

este exemplar correto
onde a redação final da
tese defendida pelo aluno Flávio
Djanikian e aprovada pela banca
examinadora
Bernardo Laks 20/06/88

TRANSLIÇÕES AUCER EM
LTRAS DE HEUSLER

Flávio Djanikian

Orientador : Prof. Dr. Bernardo Laks

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

Δ DENISE

'Não me venham com conclusões.
A única conclusão é morrer.'

Álvaro de Campos

Um agradecimento especial ao amigo Bernardo.

Ao prof. John D. Rodgers, que muito contribuiu para este trabalho.

Agradeço também à profa. Sandra e à Rita pelo grande auxílio na obtenção das medidas experimentais.

À Glacir pela ajuda com os desenhos.

À todos os meus amigos.

À FAPESP e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

RESUMO

São exibidas medidas realizadas de transições Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ do Pd em ligas de Heusler Pd_2MnSn , Pd_2MnIn e Pd_2MnSb , juntamente com os espectros de fotoemissão das linhas 3d do Pd e das bandas de valência destes materiais. Apresenta-se um modelo, baseado no formalismo de Cini, através do qual se obtém espectros teóricos que reproduzem as linhas Auger medidas. Estima-se o valor da repulsão Coulombiana entre os dois buracos do estado final do efeito Auger.

ÍNDICE

pág.

INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 1- A TÉCNICA XPS APLICADA A METAIS	04
1.1- INTRODUÇÃO	04
1.2- O PROCESSO DE FOTOIONIZAÇÃO	06
1.3- A ENERGIA DE LIGAÇÃO DO ESTADO DE UM BURACO	10
1.4- O PROCESSO AUGER	13
1.5- RELAÇÃO ENTRE O ESPECTRO IDEAL E A DENSIDADE DE ESTADOS	16
1.6- ENERGIAS AUGER	19
1.7- ESPECTROS EXPERIMENTAIS AUGER	21
CAPÍTULO 2- O MODELO DE CINI PARA TRANSIÇÕES AUGER IVV	29
2.1- TRATAMENTO TEÓRICO	30
2.2- APLICAÇÃO DO FORMALISMO DE CINI EM ESPECTROS AUGER IVV DO PD EM LIGAS DE HEUSLER	41
CAPÍTULO 3- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CÁLCULOS TEÓRICOS	46
3.1- DESCRIÇÃO DO APARELHO	47
3.2- NÍVEIS DE CAROÇO E BANDAS DE VALÊNCIA	51
3.3- ESPECTROS AUGER $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ E CÁLCULOS EFETUADOS	58
CONCLUSÃO	69
APÊNDICE 1- AS LIGAS DE HEUSLER	71
1.1- HISTÓRICO	71
1.2- A ORDEM QUÍMICA E MAGNÉTICA DE Pd_2MnSn , Pd_2MnSb e Pd_2MnIn ...	73

1.3- EXPERIMENTO	74
1.4- ORDEM QUÍMICA	74
1.5- ORDEM MAGNÉTICA	76
1.6- EXPERIMENTO	76
1.7- ANÁLISE DOS RESULTADOS	77
REFERÊNCIAS	81

INTRODUÇÃO

Apresentamos neste trabalho um estudo de estrutura eletrônica em ligas ternárias. As ligas analisadas são conhecidas na literatura como ligas de Heusler e apresentam propriedades de transporte, bem como magnéticas, bastante peculiares.

Uma das características fundamentais dos sistemas investigados (Pd_2MnSn , Pd_2MnSb e Pd_2MnIn) é a presença do Pd, que sendo um metal de transição apresenta, quando no cristal puro, uma banda d parcialmente preenchida. A predominância de elétrons d no nível de Fermi indica, portanto, a influência dos mesmos no processo de condução elétrica. O espectro de banda de valência confirma esta hipótese e o espectro de fotoemissão das linhas 3d do Paládio exhibe a existência de estruturas de satélites, evidenciando o não preenchimento da banda. A transição Auger iVV em Paládio puro é um dos exemplos clássicos de espectro tipo-banda. Nas ligas de Heusler, contudo, o caráter de metal de transição do Paládio é drasticamente perdido. A banda d do metal é empurrada para baixo do nível de Fermi da liga provocando mudanças profundas nas suas propriedades elétricas. O estudo sistemático que apresentamos nesta tese mostra que também a transição Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ do Pd nestas ligas é influenciada pela ligação com outros metais. O espectro Auger todavia não segue o que ocorre com outros metais nobres, que também possuem a banda d completamente cheia. Nestes, o espectro Auger é tipicamente um espectro

atômico, isto é, a presença da banda pode em primeira aproximação ser desconsiderada. À luz de um modelo desenvolvido por Cini, mostramos aqui que o espectro obtido nestas ligas pode ser explicado através de um comportamento híbrido, em que alguns multipletos possuem um overlap com os estados do contínuo, fornecendo uma assimetria à linha enquanto que outros podem ser tratados como estados atômicos. Os cálculos que apresentamos permitem-nos inferir sobre a repulsão Coulombiana efetiva ente os dois buracos criados no processo Auger.

O capítulo 1 desta tese apresenta os princípios físicos que envolvem os processos de fotoionização e Auger que ocorrem em XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), que é a técnica utilizada na obtenção das medidas. São exibidos espectros experimentais Auger obtidos da literatura para transições ijk , ijV e iVV , dando ênfase às formas de linha observadas, relacionando-as aos espectros ideais esperados para estas transições.

O capítulo 2 apresenta o modelo utilizado por Cini para tratar transições Auger iVV em metais, que leva em conta a interação Coulombiana entre os buracos, e cujo resultado permite entender muitos dos aspectos observados em transições deste tipo. Baseado neste modelo, apresentamos ainda neste capítulo as considerações que nos conduziram à obtenção teórica dos espectros Auger estudados.

O capítulo 3 exhibe os resultados experimentais obtidos através de XPS no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física da Unicamp. Antes porém, faz-se uma breve descrição do aparelho em que as medidas foram efetuadas. Neste mesmo capítulo, mostramos os resultados teóricos para os espectros Auger $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$

do Pd nas ligas de Heusler, juntamente com os valores estimados da energia de repulsão Coulombiana entre os buracos.

Finalmente, após as conclusões, apresenta-se em forma de apêndice um resumo das propriedades cristalográficas e magnéticas das ligas que compõem esta tese.

1.1-INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas espectroscópicas empregadas na investigação da estrutura de níveis de energia eletrônicos em átomos livres, agrupados em moléculas ou pertencentes a superfícies de sólidos, XPS se apresenta como uma das mais convenientes, obtendo sinais para quase todos os elementos da tabela periódica e com alta resolução em energia. Usualmente, a técnica é aplicada na identificação dos elementos que compõem a amostra, sendo uma das poucas técnicas capazes de fornecer informações sobre a natureza química das ligações presentes na superfície de um sólido. Neste sentido, a técnica XPS é útil na compreensão de fenômenos onde os efeitos de superfície são importantes, tais como: corrosão, catálise, adsorção, oxidação, entre tantos outros.

Fundamentalmente, a técnica XPS mede a energia cinética de elétrons emitidos pela amostra, quando excitados por um feixe monoenergético de raios-X, processo conhecido por fotoionização. Num sólido metálico, estes fotoelétrons podem vir de um nível de caroço atômico ou da banda de valência. Para os fotoelétrons coletados e analisados, que não sofreram perdas em energia durante o processo, a energia cinética medida é relacionada diretamente à energia de ligação do nível ionizado. Considerando-se que milhares de átomos são

atingidos no processo de fotoionização, os espectros de números de elétrons \times energia cinética obtidos em XPS refletem então a densidade de ocupação dos estados atômicos e da banda de valência do sólido, na presença de um buraco. Num dos processos de decaimento do átomo excitado, este buraco é preenchido por um elétron de um nível de menor energia de ligação, com o excedente em energia sendo liberado na ejeção de um outro elétron, o elétron Auger [1], que também pode ser analisado. A energia cinética deste elétron é, em primeira aproximação, relacionada apenas às energias de ligação de um buraco dos níveis envolvidos no processo. Contudo, uma análise mais detalhada do processo Auger requer a consideração dos efeitos da blindagem de carga eletrônica no estado final de dois buracos. A utilização simultânea dos espectros fotoeletrônico e Auger obtidos em XPS para estudar estes efeitos tem tornado a técnica recompensadora, uma vez que muitas informações podem ser obtidas estudando-os juntos.

Resultados experimentais evidenciam que em sólidos metálicos contendo bandas de valência d , a forma da linha Auger, para uma transição cujo estado final é o de dois buracos na banda de valência, é fortemente influenciada pela extensão na qual o estado final de dois buracos está localizado sobre o sítio atômico. Teoricamente, os efeitos da blindagem de carga que se seguem à criação dos buracos podem ser conhecidos determinando-se a relação entre a densidade de estados de um buraco da banda de valência, obtida da fotoionização, e a energia de repulsão Coulombiana entre os buracos. Esta energia de correlação tem importantes influências sobre muitas propriedades do estado sólido e em consequência, o desenvolvimento nos últimos anos, de métodos que utilizam resultados obtidos dos espectros fotoeletrônico e Auger, tem sido de grande interesse.

1.2- O PROCESSO DE FOTOIONIZAÇÃO

Um átomo isolado de número atômico Z contém um núcleo com Z prótons envolto por Z elétrons que orbitam em torno deste núcleo. Cada elétron sofre a ação de uma interação Coulombiana atrativa com o núcleo e repulsiva com os outros $Z-1$ elétrons, bem como interações mais fracas envolvendo momentos angulares. O tratamento quântico deste sistema torna-se mais fácil considerando-se que as várias interações envolvendo o elétron atômico têm diferentes intensidades, de modo que elas podem ser consideradas uma ou duas de cada vez, numa ordem decrescente de intensidade. O resultado é que para um átomo neutro e isolado as configurações eletrônicas são conhecidas. No entanto, os níveis de energia eletrônicos não podem ser medidos sem perturbá-los, como por ionização.

A técnica XPS investiga a estrutura de níveis eletrônicos ionizando a amostra com um feixe monoenergético de raios-X, energia suficiente para ejetar, na maioria dos átomos, elétrons de qualquer nível de energia. Inicialmente aplicada na análise química, a técnica é hoje amplamente utilizada em sólidos, metais puros e ligas metálicas. Radiação da ordem de energia dos raios-X penetra fundo na matéria e é capaz de ionizar átomos que estão a muitas camadas da superfície. Contudo, como se está interessado nos fotoelétrons que deixam a amostra sem perdas de energia, estes vêm das primeiras camadas atômicas, de uma profundidade da ordem do livre caminho médio do elétron na amostra. Este fato caracteriza XPS como uma técnica de superfície.

Quando um átomo pertence a um sólido tal como um metal, os níveis de caroço permanecem discretos, pois estes níveis correspondem a estados bem localizados espacialmente e que portanto não participam das ligações interatômicas. A diferença no potencial eletrostático para os elétrons destes níveis devido a presença dos átomos vizinhos, provoca apenas um deslocamento em energia para estes níveis. A principal diferença na estrutura dos níveis eletrônicos de um sólido em relação ao átomo livre é que num sólido há a formação de um contínuo de estados permitidos à baixas energias de ligação, proveniente da interação entre os estados de valência atômicos, que dá origem a uma banda de valência. Num metal simples, de bandas s e p, os estados da banda de valência são completamente delocalizados e portanto não podem ser associados a um átomo particular da amostra, de tal modo que a densidade de estados da banda é larga e seu aspecto não apresenta estrutura. Em metais nobres e de transição, a densidade de estados manifesta um pico dentro de uma larga banda s associado com uma banda d ressonante, que pode ser considerada como quasi-ligada, devido ao caráter parcialmente itinerante dos elétrons em estados de valência d.

A importância da técnica XPS vem da análise do processo de fotoionização, que pode ser visualizado na figura 1. Nela esta especificada genericamente a estrutura de níveis de um sólido metálico em contato com o espectrômetro, onde estão representados três níveis de caroço atômicos i, j, k, e a região hachurada representa o contínuo de estados da banda de valência. As energias de ligação dos níveis de caroço, $E_b(i)$, $E_b(j)$ e $E_b(k)$, bem como às da banda, são tomadas em relação ao nível de Fermi do átomo metálico isolado. Na

fotoionização, um fóton de raios-X incidente perturba o sistema transferindo sua energia a um elétron para ejetá-lo de um nível de caroço atômico ou de um nível de valência do sólido. Tomando como exemplo um elétron do nível de caroço i (fig.1.a), a energia cinética com que o fotoelétron é coletado, $E_c(i)$ (medida em relação ao nível de vácuo do espectrômetro), é relacionada a energia de ligação do nível ionizado pelo princípio da conservação da energia, através de:

$$E_c(i) = \hbar\omega - E_b(i) - \phi^{sp} \quad (01)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton de raios-X e ϕ^{sp} a função trabalho do espectrômetro. As energias cinéticas são referenciadas ao espectrômetro pois este está em contato com a amostra, o que provoca um nivelamento na energia de Fermi de ambos, dando origem a um potencial de contato, experimentado pelo elétron ao sair da amostra e atingir o analisador, ocasionado pela diferença nas funções trabalho. Nos espectros obtidos, cada nível de caroço de número quântico $l \neq 0$ se separa em dois, de números quânticos $j=l+1/2$ e $j=l-1/2$, devido a interação spin-órbita, a diferença em energia entre eles dada pelo parâmetro spin-órbita. Através da expressão (1) pode-se determinar então um conjunto de energia de ligação de um buraco para todos os níveis que podem ser excitados por raios-X, o que justifica a utilização da técnica na identificação de átomos. Considerando que o fotoelétron ejetado pode ser proveniente da banda de valência (fig.1.b), é de se esperar então que o espectro XPS apresente picos agudos e uma estrutura de banda que refletem a densidade de ocupação dos estados atômicos e da banda de valência do sólido, somados a um back-

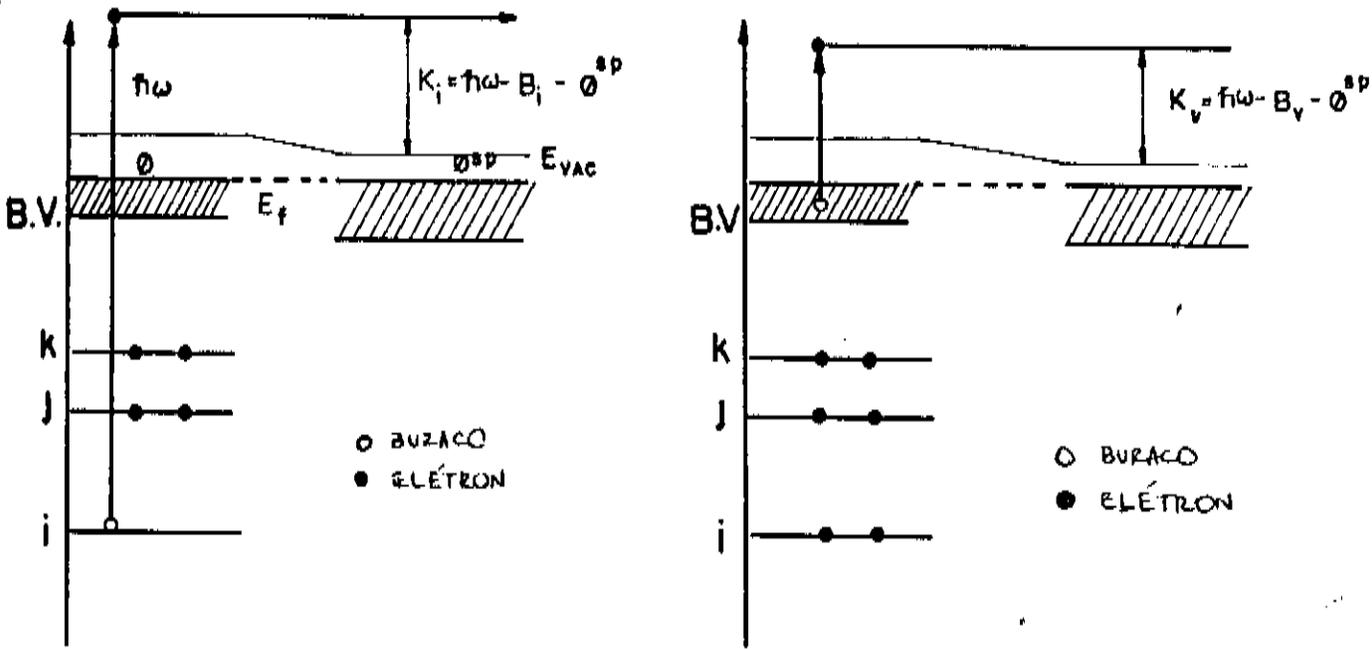


fig.1.a e 1.b - fotoionização em nível de caroço e de banda

ground de elétrons secundários e espalhados inelasticamente. Na inspeção dos espectros fotoeletrônicos, pode-se encontrar também linhas satélites de baixa intensidade relativa às linhas do caroço, proveniente de interações não consideradas na descrição do processo de fotoionização.

A largura de cada pico e da banda está relacionada às contribuições da largura de linha do raio-X, a resolução do espectrômetro e ao tempo de vida do estado de um buraco criado no processo. O tempo de vida mede o tempo em que o átomo permanece neste estado e está relacionado ao decaimento do átomo excitado. Este fator provoca um alargamento em energia ΔE nas linhas fotoeletrônicas relacionada ao tempo de vida τ_i , pelo princípio da incerteza, por:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau_i} \quad (02)$$

A análise desta expressão indica que um átomo num estado de um buraco na banda de valência sofre uma rápida transição, se comparado ao estado do buraco ao nível de caroço. Em sólidos, há contribuições adicionais à largura dos picos devido à excitação de fonons e, em metais, devido a criação de pares elétron-buraco que provocam formas de linha assimétricas e a criação de plasmons, que são excitações coletivas dos elétrons de valência criados intrinsecamente como uma resposta à criação do buraco de caroço ou extrinsecamente pela passagem de fotoelétrons de alta energia cinética pelo material.

1.3- A ENERGIA DE LIGAÇÃO DO ESTADO DE UM BURACO

A mais simples expressão teórica para a energia de ligação do estado de um buraco no nível i , dada pelo teorema de Koopmans [2], estabelece que, num átomo isolado, $E_b(i)$ é dado por:

$$E_b(i) = -\epsilon_i \quad (03)$$

onde ϵ_i é o autovalor encontrado como solução da equação de Schrödinger para um elétron no orbital i num cálculo de estrutura atômica para o átomo de Z elétrons, que utiliza o método do potencial atômico autoconsistente.

O método do potencial autoconsistente originou-se do trabalho de Hartree [3] e começa assumindo um conjunto tentativa para a

base de autofunções dos orbitais eletrônicos. No cálculo de Hartree, considera-se somente a interação Coulombiana sofrida pelos elétrons atômicos, onde cada elétron é suposto mover-se independentemente num potencial esférico, que é uma combinação do potencial atrativo do núcleo e repulsivo da distribuição de carga média dos outros $Z-1$ elétrons. A autofunção atômica é escrita como um determinante de Slater de orbitais de um elétron e a equação de Schrodinger para o átomo de Z elétrons é separada em Z equações de Schrodinger de um elétron. As Z equações são então resolvidas simultaneamente, de acordo com os requerimentos da ortogonalidade mútua do conjunto da base e a prescrição do teorema variacional que impõe que a energia total do sistema seja minimizada, para dar um novo conjunto de funções de onda de um elétron. As novas funções de onda são então utilizadas para determinar o novo potencial e o processo é repetido até a autoconsistência entre as funções de onda e o potencial médio sentido pelos elétrons.

O teorema de Koopmans pressupõe a aproximação do orbital congelado, onde o buraco deixado pelo fotoelétron não altera as funções de onda dos $Z-1$ elétrons restantes. Contudo, uma determinação mais precisa da energia de ligação deve incluir os efeitos de blindagem que se seguem a criação do buraco e a relaxação dos níveis energéticos que acompanha a formação do sólido. De maneira geral, $E_b(i)$ pode ser expressa como:

$$E_b(i) = -\epsilon_i - R^a - R^{ea} \quad (04)$$

onde R^a é a relaxação atômica [4] ou a contribuição da relaxação à energia de ligação do elétron i provocada pelos outros $Z-i$ elétrons atômicos e R^{ea} é a relaxação extra-atômica [5], a contribuição adicional à energia de ligação do nível i devido a presença dos átomos vizinhos no sólido. O primeiro termo pode ser teoricamente obtido da diferença entre dois cálculos de estrutura atômica, um dando a energia do átomo com Z elétrons, e um outro a energia do correspondente íon com $Z-1$ elétrons. Desta maneira, R^a obviamente leva em conta a relaxação dos níveis eletrônicos quando o elétron do caroço é removido. A relaxação extra-atômica pode ser associada à alteração da carga nuclear efetiva exercida pelos elétrons dos níveis mais internos, devido a interação dos elétrons de valência na formação do sólido. Este efeito, denominado deslocamento químico, provoca mudança na energia dos níveis de caroço e é obviamente dependente do meio químico em que se encontra o átomo. Portanto, o mesmo elemento numa série de compostos apresenta níveis de caroço a diferentes energias de ligação. De (4), pode-se expressar o deslocamento químico como:

$$\int E_b(i) = -\Delta E_i - \Delta R \quad (05)$$

onde a diferença na energia de Koopmans do orbital i pode ser identificada com uma diferença no potencial eletrostático nos dois meios distintos. Na determinação teórica de $\int E_b$, é usual assumir que R^a é independente do meio químico, de tal modo que a diferença na relaxação é devido somente à relaxação extra-atômica. Em metais, as medidas experimentais de $\int E_b$ mostram que este fator é aproximadamente independente do nível de caroço e está numa escala de 3-9 eV.

