após a implantação na Banda de Valência, a adoção de uma técnica mais sensível (por exemplo, Espectroscopia Ultravioleta) pode evidenciar alterações neste espectro, mesmo com baixas concentrações de Ar, que em ocasião oportuna será executado.

Desta forma, em síntese, observamos que os deslocamentos de energia da linha do Ar2p_{3/2} representam a variação do Nível de Fermi no sistema binário Au-Pd. Os deslocamentos de energia da linha Pd3d_{3/2} (+Ar) nos instigam uma natural curiosidade científica a respeito do rearranjo de cargas no próprio átomo, visto a invariância nos deslocamentos da linha Au4f_{7/2} (+Ar).

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Considerações finais

- O deslocamento $\Delta K_{Au}(x)$, que representa a variação do Nível de Fermi Relativo da liga, antes e após a implantação de Ar, não altera a informação $\Delta E_F(x)$, e demonstra a natureza inerte do nosso processo de implantação, isto é, sem alterações no Nível de Fermi Relativo.
- O deslocamento de energia da linha Ar2p_{3/2}, válida a utilização de átomos de Ar para determinação da Energia de Fermi Relativo, proposta pela equação 4.16, e que o processo de implantação não favorece alterações do volume atômico e de transferência de carga entre os átomos da liga, ou no rearranjo de carga entre os níveis atômicos do Au.
- Foi observado um deslocamento de energia para as linhas Pd + Ar, indicando possíveis alterações no ambiente químico. Não constatou-se mudanças nas assimetrias das linhas, e sem alteração nas distâncias do satélite em relação a seu fotopico, ou seja, a implantação de Ar não alterou a distribuição eletrônica da Banda de Valência, todavia cercam incertezas aumento da banda *d*, possivelmente por danos a rede pelo processo de implantação.
- Pelo fato da linha de Ar2p_{3/2} representar a variação no Nível de Fermi Relativo, podemos utilizar a implantação de Ar como uma ferramenta facilitadora em procedimentos experimentais para obtenção dos valores de $\Delta E_F(x)$, pois até então estes valores são obtidos pela variação negativa na linha Auger de Metais Nobres, e para tal, são confeccionados ligas trimetálicas [19] a baixas

concentrações destes metais. Com a implantação de Gás Nobre não se altera o ambiente químico da amostra, e um *annealing* é suficiente para expelir o Gás da amostra.

7.2 Perspectivas

- Para minimizar os deslocamentos da linha de Pd após a implantação, a proposta é manter uma baixa temperatura de *annealing*, e proceder as medidas em seguida. Com isto, pretendemos manter a mesma estrutura cristalina da rede após a implantação de Ar.
- Utilização de método experimental para verificar as possíveis alterações da Banda de Valência do Pd com a presença de Ar, como XAS e/ou UV, por exemplo.
- Aplicação da técnica para amostras com parâmetro de rede bem distintos, neste caso estuda-se a possibilidade da utilização do Ne para implantação, pelo pequeno raio atômico e avaliar se a formação de *clusters* [29] é significativa.

Lista de Figuras

- 1.1 Gráfico 1: Modelo em que a distribuição de carga não sofre deformação próximo a superfície; Gráfico 2: Distribuição de carga próxima a superfície com deformação. W representa o trabalho, E_F refere-se a Energia de Fermi, W_s é o trabalho associado à barreira dipolar da superfície, U é o potencial associado à distribuição de carga. As medidas são referenciadas a partir da Energia de Vácuo. [6, pág. 356/358] 2
- 1.2 Espectro da banda de valência do Au metálico e ligas Au-Sn [20]. . . . 8
- 1.3 Relação entre a eletronegatividade de Pauling do metal e transferência de carga (δ) em ligas binárias diluídas de Au. A escala superior do gráfico refere-se variação de estados na banda de condução (Δn_c) [21]. Destacado no círculo pontilhado: Pd com transferência de carga, $\delta = 0.1 e$ 10
- 1.4 (a) Deslocamento de energia Au em $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, onde Au4f representa o deslocamento químico, $\Delta B_{Au}(x)$, onde ΔE_F^{Au} corresponde ao negativo do deslocamento Auger em Au $M_{4,5}N_6N_6$, ou seja, $-\Delta K_{Au}(x)$, e o parâmetro Auger definido por $\Delta \zeta^{Au} \equiv \Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x)$. [4]
 (b) Deslocamento de energia Pd em $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, onde Pd3d representa o deslocamento químico, $\Delta B_{Pd}(x)$, onde ΔE_F^{Pd} é a variação do Nível de Fermi e $\Delta \omega^{Pd} \equiv \Delta E_F^{Pd} - \Delta B_{Pd}(x)$. [4] 11
- 1.5 Diagrama de fases da liga $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ [26, pág. 221]. [06Rue]: R. Ruer, “Alloys of Palladium with Gold”, *Z. Anorg. Chem.*, 51, 396–396(1906); [77Mia]: J. M. Miane, M. Gaune-Escard and J. P. Bros, “Liquids and Solids Surface of Ag-Au-Pd Equilibrium Phase Diagram”, *High Temp-High Pressures*, 9, 465–469 (1977) 15

