

00362

leg. 5

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

INTENSIDADES RELATIVAS DE NIVELES DE ENERGÍA
EN COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICIÓN MEDIDAS CON XPS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA EL FÍSICO

EUSTACIO PEREZ ZAVALA

00362
1982

México, D.F.

1982

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Pág.

	<u>INTRODUCCION</u>	
	Planteamiento del Problema	
CAPITULO I	<u>E.S.C.A.</u>	
	1.- Generalidades	1
	i) Capas externas (UPS)	3
	ii) Capas internas (XPS)	4
	2.- Principios Básicos	5
	i) Efecto Fotoeléctrico	6
	ii) Efecto Auger	9
	iii) Efectos Shake-up y Shake-off.	11
	Desdoblamiento de Multipletes.	14
	Correlación Electrónica.	15
	Pérdidas de energía. Plasmones	16
CAPITULO II	<u>DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES</u>	
	1.- Espectrómetro	19
	i) Tubo de Rayos X	23
	ii) Portamuestras	25
	iii) Esferas Electroestáticas	25
	iv) Sistema de detección	26
	v) Bobinas Helmholtz	27
	2.- Adquisición de datos	28
CAPITULO III	<u>MODELO TEORICO</u>	
	1.- Un Modelo Simple	33
	i) Trayectoria libre media	36
	2.- Resultados teóricos	41
CAPITULO IV	<u>ANALISIS DE LOS ESPECTROS</u>	
	i) Resultados experimentales	47
	ii) Comparación con los modelos	65
	iii) Observaciones	74
CONCLUSIONES		81

INTRODUCCIÓN

Una vez que se formuló el concepto cuántico sobre la existencia de electrones orbitales en átomos y moléculas, fué claro que un conocimiento de las energías orbitales ayudaría sobremanera en comprender varios fenómenos de la física de átomos y moléculas, así como de los sólidos. Mucho esfuerzo de químicos y físicos ha sido requerido para desarrollar modelos cuánticos y técnicas experimentales que den una estimación de dichas energías. Experimentalmente, el parámetro medible más íntimamente relacionado con la energía de un orbital, es la energía de amarre o potencial de ionización del electrón que ocupa el orbital.

Antes del desarrollo de la espectroscopía de fotoelectrones, varias técnicas fueron empleadas para medir los potenciales de ionización, los métodos utilizados eran solamente capaces de dar información aproximada sobre las energías de amarre de los electrones.

La espectroscopía de fotoelectrones designada con el acrónimo ESCA (del inglés ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS), además de dar información precisa sobre las energías de amarre de todos los electrones de un átomo, desde los menos hasta los más fuertemente ligados, reproduce directamente la estructura electrónica de los niveles, tanto de las capas más externas como de las más internas del átomo, tiene ventajas respecto a otras técnicas aplicables a la espectroscopía, porque además de poderse estudiar procesos como son: corrimiento químico, catálisis, contaminación atmosférica, adsorción sobre superficies, corrosión, oxidación, impurezas superficiales, etc.; es un medio rápido y no destructivo para identificar elementos, así como los compuestos

que formen.

ESCA, en algunos casos es aplicable también al análisis cuantitativo, ya que puede obtenerse la concentración de los diferentes constituyentes presentes en una muestra cualquiera midiendo la intensidad de niveles de energía de fotoelectrones extraídos de la misma; siendo la intensidad proporcional a: la concentración (n) del elemento, la sección transversal (σ) del fotoelectrón, su trayectoria libre media (λ) , el flujo (F) de la fuente de radiación, además de otros parámetros.

Planteamiento del Problema

El problema propuesto en el presente trabajo comprende cuatro puntos a seguir: a) evaluar la técnica ESCA para analizar muestras conocidas, b) su aplicación en la determinación de intensidades relativas de niveles de energía de fotoelectrones extraídos de compuestos de metales de transición por la línea $K\alpha_{1,2}$ de los rayos X del Al y Mg, y en especial, la relación de niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de los metales con el nivel $1s$ del oxígeno cuando el compuesto considerado lo contenga, o en su defecto, la relación entre niveles obtenidos de cada uno de los elementos que constituyen el compuesto, c) obtener intensidades tanto de los picos producidos por el desdoblamiento del nivel $3s$ como a los debidos a la correlación electrónica, d) considerar los problemas y dificultades experimentales que la técnica ESCA presenta al ser aplicada a la obtención de intensidades de niveles de energía de fotoelectrones.

Hasta el presente se ha efectuado poco trabajo para aplicar la técnica ESCA al estudio cuantitativo de dichas intensidades a causa de dificultades experimentales, no existiendo una teoría confiable con

la cual comparar valores experimentales con los diferentes y variados aspectos de trabajos cualitativos, por lo que: para comparar resultados experimentales obtenidos en este trabajo sobre las intensidades relativas de niveles de energía de fotoelectrones extraídos de compuestos de metales de transición, son considerados dos modelos teóricos en los que se utiliza la sección transversal teórica del fotoelectrón de J.H. Scofield. En uno de los modelos; aplicable a elementos, se considera que el comportamiento de la trayectoria libre media (λ) del fotoelectrón es proporcional a la raíz cuadrada de su energía cinética. El otro; aplicable a elementos y compuestos, considera que la trayectoria libre media total (λ_t) es la contribución tanto de los electrones del carozo como los de valencia.

La intensidad de fotoelectrones provenientes de un nivel de energía se obtiene por medio de un modelo teórico simple que involucra: la concentración del elemento considerado, la sección transversal del fotoelectrón, su trayectoria libre media, el flujo de la radiación electromagnética.

Para la obtención experimental de las intensidades relativas de niveles de energía de fotoelectrones, se partió del principio de que la intensidad del pico correspondiente a cualquier nivel queda determinada por el área comprendida bajo el pico, siendo expresada en unidades de cuentas por unidad de tiempo.

Un programa que genere gaussianas en base a funciones de segundo grado ha sido utilizado para obtener dichas áreas y por lo tanto a la intensidad de fotoelectrones provenientes del nivel de interés.

En la extracción de electrones por medio de radiación, además del efecto fotoeléctrico se tienen otros procesos que son: efecto Auger, efecto shake-up, efecto shake-off, interacción de intercambio, correlación electrónica, interacción con el plasma de electrones (plasmones). Un conocimiento de la naturaleza de estos procesos es necesario para la interpretación adecuada de los espectros de fotoelectrones; por lo que son considerados en el primer capítulo.

Habiéndose obtenido espectros de fotoelectrones por medio de un espectrómetro esférico construido en el IFUNAM, y con el fin de que se tenga una idea de su funcionamiento y sus limitaciones; se describen sus componentes en el segundo capítulo.

En el tercer capítulo se tratan dos modelos teóricos con los que se obtiene la intensidad de niveles de energía de fotoelectrones, haciéndose énfasis en el desarrollo de uno de ellos por describir con detalle el procedimiento para calcular la trayectoria libre media total de los fotoelectrones, reportándose valores de la misma para diferentes elementos e intensidades relativas de niveles de energía de fotoelectrones provenientes de algunos compuestos de metales de transición.

El cuarto capítulo contiene espectros de fotoelectrones y resultados experimentales de sus intensidades obtenidas de relaciones entre niveles $1s$, $2s$, $2p$, $3p$ y $3d$, de los compuestos: FeS , $FeBr_2$, $FeCl_3$, Fe_2O_3 , $NiFe_2O_4$, MnI_2 , TiO_2 , VO_2 , CoO , Cr_2O_3 y NiO , según sea el caso; comparando los resultados experimentales con los obtenidos por medio de los dos modelos teóricos.

La sección transversal del fotoelectrón obtenida experimentalmente por un autor es utilizada para determinar la intensidad relativa

de niveles de energía de fotoelectrones extraídos de los mismos compuestos; siendo comparadas con los resultados experimentales. Son obtenidas por primera vez tanto la intensidad relativa de los picos producidos por el desdoblamiento del nivel 3s, como la intensidad y separación en energía de los picos de correlación electrónica del Fe, en los compuestos: FeS, FeCl₂, FeCl₃, Fe₂O₃; del Mn, en los compuestos: MnCl₂, MnS, MnI₂, MnO, MnF₂ (*); del metal respectivo, en los compuestos: VO₂, NiO y Cr₂O₃.

Al final del presente trabajo se describen las características de la mayoría de los espectros presentados, la presencia o ausencia de alguna de sus partes que dificulten obtener resultados acordes con los modelos teóricos considerados.

(*) Dato publicado en Ref. 13 y que es comparado con el obtenido en el presente trabajo.

CAPITULO I

E.S.C.A

1. Generalidades

La espectroscopía de fotoelectrones designada ESCA, consiste en el análisis electrostático o magnético con gran resolución de la energía cinética de los electrones extraídos de la materia por medio de luz U.V., rayos X suaves, o radiación sincrotrón (según se muestra en la fig. 1), siendo aplicable a casi todos los elementos de la Tabla Periódica y a todos los compuestos que formen estos. H y He son excepciones ya que el nivel del core es también el nivel de valencia.

Es una técnica que permite analizar muestras, ya sea un sólido, un líquido, o un gas. La cantidad de muestra requerida para un análisis de las mismas es mínima; en casos favorables: 1 mgr si es sólido, 0.1µl si es líquido y 0.5 cc si es gas¹. La técnica es de alta sensibilidad

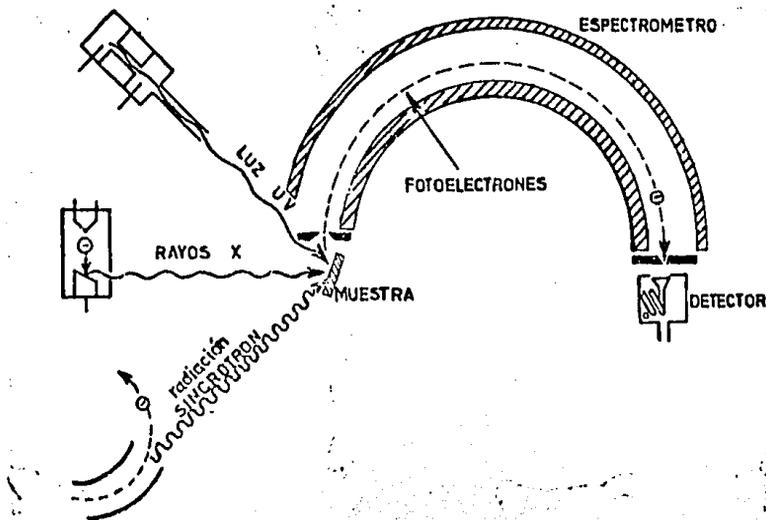


Fig. 1. Componentes básicos en la espectroscopía de fotoelectrones.

lidad y de inmediatos resultados, ya que además de identificar el o los elementos presentes en un compuesto al momento de excitar al espectro de fotoelectrones; bajo determinadas condiciones se puede conocer la concentración de impurezas en una muestra cualquiera, identificar contaminantes superficiales, ej: en contaminación atmosférica, en oxidación, en adsorción, etc. Además de la presencia de líneas satélites en el espectro de electrones, permite investigar problemas más fundamentales y modelos teóricos en desdoblamiento de multipletes², mezcla de configuración, corrimiento químico, etc.

En ESCA, las propiedades electrónicas de un átomo en una molécula, quedan separadas en dos regiones³ (fig. 2): la región de los electrones de valencia y la región de los electrones del carozo. Los de valencia son electrones ligeramente ligados que no pertenecen solamente

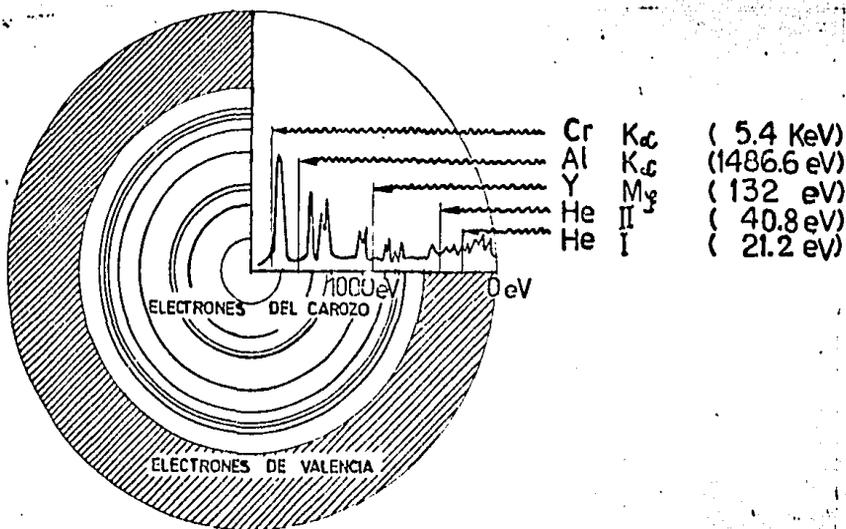


Fig. 2. Principios de la espectroscopía de fotoelectrones y varias formas de excitar al espectro de electrones.

al átomo sino que están distribuidos en toda la molécula. La región de los electrones del carozo comprende al conjunto de subcapas completas; dichos electrones se encuentran más firmemente ligados al átomo, por lo que al producirse una vacancia en la región del carozo se origina una fuerte perturbación de todo el sistema, no siendo así cuando un electrón de valencia es emitido.

La espectroscopía de fotoelectrones considera tanto a los electrones de las capas externas (región de valencia), como a los electrones situados en las capas más internas del átomo (región del carozo).

i) Capas Externas (UPS)

Para el estudio de las capas externas, la espectroscopía de fotoelectrones emplea la radiación U.V. de la línea de resonancia del He(I) y He(II). La línea He(I) de 21.2 eV (584.3 Å) es la más ampliamente usada por obtenerse en forma intensa y por ser de energía suficiente para excitar a un número elevado de electrones de los orbitales externos. La línea He(II) de 40.74 eV (303.8 Å) se emplea también en el estudio de los mismos, pero no se produce con intensidad suficiente para ser fácilmente aplicable. Para las capas más externas del átomo son preferentemente usadas las líneas del argón (13.87, 11.84, 11.62 eV) y las líneas del neón Ne(I) de 16.67 y 16.85 eV.

Empleando la línea de resonancia del He(I) solamente se alcanza los orbitales externos cuya energía sea ≥ 20 eV; si se desea estudiar la estructura vibracional de las líneas se debe emplear fuentes de energía más baja.

Las fuentes de fotones usadas para excitar las capas externas

tienen una anchura de línea mucho más estrecha que las líneas empleadas para excitar a las capas externas. La línea del He(I), tiene una anchura media de 0.00001 eV, en tanto que la menor anchura en rayos X varía de 0.9 eV a energías menores.

Para estudiar una parte de la región un poco más interna del átomo, existen fuentes de rayos X en el rango de energía de 130-380 eV, las cuales abarcan una parte tanto de los rayos U.V. como de los rayos X. Estos rayos X blandos han sido investigados por Krause⁴, encontrándose entre los más útiles a la línea del Ytrio (M ξ) de 132.3 eV.

Otra fuente de radiación aplicable a la espectroscopía de fotoelectrones es la Radiación Sincrotrón⁵. Esta cubre un rango en energía de 10 eV a 10⁴ eV, por lo que incluye desde la región infrarroja hasta los rayos X intensos.

ii) Capas Internas (XPS)

El nombre X-ray-Photoelectron-Spectroscopy (XPS) es comunmente usado en el idioma inglés para designar la espectroscopía de fotoelectrones en la región de los rayos X.

Para estudiar las capas internas se utilizan rayos X provenientes de elementos ligeros, por tener éstos anchura de línea estrecha y pocos rayos X secundarios en comparación con los elementos pesados y por ser conveniente la aplicación de los mismos en la mayoría de los casos.

Entre los elementos ligeros utilizados para la producción de los rayos X suaves están el Al y Mg, de los cuales se emplean las líneas correspondientes a la capa K. La del Al(K $\alpha_{1,2}$) es de 1486.6 eV y la del Mg(K $\alpha_{1,2}$) es de 1253.6 eV, siendo las anchuras 0.9 eV y 0.8 eV, respec-

tivamente.

Existen radiaciones X características que llegan a interferir con el análisis: éstas son las líneas satélites^{6,7} Al($K\alpha_{3,4}$) y Mg($K\alpha_{3,4}$) cuyas energías son 9.5 y 8.4 eV más grandes, respectivamente que las $K\alpha_{1,2}$. Otras líneas satélites que bajo ciertas condiciones pueden ser importantes, son: Al($K\beta$) y Mg($K\beta$) con energías de 1557 y 1302 eV, respectivamente. Si se desea excitar electrones de niveles del carozo con energía de amarre mayor que la energía de los rayos X provenientes del Al y Mg, se emplean rayos X producidos por materiales cuya Z sea elevada; a cambio se tiene una pérdida de resolución del espectro obtenido, debido al aumento en la anchura de la línea natural de los rayos X.

Con cualquiera de las radiaciones descritas, se cubren las regiones de energía de amarre correspondiente a la capa K hasta las de valencia, ya que la cantidad de energía requerida para extraer a un electrón de su órbita original varía, de 5 a 30 eV para electrones de la región de valencia, a varios cientos o miles de eV para electrones de la región del carozo.

2. Principios Básicos

Al incidir sobre un átomo un haz de fotones con energía suficiente para vencer el potencial de amarre, electrones de varios orbitales pueden ser extraídos, presentándose indistintamente o en conjunto los procesos siguientes; a) efecto fotoeléctrico, b) efecto Auger, c) shake-up y shake-off. Estos procesos se describen a continuación, así como la interacción de intercambio, correlación electrónica y plasmones.

1) Efecto Fotoeléctrico

Cuando una radiación del dominio de los rayos X o U.V. de un cuanto $h\nu$ se hace incidir sobre un átomo, molécula o sólido, transfiriéndoles toda su energía; desprende un electrón. Este proceso es el efecto fotoeléctrico, que por conservación de energía requiere se cumpla

$$h\nu = E_K + W \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón incidente, $E_K = \frac{1}{2}mv^2$ la energía cinética del fotoelectrón; siendo m su masa relativista y v su velocidad, W es la energía mínima requerida para arrancar un electrón de la muestra, siendo ésta una constante característica de la misma.

El balance de energía del efecto fotoeléctrico dada por la Ec. 1, puede ser reescrito para que exprese en forma más clara el proceso del fotoelectrón emitido. Si se considera que W es equivalente a $E_a + E_{re}$, donde E_a es la energía de amarre del electrón en el átomo y E_{re} es la energía de retroceso del ión, la sustitución de lo anterior da como resultado la nueva expresión:

$$h\nu = E_K + E_a + E_{re} \quad (2)$$

La magnitud de la energía de retroceso E_{re} es muy pequeña cuando $M \gg m$, siendo M la masa del ión y m la masa del electrón, de modo que E_{re} puede ser despreciada, excepto en aquellos casos donde rayos X de muy alta energía incidan sobre elementos ligeros. La función trabajo W es esencialmente la misma que la energía de amarre

E_a , por lo cual, de la Ec. 2, la energía cinética del fotoelectrón emitido es:

$$E_K = h\nu - E_a \quad (3)$$

La Ec. 3, es aplicable solo a los gases, ya que en el caso de sólidos, el problema de la función de trabajo es diferente a menos que la energía E_a sea referida al nivel de vacío del espectrómetro. Cuando la muestra es conductora el problema se simplifica, ya que si está en buen contacto con el espectrómetro, el nivel de Fermi es el mismo para los dos. Al determinar la energía cinética del fotoelectrón en su viaje dentro de la región del espectrómetro es necesario considerar al potencial de contacto entre la muestra y el mismo⁸, según se ilustra en la Fig. 3.

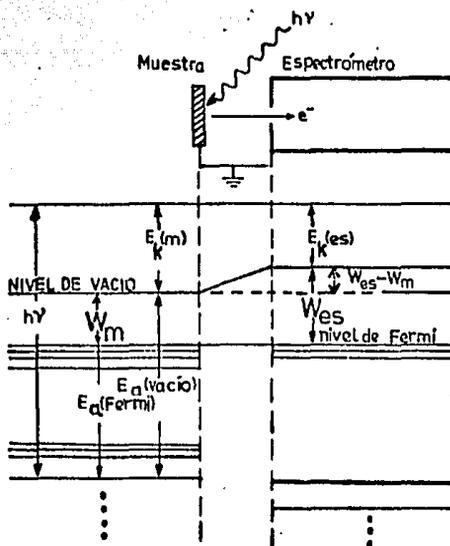


Fig. 3. Diagrama de niveles de energía para muestra conductora en contacto eléctrico con un espectrómetro.

En su recorrido, el fotoelectrón encontrará un potencial $W_{es} - W_m$ que lo acelerará o retardará; W_{es} y W_m son las funciones trabajo del espectrómetro y de la muestra, respectivamente. Por lo tanto, para el caso de metales, la Ec. 3 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E_K(es) &= h\nu - E_a(\text{Fermi}) - W_{es} \\ &= h\nu - E_a(m) - |W_{es} - W_m| \end{aligned} \quad (4)$$

En la Ec. 4, $E_K(es)$ es la energía cinética del fotoelectrón en el espectrómetro, $E_a(m)$ es la energía de amarre del electrón en la muestra relativa al nivel de vacío. La energía de amarre es definida como la energía (positiva) requerida para remover al electrón hasta infinito con energía cinética cero, en tanto que la función trabajo de la muestra, W_m , se define como la separación de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

El método para la obtención de fotoelectrones se muestra esquemáticamente en la Fig. 4, donde se representan los niveles de energía de un átomo particular en un compuesto. Se muestra un fotón que arranca un electrón del nivel 2s hacia el continuo de energías, o equivalentemente al infinito.

