

(1-5)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

DESDOBLAMIENTO DE MULTIPLETES EN LAS ESPINELAS
 $NiFe_xCr_{2-x}O_4$, MEDIDOS CON ESPECTROSCOPIA DE
FOTOELECTRONES"

T E S I S

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

p r e s e n t a

Federico Gabriel García Santibáñez Sánchez

México, D. F.

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

A MIS PADRES

A CARMELITA

A MIS HIJOS

A MIS HERMANOS

I N D I C E

- CAPITULO I. INTRODUCCION
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA ESTUDIADO
 2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES
- CAPITULO II. METODO EXPERIMENTAL
1. PRINCIPIOS BASICOS
 2. APARATOS Y TECNICAS USADAS
 3. INTERPRETACION Y ANALISIS DE DAPOS
- CAPITULO III. TEORIA
1. DESCRIPCION DEL SISTEMA ESTUDIADO
 2. CAMPO MAGNETICO HIPERFINO
 3. DESDOBLAMIENTO DE MULTIPLETES
 4. ESTADOS EXCITADOS. SHAKE-UP Y SHAKE-OFF
- CAPITULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANALISIS
1. RESULTADOS DE XPS
 2. RESULTADOS DE OTROS METODOS EXPERIMENTALES
 3. COMPARACION ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES
- RESUMEN Y CONCLUSIONES
- REFERENCIAS

CAPITULO I. INTRODUCCION

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA ESTUDIADO

En sistemas con electrones de valencia no apareados, la interacción de intercambio, produce un desdoblamiento en las energías de amarre de los multipletes, el cual puede medirse usando Espectroscopía de Fotoelectrones. Aplicando este método experimental se han efectuado estudios muy completos en compuestos de los metales de transición¹ y de las tierras raras², analizando tanto el efecto del ligando, que en algunos casos aparea los espines de los electrones de valencia y no se observa el desdoblamiento, como la variación del desdoblamiento con el número de espines no apareados.

Por otro lado, la interacción de intercambio también produce una densidad de espín finita en el núcleo para los electrones s del carozo, dando lugar a un campo magnético hiperfino en el núcleo, conocido como término de contacto de Fermi. Además de este término el campo magnético hiperfino tiene contribuciones debidas a los momentos angular y dipolar.

Para el caso particular de compuestos cuyo estado base tiene $l = 0$, el desdoblamiento de multipletes es proporcional al término de contacto del campo magnético hiperfino, o sea el producido por la interacción de intercambio. Esto sugiere la posibilidad de seguir las variaciones en el término de contacto, midiendo el desdoblamiento de multipletes, cuando el estado base de ión de interés tiene $l \neq 0$, contribuyendo así a la com

comprensión de las causas que alteran el campo magnético hiperfino.

Un caso interesante, es el del campo magnético hiperfino para los cationes de Ni en las espinelas $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$), donde el campo magnético hiperfino medido por Espectroscopía Mössbauer tiene enormes variaciones en la región de concentraciones $0 \leq x \leq 1$. El campo magnético hiperfino está compuesto tanto por el término de contacto, como por el término producido por la interacción con el momento angular orbital. Debido a la complejidad del sistema en sí y a las distorsiones que su estructura cristalina sufre en esa región de concentraciones, resulta muy difícil hacer un cálculo teórico que explique los resultados experimentales. Esto hace también que no pueda determinarse el término orbital con alguna otra técnica (e.g. EPR), pues la relación entre este y la razón giromagnética no puede establecerse.

Sin embargo el desdoblamiento de multipletes en la sub-capa $3s$ del Ni, para las mismas espinelas, puede medirse usando la Espectroscopía de Fotoelectrones. Esto permitiría aclarar en parte la causa de las enormes variaciones del campo magnético hiperfino en la región de concentraciones mencionada.

2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES

Al incidir un fotón sobre una muestra, puede provocar la salida de un electrón con una energía cinética -

E_c dada por la ecuación:

$$E_c = h\nu - E_a \quad (1)$$

donde ν es la frecuencia del fotón incidente, h es la constante de Planck y E_a es la energía de amarre del electrón saliente. En general los electrones pueden provenir de las capas internas o de la capa de valencia de la muestra bombardeada, con la condición $E_a \leq h\nu$.

Las energías de amarre de los electrones, se verán afectadas por el cambio en la estructura cristalina de la muestra, o por el cambio en el ambiente que rodea al ión, desde un punto de vista químico, del cual proviene el electrón. Por lo tanto si se usan fotones monocromáticos y se mide con mucha precisión la energía cinética de los electrones, es posible conocer las energías de amarre y así obtener información sobre el cambio en la estructura o la distribución de carga electrónica de la muestra.

Usando un espectrómetro magnético de doble enfoque con una gran resolución para analizar los fotoelectrones, el grupo de la Universidad de Uppsala encabezado por K. Siegbahn³, inició el método experimental conocido con el nombre de ESCA (del inglés Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Actualmente dentro de este método se incluyen los análisis de la energía cinética de electrones cuando la muestra se excita con rayos X característicos, radiación ultravioleta, radia

ción de sincrotrón, electrones o iones.

Cuando se usan los rayos X característicos como fuente de radiación, a esta parte de la Espectroscopía de Fotoelectrones se le designa con el acrónimo XPS. Las posibilidades de XPS pueden resumirse de la siguiente manera:

a) Medida de las energías de amarre de los electrones del carozo para todos los elementos con $Z > 2$. Ya que los niveles electrónicos son característicos de cada elemento, esto permite hacer un análisis cualitativo de las muestras, identificando los elementos presentes en ellas. Incluso en algunos casos se ha elaborado un modelo simple para hacer un análisis cuantitativo de partículas contaminantes⁴.

b) Medida de las variaciones en las energías de amarre de los electrones al cambiar el ligando que rodea al ión. En componentes moleculares los electrones internos se comportan como si solo estuvieran en orbitales atómicos, sin sentir el amarre molecular. Sin embargo, cuando estos electrones son expulsados por los fotones incidentes, sienten la presencia de los demás átomos como una carga neta. Así por ejemplo, en las especies oxidadas, sentirán una carga positiva que reducirá la energía cinética del electrón emitido. Estas variacio--nes ya sea en la carga atómica o en el potencial cristalino, permiten no solo identificar al ligando, sino también aprender algo sobre su estructura cristalina⁵.

c) Medida de líneas satélite. Aunque a cada subcapa electrónica se le asocia una línea, sin embargo aparecen en el espectro otras líneas extra, que indican bien transiciones a varios estados excitados del ión, o bien algún otro tipo de efecto (e.g. interacción de intercambio, interacción de configuraciones)⁶.

d) Análisis no destructivo de superficies. Esto se debe a que los electrones normalmente estudiados, tienen un camino libre medio en sólidos del orden de 10 a 20 Å ⁷. Esta propiedad permite atacar problemas prácticos donde es importante el estudio de las superficies tales como catálisis⁸, adsorción⁹, reducción¹⁰, etc.

Una descripción detallada del método XPS, de los aparatos empleados y del método de análisis se dará en el capítulo II.

En el Capítulo III se describe el sistema de espinelas bajo estudio, dando algunos datos obtenidos -- por medio de otros métodos experimentales. Se hace un análisis teórico del desdoblamiento de multipletes, de las componentes principales del campo magnético hiperfino y de los estados excitados presentes en los espectros de fotoelectrones.

Los resultados experimentales obtenidos usando XPS y Espectroscopía MÖssbauer son presentados y analizados en el capítulo IV. Además se presentan otros resultados experimentales que ayudan a la comprensión del problema.

Después del Capítulo IV, se dan las conclusiones tanto de este trabajo de investigación particular, como las posibilidades que XPS ofrece para el estudio de problemas básicos o aplicados.

CAPITULO II. METODO EXPERIMENTAL

1. PRINCIPIOS BASICOS

A. GENERALIDADES

La espectroscopía de Electrones consiste en el análisis, eléctrico o magnético, con gran resolución de la energía cinética o el momento lineal de los electrones emitidos por una sustancia. La sustancia, que puede existir en la forma de un sólido, un líquido, un gas, o como un haz monoatómico o molecular, es irradiada con rayos X, radiación ultravioleta, radiación de sincrotrón electrones o iones. Los electrones emitidos que se originan de los procesos de fotoionización, efecto Auger o autoionización, entran a un espectrómetro de electrones, donde su energía es analizada, para luego ser detectados por un fotomultiplicador de dínodo continuo ("channeltron") o un plano detector multicanal. En el esquema de la figura 2.1 se muestran las componentes principales de este método experimental.

