

Transição de Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ e Blindagem de Buraco de Valência dos Metais 4d

George G. Kleiman

Richard Landers

Sandra G.C. de Castro

Pedro A.P. Nascente

Departamento de Física Aplicada
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6165
13081 Campinas, SP

Resumo

Apresentamos resultados referentes às transições de Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ de alta energia cinética (2000–3000 eV) excitadas por *bremstrahlung* para os metais da série 4d. A contribuição do elétron de valência aos parâmetros de Auger medidos foi extraída dos dados experimentais por meio de comparação com predições teóricas. A natureza desta contribuição é demonstrada confrontando-a com resultados da transição $M_{4,5}VV$. Este procedimento evita as incertezas inerentes à escolha das integrais efetivas corretas de Coulomb. A dependência sistemática no número atômico manifesta claramente o efeito do tipo de carga de blindagem e concorda muito bem com cálculos. A identificação das formas dos picos é discutida.

1 Introdução

A compreensão dos mecanismos de blindagem de buraco de caroço tem sido alvo de vários trabalhos. Em particular, a blindagem do es-

tado final de dois buracos da espectroscopia de elétrons de Auger ("Auger electron spectroscopy" - AES) é interessante devido à sensibilidade das formas de linha de AES de alta resolução aos mecanismos de blindagem quando os dois buracos estão na banda de valência [1]. Estudos dos metais 3d [2], 4d [3,4] e 5d [5] indicam que as formas de linha de valência obtidas por AES evoluem do tipo banda ao tipo quase-atômico quando a carga de blindagem de elétrons de valência muda do tipo *d* ao *s*. Uma medida experimental conveniente do grau de correlação dos dois buracos do estado final, que determina a forma de linha quando os buracos estão na banda de valência, é aquela do parâmetro de Auger [6,7], ξ , que pode ser assim definido [8]:

$$\xi_{ijk} \equiv (E_i - E_j - E_k) - \varepsilon_{ijk} = E_j^k - E_j, \quad (1)$$

onde E_j é a energia de ligação do nível *j* no estado fundamental, E_j^k é aquela quando há um buraco no nível *k*, e ε_{ijk} é a energia cinética (experimental) de Auger relativa à energia de Fermi. A quantidade em parênteses na eq. (1) seria a energia cinética de Auger se os

buracos não fossem correlacionados, de forma que ξ é uma medida de efeitos de interação elétron-elétron (os principais sendo blindagem e atração buraco-buraco). Na segunda igualdade na eq. (1), isto está expresso em termos da mudança nas energias de ligação do estado final, demonstrando que ξ é intrinsecamente não negativo devido à carga positiva adicional do buraco.

Investigações do parâmetro de Auger nas séries metálicas $3d$ [2,8,9], $4d$ [10,11] e $5d$ [9,12] indicam um aumento monotônico quando o número atômico Z aumenta, com um salto significativo entre os membros correspondentes dos grupos de Pt e metais nobres [11]. A explicação [8,9,11] desta sistemática está baseada em modelos que exploram a blindagem completa autoconsistente dos buracos de caroço dentro da célula atômica [8,13-16]. De acordo com a versão do átomo excitado do modelo quase-atômico ("quasiatomic model" - QAM) [8,13,14], os elétrons d blindam os buracos de caroço cada vez mais efetivamente à medida em que o número atômico aumenta até completar-se a banda d , quando então os elétrons s , que são menos localizados espacialmente, assumem o papel de carga de blindagem. A menor eficiência destes últimos explica o salto observado em ξ [11].

Estes argumentos admitem que os dois buracos do estado final na transição de Auger podem ser tratados como buracos de caroço [4,8-12,15-18]. Além de sua relevância para o esclarecimento da natureza fundamental do estado de Auger final, a questão se os buracos da banda d são verdadeiros buracos de caroço é importante porque os deslocamentos de Auger podem proporcionar informações básicas para obter-se as mudanças na estrutura eletrônica de sistemas bimetálicos [1,19-23]. Portanto, seria interessante apresentar outras evidências para elucidar esta questão. Neste artigo, formulamos um método para extrair a contribuição dos elétrons de blindagem

do parâmetro experimental de Auger. Apresentamos medidas referentes às transições de Auger $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ de alta energia cinética para os metais da série $4d$.