Al ser fotoemitidos los electrones por una energía adecuada de excitación y conociendo el nivel atómico de los mismos, pueden conocerse los diferentes átomos constituyentes de un compuesto, lo que permite efectuar un análisis cualitativo y cuantitativo de una sustancia. Hay que considerar que en un átomo neutro, las energías de amarre de sus electrones quedan determinadas por los potenciales de atracción entre éstos y los núcleos positivos y la interacción entre electrones. En un

compuesto particular, el efecto total es una disminución o aumento de

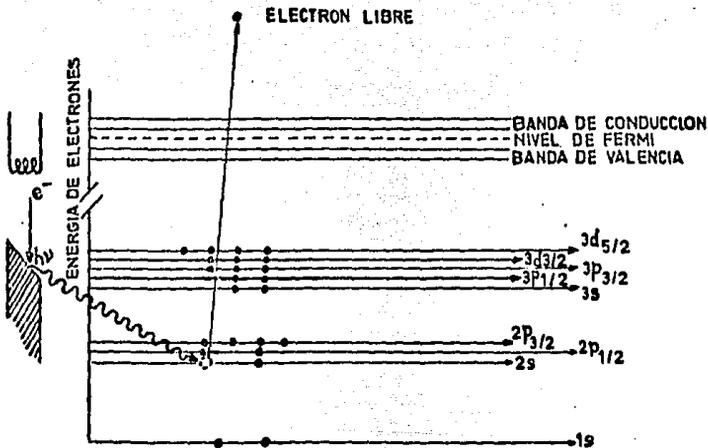


Fig. 4. Representación esquemática del método de obtención de fotoelectrones. Un electrón $2s$, es emitido al continuo de energía por un fotón de energía $h\nu$.

la carga neta sobre el átomo bajo estudio, relativo a la carga sobre es te átomo en otros compuestos. Este cambio de carga produce un aumento o disminución de las energías de amarre de los electrones, lo que permi te identificar a dichos compuestos.

ii) Efecto Auger

Otra de las técnicas aplicadas a la espectroscopía de electrones es el efecto Auger⁹, donde, a diferencia del efecto fotoeléctrico, los electrones son emitidos en un proceso no radiativo de un estado exc itado. La espectroscopía Auger difiere del ESCA en que los electrones son emitidos en un proceso secundario. La energía de estos electrones depende solamente del nivel de energía del estado involucrado en el pro

ceso secundario (es independiente de la energía del haz incidente) y está determinada solamente por la naturaleza de los átomos de los cuales proviene y de sus amarres químicos, por lo que no se requiere una fuente monoenergética al estudiar dicho efecto.

El proceso involucrado en AES (Auger Electron Spectroscopy) es la absorción de energía por el elemento bombardeado y la emisión de un electrón fuera de un orbital, principalmente de la capa más interna del carozo. El hoyo creado es a continuación ocupado por un electrón de un nivel superior, entregando su exceso de energía a un segundo electrón de alguno de los siguientes niveles, el cual es emitido hacia el continuo y designado electrón Auger. Estos electrones quedan clasificados de acuerdo con los niveles de energía implicados en su producción. El estado inicial es un átomo monoionizado, que ha perdido uno de sus electrones de alguna de las capas internas al incidir sobre él un haz de electrones o rayos X (Fig. 5a). Por ejemplo, el hoyo que se produce con la emisión del electrón primario de la capa K puede ser ocupado por el electrón proveniente de la subcapa L_2 según se muestra en la Fig. 5b. Si la radiación emitida por el electrón en la transición $L_2 \rightarrow K$, logra extraer hacia el continuo a un electrón de la subcapa L_3 , como se muestra en la Fig. 5c, la transición se designa KL_2L_3 . En general, cuando el hoyo producido llega a ocuparlo un electrón de una subcapa X_n y en su transición $X_n \rightarrow K$ la radiación emitida desprende un electrón de la subcapa Y_m , la transición es designada KX_nY_m . Para las transiciones mencionadas, la energía cinética E_A del electrón Auger es:

$$E_A = E_K - E_X - E_Y \quad (5)$$

siendo E_K la energía del nivel K, E_X la energía del nivel X y E_Y la

energía del nivel V.

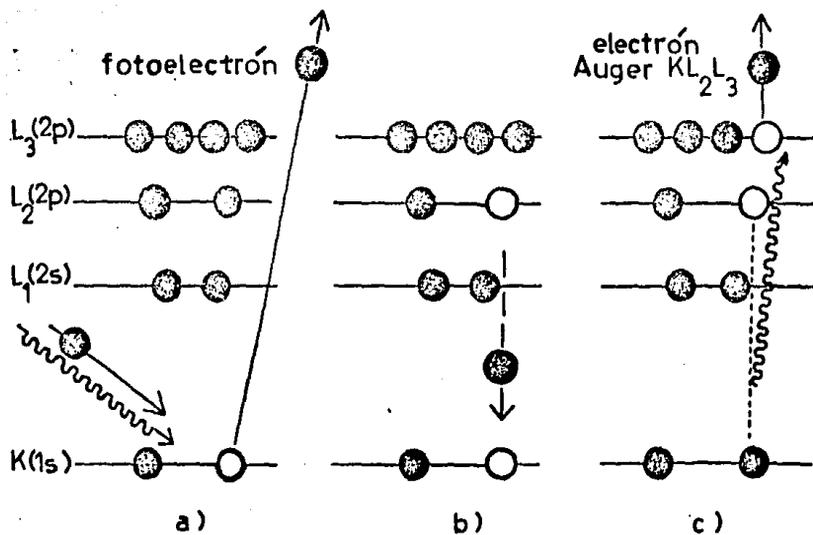


Fig. 5. Ilustración del proceso Auger

- Átomo ionizado en un electrón de la capa K.
- Primer reacondicionamiento del átomo al ocupar la capa K un electrón de un nivel de energía superior.
- Desprendimiento del electrón Auger a continuación de la radiación emitida en la transición L₂+K.

iii) Efectos Shake-up y Shake-off¹⁰

En el espectro de fotoelectrones extraídos de compuestos de metales de transición, se han observado picos satélites adyacentes a la línea de fotoelectrones $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. Para explicar la presencia de estos satélites se ha propuesto un mecanismo de excitación múltiple: Cuando la emisión de un fotoelectrón $2p$ ocurre simultáneamente a la excitación de los electrones de valencia se producen los satélites.

Durante el proceso de fotoionización de un electrón del nivel del carozo, los electrones externos del nivel de valencia sufren un cam-

bio de carga efectiva que da lugar a un cambio súbito¹¹ de potencial que se manifiesta en la transición de uno de los electrones de valencia a un nivel superior (shake-up). En este proceso, el electrón fotoemitido tendrá una energía cinética menor que la del pico principal debido a la presencia de una energía de excitación E^* , por lo que se tendrá en el espectro un pico satélite a menor energía cinética del pico principal. La energía del shake-up viene dada por:

$$E_K = h\nu - (E_a + E^*) \quad (6)$$

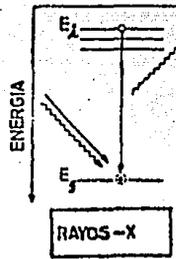
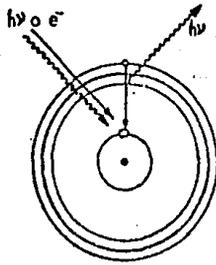
donde E_a es la energía de amarre del electrón que ha experimentado el proceso shake-up.

La diferencia de energías de la estructura satélite y del pico principal determina entonces la energía del proceso Shake-up, en tanto que la intensidad de la estructura satélite revela la probabilidad de transición. Puede ocurrir que dos electrones sean emitidos al continuo (shake-off), obteniéndose un espectro continuo en el lado de energía cinética menor del pico principal.

Los efectos mencionados en los anteriores incisos, son ilustrados por medio de diagrama en la Fig. 6, así como la emisión de los rayos X.

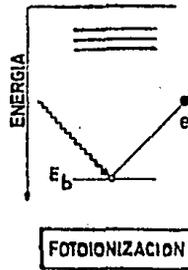
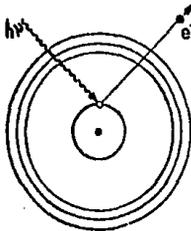
Siendo la finalidad del presente trabajo el obtener intensidades relativas de niveles de energía y para tener en cuenta a la mayoría de procesos que en mayor grado producen aumento o disminución de la intensidad del pico principal así como la existencia de picos extras en un espectro, se considera conveniente describir el efecto del desdoblamiento de multipletes y correlación electrónica presente en el espectro de fotoelectrones 3s y 3p de compuestos de metales de transición.

Modelo de Bohr Diagrama de Energía Descripción



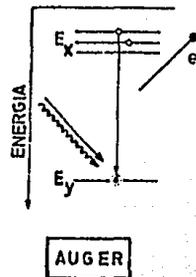
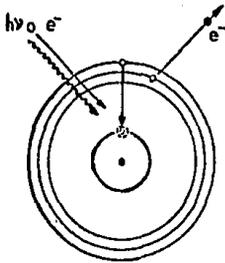
La obtención de los rayos X se logra, cuando un electrón de un nivel superior pasa a un nivel inferior en el átomo, emitiendo simultáneamente energía de radiación descrita por:

$$h\nu = E_i - E_f$$



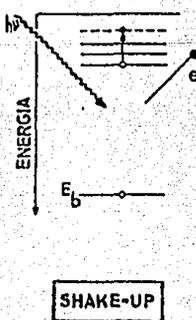
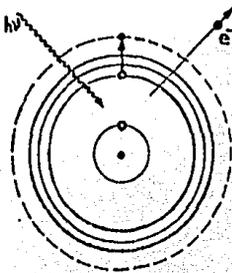
La interacción de un fotón de energía $h\nu$ con un electrón de un nivel interno del core, produce la emisión del electrón, creándose un hoyo. La energía cinética del fotoelectrón emitido en este proceso es:

$$E_K = h\nu - E_b$$



El hoyo producido en el proceso anterior, es ocupado por un electrón de las capas externas, emitiendo en su transición a un fotón de energía suficiente para extraer un segundo electrón con energía cinética:

$$E_K = E_y - 2E_x$$



Como resultado del cambio súbito del potencial central al ser emitido un electrón del core, se produce la transición de un electrón de valencia a un nivel superior (Shake-up). Si éste es emitido al continuo, se tiene el proceso Shake-off. El proceso shake-up es descrito por:

$$E_K = h\nu - (E_b + E^*)$$

Fig. 6. Procesos involucrados en la espectroscopía de electrones.

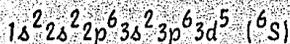
Desdoblamiento de Multipletes en niveles 3s y Correlación electrónica

Además de los procesos ya descritos que se producen en la fotoemisión de electrones de los niveles de cualquier elemento, se observa en los niveles 3s y 3p en compuestos de metales de transición, un efecto debido a la interacción de intercambio y correlación electrónica.

Al existir en la capa de valencia electrones con espines no apareados, más de un estado final puede ocurrir al crearse una vacancia en alguna de las capas internas, debido a que la interacción de intercambio afecta diferentemente a los electrones del carozo con espín hacia arriba o espín hacia abajo.

La explicación de la presencia de los picos extras en los niveles 3s y 3p fué dada por C.S. Fadley y colaboradores¹² y otros^{13,14,15} en estudios efectuados en compuestos de Mn y Fe. Ellos consideraron: a) MHT (en inglés Multiplet Hole Theory), b) Efecto de correlación electrónica.

a) El estado base de la configuración del ión Mn^{2+} y Fe^{3+} es:



que con la extracción de un electrón-p, deja al ión en la configuración (Carozo) $3p^5 3d^5$. El acoplamiento $3d^5 {}^6S$ con cinco electrones-p, dará los términos 7P y 5P según sea paralelo o antiparalelo el espín del electrón o electrones restantes. Este último término 5P también se obtiene al acoplar los cinco electrones-p con los términos 4P y 4D pertenecientes a la configuración inicial d^5 .

Se obtienen dos estados finales 7S y 5S por la fotoemisión de

un electrón ya sea del nivel $2s$ o $3s$, dejando al ión en la configuración (Carozo) $3s^3p^63d^5$. Se tiene el estado 7S cuando el electrón $3s$ es acoplado paralelo al espín total $S=5/2$ de los cinco electrones- d , en tanto que se obtiene el estado 5S , cuando el acoplamiento de los espines es antiparalelo. En la Fig. 7 se muestra esquemáticamente lo descrito.

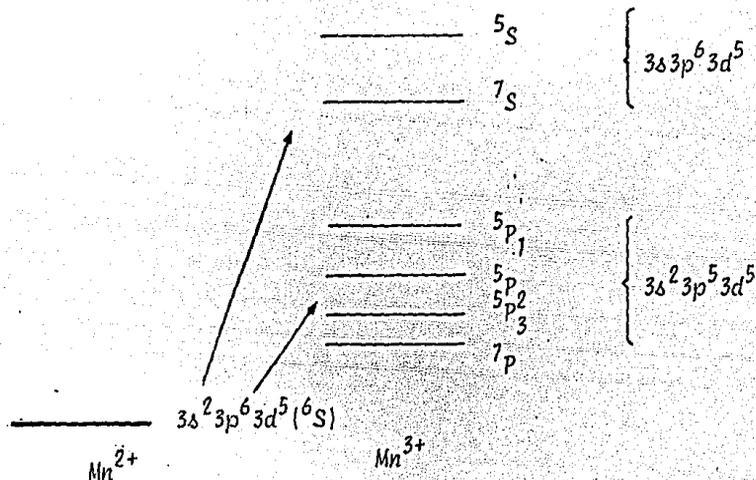


Fig. 7. Diagrama esquemático de niveles de energía del ión Mn^{2+} ; la separación de niveles no es a escala.

b) El efecto de correlación electrónica es incluido en la interpretación de un espectro de fotoelectrones para complementar y resolver dificultades de la teoría de hoyos múltiples, ya que con ello se determina en forma más precisa tanto la magnitud de los dobletes S como la razón de sus intensidades, además de que predice la existencia de nueva estructura en los mismos. El efecto de correlación electrónica es más conspicuo cuando el hoyo es creado en la capa que tiene el mismo número cuántico principal que las capas abiertas, habiendo dos caminos para la formación del estado 7S y siete para el estado 5S , los cuales se detallan en la Tabla siguiente:

Multiplete	Excitación	Configuración
$7s$	$3p^2 \rightarrow 3d^2$	1. $3s^1 ({}^2S) 3p^6 ({}^1S) 3d^5 ({}^6S)$
		2. $3s^1 ({}^2S) 3p^4 ({}^3P) 3d^7 ({}^4P)$
$5s$	$3p^2 \rightarrow 3s3d$	1. $3s^1 ({}^2S) 3p^6 ({}^1S) 3d^5 ({}^6S)$
		2. $3s^2 ({}^1S) 3p^4 ({}^3P) 3d^6 ({}^3P_1)$
		3. $3s^2 ({}^1S) 3p^4 ({}^3P) 3d^6 ({}^3P_2)$
		4. $3s^2 ({}^1S) 3p^4 ({}^1D) 3d^6 ({}^5D)$
	$3p^2 \rightarrow 3d^2$	5. $ 3s^1 ({}^2S) 3p^4 ({}^3P) ({}^4P) 3d^7 ({}^4P)$
		6. $ 3s^1 ({}^2S) 3p^4 ({}^3P) ({}^2P) 3d^7 ({}^4P)$
		7. $ 3s^1 ({}^2S) 3p^4 ({}^3P) ({}^4P) 3d^7 ({}^2P)$

Tabla 1. Configuración interna que da origen a los dobletes $7s$ y $5s$.

En la Tabla 1, $3p^2 \rightarrow 3d^2$ significa que, de la capa cerrada $3p^6$, dos electrones pasan al nivel $3d$, incrementándose $3d^5$ a $3d^7$.

La teoría¹⁵ predice tanto la separación en energía de los picos producidos por el desdoblamiento del nivel $3s$, así como la intensidad relativa de los mismos, además de la presencia de los picos de correlación, habiendo sido comprobada satisfactoriamente para el compuesto MnF_2 (Ref. 12, 13, 14).

Pérdidas de energía de fotoelectrones

En el estudio de espectros de fotoelectrones provenientes de una muestra sólida, el proceso de fotoionización es considerado en tres partes: a) excitación del electrón de su estado base a un estado de electrón libre de elevada energía cinética dentro del sólido; b) recorrido del fotoelectrón dentro del sólido hasta la superficie del mismo, c) escape del fotoelectrón desde la superficie del sólido. La conser-

vación de energía requiere que la energía cinética del fotoelectrón sea igual a la del fotón menos la energía total utilizada en los tres procesos anteriores. Comúnmente, los espectros de ESCA son corregidos restando los efectos asociados a los pasos (b) y (c), que son los responsables de las pérdidas de energía en el proceso de fotoemisión. A la estructura correspondiente al primer paso se le asocia el espectro de los eigenvalores del sistema.

Las pérdidas de energía características se encuentran generalmente a energías entre 2 eV y 50 eV por debajo de la del pico principal. Entre las varias causas que motivan la pérdida de energía de los fotoelectrones, se encuentra principalmente el debido a la interacción de los mismos con los electrones libres de un sólido, dando lugar a una oscilación colectiva de los electrones, produciendo la llamada "frecuencia del plasma".

Plasmones¹⁶

Conforme un electrón fotoemitido se mueve a través de un sólido perturba el potencial que normalmente influye sobre los electrones de la banda de valencia. Una de las más importantes respuestas al cambio de potencial es la oscilación colectiva de los electrones de valencia a una frecuencia de plasma ω_p . Esta corresponde al punto en el cual la función dieléctrica $\epsilon(q, \omega)$ es un mínimo, respondiendo el sistema con una polarización igual pero opuesta al campo aplicado, ya que las excitaciones del plasma son debidas al acoplamiento del campo eléctrico longitudinal y a las fluctuaciones de densidad electrónica del sólido. Esto da lugar a un pico definido con una estructura de satélite a menor

energía cinética respecto al pico principal.

El espaciamiento entre los picos satélites y el pico principal puede ser calculado mediante un tratamiento de las oscilaciones del plasma.

Considérese un plasma de densidad uniforme n_0 siendo $n(\bar{r}, t)$ la densidad de electrones en la posición \bar{r} en el tiempo t . El campo eléctrico debido a la fluctuación de densidad está dado por:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi(n_0 - n)e \quad (7)$$

La fluctuación en la densidad proviene del desplazamiento \bar{x} del gas electrónico, dando lugar a una densidad de corriente $\vec{J} = n_0 e \dot{\bar{x}}$. Como se considera a \bar{x} pequeño, la ecuación de continuidad se escribe:

$$n \nabla \cdot \bar{x} = -\frac{\partial n}{\partial t} \quad (8)$$

como $n = n_0$ cuando $\bar{x} = 0$, la solución de la ecuación de continuidad es:

$$n_0 \nabla \cdot \bar{x} = n_0 - n \quad (9)$$

obteniéndose el campo eléctrico dado por:

$$\vec{E} = 4\pi n_0 \bar{x} \quad (10)$$

y como $m\ddot{\bar{x}} = -e\vec{E}$, la ecuación de movimiento del sistema es:

$$m\ddot{\bar{x}} + 4\pi e^2 n_0 \bar{x} = 0 \quad (11)$$

de donde, las oscilaciones del gas de electrones ocurren con frecuencia angular ω_p según:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 n_0}{m} \right)^{1/2} \quad (11a)$$

obteniéndose de esta frecuencia de plasmones la pérdida de energía de los fotoelectrones al interactuar con el gas, dada por $\nabla E = E_p = \hbar \omega_p$, y que es el espaciamiento en energía del pico satélite respecto al p.p.

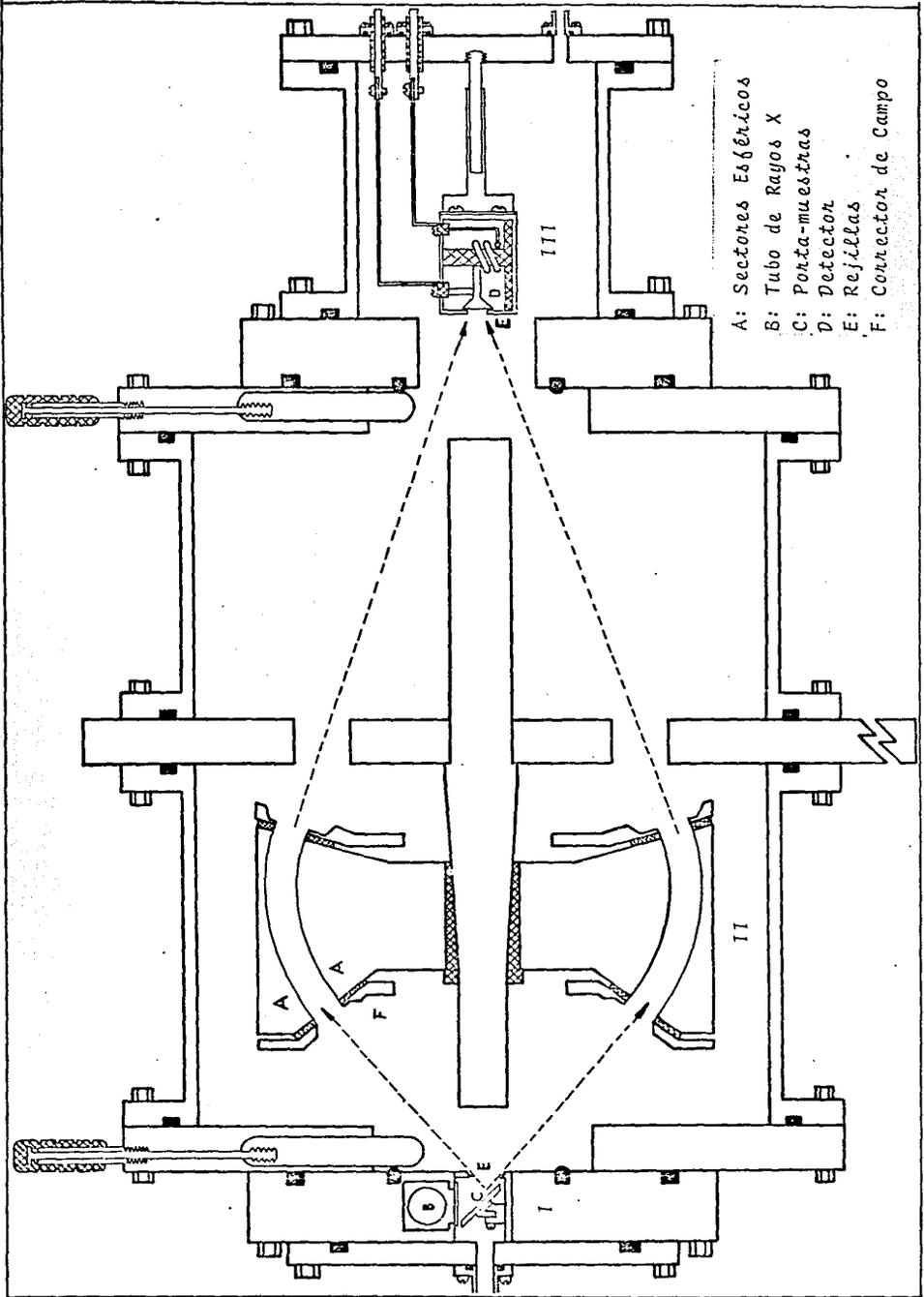
CAPITULO II

DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

1. Espectrómetro

El espectrómetro electrostático esférico con propiedad de doble enfoque utilizado en el estudio de niveles de energía de electrones, se construyó en su totalidad en el taller del Instituto de Física de la U.N.A.M. y se localiza en uno de los laboratorios de colisiones de la misma. En la Fig. 8, se representa en esquema las partes que forman al espectrómetro, siendo éstas: portamuestras, tubo de rayos X, filamento emisor de electrones, rejillas, esferas selectoras usadas para el análisis de la energía cinética de los electrones provenientes de la muestra, detector.