2.1	Processo de fotoemissão de elétrons. A vacância em i é preenchida pelo elétron em j , o Efeito de relaxação induz a emissão do elétron Auger em k	18
2.2	Relação entre os níveis de energia no processo de fotoemissão, excitados com fótons de energia $\hbar\omega$, onde ϕ representa a Função Trabalho.[30, pág. 5]	19
2.3	Espectro do tipo “Long Scan” referente a uma amostra de <u>Au</u> . Identifica-se uma pequena contaminação de <u>C</u>	20
2.4	Acetato de metila ($C_3H_6O_2$), linhas de <u>C</u> e <u>O</u> . Abscissa em unidades de Energia de Ligação.	21
2.5	Linha 3d do átomo de <u>Pd</u> após a ionização. Denomina-se c^{-1} como vacância no nível de caroço. O estado $c^{-1}4d^95s^2$ representa a configuração de satélite e $c^{-1}4d^{10}5s^1$ a linha principal.	22
2.6	Linha <u>Pd3d</u> . Abaixo da curva experimental são exibidas as curvas de fotopicos (<u>Pd3d_{5/2}</u> e <u>Pd3d_{3/2}</u>) e seus respectivos satélites, neste caso a produção de um buraco de caroço em <u>Pd3d</u> induz à criação dos salélites.	23
2.7	Linha <u>Cu2p</u> . O tempo de vida do buraco na linha $2p_{3/2}$ é maior do que no $2p_{1/2}$. [35]	24
3.1	Conjunto de setas em <i>dégradé</i> evidencia sobre a curva envelope sua assimetria.	28
3.2	Parâmetro de rede [nm] vs. Concentração de <u>Pd</u> [%]. Lei de Vegard da liga <u>Pd-Au</u> [26, pág. 222]. [24Hol]: S. Holgersson and E. Sedstrom, “Experimental Researches on the Lattice Structure of Certain Metallic Aloys”, <i>Ann Phys. (Leipzig)</i> , 75, 143-162(1924); [46Kuz]: V.G. Kuznecov, “X-Ray Investigation of Alloys of Palladium, Gold, Silver”, <i>Structure Repts.</i> , 10, 54-55(1945-1946; [64Mae]: A. Maeland and T.B. Flanagan, “Lattice Spacings of Gold-Palladium Alloys”, <i>Can. J. Phys.</i> , 42(11), 2364-2366(1964); [King1]: H.W. King, “Crystal Structures of the Elements at 25 °C.”, <i>Bull. Alloy Phase Diagrams</i> , 2(3), 401-402(1981)	31
3.3	Planos de difração para várias estruturas de rede[43, pág. 330]. Em destaque os 5 primeiros planos de difração para FCC: 111, 200, 220, 311 e 222.	32