Los rayos X que más comunmente se han usado, son los dobletes $K\alpha_{12}$ del Aluminio (1486.6 eV) y del Magnesio (1253.6 eV). Como fuente de radiación ultravioleta se usan las lámparas de He que producen las dos radiaciones resonantes He^I (21.22 eV) y He^{II} (40.8 eV).

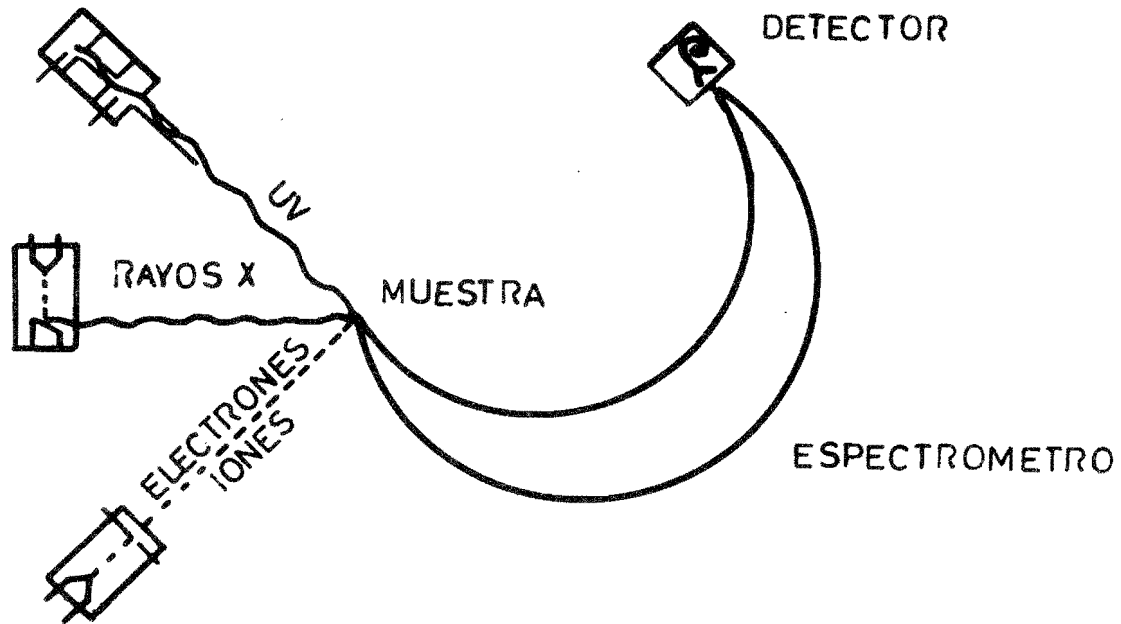


FIGURA 2.1 COMPONENTES BASICOS EN LA ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES

En el intervalo de energías entre la radiación ultravioleta y los rayos X se ha empezado a usar la radiación de sincrotrón, con la que se cubren desde 10 eV hasta 10 keV aproximadamente¹¹. Con estos datos puede decirse que una cualidad importante de la Espectroscopía de Fotoelectrones, es que el mismo instrumento puede usarse en un intervalo de energías muy grande.

Cuando se usan electrones como fuente de excitación entonces lo que se analiza son los electrones Auger, producidos como una opción a la emisión de radiación. Esto es, además de extraer un electrón debido al impacto de electrones, en lugar de la emisión normal de radiación, puede ocurrir la emisión de otro electrón, al cual se le conoce como electrón Auger, en honor al científico francés que descubrió el fenómeno. Estos electrones Auger también son observados cuando la radiación incidente es de fotones.

Cuando se bombardea con iones, entonces se estudian los niveles de autoionización en gases. Esto generalmente se hace conectando el espectrómetro en línea con un acelerador y bombardeando las muestras con iones de una energía de varios cientos de keV¹².

B. REQUERIMIENTOS DEL ESPECTROMETRO

Los requerimientos principales de un espectrómetro de fotoelectrones, producidos por rayos X o radiación -

ultravioleta son:

1) Gran resolución capaz de distinguir electrones con pequeñas diferencias de energía.

2) Sensibilidad tan grande como sea posible.

Para poder optimizar estos valores es necesario conocer los factores que influyen en ellos.

RESOLUCION

En el espectro de fotoelectrones, la anchura de una línea se debe principalmente a los siguientes factores: anchura inherente del nivel desde el cual es emitido el electrón, anchura inherente de la radiación incidente y el poder de resolución finito de el analizador de electrones. Cuando se usa como fuente de excitación los rayos X característicos, estos tienen una anchura inherente del orden de 1 eV. Con objeto de reducir esta anchura se han empleado tres técnicas: a) filtración por medio de rejillas después de dispersar el haz de rayos X; b) dispersión compensada donde además de dispersar el haz a través de un cristal se usa un sistema de lentes electrostático o c) enfoque fino en la que se usan un tubo de rayos X especialmente diseñado para obtener una gran intensidad de rayos X y un anodo giratorio. Usando el último método el grupo de la Universidad de Uppsala ha obtenido un haz monocromático con menos de 0.2 eV de anchura¹³. En la figura 2.2 se muestran los esquemas correspondientes a cada una de estas técnicas.

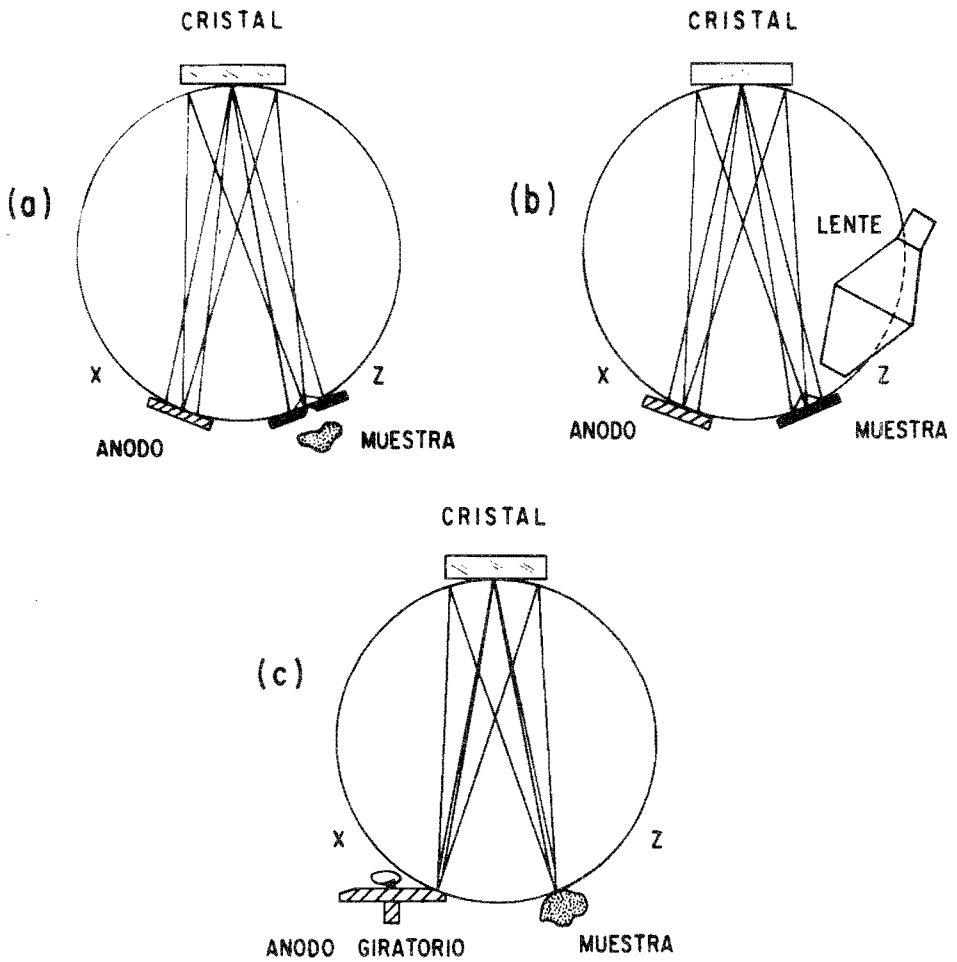


FIG. 2-2 Diferente métodos para reducir la anchura inherente de los rayos X: a) filtración por rejillas, b) dispersión compensada y c) enfoque fino.