Al ser irradiada una muestra testigo por rayos X, son extraídos electrones con energías cinéticas que pueden ser determinadas. Estos que son colimados desde el foco, pasan por una primer rejilla circular de entrada llegando a la región del campo electrostático localizado entre las secciones de dos esferas concéntricas. Dicho campo es producido por un voltaje aplicado a las esferas; negativo a la externa y positivo a la interna, para que los fotoelectrones describan un arco de círculo, siendo considerados aquellos que recorren la trayectoria central. A la salida del campo electrostático los fotoelectrones pasan por una segunda rejilla circular siendo enfocados hacia el detector después de haber sido colimados en la región "imagen". Tanto a la en-



- A: Sectores Esféricos
- B: Tubo de Rayos X
- C: Porta-muestras
- D: Detector
- E: Rejillas
- F: Conector de Campo

Fig. 8. ANALIZADOR ELECTROSTATICO

trada como a la salida de las esferas se tienen colocados aros circulares que tienen como finalidad corregir el campo electrostático disperso. Estos fueron diseñados siguiendo el procedimiento descrito por Wollnick¹⁷.

Sólo aquellos fotoelectrones que tienen una energía cinética de un valor determinado siguen una trayectoria central o difieren muy poco de la misma. La energía de los fotoelectrones queda determinada por los potenciales aplicados a las esferas.

Todas las componentes que constituyen al espectrómetro se localizan dentro de dos secciones circulares. Por medio de una placa central que sostiene a las esferas, dichas secciones circulares quedan firmemente unidas entre sí, en tanto que los extremos de las mismas se cierran con sendas placas que tienen espacios adecuados para acoplar cámara de muestras a una de ellas y un detector a la otra; ambas placas contienen un válvula de compuerta que permite aislar el espacio donde se localizan las esferas cuando se requiere efectuar alguna modificación, cambio o limpieza sin empeorar el vacío en todo el sistema.

El espectrómetro se considera dividido en tres regiones: a) Región I; cámara de muestras, b) Región II; campo electrostático, c) Región III; detección.

Los fotoelectrones que salen de la muestra a partir del punto C a un cierto ángulo (ver Fig. 8), entran al espectrómetro recorriendo estas tres regiones; primeramente la región I que es la cámara de muestras y donde no existe campo electrostático, después llegan a la región II que está comprendida por las secciones de esferas y donde por existir el campo electrostático, las partículas son deflectadas para final-

mente cruzar la región III libre del campo e incidir en el punto D, donde se localiza el detector.

a) Región I. Cámara de muestras.

Esta comprende el espacio donde se disponen las muestras por analizar hasta donde se encuentra el primer aro circular que corrige el campo disperso. Entre el portamuestras y el corrector de campo se localiza un portaplacas que contiene una lámina circular con perforaciones equidistantes con diámetros diferentes. Con un giro de la lámina, alguna de dichas perforaciones es colocada en posición para permitir el paso de los fotoelectrones. El paso de una mayor o menor cantidad de los mismos modifica en parte la resolución del espectro de energía y también el tiempo de acumulación. Los fotoelectrones que han logrado pasar por la primera rejilla que está situada exactamente en el foco siguen una trayectoria recta (por no existir campo electrostático) llegando a un segundo colimador, éste consiste de dos aros circulares que acoplados pueden separarse entre sí y que en conjunto se desplazan sobre una barra central. Dada una abertura adecuada al conjunto que constituye al colimador para permitir el paso de una cierta cantidad de fotoelectrones, se desliza hasta una posición tal que solamente pasan los electrones que recorran la trayectoria central.

b) Región II. Campo electrostático.

La región del campo electrostático lo constituye el espacio que ocupan los sectores esféricos, incluyendo a dos pares de aros correctores de campo disperso. El par de aros conectados a tierra se encuentra situado en los bordes de las esferas y aislados de las mismas

por material teflón.

La finalidad que se persigue con los correctores es que: después de que los fotoelectrones hayan pasado por el segundo colimador de entrada siguiendo una trayectoria rectilínea, al llegar los mismos a la región del campo eléctrico, la fuerza que experimenten sea tal, que lleguen a describir una curva suave cuyo radio sea la semisuma de los radios de las esferas; de otra manera, al no haber los correctores, la inhomogeneidad del campo en la proximidad de los bordes produce un cambio brusco de la trayectoria, por lo que los fotoelectrones golpearían la superficie de la esfera interna, quedando imposibilitados a llegar a la región de detección.

c) Región III. Detección.

La región de detección es el espacio limitado por el par de aros correctores a la salida de los fotoelectrones hasta el lugar donde se coloca el detector. En forma semejante a la región de cámara de muestras, se tiene un colimador formado por aros circulares que se acoplan entre sí y que pueden colocarse en posición tal, que permite el paso de aquellos fotoelectrones que describen la trayectoria de radio central.

i) Tubo de Rayos X

El ánodo y cátodo constituyen el tubo de rayos X y filamento emisor de electrones respectivamente. Cuando en el filamento se hace circular una corriente de 2 amperes dada por una fuente Hewlett Packard modelo 6286A y se aplica una diferencia de potencial de 8 Kv entre el ánodo y cátodo, son extraídos electrones del cátodo teniendo así una

corriente de emisión de 20 mA. Los electrones que la forman son acelerados hacia el ánodo, el que por el choque de los mismos sobre su superficie se calienta en exceso, teniendo que ser enfriado por agua por medio de un tubo que se hace llegar hasta dicha superficie. El corte del tubo lo es a un ángulo de 6° perpendicular a la trayectoria de los electrones provenientes del filamento con objeto de optimizar la intensidad de los rayos X que llegan a la muestra; éstos y el bremsstrahlung, son producidos cuando los electrones chocan con el ánodo. Para eliminar la mayoría del bremsstrahlung de baja energía, filtrar los rayos X e impedir la llegada de electrones secundarios hacia la muestra provenientes de la región próxima al y del ánodo, se coloca entre éste y la muestra una lámina de Berilio de 6.7 micras de grosor, estando intercalada entre dos láminas de aluminio de 0.2 mm de grosor, con perforaciones adecuadas para permitir que los rayos X lleguen a la muestra.

Como se requiere que el vacío en el tubo de rayos X sea independiente al de todo el sistema, el espacio entre el tubo y la muestra queda sellado con O'ring de material Indio. Puesto que el tubo de rayos X se ennegrece en su superficie por el choque de electrones y por impurezas del sistema, además de que el filamento emisor se agota al transcurrir un cierto período de horas de funcionamiento, es necesario efectuar una limpieza del tubo de rayos X y un cambio de filamento, siendo necesario modificar el vacío donde estos elementos se encuentran. Para tal fin, se cuenta con una válvula que al cerrarse aísla el resto del sistema. Para no producir el rompimiento de la ventana de Berilio se igualan presiones entre el espacio que contiene el tubo de rayos X y la región de cámara de muestras.

ii) Portamuestras

El portamuestras para elementos sólidos consiste en una barra metálica que puede ser girada manualmente desde el exterior. En el extremo de la barra se colocan cuatro muestras diferentes simultáneamente, siendo introducida a continuación en el espectrómetro para efectuar un estudio de las mismas. Cada muestra se sitúa individualmente frente al haz de rayos X. Las muestras, que lo fueron en forma de polvo, se deposita en cinta de doble superficie engomada que se pega en monturas de aluminio y que son insertadas en cada una de las cuatro caras de la barra. La cámara de portamuestras, cuenta con un sistema de válvulas que permiten obtener una presión adecuada entre el tubo de rayos X y portamuestras.

iii) Esferas Electroestáticas

Para la generación de un campo electrostático que deflece partículas cargadas eléctricamente, se requiere la presencia de material conductor. Al aplicarle una diferencia de potencial formará en su contorno un campo electrostático cuya configuración dependerá de la forma o arreglo del material conductor. La trayectoria que describa la partícula al cruzar el campo electrostático permitirá conocer alguno de sus parámetros. El espectrómetro utilizado requirió de dos secciones metálicas de duraluminio y que acopladas producen configuración esférica como se muestra en la Fig. 8, con radios de 10.75 cm y 9.25 cm por la externa e interna, respectivamente; un ángulo de deflexión de 60° y azimutal de 360° . Para la parte que da hacia la muestra, el ángulo de corte respecto al eje central es de $51^\circ 7'$ y para el que da al detector es de

72°51, estando objeto e imagen alineados a 360°. Al haber una relación entre el voltaje aplicado a los sectores esféricos y energía de las partículas que cruzan el campo electrostático, para que sean enfocadas se debe cumplir que¹⁸: (ver apéndice A).

$$V_f = E_c \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (12)$$

siendo V_f el voltaje en la región central que comprende el espacio esférico, E_c la energía cinética de la partícula que recorre la región central, R_2 y R_1 son los radios externo e interno, respectivamente. Como son electrones las partículas que cruzan el campo eléctrico, la fuerza que las enfoca debe estar dirigida en dirección contraria a dicho campo, por lo que la sección externa de la esfera tendrá polaridad negativa y la interna polaridad positiva.

iv) Sistema de Detección

Los fotoelectrones que han recorrido la trayectoria central a través del analizador constituido por las esferas concéntricas, son enfocados hacia el detector de electrones. Este es un multiplicador de electrones BENDIX Modelo No. 4028 de dínodo continuo. Los multiplicadores de electrones, son generalmente usados para detectar el flujo de electrones provenientes del analizador, empleado en la espectroscopía de dichos electrones. El detector o "Channeltron" consiste esencialmente de un tubo delgado de vidrio conteniendo en su interior una capa de material cuya resistencia es muy elevada. Un campo de aproximadamente 3 Kv es aplicado por medio de electrodos conectados a cada extremo. Al incidir un electrón al detector, es acelerado hasta que choca con la capa del material emitiendo más electrones, los que a su vez son acelera

dos chocando con el material, creando así una avalancha de electrones. Cuando se emplea un detector de tubo recto la ganancia¹⁹ es de 10^5 , pero si es curvo la ganancia es de 10^9 . Como el detector está propenso a una seria pérdida de ganancia si durante su uso la presión en su proximidad alcanza un nivel para que se produzca un chispazo, como puede suceder después de una fuga en el sistema; la fuente KEITHLEY Modelo No. 246 que alimenta al detector se desconecta automáticamente.

v) Bobinas Helmholtz²⁰

Uno de los problemas que hay que tomar muy en cuenta, es el que comprende al campo magnético cercano al espectrómetro, ya que la presencia del mismo modifica apreciablemente la trayectoria de los fotoelectrones y en forma más predominante a los de muy baja energía. Para subsanarlo, todo el espectrómetro se construyó de material aluminio empleándose tornillos de latón. Como las variaciones del pequeño campo magnético terrestre (0.2 G), constantemente alteran el comportamiento de los fotoelectrones en su recorrido por el espectrómetro, fue necesario rodearlo con dos pares de bobinas perpendiculares entre sí, un par orientado ESTE-OESTE y el otro par en posición horizontal. La corriente directa que se hace circular es en dirección tal, que cada par contrarresta la componente magnética NORTE-SUR, y azimutal respectivamente. Dicha corriente es proporcionada por dos fuentes HEWLETT-PACKARD Modelo 6281A.

Las bobinas están constituidas por 32 vueltas de alambre de cobre de 1.2 mm de diámetro sobre marcos cuadrados de aluminio de 2 m por lado. El valor del campo magnético producido por estas, se mide en

forma continua por medio de dos sondas magnéticas perpendiculares entre sí y en dirección contraria a las líneas magnéticas producidas por las bobinas, es decir: en dirección de las líneas magnéticas terrestres. Las sondas están conectadas a un par de magnetómetros muy sensibles - HEWLETT-PACKARD Modelo 3529A, capaces de detectar variaciones de 0.02 G. La corriente en las bobinas se ajusta, hasta que en la región central del espectrómetro se tenga un campo magnético de aproximadamente 10^{-4} Gauss, y en el mejor de los casos: de 10^{-3} Gauss en los bordes de las bobinas.

Por medio del magnetómetro, las bobinas se encuentran conectadas a un servomecanismo que ajusta automáticamente la corriente que se les proporciona, balanceando las fluctuaciones del campo magnético.

Que las bobinas Helmholtz son necesarias; ha sido demostrado por observación de la disminución de la anchura de los picos de los espectros obtenidos con el espectrómetro esférico construido en el Instituto de Física de la U.N.A.M., siendo tan sensible los fotoelectrones a las pequeñas variaciones del campo magnético terrestre, que los picos principales correspondientes a alguno de los niveles de interés, difícilmente podían ser resueltos. Otro procedimiento para bloquear las líneas magnéticas terrestres, es mediante el empleo de metal μ del que puede estar construido el espectrómetro o rodeando al mismo con láminas de dicho metal, pudiéndose prescindir de las bobinas y fuentes que las alimentan.

2. ADQUISICIÓN DE DATOS

En la adquisición de datos hay que considerar el funcionamiento y características de los equipos asociados al espectrómetro, ya que de

estos depende en parte que los resultados sean confiables.

El equipo asociado consiste de: a) del sistema de vacío, b) la electrónica.

a) Es conveniente que el interior del espectrómetro tenga una presión baja (10^{-6} Torr), con lo que los rayos X serán de intensidad adecuada lográndose con ello espectros con mejor resolución. Para llegar a dicho vacío, el sistema consiste de bomba mecánica que produce prevacío de 10^{-3} Torr y de trampa criogénica que hace llegar al sistema a un vacío de 10^{-7} Torr. Si el sistema es horneado durante un cierto periodo de tiempo se alcanza un vacío de 10^{-8} Torr.

En la región del tubo de rayos X puede efectuarse el vacío aisladamente de región cámara de muestras o a la vez e independiente-mente del resto del sistema. En la misma forma se procede con región cámara de detección donde el vacío se efectúa con bomba mecánica o de zeolita, prefiriéndose ésta por ser más limpia y no contaminar. Ambas regiones pueden aislarse por medio de compuertas situadas en cada lado del espectrómetro.

b) El arribo de cada fotoelectrón al detector ha de ser contado de alguna manera identificando su energía, así como la cantidad de los mismos, obteniéndose un espectro de fotoelectrones en término de estos dos parámetros. Esto se logra con un circuito RC acoplado al detector, además de preamplificador y amplificador. El circuito ha de ser de tal naturaleza que permita responder al tiempo de llegada de los fotoelectrones; el pre y el amplificador como su nombre lo indica amplifica la señal o pulso de los electrones. En esta forma los fotoelectrones son contados individualmente al llegar al detector cada electrón.

La adquisición de datos es automático por el procedimiento de acoplar la señal del analizador multicanal ORTEC Modelo 6240 a un osciloscopio, del que una señal diente de sierra de potencial positivo de es aplicado a la sección de esfera interna y de potencial negativo de igual magnitud a la esfera externa; el diente de sierra recorre un rango de energía variable dependiendo de la magnitud que se le de al mismo, de tal manera que puedan ser detectados los fotoelectrones que queden comprendidos en dicho rango de energía. La señal del detector que ha llegado al amplificador es almacenada en la memoria de un escalador multicanal cuyo avance de canal está sincronizado con la forma de onda del diente de sierra. Como los potenciales aplicados a las semiesferas son proporcionales a la energía cinética del electrón enfocado, cada canal corresponde a una energía definida del electrón. En la práctica, un pulso patrón dispara simultáneamente el multiescalador y el osciloscopio proporcionando así el barrido cada determinado tiempo. Sin embargo, el diente de sierra y el avance del canal son sincronizados al inicio de cada medida. La ventaja particular de este sistema de manejo de datos, está en el procedimiento automático de promediar puesto que cada intervalo de energía dada es considerado varias veces, obteniéndose así una buena estadística de cada evento. La mayor o menor densidad de flujo de fotoelectrones es detectada en forma auditiva por medio del dispositivo ORTEC Modelo 449-2. Este es empleado en la comprobación de la alineación de las rejillas dispuestas en la región de la muestra y del detector, para a continuación utilizar el sistema electrónico ya mencionado. Un esquema del circuito electrónico asociado al espectrómetro se muestra en la Fig. 9, en la que se tiene acoplado al multicanal un tele

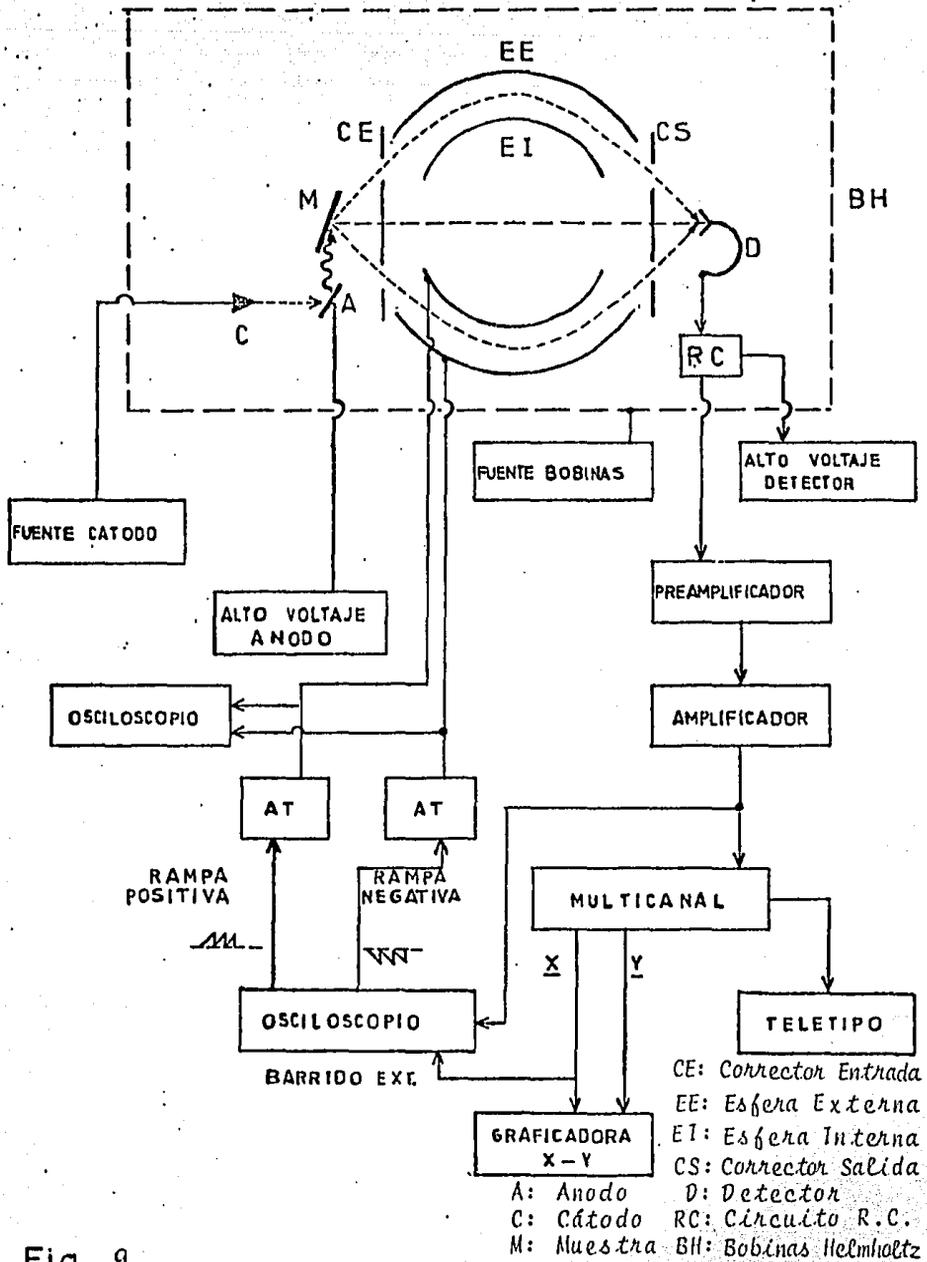


Fig. 9.

DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL CIRCUITO ELECTRONICO

tipo y graficadora X-Y, para obtener datos del espectro en cinta o para graficar al mismo.

La determinación de la energía cinética de los fotoelectrones provenientes de cualquier nivel representativos del pico en un espectro, se logra por medio de la ecuación obtenida en el proceso del efecto fotoeléctrico, según Ecs. 1 a 4; siendo la energía de amarre de los fotoelectrones pertenecientes al nivel de interés referida a la de algún elemento que en general, es el del carbono (nivel 1s) por encontrarse presente en el analizador a presiones de 10^{-7} Torr, por lo que la energía de amarre $E_a(m)$ de los fotoelectrones extraídos del mismo nivel, representados en el espectro por un pico intenso, queda determinada por la siguiente expresión:

$$E_a(m) = E_{br} + \gamma C + \beta P \quad (13)$$

donde E_{br} es la energía de amarre del pico de referencia e igual a 285eV para el nivel 1s del carbón, γ constante de barrido de voltaje de placa e igual a 0.25 eV/canal, β constante del voltaje de placa e igual a ... 4.057 eV/V (valores particulares para este trabajo), C diferencia entre el número de canal del pico de referencia y muestra ($C_{ref} - C_{muestra}$), y P cambio del voltaje de placa del de referencia al de la muestra ($V_{ref} - V_{muestra}$).