1.4- O PROCESSO AUGER

Do processo de fotoionização resulta um átomo excitado que decai em um de dois processos possíveis, ilustrados na figura 2, onde considera-se o mesmo diagrama de níveis da figura 1. O estado inicial do decaimento é o estado de um buraco no nível i, seguindo o esquematizado na figura 1.a. Num dos processos, a fluorescência de raios-X (fig.2.a), este buraco é preenchido por um elétron de um nível de menor energia de ligação, por exemplo j, simultaneamente à emissão de raios-X de energia:

$$h\nu_{ij} = E_b(i) - E_b(j) \quad (06)$$

No outro processo possível, o processo Auger (fig.2.b), a diferença em energia expressa em (6), se suficiente, é utilizada para ejetar um outro elétron de um nível menos ligado (na figura, k) que, eventualmente, escapa do sólido e atinge o coletor. Considerando inicialmente a aproximação de que o processo pode ser descrito em duas etapas independentes, fotoionização mais decaimento Auger, a energia cinética do elétron Auger (referenciada ao nível de vácuo do espectrometro) para esta transição, denominada ijk, num processo sem perdas de energia, pode ser relacionada as energias de ligação de um buraco obtidas no espectro XPS, por:

$$E_c(ijk) = E_b(i) - E_b(j) - E_b(k) - \phi^{sp} \quad (07)$$

O importante aspecto desta equação é que, dentro desta aproximação, a energia cinética do elétron Auger coletado depende unicamente das energias de ligação atômicas e não de quaisquer outras propriedades da amostra e nem da energia de excitação. Desde que diferentes pares de estados atômicos podem entrar neste processo de decaimento, espera-se que o espectro XPS apresente uma série de picos devido às possíveis transições Auger a energias características de um átomo particular da superfície. A explicação acima do processo, embora incompleta, é suficiente para a aplicação usual dos elétrons Auger que envolve a identificação de átomos numa amostra sólida.

A transição Auger pode eventualmente ocorrer envolvendo elétrons da banda de valência. As figuras 3.a e 3.b representam, respectivamente, transições ijV (onde um buraco no estado final está na banda de valência) e iVV (com dois buracos na banda), cujas intensidades e formas de linha podem ser relacionadas, considerando o processo em duas etapas, à densidade de estados da banda de valência no sólido. Uma descrição simplificada do processo Auger é, dentro deste contexto, útil, pois se pode avaliar com ela a relação ideal entre as correntes fotoeletrônica e Auger e a densidade de ocupação dos estados envolvidos no processo.

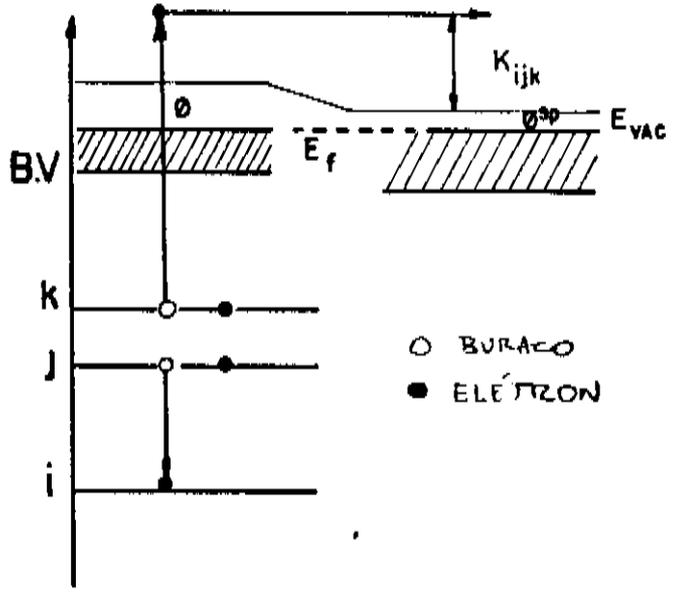
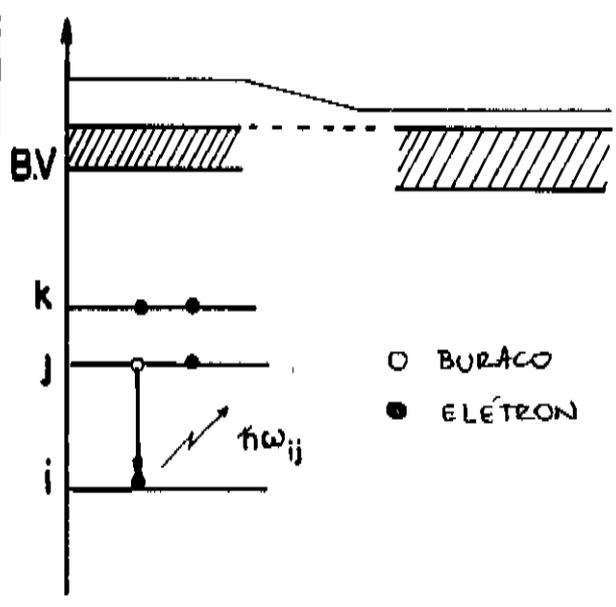


fig.2.a-fluorescência de raios-X fig.2.b-transição Auger ijk

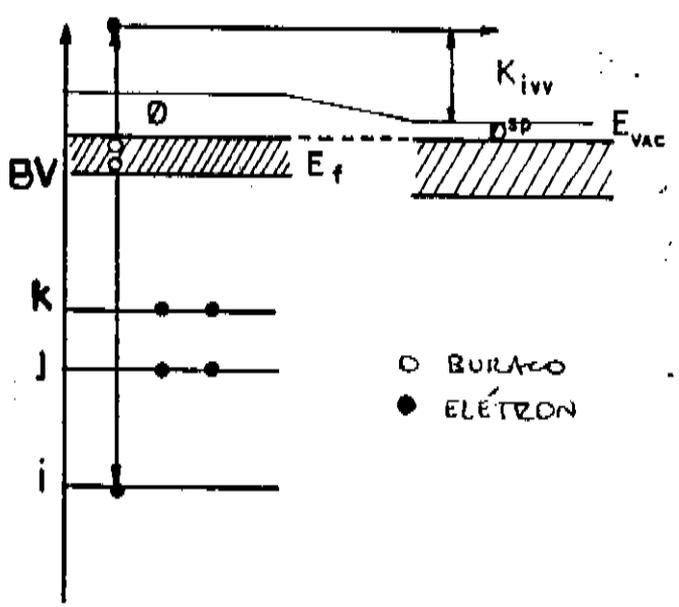
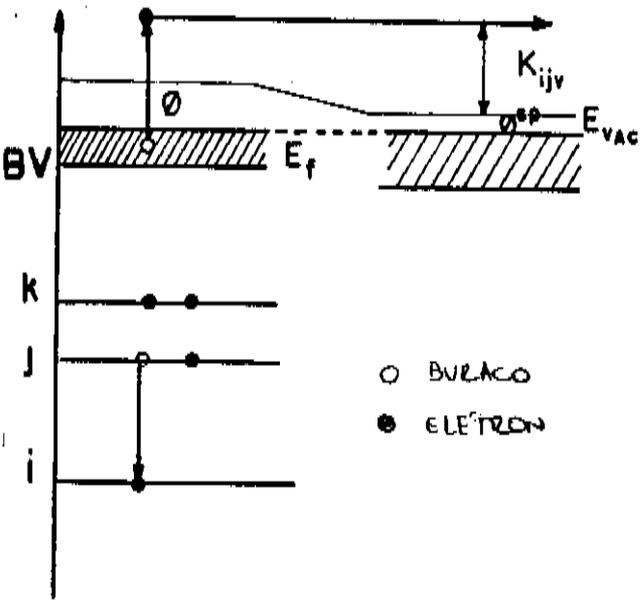


fig.3.a-transição Auger iJV

fig.3.b-transição Auger iVV

1.5- RELAÇÃO ENTRE O ESPECTRO IDEAL E A DENSIDADE DE ESTADOS

No processo de fotoionização, o feixe de raios-X incidente, representado pelo potencial vetor magnético \vec{A} , espacialmente uniforme, perturba o estado fundamental ejetando um elétron da amostra. Utilizando a regra do ouro de Fermi pode-se escrever para a fotocorrente em função da energia cinética do fotoelétron medida com respeito ao nível de Fermi [6]:

$$j_{\text{FOT}}(\epsilon) \equiv \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon) \sum_i |\langle i | M | \epsilon \rangle|^2 \delta(\epsilon - \hbar\omega + E_b(i)) \quad (08)$$

onde $\rho(\epsilon)$ denota a densidade de estados eletrônica, o elemento de matriz representa a probabilidade de excitar um elétron de um estado inicial com energia de ligação $E_b(i)$ para um estado fotoeletrônico e a função delta de Dirac representa a conservação de energia. Em primeira aproximação, pode-se considerar:

$$\langle i | M | \epsilon \rangle \equiv \langle i | \frac{e \vec{A} \cdot \vec{p}}{mc} | \epsilon \rangle \quad (09)$$

onde \vec{p} , e e m indicam respectivamente o momento, a carga e a massa do elétron fotoemitido e c a velocidade da luz no vácuo. Pela descrição do processo de fotoionização em 1.2, pode-se assumir os elementos de matriz constantes em (9), obtendo-se:

$$j_{\text{FOT}}(\epsilon) \propto \sum_i \delta(\epsilon - \hbar\omega + E_b(i)) \equiv \rho(\epsilon - \hbar\omega) \quad (10)$$

onde ρ é a densidade de estados de um elétron no metal. Como se observa, espera-se então que, devido a fotoionização, o espectro XPS apresente um pico estreito para um nível de caroço, e uma banda larga correspondendo à banda de valência, pois a soma em (10) torna-se uma integral para o contínuo de estados da banda.

A emissão Auger, da maneira como descrita, é devida a repulsão Coulombiana, e^2/r_{12} , onde r_{12} é a distância entre elétrons. Para um processo em duas etapas, a amplitude de probabilidade do processo de ionização do caroço mais decaimento é o produto das amplitudes individuais, tal que a regra de ouro de Fermi estabelece para a corrente Auger ideal de um processo ijk [7]:

$$J_{ijk}(\epsilon) \propto \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon) | \langle jk | \frac{e^2}{r_{12}} | i\epsilon \rangle |^2 f(\epsilon - \epsilon_{ijk}) \quad (11)$$

onde a constante de proporcionalidade é a probabilidade da ionização do caroço e o elemento de matriz representa a amplitude de probabilidade de ocorrer a transição de um estado inicial com um buraco no nível i a um estado de dois buracos em j e k , onde os estados no elemento de matriz são produtos de autoestados de um Hamiltoniano de um elétron. Todos os cálculos de taxas de transição Auger adotam esta aproximação (elétron independente) e podem ser utilizados como um sensível teste do emprego das funções de onda.

Utilizando então a expressão (11), pode-se deduzir a forma de linha ideal para os vários tipos de transições Auger possíveis. Pela descrição simplista do processo Auger feita em 1.4, pode-se em primeira aproximação assumir os elementos de matriz constantes em (11), de tal forma que se obtém para a corrente Auger num processo envolvendo somente níveis de caroço (fig.2.b) a relação:

$$j_{ijk}(E) \propto f(E - E_{ijk}) \quad (12)$$

o que significa que o espectro ideal deve exibir um conjunto de picos sem largura correspondentes às transições possíveis envolvendo somente níveis de caroço.

Se o nível menos ligado no processo é da banda de valência (uma transição ijV , fig.3.a), deve-se integrar na expressão (12) sobre o contínuo de energia dos estados da banda, resultando em:

$$j_{ijv}(E) \propto \sum_v f(E - E_{ijv}) \equiv \rho_v(E - E_b(i) + E_b(j)) \quad (13)$$

onde ρ_v denota a densidade de estados da banda de valência.

Se ambos j e k são estados de valência (uma transição ijv , fig.3.b), deve-se integrar sobre o índice j em (13), o que resulta em:

$$j_{iiv}(E) \propto \sum_j \rho_v(E - E_b(i) + E_b(j)) = \int_{-\infty}^0 dx \rho_v(x) \rho_v(E - E_b(i) - x) \quad (14)$$

onde a integral corre sobre os estados ocupados. Portanto, a corrente Auger para um processo ideal onde os dois buracos estão na banda de valência é a autoconvolução da densidade de estados da banda de valência. Logo, se a técnica XPS medisse o espectro ideal, poderia se determinar a densidade de estados da banda de valência combinando o espectro ijv e medidas de XPS para as energias de ligação dos níveis de caroço relacionados pela expressão (13) ou deconvoluindo o espectro obtido numa transição ijv (expressão (14)).

1.6- ENERGIAS AUGER

A determinação teórica, para uma dada amostra metálica, das energias cinéticas com que os elétrons Auger serão coletados pode ser feita através de expressões empíricas que expressam a energia de ligação do estado final de dois buracos como uma combinação de energias de ligação de um buraco, com correções que expressam a falha da aproximação em dois passos na descrição do processo Auger. Dentre várias expressões desenvolvidas [8], pode-se destacar a hoje mais comumente utilizada, que estabelece que para uma dada transição ijk , considerando os tempos de vida dos buracos de caroço suficientemente longos tal que a criação e decaimento destes possam ser considerados como processos independentes, deve-se esperar elétrons Auger com energia cinética dada pela expressão [9-13]:

$$E_c(ijk: {}^{2S+1}L_J) = E_b(i) - E_b(j) - E_b(k) - F_c(jk: {}^{2S+1}L_J) + R_s^a + R_s^{ec} \quad (15)$$

onde os três primeiros termos do lado direito da expressão são energias de ligação de um buraco. O quarto termo [14] representa a redução na interação elétron-elétron no estado final de dois buracos, devido as interações Coulombiana e spin-órbita que envolvem acoplamentos entre os momentos angulares orbital e de spin dos dois buracos criados no processo, que resulta em um desdobramento, no estado final do processo Auger, de estados multipletos de números quânticos S, L e J . Este termo pode ser representado por uma combinação de in-

tegrais de Slater $F^k(n_j l_j, n_k l_k)$ e $G^k(n_j l_j, n_k l_k)$ [15] e o acoplamento spin-órbita ζ_{nl} . O quinto termo, a relaxação estática R_S^a [16,17], é a diferença entre a energia de relaxação atômica do estado de dois buracos e a soma das energias de relaxação dos estados de um buraco. O último termo representa a relaxação extra-atômica R_S^{ea} , que não é a completa contribuição extra-atômica às energias Auger uma vez que parte da resposta do meio aos dois buracos no estado final do efeito Auger está implicitamente incluída no uso das energias de ligação de um buraco extraídos em XPS no sólido. R_S^{eo} representa então a extensão pela qual a contribuição do meio à energia do estado de dois buracos excede duas vezes a contribuição do meio à energia do estado de um buraco. Os três últimos termos da expressão acima são na verdade artefatos para descrever o processo Auger em duas etapas, combinando o estado final Auger como uma combinação de estados separados e podem ser associados aos efeitos da blindagem de carga eletrônica que segue a criação dos dois buracos no estado final do efeito Auger. Desta maneira, reescrevendo a expressão (15), pode-se definir um parâmetro Auger, dado por:

$$\beta = E_b(i) - E_b(j) - E_b(k) - E_c(ijk) \frac{2S_H}{L_j} \quad (16)$$

sendo equivalente aos três últimos termos da expressão (15) e associado com os efeitos da blindagem metálica. Desde que é esperado que a presença dos dois buracos torne os outros elétrons mais ligados, este parâmetro é em geral positivo.

A configuração dos múltiplos no estado final pode ser simplificada assumindo que uma das duas interações é muito menor que

a outra. Para elementos leves, a contribuição eletrostática é dominante e a interação spin-órbita pode ser temporariamente negligenciada. Os buracos estão então em estados fixos L e S, por conservação do momento angular, já que as interações eletrostáticas não podem afetar os momentos angulares de spin e orbital. As configurações eletrônicas resultantes de fixos L e S seguem então o esquema do acoplamento LS. Para elementos pesados, a interação spin-órbita predomina, as interações magnéticas acoplam o spin e o momento angular orbital de cada buraco, e a conservação do momento angular aplica-se ao momento angular total J. As configurações eletrônicas seguem então o esquema do acoplamento jj, no qual os elétrons estão num determinado estado com n,l definidos. Para elementos de números atômicos intermediários, as duas interações são comparáveis e é necessário um esquema de acoplamento intermediário [18], que requer a diagonalização de matrizes das interações combinadas, para cada valor do momento angular total J.

1.7- ESPECTROS EXPERIMENTAIS AUGER

Nesta seção, considera-se espectros experimentais Auger para os três tipos de transições relacionadas em 1.5, com a finalidade de serem comparados aos espectros ideais. Desvios do comportamento ideal podem ser classificados de acordo com suas naturezas, como efeitos de uma partícula e de muitos corpos não considerados na descrição dos processos de fotoionização e Auger. Em muitos casos, a

compreensão destes efeitos é fundamental para o entendimento dos espectros medidos.

Para transições Auger em metais, que envolvem a banda de valência, é necessária a distinção entre metais de bandas s e p e aqueles de banda d. A diferença se deve ao caráter parcialmente localizado dos elétrons num metal de banda de valência d, que apresentam-se em geral bem mais estreitas, o que pode influenciar consideravelmente a forma da linha de transições Auger onde os níveis de valência participam da transição.

A distinção acima não é, contudo, necessária quando se pretende analisar espectros Auger em metais envolvendo somente níveis de caroço. Desde que, exceto por suas energias, níveis de caroço são pouco mudados na formação do metal, a forma da linha Auger para estas transições é a mesma do caso atômico. A figura 4 exhibe a forma de linha para transições Auger LMM em Ga [19], em função da energia cinética. O acoplamento entre os momentos angulares dos dois buracos em níveis de caroço segue aqui o esquema do acoplamento LS, com as probabilidades de transição teórica para cada multiplete do estado final sendo calculadas de integrais [20] nas quais a função de onda do elétron livre inclui a interação com o buraco positivo, não considerada na descrição do processo Auger. Estas probabilidades estão representadas pelas linhas verticais na figura associadas a cada multiplete LS. As separações relativas entre os multipletos foram calculadas de integrais teóricas [21], e eles foram posicionados considerando-se uma relaxação igual àquela de outros espectros L medidos para o Ga. A análise de outros espectros experimentais de

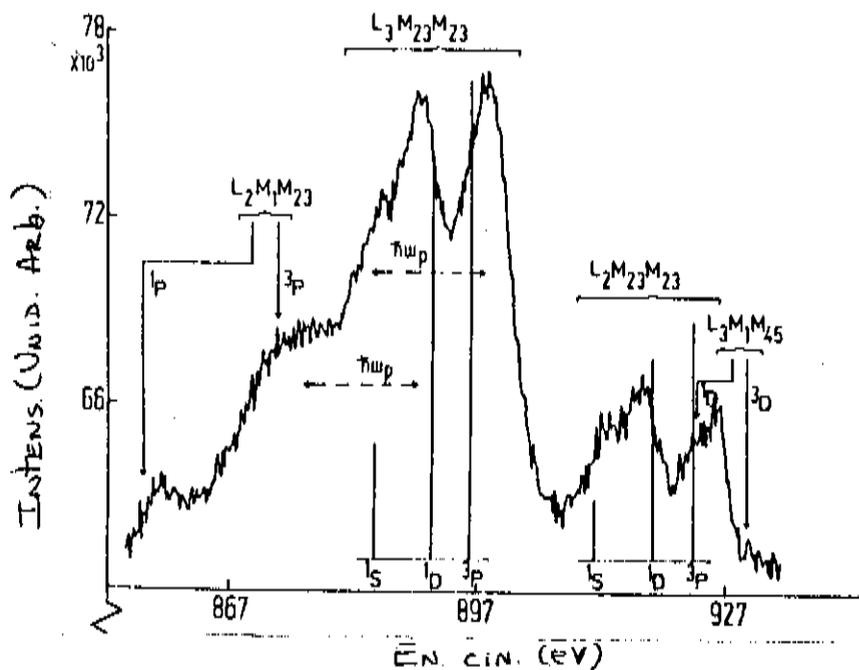


fig.4- transições Auger ijk em Ga

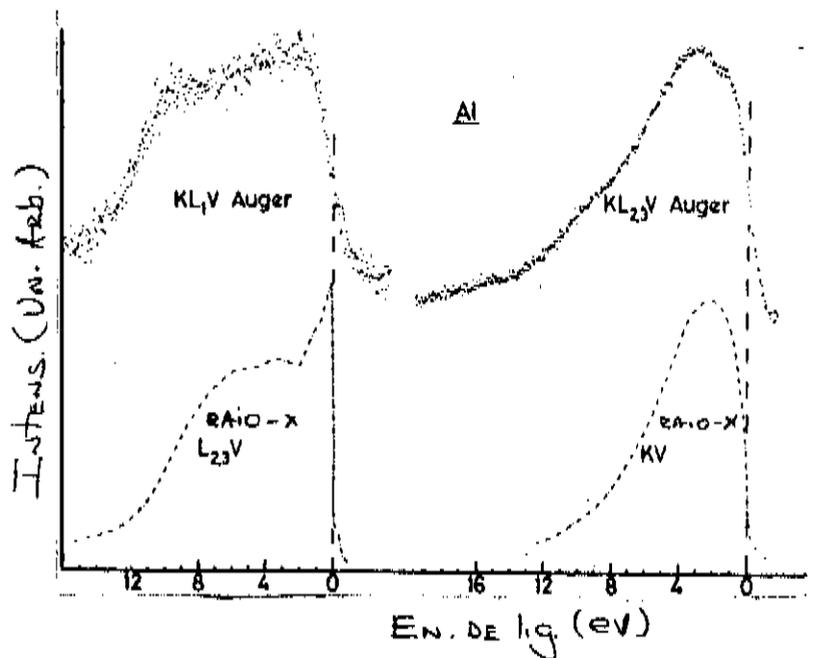


fig.5- espectros Auger ijV e de emissão de raios-X para Al

transições envolvendo somente níveis de caroço confirmam a expectativa de que uma transição deste tipo deve apresentar, num sólido metálico, características atômicas.