- 5.1 Esquema do aparato experimental utilizado. Bomba iônica Perkin-Elmer (270ℓ/s), canhão de íons para gases inertes VSW modelo AS-10, Analisador CHA da VSW modelo HA-100 – lentes 285 mm e eletrônica para aquisição de dados VSW modelo HAC-5000. 45
- 5.2 Livre caminho médio (λ) em função da energia cinética dos elétrons[49, pág. 383]. A barra vertical desenhada sobre o gráfico indica a profundidade alcançada pelo Ar com implantação à 1 keV. 47
- 5.3 Simulação estatística para implantação de Ar em alvos de Pd e Au para energias de 0.5 keV, 1.0 keV e 1.5 keV. Dose (átomos/cm³) vs. profundidade atingida no alvo (Å). O termo “ION RANGE” refere-se à média das distâncias alcançadas do Ar nos alvos. 48
- 5.4 Linhas de difração para as ligas binárias do sistema Pd-Au. Os planos da FCC estão nomeados. 50
- 5.5 Comparativo entre os métodos de difratometria (aplicação da Lei de Vegard) e pelo método das áreas dos fotopicos (equação 3.5), para a concentração atômica em Au, Pd e Ar. 52
- 6.1 Linhas Pd3d e Au4d. Exemplo de ajuste de curva (*fitting*) de dado experimental para liga Au₂₅Pd₇₅, onde, sob a curva envelope observa-se a sobreposição dos satélites de Pd com as demais linhas, e também dos fotopicos Pd3d_{5/2} e Au4d_{5/2}. 54
- 6.2 ① Linhas Pd3d e Au4d para Pdmetálico e demais ligas sem a presença de Ar, os deslocamentos químicos para o Pdsão medidos a partir do pico de fotoemissão Pd3d_{3/2} (evidenciado pela linha pontilhada).
 ② Linhas Au4f_{7/2} e Au4f_{5/2}, para Aumetálico e demais ligas sem a presença de Ar, os deslocamentos químicos para o Ausão medidos a partir do pico de fotoemissão Au4f_{7/2} (evidenciado pela linha pontilhada). 55
- 6.3 Linhas Auger Au M₅N_{6,7}N_{6,7} para Aumetálico e demais ligas sem a presença de Ar, os deslocamentos químicos para o Ausão medidos a partir do pico principal (evidenciado pela linha pontilhada). O *shift* da linha Auger está relacionado com a variação do Nível de Fermi Relativo [4] da liga. 56

- 6.4 Deslocamentos de energia com referência ao Au, sem a presença de Ar. $\Delta B_{Au}(x)$ representa o deslocamento da Energia de Ligação na linha Au4f_{7/2}, $\Delta E_F^{(Au)}(x)$ é a variação negativa do deslocamento na Energia Cinética da transição Auger Au M₅M_{6,7}M_{6,7}, ou seja, $-\Delta K_{Au}(x)$, e o parâmetro Auger definido por $\Delta \xi^{(Au)}(x) \equiv -\Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x)$. 57
- 6.5 Linhas Ar2p_{3/2} e Ar2p_{1/2} em Au, Pd e suas respectivas ligas. 60
- 6.6 (a) Comparativo entre os Deslocamentos da Energia de Ligação nas linhas Au4f_{7/2} sem e com Ar implantado. (b) Comparativo entre os Deslocamentos de Energia Cinética nas linhas Auger Au M₅M_{6,7}M_{6,7} sem e com Ar implantado. 61
- 6.7 Deslocamentos de energia com referência ao Au, **com** a presença de Ar. $\Delta B_{Au}(x)$ representa o deslocamento da Energia de Ligação na linha Au4f_{7/2}, $\Delta B_{Ar}(x)$ representa o deslocamento da Energia de Ligação na linha Ar2p_{3/2}, $\Delta E_F^{(Au)}(x)$ é a variação negativa do deslocamento na Energia Cinética da transição Auger Au M₅M_{6,7}M_{6,7}, ou seja, $-\Delta K_{Au}(x)$, e o Parâmetro Auger definido por $\Delta \xi^{Au}(x) \equiv \Delta K_{Au}(x) - \Delta B_{Au}(x)$ 62
- 6.8 (a) Após a implantação de Ar é observado um deslocamento na energia de linha Pd3d_{3/2}. (b) Sobreposição da linha Pd3d_{3/2} após a implantação de Ar não sendo observada alteração na assimetria na linha. 64
- 6.9 (a) Comparação entre as contribuições dos elétrons de valência no Deslocamento de Energia de Ligação da linha Pd3d_{3/2} após a implantação de Ar. (b) Comparação entre as contribuições dos elétrons de valência no Deslocamento de Energia Cinética da linha Auger Pd L₃M_{4,5}M_{4,5} após a implantação de Ar. 67
- 6.10 Comparação entre as linhas da Banda de Valência do Pd após a implantação de Ar. 68

Lista de Tabelas

2.1	Nomeclatura – Transição Auger	26
5.1	Concentrações de $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, obtidas por difratometria	49
5.2	Concentrações de $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$, obtidas pela área dos fotopicos no XPS .	51