El nivel 1s del carbón, es un nivel de referencia conveniente porque el elemento cubre en forma uniforme a la muestra haciendo un buen contacto con la misma. Se ha considerado que una delgada capa de oro depositada sobre la muestra, podría servir de mejor referencia que el carbón; pero no se deposita en forma uniforme.

CAPITULO III

MODELO TEORICO

1. Un Modelo Simple

Por medio de la consideración de la sección transversal del fotoelectrón para la subcapa de un determinado elemento y de la sección transversal de dispersión inelástica del mismo, puede formularse un modelo teórico simple que permite efectuar un análisis cuantitativo de la intensidad relativa del pico de fotoelectrones extraídos de diferentes elementos presentes en una muestra sólida homogénea.

Como se considera que la profundidad a la cual la muestra es estudiada queda determinada por la probabilidad de que un electrón escape sin colisión inelástica (profundidad a la que el haz de rayos X idealmente no ha experimentado el fenómeno de difracción ni disminuido en intensidad²¹); por lo que, si un haz de rayos X llega a una profundidad determinada de la muestra, se cumple que: el número de fotoelectrones iniciales provenientes de una subcapa por unidad de superficie es:

$$I_0 = \sigma n F \quad (14)$$

donde σ es la sección transversal del fotoelectrón para una subcapa de un determinado elemento, n es la concentración del elemento, en término de átomos por unidad de superficie, F es el flujo de los rayos X.

Los fotoelectrones emitidos de la subcapa, en su recorrido dentro del sólido pueden ser atenuados por varios mecanismos, siendo la

fracción de fotoelectrones que se originan a la profundidad x y alcanzan la superficie:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (15)$$

donde α es la sección transversal inelástica por unidad de longitud, x es la profundidad respecto a la superficie a la cual la radiación no es atenuada. El número de fotoelectrones que escapan sin dispersión inelástica de una subcapa, queda representado por:

$$dI = I_0 e^{-\alpha x} dx \cdot S \quad (16)$$

donde S es una constante del espectrómetro que involucra varios factores como son: la geometría del espectrómetro, factor de transmisión y eficiencia del detector entre otros.

La intensidad de los fotoelectrones dada por la Ec. 16, es expresada en término del recíproco de la trayectoria libre media $1/\lambda$, que es igual a la sección transversal de colisión inelástica α . La intensidad total integrada de la superficie a una profundidad d ²², es:

$$I = \int_0^d I_0 e^{-x/\lambda} dx \cdot S \quad (17)$$

que al efectuar la integral desde la superficie a una profundidad de la muestra de grosor d , el número o intensidad de los fotoelectrones que emergen de la misma, queda expresada como:

$$I = \sigma \eta F \lambda [1 - e^{-d/\lambda}] S \quad (18)$$

en la que ha sido sustituido el valor de I dado por la Ec. 14. Como el espesor (d) de la muestra se considera infinito relativo a la pequeña

profundidad a la cual llegan los rayos X ($d \gg \lambda$), el término exponencial en la Ec. 18 no es considerado, quedando:

$$I = \sigma \eta F \lambda S \quad (19)$$

Al compararse las intensidades de los picos de fotoelectrones de dos elementos que forman el compuesto, se tiene:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1 \eta_1 F_1 \lambda_1 S_1}{\sigma_2 \eta_2 F_2 \lambda_2 S_2} \quad (20)$$

de donde la densidad relativa η_1/η_2 puede ser obtenida, siendo esta:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{I_1 \sigma_2 F_2 \lambda_2 S_2}{I_2 \sigma_1 F_1 \lambda_1 S_1} \quad (21)$$

donde η_1/η_2 es determinada de muestras puras o por medio del cálculo. Como la constante del espectrómetro S , no cambia en el curso del análisis de los componentes de la muestra $S_1 = S_2$ y considerando que el flujo F que reciben no se modifica $F_1 = F_2$, la concentración relativa de los átomos del tipo 1 y 2 dada por la Ec. 21 es:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{I_1 \sigma_2 \lambda_2}{I_2 \sigma_1 \lambda_1} \quad (22)$$

o en términos de sus intensidades:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1 \eta_1 \lambda_1}{\sigma_2 \eta_2 \lambda_2} \quad (23)$$

En un espectro de fotoelectrones obtenido por medio de la técnica ESCA, generalmente el pico de fotoelectrones es de forma simétrica cuando no se presentan procesos que modifican su configuración; siendo experimentalmente obtenida su intensidad por medio de su altura o por el área bajo el mismo. Cuando existen procesos extras en la emisión de electrones, es conveniente obtener su intensidad determinando el área bajo el pico^{23,24}.

i) Trayectoria Libre Media

La consideración de una colisión con un solo electrón en vez de una colisión con un conjunto de ellos, es en sí mismo una abstracción por no ser siempre válido. En la fotoemisión de un electrón ligado a un átomo, se supone que el electrón emitido se mueve libremente antes de chocar con otros electrones. Este es la esencia del problema en terminos de colisión de dos partículas.

Con el fin de decidir cuándo tal formulación del problema es posible, se debe tomar en cuenta la trayectoria libre media recorrida por la partícula sin colisión con un conjunto de electrones, pertenecientes a los átomos que constituyen al objeto.

Puesto que es relativamente grande el alcance de los rayos X de 1 KeV de energía que incide en una muestra sólida; la profundidad de la cual los electrones son emitidos de la misma, queda determinada por la trayectoria libre media $\lambda(E_K)$ de colisión inelástica de los electrones. En principio, $\lambda(E_K)$ depende de la muestra y pasa a través de un mínimo como una función de la energía cinética; como es mostrado en la Fig. 35. Es decir, la trayectoria libre media para dispersión inelástica, es una función monótonica de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, cuando está comprendida en el intervalo de 100 a 1500 eV. Los detalles sobre $\lambda(E_K)$ son complejos y dependen de parámetros tales como la frecuencia de los plasmones del material a través del cual viajan los electrones.

Un cálculo de la trayectoria libre media $\lambda(E_K)$ de los fotoelectrones dentro de un material, ha sido efectuado por D.R. Penn²⁵. El

cálculo es válido para aquellos materiales que presentan plasmones bien definidos, con energía cercana al valor de electrón libre dada por:

$\hbar\omega_p = \hbar(4\pi e^2 n / m)^{1/2}$; donde n es la concentración de electrones de valencia y ω_p su frecuencia.

El resultado de los cálculos es que con buena aproximación, la trayectoria libre media debido a la excitación de los electrones de valencia y del carozo, está dada por:

$$\lambda_x(E_K) = E_K / a (\ln E_K + b) \quad (24)$$

donde a y b dependen de la concentración n de electrones del material así como de los niveles del carozo de los átomos constituyentes. La Ec. 24, aunque ha sido obtenida para electrones libres en los materiales, es también válida para todos los materiales incluyendo los metales de transición, metales nobles y tierras raras.

Como las cantidades a y b dependen además de la función dieléctrica²⁶ $\epsilon(q, \omega)$ de la muestra; función que no es conocida para electrones ligados del material por lo que, con el fin de obtener la relación de densidades relativas η_1/η_2 según la Ec. 22, se necesita el cociente $\lambda_2(E_K)/\lambda_1(E_K)$ que se obtiene por medio de la Ec. 24 y que es:

$$\frac{\lambda_2(E_K)}{\lambda_1(E_K)} = \frac{E_2 (\ln E_1 + b_1)}{E_1 (\ln E_2 + b_2)} \cdot \frac{a_1}{a_2} \quad (25)$$

de donde se ve, que λ_2/λ_1 es dependiente de la cantidad (a) dada en Ec. 24, no siendo muy dependiente de (b) , ya que $\ln E_K$ es aproximadamente el doble que (b) para las energías de interés. Una estimación mejor de b en la Ec. 24 dará un mejor valor de λ_2/λ_1 .

Con la consideración de que todos los elementos están consti-

tuidos de electrones libres, los valores a y b para todos ellos han sido calculados por D.R. Penn de la siguiente forma:

La trayectoria libre media total λ_t que comprende tanto a la del core como a la de valencia queda expresada por:

$$\lambda_t^{-1} = \lambda_c^{-1} + \lambda_v^{-1} \quad (26)$$

donde la trayectoria libre media de electrones del carozo λ_c y de valencia λ_v , son respectivamente:

$$\lambda_c = E/a_c (\ln E + b_c) \quad (27)$$

y

$$\lambda_v = E/a_v (\ln E + b_v)$$

donde a_c y a_v dependen de la concentración de electrones del carozo y de valencia respectivamente. La trayectoria libre media inelástica debido a la excitación de la banda de valencia, depende de la energía de los electrones excitados y de la densidad promedio de electrones n del material, determinada por la distancia promedio r_s entre electrones de valencia dada en término del radio de Bohr a_0 como:

$$r_s = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{n} \right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (28)$$

Las cantidades a_v y b_v en función de r_s para elementos sólidos, han sido calculadas por D.R. Penn y están determinadas por medio de la gráfica de la Fig. 10, en tanto que los valores de a_c y b_c que son debidos a la excitación de los electrones del carozo y que determinan el valor de la trayectoria libre media de los electrones dispersados inelásticamente; han sido expresados por Powell²⁷ como:

$$\begin{aligned} a_c &= 3.92 \times 10^2 (\rho Z / \Delta E) \\ b_c &= -\ln(\Delta E / 4) \end{aligned} \quad (29)$$

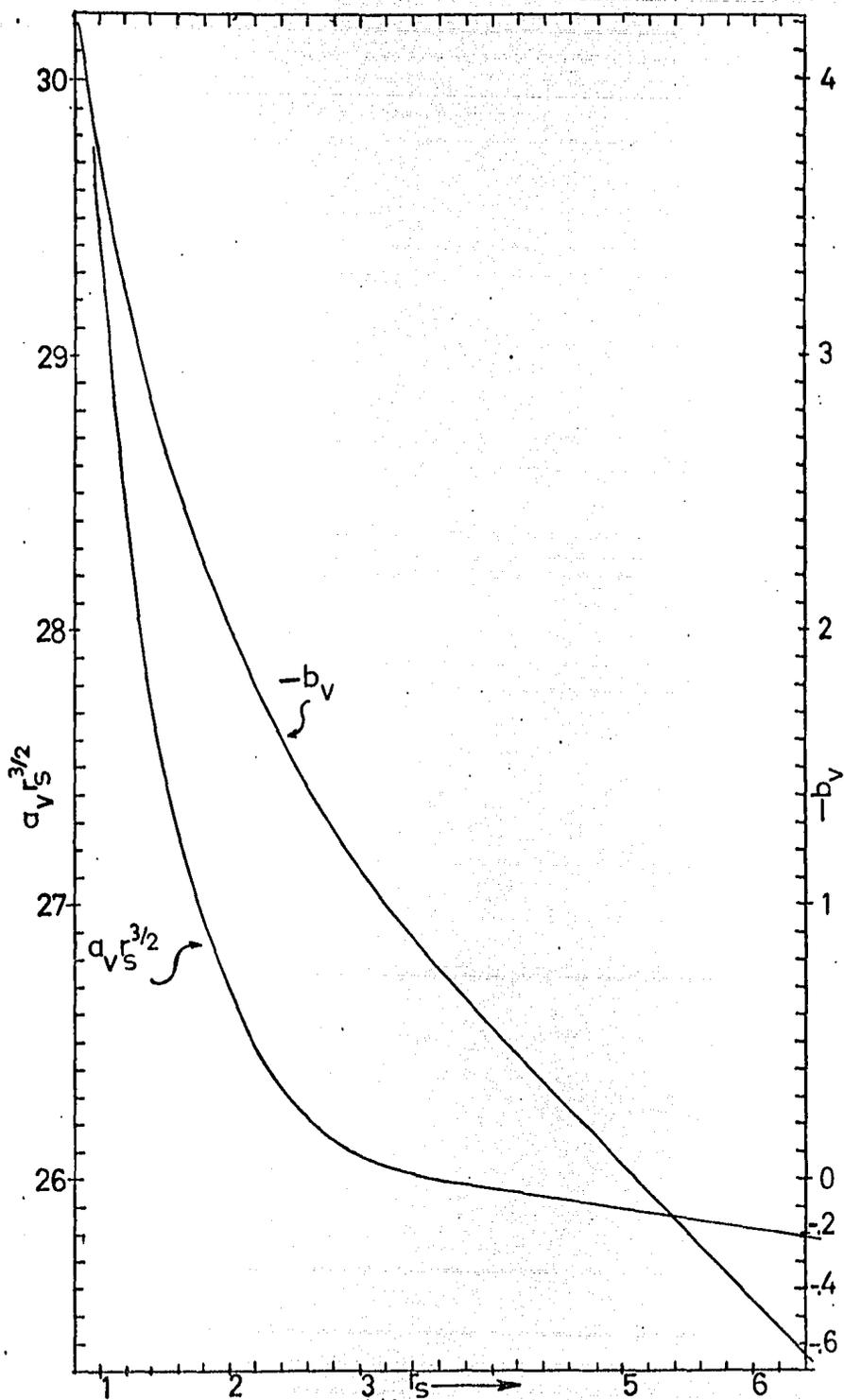


Fig. 10. Gráfica de $a_v r_s^{3/2}$ contra r_s y de $-b_v$ contra r_s

donde ρ es la densidad del material en gm cm^{-3} , Z es el número de electrones en el nivel considerado, A es el peso atómico o molecular y ΔE la energía de excitación promedio del nivel del carozo.

Para determinar los valores de a y b de Ec. 24 en términos de a_v , b_v , a_c y b_c ; se suman las expresiones dadas en Ec. 27 según la Ec. 26 y que al ser comparada con la Ec. 24 da:

$$a = a_v + a_c$$

$$b = (a_v b_v + a_c b_c) / (a_v + a_c) \quad (30)$$

Conociendo los valores de a_c y b_c dados por la Ec. 29, los de a_v y b_v por medio de la gráfica de la Fig. 10, se determinan los valores de a y b con la Ec. 30; por lo que el valor de la trayectoria libre media de Ec. 24, puede ser calculado; valores que reporta D.R. Penn en Ref. 25 para casi todos los elementos, para un intervalo de energía E_K de 200 a 2,400 eV.

2. Resultados Teóricos

Para obtener la trayectoria libre media de un elemento, ya sea que se encuentre aislado, como contaminante o formando un compuesto, debe determinarse primeramente la densidad de los electrones de valencia, expresada por:

$$n_e = 6.02 \times 10^{23} Z_v \rho / A \quad (31)$$

donde Z_v es el número de electrones de valencia, ρ es la densidad del elemento o compuesto en gr cm^{-3} , A es el peso atómico o molecular.

Considérese como ejemplo, al compuesto NiFe_2O_4 cuyos datos son:

$$\text{Peso molecular } A = 234.57 \quad Z_v(\text{Ni}) = 10$$

$$\text{Concentración } \rho = 5.268 \text{ gr/cm}^3 \quad Z_v(\text{Fe}) = 8$$

Electrones de valencia

$$Z_v = 10 + 2(8) + 4(6) = 50 \quad Z_v(\text{O}) = 6$$

que por Ec. 31, la densidad de electrones de valencia es:

$$n_e = 6.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

y que determina la distancia promedio entre los electrones de valencia según la Ec. 28, en la que al sustituir los valores anteriores se tiene:

$$r_d = 1.34$$

localizable en el eje horizontal de la gráfica de la Fig. 10 y que por el eje vertical izquierdo se tiene la relación:

$$a_v r_d^{3/2} = 27.94$$

con lo que :

$$a_v = 18.01$$

De la misma gráfica y con el mismo valor de r_s , se determina el valor de b_v por medio del eje vertical derecho, siendo éste:

$$b_v = -2.96$$

La Ec. 29 permite obtener el valor de a_c para el caso de un elemento; cuando se trate de un compuesto, la ecuación considerada se generaliza por:

$$a_c = 3.92 \times 10^2 \rho / A \sum (Z_{c_i} / \Delta E_i) \quad (32)$$

donde E_i es la energía de excitación del nivel más alto del core del tipo i , con:

$$\Delta E_i = 2E_b \quad \text{si} \quad E_b < 70 \text{ eV}$$

$$\Delta E_i = E_b + 70 \quad \text{si} \quad E_b > 70 \text{ eV}$$

siendo E_b la energía de amarre y Z_{c_i} el número de electrones del core de un mismo nivel.

De la siguiente configuración electrónica de los elementos involucrados en el compuesto considerado, se determina el número Z_c de electrones del nivel más alto del core y el número Z_v de electrones de valencia:

$$\text{Ni}; |1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 | 3d^8 4s^2 \rightarrow Z_c(\text{Ni}) = 6 \quad Z_v(\text{Ni}) = 10$$

$$\text{Fe}; |1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 | 3d^6 4s^2 \rightarrow Z_c(\text{Fe}) = 6 \quad Z_v(\text{Fe}) = 8$$

$$\text{O}; |1s^2 | 2s^2 2p^4 \rightarrow Z_c(\text{O}) = 2 \quad Z_v(\text{O}) = 6$$

$$\text{con:} \quad E_b(\text{Ni } 3p^6) = 68 \text{ eV} \rightarrow \Delta E(\text{Ni } 3p^6) = 136 \text{ eV}$$

$$E_b(\text{Fe } 3p^6) = 56 \text{ eV} \rightarrow \Delta E(\text{Fe } 3p^6) = 112 \text{ eV}$$

$$E_b(\text{O } 1s^2) = 532 \rightarrow \Delta E(\text{O } 1s^2) = 602 \text{ eV}$$

que para el compuesto NiFe_2O_4 , el número total de electrones Z_c del core es:

$$Z_c(\text{Ni}) = 6, \quad Z_c(\text{Fe}) = 12, \quad Z_c(\text{O}) = 8$$

Haciendo una sustitución de los datos anteriores en la Ec. 32:

$$a_c = 3.92 \times 10^2 \left(\frac{5.268}{234.57} \right) \left| \frac{6}{136} + \frac{12}{172} + \frac{8}{602} \right|$$

se obtiene que: $a_c = 1.45$

El valor b_c de la Ec. 29 se generaliza para un compuesto a:

$$b_c = - \sum_i \left| (Z_{c,i} / \Delta E_i) \ln(\Delta E_i / 4) \right| / \sum_i (Z_{c,i} / \Delta E_i) \quad (33)$$

en la que procediendo a sustituir en forma idéntica:

$$b_c = - \left| \frac{6}{136} \ln\left(\frac{136}{4}\right) + \frac{12}{172} \ln\left(\frac{172}{4}\right) + \frac{8}{602} \ln\left(\frac{602}{4}\right) \right| / \left(\frac{6}{136} + \frac{12}{172} + \frac{8}{602} \right)$$

se obtiene que: $b_c = -3.52$

Al sustituir los valores de a_c y b_c en Ec. 30, e igualmente a los valores de b_v y b_c , se obtienen los valores siguientes:

$$a = 19.46 \quad b = -3.00$$

valores que por medio de la Ec. 24, determinan la trayectoria libre media total λ_t de los fotoelectrones provenientes del nivel considerado, para cada elemento constituyente del compuesto.

Considerando que la radiación empleada sea la de los rayos X del Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), las energías cinéticas de los fotoelectrones provenientes del nivel $2p_{3/2}$ del Ni, Fe y del nivel $1s$ del oxígeno son respectivamente: 631.6, 776.6, y 954.6 eV; por lo que, la λ_t para cada uno de ellos es:

$$\lambda_t(\text{Ni}) = 9.4 \text{ \AA} \quad \lambda_t(\text{Fe}) = 10.9 \text{ \AA} \quad \lambda_t(\text{O}) = 12.7 \text{ \AA}$$

y utilizando la sección transversal técnica de Scofield²⁸:

$$\sigma(\text{Ni } 2p_{3/2}) = 14.61 \quad \sigma(\text{Fe } 2p_{3/2}) = 10.82 \quad \sigma(\text{O } 1s) = 2.93$$

Con las concentraciones de los elementos que forman al compuesto NiFe_2O_4 , de los valores obtenidos de las trayectorias libres medias y sección transversal del fotoelectrón, se obtiene finalmente las intensidades relativas teóricas por medio de la Ec. 23, siendo éstas:

$$I_h(\text{Ni } 2p/0 \text{ } 1s) = 1/4 \left(\frac{14.61}{2.93} \right) \frac{9.4}{12.7} \quad I_h(\text{Ni } 2p/0 \text{ } 1s) = 0.923$$

$$I_h(\text{Ni } 2p/\text{Fe}2p) = 1/2 \left(\frac{14.61}{10.82} \right) \frac{9.4}{10.9} \quad I_h(\text{Ni } 2p/\text{Fe}2p) = 0.582$$

$$I_h(\text{Fe } 2p/0 \text{ } 1s) = 2/4 \left(\frac{10.82}{2.93} \right) \frac{10.9}{12.7} \quad I_h(\text{Fe } 2p/0 \text{ } 1s) = 1.585$$

Siguiendo el mismo procedimiento se determina la trayectoria libre media total, ya sea de los elementos libres o en compuestos; presentándose valores λ_x de algunos elementos en Tabla 2; en la Tabla 3 se presenta además a la intensidad relativa de niveles de energía fotoelectrones para algunos compuestos.

TABLA 2.- TRAYECTORIA LIBRE MEDIA EN (Å) DE ALGUNOS ELEMENTOS SEGUN D.R. PENN.

ELEMENTO	NIVEL	E_K (eV)	λ_V	λ_C	λ_X
O	1s	723	-	-	-
S	2s	1258	-	-	-
Cl	2s	1217	-	-	-
Ti	2p	1032	21.1	27.6	16.8
V	2p	741	13.8	54.0	11.0
	3s	1188	19.8	76.8	15.7
Cr	2p	679	11.7	52.2	9.6
	3s	1180	17.8	78.1	14.5
Mn	2p	846	13.0	72.3	11.0
Fe	2p	777	11.7	74.7	10.1
	3s	1392	18.1	114.0	15.6
Co	2p	475	7.8	57.3	6.9
	3p	1194	15.1	108.0	13.2
Ni	2p	399	6.8	61.6	6.1
	3s	1142	14.0	124.0	12.6
Cu	3d	1417	31.1	352.2	28.6
I	3d _{3/2}	856	20.7	146.4	18.1

TABLA 3.- TRAVECTORIA LIBRE MEDIA (λ) E INTENSIDAD RELATIVA DE ALGUNOS COMPUESTOS SEGUN D.R. PENN.