La resolución en energía de un analizador para electrones, usualmente se mide en términos de la anchura relativa a media altura $\frac{E(\text{FWHM})}{E_0}$. Para el análisis teórico se usa la resolución base, o sea los límites en que cae toda la intensidad de una línea electrónica mo no energética. Esta resolución base puede expresarse en términos de la dispersión D y la anchura del trazo de un haz monoenergético de electrones B , de la manera siguiente¹⁴:

$$R = B/D \quad (1)$$

La anchura del trazo se debe a que, en el foco se forma la imagen de la rejilla de entrada S_1 , amplifi cada M veces; pero además esta imagen sufre aberraciones A_{ij} , que son términos de segundo o mayor grado en las coordenadas de posición o angulares en la rejilla de entrada. Como en realidad se analiza una distribu-- ción de energías, entonces también debe considerarse la anchura de la rejilla del detector S_2 . Expresando matemáticamente lo anterior se obtiene:

$$R = \frac{|M| S_1 + S_2 + A_{ij}}{D} \quad (2)$$

De acuerdo con esta expresión además de las dimensiones de las rejillas, debe seleccionarse aquella confi guración que minimize la dispersión, así como reducir al mínimo las aberraciones.

SENSIBILIDAD

Además de la sección transversal de los fotoelectrones, el número de electrones que son detectados en un espectro durante un tiempo dado, depende de otros factores: a) la intensidad de la radiación incidente; b) el área útil de la rejilla de entrada; c) el ángulo sólido útil del analizador de electrones; d) la transmisión de rejillas que pudieran existir y e) el número de detectores que pudieran ser usados simultáneamente.

Existen otras características de importancia práctica para el mejor uso de un espectrómetro. Así por ejemplo el ajuste mecánico del espectrómetro debe ser muy bueno, pues de otra manera se modificaría su resolución. Los campos magnéticos espureos y el terrestre, deben reducirse hasta 10^{-4} Gauss en la región del espectrómetro, ya sea por compensación o por blindaje. Cuando el instrumento se emplee en trabajo rutinario, las muestras deben poderse cambiar con facilidad. Cuando las muestras sean sólidas es deseable ultraalto vacío, al menos en la cámara de blancos, e inclusive en algunos casos se requieren métodos "in situ" para limpiar la superficie de la muestra. Si las muestras son gaseosas es necesario que exista bombeo diferencial, debido al enorme gradiente de presión requerido entre la cámara de blancos y el espectrómetro.

2. APARATOS Y TECNICAS USADAS

A. EL ESPECTROMETRO DE ELECTRONES

El espectrómetro empleado, esta localizado en la - División de Física del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (ORNL), en Oak Ridge, Tennessee, Estados Unidos. Es un espectrómetro electrostático, construido en el Laboratorio, formado por sectores esféricos y capaz de un - doble enfocue. El espectrómetro ha sido descrito en de talle anteriormente¹⁵ y un esquema que muestra las partes principales del mismo es el de la figura 2.3. Es te diagrama ilustra la cámara de blancos usada para el análisis de muestras sólidas, las dos placas de sección esférica y el detector.

Una vez irradiada la muestra, los fotoelectrones - pasan hacia el espectrómetro a través de la rejilla de entrada, para ser enfocadas en el detector después de pasar por la rejilla de salida. Con objeto de corregir los efectos del campo disperso, se tienen barras paralelas entre las placas. Cuando se usa el sistema detec tor sensible a la posición, se suprime la rejilla de sa lida y se colectan todos los electrones incidentes en el plano focal del espectrómetro¹⁶.

Para poder obtener el espectro correspondiente a un intervalo de energías, se superponen a los potenciales de las placas, voltajes de diente de sierra idénticos y de polaridades opuestas.

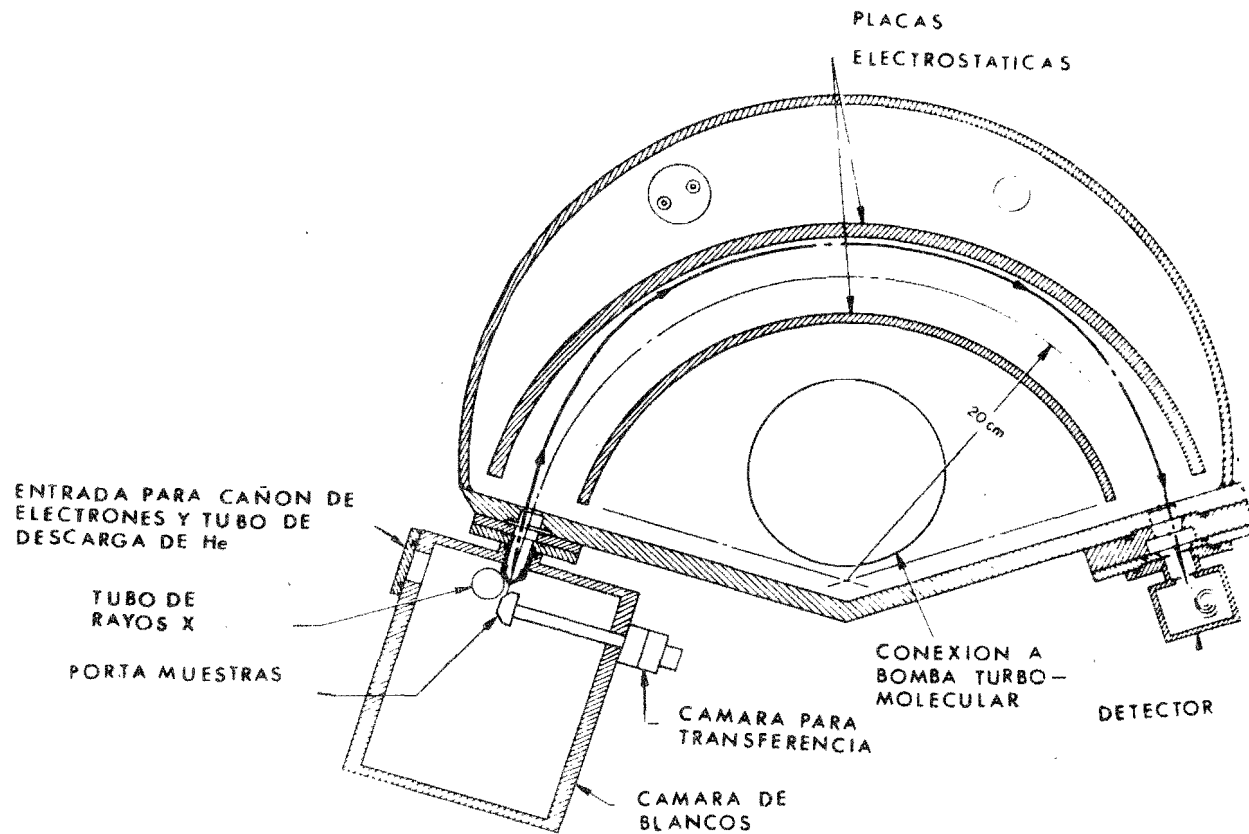


FIGURA 2.3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL ESPECTROMETRO PARA ELECTRONES

Las rejillas de entrada y salida del espectrómetro se encuentran separadas 180° y cuentan con una rejilla supresora, atrás de cada una de ellas, con objeto de mejorar la resolución del espectrómetro.

Las placas electrostáticas consisten en dos sectores esféricos concéntricos, cuyos radios de curvatura son 22.5cm. y 17.5cm. Los ángulos de los sectores son de 145° horizontalmente y de 60° verticalmente. Las placas se encuentran encerradas en una caja de aluminio, la cual tiene dos válvulas que permiten aislar al espectrómetro de la cámara de blancos y del detector. A la placa interna se le aplica un voltaje positivo y a la externa uno igual pero negativo. Estos voltajes son proporcionados por dos fuentes FLUKE 412B de corriente directa. Para calibrar el voltaje sobre cada placa se usó un voltímetro diferencial modelo FLUKE 817A, obteniendo así una incertidumbre de ± 0.001 volts. Los voltajes de diente de sierra se obtienen de un osciloscopio TEKTRONIX 541A, a través de un grupo de resistores conectados en serie, que permiten elegir un intervalo de energías adecuado. El diente de sierra se sincroniza, con el avance de canal de un analizador de 400 canales RIDL, por medio de un generador de pulsos GENERAL RADIO 12/7C con un periodo de 100 milisegundos. En la figura 2.4 se muestra un diagrama de bloques del espectrómetro y la electrónica asociada.