Referências Bibliográficas

- [1] Andrew K. Galwey. *Chemistry of Solids: An Introduction to the Chemistry of Solids and Solids Surfaces*. Chapman and Hall Ltd, 1967.
- [2] H. Friedman and W. W. Beeman. Cooper and nickel x-ray $K\beta_2$ - and $K\beta_5$ - Emission Lines and K-Absorption Limits in Cu-Ni Alloys. *Physical Review*, 58:400–406, 1940.
- [3] A. Kidron. Clustering effects and the rigid-band model in Cu-Ni alloys. *Physical Review Letters*, 22(15):774–776, 1969.
- [4] P. A. P. Nascente, S. G. C. de Castro, R. Landers, and G. G. Kleiman. X-ray photoemission and auger energies shifts in some gold-palladium alloys. *Physical Review B*, 43(6):4659–4666, 1991.
- [5] Edward A. Stern. Charging and the properties of alloys. *Physical Review*, 144(2):545–552, 1966.
- [6] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [7] Edward A. Stern. Rigid-band model of alloys. *Physical Review*, 157(3):544–551, 1967.
- [8] David H. Seib and W. E. Spicer. Experimental evidence for the vality of the virtual bound-state model for Cu-Ni alloys. *Physical Review Letters*, 20(25):1441–1444, 1968.
- [9] S. Hüfner, G. K. Wertheim, and J. H. Wernick. Virtual bound states of Pd in Cu, Ag and Au of Pt in Ag. *Solid State Communications*, 17:1585–1590, 1975.

- [10] G. M. Stocks, R. W. Williams, and J. S. Faulkner. Densities of states in Cu-Rich Ni-Cu alloys by coherent-potential approximation: Comparations with rigida-band and virtual-crystal approximation. *Physical Review Letters*, 26(5): 253–256, 1971.
- [11] S. Hüfner, G. K. Wertheim, R. L. Cohen, and J. H. Wernick. Density of states in CuNi alloys. *Physical Review Letters*, 28(8):488–490, 1972.
- [12] Paul Soven. Approximate calculation of eletronic structure of disordered alloys – application to alpha brass. *Physical Review*, 151(2):539–550, 1966.
- [13] Paul Soven. Contribution to the theory of disordered alloys. *Physical Review*, 178(3):1136–1143, 1969.
- [14] A. R. Williams and N. D. Lang. Core-level binding-energy shifts in metals. *Physic Review Letters*, 40(14):954–957, 1978.
- [15] N. D. Land and A. R. Williams. Theory of Auger relaxation energies in metals. *Phisical Review B*, 20(4):1369–1376, 1979.
- [16] G. G. Kleiman, V. S. Sundaram, J. D. Rogers, and M. B. Moares. X-ray photoemission spectroscopy of Pt-Cu: A canonical alloy. *Physical Review B*, 23(7):3177–3185, 1981.
- [17] G. G. Kleiman, R. Landers, S. G. C. de Castro, and J. D. Rogers. Relative fermi energies in copper-palladium alloys. *Physical Review B*, 44(16):8529–8535, 1991.
- [18] G. G. Kleiman, R. Landers, S. G. C. de Castro, and P. A. P. Nascente. Corelike nature of the Pd MVV shift in Pd-basead alloys. *Physical Review B*, 45:13889–13903, 1992.
- [19] R. Landers, S. G. C. de Castro, and G. G. Kleiman. Noble metal auger spectroscopy as a probe of electronic struture: mapping fermi energies in trimetallics alloys. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 68:145–149, 1994.
- [20] Robert M. Friedman, J. Hudis, M. L. Perlman, and R. E. Watson. Electronic behavior in alloys: Au-Sn. *Physical Review B*, 8(6):2433–2440, 1973.

- [21] T. S. Chou, M. L. Perlman, and R. E. Watson. Electronegativity and electron binding in gold alloys. *Physical Review B*, 14(8):3248–3250, 1976.
- [22] T. K. Sham, M. L. Perlman, and R. E. Watson. Electronic behavior in alloys: gold-non-transition-metal intermetallics. *Physical Review B*, 19(2):539–545, 1979.
- [23] R. E. Watson, J. Hudis, and M. L. Perlman. Charge flow and d compensation in gold alloys. *Physical Review B*, 4(12):4139–4144, 1971.
- [24] F. Ulrich Hillebrecht, Jonh C. Fuggle, Peter A. Bennett, Zygmunt Zolnierrek, and Ch. Freiburg. Eletronic structure of Ni and Pd alloys. II.X-rays photoelectron core-level spectra. *Physical Review B*, 27(4):2179–2193, 1983.
- [25] Jonh C. Fuggle, F. Ulrich Hillebrecht, R. Zeller, Zygmunt Zolnierrek, Peter A. Bennett, and Ch. Freiburg. Eletronic structure of Ni and Pd alloys. I.X-rays photoelectron spectroscopy of the valence bands. *Physical Review B*, 27(4):2145–2177, 1982.
- [26] H. Okamoto and T. B. Massalski. *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys. Monograph Series on Alloys Phase Diagrams*. ASM International, 1987.
- [27] G . K. Wertheim S. Hüfner and D. N. E. Buchanan. X-ray photoemission spectra of palladium. *Chemical Physics Letters*, 24(4):527–530, 1973.
- [28] Tschang-Uh Nahm, Ranju Jung, Jae-Young, W. G. Park, S. J. Oh, J. H. Park, J. W. Allen, S. M. Chung, Y. S. Lee, and C. N. Whang. Electronic struture of disordered Au-Pd alloys studied by electron spectroscopies. *Physical Review B*, 58(15):9817–9825, 1998.
- [29] P. H. Citrin and D. R. Hamann. Measurement and calculation of polarization and potencial-energy effects on core-electron binding energies in solids: X-ray photoemission of rare gases implanted in noble metals. *Physical Review B*, 10(12):4948–4963, 1974.
- [30] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications*. Springer-Verlag, 1995.
- [31] D. P. Woodruff and T. A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1986.