COMPUESTO	RELACION	E_1	E_2	λ_1	λ_2	I_{λ}
FeS	Fe2p/S2s	779	1257	12.5	18.0	5.25
	Fe3s/S2s	1394	1257	19.5	18.0	0.56
	Fe2p/Fe3s	779	1394	11.8	18.3	9.32
MnI ₂	Mn2p/I3d	846	855	16.4	16.8	0.29
FeBr ₂	Fe2p/Br3d	779	1416	14.2	22.5	2.93
TiO ₂	Ti2p/O1s	1031	955	14.1	13.3	0.95
FeCl ₂	Fe2p/Fe3s	779	1394	13.9	21.8	9.24
FeCl ₃	Fe3s/Cl2s	1392	1216	24.9	22.4	0.16
Fe ₂ O ₃	Fe3s/O1s	1392	955	16.8	12.6	0.26
VO ₂	V2p/O1s	741	722	11.0	10.8	1.13
	V3s/O1s	1188	722	15.7	10.8	0.12
	V2p/V3s	740	1188	10.1	14.5	9.60
CoO	Co2p/Co3p	475	1194	6.8	13.1	5.31
	Co2p/O1s	475	722	7.3	9.7	3.20
	Co3p/O1s	1194	722	14.1	9.7	0.60
NiO	Ni2p/Ni3s	399	1142	6.1	12.7	8.94
	Ni2p/O1s	399	722	6.5	9.7	3.28
	Ni3s/O1s	1142	722	13.5	9.7	0.37
Cr ₂ O ₃	Cr2p/O1s	679	722	9.8	10.3	1.70
	Cr2p/Cr3s	679	1180	9.0	13.5	9.87
	Cr3s/O1s	1180	722	14.8	10.3	0.17

CAPITULO IV

ANALISIS DE LOS ESPECTROS

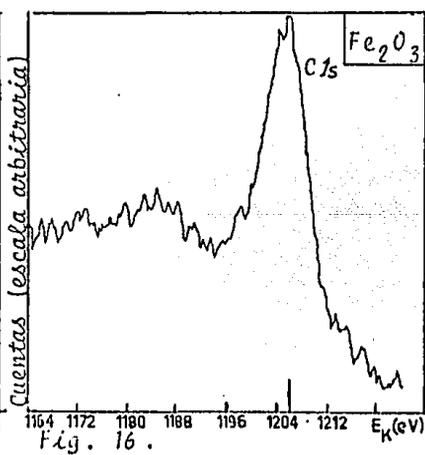
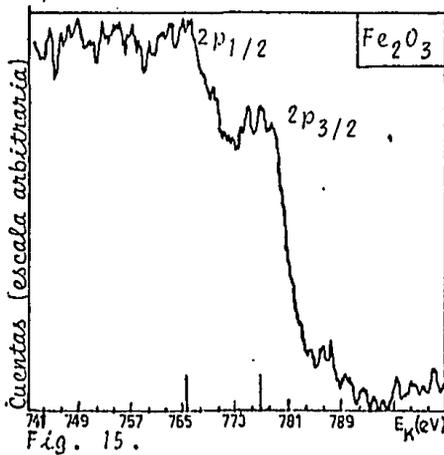
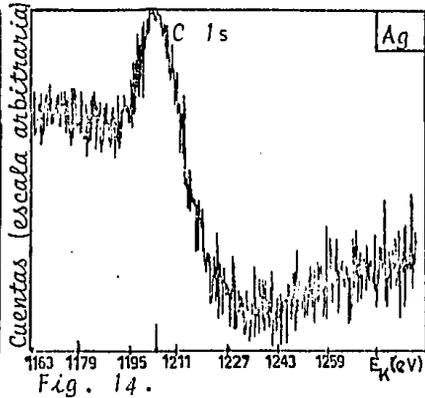
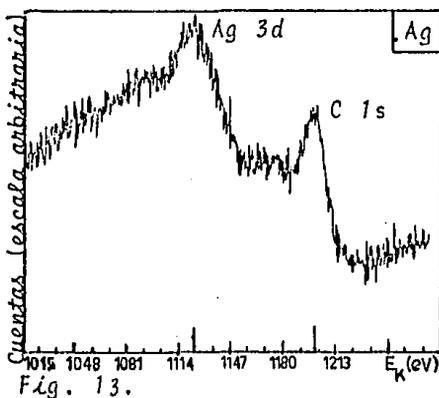
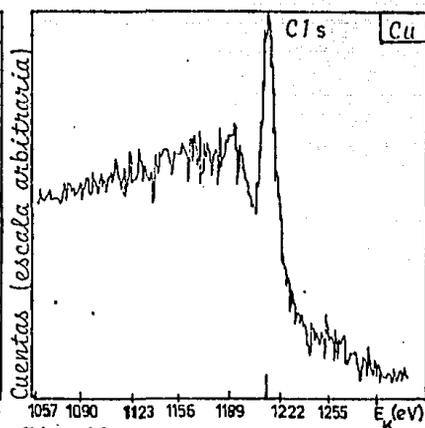
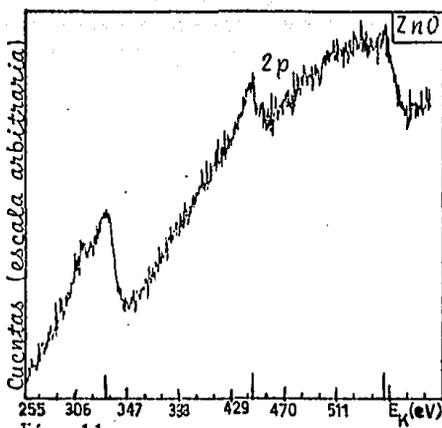
i) Resultados Experimentales

Como trabajo previo al análisis de intensidades relativas de algunos compuestos, se obtuvieron espectros de los elementos Cu y Ag y de los siguientes compuestos: ZnO, FeCl₃ y Fe₂O₃ - con el espectrómetro construido en el IFUNAM, conteniendo según sea el caso, los niveles del C1s, O1s, Ag3d, Zn2p, Zn2s y Fe2p. La fuente de radiación empleada fue la de rayos X del Al (1486.6eV) con el ánodo a potencial de 8 KV, corriente de emisión de 20 mA, presión en región alejada de la muestra de 2×10^{-6} Torr, y en su cercanía de 2×10^{-4} Torr.

Con objeto de determinar adecuadas condiciones experimentales del sistema empleado que permitieran obtener espectros con buena resolución en tiempo razonable, se variaron tanto parámetros geométricos como físicos del sistema.

Al analizador electrostático se le aplica un voltaje V_E que define la energía cinética central por analizar. A éste voltaje se le superpone un diente de sierra sincronizado con el avance del multicanal en su operación de multiescalador, permitiendo así barrer un intervalo de energías cinéticas.

De los espectros obtenidos, se tiene primeramente el de la Fig. 11, producido por electrones extraídos del compuesto ZnO, en el



que se aplicó un diente de sierra de 50V y voltaje en las esferas deflectoras de 650V, sin filtrar los rayos X. Claramente se ve que el brehstrahlung produce una gran cantidad de fondo que dificulta identificar los picos principales. En el espectro, se localiza el nivel $2p$ del Zn cuya energía de amarre de los fotoelectrones es de 1021eV y de energía cinética de 466eV, por haberse empleado 1487eV como energía de excitación.

En el análisis de este compuesto, no se trató de obtener se paradamente el nivel $2p_{3/2}$ y el $2p_{1/2}$, y determinar con precisión la posición de cada uno, por querer como única finalidad observar la modificación del espectro por el Brehstrahlung.

Mediante voltaje de 177V a las esferas y diente de sierra de 40V, se obtuvo el espectro del nivel C1s al irradiar el elemento Cu, que se muestra en la fig. 12. En éste, como en todos los espectros que siguen, se nota que los electrones secundarios tienden a incrementar las cuentas del espectro, siendo mas pronunciada su influencia hacia el lado de menor energía a partir del pico principal. La energía cinética de los fotoelectrones provenientes del C1s es 1203eV y que es tomada de referencia para determinar la energía cinética de los fotoelectrones de otro elemento o compuesto, esto es, por encontrarse siempre presente en el espectrómetro.

En la fig. 13, se presenta al espectro de fotoelectrones provenientes de una muestra de pintura de Ag del nivel 3d, así como el nivel C1s que se muestra mas ampliado en la fig. 14.

Del compuesto Fe_2O_3 , se tiene en la fig. 15 al espectro de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del Fe, en el que se trató de mostrar la u

bicación de los mismos por medio de gaussianas acopladas a una recta de fondo. La intensidad de cada nivel no se reporta por tenerse una resolución baja, ya que los satélites (electrones provenientes de los niveles mencionados que pierden energía por colisiones inelásticas) - no pudieron ser localizados. El espectro del C1s depositado en el compuesto, es obtenido al ser irradiado por rayos X, siendo mostrado en la fig. 16.

El espectro del Fe_2O_3 en el que se cubre un intervalo de 400 eV y se emplean rejillas $S_1 = 2\text{mm}$ y $S_2 = 1.5\text{mm}$, se muestra en la fig. 17. Por medio del nivel O1s se pudo medir la resolución en energía que resultó ser de 1.5 %. En la fig. 18, se tiene el espectro del nivel O1s del mismo compuesto, en el que se aplicó un diente de sierra de 10 eV y con rejillas $S_1 = 0.7\text{mm}$ y $S_2 = 1.5\text{mm}$, siendo la nueva resolución de energía del 1 %.

Los espectros del nivel C1s , se obtuvo por medio de un voltaje aplicado a las esferas deflectoras de 182V, ya que la energía cinética de los fotoelectrones provenientes del nivel mencionado, se obtiene en términos de la constante del espectrómetro (ver ec. en el apéndice B) por: $V_d = (h\nu - E_b)/K$ donde: $h\nu = 1486.6\text{eV}$, $E_b(\text{C1s}) = 284$ y $K = 6.6 \text{ eV/volt}$.

En la fig. 19 se tiene el espectro del compuesto FeCl_3 , que comprende los niveles C1s y Cl2s y que no están resueltos (ver fig. 31) por estar separado 15eV.

Se hace notar, que los espectros presentados adolecen de una mejor resolución a pesar de los intentos por mejorarla; la mala resolución puede ser debido a exceso de fondo producido por electro-

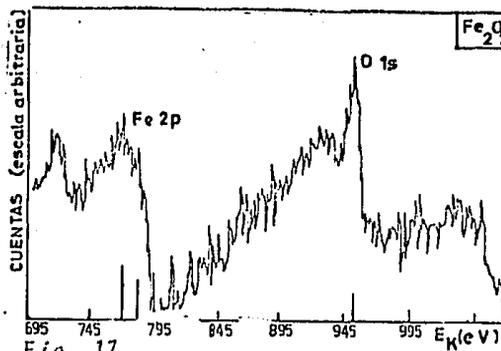


Fig. 17.

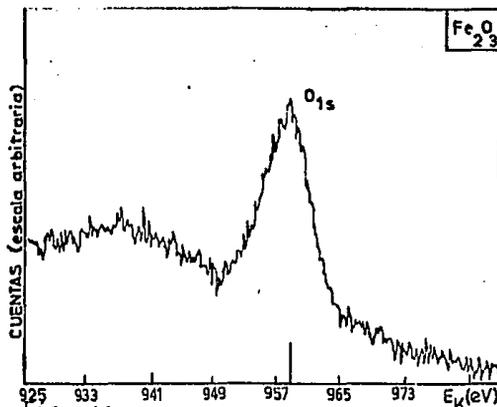


Fig. 18.

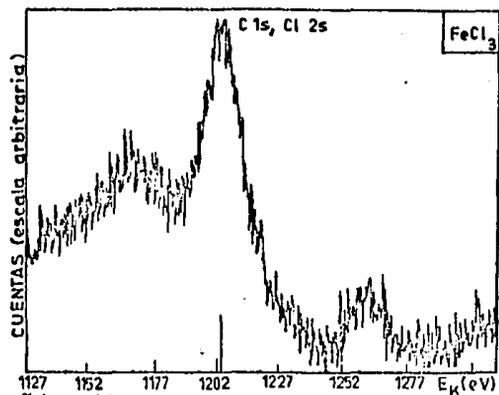


Fig. 19.

nes que chocan con las partes del analizador, ligera desviación del campo magnético producido por las bobinas, o, a dimensiones inadecuadas de las rejillas. La pérdida de resolución es más palpable en el espectro del Fe₂O₃ en el

que se trata de determinar posición e intensidad de niveles 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del Fe, siendo imposible la ubicación de los satélites que generalmente provienen de dichos niveles, como se muestra en la fig. 33 para el compuesto FeCl₂.

Debido a fallas constantes del analizador multicanal, se procedió a efectuar el análisis de espectros obtenidos de algunos compuestos recabados en el laboratorio Nacional de Oak Ridge, por el Dr. Federico G. García Santibáñez.

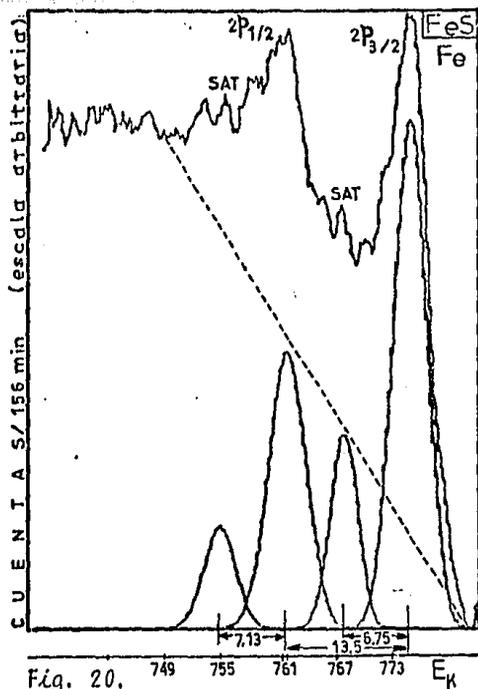
Los espectros obtenidos empleando rayos X del Al, son de los siguientes compuestos: FeS, MnI_2 , $FeBr_2$, TiO_2 , $NiFe_2O_4$, $FeCl_2$, $FeCl_3$ y Fe_2O_4 ; y los obtenidos con rayos X del Mg, son de los compuestos: VO_2 , CoO , Cr_2O_3 y NiO .

Aunque de cada compuesto se obtuvo el espectro del nivel 2p del metal de transición, y del nivel 1s del oxígeno cuando el compuesto es un óxido; solamente son presentados algunos.

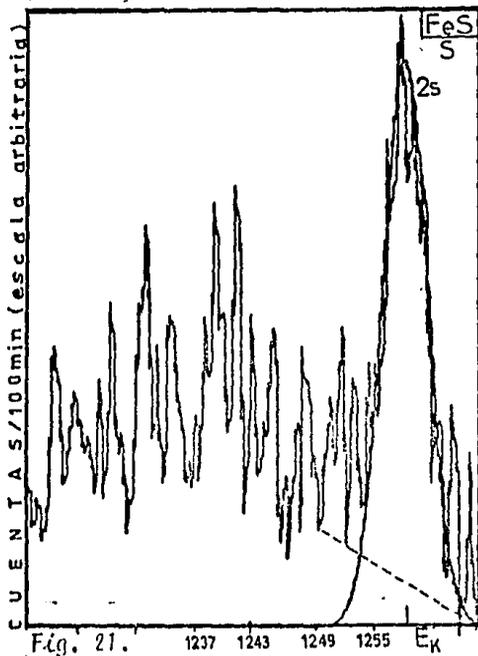
Para determinar las intensidades relativas de los niveles; se efectúa ajuste del espectro con gaussianas en cada uno de los picos de interés superpuestas a una recta. Esta última es con el fin de quitar en parte, el fondo existente en todos los espectros.

Las gaussianas comprendidas en cada espectro, se muestran en la fig. 15 y a partir de la fig. 20, como comparación del espectro total y para la mejor localización de los niveles por estudiar. El ajuste con las gaussianas se logra por medio de un programa elaborado para trabajarse en computadora H.P. Modelo 2100A, acoplada a un multicanal H.P. Modelo 5431B, que permite ver cuando las gaussianas generadas se ajustan mejor al espectro que se analiza.

Los datos del espectro en cinta perforada, se hacen llegar a la computadora a través de una lectora rápida H.P. Modelo 2748B. A continuación; el espectro es suavizado por medio de un programa en base de polinomios de 2^o grado; obteniéndose el espectro sobre papel en una graficadora H.P. Modelo 7004B.



Por medio de rayos X del Al de 1486.6 eV de energía, se obtuvo el espectro de fotoelectrones extraídos del FeS; del nivel 2p del Fe (fig. 20); nivel que por acoplamiento \bar{L}, \bar{S} se desdobra en dos: $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. Se observa, que a menor energía cinética de los mismos, presentan respectivos satélites a distancia en energía de 7.13 eV y 7.25 eV, e intensidad relativa satélite/pico de 0.32, en ambos (ver Tabla 4).



La separación en energía entre nivel $2p_{1/2}$ y el $2p_{3/2}$, fué de 13.2 eV. El espectro, que requirió de un tiempo de acumulación de 156 min, presenta un fondo excesivo, por lo que la recta que lo limita (punteada) es muy pronunciada.

En la fig. 21, se tiene el espectro de fotoelectrones provenientes del nivel 2s del S, del mismo compuesto; habiendo muy pobre estadística.

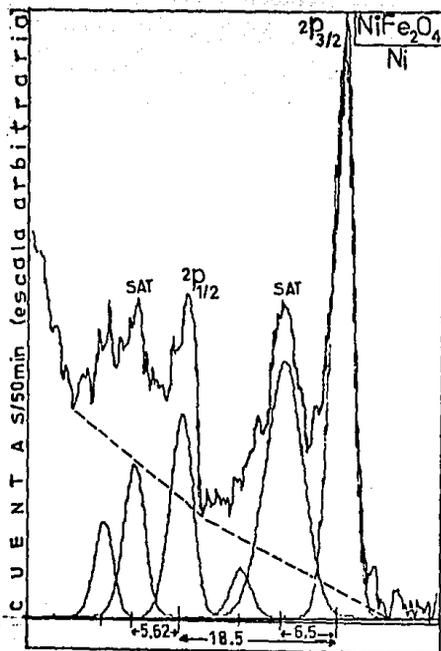


Fig. 22.

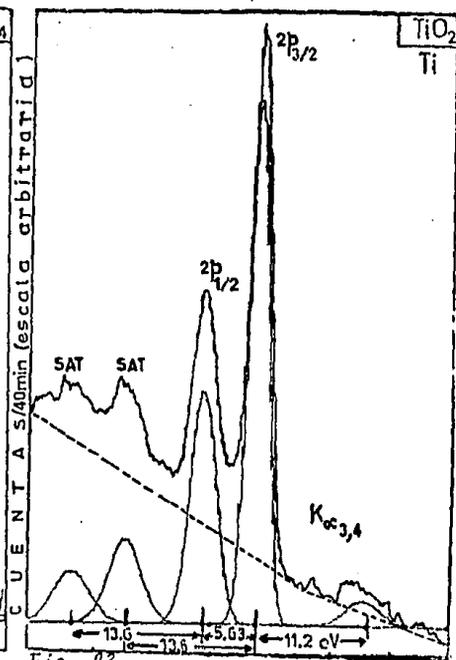


Fig. 23.

Del compuesto NiFe_2O_4 , el espectro del Ni conteniendo a los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ es mostrado en la fig. 22. Comparando éstos niveles con los obtenidos en la fig. 20 correspondientes al Fe del compuesto FeS ; se ve que el nivel $2p_{3/2}$ del Ni así como su satélite, son más fáciles de resolver, presentando menor fondo al espectro total. En el espectro del Ni, ha sido necesario generar dos gaussianas para cada satélite, destacando en forma más clara el del nivel $2p_{3/2}$.

La fig. 23 muestra a los mismos niveles $2p$, del Ti en el compuesto TiO_2 . Este espectro, a diferencia de los obtenidos en figs. 20 y 22; presenta hacia el lado izquierdo del nivel $2p_{1/2}$, al satélite correspondiente al nivel $2p_{3/2}$. A mayor energía cinética de éste, se localiza un pico producido por la contribución de la radiación $\text{K}\alpha_{3,4}$.

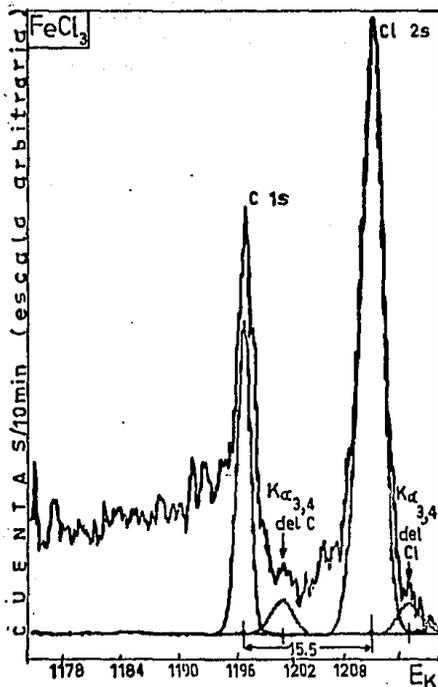


Fig. 24.

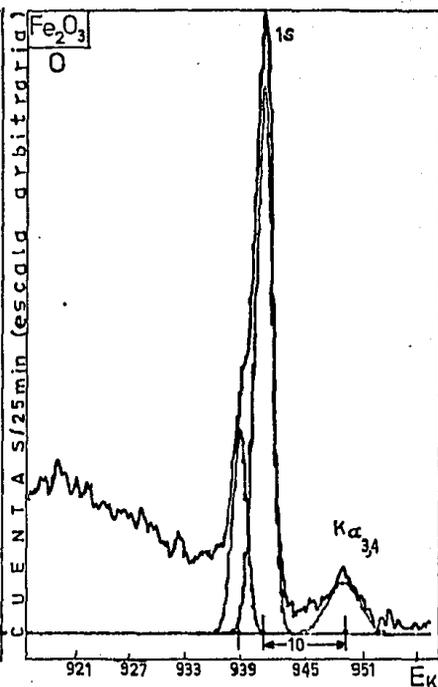


Fig. 25.