2 Procedimento Experimental

Os espectros $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ foram medidos por um espectrômetro da VSW (*Vacuum Science Workshop HA100*). A fonte excitadora foi *bremstrahlung* [24,25]. O espectrômetro foi operado no modo de transmissão do analisador e foi calibrado tomando-se como referência a energia de ligação de Au $4f_{7/2}$ (84,0 eV) excitada pela radiação Al $K\alpha$ (1486,6 eV). Durante o processo de calibração, a amostra de ouro foi precisamente polarizada para variar a energia cinética relativa ao analisador na faixa de energia de interesse (500-2500 eV). A limpeza das amostras metálicas foi feita *in situ* por bombardeamento iônico (*sputtering*) e recozimento (*annealing*). A pressão na câmara durante as análises era $\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr ($\sim 3 \times 10^{-8}$ Pa), obtida via bombeamento iônico.

3 Resultados

A figura 1 mostra as medidas de $\xi(Z)$ na série metálica $4d$ referentes aos valores respectivos para Sb. Os sinais de adição representam os resultados publicados [10] da transição $M_5N_{4.5}N_{4.5}$ (o valor para Sb é 7,8 eV) e os sinais de multiplicação representam as medidas [11,24,25] da transição $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ (o valor para Sb é 43,2 eV). As energias cinéticas de Auger para estes últimos espectros eram de 1937,6 eV (Nb) a 3025,9 eV (Sb) [11,24,25]. Estes espectros [24,25] apresentam forma simples e são estreitos (largura ~ 25 eV), permitindo assim uma resolução de energia de

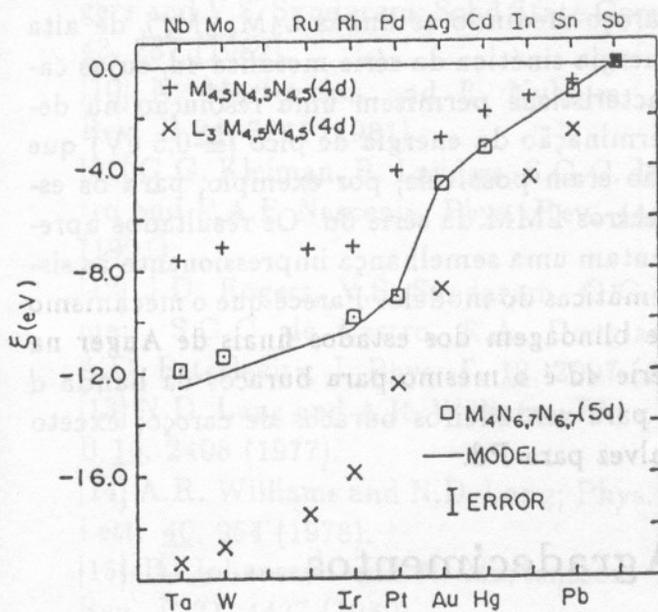


Figura 1:

Parâmetros de Auger de $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (x) e $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ (+) para a série 4d relativos aos seus valores para Sb (43,2 e 7,8 eV, respectivamente). Também são mostrados os resultados para os parâmetros de Auger de $M_4N_{6,7}N_{6,7}$ (□) e teóricos (—) para a série 5d. A abscissa inferior refere-se à série 5d e a superior à série 4d.

$\pm 0,5$ eV. A linha sólida na figura 1 representa os resultados obtidos de cálculos nos quais a versão do átomo excitado do QAM e a aproximação de caroço equivalente foram empregadas [9,11].

Na figura 2 (a) está ilustrado para a série 5d o comportamento da quantidade teórica $\Delta\xi_{val}(Z) \equiv \xi_v(Z) - \xi_v(82) - 2(Z - 82)\Delta U_s$. $\Delta\xi_{val}(Z)$ corresponde à extrapolação da variação linear em $\xi(Z)$ teórico na fig. 1 para $Z \geq 80$ subtraindo-se a função linear resultante. A sistemática na fig. 2 (a) demonstra claramente o aumento da blindagem para

$Z \leq 77$ originada pelos elétrons d até a banda d começar a ser preenchida, para $77 < Z < 80$, e os elétrons s começarem a assumir o papel de carga de blindagem.