Para metais de banda s e p os espectros experimentais Auger ijV , onde um dos buracos no estado final esta na banda de valência, mostram que é incorreta a suposição de um elemento de matriz constante na expressão (11) para todos os estados da banda. A análise destes espectros evidencia que para esta transição, os espectros estão relacionados à densidade de estados local próximo ao átomo excitado [22], com a corrente Auger sendo escrita como uma combinação das densidades de estados locais s e p na vizinhança do átomo. Portanto, deve-se reescrever (13) como:

$$j_{ijV}(\epsilon) \propto M'_{jp} n_p (\epsilon - E_b(i) - E_b(k)) + M'_{js} n_s (\epsilon - E_b(i) - E_b(j)) \quad (17)$$

onde M' corresponde ao quadrado do elemento de matriz na expressão (13) e n_p e n_s denotam, respectivamente, as componentes da densidade de estados local p e s. A figura 5 exhibe os espectros Auger $KL_{2,3}V$ e KL_1V para o Al [23], em função da energia de ligação, juntamente com os espectros de emissão de raios-X $L_{2,3}V$ e KV para o Al [24] que medem, respectivamente, as componentes da densidade de estados local s e p. A análise da equação (17) indica que para a transição $KL_{2,3}V$, $M'_{jp} \gg M'_{js}$ e em KL_1V , $M'_{js} \approx M'_{jp}$.

Entretanto, o comportamento acima descrito não se manifesta em transições ijV em metais, onde um dos buracos do estado final está numa banda d. A figura 6 ilustra transições LMV do Zn [19], em função da energia cinética. Em contraste a análise da figura 5,

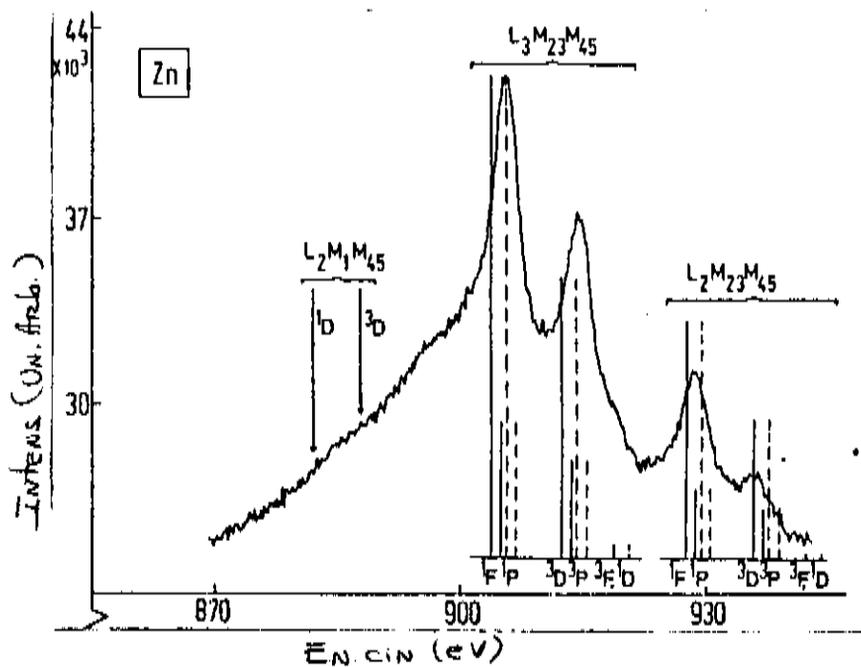


Fig.6- transições iJV em Zn

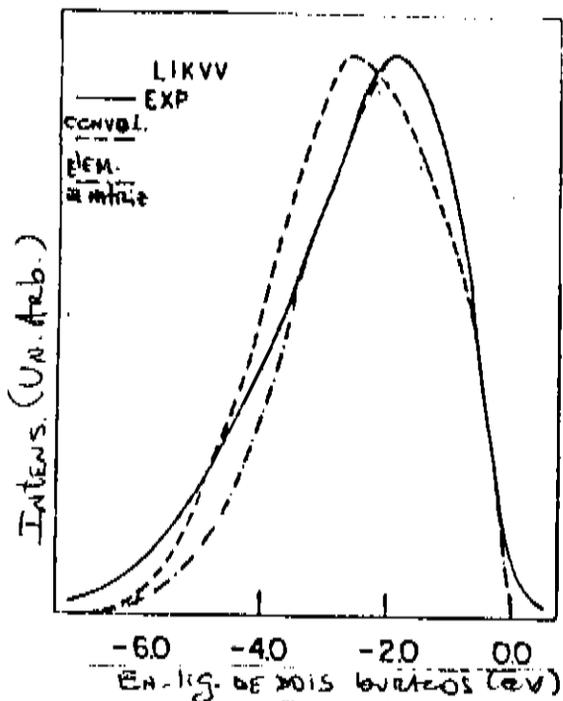


Fig.7- transições iVV em Li

a interpretação desta estrutura é feita em termos de multipletos atômicos envolvendo os estados de valência 3d. A determinação das energias e probabilidades de transição de cada multipletto correspondem àquela já exposta na figura 4, onde aqui só os termos dominantes são exibidos. O interessante aspecto da figura é que a forma da linha apresenta um aspecto que se afasta em muito do espectro ideal para a corrente Auger (onde a largura da linha deveria ser da ordem da largura da banda), com os estados d do Zn aparecendo como níveis de caroço em sua localização espacial.

A distinção entre os metais de banda s e p e aqueles de banda d torna-se mais marcante ainda ao analisar-se espectros XVV, onde os dois buracos no estado final estão na banda de valência. A figura 7 exhibe o espectro Auger KVV do Li [25], que é um metal que apresenta banda s. Aqui, o espectro Auger assemelha-se em muito a autoconvolução da densidade de estados teórica da banda de valência, que é o esperado para o espectro ideal para uma transição deste tipo. Na figura 7, está representado o cálculo desta autoconvolução [26], alinhado para ter a mesma intensidade máxima do resultado experimental, juntamente com um cálculo que inclui efeitos dos elementos de matriz [27]. A semelhança entre o cálculo teórico e experimental conduz à convenção de espectros tipo banda para transições que apresentam a forma de linha desta figura.

A figura 8 ilustra os espectros Auger $M_{45}N_{45}N_{45}$ da Ag, Cd, In e Sn [28]. Apesar dos dois buracos do estado final estarem na banda de valência d destes materiais, a reprodução teórica destes espectros representada pelas linhas contínuas na figura é feita a partir de um cálculo atômico, de onde convencionou-se chamar estes

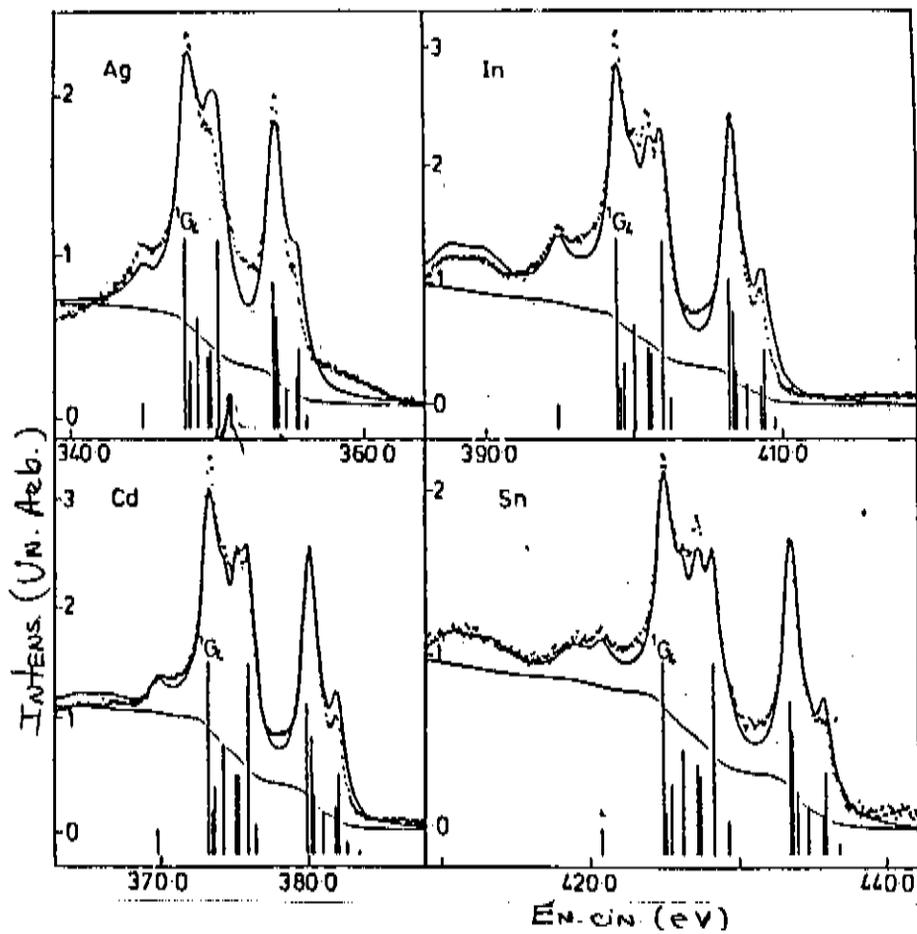
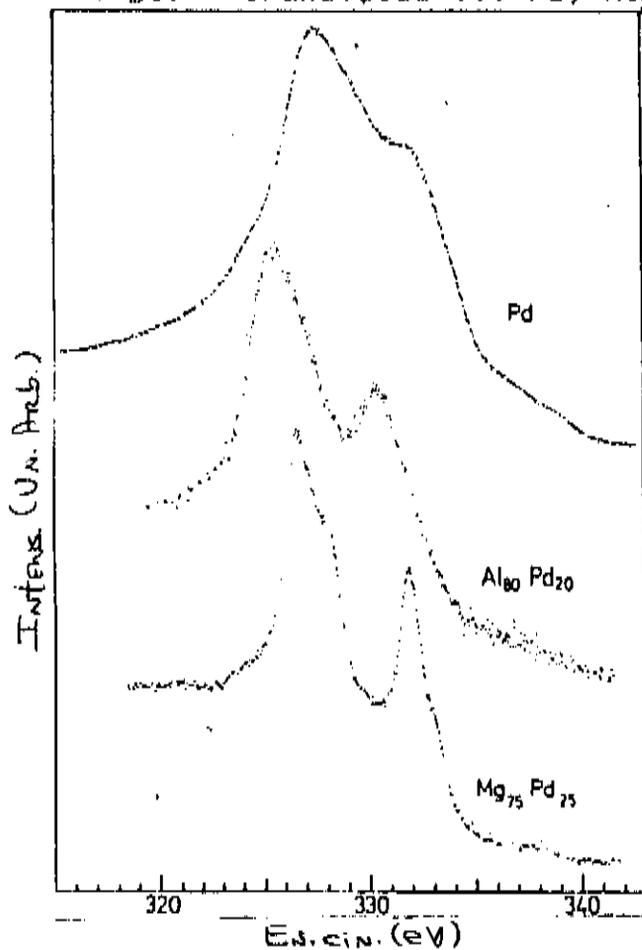


fig.8 - transições UVV em Ag, Cd, In e Sn

fig.9 - transições UVV Pd, Al₈₀Pd₂₀ e Mg₇₅Pd₂₅



espectros de quasi-atômicos. Os multipletos do estado final são então representados por linhas Lorentzianas de mesma largura e posicionadas como aquelas do cálculo atômico, somada a contribuição do background [29]. A separação entre os multipletos foi determinada usando integrais empíricas de Slater [15] e as probabilidades de transição foram calculadas em um esquema de acoplamento intermediário jj [29]. Na figura, os multipletos 1G_4 estão alinhados ao da Ag. Para a Ag, as discordâncias entre o cálculo e a experiência são mais acentuadas, sugerindo que a suposição de estados atômicos para todos os multipletos do estado final é incorreta. A análise dos espectros $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ do Pd em $Al_{80}Pd_{20}$, $Mg_{45}Pd_{25}$ e em Pd puro [30], exibidos na figura 9, reforça esta afirmação. Nestas ligas, os perfis das linhas Auger se afastam daquele do espectro quasi-atômico à medida em que se aumenta a quantidade de Pd na amostra, sendo que em Pd puro a linha apresenta um aspecto do tipo banda. Como se comprovou [31], este fato pode ser qualitativamente explicado devido ao alargamento da banda de valência d do material à maiores concentrações relativas de Pd. A ocorrência de aspectos diversos para as formas de linha em espectros Auger UVV em metais pode ser entendida considerando-se os efeitos da blindagem de carga eletrônica no estado final de dois buracos. Estes efeitos podem ser conhecidos estudando-se a influência da repulsão Coulombiana entre os buracos do estado final, não considerada na descrição do processo Auger.

Os resultados experimentais de espectros Auger IVV em metais apresentados no capítulo anterior mostram que a forma da linha Auger apresenta aspectos bastante diversos. O espectro Auger para uma transição IVV pode apresentar desde um caráter do tipo-banda (fig.7), onde o resultado experimental pode ser obtido através da autoconvolução da densidade de estados da banda de valência, até um espectro quasi-atômico (fig.8), onde a reprodução do resultado experimental é feita a partir de multipletos como no caso atômico.

O modelo de Cini [31,32] foi desenvolvido para tratar o espectro IVV de átomos em sólidos que apresentam banda preenchida. O modelo leva em conta a repulsão Coulombiana entre os dois buracos no estado final do efeito Auger, quando localizados sobre o mesmo sítio atômico. Para se ter um tratamento mais consistente do problema físico, a delocalização das funções de onda dos elétrons de valência e a interação essencialmente localizada entre os buracos do estado final são tratadas com simultaneidade. Desta maneira, obtém-se um resultado que pode explicar muito dos aspectos observados em transições envolvendo níveis de valência.

2.1- TRATAMENTO TEÓRICO

Com o objetivo de se estudar os efeitos da repulsão Coulombiana entre os buracos no estado final do efeito Auger, considera-se um átomo que apresenta a camada de valência cheia e um buraco em um nível de caroço profundo, interagindo com um sólido com banda de valência cheia, quando no estado inicial. O Hamiltoniano do sistema na representação de buracos é descrito como:

$$H_0 = \epsilon_{dh} C_{dh}^{\dagger} C_{dh} + \epsilon_l \sum_{m, \sigma} C_{m\sigma}^{\dagger} C_{m\sigma} + H_r \quad (18)$$

onde o primeiro termo representa o buraco inicial, tomado com spin para cima e energia ϵ_{dh} , e os outros dois termos o nível de valência preenchido do átomo. Os dois primeiros termos da expressão acima são termos de uma partícula enquanto que o Hamiltoniano de repulsão envolve duas partículas (dois buracos). O operador C_{dh}^{\dagger} cria um buraco com spin para cima e $C_{m\sigma}^{\dagger}$ cria um buraco no nível de valência com número quântico magnético m e spin σ , ϵ_l é a energia de um corpo do nível de valência com momento angular dado pelo número quântico l . O Hamiltoniano de repulsão buraco-buraco pode ser escrito como:

$$H_r = 1/2 \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{m_1, m_2} \sum_{m_3, m_4} U_{m_1 m_2 m_3 m_4} C_{m_1 \sigma}^{\dagger} C_{m_2 \sigma'}^{\dagger} C_{m_3 \sigma} C_{m_4 \sigma'} \quad (19)$$

onde as integrais de repulsão Coulombianas são descritas por:

$$U_{m_1 m_2 m_3 m_4} = \langle \phi_{m_1}^\dagger(1) \phi_{m_2}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{m_3}(1) \phi_{m_4}(2) \rangle \quad (20)$$

No cálculo de C_{in} , os efeitos de relaxação não são considerados, cujos principais efeitos seriam o de renormalizar as integrais de repulsão. A interação spin-órbita também é negligenciada, por simplicidade. O Hamiltoniano do sistema não perturbado tem a forma:

$$H = H_a + H_s + H_{int} + H_f \quad (21)$$

O Hamiltoniano do cristal H_s e o termo H_{int} que denota a interação átomo-cristal são termos de uma partícula que podem ser escolhidas de acordo com o modelo apropriado. O último termo, H_f , escrito como:

$$H_f = \sum_{k\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger \quad (22)$$

descreve o contínuo de partículas livres acima do nível de vácuo. No estado fundamental $|g\rangle$ de H , os estados do contínuo estão vazios e o buraco no caroço, o nível de valência e os estados da banda completamente preenchidos por elétrons. O estado inicial é escrito como:

$$|i\rangle = C_{d_0}^\dagger |g\rangle \quad (23)$$

O sistema então sofre transições do tipo XUV sobre a influência da perturbação independente do tempo:

$$H' = \sum_k \sum_{m_1 m_2 \uparrow \downarrow} A_{m_1 m_2}(k) C_{k_2 \sigma}^+ C_{m_1 \uparrow}^+ C_{m_1 \downarrow} C_{k \uparrow} + h.c \quad (24)$$

onde $h.c$ denota o conjugado Hermitiano e

$$A_{m_1 m_2}(k) = \langle \Phi_{d_h}^*(1) \Phi_k^*(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{m_1}(1) \Phi_{m_2}(2) \rangle \quad (25)$$

é o elemento de matriz Auger, onde Φ_{d_h} e Φ_k denotam respectivamente as funções de onda do buraco inicial ao nível de caroço e do fotoelétron ejetado e Φ_{m_1} e Φ_{m_2} denotam as funções de onda dos dois buracos do estado final na banda de valência de números quânticos magnéticos m_1 e m_2 . Então, utilizando a regra de ouro de Fermi, a probabilidade de transição por unidade de tempo por escala unitária de energia cinética do elétron Auger é dada por:

$$\frac{dP}{dE_k} = \frac{8\pi^2 (2m^2 E_k)^{1/2}}{t^4} \sum_{m_1 m_2 \uparrow \downarrow} A_{m_1 m_2}^*(k) A_{m_1 m_2}(k) D_{m_1 m_2 \uparrow \downarrow}(E_i - E_k) \quad (26)$$

onde a matriz densidade de estados local para os dois buracos interagindo no estado final, é dada por:

$$D_{m_1 m_2 \uparrow \downarrow}(E) = \langle m_1 m_2 \uparrow \downarrow | \int (t_{\omega} - H_2 - H_1) | m_1 m_2 \uparrow \downarrow \rangle \quad (27)$$

onde H é denotado pela soma de H_2 e H_1 , que representam respectivamente as contribuições de duas partículas (o Hamiltoniano de repulsão) e uma partícula (os outros termos de $H-H_f$ em (21)), e:

$$|m_1 m_2 \uparrow \downarrow \rangle = C_{m_2 \uparrow}^+ C_{m_1 \downarrow}^+ |g \rangle \quad (28)$$

é o estado com dois buracos localizados sobre os orbitais atômicos m_1 e m_2 .

No limite atômico, $H_3 = 0$ e $H_{WT} = 0$ em (21) e a matriz densidade de estados pode ser facilmente calculada uma vez que o Hamiltoniano é diagonal na representação $|LM, SM\rangle$ que diagonaliza o momento angular total e de spin. Transformando para esta representação por meios de coeficientes de Clebsch-Gordan [33], obtém-se um espectro consistindo de multipletos atômicos representados por funções Delta. Por um outro lado, considerando o Hamiltoniano de repulsão $H_r = 0$, a matriz densidade de estados $D_{m_1 m_2 m_3 m_4}^0(\omega)$, pode ser expressa em termos da matriz densidade de estados de uma partícula, que é definida como:

$$\rho_{m_1 m_2}(\omega) = \langle m_2 | \delta(\hbar\omega - H) | m_1 \rangle \quad (29)$$

Introduzindo as matrizes transformadas de Fourier:

$$D_{m_1 m_2 m_3 m_4}^0(t) = \langle m_3 m_4 \nabla | e^{-iHt} | m_1 m_2 \nabla \rangle \quad (30)$$

onde fatorando obtém-se:

$$\begin{aligned} D_{m_1 m_2 m_3 m_4}^0(t) &= \rho_{m_1 m_3}(t) \rho_{m_2 m_4}(t) \\ D_{m_1 m_2 m_3 m_4}^0(t) &= \rho_{m_3 m_1}(t) \rho_{m_4 m_2}(t) - \rho_{m_4 m_2}(t) \rho_{m_3 m_1}(t) \end{aligned} \quad (31)$$

Então, no limite onde não se considera a interação entre os buracos, a matriz densidade de estados pode ser expressa em termos de autoconvoluções de densidades de estados de um buraco. Este

seria o espectro ideal para tal transição, mas em muitos casos a interação Coulombiana entre os buracos está longe de ser negligenciada. Logo, a expressão (27) tem que ser avaliada com o Hamiltoniano completo.