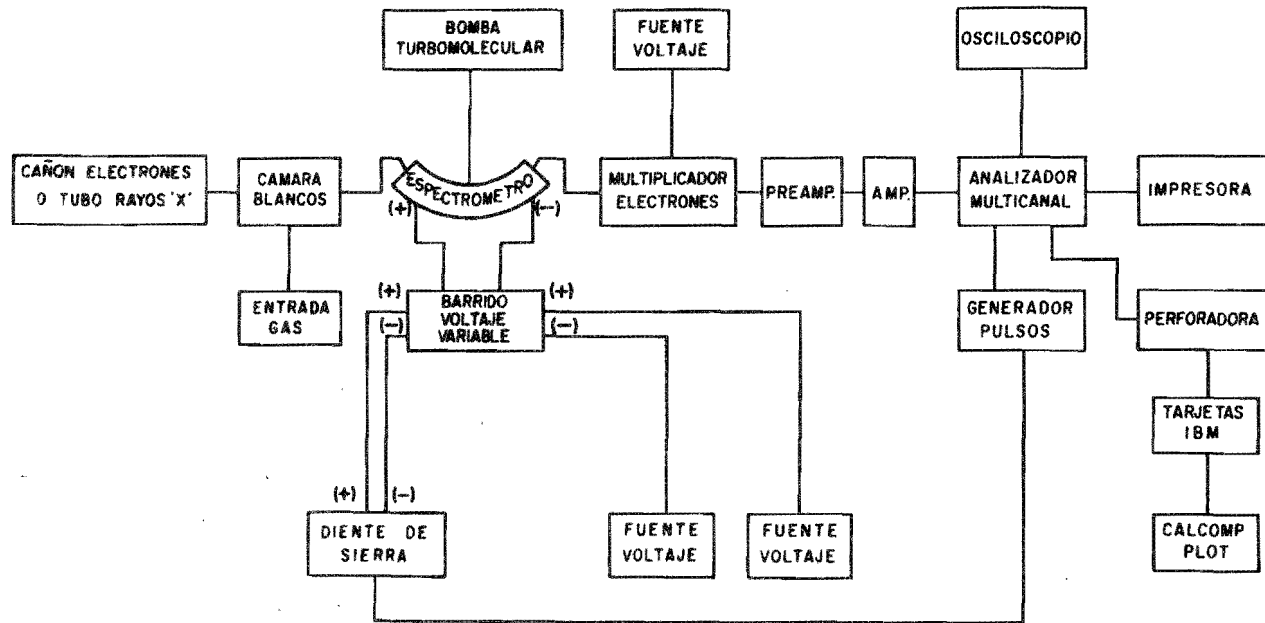


FIGURA 2.4 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL ESPECTROMETRO Y LA ELECTRONICA ASOCIADA.

B. EL TUBO DE RAYOS X

Un esquema del tubo de rayos X se muestra en la figura 2.5. Sus componentes principales son el filamento de tungsteno, el ánodo y la ventana de aluminio. El filamento se opera a potencial de tierra y con una corriente del orden de 2 amperes. Los electrones producidos - se aceleran hacia el ánodo, al cual se le aplican 7 kV para ánodo de Mg y 8 kV para Al. Una corriente de emisión de 20 mA se usa para ambos ánodos. Al golpear - los electrones el ánodo se producen tanto rayos X característicos como bremsstrahlung. Para filtrar los rayos X, eliminar la mayor parte del bremsstrahlung de baja energía y evitar la incidencia de electrones en la muestra, se les hace pasar a través de una delgada ventana de aluminio o de berilio. Para el ánodo de aluminio, - la ventana de aluminio es una lámina de 0.18 mm. de espesor y para ánodo de magnesio es una lámina de 0.12mm. Las principales contribuciones al fondo detectado se deben al bremsstrahlung, a los electrones secundarios en el caso de muestras sólidas y al ruido electrónico. Otro de los propósitos que sirven las ventanas es el de permitir el bombeo diferencial del tubo de rayos X, indis- pensable para muestras gaseosas. Uno de los problemas prácticos con estas ventanas de Al, se presenta cuando es necesario hacerle alguna reparación al tubo de rayos X, porque entonces se debe incrementar lentamente la --- presión para no romper la ventana y que el aluminio se introduzca en la bomba de difusión asociada al tubo de rayos X. Este tipo de problemas no se presentan si se

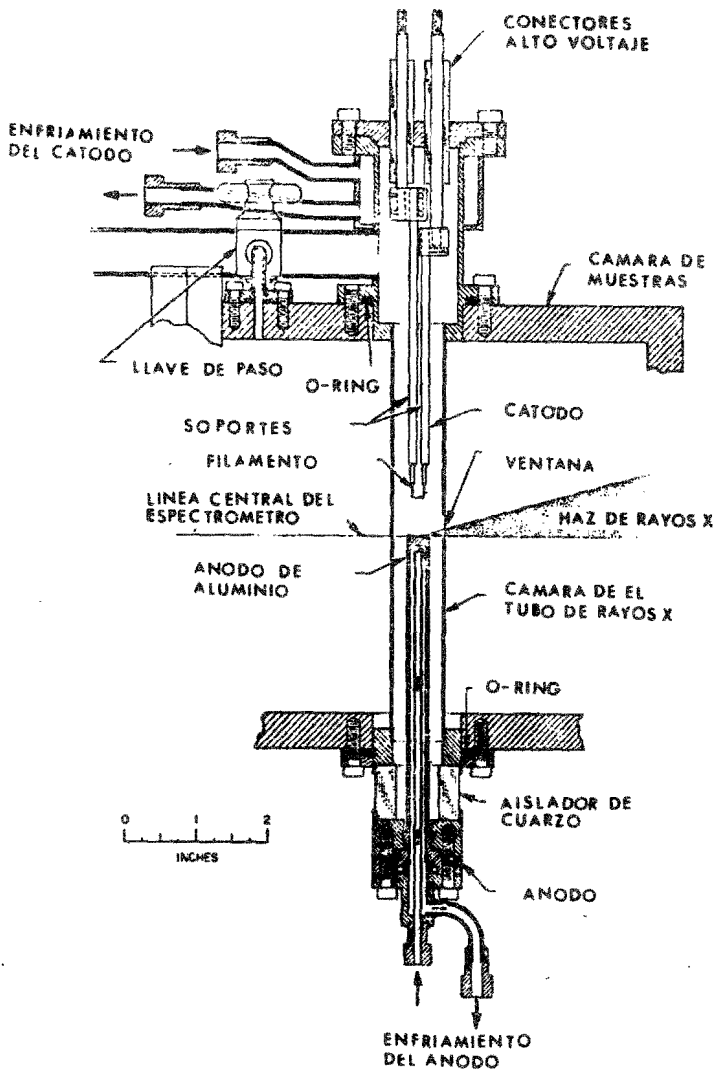


FIGURA 2.5 CORTE TRANSVERSAL DE EL TUBO DE RAYOS X

usa la ventana de Be, pero entonces disminuye mucho la intensidad de los rayos X al usar ánodo de Al.

Los dobletes $K_{\alpha 12}$ del Al y el Mg tienen energías de 1486.6 eV y 1253.6 eV respectivamente. La anchura a media altura (FWHM) de los dobletes es de 0.9 eV para el Al y 0.7 eV para el Mg. Además de estos dobletes se tienen otros de menor intensidad $K_{\alpha 34}$ con energías mayores que las de los dobletes principales. En la tabla I se presenta una lista de estos niveles con sus energías e intensidades relativas¹⁷.

Con objeto de optimizar la intensidad de los rayos X sobre la muestra, la superficie del ánodo se construyó formando un ángulo de 20° con la normal a la trayectoria de los electrones desde el filamento.

En la Tabla II se muestran los valores experimentales de la resolución¹⁸ cuando el sistema, de rejilla y rejilla supresora, de salida es igual al de entrada. Para este trabajo, donde la intensidad de los niveles es es muy pequeña y su anchura del orden de 5 eV, se usó el sistema de rejillas No. 3 con el que se obtiene una resolución de 0.13%.