Del compuesto FeCl_3 ; el espectro que contiene al nivel $2s$ del Cloro y al $1s$ del Carbono, se muestra en la fig. 24. La separación en energía entre estos niveles, es de 15.5 eV. Hacia el lado de mayor energía cinética, presenta cada uno de los mismos contribución de fotoelectrones de mayor energía; éstos que provienen de cada nivel considerado, son extraídos por medio de la radiación X perteneciente a la línea $K\alpha_{3,4}$. A menor energía cinética de cada nivel, se tiene contribución de electrones secundarios.

Del compuesto Fe_2O_3 ; el nivel $1s$ del oxígeno se presenta en la fig. 25, localizándose a 10 eV y con intensidad del 6%, contribución apreciable de fotoelectrones extraídos de dicho nivel por la línea $K\alpha_{3,4}$

En la Tabla 4, se reportan las intensidades (en término de cuentas/miñ) de niveles $2p$ de los compuestos de metales de transición estudiados; obtenidas tanto con rayos X del Al y del Mg.

Tabla 4.- INTENSIDADES EXPERIMENTALES DE NIVELES DE ENERGIA EN COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICIÓN OBTENIDAS CON RAYOS X DEL AL Y DEL Mg.

COMPUESTOS	ELEMENTO	$K\alpha=1486.6 \text{ eV}$				$\Delta E(\text{eV})$
		$I(2p_{3/2})$	$I_h(\frac{2P}{2P_{3/2}})_{1/2}$	$I_h(\frac{SAT}{2p})_{1/2}$	$I_h(\frac{SAT}{2p})_{3/2}$	
FeS	Fe	296	0.61	0.32	0.32	7.25
FeBr ₂	Fe	179	0.55	1.21	1.19	5.38
NiFe ₂ O ₄	Fe	1372	0.47	----	0.34	7.00
FeCl ₂	Fe	320	0.53	0.75	0.62	4.88
Fe ₂ O ₃	Fe	794	0.52	0.90	0.59	7.00
MnI ₂	Mn	480	0.49	0.43	0.59	5.00
TiO ₂	Ti	1235	0.61	0.29	0.28	13.60
NiFe ₂ O ₄	Ni	563	0.40	1.11	0.86	6.63

$K\alpha=1253.6 \text{ eV}$						
COMPUESTOS	ELEMENTO	$I(2p_{3/2})$	$I_h(\frac{2P}{2P_{3/2}})_{1/2}$	$I_h(\frac{SAT}{2p})_{1/2}$	$I_h(\frac{SAT}{2p})_{3/2}$	$\Delta E(\text{eV})$
VO ₂	V	1203	0.54	----	----	----
Cr ₂ O ₃	Cr	434	0.58	0.19	0.17	13.12
CoO	Co	1229	0.53	0.54	0.75	7.38
NiO	Ni	2165	0.59	0.90	0.90	6.50

De los resultados de la misma, se tiene que la intensidad del nivel $2P_{1/2}$ es un poco mayor que la mitad de la intensidad del nivel $2p_{3/2}$; no cumpliéndose para el Fe y Ni del compuesto NiFe₂O₄ ni para el Mn en el compuesto MnI₂. La irregularidad de estos últimos, se debe a lo complejo de sus espectros, del cual se muestra en la fig. 22, solo el espectro del Ni del compuesto NiFe₂O₄.

De las columnas 5 y 6, se observa que algunas de las intensi

dades relativas $I_h(\text{SAT}/2p)_{1/2}$ del nivel $2p_{1/2}$ y su satélite, son iguales a algunas de las intensidades relativas $I_h(\frac{\text{SAT}}{2p})_{3/2}$ del nivel $2p_{3/2}$ y su satélite; y en los espectros se observó que la separación en energía ΔE entre $2p_{1/2}$ y su satélite, en general, es aproximadamente igual a la reportada entre $2p_{3/2}$ y su satélite; dándose la separación entre estos últimos en la columna 9. Esta es mayor en el espectro del Ti y Cr, que cuentan con menor número de electrones en el nivel $3d$ (0 y 3 respectivamente), al formar el compuesto respectivo TiO_2 y Cr_2O_3 . La separación es menor en el espectro del Fe del compuesto FeCl_2 .

De todos los compuestos que contienen al oxígeno, tanto los tratados con rayos X del Al como del Mg, se obtuvo el espectro del nivel $1s$. Este, por ser de forma idéntica en todo además de sencillo, solamente se presenta el del Fe_2O_3 en la fig. 25.

En todos los óxidos metálicos, el espectro del nivel $1s$ del oxígeno presentó dos tipos de oxígenos, el más intenso y localizado a menor energía de amarre (designado 0(1) en el espectro) corresponde al óxido del compuesto. El menos intenso y localizado a mayor energía de amarre (designado 0(2) en el espectro) es oxígeno absorbido por el compuesto.

En la Tabla 5, se da la intensidad relativa entre el oxígeno absorbido y el oxígeno del compuesto, así como la separación en energía de los mismos, siendo menor la separación en energía en el compuesto Cr_2O_3 .

TABLA 5. INTENSIDADES RELATIVAS EXPERIMENTALES DEL NIVEL $1s$ DEL OXIGENO EN COMPUESTOS METALICOS.

COMPUESTOS	I_h	$\Delta E(eV)$	COMPUESTOS	I_h	$\Delta E(eV)$
TiO_2	0.30	3.25	VO_2	0.32	2.13
CoO	0.02	3.13	NiO	0.37	2.00
Fe_2O_3	0.32	2.63	Cr_2O_3	0.47	1.75
$NiFe_2O_4$	0.42	2.38			

En la Tabla 6, se tienen los resultados experimentales de las intensidades (en término de cuentas/min) de fotoelectrones extraídos de varios niveles.

TABLA 6. INTENSIDADES EXPERIMENTALES DE VARIOS NIVELES DE ENERGIA EN COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICION.

COMPUESTOS	NIVEL	INT.	COMPUESTOS	NIVEL	INT.
FeS	$S2s$	67.4	MnI_2	$I3d_{3/2}$	708.9
$FeCl_3$	$Cl2s$	694.7	CoO	$Co3p$	951.9
$FeBr_2$	$Br3d_{3/2,5/2}$	477.6	$FeCl_3$	C^*1s	221.0

*Contaminante.

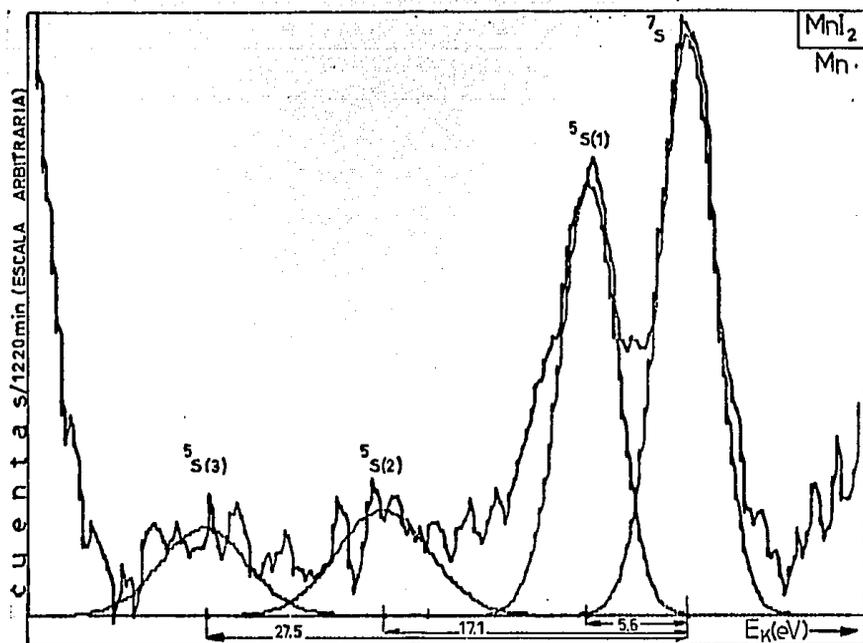


Fig. 26.

El espectro del nivel 3s del metal Mn, es obtenido para cada uno de los siguientes compuestos: MnI_2 , MnS , $MnCl_2$, MnF_2 y MnO ; siendo mostrados de la fig. 26 a la 30, respectivamente.

Los espectros contienen: a) picos producidos por el desdoblamiento del nivel 3s debido al desdoblamiento de multipletes; dando origen a los estados 7S y 5S , y b) picos producidos por efecto de correlación electrónica.

De cada espectro se obtuvo: 1) la separación en energía entre los estados 7S y 5S (este último identificado como $^5S(1)$), 2) la intensidad relativa $I_{\lambda}(^7S/^5S(1))$, 3) la separación en energía de los picos de correlación $^5S(2)$ y $^5S(3)$ respecto al estado 7S , 4) las intensidades relativas $I_{\lambda}(^5S(1)/^5S(2), ^5S(2)/^5S(3))$.

En el espectro del nivel $3s$ del Mn en el compuesto MnI_2 , la separación en energía entre los estados 7S y $^5S(1)$ es de 5.6 eV, en el del compuesto MnS y $MnCl_2$ es de 6.2 eV, de 6.5 eV en el del MnF_2 , y de 5.8 eV en el del MnO ; con intensidad entre los estados $^7S/^5S(1)$ de : 1.34, 1.52, 1.33, 1.76 y 1.73 respectivamente.

De los siguientes compuestos: $FeCl_2$, FeS , $FeCl_3$ y Fe_2O_3 , el nivel $3s$ del Fe se muestra de la fig. 31 a la 34, respectivamente. En éstos se observa que a diferencia de los espectros del Mn, además de los picos producidos por el desdoblamiento del nivel $3s$; presenta un pico satélite a menor energía cinética del $^5S(1)$.

Considerando como referencia a la intensidad del pico 7S ; para el satélite se obtiene una intensidad relativa $I_{\lambda}(Sat/^7S)$ de: 0.30, en el del compuesto $FeCl_2$, de 0.32 en el del FeS , de 0.26 en el $FeCl_3$, y de 0.21 en el del compuesto Fe_2O_3 .

En las figs. 31 y 32, se observan los picos de correlación $^5S(2)$ y $^5S(3)$, en la fig. 33, el espectro contiene al $^5S(2)$, en tanto que en la fig. 34, el espectro muestra solamente parte del mismo (curva punteada). La falta del pico de correlación $^5S(3)$ en éstas, así como el producido por la contribución de la línea $K\alpha_{3,4}$ de los rayos X en la mayoría de los espectros; es a consecuencia de que las energías que comprenden dichos procesos, no están presentes en los espectros.

En las columnas 3, 4 y 5 de la Tabla 7, se dan los resultados experimentales de la separación en energía del estado $^5S(1)$ y picos de correlación $^5S(2)$ y $^5S(3)$ respecto al estado 7S ; entre paréntesis se da la separación de los estados $^5S(1)$ con datos de ref. 12, 13 y 14; encontrándose valores semejantes, excepto en el compuesto MnS y Fe_2O_3 .

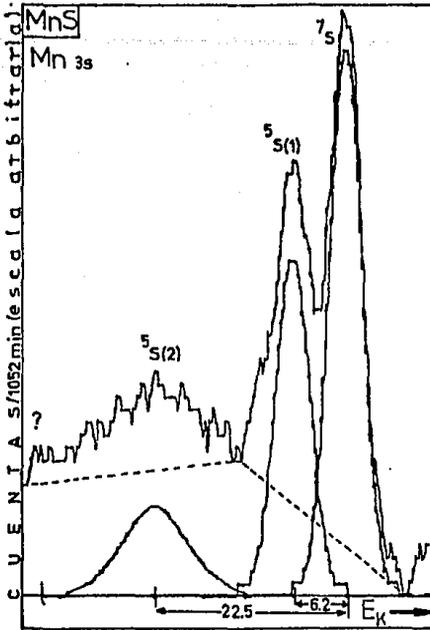


Fig. 27.

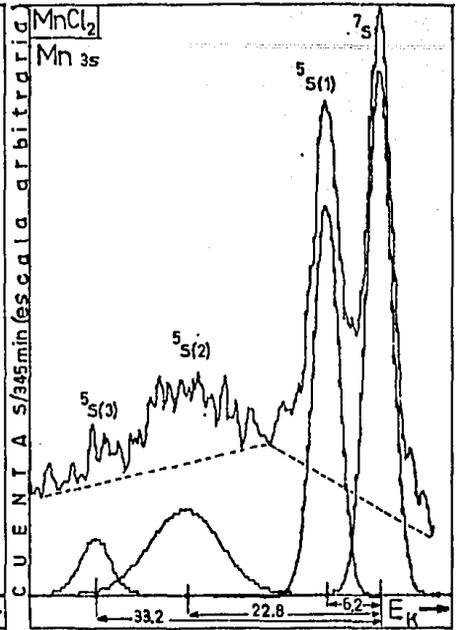


Fig. 28.

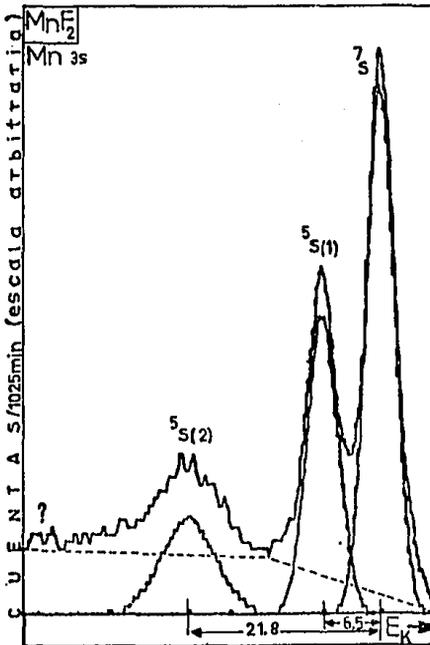


Fig. 29.

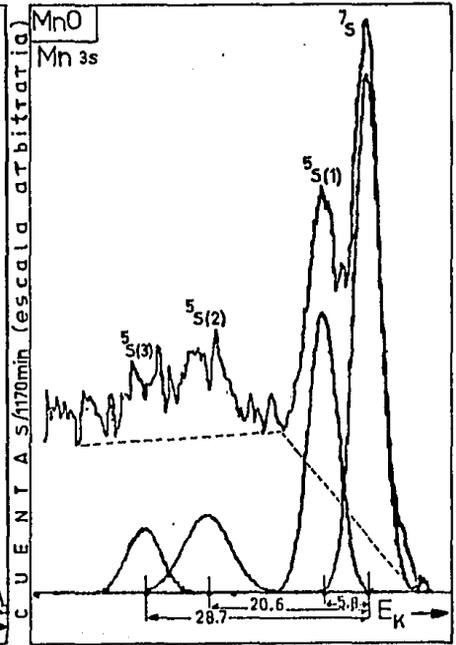


Fig. 30.

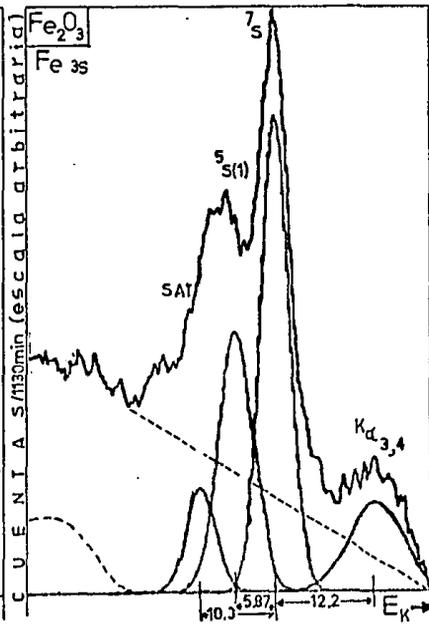
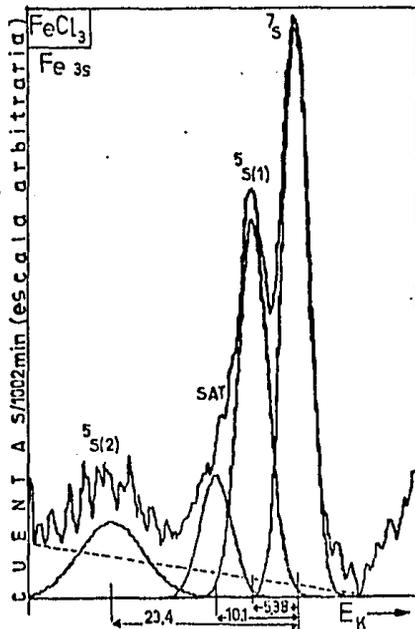
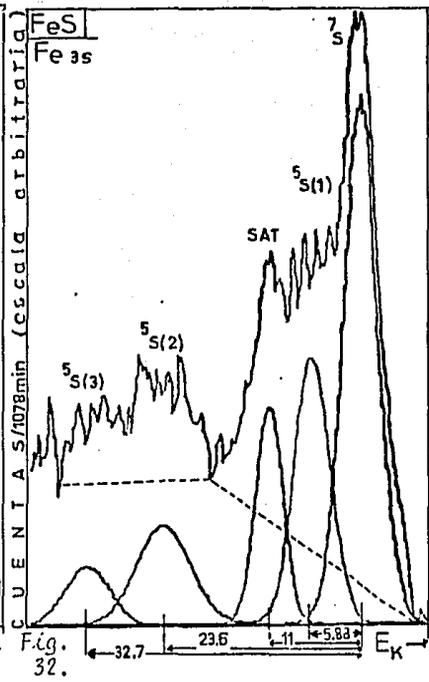
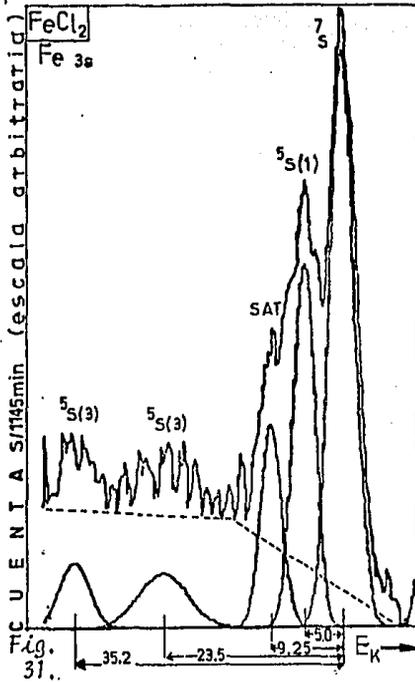


Tabla 7.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE INTENSIDADES Y SEPARACION EN ENERGIA DE NIVELES 3d Y PICOS DE CORRELACION.

COMPUESTOS	ION	E(ev) ^a			I _n			sat/7s
		⁵ S(1)	⁵ S(2)	⁵ S(3)	⁷ S/ ⁵ S(1)	⁵ S(1)/ ⁵ S(2)	⁵ S(2)/ ⁵ S(3)	
MnI ₂	Mn ²⁺	5.6	17.1	27.5	1.34 [1.34] ^c	2.53	1.27
MnO		5.7(5.7) ^b	20.6	28.6	1.73 [1.73] (1.9)	2.22	2.02
MnS		6.2(5.3)	22.5	1.52 [1.54]	2.09
MnCl ₂		6.2(6.0)	22.7	1.33 [1.34]	1.67
MnF ₂		6.5(6.5)	21.7(20.7)	31.7(37.8)	1.76 [1.76] (2.00) (2.3)	1.64(2.1)(2.5)
FeCl ₂	Fe ²⁺	5.1(5.6)	23.6	35.4	1.60 [1.60]	3.26	1.38	0.30
FeCl ₃	Fe ³⁺	5.4(5.3)	23.4	1.30 [1.50]	2.24	0.26
FeS	Fe ²⁺	5.9(6.3)	22.7	32.8	1.94 [1.94]	1.76	1.96	0.32
Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	5.9(7.3)	1.59 [1.80]	0.21
NiO	Ni ²⁺	6.6	26.9	1.88 [2.00]	2.53
Cr ₂ O ₃	Cr ³⁺	4.4(4.1)	1.85 [1.85]

a) las energías son referidas al pico ⁷s.

b) resultados entre paréntesis: datos experimentales de ref. 12, 13 y 14.

c) resultados entre corchetes: alturas de picos.

La columna 6, contiene las intensidades relativas entre estados 7S y $^5S(1)$ obtenidas en término del área bajo el pico; entre corchetes se dan las obtenidas en término de su altura, con diferencias solamente en los compuestos $FeCl_3$ y Fe_2O_3 .

Las columnas 7 y 8, contienen a la relación de intensidades entre picos de correlación; en la última se reportan intensidades entre satélite y estado 7S . Los espacios libres, son debido a no haberse obtenido el dato respectivo por causas varias, como son; falta de resolución, por estar incompleto el espectro, o para el caso de satélites; su ausencia.

ii) Comparación con los Modelos

El modelo teórico que propone Carter²⁹ para determinar las intensidades de niveles de energía de fotoelectrones provenientes de elementos con $2 \leq Z \leq 93$, considera que la trayectoria libre media del fotoelectrón con energía cinética E_K en el intervalo de 100-1500 eV es de la forma:

$$\lambda_m \propto E_K^{1/2}$$

Las intensidades obtenidas con este modelo, son así comparadas con las intensidades obtenidas con modelos propuestos por Penn (pág. 36, Ref. 25) y Powell (Ref. 27). Todos ellos usaron en sus cálculos, los valores teóricos de la sección transversal del electrón del nivel considerado, dados por Scofield (Ref. 28); de los cuales, se reportan algunos junto con los obtenidos por Brillson³⁰ (ver Tabla 8).

De estos últimos valores, se hace la consideración de que : puesto que la sección transversal del fotoelectrón dada por la teoría de Scofield es casi la misma para la radiación X del Al que para la del Mg (ej.: para el nivel $2p_{3/2}$ del Fe, el valor de la sección es de 10.82 al emplear rayos X del Al, y de 10.54 al emplear rayos X del Mg; para el Mn es de 13.77 y 13.33, respectivamente, etc.), es adecuado (por no disponer de más datos) emplear indistintamente en el presente trabajo, a las secciones transversales obtenidas por Brillson, aún cuando solo u só rayos X del Mg.

De la Tabla Núm. 8, se observa que existe discrepancia apreciable en los valores de la sección transversal; esto da como consecuencia que la determinación de las intensidades relativas sean diferentes

TABLA 8.- Comparación de la sección transversal de fotoionización en algunos elementos a 1254 eV.