- [32] P. Weightman. X-ray-excited Auger and photoelectron spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 45:753–814, 1982.
- [33] Nils Mårtensson and Ralf Nyholm. Electron spectroscopic determinations of M and N core-hole lifetimes for elements Nb–Te ($Z=41$ –52). *Physical Review B*, 24(12):7121–7134, 1981.
- [34] Ralf Nyholm and Nils Mårtensson. N-shell core-level for the elements ^{74}W to ^{83}Bi . *Physical Review B*, 36(1):20–24, 1987.
- [35] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. R. Muilenberg. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [36] G. G. Kleiman. X-ray excited Auger studies of metals and alloys. *Applications of Surface Science*, 11/12:730–760, 1982.
- [37] M. Ohno and G. Wendin. A many-body calculation of 3p xps and auger spectra for zn. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 12(8):1305–1329, 1979.
- [38] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Dynamical theory of auger processes. *Physical Review B*, 22(8):3710–3733, 1980.
- [39] Masahide Ohno. The effect of coster-kronig transition on the auger-photoelectron coincidence spectroscopy spectra of early 3d-transition metals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 136:221–228, 2004.
- [40] S. Doniach and M. Šunjić. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray linespectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3:285–291, 1970.
- [41] S. Hüfner, G. K. Wertheim, and J. H. Wernick. Xps core line asymmetries in metals. *Solid State Communications*, 17:417–422, 1975.
- [42] D. Briggs and M. P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., 1983.
- [43] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

- [44] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [45] Eunjip Choi, S.J. Oh, and M. Choi. Charge transfer in $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloys studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 43(8):6360–6368, 1991.
- [46] Y. Baba, H. Yamamoto, and T. A. Sasaki. Core-level electronic structures of rare-gas atoms implanted in transition metals studied by XPS and XAES. *Surface Science*, 287/288:806–810, 1993.
- [47] P. F. Barbieri, A. de Siervo, M. F. Carazzolle, R. Landers, and G. G. Kleiman. XPS and XAES study of Ag-Pd and Cu-Ni alloys: spectra, shifts and electronic structure information. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 135:113–118, 2004.
- [48] G. G. Kleiman, S. G. C. Castro, J. D. Rogers, and V. S. Sundaram. Systematics of final state screening in 5d metals. *Solid State Communications*, 43(4):257–260, 1982.
- [49] Gabor A. Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [50] J. F. Ziegler and J. P. Biersack. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter, 2003. URL <http://www.srim.org/>. Software simulation :: <http://www.srim.org/>.
- [51] G. H. Kinchin and R. S. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports on Progress in Physics*, 18:1–51, 1955.
- [52] T. Darrah Thomas and Peter Weightman. Valence electronic structure of AuMg alloys derived from a new analyzing Auger-parameters shifts. *Physical Review B*, 33(8):5406–5413, 1986.
- [53] G. Bradley Armen, Helena Aksela, Teijo Åberg, and Seppo Aksela. The resonant auger effect. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33: R49–R92, 2000.
- [54] M. Jurvansuu, A. Kivimäki, and S. Aksela. Inherent lifetime widths of Ar $2p^{-1}$, Kr $3d^{-1}$, Xe $3d^{-1}$, and Xe $4d^{-1}$ states. *Phys. Rev. A*, 64(1):012502, Jun 2001. doi: 10.1103/PhysRevA.64.012502.