C. PORTAMUESTRAS y CAMARA DE BLANCOS

El portamuestras para sólidos es una barra metálica larga, giratoria. En el extremo de la barra es posible poner cuatro muestras simultaneamente. Cada muestra puede situarse individualmente en posición frente -

TABLA I.- ENERGÍAS E INTENSIDADES RELATIVAS
DE LOS RAYOS X CARACTERÍSTICOS DE Al y Mg.

Rayos X	Anodo			
	Al		Mg	
	Energía(eV)	Intensidad relativa	Energía (eV)	Intensidad relativa
K_{α_1}	1486.7	100	1253.7	100
K_{α_2}	1487.1	50	1254.1	50
K_{α_3}	1496.2	7.3	1261.4	9
K_{α_4}	1498.2	2.2	1262.1	3
K_{β}	1557	0.8	1302	1

TABLA II. - RESOLUCIONES MEDIDAS PARA ALGUNOS
SISTEMAS DE REJILLAS.

SISTEMA	DIMENSIONES DE LAS REJILLAS (mm)		RESOLUCION EN ENERGIA %
	DEFINIDORA	SUPRESORA	
1	1.0 x 10	1.5 x 15	0.39
2	0.5 x 10	1 x 15	0.17
3	0.3 x 10	0.6 x 10	0.13
4	0.2 x 10	0.6 x 10	0.09
5	0.1 x 10	0.5 x 10	0.06

al haz de rayos X. Las muestras son depositadas en monturas de aluminio, que luego son insertadas en la barra. Las muestras analizadas en este caso son polvos y para depositarlas, se cubre la montura de aluminio con cinta de doble superficie engomada, antes de poner el polvo.

La barra portamuestras pasa a través de una cámara de transferencias. Esta cámara cuenta con un sistema de válvulas que permiten mantener las muestras en una atmósfera controlada. En este caso particular unicamente sirvió para obtener una presión adecuada y evitar la posible ruptura de la ventana del tubo de rayos X. Esta presión se lograba empleando una bomba de Zeolita enfriada con nitrógeno líquido y bombeando a través de una llave de paso situada en la cámara de transferencias. Todo este dispositivo puede separarse del espectrómetro, porque la cámara de muestras cuenta con una llave de paso. Cuando se usan muestras higroscópicas, entonces se introduce la cámara de transferencias a una atmósfera de Ar, donde las muestras son montadas. Debido a las válvulas con que cuenta esta cámara, es posible mantener las muestras en esa atmósfera inerte e introducir las al espectrómetro.

D. SISTEMA DE DETECCION

Los fotoelectrones de energía apropiada son enfocados sobre la rejilla de salida, donde son acelerados 50

volts antes de incidir en el detector. Este es un multiplicador de electrones UILARD modelo No. B419BL. Con objeto de asegurar a los electrones un camino libre medio que les permita llegar al detector, es necesario tener una presión no mayor de 10^{-6} torr, lo que se logra con la bomba turbomolecular. Con objeto de proteger al detector, cuando la presión es mayor de la necesaria, se interrumpe automáticamente el voltaje aplicado a sus extremos.

E. BOBINA DE HELMHOLTZ

Es necesario minimizar los campos magnéticos cercanos al espectrómetro, pues pueden modificar la trayectoria de los electrones que están siendo analizados. Por eso los materiales usados en la construcción del espectrómetro fueron aluminio y latón. Además para cancelar el campo magnético terrestre y los campos espúreos en la región de interés, se emplearon tres pares de bobinas de Helmholtz mutuamente perpendiculares. Estas son bobinas cuadradas con 2 m. de lado y producen una región homogénea de campo magnético, en la zona por donde se mueven los electrones, permitiendo además un fácil acceso al espectrómetro. La corriente se les proporciona a través de dos fuentes de alimentación FLUKE modelo 313A. El campo magnético se mide continuamente con un magnetómetro HEWLET PACKARD modelo 3529A y se ajusta la corriente en las bobinas hasta obtener un campo menor de 2×10^{-4} Gauss. Las bobinas horizontales se conectan permanentemente al magnetómetro con un servome

canismo que permite ajustar automáticamente la corriente y así balancear las fluctuaciones del campo.

3. INTERPRETACION Y ANALISIS DE DATOS

Todas las muestras analizadas fueron obtenidas de F.E. Obenshain y J.C. Love, quienes también las usaron en sus experimentos de Espectroscopia Mossbauer¹⁹. Los espectros de fotoelectrones se obtuvieron usando los rayos X del Al y del Mg.

Además de los niveles de los metales de transición, en cada muestra se midieron los niveles 1s del carbón y del oxígeno. El primero sirve como referencia (285 eV) y proviene de los sellos de hule usados en el espectrómetro o del aceite de las bombas empleadas en el sistema. El segundo nivel se usó para conocer la forma y dimensiones del fondo, que siempre aparece asociado a cada nivel, a energías de amarre mayores que el mismo.

La energía de amarre de un nivel se calculó usando la expresión siguiente:

$$E_a = E_r + \gamma \Delta C + \beta \Delta P \quad (3)$$

donde E_r es la energía de amarre del nivel de referencia, γ es la constante del voltaje de diente de sierra empleado (eV/canal), β es la constante del voltaje de placas (eV/volt), ΔC es la diferencia entre el número de canal correspondiente al nivel de referencia y el

número de canal del nivel medido, y ΔP es la diferencia entre el voltaje de placa usado con el nivel de referencia y el aplicado al nivel de interés. El nivel de referencia se mantiene constante, como ha podido comprobarse mezclando KCl con algunas muestras y midiendo las energías de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del potasio relativas al C_{1s} , las cuales permanecen constantes dentro del error experimental.

Para determinar γ , se sitúa un nivel muy estrecho en ambos extremos del multicanal (e.g. O_{1s}), variando el potencial aplicado a las placas. Durante el desarrollo de esta investigación, se comprobó varias veces el valor de esta constante, obteniéndose $\gamma = 0.245$ eV/canal.

La constante del voltaje de placa se determina midiendo las energías cinéticas del nivel $1s$ del Mg y del electrón Auger Mg K- L_3L_3 . Las energías de estos niveles se conocen con mucha precisión y tanto ΔC como ΔP se determinan del experimento, si se usa la ecuación (3) es posible determinar β . El valor así determinado es de $\beta = 4.057$ eV/volt.

Para poder determinar la posición del máximo de los niveles, fué necesario hacer las siguientes consideraciones:

- a) Asociado a cada nivel se tiene un fondo, cuya

forma se determina con la del fondo correspondiente al nivel $1s$ del oxígeno.

b) A energías de amarre menores al nivel principal, aparecen los niveles debidos a la radiación $K_{\alpha 34}$, como puede verse fácilmente examinando la Tabla I.

c) Algunos niveles Auger pueden aparecer en la región de interés.

d) Frecuentemente dos niveles se traslapan, haciendo necesaria su deconvolución.

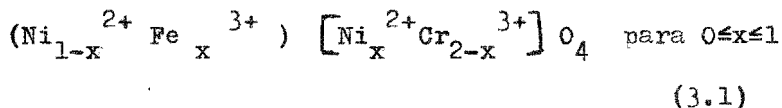
Una vez obtenidos los resultados del número de cuntas por canal, se imprimieron, se tomó una fotografía - del espectro en el osciloscopio y se perforaron en cinta de papel. Después estos datos en cinta perforada se pasaron a tarjetas I B M. Estas se usan en el programa - CAICOMP PLOT que grafica los resultados y obtiene los errores estadísticos (ver figura 2.4). Después la deconvulación de los espectros se hizo por medio de un Analizador de Curvas DUPONT modelo 310, el cual permite generar hasta diez gaussianas diferentes, así como determinar sus intensidades relativas.