No caso geral, o problema pode ser resolvido expandindo em (30):

$$e^{-iHt} = \sum_n \frac{(-it)^n}{n!} H^n \quad (32)$$

reescrevendo $D(t)$ como:

$$D(t) = \sum_n \frac{(-it)^n}{n!} \langle m_3 m_4 \sigma | H^n | m_1 m_2 \sigma \rangle \quad (33)$$

onde os sub-índices são excluídos por simplicidade. O termo $\langle (H) \rangle^n$ pode ser rearranjado, se o considerarmos novamente como a soma de dois termos H_1 e H_2 , como em (27). O elemento de matriz $\langle (H_1 + H_2) \rangle^n$ envolve uma soma de termos, cada um envolvendo um produto de n operadores H_1 e H_2 . Estes termos podem ser classificados como se segue: há termos onde o primeiro fator é H_2 , outros em que H_2 aparece na posição r , onde $1 < r < n$ e há termos em que H_2 não ocorre. Novamente, H_2 pode ser separado em um produto de dois elementos de matriz, tal que o primeiro não contém H_2 . Somando todos os termos que têm o lado esquerdo do elemento de matriz em comum, resulta em $\langle (H_1 + H_2) \rangle^{n-r}$ do lado direito. Somando todos os termos com $(H_2)^{r-1}$ do lado direito, obtém-se:

$$\langle (H_1 + H_2) \rangle^n = \langle (H_1) \rangle^n + \sum_{r=1}^n \langle (H_1) \rangle^{r-1} \langle (H_1 + H_2) \rangle^{n-r} \quad (34)$$

onde utilizou-se a expressão (19) para H_2 e $D^0(t)$, a densidade de estados não considerando a interação é dada por:

$$D^0(t) = \sum_n \frac{(-it)^n}{n!} \langle (H_1) \rangle^n \quad (35)$$

Através da expressão (34), pode-se obter uma equação integral que relaciona a densidade de estados $D(t)$ com a densidade de estados desconsiderando a interação $D^0(t)$. Introduzindo em (34) o somatório em ambos os lados obtém-se:

$$D(t) = D^0(t) + U \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{r=1}^n \frac{(-it)^n}{n!} \langle (H_1) \rangle^{r-1} \langle (H_2) \rangle^{n-r} \quad (36)$$

expandindo $n!$ na forma:

$$n! = \frac{1}{(n-r)!(r-1)!} \left(\frac{1}{n-r+1} - \frac{(r-1)}{n-r+2} + \frac{(r-1)(r-2)}{(n-r+3)2!} - \dots - \frac{(-1)^{r-1}}{n} \right) \quad (37)$$

introduzindo o fator t^n que aparece no último termo em (36), pode-se reescrever a expressão entre parênteses em (37) como:

$$\left(\frac{t^{r-1} t^{n-r+1}}{n-r+1} - \frac{C_{r-1}^1 t^{r-2} t^{n-r+2}}{n-r+2} + \frac{C_{r-2}^2 t^{r-3} t^{n-r+3}}{n-r+3} - \dots + \frac{(1)^{r-1} t^n}{n} \right) \quad (38)$$

esta expressão pode ser transformada em uma integral da forma:

$$\int_0^t dt t^{n-r} (t^{r-1} - C_{r-1}^1 t^{r-2} + C_{r-2}^2 t^{r-3} t^2 - \dots + (1)^{r-1} t^{r-1}) \quad (39)$$

o termo entre parênteses é assim identificado como a expansão de $(t-t')^{r-1}$. Então, o último termo em (36) é escrito como:

$$\langle H_1 \rangle^{r-1} \langle H_2 \rangle^{n-r} \frac{(-iU) (-i)^{n-1}}{(n-r)! (r-1)!} \int_0^t dt' t'^{n-r} (t-t')^{r-1} \quad (40)$$

onde, fazendo as substituições de variáveis:

$$k = n-2 \quad \text{e} \quad m = r-1 \quad (41)$$

reescreve-se (40) como:

$$-iU \sum_k \sum_m (-i)^{k+m} \langle H_1 \rangle^k \langle H_2 \rangle^m \int_0^t dt' t'^k (t-t')^m \quad (42)$$

utilizando-se nesta expressão as relações (33) e (35) pode-se identificar (36) como:

$$D(t) = D^0(t) - iU \int_0^t dt' D(t') D^0(t-t') \quad (43)$$

Este resultado exato permite obter a matriz densidade de estados considerando a interação entre os buracos em termos da densidade de estados onde esta interação é desprezada, reduzindo o problema de dois buracos a um cálculo de uma partícula.

Uma enorme simplificação em (43) surge assumindo que o sólido não perturba significativamente a simetria esférica do átomo. Esta aproximação é obviamente correta para um átomo envolto num gás de elétrons livres, e é uma razoável aproximação para átomos em metais. Logo, o sólido não causa misturas entre os componentes multipletos atômicos, contudo, diferentes picos têm formas diferentes devido ao fator U em (43).

A solução da equação integral expressa em (43) pode ser obtida introduzindo as transformadas de Fourier:

$$D(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dw e^{-i\omega t} D(\omega)$$

$$D(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\omega x} D(x)$$
(44)

o que permite reescrever (43) como:

$$D(\omega) = D^0(\omega) - iU \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{-it\omega} \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dw' e^{-i\omega' t'} D(\omega') \int_{-\infty}^{\infty} dw'' e^{-i\omega''(t-t')} D^0(\omega'')$$
(45)

rearranjando-se os integrandos obtém-se:

$$D(\omega) = D^0(\omega) - iU \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt'}{2\pi} e^{-it'\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dw' \int_{-\infty}^{\infty} dw'' e^{-i\omega' t'} D(\omega') D^0(\omega'') \int_0^t dt' e^{-it(\omega' - \omega'')}$$
(46)

onde a integral em t' pode ser resolvida, resultando em:

$$D(\omega) = D^0(\omega) - iU \int_{-\infty}^{\infty} dw' \int_{-\infty}^{\infty} dw'' \frac{D(\omega') D^0(\omega'')}{i(\omega' - \omega'')} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} (e^{-it(-\omega + \omega')} - e^{it(-\omega + \omega'')})$$
(47)

integrando-se agora em t , resulta em:

$$D(\omega) = D^0(\omega) - iU \int_{-\infty}^{\infty} dw' \int_{-\infty}^{\infty} dw'' \frac{D(\omega') D^0(\omega'')}{i(\omega' - \omega'')} (\delta(\omega' - \omega) - \delta(\omega'' - \omega))$$
(48)

separando os termos que envolvem ω' e ω'' , obtemos:

$$D(\omega) = D^0(\omega) - iU \left(\int_{-\infty}^{\infty} dw'' \frac{D(\omega) D^0(\omega'')}{i(\omega - \omega'')} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw' D(\omega') D^0(\omega)}{i(\omega' - \omega)} \right)$$
(49)

as integrais podem ser reagrupadas para dar:

$$D(w) = D^0(w) - U \int_{-\infty}^{\infty} dw' \frac{1}{w-w'} (D(w) \cdot D^0(w') + D(w') D^0(w)) \quad (50)$$

definindo-se a transformada de Laplace como [34]:

$$L(w) = \int \frac{dx}{\pi} \frac{D(x)}{x-w-i\epsilon} \quad (51)$$

pode-se escrever:

$$L(w) = I(w) + i D(w) \quad (52)$$

onde $I(w)$, a transformada de Hilbert, é dada por:

$$I(w) = P \int \frac{dx}{\pi} \frac{D(x)}{x-w} \quad (53)$$

parte principal da integral de Cauchy.

Desta forma, tomando-se a parte imaginária de $L(w)$ e utilizando a expressão (50), obtém-se:

$$\begin{aligned} \text{Im } L(w) &= \text{Im } L_0(w) + U \pi (D(w) I^*(w) + I(w) D^*(w)) = \\ &= \text{Im } L_0(w) + U \pi (\text{Im } L(w) \text{Re } L_0(w) + \text{Re } L(w) \text{Im } L_0(w)) = \\ &= \text{Im } [L_0(w) + \pi U L(w) L_0(w)] \end{aligned} \quad (54)$$

portanto:

$$L(w) = \frac{L_0}{1 - \pi U L_0} \quad (55)$$

como $D(w)$ é a parte imaginária de $L(w)$ (expressão (52)), pode-se escrever:

$$D(\omega) = \text{Im} L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{L_0(\omega)}{1 - \pi U L_0(\omega)} \right) = \text{Im} \left[\frac{I^0(\omega) + i D^0(\omega)}{1 - \pi U I^0(\omega) - i \pi U D^0(\omega)} \right]$$

$$\text{Im} \left[\frac{(I^0(\omega) + i D^0(\omega))(1 - \pi U I^0(\omega) + i \pi U D^0(\omega))}{(1 - \pi U I^0(\omega))^2 + \pi^2 U^2 D^0(\omega)^2} \right] \quad (56)$$

que finalmente resulta em:

$$D(\omega) = \frac{D^0(\omega)}{(1 - \pi U I^0(\omega))^2 + \pi^2 U^2 D^0(\omega)^2} \quad (57)$$

A linha contínua na figura 10 [35] exhibe a forma de $D(\omega)$, em função da relação U/W , onde W é a largura da banda de valência (assumida de forma retangular) do material. Para $U/W \ll 1$ o espectro é dado pela autoconvolução da densidade de estados $D^0(\omega)$, de forma triangular, que é o espectro ideal para uma transição IUV , desprezando a interação entre os buracos. Para $0 < U/W < 1$ a forma triangular de $D(\omega)$ é deformada e o máximo torna-se mais agudo enquanto muda para energias de ligação mais altas. Para valores maiores de U/W , surge um estado localizado com energia $\omega > U$, com intensidade e energia de ligação crescentes para maiores valores de U , acompanhado de uma componente decrescente correspondendo aos estados deconvoluídos da banda de valência. Nota-se que para $U/W \gg 1$, esta componente quasi-banda [36] é desprezível, e o espectro tem características atômicas [37]. A diferença em energia entre os centróides de $D(\omega)$ e $D^0(\omega)$ é exatamente U , mas desde que é experimentalmente impraticável determinar o centróide do espectro Auger, define-se uma grandeza, a interação Coulombiana efetiva U_{EF} , que mede a diferença em energia entre o pico máximo do estado localizado e o centróide da autoconvolução da banda. Portanto, U_{EF} denota a extensão pela qual o estado

localizado desvia-se do valor ideal, sendo correspondente ao parâmetro Auger e pode ser avaliado, para cada multiplete do estado final,

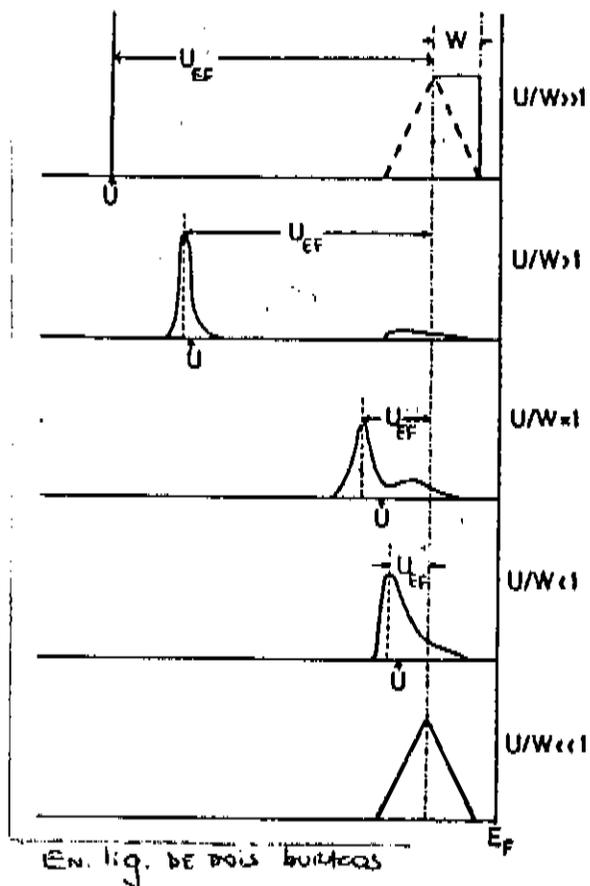


Fig.10- $D(w)$ em função de U/W

através de uma combinação de medidas de fotoionização e Auger (expressão (16)), desde que elas sejam referidas à mesma escala.

2.2- APLICAÇÃO DO FORMALISMO DE CINI EM ESPECTROS AUGER IVV DO Pd EM LIGAS DE HEUSLER

O cálculo de Cini comprova muitos dos aspectos observados em transições Auger IVV em metais relacionando a largura da banda de valência e a repulsão Coulombiana entre os dois buracos no estado final do efeito Auger. Esta relação determina a forma da linha da transição Auger. Então, o fato de que metais que apresentam banda d estreita exibem espectros quasi-atômicos pode ser entendido como uma consequência da forte repulsão Coulombiana entre os buracos que provoca o que se pode interpretar como um estado ligado de dois buracos. No limite de largas bandas, tais como s e p, com estados delocalizados, não há pares de buracos ligados, e espera-se encontrar espectros Auger do tipo-banda tais como aquele da figura 7.

Tal consideração concorda com os resultados experimentais obtidos para espectros IVV de metais puros e ligas metálicas. No caso da figura 8, Cd, In e Sn apresentam estreita banda de valência, aproximadamente da ordem de 2 eV e $U \gg W$ para todos os componentes multipletos do estado final de dois buracos, de tal maneira que os espectros podem ser obtidos de cálculos atômicos. Para a Ag, o espectro experimental apresenta um razoável desvio do cálculo atômico, que pode ser associado ao baixo valor de U para os multipletos 3F , indicando que para estes componentes é considerável o overlap entre os estados localizados 3F e a componente quasi-banda [28]. Tal explicação foi confirmada pela observação do perfil atômico da Ag em

$Mg_{50}Ag_{50}$ [36], desde que para este material não há variação significativa em U em relação a Ag pura, mas a largura de banda é reduzida em aproximadamente 2 eV. O fato de na figura 9 o espectro Auger do Pd apresentar em $Mg_{75}Pd_{25}$, $Al_{80}Pd_{20}$ e Pd puro um desvio crescente do espectro quasi-atômico pode ser associado ao alargamento da banda de valência à maiores concentrações de Pd. Em geral, para metais puros e ligas metálicas envolvendo bandas de valência d, os espectros experimentais obtidos mostram que as variações sistemáticas nas formas de linha dos espectros Auger podem ser entendidas [37] utilizando a análise de Cini da relação entre U e W.

O objetivo desta tese é reproduzir teoricamente, utilizando o formalismo de Cini, medidas efetuadas de transições Auger IVV do Paládio em ligas magnéticas de Heusler Pd_2MnSn , Pd_2MnIn e Pd_2MnSb . Estas ligas foram obtidas junto ao Grupo de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul [46], onde o elemento menos puro utilizado foi o Mn com 99.97% de pureza. As ligas de Heusler têm sido nos últimos anos objeto de investigação científica devido a suas interessantes propriedades magnéticas. O apêndice 1 apresenta um estudo da ordem química e magnética [45] das três ligas que compõem esta tese. Nestas ligas, observa-se nos espectros medidos um considerável desvio dos perfis obtidos do cálculo atômico, o que evidencia que para estes espectros, a suposição de que os todos os multipletos se comportam como no caso atômico é incorreta. Este fato se deve à falha de alguns deles em satisfazerem a condição $U \gg W$, sendo portanto fundamental para estes a consideração do overlap (fig.10) entre os estados essencialmente localizados gerados pela repulsão entre os buracos e os esta-

dos delocalizados obtidos da autoconvolução da densidade de estados da banda de valência. Realizamos então um cálculo onde, assumindo inicialmente as posições e intensidades relativas dos multipletos aquelas do caso atômico, obtidas para o Pd da extrapolação dos dados para a Ag, Cd, In e Sn (que são os elementos que o seguem na tabela periódica [28]) e tomando-se a autoconvolução dos dados obtidos através de medidas de fotoemissão da densidade de estados da banda de valência para as três ligas, determina-se este overlap considerando a largura natural dos estados localizados correspondente à relaxação destes estados. Deve-se salientar que tal relaxação não está incluída na análise de Cini. Para aqueles estados localizados à energias onde $\omega < W$, determina-se o valor de U (expressão(57)) que posiciona o máximo da função $D(\omega)$ nas energias obtidas para estes multipletos. Para estados onde $\omega > W$, $D^0(\omega)$ é zero e a análise da expressão (57) indica que um estado localizado surge provocado por uma energia de repulsão U dada pela expressão:

$$U(2s^{+1}L_f) = \frac{1}{\pi I^0(\omega)} \quad (58)$$

onde $I^0(\omega)$ é determinada analiticamente através da expressão (53). Conhecido o valor de U para estes multipletos, pode-se utilizar a expressão (57) obtida por Cini e calcular a forma de $D(\omega)$ na região onde $\omega < W$. As taxas de transição atômicas são utilizadas para normalizar $D(\omega)$ para cada componente multiplete. A separação entre as transições $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$ e $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$ dada pelo parâmetro spin-órbita é determinada das medidas de fotoemissão das linhas M_5 e M_4 (3d) do Pd nas ligas. A transição $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$ é multiplicada pela razão entre as

seções de choque fotoelétricas de M_5 e M_4 , que denotam respectivamente as probabilidades de ionização dos níveis de caroco $3d_{5/2}(M_5)$ e $3d_{3/2}(M_4)$ (equação (11)). A função background é aquela descrita em [29], e exposta no capítulo 3. O resultado teórico obtido considera a contribuição do background e a contribuição de cada multiplete na determinação da forma de linha.

No cálculo atômico, cada multiplete é representado por uma linha Lorentziana com largura relacionada à relaxação do estado. No procedimento usual para se determinar a curva teórica, associa-se ao pico de máxima intensidade no espectro experimental o multiplete mais intenso. Desta forma, conhecendo-se a posição relativa entre os multipletos, pode-se posicionar todos e compor o espectro teórico justapondo-os. A energia de ligação de dois buracos do multiplete mais intenso pode ser determinada de uma extensão da relação (7), reescrita como:

$$E_b(^{2511}L_J) = E_b(M_5) - E_c(^{2511}L_J) \quad (59)$$

onde $E_c(^{2511}L_J)$ é a energia cinética medida. Em nosso cálculo, devido ao efeito de se considerar a componente quasi-banda, o máximo da função $D(\omega)$ para cada multiplete não pode mais ser diretamente associado a repulsão Coulombiana U entre os buracos. Como exposto na figura 10, a diferença entre este máximo e o centróide da autoconvolução da densidade de estados $D^0(\omega)$ é maior que U , correspondendo a um U_{EF} , que pode ser obtido da expressão:

$$U_{EF}(^{2511}L_J) = E_b(^{2511}L_J) - E_b(\text{cent}) \quad (60)$$

onde $E_b(\text{cent.})$ é a energia de ligação do centróide da autoconvolução, que pode ser determinada dos resultados de fotoemissão. Portanto, a consideração do overlap provoca um rearranjo nas posições relativas e absolutas de cada multiplete no sentido de maiores energias de ligação. Nosso cálculo permite obter estas novas relações, verificando a concordância com os dados experimentais e determinar, através do procedimento descrito e utilizando-se as relações (58) e (60), os valores de U e U_{FC} para cada componente multiplete.

Os elétrons analisados em XPS oriundos de espécimes sólidos originam-se da região superficial da ordem de aproximadamente 30 Å e são acompanhados por uma contribuição muito maior de fotoelétrons espalhados inelasticamente que no caso da fase gasosa. Em consequência, deve-se esperar que a câmara de amostras e o analisador de energia se mantenham sob uma pressão de, no mínimo, 10^{-9} torr, para se evitar que os fotoelétrons emitidos sofram perdas de energia em colisões e que haja deposição de camada de contaminantes, sobre a superfície do sólido. Para se ter uma idéia do problema da contaminação, à uma pressão de 10^{-1} torr, se cada átomo de gás que se choca com a superfície for adsorvido, uma monocamada de contaminantes é criada em um intervalo da ordem de 1 segundo, interferindo nos espectros obtidos.