ELEMENTO	NIVEL	$\sigma_{\text{Teo.}} \text{ (Scofield)}$	$\sigma_{\text{exp.}} \text{ (Brillson)}$	$ \sigma_{\text{ex}} - \sigma_{\text{Teo}} $
F	1s	4.26	6.00	1.74
P	2p _{3/2}	0.63	2.00	1.17
S	2p _{3/2}	1.15	0.50	0.65
Ca	"	3.39	5.00	1.61
Ti	"	5.22	6.65	1.40
V	"	6.33	7.50	1.17
Cr	"	7.60	10.80	3.38
Mn	"	8.99	11.90	2.91
Fe	"	10.54	6.75	3.79
Co	"	12.20	5.25	6.95
Ni	"	13.92	11.60	2.32
Cu	"	15.87	13.00	2.87
Zn	"	18.00	7.25	10.75
As	3d _{5/2}	1.17	0.60	0.57
Se	"	1.46	0.75	0.71
Br	"	1.80	3.00	1.20
Y	"	3.70	14.00	10.30
Ag	"	10.68	8.10	2.58
In	"	13.23	9.50	3.73
Sn	"	14.63	12.00	2.63
Sb	"	16.13	11.10	5.03
Te	"	17.70	8.50	9.20

según se use uno u otro valor, como se comprueba en la Tabla 8. Brillson determina las intensidades, en término de la altura del pico considerado; ya que Wagner³¹ ha demostrado que existe una buena correspondencia entre altura del pico y el área del mismo para un amplio rango de elementos; siendo esto válido para espectros de niveles que no contengan contribución de procesos físicos que modifiquen su configuración.

La determinación de las intensidades relativas teóricas por medio del modelo de Carter, así como las obtenidas experimentalmente - por Brillson; se basa en que la trayectoria libre media λ de los fotoelectrones, es proporcional a la raíz cuadrada de su energía cinética E_K para un intervalo de energía comprendido entre 100-1500 eV, tanto por consideración teórica³² como experimental³³.

La consideración de que $\lambda \propto E_K^{1/2}$ se muestra en la fig. 35, en la que se puede ver que a energías muy bajas ~ 10 eV, la trayectoria libre media se incrementa apreciablemente. A energías ~ 100 eV, λ se incrementa muy poco ante un cambio apreciable de la energía cinética del fotoelectrón. El trazo continuo de la gráfica $\lambda(\text{Å})$ vs $E_K(\text{eV})$, corresponde a la teoría de la función monotónica de λ según W.J. Carter - el trazo punteado corresponde a valores λ del Al, obtenidos de la teoría - propuesta por D.R. Penn (Ref. 25) y trabajos efectuados de J.C. Ashley³⁴ entre energías de 200-2400 eV, respectivamente.

En la gráfica se han localizado datos experimentales de algunos autores (Tablas 9 a 12), en especial aquellos que coinciden con la teoría o son próximos a la misma, solamente con el fin de hacer ver la concordancia entre teoría y experimento, pero que lo es solo en caso de que la influencia de otros mecanismos que modifiquen a la trayectoria

TABLA 9.- TRAYECTORIA LIBRE MEDIA OBTENIDA POR UPS
(ULTRAVIOLET PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY)

ELEMENTO	$E_K^{(a)}$ (eV)	λ (Å)
Se	5*,6*,10	50,40,(5-8)
Sr	11	5
Cu	6.7	11
Ni	~7	~10
Y	~7	~10
Cd	~7	~10
Cs	9	~1
A	0-21	~13
Si	7.10*	~(12,16)
Ag	(6,7,9)*	38,30,20
Ag	(20,40)*	10,5
Au	(6,7,9)*	40,34,21
Al	5*	50
Hg	17	~3

TABLA 10.- TRAYECTORIA MEDIA OBTENIDA POR AES (AUGER
ELECTRON SPECTROSCOPY)

ELEMENTO	E_K (eV)	λ (Å)
Be	60*,110,355*	4.7,8.6,10
Be	935*	12.7
Cu	60,355,935	6.1,5.3,12.7
Cu	950	6
Mo	48,120,350	5.2,6.7,7.7
Mo	1736	24
W	48*,120,350*	7.2,6,10
W	1736	17
Fe	(45,91)*	5,7.4
Ni	91*	4.5
Cs	170*	6.7
Ag	(72,362)*	4,8
Au	72*	4
C	262*	7.5
Hg	80	

a) Energía respecto al nivel de Fermi

* datos graficados

TABLA 11.- TRAYECTORIA LIBRE MEDIA OBTENIDA POR UPS
(ULTRAVIOLET PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY).

MATERIAL	E_K (eV)	λ (Å)
C	920*	15
C	1169*	18
W	1455	13±3
W	1736	17
WO ₃	1450*	26±5
Hg	940	7
H ₂	1387	9
Cs	1260	13.5±4
Au	940*	19±6
Au	1403*	26±3
Au	2671*	36±6
Au	3208*	37±6
Al ₂ O ₃	1389	13±2
Al ₂ O ₃	1414*	25
Al ₂ O ₃	2856	11±3
GeO ₂	234*	6.1
GeO ₂	266*	6.8
CO	1259*	15
O ₂	1259	13±5
MgO	184	1
MgO	1437	~4
Al	1500*	19
Al	2000*	26

TABLA 12.- VALORES³⁸ λ DE Ge, Si Y OTROS OXIDOS Y
ELEMENTOS OBTENIDOS POR EL METODO DE
SUPERPOSICION DE CAPAS.

MATERIAL	E_K (eV)	λ (Å)
Ge	73*	11±1
"	192*	8.6±0.6
"	203*	8.9±0.6
"	(350,355)*	12±1
"	(554,920)*	17±2, 22±3
"	1114*	22±4
"	1121*	23±3
"	1137*	26±3
"	1153*	25±3
"	1400*	29±4
"	1404*	29±4
Si	(321,554)*	13±3, 23±2
"	1153*	23±2
"	1178*	39±8
"	1384*	26±2
"	1616*	48±10
"	3574	83±16
SiO ₂	(719,952)*	18±5, 21±5
"	1148*	25±2
"	1381*	27±2
"	1609*	48±10
"	3570*	55±4
"	3571*	75±16

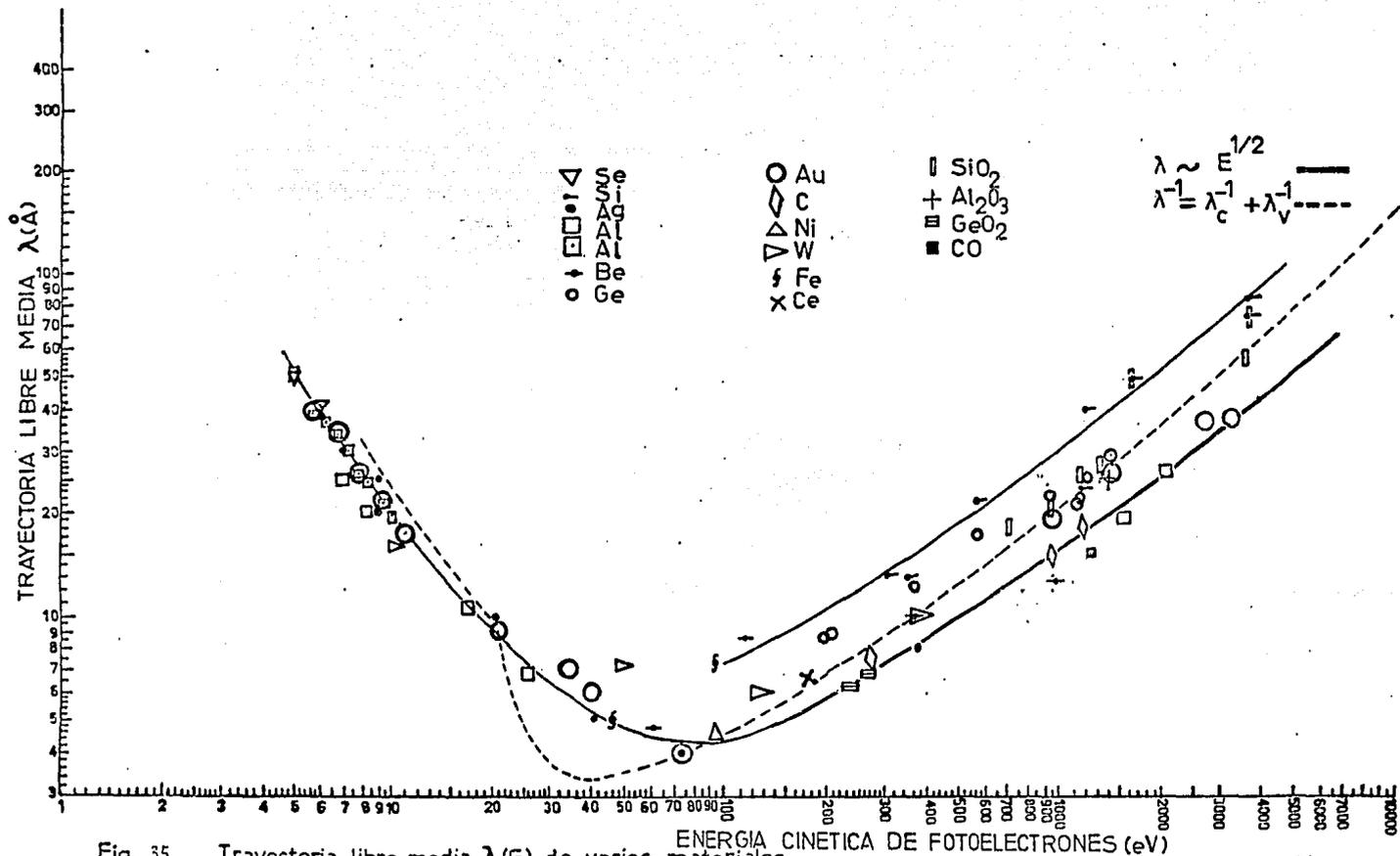


Fig. 35. Trayectoria libre media $\lambda(E)$ de varios materiales

libre media, sea mínima.

Para el caso de un sólido, dichos mecanismos son: interacción de los fotoelectrones con la red cristalina, pérdida de energía por plasmones (5-30 eV), interacción electrón-electrón, transición entre bandas que pueden ser de estados de valencia a estados elevados (1-8eV), excitación de fonón, atenuación y retrodispersión del haz primario de electrones.

De las Tablas 4, 5 y 6, es obtenida la intensidad relativa experimental I_e de niveles de energía de fotoelectrones. Esta, junto con las intensidades relativas teóricas I_C de Carter (Ref. 29) obtenida de elementos, la I_P de D.R. Penn (Ref. 25) obtenida de compuestos, y las experimentales I_J de Jørgensen (Ref. 23), la I_B de Brillson (Ref. 30) obtenida de elementos, se dan en Tabla 13.

Para obtener la intensidad experimental I_e del nivel de energía (número de fotoelectrones extraídos en unidad de tiempo) en términos del área bajo el pico, se generaron gaussianas que variaban en cantidad y forma dependiendo de la configuración, complejidad y cantidad de picos presentes en el espectro considerado. Los parámetros de las mismas, como son: la posición, el ancho en energía y la altura, se modificaban sobre una recta de fondo trazada entre puntos que comprendieran a todos los picos presentes en el espectro.

La variación de los parámetros de una de ellas modifica la forma de gaussianas próximas, siendo necesario que se modificaran como un todo, hasta que el contorno de las mismas fuera aproximadamente igual al del espectro.

El análisis de las intensidades relativas requirió de tres ajus

tabla 13.- INTENSIDADES RELATIVAS DE DETERMINADOS NIVELES USANDO RAYOS X DEL Al y Mg.

Al $K\alpha = 1486.6 \text{ eV}$

COMPUESTO	RELACION	I_C	I_P	I_J	I_B	I_e
FeS	Fe2p/S2s	5.95	5.25	...	4.08	6.08
	Fe3s/S2s	0.55	0.56	1.21
	Fe2p/Fe3s	10.85	9.32	5.03
MnI ₂	Mn2p/I3d	0.29	0.29	0.25	0.49	0.48*
FeBr ₂	Fe2p/Br3d	2.37	2.93	3.27	1.02	0.82
TiO ₂	Ti2p/O1s	0.93	0.94	1.50	1.19	1.44
NiFe ₂ O ₄	Ni2p/O1s	1.02	0.92	...	0.73	0.48
	Ni2p/Fe2p	0.61	0.58	...	0.74	0.53
	Fe2p/O1s	1.66	1.58	...	0.99	0.89
FeCl ₂	Fe2p/Fe3s	10.85	9.24	...	5.76	6.30
FeCl ₃	Fe3s/Cl2s	0.16	0.16	0.15
Fe ₂ O ₃	Fe3s/O1s	0.31	0.25	0.25
Fe ₂ O ₃	Fe2p/O1s	2.22	2.11	3.00	1.32	1.59

Mg $K\alpha = 1253.6 \text{ eV}$

VO ₂	V2p/O1s	1.12	1.13	1.50	1.33	1.36
	V3s/O1s	0.10	0.12	0.14
	V2p/V3s	10.82	9.60	...	11.40	9.78
CoO	Co2p/Co3p	6.46	5.31	7.50	2.27	2.23
	Co2p/O1s	3.47	3.20	3.50	1.38	1.20
	Co3p/O1s	0.54	0.60	0.47	...	0.54
NiO	Ni2p/Ni3s	10.92	8.94	...	7.45	7.13
	Ni2p/O1s	3.62	3.28	2.83	2.73	2.56
	Ni3s/O1s	0.33	0.37	0.36
Cr ₂ O ₃	Cr2p/O1s	1.72	1.70	1.83	2.42	1.75
	Cr2p/Cr3s	11.28	9.87	11.00	14.02	9.94
	Cr3s/O1s	0.15	0.17	0.17	...	0.14

* Relación Experimental Mn2p_{1/2}/I 3d_{3/2}

tes de las gaussianas , teniéndose un mejor resultado.

Además de la trayectoria libre media λ , otro parámetro necesario para obtener la intensidad, es la sección transversal σ (ver Ec. 14), por lo que, en la Tabla 14 se presentan valores de intensidades relativas teóricas I_p , obtenidas al utilizar el modelo teórico de la trayectoria libre media propuesta por D.R. Penn y la sección transversal teórica de Scofield junto con los resultados experimentales I_e y sus desviaciones absolutas, así como la desviación porcentual entre valores teóricos y experimentales, habiendo una apreciable discrepancia entre los mismos; el mayor porcentaje corresponde a las relaciones entre niveles de compuestos irradiados con rayos X del Al, ya que en la mayoría, la desviación porcentual es próxima o mayor al 50 %, siendo en algunos mayor al 100 %. Se tienen resultados más acordes con la teoría en la relación de los niveles de los compuestos tratados con rayos X del Mg, habiendo solamente dos resultados con más del 100 % de desviación.

De la Tabla anterior, los resultados del Mg pueden ser considerados como un todo, mejores a los del Al, puesto que el 67 % de los valores del Mg contra el 31 % de los valores del Al concuerdan con la teoría con un error menor al 20 %.

Una mejor indicación es probablemente la desviación porcentual promedio de todos los valores, 66 % para el caso del Al y 36 % para los del Mg.

De lo anterior, en principio parece ser que no existe un mecanismo o patrón que pueda ser concluido definitivamente; sin embargo, hay varias observaciones que pueden indicar posibles problemas experimentales.

TABLA 14.- INTENSIDADES RELATIVAS TEÓRICAS Y EXPERIMENTALES DE ALGUNAS RELACIONES DE NIVELES OBTENIDAS CON RAYOS X DEL Al Y Mg.

Al $K\alpha = 1486.6 \text{ eV}$

COMPUESTO	RELACION	I_p (TEÓRICA)	I_e (EXP)	% DESVIACION	
FeS	Fe2p/S2s	5.25	6.08±1.23	16	DESVIACION PORCENTUAL PROMEDIO 66 %
	Fe3s/S2s	0.56	1.21±0.02	116	
	Fe2p/Fe3s	9.32	5.03±0.97	85	
MnI ₂	Mn2p/I3d	0.29	0.48±0.03	65	
FeBr ₂	Fe2p/Br3d	2.93	0.82±0	257	
TiO ₂	Ti2p/O1s	0.95	1.44±0.06	51	
NiFe ₂ O ₄	Ni2p/O1s	0.92	0.48±0.01	89	
	Ni2p/Fe2p	0.58	0.53±0.03	9	
	Fe2p/O1s	1.59	0.89±0.07	79	
FeCl ₂	Fe2p/Fe3s	9.24	6.30±0.42	47	
FeCl ₃	Fe3s/Cl2s	0.16	0.15±0	7	
Fe ₂ O ₃	Fe3s/O1s	0.26	0.25±0.01	4	
	Fe2p/O1s	2.11	1.59±0.06	33	

Mg $K\alpha = 1253.6 \text{ eV}$

VO ₂	V2p/O1s	1.13	1.36±0.02	20	DESVIACION PORCENTUAL PROMEDIO 36 %
	V3S/O1s	0.12	0.14±0.01	17	
	V2p/V3s	9.60	9.78±0.33	2	
CoO	Co2p/Co3p	5.31	2.23±0.18	138	
	Co2p/O1s	3.20	1.20±0.03	167	
	Co3p/O1s	0.60	0.54±0.04	11	
NiO	Ni2p/Ni3s	8.94	7.13±0.05	25	
	Ni2p/O1s	3.28	2.56±0.13	28	
	Ni3s/O1s	0.37	0.36±0.02	4	
Cr ₂ O ₃	Cr2p/O1s	1.70	1.75±0.03	3	
	Cr2p/Cr3s	9.87	9.94±0.15	1	
	Cr3s/O1s	0.17	0.14±0	20	

Tomando de referencia a los valores teóricos I_p , se considera que la discrepancia con las relaciones de las intensidades experimentales I_e , es debida a causas inherentes al experimento, por ej.: el espectro del nivel 2s del S en el compuesto FeS, contiene poca estadística a pesar de los 100 min. de acumulación, además de que el empleo del nivel 3s en las relaciones es inadecuado por ser un espectro complejo, por lo que la relación Fe3s/S2s excede al 100 %.

En el espectro del Mn y del I en el compuesto MnI_2 , para obtener la relación de intensidades se utilizaron las intensidades $Mn2p_{1/2}$ y del $I3d_{3/2}$, presentando el primero dificultades en el ajuste por gaussianas.

Del compuesto $FeBr_2$, en el nivel 3d del Br no fue posible resolver al $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ con separación en energía de 1 eV. La configuración de los satélites del nivel Fe2p en dicho compuesto no fue muy clara, dificultándose su resolución.

Las relaciones experimentales Ni2p/O1s y Fe2p/O1s en el compuesto $NiFe_2O_4$, son muy diferentes a la intensidad relativa teórica I_p , esto se debe a lo complejo de los espectros de niveles Ni2p y Fe2p.

En los resultados de las relaciones Co2p/Co3p y Co2p/O1s del compuesto CoO, la discrepancia con los valores teóricos se considera debida a la presencia de picos no resueltos presentes en el espectro del Co2p.

De los pocos trabajos experimentales que existen sobre la sección transversal del fotoelectrón, se tiene el efectuado por L.G. Brillson, en el que utiliza la línea K α de 1253.6 eV de los rayos X del Mg,

Para algunos elementos, los resultados experimentales difie-

TABLA 15.- INTENSIDADES EXPERIMENTALES DE ALGUNAS RELACIONES DE NIVELES OBTENIDAS CON RAYOS X DEL AL Y Mg.

Mg K α = 1254 eV Al K α = 1487 eV

COMPUESTO	RELACION	I_B	I_e	% DESVIACION		
FeS	Fe2p/S2s	4.08	6.08 \pm 1.23	49	DESVIACION PORCENTUAL PROMEDIO 24 %	
	Fe3s/S2s	...	1.21 \pm 0.02	...		
	Fe2p/Fe3s	5.81	5.03 \pm 0.97	16		
MnI ₂	Mn2p/13d _{3/2}	0.49	0.48 \pm 0.03	2		
FeBr ₂	Fe2p/Br3d	1.02	0.82 \pm 0	25		
TiO ₂	Ti2p/O1s	1.19	1.44 \pm 0.06	21		
NiFe ₂ O ₄	Ni2p/O1s	0.73	0.48 \pm 0.01	50		
	Ni2p/Fe2p	0.74	0.53 \pm 0.03	40		
	Fe2p/O1s	0.99	0.89 \pm 0.07	11		
FeCl ₂	Fe2p/Fe3s	5.76	6.30 \pm 0.42	9		
FeCl ₃	Fe3s/Cl2s	...	0.15 \pm 0	...		
Fe ₂ O ₃	Fe3s/O1s	...	0.25 \pm 0.01	...		
	Fe2p/O1s	1.32	1.59 \pm 0.06	20		
		Mg K α	Mg K α			
VO ₂	V2p/O1s	1.33	1.36 \pm 0.02	2		DESVIACION PORCENTUAL PROMEDIO 16 %
	V3s/Os	...	0.14 \pm 0.01	...		
	V2p/V3s	11.40	9.78 \pm 0.33	17		
CoO	Co2p/Co3p	2.27	2.23 \pm 0.18	2		
	Co2p/O1s	1.38	1.20 \pm 0.03	15		
	Co3p/O1s	...	0.54 \pm 0.04	...		
NiO	Ni2p/Ni3s	7.45	7.13 \pm 0.05	5		
	Ni2p/O1s	2.73	2.56 \pm 0.13	7		
	Ni3s/O1s	...	0.36 \pm 0.02	...		
Cr ₂ O ₃	Cr2p/O1s	2.42	1.75 \pm 0.03	38		
	Cr2p/Cr3s	14.02	9.94 \pm 0.15	41		
	Cr3s/O1s	...	0.14 \pm 0	...		

nen de los obtenidos teóricamente por Scofield, como se muestra en la Tabla 8. Los valores experimentales de la sección transversal reportados por Brillson y los resultados de la trayectoria libre media al utilizar el modelo teórico de D.R. Penn, son considerados para calcular las intensidades relativas I_B , que se muestran en la Tabla 15 junto con las del presente trabajo I_e y su incertidumbre, así como la desviación porcentual habida entre I_B e I_e .