CAPITULO III. TEORIA

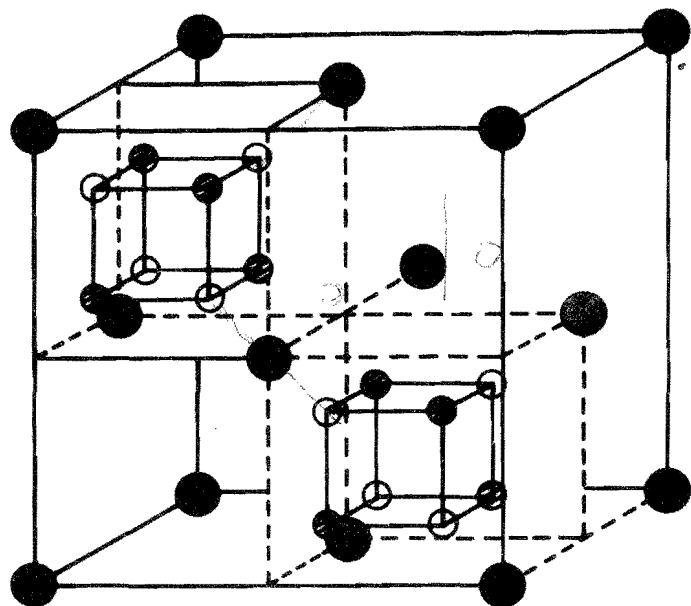
1. DESCRIPCION DEL SISTEMA ESTUDIADO

La estructura normal de las espinelas consiste en sitios tetrahedrales (A) y sitios octahedrales (B), - en una subred del óxido AB_2O_4 con estructura cúbica centrada en las caras, donde A es un ión metálico divalente y B es un ión trivalente. En la figura 3.1 se muestra un esquema de estas espinelas, donde puede verse que por cada celda unitaria se tienen 8 sitios A y 16 sitios B. Por otro lado en una estructura de espinela invertida, los iones trivalentes ocupan los sitios A y los 16 sitios B contienen una mitad de iones trivalentes y la otra de divalentes²⁰.

La distribución de cationes en las espinelas investigadas $Ni_xFe_{2-x}Cr_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) está dada por la fórmula siguiente:



donde los iones en () están en sitios tetrahedrales A y los incluidos dentro de [] están en sitios octahedrales B. Para $x > 1$, tanto Ni^{2+} como Cr^{3+} están en sitios B²¹.



- Sitios A
- Oxígeno
- ⊘ Sitios B

FIG. 3-1 ESTRUCTURA DE LAS ESPINELAS

Estas espinelas han sido objeto de muchos estudios experimentales y teóricos. Dentro de los primeros pueden mencionarse aquellos donde se usó la difracción de neutrones²², los rayos X a bajas temperaturas²³, la espectroscopía Mössbauer²⁴, etc. Estos estudios han permitido conocer la distribución de cationes, el tipo de configuración de sus momentos magnéticos de acuerdo al modelo de Néel o al de Yafet-Kittel²⁰, así como su estructura cristalina. Al estudiar la estructura se ha encontrado que las espinelas sufren distorsiones tetragonales (debidas a la interacción espín-órbita) y un fuerte efecto Jahn-Teller para temperaturas menores de 310° K y composiciones $0 \leq x \leq 1$. En cuanto a los estudios teóricos, estos tratan de explicar los resultados experimentales mediante la competencia entre la interacción espín-órbita y el efecto Jahn-Teller²⁵.

Para comprender mejor la razón de estas distorsiones, puede enunciarse el Teorema de Jahn y Teller: -- "Cuando el estado orbital de un ión es degenerado, pero no un doblete de Kramers, los ligandos experimentaran fuerzas que distorsionan la estructura cristalina, hasta que el ión asume una configuración de menor simetría y menor energía"²⁶. En el presente caso, el estado base del ión Ni^{2+} está orbitalmente degenerado en simetría cúbica y entonces es de esperarse el efecto en estas espinelas.

2. CAMPO MAGNETICO HIPERFINO

Por medio de la espectroscopia MÖssbauer es posible obtener el valor del campo magnético hiperfino, tanto para los sitios A, como para los sitios B de estas espinelas, midiendo el espectro por medio de la resonancia nuclear gama de ^{61}Ni . Sin embargo, el problema principal esta en que el campo magnético hiperfino medido, esta formado por varias contribuciones, a saber: el término de contacto H_C , el término órcital H_L y el término dipolar H_D que resulta despreciable para este caso particular^{27D}.

A. Término de Contacto H_C .

Debido a la interacción de intercambio, los electrones del carozo con el mismo espín que los electrones de valencia, experimentan un efecto mayor que el de los electrones del carozo con espín antiparalelo. Esto produce diferentes funciones de onda radiales para los espines diferentes, resultando una densidad de espín neta

$$|\Psi_+(r)|^2 - |\Psi_-(r)|^2 \text{ en cada una de las subcapas del carozo.}$$

Como esta densidad de espín es finita en el núcleo para los electrones s del carozo, se produce por medio de la interacción de contacto de Fermi entre los espines electrónico y nuclear, un campo magnético hiperfino, conocido como término de contacto de Fermi.

Para obtener este campo magnético, deben sumarse las contribuciones individuales de las capas s, matemáticamente esta dado por la expresión siguiente²⁸:

$$H_c = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \sum_{\text{ns capas}} \langle |\Psi_{\text{ns}\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{\text{ns}\downarrow}(0)|^2 \rangle \quad (3.2)$$

donde la expresión contenida entre brackets es el valor de expectación para la densidad de espín en el núcleo ($r=0$) y μ_B es el magnetón de Bohr. Una expresión equivalente es:

$$H_c = 2S\chi \quad (3.3)$$

donde S es el espín total y χ el campo de polarización del carozo por espín no apareado; de acuerdo con los resultados experimentales χ es aproximadamente constante para cada una de las series de los metales de transición²⁹.

Cálculos teóricos de H_c para Ni^{2+} han sido efectuados por Watson et al, usando funciones de Hartree-Fock con el espín polarizado, en los que se supone una forma analítica para las funciones de onda radiales. En particular se calcularon las contribuciones de cada una de las subcapas s, tanto para un ión libre, como para un ión en un campo cúbico consistente en ocho cargas puntuales rodeándolo³⁰. Los resultados de estos cálculos se muestran en las columnas 2 y 3 de la Tabla III. Esta tabla contiene también, en la columna 4, el porcentaje de cambio de pasar del ión libre al ión en un campo. cú

TABLA III. CONTRIBUCIONES TEORICAS DE LAS
SUBCAPAS s AL TERMINO DE CONTACTO H_C PARA
 Ni^{2+} (29,30).

SUBCAPA	H_C (kGauss)		PORCENTAJE DE CAMBIO EN H_C (%)
	Ni^{2+} (libre)	Ni^{2+} (campo cúbico)	
1s	-22.7	-26.9	-1.3
2s	-810.0	-850.4	-12.2
3s	+500.9	+602.0	+30.5
TOTAL	-331.8	-275.3	+17.0

bico. De estos resultados se observa que la contribución relativa de la capa 1s es despreciable, en tanto que las contribuciones de las subcapas 2s y 3s son grandes y de signos opuestos. Sin embargo el cambio principal en el campo magnético hiperfino, parece ligado al comportamiento en la subcapa 3s. En el caso de campos cristalinos más complicados, no se han hecho cálculos dada la dificultad que esto representa.

Además de los cálculos usando funciones analíticas, se han efectuado otros numéricos más exactos³¹ y otros con corrección relativista³². Para el caso particular de los metales de transición de la primera serie, estos cálculos no reproducen los resultados experimentales y la discrepancia principalmente se atribuye al efecto de correlación electrónica que no es considerado en ellos. La comparación entre los valores experimentales y los cálculos teóricos, de las densidades de espín electrónico definidas en la ecuación 3.3, se muestra en la tabla IV. Los valores experimentales de χ se determinan a través de su relación con el parámetro a_s de estructura hiperfina; el cual se mide experimentalmente. Este parámetro está dado por

$$a_s = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \mu_N g_I \langle r^{-3} \rangle_s, \text{ donde } \mu_N \text{ es el magnetón nuclear y } g_I \text{ es el factor nuclear } g \text{ en magnetones nucleares. El término } \langle r^{-3} \rangle_s, \text{ cuyo valor puede calcularse usando la expresión dada, se debe en general tanto al término de contacto como a los efectos relativistas, o sea:}$$

TABLA IV. COMPARACION ENTRE LAS DENSIDADES, TEORICAS
Y EXPERIMENTALES, DE ESPIN ELECTRONICO EN EL NUCLEO
 χ (u.e.).^a

ELEMENTO	DENSIDAD DE ESPIN χ		
	EXPERIMENTAL	TEORICA	
		NO-RELATIVISTA	CORREGIDO RELATIVISTA
Sc	-0.59	-0.30	-0.30
Ti	-0.49	-0.44	-0.43
V	-0.62	-0.48	-0.48
Cr	---	-0.55	-0.55
Mn	-0.78	-0.59	-0.57
Fe	-0.87	-0.65	-0.63
Co	-0.93	-0.68	-0.67
Ni	-1.2	-0.74	-0.68
Cu	-2.03	-0.8	-0.73

a) Tomados de la referencia 32

$$\langle r^{-3} \rangle_s = \langle r^{-3} \rangle_{\text{relativista}} + \langle r^{-3} \rangle_{\text{contacto}}$$