Foram efetuadas medidas em ligas de Heusler Pd_2MnSn , Pd_2MnSb e Pd_2MnIn com um espectrômetro ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) do Grupo de Física de Superfície do Instituto de Física da Unicamp. Neste capítulo, são apresentados espectros de níveis de caroço, bandas de valência e transições Auger $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{1,5}$ (XVV) para as três ligas. Durante o experimento, foram analisadas medidas de fotoemissão para se verificar a deposição de contaminantes sobre as superfícies das ligas, removidos com sucessivos ataques de íons de Ar, que é um gás inerte e portanto não é adsorvido pela superfície.

3.1-DESCRIÇÃO DO APARELHO

O espectrômetro utilizado na obtenção dos espectros que compõem esta tese foi o ESCA 36 da McPherson. Na figura 11 tem-se o desenho esquemático da câmara de amostras [38] deste espectrômetro.

Um espectrômetro ESCA consiste basicamente de uma fonte de raios-X, um analisador de energia, um sistema para a detecção, um de vácuo e outro para a coleta de dados.

A fonte de raios-X [38], situada na câmara de amostras é constituída por um filamento de tungstênio emissor de elétrons e o anodo aterrado, refrigerado a água (fig.12). Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados e colidem com os elétrons do anodo. Se a colisão for tal que a energia transferida é uma grande fração da energia do elétron incidente, um elétron de uma camada interna do átomo pode ser arrancado. Este buraco é preenchido por um elétron menos ligado, ocorrendo a fluorescência de raios-X, de frequência relacionada à diferença em energia dos níveis envolvidos (exp.(06)). Em ESCA, os dois anodos mais usados são o de Magnésio e o de Alumínio. O utilizado no experimento foi o de Alumínio, onde a diferença entre os níveis 1s e 2p é de 1486.6 eV que é, portanto a energia do fóton Al K_{α} . O filamento emissor de elétrons fornece correntes de até 50 mA, sujeita a uma diferença de potencial de até 20 KV. A resolução da técnica é limitada pelas larguras das linhas de raios-X, 1 eV para o Al e 0.8 eV para o Mg.

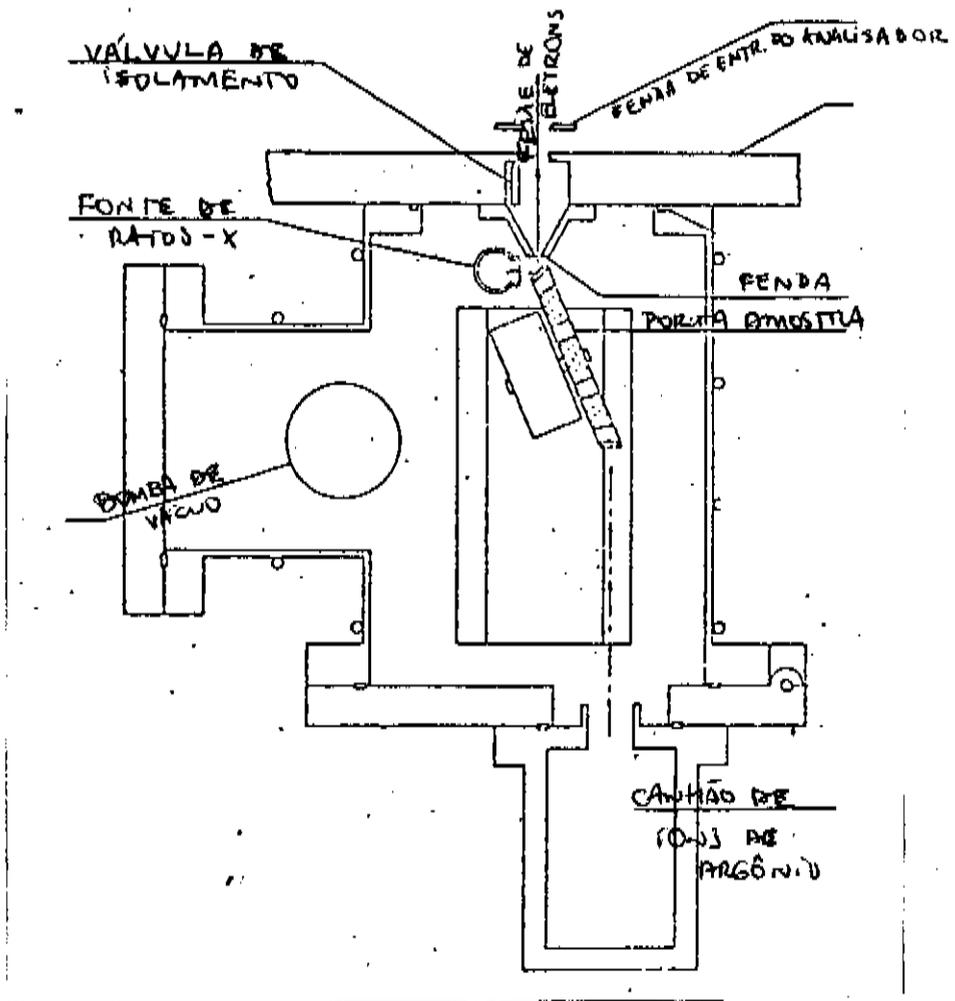


fig. 11- câmara de amostras

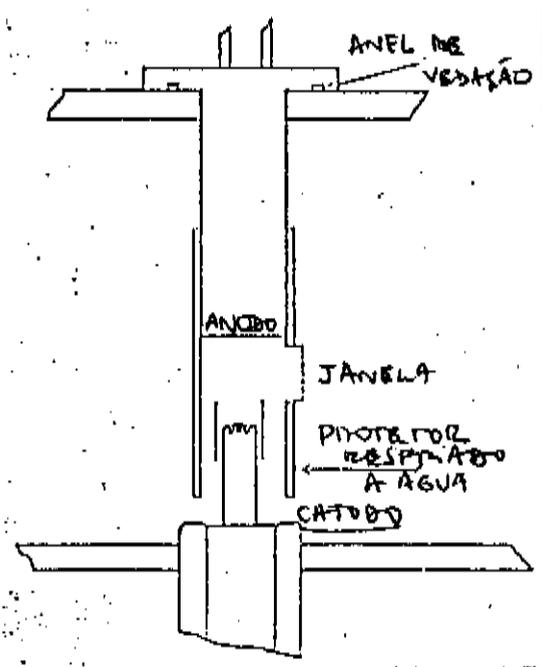


fig.12- fonte de raios-X

O analisador de energia consiste de duas seções esféricas concêntricas de raio médio de 36 cm e espaçadas em 8 cm (fig.13). Quando uma diferença de potencial é aplicado nas esferas, elétrons de uma determinada faixa de energia trajetam entre as placas. Um par de fendas na entrada e saída do analisador completam o monocromador de energia. A resolução do analisador é de 0.02 eV em energia analisada, podendo analisar um intervalo em energia que vai de 0 a 4.4 KeV, com um espaçamento mínimo entre cada ponto de 0.0004 eV.

O sistema de detecção consiste de um detector de elétrons, um pré-amplificador, um contador de elétrons que marca o número de contagens por unidade de tempo e um mostrador de energia cinética que é calibrado a partir da saída da fonte de alimentação das esferas.

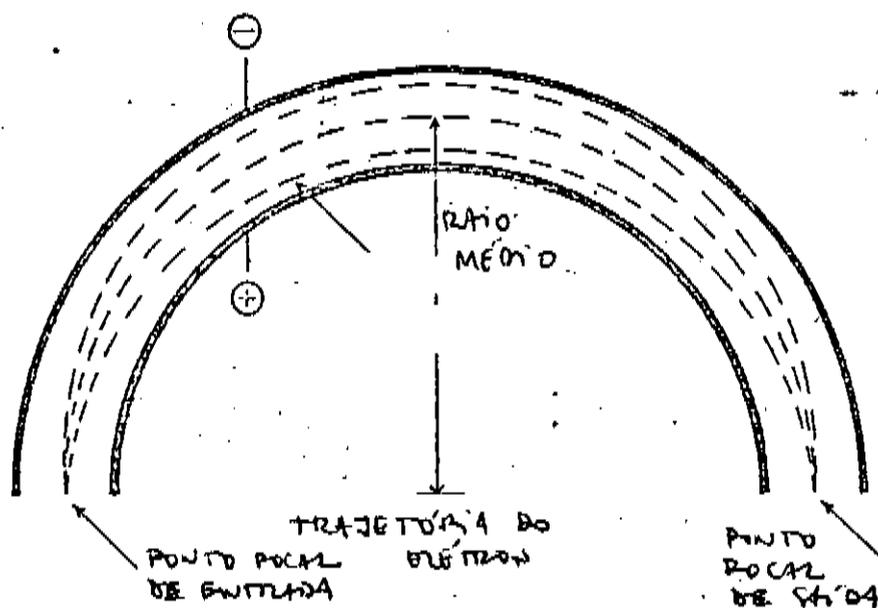


fig.13- esquema do analisador

O sistema de vácuo é mantido por uma bomba turbomolecu- lar, enquanto a câmara de amostras é servida por uma bomba criogêni- ca que funciona como um dedo frio.

O coletor de dados é composto de um computador PDP-8 de 8K de memória, um teletipo, um traçador de gráficos e um osciloscó- pio. Toda a operação é controlada pelo computador. O operador deter- mina o intervalo de energia que quer analisar fazendo a escolha con- veniente de número de canais ou pontos de energia e o espaçamento entre estes pontos, escolhendo também o intervalo de tempo entre ca- da canal. Essas informações são transmitidas ao computador pelo te- letipo. O computador converte então a energia na voltagem que deve ser aplicada às esferas, a constante entre estas grandezas sendo de- terminada por calibração. Então, ele comanda a fonte de alimentação das esferas que, a partir de uma voltagem inicial, vai fazendo a varredura em energia em passos escolhidos pelo operador. A qualquer momento, o espectro é mostrado no osciloscópio e o gráfico pode ser traçado pela registradora. Os dados podem ser armazenados em fita de papel para posterior manipulação.

A calibração no espectrômetro utilizado é feita a partir da linha $4f^{7/2}$ do Au, de energia de ligação 84 eV, que é reconhecida internacionalmente como padrão de energia de ligação.

3.2- NÍVEIS DE CAROÇO E BANDAS DE VALÊNCIA

A figura 14 exibe as linhas 3d do Pd em Pd₂MnSb e Pd₂MnIn em função da energia de ligação. Como se sabe, as linhas de caroço num espectro XPS com número quântico l ≠ 0 são separadas em duas, j = 2+1/2 = 5/2 e j = 2-1/2 = 3/2, pelo acoplamento spin-órbita. A separação das linhas em energia é portanto igual ao parâmetro spin-órbita. As energias de ligação dos níveis 3d para as três ligas estão mostradas na tabela 1, juntamente com o parâmetro spin-órbita calculado e a função trabalho do espectrômetro. Nota-se que os dois picos não aparecem à mesma energia de ligação para as três ligas, devido ao deslocamento químico.

Espectros XPS de níveis de caroço em metais de transição, como o Paládio, algumas vezes mostram satélites discretos que surgem de um acoplamento entre o buraco no caroço e níveis não preenchidos da banda [39]. Na figura 15, onde se mostra os níveis 3d do Pd em Pd₂MnSn, Pd_{0.5}Cu_{0.5} e Pd puro, pode-se notar a presença, nas duas úl-

tab.1- En.de lig.das linhas 3d / par.spin-órbit. / func.trab.espec. |

l (em eV)	3d _{5/2} (M ₅)	3d _{3/2} (M ₄)	spin-órbit.	
l Pd ₂ MnSn	336.2	341.5	5.3	4.3
l Pd ₂ MnIn	335.8	341.1	5.3	
l Pd ₂ MnSb	335.6	340.7	5.1	

timas, de satélites que surgem da possibilidade de duas configurações finais para o átomo de Pd fotoionizado (com um buraco no caroço do nível 3d) nestes materiais. Na figura, pode-se observar apenas o satélite correspondente ao nível M_4 , pois a linha satélite do nível M_5 ocorre à mesma energia do pico M_4 , o que provoca a assimetria deste. A comparação com a liga $Pd_{0.5}Cu_{0.5}$ deve-se ao fato de que nesta liga o Pd possui a mesma configuração média que em Pd MnSn. Considerando que após a emissão do fotoelétron do nível de caroço 3d ocorre a blindagem eletrônica com a aquisição de um elétron para manter a neutralidade de carga, as possíveis configurações no estado final para o átomo de Pd em $Pd_{0.5}Cu_{0.5}$ e Pd puro são $(4d^{10})5s^0$ (o pico principal) e $(4d^9)5s^1$ (os picos satélites). Quando a banda d está originalmente preenchida, contudo, é impossível criar configurações $(4d^9)$ e não há o aparecimento de satélites, como no caso de Pd MnSn. Isto evidencia que nesta liga a densidade local dos elétrons d próxima ao átomo de Pd têm uma estrutura aproximada $(4d^{10})$. A ausência de satélites pode também ser notada para Pd_2MnSb e Pd_2MnIn na figura 14, indicando o preenchimento da banda 4d do Pd nestes materiais.

A conclusão acima pode ser confirmada na análise dos espectros de banda de valência do Pd nas três ligas de Heusler. Em comparação exibe-se na figura 16 os espectros da banda de valência 4d do Pd novamente em Pd_2MnSn , $Pd_{0.5}Cu_{0.5}$ e Pd puro. As evidências experimentais sugerem que para Pd MnSn a densidade de estados ao nível de Fermi para esta liga tem caráter s-p, como esperado nas medidas de resistividade [40], sendo deslocada nesta liga para valores maiores de energia de ligação (mais abaixo do nível de Fermi), apresen-