Se observa que la máxima desviación porcentual se tiene en la relación Ni₂p/O1s del compuesto NiFe₂O₄ con un 50 %, y que la desviación porcentual promedio es de 24 % y 16 % para compuestos irradiados en el presente trabajo con rayos X del Al y Mg, respectivamente. En ambos casos, el 50 % de los resultados tienen una desviación porcentual menor al 20 %.

Conviene aclarar que, a falta de datos experimentales de la sección transversal utilizando rayos X del Al, han sido utilizadas las curvas de las mismas que Brillson presenta en su trabajo y en el que emplea rayos X del Mg. Por lo anterior, se considera que la desviación porcentual de cada relación de los primeros ocho compuestos asentados en la Tabla 15, es factible de modificarse si se cuenta con el valor adecuado de la sección transversal del fotoelectrón.

iii) Observaciones

En los espectros de todos los niveles, existen causas que en mayor o en menor grado, hacen que la estructura del espectro sea muy irregular en configuración y forma, presentando picos de intensidades diferentes, así como de anchuras varias en energía y asimetría de los mismos, esto lo producen: electrones secundarios, ruido electrónico, efecto Shake-off, etc., causas que deben ser consideradas al determinar intensidades relativas entre niveles.

Cuando la configuración del espectro es simple, el número de cuentas (intensidad) comprendido por la gaussiana sobre la recta de fondo, es prácticamente el mismo número de cuentas dado por el área bajo el pico.

La configuración del espectro del oxígeno para cualquiera de los espectros que contienen su nivel $1s$, es simple; como lo muestra la Fig. 25 del compuesto Fe_2O_3 ; presentándose dos problemas adicionales : a) ligera deformación de la configuración del pico hacia la región de menor energía cinética causando ensanchamiento del mismo siendo necesario generar una pequeña gaussiana extra bajo el pico, b) Presencia muy clara de un pico producido por la contribución de la radiación $K\alpha_{3,4}$ y a distancia en energía del pico principal de aproximadamente 10 eV.

El espectro del oxígeno revela que dos tipos del mismo se encuentran presentes en las muestras consideradas. El de menor energía de amarre (mayor energía cinética) y más intenso, es identificado como el óxido del compuesto, en tanto que el de mayor energía de amarre (menor carga negativa) y menos intenso, se asocia a oxígeno adsorbido

por la muestra. El grado de oxígeno adsorbido por la misma lo determina el valor de la intensidad relativa $I_{\lambda}[0(2)/0(1)]$ dado en Tabla 5, pudiendo considerarse que el CoO contiene menos del oxígeno adsorbido.

La disminución de la cantidad de oxígeno adsorbido se logra por calentamiento de la muestra, obteniéndose así una drástica disminución en la intensidad del nivel $1s$ del oxígeno y consecuentemente, un marcado incremento en la altura del pico principal del elemento que forma el compuesto con el oxígeno³⁷. Al calentar la muestra se logra también disminuir la intensidad de los satélites, dando lugar a una mayor altura del pico principal.

De lo anterior, se considera que una de las condiciones para obtener un espectro mejor definido (para ciertos compuestos), es el evitar se contamine con el elemento constituyente del compuesto.

El espectro del carbón y del cloro de niveles $\text{C}1s$ y $\text{Cl}2s$ respectivamente, mostrados ambos en la misma figura 24, pueden considerarse entre los espectros sencillos, ya que fácilmente son resueltos, presentando respectivos picos hacia la región de mayor energía cinética, siendo estos contribución de la radiación $\text{K}\alpha_{3,4}$. A menor energía cinética de cada nivel se observa una protuberancia próxima a los mismos (más marcadamente en el $\text{C}1s$), éstos son picos producidos por fotoelectrones que pierden energía cinética al interactuar con el plasma como resultado de dispersión inelástica de los fotoelectrones conforme emergen del material.

De los procesos mencionados que contribuyen al obscurecimiento del espectro, se presentan en forma drástica en el espectro del Fe del nivel $2p$ de cualquiera de los compuestos considerados, de los cua-

les solo se muestra el del FeS en la fig. 20, donde la pendiente de la recta trazada indica el grado del fondo presente. La contribución de estos procesos es tal, que se dificulta la resolución tanto de los satélites como de los picos principales. Se observa además una ligera saliente hacia el lado izquierdo del pico principal (en forma más pronunciada en el nivel $2p_{1/2}$ de la fig. 20) que produce asimetría del mismo, esto se considera producido por fotoelectrones provenientes del mismo nivel y que perdieron muy poca energía cinética. Para que sean considerados dichos electrones en la determinación de la intensidad del nivel, en vez de generar una gaussiana extra se procedió a ensanchar la correspondiente a cada pico.

En el espectro del Mn (el cual no se presenta) del compuesto MnI_2 ; para la determinación experimental de la intensidad relativa entre niveles del Mn e I, se utilizaron los niveles $2p_{1/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente, por no disponerse en el espectro del nivel $3d_{5/2}$ del I. Este es fácilmente detectable, no presentando deformación excesiva en su estructura.

El satélite respectivo de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del Ti en la fig. 23 y del Cr (espectro no mostrado), presenta la propiedad de no localizarse a continuación del nivel como en los demás espectros, sino que se encuentra a la izquierda del nivel $2p_{1/2}$, siendo fácilmente resuelto en el espectro del Ti, en tanto que el satélite del $2p_{3/2}$ en el Cr; no lo es, por encontrarse sobrepuesto al nivel $2p_{1/2}$.

Se observa en general, que el satélite del nivel $2p_{1/2}$ de cualquier elemento, presenta mayor deformación en su estructura debido a la proximidad con el continuo del espectro en la región de menor ener

gla cinética, donde el fondo se incrementa.

En la Tabla 14, se dan los resultados experimentales de otros autores (ref. 35, 36) y resultados del presente trabajo de la separación en energía e intensidad relativa entre el satélite y nivel $2p_{3/2}$. Se considera que los resultados obtenidos tanto de la separación en energía como de la intensidad relativa, no difieren apreciablemente de los referidos, excepto para los compuestos FeBr_2 y CoO . La discrepancia habida en la intensidad relativa, se debe al haber generado gaussiana excesivamente ancha para los satélites, incrementándose con ello dicha relación.

TABLA 14. ESTRUCTURA SATELITE EN EL ESPECTRO DE FOTOELECTRONES DEL NIVEL $2p_{3/2}$, EN COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICION.

COMPUESTO	Carlson (Ref. 35, 36)		Este trabajo	
	E (eV)	I_h	E (eV)	I_h
Cr_2O_3	11.3	0.16	13.1	0.17
TiO_2	13.0	0.25	13.6	0.28
MnI_2	4.1	0.53	5.0	0.59
FeCl_2	4.7	0.48	4.9	0.62
CoO	4.7	0.38	7.4	0.75
NiO	6.1	...	6.5	0.90
FeBr_2	4.0	0.70	5.4	1.19

De los compuestos considerados en el presente trabajo para obtener las intensidades relativas de niveles de energía de fotoelectrones, se presentan en la Tabla 15 a los óxidos de metales de transición en un arreglo creciente en el número Z de electrones del elemento metálico, y en el número creciente de electrones que quedan en el nivel 3d del metal al combinarse con el oxígeno. Este arreglo es con el fin de

ver la variación de la separación en energía ΔE entre el satélite y el nivel $2p_{3/2}$, y la intensidad relativa entre los mismos, cuando en el nivel $3d$ hay un cambio en el número de electrones.

TABLA 15. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ESTRUCTURA SATELITE DEL NIVEL $2p$ DE OXIDOS DE METALES DE TRANSICION.

COMPUESTOS	ION	Z	ELECTRONES DEL NIVEL 3d	ΔE (eV)	$I_{\kappa} \left(\frac{SAT}{2p_{3/2}} \right)$	$I_{\kappa} \left(\frac{2p_{1/2}}{2p_{3/2}} \right)$
TiO_2	Ti^{4+}	22	0	13.6 (13.5)	0.28 (0.25)	0.61
Cr_2O_3	Cr^{3+}	24	3	13.1 (11.3)	0.17 (0.16)	0.58
$NiFe_2O_4$	Fe^{2+}	26	5	7.0	0.34	0.47
Fe_2O_3	Fe^{3+}	26	5	7.0	0.59	0.52
CoO	Co^{2+}	27	7	7.4	0.75	0.52
$NiFe_2O_4$	Ni^{2+}	28	8	6.6	0.85	0.40
NiO	Ni^{2+}	28	8	6.5 (6.1)	0.90	0.59

De la Tabla anterior, se observa que la separación en energía entre satélite y nivel $2p_{3/2}$, es máxima cuando existe menor cantidad de electrones en el nivel $3d$, y que va disminuyendo la separación al haber mayor número de electrones en dicho nivel. Aunque se presenta ligera - discrepancia para el Co en el compuesto CoO ; en general, el comportamiento es aceptable, ya que la separación en energía entre satélite y nivel $2p_{3/2}$ es máxima (13.5 eV), cuando el metal Ti queda con cero electrones en el nivel $3d$ al combinarse con el oxígeno y formar el compuesto TiO_2 ; llegando a ser mínima o menor (6.6 y 6.5 eV), cuando al formar un compuesto, el metal se queda con el mayor número de electrones en el nivel $3d$; que es el caso del Ni que cuenta con 8 electrones después de combinarse y formar los compuestos $NiFe_2O_4$ y NiO . También se tiene el mismo comportamiento de que: para un ligando dado; la separación en energía entre satélite y pico principal disminuye con metales de número

atómico mayor.

Respecto a la intensidad relativa entre el satélite y nivel $2p_{3/2}$; en relación con el número de electrones presentes en el nivel 3d en compuestos de metales de transición, se tiene que: a mayor número de electrones en el nivel 3d, la intensidad relativa SAT/nivel es mayor.

La intensidad relativa máxima entre satélite y nivel $2p_{3/2}$, corresponde al Ni, y la intensidad relativa mínima corresponde al Cr; se presenta ligera discrepancia en el compuesto del Ti, que cuenta con cero electrones en el nivel 3d, después de combinarse con el oxígeno.

Sobre el comportamiento de la variación de intensidad con el número de electrones presentes en el nivel 3d en los metales de transición; se considera que: al haber un mayor número de electrones en la región de valencia, la probabilidad de excitarlos es mayor.

Para el caso del nivel 2p, la razón de intensidad experimental entre nivel $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ (ver Tablas 4 y 15), es ligeramente mayor que el valor estadístico dado por la razón de sus multiplicidades: $j = l - 1/2$ y $j = l + 1/2$; de valor estadístico de 0.5. La razón experimental de intensidades de niveles 2p del Mn, Fe y Ni en los compuestos respectivos MnI_2 y $NiFe_2O_4$, es menor que la razón estadística de multiplicidades; - el valor de ésta, se cumple siempre y cuando no se presente el proceso Shake-up.

La Tabla 16, muestra algunos óxidos de metales de transición en un arreglo creciente en el número original Z de electrones del elemento metálico y del número creciente de electrones que quedan en el nivel 3d, al formar el óxido. Se da la separación en energía ΔE entre los estados 7S y 5S , así como la intensidad relativa entre los mismos.

TABLA 16. RESULTADOS EXPERIMENTALES SOBRE LA ESTRUCTURA DE FOTOELECTRONES DEL NIVEL 3d DE OXIDOS DE METALES DE TRANSICION.

COMPUESTOS	ELEMEN- TOS	Z	ELECTRONES DEL NIVEL 3d	$\Delta E(eV)$	$T_h({}^7S/{}^5S)$
Cr_2O_3	Cr	24	3	4.4	1.85
MnO	Mn	25	5	5.7	1.73
Fe_2O_3	Fe	26	5	5.9	1.59
NiO	Ni	28	8	6.6	1.88

De la Tabla anterior se observa que; a diferencia de los niveles 2p, la separación en energía entre los estados 7S y 5S no varía apreciablemente con la cantidad de electrones presentes en el nivel 3d.

Con el arreglo mostrado, se tiene que: al aumentar el número de electrones en el nivel 3d o equivalentemente de electrones Z, aumenta la separación entre los estados 7S y 5S ; siendo contrario a lo que acontece con niveles 2p.

La comparación del número de electrones presentes en el nivel 3d con los valores de las intensidades relativas entre dichos estados originados por el desdoblamiento del nivel 3s, no presenta un comportamiento semejante al observado para niveles 2p de Tabla 15; Esto se debe al efecto de correlación electrónica que acompaña al desdoblamiento del nivel 3s.

Las observaciones de los resultados mostrados en la Tabla 16, no son concluyentes, ya que son pocos los óxidos metálicos que se presentan.

CONCLUSIONES

Haciendo un balance de lo propuesto al inicio, y lo obtenido en el desarrollo del presente trabajo; se considera que la finalidad de ver si la técnica ESCA es aplicable para:

- 1) efectuar análisis de muestras conocidas,
- 2) obtener intensidades relativas entre niveles 1s, 2s, 2p, 3s, 3d,
- 3) obtener intensidades de niveles 3s,

se ha logrado en cada caso, ya que:

1) Se han identificado el o los elementos presentes en un compuesto conocido, al localizar con ayuda del efecto fotoeléctrico, la posición en energía cinética del nivel de fotoelectrones.

2) Para obtener intensidades de niveles de energía, se tomó en cuenta lo siguiente:

2a) Cuando los fotoelectrones son extraídos de átomos que forman un elemento o un gas, el espectro presenta una configuración más o menos sencilla, dependiendo del nivel y resolución del espectrómetro. El estudio del mismo no presenta mayor problema, obteniéndose fácilmente la energía de amarre del nivel o energía cinética de los fotoelectrones, así como la intensidad de los mismos, ya sea por medio de la altura del pico o por el área bajo el mismo; siendo semejantes los resultados teóricos con los experimentales.

2b) La configuración de un espectro de fotoelectrones extraídos de átomos que forman un compuesto, y en especial de compuestos metálicos de transición o un sólido, es más compleja, debido a procesos físicos extras que hay que considerar para obtener experimentalmente -

las intensidades de niveles de energía. Además del fondo presente en todo espectro debido a electrones secundarios, y de los posibles picos producidos por efecto Auger, fue necesario considerar a los efectos Shake-up, Shake-off y desdoblamiento de multipletes.

3) Fueron determinadas las intensidades relativas entre los estados $7S$ y $5S$; comparándose resultados experimentales de las intensidades en término de áreas, con las intensidades en término de alturas del pico; siendo en la mayoría iguales. La comparación de los resultados experimentales con el valor que da la razón de multiplicidades; fueron diferentes. Esto se considera que es debido al proceso extra de correlación electrónica.

En los espectros del nivel $3s$ de compuestos del Fe. se observaron picos satélites, en tanto que en compuestos del Mn; no. La explicación de su presencia en el Fe y su ausencia en los del Mn así como de sus características, requiere de un estudio de espectros de compuestos con diferentes ligandos.

De todo lo anterior se concluye que: la técnica ESCA es aplicable al análisis cuantitativo de elementos, a pesar de la discrepancia habida entre resultados experimentales del presente trabajo con los resultados experimentales reportados por dos autores, y con los obtenidos de dos modelos teóricos. Esto es considerado así debido a que: la comparación entre resultados experimentales es adecuada siempre y cuando sean iguales los diferentes parámetros involucrados en uno y otro experimento.

Al comparar resultados experimentales con los modelos teóricos, se han de obtener idénticos resultados cuando la teoría ha conside

rado todos los procesos físicos que en mayor grado contribuyan al resultado final. Cuando hay discrepancias, la comparación es con el fin de tomar a los resultados como punto de partida para que el modelo teórico considere a los procesos físicos extras.

Por lo que; la técnica ESCA aplicada al análisis cuantitativo es confiable, cuando:

1) En el rango de energía de interés, se tenga un conocimiento experimental de la trayectoria libre media, tanto para elementos y compuestos.

2) Que para compuestos, se cuente con valores experimentales de la sección transversal del fotoelectrón.

3) Se tenga mejor estadística en los espectros.

4) Se cuente con mejor resolución del espectrómetro.

5) Los espectros por estudiar sean más amplios.

6) No existan problemas en la electrónica.

Contando actualmente el IFUNAM con un nuevo aparato para la espectroscopia de electrones cuyo analizador es de forma cilíndrica; se ve la utilidad de comparar los resultados del presente trabajo con los que se obtengan con dicho aparato, además de que se efectuará investigación básica como aplicada. En la primera se considera al desdoblamiento de multipletes, en especial el del nivel 3s y de la correlación electrónica a partir de compuestos más simples. En la investigación aplicada, se considera al análisis cualitativo y cuantitativo de contaminantes.

APENDICE A

La teoría del analizador electrostático esférico fue dado por E.M. Purcell¹⁹.

La Fig. 8 , representa una sección transversal del analizador con placas de radios r_1 y r_2 . La magnitud del campo eléctrico que se considera confinado entre las placas, se obtiene de:

además:
$$\oint \vec{E} \cdot \hat{n} \, ds = 4\pi q \quad \rightarrow E = q/r^2 \quad (I)$$

$$V_f = \int \vec{E} \cdot d\vec{r} = \int_{r_1}^{r_2} (q/r^2) dr = -q/r \Big|_{r_1}^{r_2} \rightarrow V_f = q \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) \quad (II)$$

Sustituyendo Ec. I en Ec. II:
$$\rightarrow V_f = E r^2 \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) \quad (III)$$

La fuerza centrífuga mv^2/r y la fuerza eléctrica qE que actúan sobre la partícula, se contrarrestan entre sí, por lo que:

$$mv^2/r = qE \quad \rightarrow \quad mv^2 = qEr \quad (IV)$$

y considerando la energía cinética $\frac{1}{2}mv^2 = E_K$, se tiene por Ec. IV que:

$$qEr = 2E_K \quad \rightarrow \quad E = 2E_K/qr \quad (V)$$

que al sustituir en Ec. III :

$$V_f = \frac{2E_K}{qr} r^2 \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) \quad \rightarrow \quad V_f = \frac{2E_K}{q} r \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) \quad (VI)$$

Para la partícula central, $r = (r_1 + r_2)/2$

$$\therefore V_f = \frac{2E_K}{q} \left(\frac{r_1 + r_2}{2} \right) \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) \quad \rightarrow \quad V_f = \frac{E_K}{q} \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) \quad (VII)$$

De la Ec. VII, se tiene que la expresión del voltaje requerido para una energía E (eV) que siga la trayectoria circular de radio r es:

$$V_f = E \left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right) \quad (VIII)$$

REFERENCIAS

1. D.T. Clark, Electron Emission Spectroscopy (1972) 373.
Edit. W. DeKesper, D. Reidel Publishing
Company (Boston)
2. F. García Santibáñez, Tesis U.N.A.M., 1975.
3. K. Siegbahn, Electron Spectr. (1972) 15. Edit., D.A.
Shirley, North-Holland.
4. M.O. Krause, Phys. Letters 5(1971)341, Chem. Phys. Letters
10(1971)65.
5. E.E. Koch, Interaction of Radiation with Condensed Matter,
2(1977)225.
6. T.A. Carlson, M.O. Krause, W.E. Moddeman, J. de Phys.
(Paris) 32, C4-76(1971).
7. M.O. Krause, Advan. X-Ray Anal. 16(1973)74.
8. P.A. Anderson, Phys. Rev. 47(1935)958.
9. P. Auger, J. Phys. Radium 6 (1925)205.
10. H. Basch, J. Electr. Spectr. 5(1975)463.
11. H. Siegbahn, Interaction of Radiation with Condensed
Matter. 1(1977)319.
12. C.S. Fadley, S.B.M. Hagstrom, M.P. Klein, D.A. Shirley,
J. Chem. Phys. 48(1968)3779.
13. P.S. Bagus, A.J. Freeman, F. Sasaki, Phys. Rev. Letters,
30(1973)850.
14. S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollak, U. F.R. McFeely,
D.A. Shirley, Phys. Rev. B. 7(1973)4009.
15. A.J. Freeman, P.S. Bagus, J.V. Mallow, Int. J. Magnetism
4(1973)35-47.
16. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, pag.
287, 5a. Edición.
17. H. Wollnik, Focusing of Charged Particles, Vol. II,
Cap. IV; Edit. A. Septier; Academic Press
(1967).

18. E.M. Purcell, *Phys. Rev.* 54(1938)818.
19. L. Heroux, H.E. Hinteregger *Rev. Sci. Instr.* 31(1960)280.
20. A.H. Firister, *Rev. Sci. Instr.* 37(1966)1264.
21. B.L. Henke, *Phys. Rev.* 6(1972)94.
22. Kung T.N.G., D.M. Hercules, *J. Electr. Spectr.* 7(1975)11.
23. C.K. Jorgensen, H. Berthou, *Faraday Discuss Chem. Soc.* V, 54(1973)269.
24. V.I. Nefedov, N.P. Sergushin, I.M. Band, M.B. Trzhaskovskaya *J. Electr. Spectr.* 2(1973)383.
25. D.R. Penn, *J. Electr. Spectr.* 9(1976)29.
26. R. La Villa, H. Mendlowitz, *Phys. Letters* 9(1962)149.
27. C.J. Powell, *Surface Sci.* 44(1974)29.
28. J.H. Scofield, *J. Electr. Spectr.* 8(1976)129.
29. W.J. Carter, Quantitative X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Applications to air Pollution III (1974) Oak Ridge Nat. Lab.
30. L.J. Brillson, G.P. Ceasar, *Surf. Sci.* 58(1976)457.
31. C.D. Wagner, *Anal. Chem.* 44(1972)1050.
32. J.J. Quinn, *Phys. Rev.* 126(1962)1453.
33. C.R. Brundle, *J. Vac. Sci. Tech.* 11(1974)212.
34. J.C. Ashley, C.J. Tung, R.H. Ritchie, *Surface* 81(1979)409.
35. G.A. Vernon, G. Slucky, T.A. Carlson, *Inorg. Chem.* 15 No. 2(1976)278.
36. J.C. Carver, G.K. Schweitzer, T.A. Carlson, *J. Chem. Phys.* 57 No. 2(1972)1973.
37. M. Peshkin, *Adv. in Chem. Phys.* 1(1970)18.
38. J. Szajman, S.B.M. Hagström, M.P. Klein, D.A. Shirley, *J. Electr. Spectr.* 14(1978)41.