Os dados apresentados na fig. 1 podem ser tratados da mesma maneira. Para ambas transições 4d, aproximamos a inclinação da curva, S, de $\xi(Z)$ na região dos metais sp ($Z \geq 48$ para Cd) pela diferença $\xi(\text{Sn}) - \xi(\text{In})$ ($S \approx 0,6$ eV para a transição $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ e $S \approx 1,83$ eV para a transição $L_3M_{4,5}M_{4,5}$) e calculamos $\Delta\xi_{val}(Z) \equiv \xi(Z) - \xi(50) - 2(Z-50)S$. Os resultados são apresentados na fig. 2 (b).

4 Discussão

A semelhança entre os valores experimentais de $\Delta\xi_{val}(Z)$ para os metais 4d na fig. 2 (b) e a curva teórica para os metais 5d na fig. 2 (a) é impressionante. Exceto para Pd, a concordância entre os valores de $\Delta\xi_{val}(Z)$ derivados de M_5VV e dos espectros puramente de níveis de caroço está dentro do nosso erro experimental, que pode ser estimado como sendo $\pm 0,5$ eV, indicando que $\Delta\xi_{val}(Z)$ está realmente associada apenas aos elétrons de valência. Além disso, a sistemática mostrada concorda com os cálculos da renormalização metálica do parâmetro de Auger [16], que está também associado aos elétrons de valência. Particularmente, ambas quantidades indicam a máxima blindagem de elétrons d para Rh.

5 Conclusão

Apresentamos um método para obter a contribuição aos elétrons de blindagem dos parâmetros de Auger medidos experimentalmente empregando a sistemática prevista por um modelo [9] que aplica a versão do átomo excitado do modelo quase-atômico da blindagem dos níveis de caroço [1]. Aplicamos este

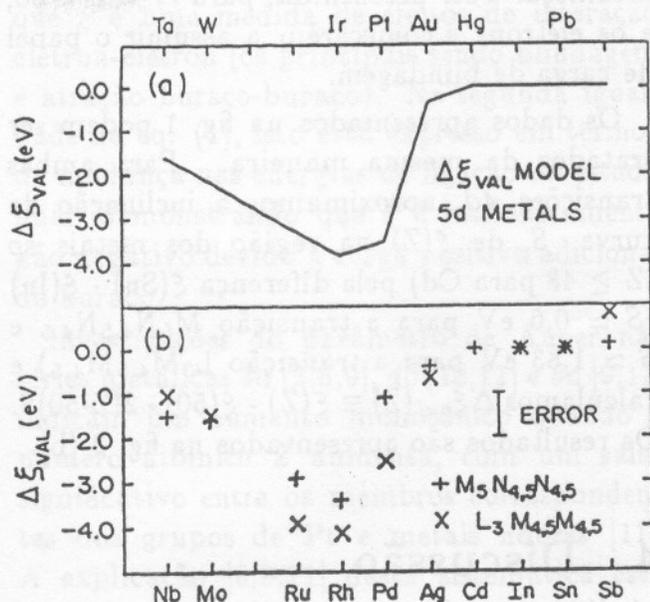


Figura 2:

(a) A quantidade $\Delta\xi_{val}(Z) \equiv \xi_v(Z) - \xi_v(82) - 2(Z - 82)\Delta U_s$, derivada dos resultados para a série 5d na fig. 1; a sistemática de blindagem quando a banda d é preenchida está claramente exposta.