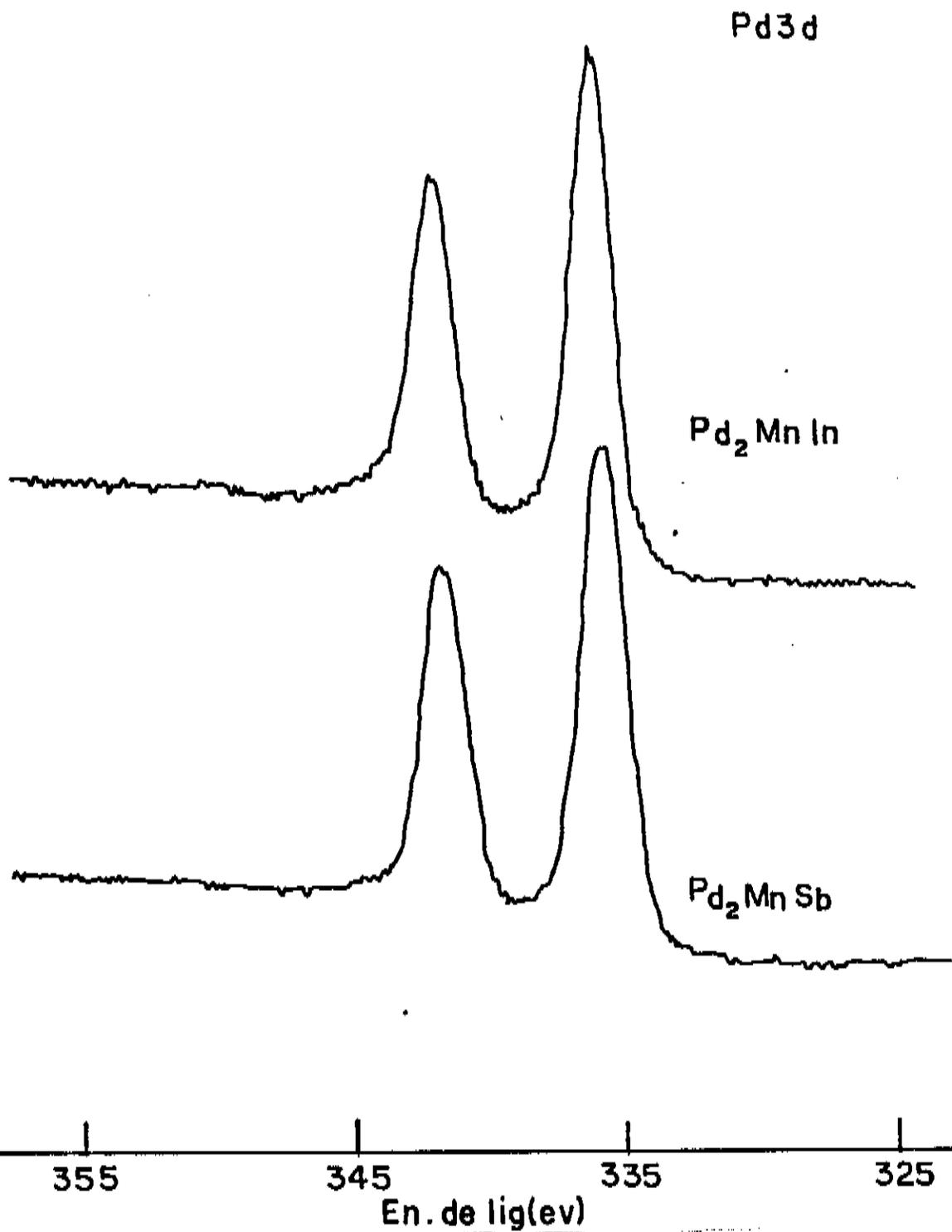


Fig. 14 - linhas 3d do Pd em Pd₂MnIn e Pd₂MnSb

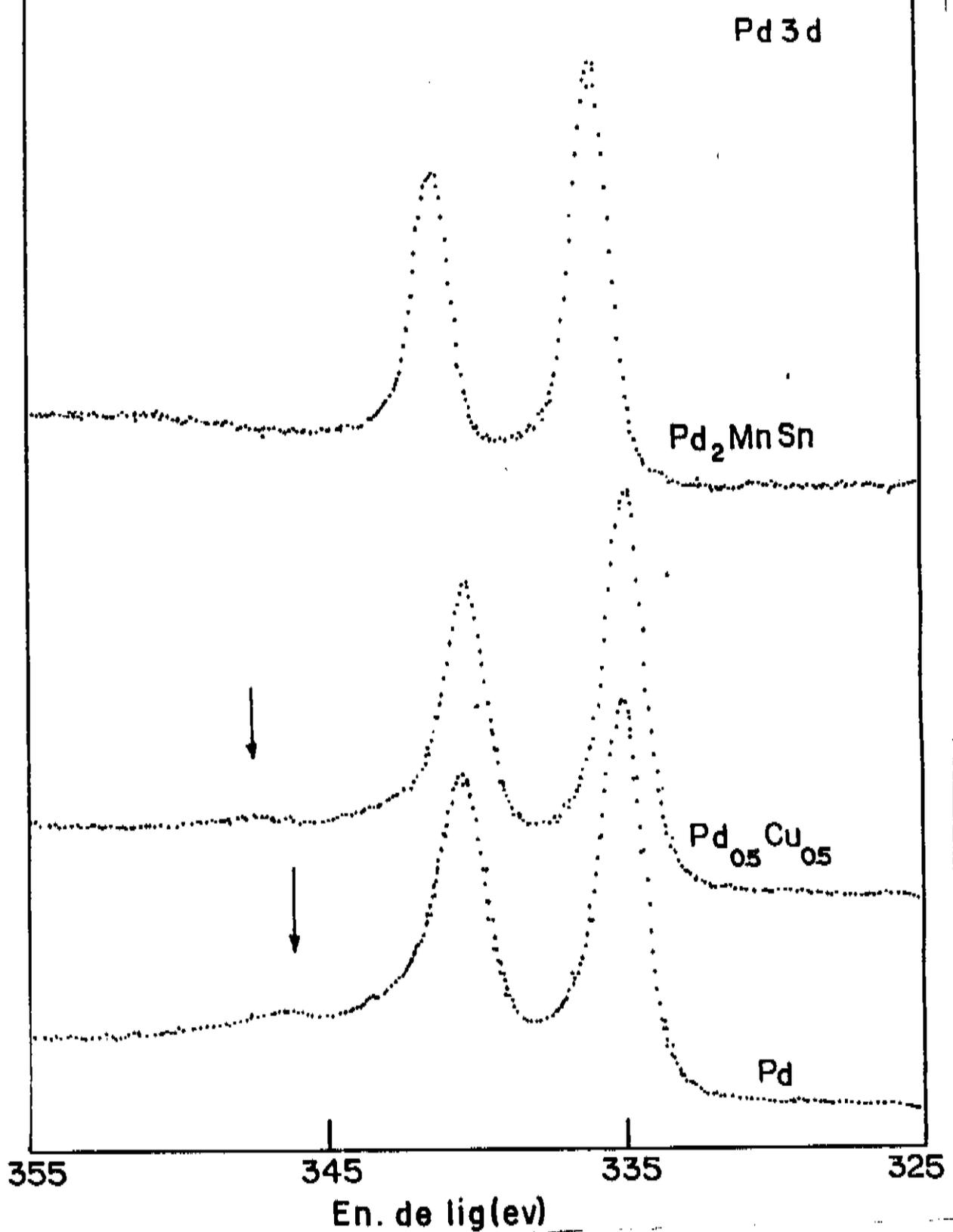


Fig.15 - linhas 3d do Pd em Pd, Pd_{0.5}Cu_{0.5} e Pd₂MnSn

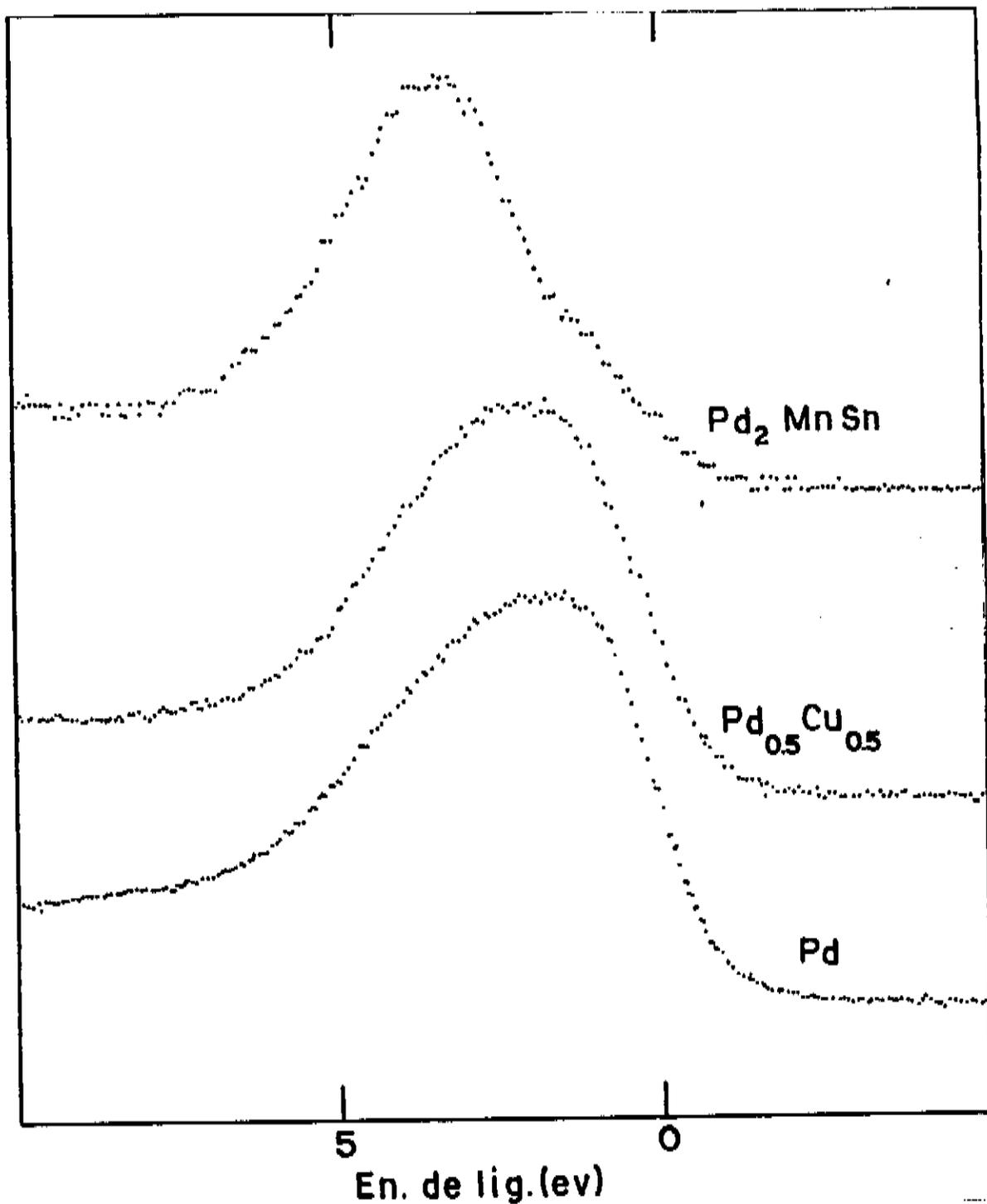


fig.16- bandas de valência em Pd₂MnSn, Pd_{0.5}Cu_{0.5} e Pd puro

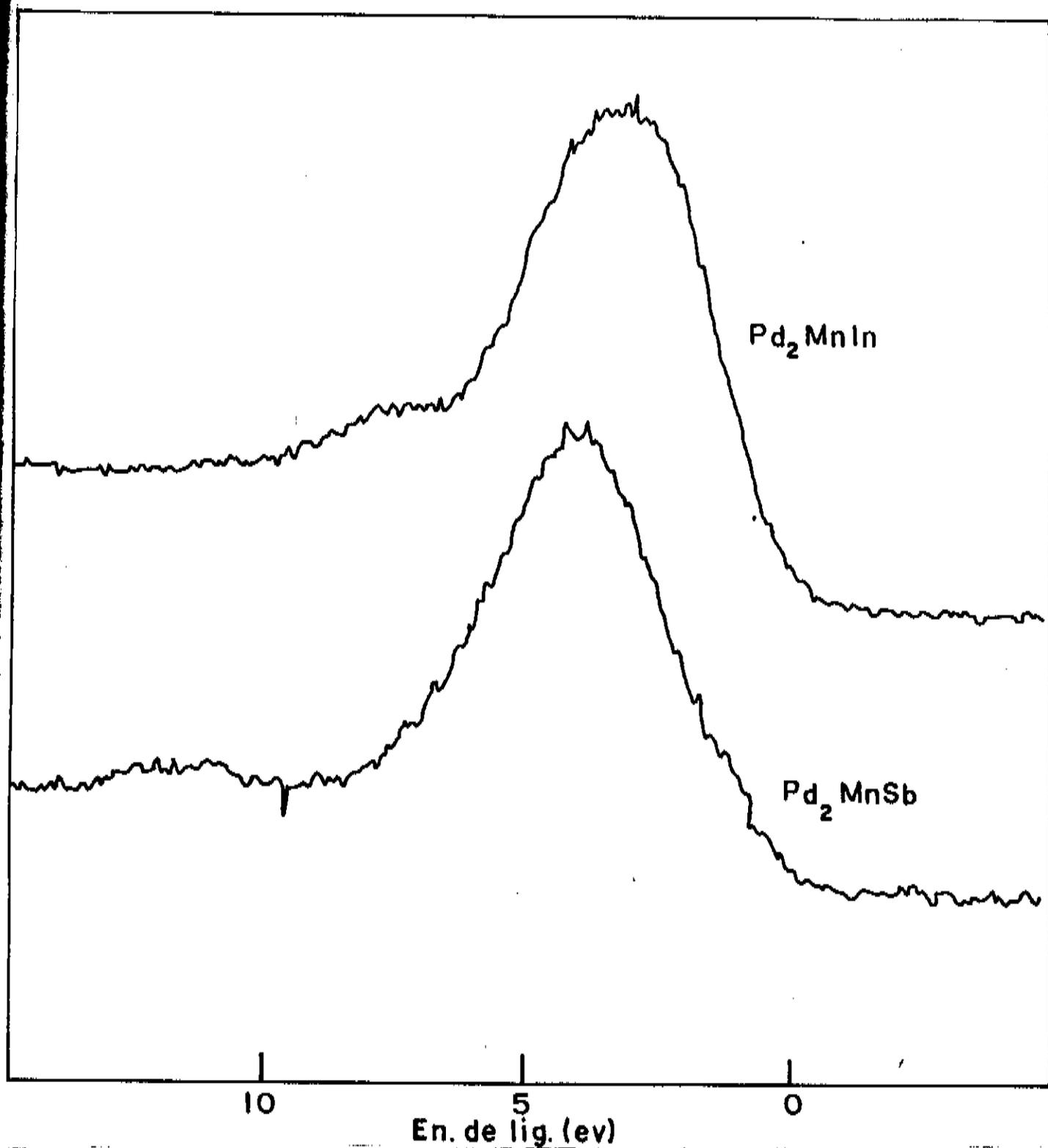


Fig.17- bandas de valência em Pd₂MnSb e Pd₂MnIn

	$E_b(\text{sup.})$	$E_b(\text{inf.})$	W	$E_b(\text{sup.})$	$E_b(\text{inf.})$	$E_b(\text{cent.})$
Pd_2MnSn	0.96	7.64	5.68	1.92	15.28	7.60
Pd_2MnIn	0.64	6.28	5.60	1.28	12.56	6.88
Pd_2MnSb	0.32	5.12	4.80	0.64	10.24	5.44

tando-se portanto preenchida. Para o Pd puro e na liga binária os espectros de banda são bastante semelhantes, com, aproximadamente mesma largura de banda, sendo que na liga binária há um leve deslocamento da banda abaixo do nível de Fermi. O espectro de banda de valência do Pd puro é, como o nível de Fermi situa-se numa região de alta densidade de estados, assimétrico. A não abrupticidade da curva ao nível de Fermi é devida à resolução do espectrômetro. Para as outras duas ligas de Heusler os espectros de banda (fig.17) fornecem informações semelhantes ao espectro em Pd_2MnSn . A largura de banda para estas ligas aparece exibida na tabela 2, juntamente com os extremos em energia da estrutura de banda e da autoconvolução da densidade de estados da banda e a posição calculada do centróide da autoconvolução da banda de valência.

3.3- ESPECTROS AUGER $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ E CÁLCULOS EFETUADOS

As linhas pontilhadas nas figuras 18, 19 e 20 exibem os espectros medidos Auger, em função da energia cinética, correspondentes às transições $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ do Pd em Pd_2MnSn , Pd_2MnSb e Pd_2MnIn . O primeiro aspecto a chamar a atenção nestes espectros é que a largura de linha nas transições $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ e $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ para as três ligas é da ordem de 3.0 eV muito mais estreitas que os aproximadamente 11.0 eV (o dobro da largura de banda - tab.2) esperados da teoria utilizando a autoconvolução da densidade de estados da banda de valência. Isto sugere que os espectros podem ser tratados como quasi-atômicos, a localização e largura dos multipletes no estado final do efeito Auger correspondendo ao caso atômico. No entanto, o cálculo quasi-atômico não reflete os espectros experimentais obtidos. Isto pode ser verificado pelas linhas contínuas nestas figuras, onde compara-se os espectros experimentais e os espectros obtidos do cálculo atômico. Estes espectros foram obtidos pelo procedimento usual do cálculo atômico, associando-se ao multiplete 1G_4 o pico de máxima intensidade em $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ utilizando as separações relativas dada pelo cálculo atômico para posicionar os outros multipletes [28]. As posições e intensidades relativas ao multiplete 1G_4 para o Pd estão exibidas na tabela 3. As separações entre os multipletes foram obtidas usando-se integrais empíricas de Slater [15] e as taxas de transição foram calculadas num esquema de acoplamento misto jj [29], onde o estado inicial é descrito pelo acoplamento jj e o estado final o acoplamen-

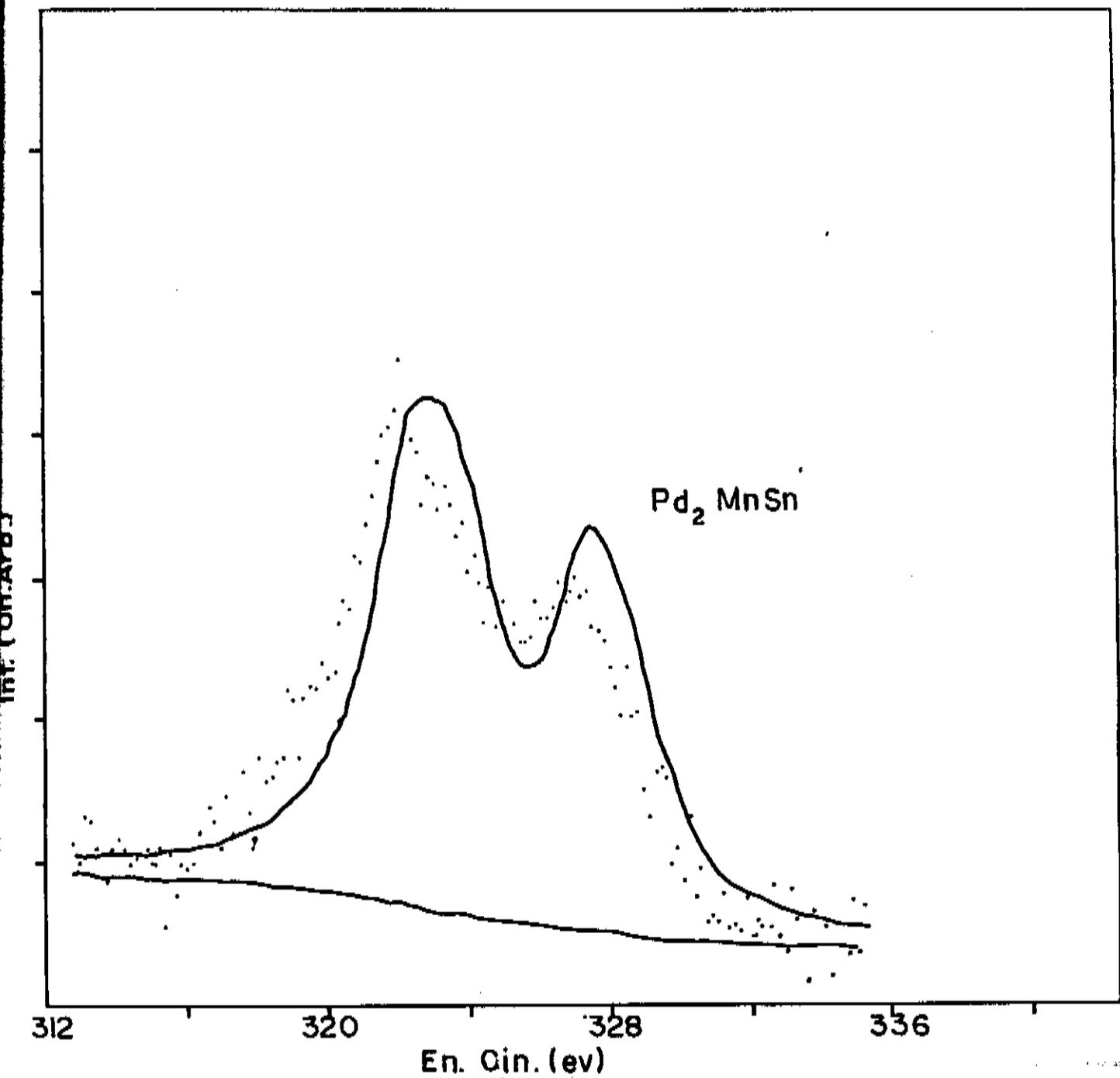


Fig.18- espectro experimental Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ e cálculo atômico em Pd_2MnSn

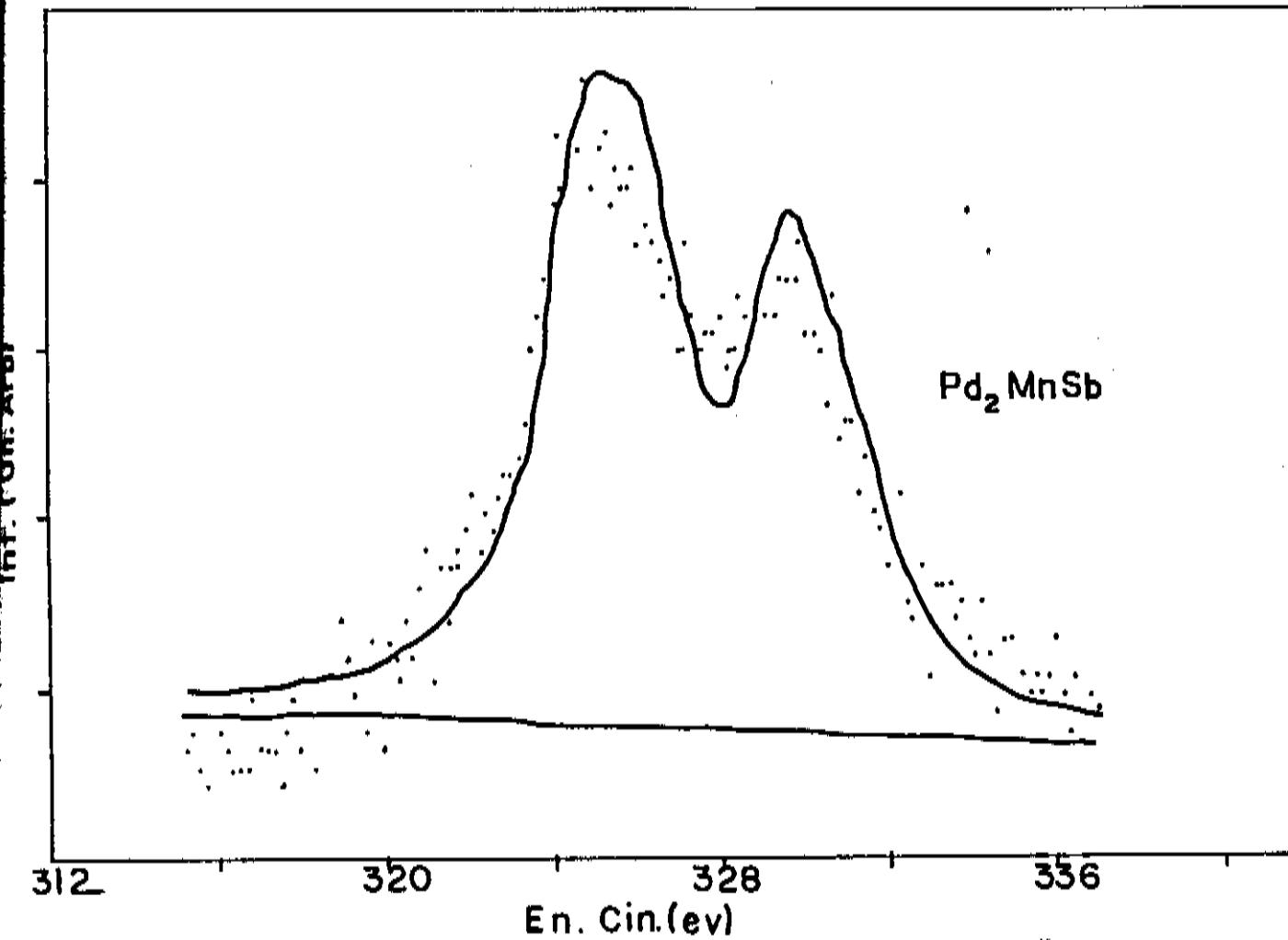


fig.19- espectro experimental Auger $M_{4,5} N_{4,5} N_{4,5}$ e cálculo atômico em $Pd_2 MnSb$

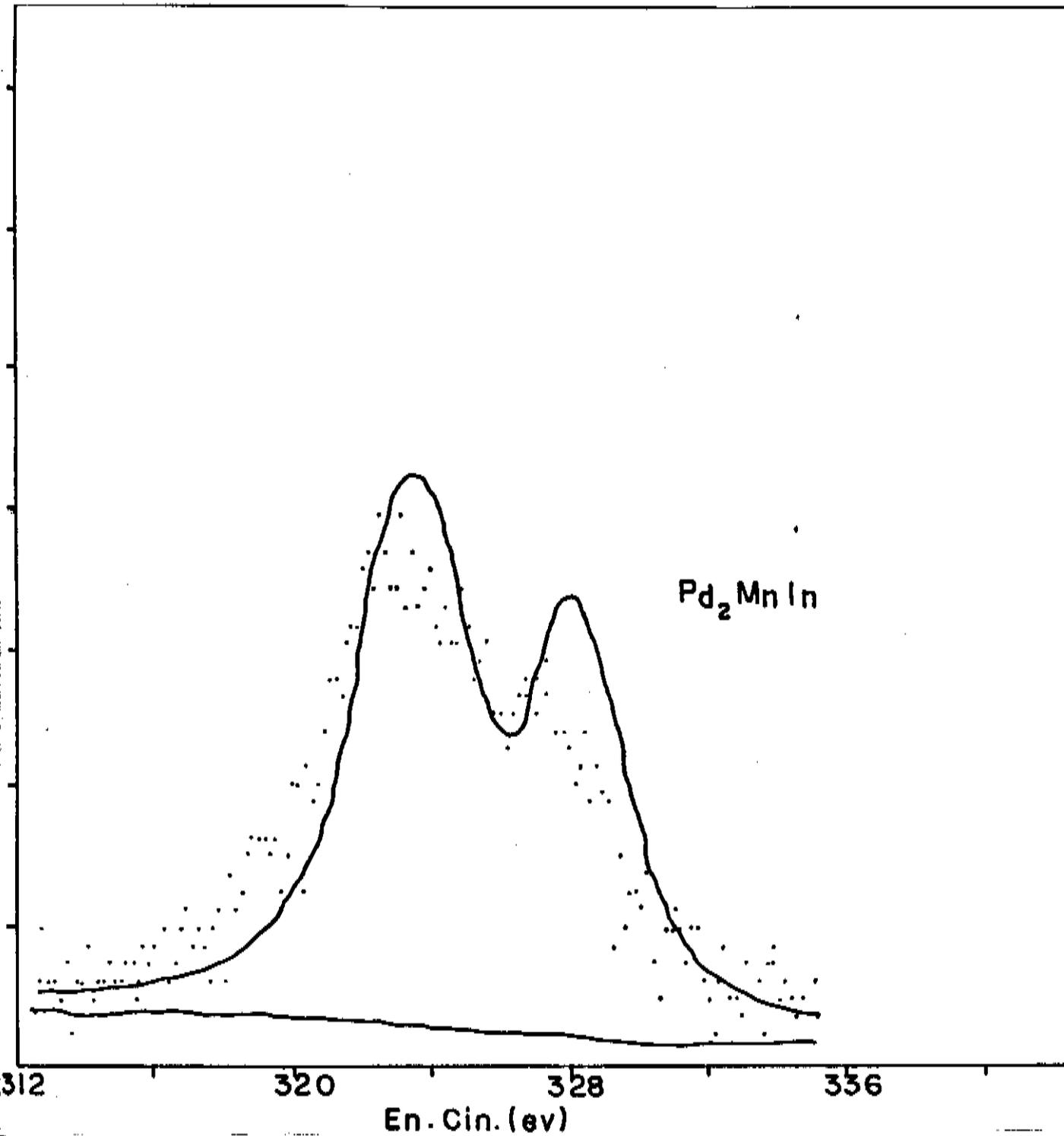


Fig. 20- espectro experimental Auger M_{4s} N_{4s} N_{4s} e cálculo atômico em Pd_2MnIn