Finalmente se tiene la relación siguiente $\chi = \frac{3}{2} \langle r^{-3} \rangle_{\text{cont.}}$

B. Término Orbital H_L .

La interacción con el momento angular produce la componente orbital del campo magnético hiperfino y su expresión es la siguiente:

$$H_L = -\mu_B \langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle L \rangle = -\mu_B \langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle g - 2.0023 \rangle \langle S \rangle \quad (34)$$

donde $\langle L \rangle$ es el valor de expectación del momento angular, g es la razón giromagnética y $\langle S \rangle$ es el valor de expectación del espín. En principio, para iones libres, teóricamente pueden calcularse todos los factores que intervienen en esta expresión. Además usando diferentes métodos experimentales se pueden determinar los valores de $g(\text{EPR})$ y $\langle S \rangle$ (difracción de neutrones). Los valores de g se han medido para el Ni^{2+} en sitios octahedrales, pudiéndose así reproducir los resultados experimentales obtenidos por Espectroscopía Mőssbauer. Pero en el caso del Ni^{2+} en los sitios A, esto no es posible por la degeneración del estado base, la que no permite establecer una simple relación entre g y H_L , que además se complica debido al efecto Jahn-Teller y a la interacción espín-órbita.

Por todo lo anterior, se deduce que los resultados experimentales del campo magnético hiperfino para las espinelas con Ni^{2+} en sitios A, no pueden ser explica-

dos teóricamente, a menos que exista alguna forma de conocer la variación de alguno de los términos que constituyen el campo magnético hiperfino. Precisamente usando XPS es posible conocer las variaciones del término de contacto, al medir el desdoblamiento de multipletes en las subcapas s.

3. DESDOBLAMIENTO DE MULTIPLETES.

En todos los sistemas con capas abiertas, i.e. donde al menos uno de los momentos totales, el angular \underline{L} o el espín \underline{S} son diferentes de cero, al extraer un electrón con números cuánticos l, s se obtiene un ión con momentos \underline{L}' y \underline{S}' dados por:

$$\begin{aligned} |\underline{L} - \underline{l}| \leq \underline{L}' \leq |\underline{L} + \underline{l}| \\ \underline{S}' = \underline{S} \pm 1/2, \quad \underline{S}' \geq 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Por lo tanto en un sistema con capas cerradas ($L=S=0$) el estado del ión tendrá $L' = l$ y $S' = 1/2$, o sea una sola línea. Aplicando las reglas (3.5) a un sistema de capas abierto, al cual se le extrae un electrón del carozo, habrá más de un estado final. Cuando en particular $L = 0$ o $l = 0$, solo habrá dos estados finales posibles, aquellos con $L' = \max(L, l)$ y $S' = S + 1/2$ o $S' = S - 1/2$. De acuerdo con las reglas de Hund el estado de energía más bajo será el de $S' = S + 1/2$.

Siguiendo el razonamiento anterior, al formarse un agujero 3s en un compuesto de un metal de transición de la primera serie, con espines de valencia no apareados,

la interacción de intercambio producirá un efecto de atracción sobre los espines paralelos al espín de valencia y un efecto de repulsión sobre los antiparalelos, dando lugar a dos estados finales. De la teoría atómica de multipletes³³, la interacción de intercambio entre los electrones i y j está dada por la expresión:

$$K_{ij} = \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \sum_{k=0}^{\infty} [C^k(l_i m_i, l_j m_j)]^2 G^k(n_i l_i, n_j l_j) \quad (3.6)$$

donde $C^k(l_i m_i, l_j m_j)$ es un coeficiente de Clebsch-Gordan y $G^k(n_i l_i, n_j l_j)$ es la integral de intercambio de Slater. De esta expresión se obtiene que solo los espines paralelos al de valencia se verán afectados. Usando esta ecuación se obtiene el desdoblamiento debido a la interacción de intercambio entre los electrones $3s$ y $3d$ ³⁴:

$$\Delta E = \left(\frac{2S + 1}{5} \right) G^2(3s, 3d) \quad (3.7)$$

donde S es el espín para el estado base y la integral de Slater se expresa como sigue:

$$G^2(3s, 3d) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{3s}(r_1) R_{3d}(r_2) R_{3s}(r_2) R_{3d}(r_1) \frac{2r_1^2 r_2^2}{r_{12}^3} dr_1 dr_2 \quad (3.8)$$

donde R_{3s} y R_{3d} son las funciones de onda radiales para los orbitales respectivos. Para calcular la integral de Slater se han usado dos aproximaciones:

a) Orbital congelado. Aquí los estados finales después del impacto de los rayos X se consideran como estados LS puros. Para obtener el desdoblamiento se calcula la diferencia entre los dos estados, usando los orbitales del estado inicial, calculados por medio del método restringido de Hartree-Fock (RHF), i.e. con las mismas funciones radiales para ambos espines. Usando esta aproximación, las intensidades relativas entre los dos estados son iguales al cociente de sus multiplicidades.

b) Orbitales optimizados. En esta aproximación se hacen cálculos separados RHF para los dos estados finales de cada sistema, restando después las energías totales. En estos cálculos se toma en cuenta la relajación de todos los orbitales después de ocurrir la extracción del electrón ns.

Estas aproximaciones reproducen bastante bien el comportamiento de los valores experimentales del desdoblamiento en la subcapa 3s, pero su magnitud es aproximadamente el doble. Esto fue comprobado por J. C. Carver et al.³⁵ y la figura 3.2 muestra la comparación entre los resultados teóricos por ellos obtenidos, normalizados al valor experimental para Fe^{3+} , y los experimentales para los fluoruros de los metales de transición de la primera serie, como una función del número de electrones en la subcapa 3d.

Para corregir esta discrepancia es necesario to

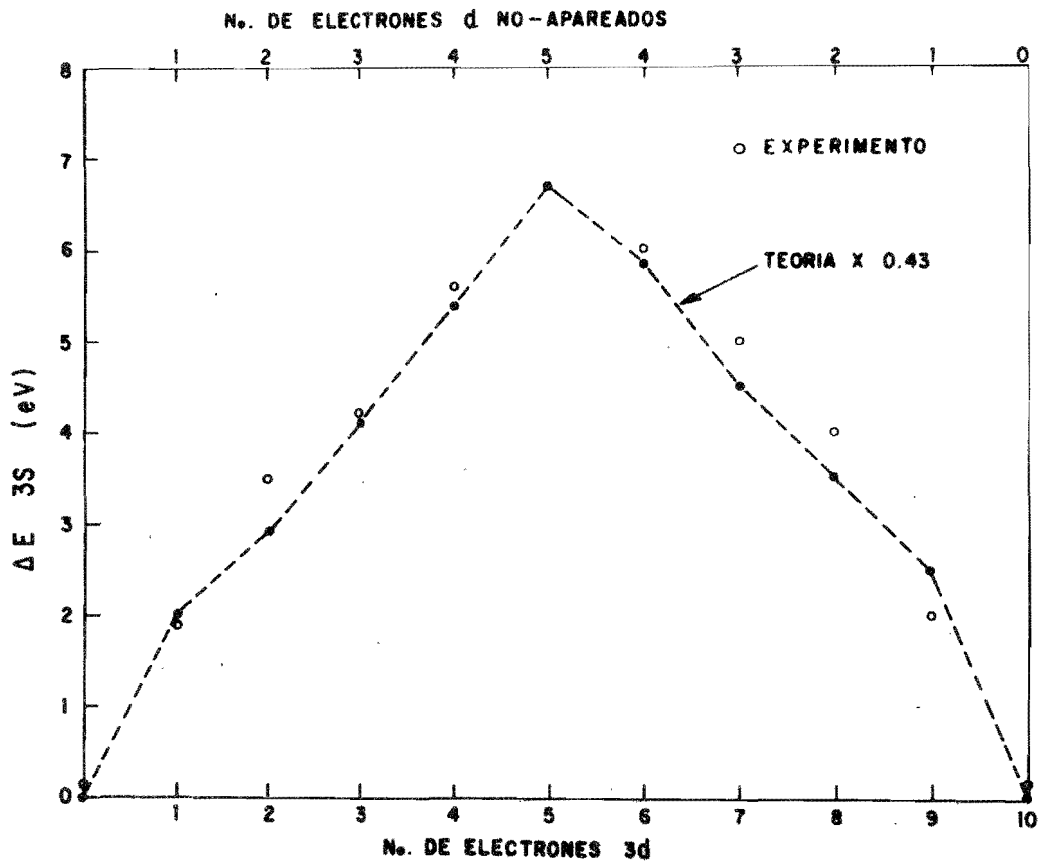


FIGURA 3.2 DESDOBLAMIENTO DE MULTIPLETES EN FLUORUROS. COMPARACION ENTRE VALORES EXPERIMENTALES Y TEORICOS (NORMALIZADOS AL F_0^{3+}).

mar en cuenta el efecto de correlación, considerando una interacción de configuraciones que produzca los mismos dos estados finales, así como la covalencia al variar el compuesto, pues el desdoblamiento se reduce al aumentar esta³⁵. Al incluir la correlación las predicciones coinciden razonablemente con el experimento, al menos en el caso de MnF_2 ³⁶, tanto en los desdoblamientos como en las intensidades relativas.