(b) A quantidade $\Delta\xi_{val} \equiv \xi(Z) - \xi(50) - 2(Z - 50)S$ derivada dos parâmetros de Auger de $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ (x) e $M_5N_{4.5}N_{4.5}$ (+) para a série 4d na fig. 1 subtraindo-se a dependência linear de $\xi(Z)$ para $Z > 47$ (inclinação $S = 1,83$ e $0,6$ eV, respectivamente). A independência do estado final e a semelhança com a fig. 2 (a) é digna de nota.

método aos espectros de Auger dos níveis de caroço medindo as linhas $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ de alta energia cinética da série metálica 4d, cujas características permitem uma resolução na determinação da energia de pico ($\pm 0,5$ eV) que não eram possíveis, por exemplo, para os espectros LMM da série 3d. Os resultados apresentam uma semelhança impressionante às sistemáticas do modelo. Parece que o mecanismo de blindagem dos estados finais de Auger na série 4d é o mesmo para buracos da banda d e para verdadeiros buracos de caroço, exceto talvez para Pd.

Agradecimentos

Gostariamos de agradecer a colaboração da Sra. Rita C.G. Vinhas no preparo das amostras e na obtenção dos resultados. Agradecemos o suporte financeiro da FAPESP, FINEP e CNPq. P.A.P.N. contou com auxílio financeiro do Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa (FAEP) da Unicamp.

Referências

- [1] G.G. Kleiman; Appl. Surf. Sci. 11/12, 730 (1982).
- [2] E. Antonides, E.C. Janse and G.A. Sawatzky; Phys. Rev. B 15, 1669 (1977).
- [3] A.C. Parry-Jones, P. Weightman and P.T. Andrews; J. Phys. C 12, 1587 (1979).
- [4] N. Martensson, R. Nyholm and B. Johansson; Phys. Rev. Lett. 45, 754 (1980).
- [5] R. Nyholm, K. Helenelund, B. Johansson and S. Hörnström; Phys. Rev. B 34, 675 (1986).
- [6] C.D. Wagner; Faraday Discuss. Chem. Soc. 60, 291 (1975).
- [7] S.W. Gaarenstroom and N. Winograd, J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).
- [8] N.D. Lang and A.R. Williams; Phys. Rev. B 20, 1369 (1979).

- [9] G.G. Kleiman, S.G.C. de Castro, J.D. Rogers and V.S. Sundaram; Solid State Commun. 43, 257 (1982).
- [10] N. Martensson and R. Nyholm; Phys. Rev. B 24, 7121 (1981).
- [11] G.G. Kleiman, R. Landers, S.G.C. de Castro and P.A.P. Nascente; Phys. Rev. 44, 3383 (1991).
- [12] J.D. Rogers, V.S. Sundaram, G.G. Kleiman, S.G.C. de Castro, R.A. Douglas and A.C. Peterlevitz; J. Phys. F. 12, 2097 (1982).
- [13] N.D. Lang and A.R. Williams; Phys. Rev. B 16, 2408 (1977).
- [14] A.R. Williams and N.D. Lang; Phys. Rev. Lett. 40, 954 (1978).
- [15] B. Johansson and N. Martensson; Phys. Rev. B 21, 4427 (1980).
- [16] N. Martensson, P. Hedegard and B. Johansson; Phys. Scr. 29, 154 (1984).
- [17] N. Martensson and B. Johansson; Phys. Rev. Lett. 45, 482 (1980).
- [18] N. Martensson, R. Nyholm, H. Calém, J. Hedman and B. Johansson; Phys. Rev. B 24, 1725 (1981).
- [19] G.G. Kleiman, V.S. Sundaram and J.D. Rogers; Solid State Commun. 39, 1171 (1981).
- [20] G.G. Kleiman, V.S. Sundaram and J.D. Rogers; J. Vac. Sci. Technol. 18, 585 (1981).
- [21] P.A.P. Nascente, R.C.G. Vinhas e S.G.C. de Castro; Rev. Bras. Aplic. Vácuo 5, 17 (1985).
- [22] P.A.P. Nascente, S.G.C. de Castro, R. Landers and G.G. Kleiman; Phys. Rev. B 43, 4659 (1991).
- [23] T.D. Thomas and P. Weightam; Phys. Rev. B 33, 5406 (1986).
- [24] G.G. Kleiman, R. Landers, P.A.P. Nascente and S.G.C. de Castro; Phys. Rev. B (submitted, 1991).
- [25] G.G. Kleiman, R. Landers, S.G.C. de Castro and P.A.P. Nascente; J. Vac. Sci. Technol. (accepted, 1991).