Tab.3-Posições e intensidades relativas dos multipletos a 1G_4									
	1S_0	1G_4	1D_2	3P_0	3P_1	3P_2	3F_2	3F_3	3F_4
posição (em eV)	-2.2	0.0	0.11	0.29	0.29	0.74	1.31	1.46	1.86
int. rel. $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$	0.13	1.00	0.24	0.11	0.24	0.58	0.40	0.41	1.00
int. rel. $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$	0.22	1.14	0.87	0.09	0.37	0.32	0.37	0.61	1.00

to LS. Os multipletos são então representados por linhas Lorentzianas com larguras comuns ajustadas para se obter o melhor resultado final. Assim, obtém-se o espectro final justapondo-os. A separação dos picos correspondentes às transições $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$ e $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$ é dada pelo parâmetro spin-órbita obtido das linhas de fotoemissão 3d (tab.1) e o pico $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$ foi multiplicado pela razão entre as seções de choque fotoelétricas M_4 e M_5 , que denotam a probabilidade de ionização dos níveis de caroco $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ respectivamente (equação (11)), cujos valores concordam com os dados teóricos da referência [41], com uma margem de erro da ordem de 12%, que é esperada segundo a mesma referência. A largura natural utilizada para as linhas, juntamente com os valores das seções de choque fotoelétricas utilizadas estão expostos na tabela 4. Nota-se que no cálculo atômico há um deslocamento no sentido de maiores energias cinéticas o que evidencia que a posição dos multipletos não é aquela do caso atômico. Além do mais, mesmo provocando um deslocamento rígido na curva teórica, o cálculo atômico subestima o valor experimental obtido entre os picos correspondentes às transições $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$ e $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$ bem como sobrestima a intensidade máxima dos picos experimentais. Nota-se ainda que no

cálculo atômico as linhas obtidas são simétricas, o que não corresponde aos espectros medidos. A energia de ligação de dois buracos para o multiplete 1G_4 , que é o mais intenso do grupo, é obtida da expressão (59), e está exibida na tabela 4 para as três ligas. Para os outros multipletos, utiliza-se a separação relativa exposta na tabela 3.

tab.4- En.de lig.de dois buracos para 1G_4 , do cálc.atômico (eV)

	$E_b(M_2)$	$E_c({}^1G_4)$	$E_b({}^1G_4)$
Pd ₂ MnSn	336.2	322.2	14.0
Pd ₂ MnIn	335.8	322.9	12.9
Pd ₂ MnSb	335.6	324.8	10.8

Às linhas Lorentzianas foi adicionado um background correspondente à elétrons espalhados inelasticamente, representado pela função $f(i)$, como descrita em [29], e dada por:

$$f(i) = a + b \sum_{j=i+1}^M y(j) \quad (61)$$

onde $y(j)$ é a função intensidade do espectro e a representa uma subtração preliminar no nível de contagens do lado extremo de alta energia cinética, b é um parâmetro empírico e M é o número total de canais no qual o espectro foi gravado. Os valores de a e b são ajustados para se obter um melhor resultado e também estão expostos na tabela 5.

l tab.5	Pd ₂ MnSn	Pd ₂ MnIn	Pd ₂ MnSb	teórica	l
l larg. de linha	1.2 eV	1.3 eV	1.1 eV		l
l sec.de choque M ₅ /M ₄	10.62/5.78	10.62/5.78	10.81/5.65	9.48/6.56	l
l param.back.a(eV)/b	600./0.002	100./0.001	430./0.0007		l

No capítulo 2 apresentamos a teoria que comprova a falha do cálculo atômico em reproduzir espectros Auger UVV onde alguns multipletos não satisfazem a relação $U \gg W$. A inclusão do efeito da banda nestes espectros provoca um deslocamento no sentido de maiores energias de ligação para cada multipletto, uma vez que $U_{\text{cr}} > U$. Para obtermos os espectros teóricos, consideramos então a posição dos multipletos não mais aquelas do caso atômico, e sim à energias de ligação maiores, de tal forma que se possa reproduzir os espectros experimentais. A tabela 6 exhibe a nova posição relativa entre os multi-

l tab.6- Posição relativa entre os multipletos considerando os l
l efeitos da banda (em eV) l

l	¹ G ₄	¹ D ₂	³ P ₀	³ P ₁	³ F ₂	³ F ₃	³ F ₄	l
l Pd ₂ MnSn	0.60	0.10	0.20	0.50	1.20	1.30	1.40	l
l Pd ₂ MnIn	0.90	0.10	0.20	0.60	1.30	1.40	1.40	l
l Pd ₂ MnSb	0.50	0.10	0.20	0.40	1.10	1.20	1.30	l

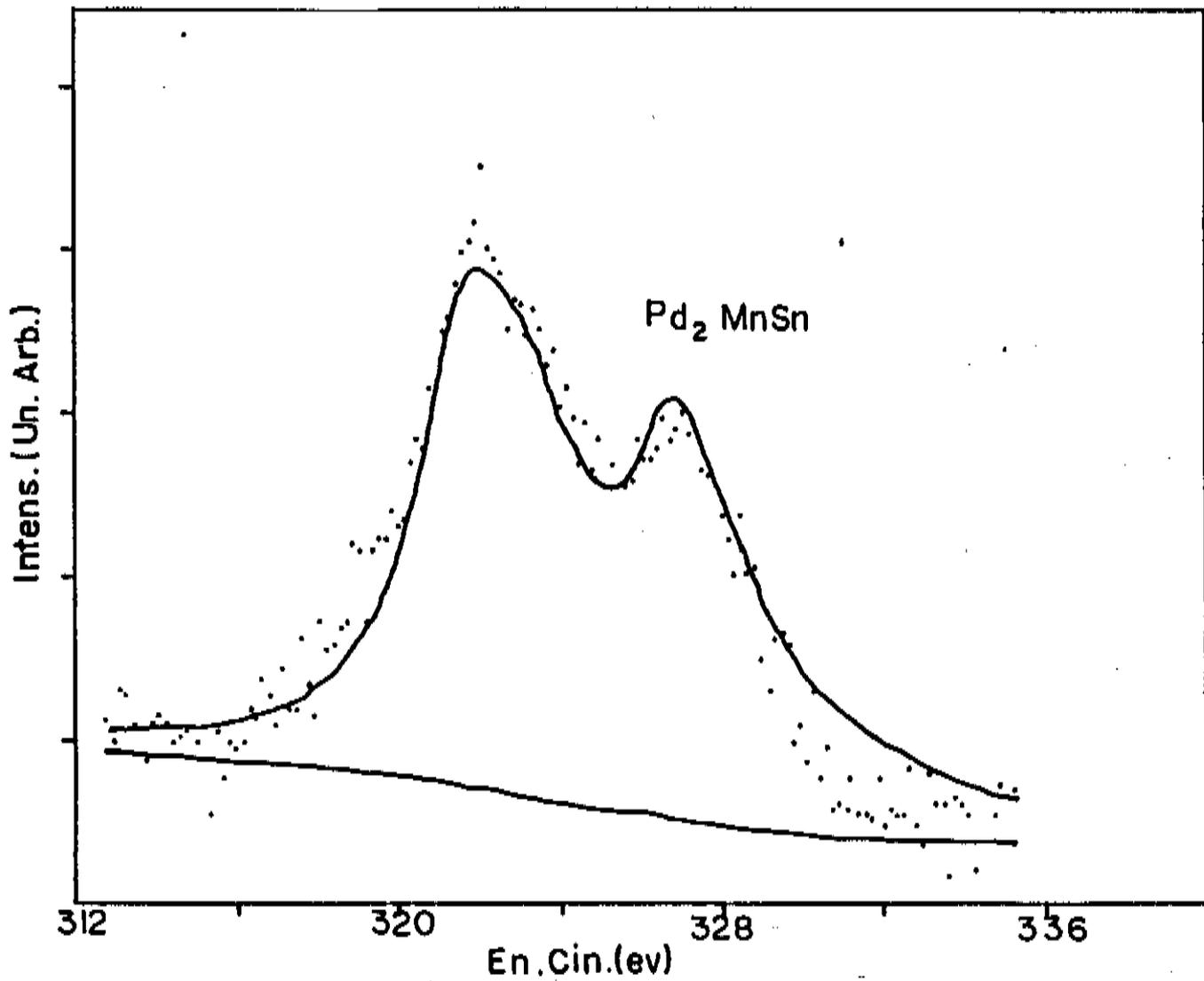


fig.21- O espectro teórico considerando os efeitos de banda em Pd₂MnSn

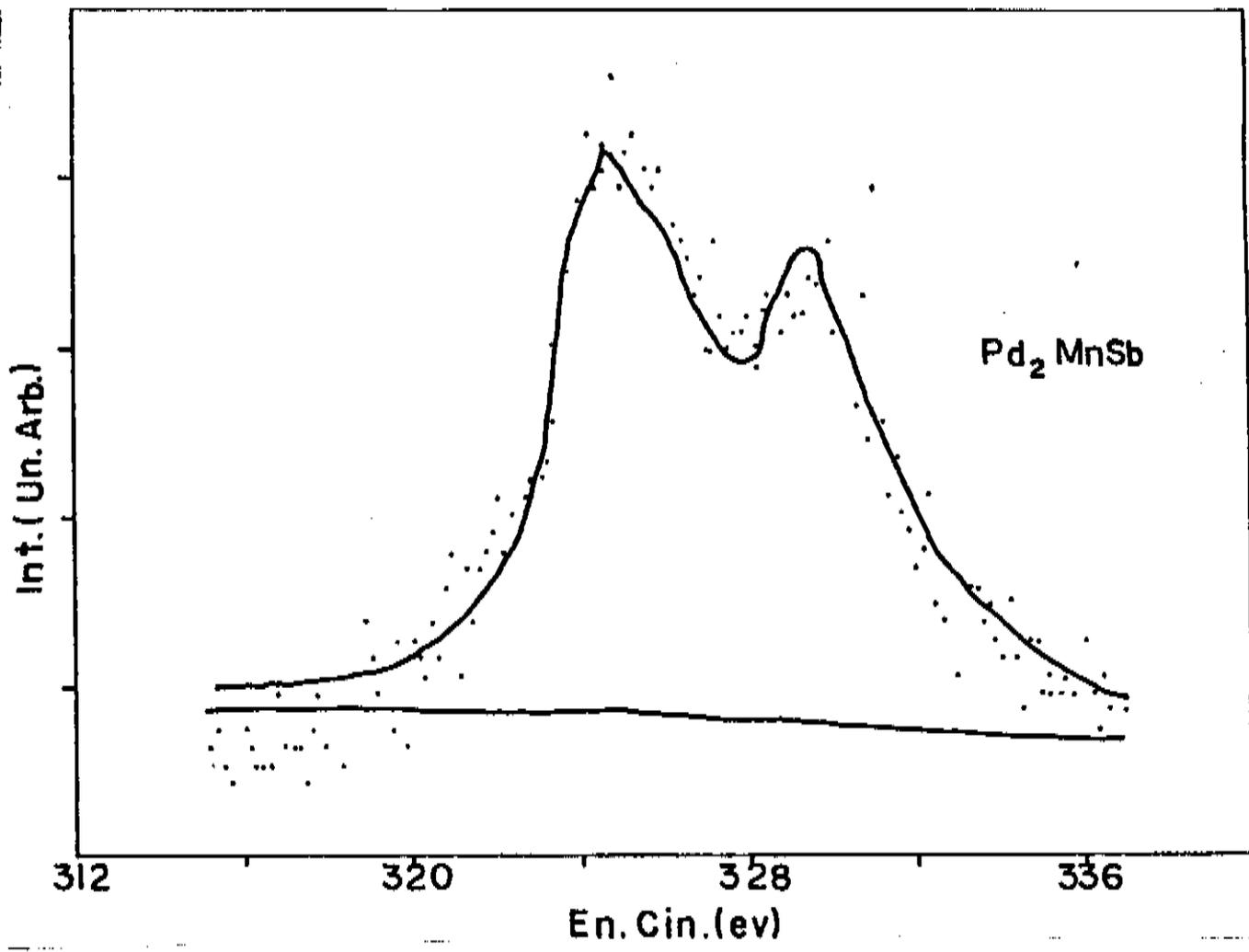


fig.22- O espectro teórico considerando os efeitos de banda em Pd₂ MnSb

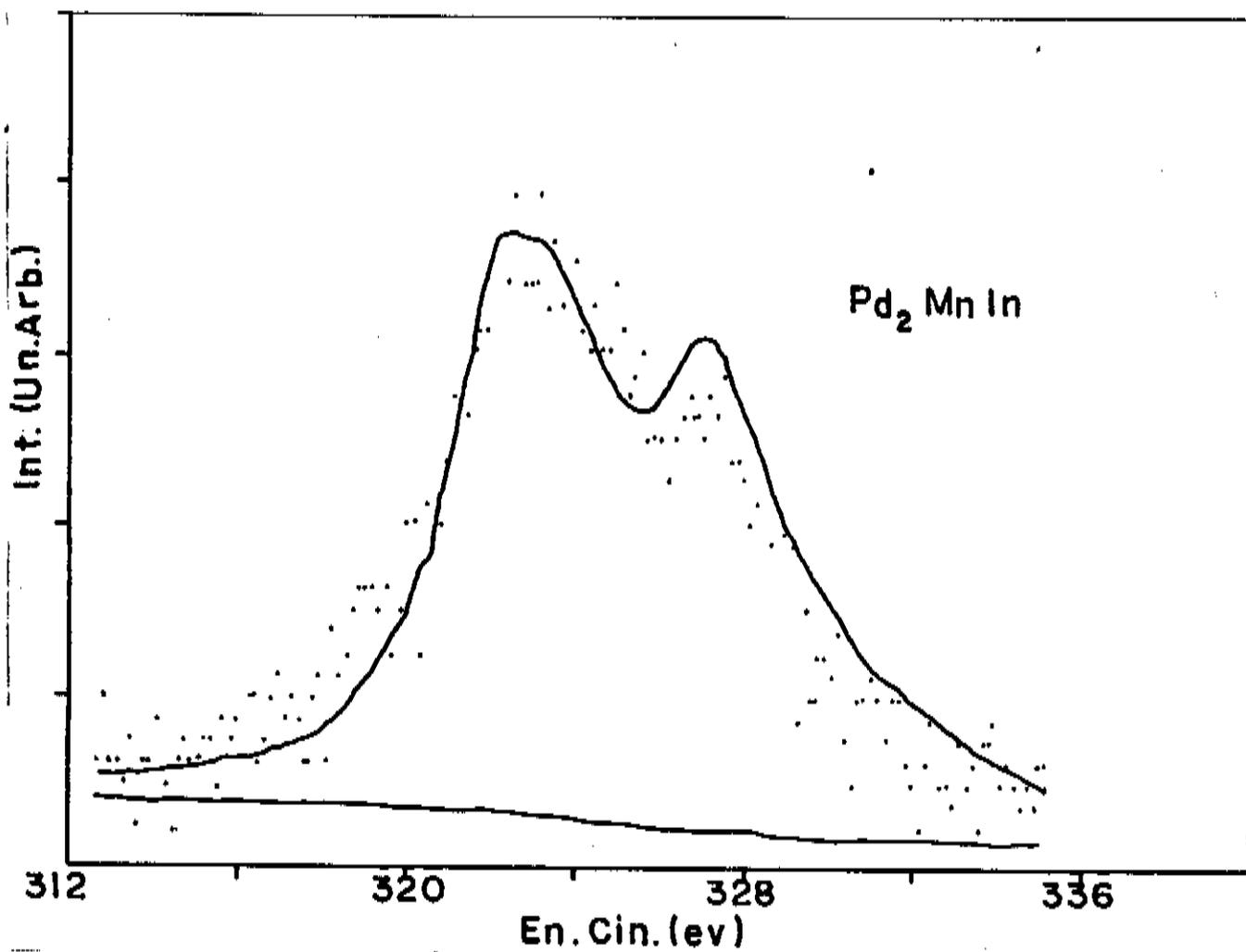


fig.23- O espectro teórico considerando os efeitos de banda em Pd₂MnIn

pletos incluído o efeito da banda. O valor exibido para o multipletto 1G_4 corresponde à mudança absoluta em relação a sua posição obtida do cálculo atômico e todos os outros dados na tabela são referentes a 1G_4 . O procedimento descrito em 2.2 permite então calcular os valores de U e de U_{EF} para todos os multipletos, utilizando as relações (58) e (60). Estes valores para cada multipletto e em cada liga estão expostos na tabela 7, onde desprezou-se os componentes de muito baixa intensidade relativa. Os parâmetros da função background, a largura natural das linhas e os valores das seções de choque fotoelétricas utilizados são aqueles do cálculo atômico e já expostos na tabela 5. As intensidades relativas dos multipletos são também aquelas do cálculo atômico e expostas na tabela 3. O cálculo que considera o efeito dos estados deconvoluídos da banda na determinação do espectro teórico é exibido para as três ligas nas figuras 21, 22 e 23, onde comprova-se o sucesso das nossas considerações.

Tabela 7- Valores determinados de U e U_{EF} no resultado final (eV)								
	1G_4	1D_2	3P_0	3P_1	3F_2	3F_3	3F_4	
Pd ₂ MnSn	4.96	4.80	4.65	4.42	3.72	3.44	3.25	U
	6.00	5.90	5.70	5.50	4.80	4.70	4.50	U_{EF}
Pd ₂ MnIn	4.81	4.66	4.58	4.18	3.22	3.01	3.01	U
	6.02	5.92	5.82	5.42	4.72	4.62	4.62	U_{EF}
Pd ₂ MnSb	3.99	3.91	3.83	3.59	2.70	2.49	2.40	U
	5.86	5.76	5.66	5.26	4.86	4.66	4.46	U_{EF}

CONCLUSÃO

O sucesso de nosso resultado teórico comprova que o cálculo de multipletos atômicos nem sempre é uma boa aproximação para tratar espectros Auger XUV que apresentam um aspecto quasi-atômico. A desconsideração neste cálculo, da influência dos estados da banda de valência é válida somente na situação de uma forte repulsão Coulombiana entre os buracos se comparada a largura de banda de valência do material. Neste sentido, a importância dos espectros da banda de valência obtidos deve ser ressaltada. Foi comprovado, nas ligas de Heusler, o preenchimento da banda do Pd através da análise dos espectros de banda, juntamente com a constatação da ausência de satélites nos espectros de fotoemissão das linhas 3d do Pd. Este fato não só provoca mudança no comportamento resistivo do material, como também influencia a correlação energética entre dois buracos em transições Auger envolvendo níveis da banda de valência. Desta forma, a linha Auger $M_{4,5} N_{4,5} N_{4,5}$ do Pd nestas ligas sofre modificações em relação ao Pd puro (onde a banda não é preenchida), apresentando uma forma de linha bem mais estreita e assimétrica. No entanto, na reprodução teórica destes espectros, deve-se analisar a influência da repulsão Coulombiana entre os buracos com mais detalhes. Pode-se perceber, pela excelente concordância com os resultados experimentais, que a consideração do overlap de estados ligados criados por esta repulsão com os estados estendidos da banda de valência é fundamental quando se pretende obter um resultado mais preciso. Além do

mais, deve se enfatizar a obtenção de valores estimados para a energia de repulsão Coulombiana entre os buracos utilizando simultaneamente medidas de fotoemissão e Auger.

1-1 HISTÓRICO

O principal desafio encontrado no estudo das ligas de Heusler é que justifica os trabalhos desenvolvidos na investigação de sua estrutura magnética e cristalográfica, é que sob conveniente tratamento térmico, pode-se obter ligas com praticamente todo tipo de ordem magnética associadas a uma mesma estrutura cristalina.

Estas ligas foram obtidas pela primeira vez em 1898, com Heusler [42] obtendo uma série de ligas ternárias ferromagnéticas utilizando cobre, manganês e alumínio. Desde então, muito se pesquisou sobre a influência da estrutura cristalina e da composição no ferromagnetismo das ligas. O próprio Heusler associava este magnetismo à formação de uma série de ligas da forma $(\text{CuMn})_3\text{Al}$, onde as proporções de cobre e manganês variavam num razoável limite.

Aproximadamente três décadas depois, um exame [43] em uma série de ligas de composição $(\text{CuMn})_3\text{Al}$ mostrou que o ferromagnetismo das ligas estava associado à composição particular Cu_2MnAl e aumentava quando esta fase se fazia mais presente. Neste mesmo trabalho, mostrou-se ainda que o ferromagnetismo das ligas estava associado ao modo de distribuição dos átomos de manganês.

A mais importante investigação sobre a estrutura cristalina das ligas de Heusler foi desenvolvida por Bradley e Rodgers

[44] em 1933. Eles trabalharam com duas ligas de igual composição e mostraram que embora a composição especial Cu_2MnAl favoreça o magnetismo das ligas, ela não é suficiente, pois somente uma das ligas associada a uma estrutura particular apresentou ordenamento magnético. A determinação desta estrutura foi a principal contribuição deste trabalho. Os pesquisadores se utilizaram do método do pó para mostrar que na liga magnética, os átomos de Cu ocupavam uma rede cúbica simples, sendo que Mn e Al alternadamente se colocam no corpo centrado dos cubos, formando uma estrutura conhecida hoje como estrutura L_{21} . A figura 1 exibe esta estrutura para uma liga ternária genérica X_2YZ .

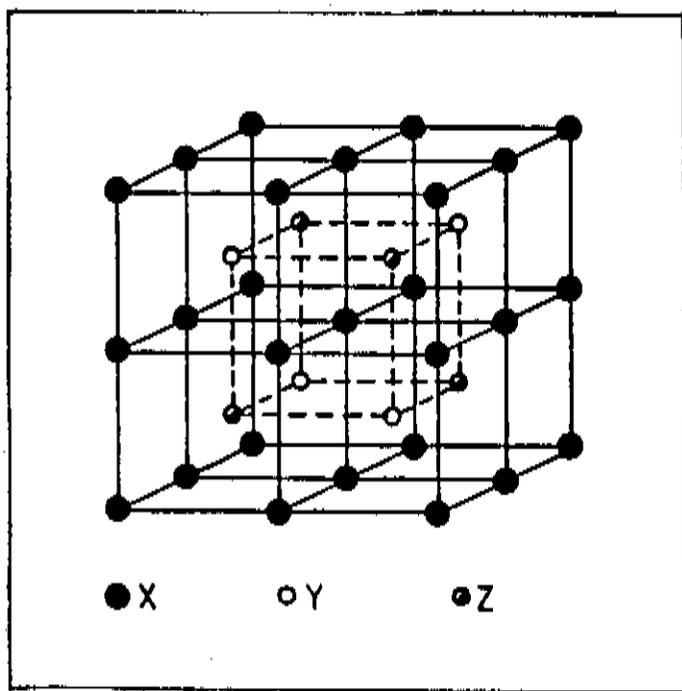


fig.1- estrutura L_{21}

Em 1967, Webster e Tebble [45] realizaram importante trabalho investigando a ordem química e magnética das ligas Pd₂MnIn, Pd₂MnSn e Pd₂MnSb através de difração de nêutrons e raios-X (método do pó).

A difração de nêutrons é um instrumento poderoso na investigação da estrutura cristalográfica e magnética da amostra analisada. Ao interagir com o cristal, o nêutron pode ser influenciado por dois aspectos: a distribuição dos núcleos e a distribuição da magnetização eletrônica. O resultado é que há um espalhamento adicional que leva em conta a interação entre o momento magnético do nêutron e dos átomos que compõe a amostra. A difração de nêutrons por um cristal magnético permite a determinação da distribuição, da direção e da ordem de grandeza dos momentos magnéticos na amostra.

Há muitas aplicações para o método do pó, mas duas são de fundamental importância. Basicamente, o método é utilizado na determinação da estrutura cristalina da amostra e desde que o diagrama de difração obtido para o espécime é característico deste espécime, o método atua também na identificação de cristais.

1.3-EXPERIMENTO

Foram preparados 20 lingotes das ligas Pd₂MnIn, Pd₂MnSn e Pd₂MnSb por fusão dos componentes, com perda em peso devido à fusão de 1.6%, 1.2% e 1.5%, respectivamente. Espécimes foram cortados de diferentes partes dos lingotes e reduzidos a pó. Cada liga foi dividida em duas partes e temperadas sob vácuo em um tubo de quartzo selado por 48 horas. Uma amostra de cada foi esfriada bruscamente em água fria (quenched) e as outras esfriadas lentamente (slow cooled) à temperatura ambiente em 36 horas.

Fotografias de difração do pó com raios-X foram tiradas de todas as amostras, e somente Pd MnIn exibiu mudança de ordem magnética com o tratamento térmico.

1.4-ORDEM QUÍMICA

A tabela 1 exhibe os valores obtidos para o número médio de átomos para cada sítio da rede, calculados a partir de resultados de difração de raios-X e de nêutrons, estes últimos tomados à uma temperatura de 293K. Como todas as ligas são paramagnéticas à temperatura ambiente, os dados obtidos com difração de nêutrons se referem somente ao fator de estrutura dos núcleos.

Os dados da tabela 1 indicam que para as ligas Pd_2MnIn tratadas diferentemente há diferenças entre as duas na redistribuição dos átomos entre os sítios A e C ou entre B ou D. Na liga esfriada lentamente os átomos estão arranjados na estrutura de Heusler L_{21} , com pequenas regiões onde há uma desordem preferencial Mn-In, apresentando uma estrutura B2, do tipo CsCl. Na liga esfriada bruscamente, esta desordem é maior ainda em detrimento da estrutura L_{21} .

Em Pd_2MnSn os dados da tabela indicam que a liga apresenta estrutura L_{21} com uma pequena desordem randômica.

A tabela 1 indica que a liga Pd_2MnSb apresenta estrutura L_{21} com uma pequena desordem preferencial Pd-Sb.

LIGA	Átomo	Número médio de átomos por sítio de ordem		
		A or C	B	D
Slow-cooled Pd_2MnIn	Pd	0.96	0.04	0.04
	Mn	0.02	0.80	0.07
	In	0.02	0.07	0.89
Quenched Pd_2MnIn	Pd	0.96	0.04	0.04
	Mn	0.02	0.67	0.29
	In	0.02	0.20	0.67
Pd_2MnSn	Pd	0.99	0.01	0.01
	Mn	0.005	0.985	0.005
	Sn	0.005	0.005	0.985
Pd_2MnSb	Pd	0.80	0.00	0.40
	Mn	0.00	1.00	0.00
	Sb	0.20	0.00	0.60

tab.1- esquema de ordenamento em Pd_2MnIn , Pd_2MnSn e Pd_2MnSb

1.5- ORDEM MAGNÉTICA

Estudos em ligas de Cu_2MnAl [47] mostraram que todo o momento magnético da molécula poderia ser atribuído somente aos átomos de manganês. Devido aos átomos de Mn estarem separados em mais de 4 \AA , é mais provável que uma troca indireta esteja envolvida, podendo ser via elétrons de condução ou uma super troca envolvendo os átomos de Cu e Al.

1.6- EXPERIMENTO

Foram tomadas medidas de magnetização para espécimes das ligas em forma de elipsóides rústicos, com aproximadamente 3.5 mm de comprimento por 1.6 mm de diâmetro. Foram obtidas isotermas magnéticas para dez campos aplicados entre 2 e 16 koe do nitrogênio líquido à temperatura ambiente. Correções à magnetização foram estimadas dos campos aplicados para se obter os efetivos campos internos.

1.7- ANÁLISE DOS RESULTADOS

A figura 2 mostra a susceptibilidade e a susceptibilidade recíproca para as ligas Pd_2MnIn esfriadas lenta e bruscamente. A primeira é anti-ferromagnética com temperatura de Néel 152 K. Acima desta temperatura, a liga é paramagnética e a susceptibilidade varia com $1/T$ conforme a Lei de Curie. A outra liga, na mesma escala de temperatura, apresentou um pequeno desvio desta lei, não sendo medida a temperatura de ordenamento (o gráfico indicando que esta temperatura é abaixo de 100K).

As curvas de magnetização reduzida versus temperatura para Pd_2MnSn e Pd_2MnSb são mostradas na figura 3. As ligas são ferromagnéticas com temperatura Curie de 189 K e 247 K respectivamente. As propriedades magnéticas das ligas estão resumidas na tabela 2.

Os resultados para difração de nêutrons, obtidos à temperaturas acima e abaixo do ordenamento magnético, respectivamente 293K e 78K, podem caracterizar a estrutura magnética da amostra, pois a 78K o fator de estrutura das linhas de difração é a soma das intensidades dos espalhamentos magnético e nuclear e a 293K o fator de estrutura é somente devido aos núcleos.

Os resultados obtidos de difração de nêutrons mostram que à liga Pd_2MnIn esfriada lentamente pode ser associada uma célula unitária magnética com o dobro das dimensões da célula química, indicando que os sucessivos átomos de Mn estão ao longo dos eixos cúbicos e alinhados em direções opostas. O modelo de estrutura magné-

tica mostrado na Figura 4 apresenta uma satisfatória concordância com os dados experimentais. A estrutura é similar aquela determinada por Shull et al [48] para MnO . A rede magnética consiste de planos paralelos (111) nos quais os átomos de manganês estão acoplados ferromagneticamente. Os planos vizinhos (111) apresentam acoplamento anti-ferromagnético. Não é possível das medidas de difração de nêutrons determinar as orientações nos planos (111), mais o arranjo mais simétrico é ao longo das direcções $\langle 100 \rangle$, no plano (111). As medidas com difração de nêutrons indicam que o momento magnético por sítio de manganês é $3.14 \mu_B$ a 78 K, mas foi mostrado que somente 89% dos átomos de manganês ocupam sítios de manganês. Assumindo que somente os átomos de manganês de célula ordenada contribuem para o magnetismo da liga, o momento magnético por átomo de manganês será de $3.8 \mu_B$.

Para a outra liga Pd_2MnIn as figuras de difração obtidas indicam que à liga pode ser associada uma dilatada célula anti-ferromagnética, igual em tamanho a célula química original Heusler. Foi mostrado que em certas regiões do cristal a desordem preferencial Mn-In provoca uma estrutura B2, e os resultados de difração de nêutrons mostram que os átomos de Mn sobre os sítios adjacentes Mn/In são alinhados anti-ferromagneticamente. Se é assumido que somente as regiões B2 contribuem ao anti-ferromagnetismo, o momento magnético da liga é de $3.7 \mu_B$.

Para $PdMnSn$ e $PdMnSb$, os resultados da difração comprovam que a suposição de que o momento magnético é associado somente aos átomos de manganês para Pd_2MnSn e Pd_2MnSb é correta. Os valores dos momentos magnéticos são de $4.0 \mu_B$ para a primeira e $4.2 \mu_B$ para a última.

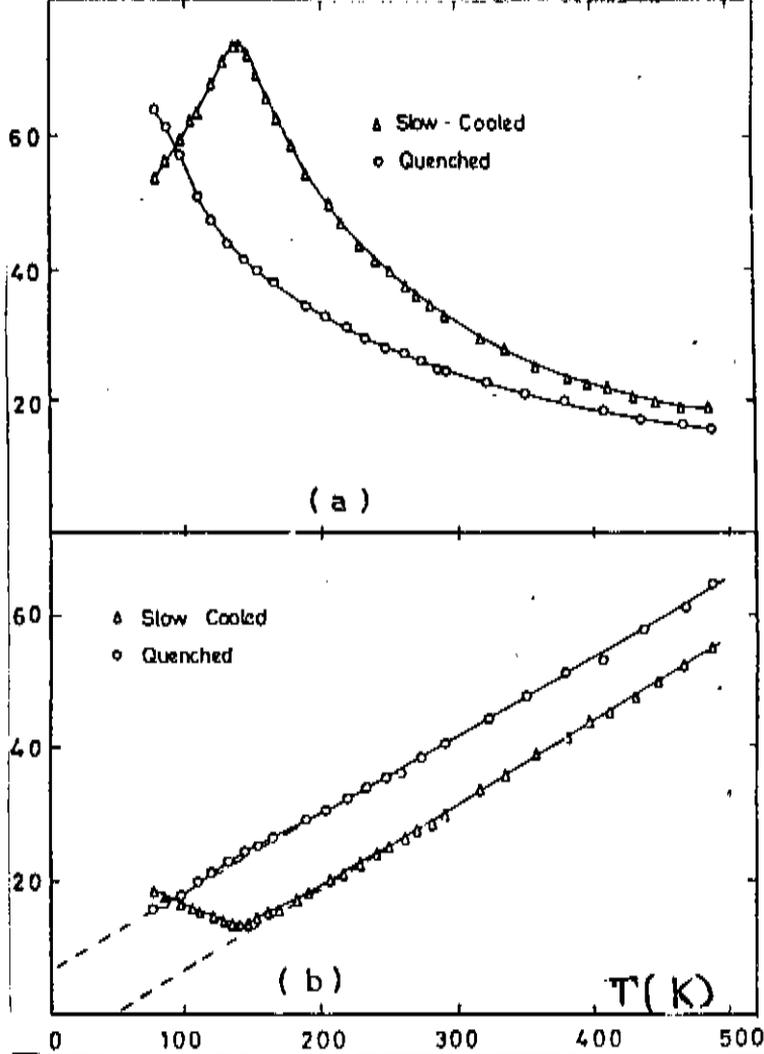


fig.2- Susceptibilidade e susceptibilidade recíproca em Pd_2MnIn

Liga	σ_{00} (e.m.u./g)	$\mu_{0,0}$ (Bohr magnetons)	θ_0 or θ_N ($^{\circ}\text{K}$)
Pd_2MnIn (s.c.)	—	4.3	142
Pd_2MnSn	61.0	4.23	189
Pd_2MnSb	63.0	4.40	247

tab.2- propriedades magnéticas das ligas

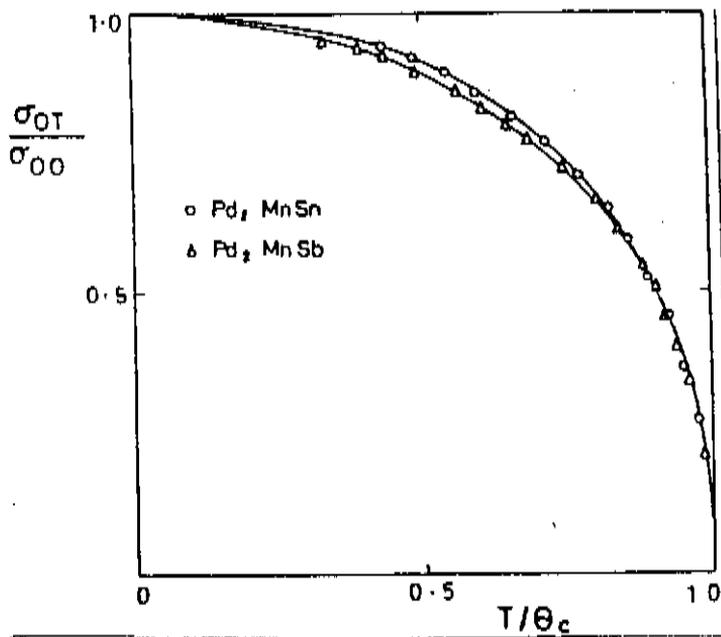


fig.3- magnetização reduzida em Pd_2MnSb e Pd_2MnSn

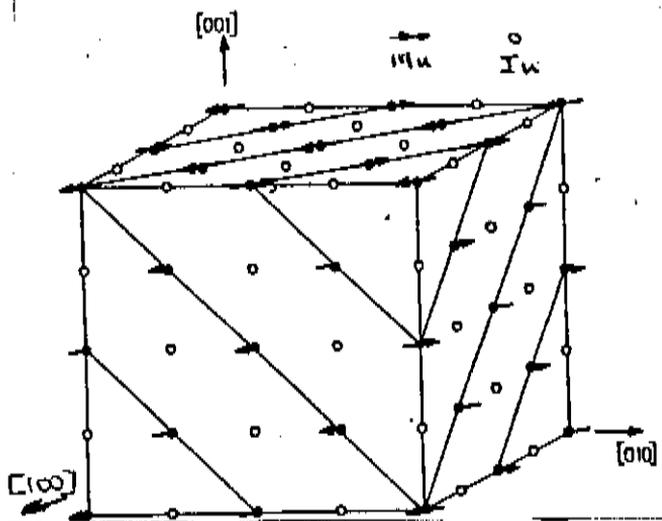


fig.4- Modelo de estrutura magnética em Pd_2MnIn

REFERÊNCIAS

- [1] Auger, P., *J. Phys. Radium*, **6**, 205, (1925)
- [2] Koopmans, T., *Physica* **1**, 104, (1934)
- [3] Hartree, D.R., *The calculation of Atomic Structures*, New York-Wiley, (1957)
- [4] Hedin, L., Johansson, A., *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.*, **2**, 1336, (1969)
- [5] Shirley, D.A., *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 220, (1972)
- [6] Siegbahn, K., *Electron Spectroscopy*, Ed. D.A. Shirley (Amsterdam), (1972)
- [7] Gunnarson, O., Schonhammer, K., *Phys. Rev.*, **B22**, 3710, (1980)
- [8] Chattarji, D., *The Theory of Auger Transitions*, Academic, (1976)
- [9] Shirley, D.A., *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 312, (1972)
- [10] Kowalczyk, S.P., Ley, L., Mc Feeley, F.R., Pollak, R.A., Shirley, D.A., *Phys. Rev. B8*, 3583, (1973)
- [11] Kowalczyk, S.P., Pollak, R.A., Mc Feeley, F.R., Ley, L., Shirley, D.A., *Phys. Rev. B8*, 2387, (1973)
- [12] Kowalczyk, S.P., Ley, L., McFeeley, F.R., Pollak, R.A., Shirley, D.A., *Phys. Rev. B9*, 3573, (1974)
- [13] Ley, L., Kowalczyk, S.P., Mc Feeley, F.R., Pollak, R.A., Shirley, D.A., *Phys. Rev. B8*, , 2392, (1973)
- [14] Assad, W.N., Burhop, E.H.S., *Proc. Phys. Soc.*, **71**, 369, (1958)
- [15] Slater, J.C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, Mc Graw-Hill, (1960)
- [16] Shirley, D.A., *Chem. Phys. Lett.* **17**, 312, (1972)

- [17] Shirley, D. A., Phys. Rev. A7, 1520, (1973)
- [18] Condon, E. U., Shortley, G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, (1935)
- [19] Antonides, E., Janse, E. C., Sawatzky, Phys. Rev., B15, 1669, (1977)
- [20] McGuire, E. J., Phys. Rev. A16, 2365, (1977)
- [21] Mann, J. B.: Los Alamos Scientific Laboratory Report N^oLASL-3690
(não publicado)
- [22] Feibelman, P. J., McGuire, E. J., Pandey, K. C., Phys. Rev., B15, 2202, (1977)
- [23] Lasser, R., Fuggle, J. C., Phys. Rev. B22, 2637, (1980)
- [24] Neddermeyer, H., Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, Eds. D. J. Fabian and L. M. Watson, Academic (London), (1973)
- [25] Madden, H. H., Houston, J. E., Solid State Commun., 21, 1081, (1977)
- [26] Ham, F. S., Phys. Rev., 82, 2524, (1962)
- [27] Jennison, D. R., Phys. Rev. B18, 616, (1978)
- [28] Parry-Jones, A. C., Weightman, P., Andrews, P. T., J. Phys. C12, 1587, (1979)
- [29] McGillp, J. F., Weightman, P., J. Phys. C: Solid State Phys., 9, 3541, (1976)
- [30] Weightman, P., Andrews, P. T., J. Phys. C13, L815, (1980)
- [31] Cini, M., Solid State Commun. 20, 605, (1976)
- [32] Cini, M., Solid State Commun. 24, 681, (1977)
- [33] Bethe, H. A., Jackiw, R., Intermediate Quantum Mechanics, Chap. 7, Benjamin, (1968)
- [34] Mathews and Walker, Math. Meth. of Phys., 475, W. A. Benjamin, Inc., (1965)
- [35] Bennett, P. A., Fuggle, J. S., Hillebrecht, F. U., Phys. Rev., B27, 4, 2194, (1983)

- [36] Weightman, P., Andrews, P.T., Parry-Jones, A.C., J.Phys.C: Solid State Phys., 12, 3635, (1979)
- [37] Andrews, P.T., Collins, T., Weightman, P.J.Phys.C, 19, 3, 435, (1985)
- [38] Manual do ESCA 36 da McPherson
- [39] Feldkamp, L.A., Davis, L.C, Phys.Rev., 822, 3644, (1980)
- [40] Schreiner, W.H., Tese de Doutorado, Instituto de Física, UFRGS, (1982)
- [41] Scofield, J.H., J.Electron Spectroscopy, 8, 129, (1976)
- [42] Heusler, Stark., Haupt, Verh.Deuts.Phys.Ges., vol5, 219, (1903)
- [43] Persson, E, Z.Physik., vol57, 115, (1929)
- [44] Bradley, A.J., Rodgers, J.W., Proc.R.Soc., A144, 340, (1934)
- [45] Webster, P.J., Tebble, R.S., Phil.Mag. 16, 347, (1967)
- [46] Schreiner, W.H., Pureur, P., Brandão, D.E., Phys.State.Solid, A, 60, K123, (1980)
- [47] Felcher, G.P., Cable, J.W., Wilkinson, M.K., J.Phys.Chem., 24, (1963)
- [48] Shull, C.G., Strauser, W.A., Nollan, E.O., Phys.Rev., 83, 333, (1951)