Ya que tanto el término de contacto del campo magnético hiperfino H_C , como el desdoblamiento de múltipletes en las subcapas s, son producidos por la interacción de intercambio, es de esperarse alguna relación entre ambos efectos. Además para efectuar un cálculo teórico más exacto, en los dos parece necesario introducir el efecto de correlación.

Experimentalmente Hüfner y Wertheim³⁷ encontraron una relación directa entre estos dos fenómenos, para el caso simple de algunos compuestos de metales de transición con $L = 0$, o sea cuando $H_L = 0$ y el campo medido es igual a H_C . En ese trabajo la comparación se hizo en términos de la ionicidad de los compuestos y sus resultados se muestran en la figura 3.3. Estos resultados para los iones Fe^{3+} y Mn^{2+} y los metales correspondientes muestran una relación de proporcionalidad directa. Por lo tanto es de esperarse que midiendo los desdoblamientos en el caso de iones con $L \neq 0$, pueda conocerse el comportamiento del término de contacto de Fermi.

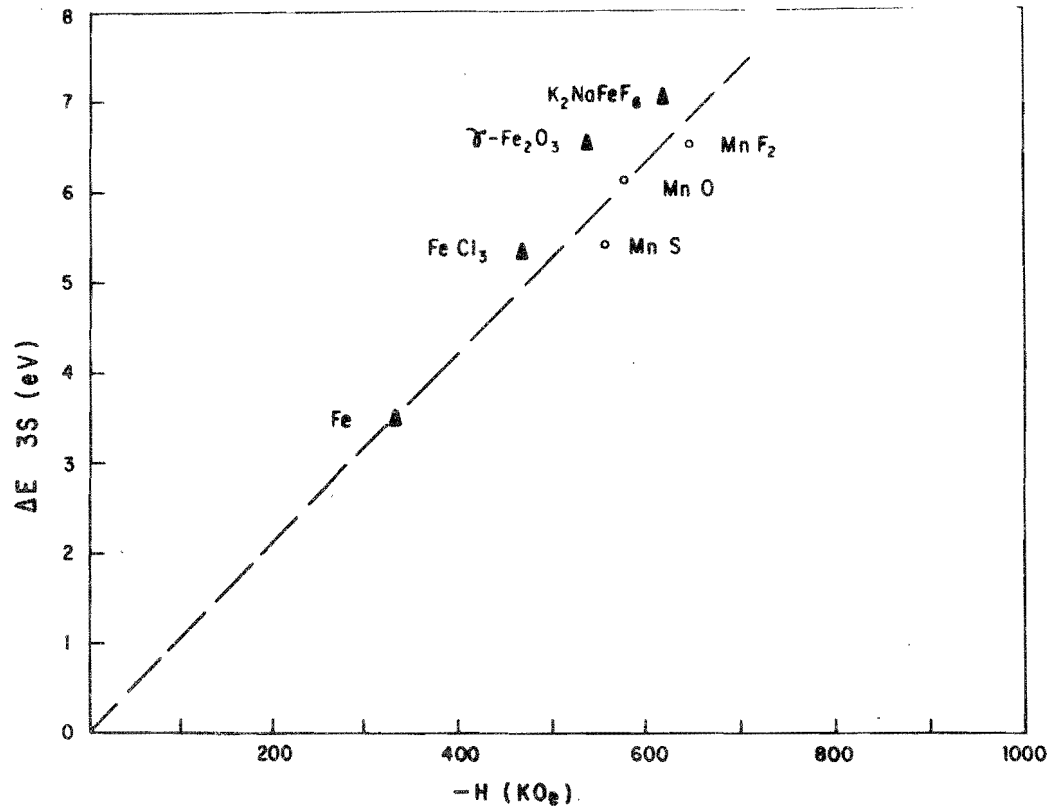


FIGURA 3.3 COMPARACION ENTRE EL DESDOBLAMIENTO DE MULTIPLETES Y EL CAMPO MAGNETICO HIPERFINO.

4. ESTADOS EXCITADOS. SHAKE-UP Y SHAKE-OFF³⁸.

Después que un electrón es extraído del carozo de un átomo, se produce un cambio repentino del apantallamiento que sienten los electrones externos, y este cambio súbito en el potencial puede dar lugar a un estado excitado (shake-up) o a la promoción de un electrón externo hacia el continuo (shake-off).

Considérese un sistema general de N electrones en su estado base. Este sistema está descrito por la función de onda total $\Psi(N)$, que es una solución de la ecuación de Schrödinger :

$$H_N \Psi_0(N) = E_0^N \Psi_0(N) \quad (3.9)$$

Cuando ocurre una perturbación muy rápida, la aproximación súbita (sudden approximation) supone que durante este corto tiempo la función de onda no cambia. Generalmente el proceso de fotoionización es muy rápido - al usar rayos X y la aproximación será válida. Esta rápida perturbación significa que rápidamente el Hamiltoniano de N partículas, cambia a uno de $N-1$ partículas

$$H_0(N) \rightarrow H_i(N-1) \quad (3.10)$$

cuando un electrón i es fotoionizado. Entonces el sistema de $N-1$ electrones estará descrito por la función de onda $\Psi_i(N-1)$, la cual se obtiene de la relación:

$$\Psi_i^*(N-1) = \alpha_i \Psi_0(N) \quad (3.11)$$

donde α_i denota al operador que aniquila al electrón i . La función de onda del estado excitado $\Psi_i^*(N-1)$, en ge-

neral no es una eigenfunción del nuevo Hamiltoniano:

$$H_i^{(N-1)} \Psi_k^{(N-1)} = E_k^{N-1} \Psi_k^{(N-1)} \quad k=0,1,2,\dots \quad (3.12)$$

El conjunto de eigenfunciones $\{\Psi_k^{(N-1)}\}_0^\infty$ forma un conjunto completo y ortogonal, el cual puede tomarse como ortonormal. Entonces la función de onda $\Psi_i^{*(N-1)}$ puede desarrollarse en términos de este conjunto:

$$\Psi_i^{*(N-1)} = \sum_k c_{ik} \Psi_k^{(N-1)} \quad (3.13)$$

donde los coeficientes están dados por la integral:

$$c_{ik} = \langle \Psi_i^{*(N-1)} | \Psi_k^{(N-1)} \rangle \quad (3.14)$$

La probabilidad de encontrar el sistema de $N-1$ electrones, después de la fotoionización en un estado k está dada por:

$$P_{ik} = |c_{ik}|^2 = |\langle \Psi_i^{*(N-1)} | \Psi_k^{(N-1)} \rangle|^2 \quad (3.15)$$

De acuerdo con esta expresión, el operador que gobierna las probabilidades de transición es la unidad, o sea que se trata de transiciones monopolares y por lo tanto solo están permitidas las transiciones, entre estados de la misma simetría, esto es para átomos:

$$\Delta J = \Delta L = \Delta S = \Delta M_S = \Delta M_L = \Delta M_J = 0 \quad (3.16)$$

lo cual significa que el momento angular y el espín del sistema, el momento angular y el espín de los electrones individuales no cambian.

Usando la aproximación súbita y funciones de onda relativistas de Hartree-Fock, G.W Nestor Jr. efectuó

el cálculo de la suma de probabilidades shake-up más shake-off para iones de Ni^{39} . Estos resultados se muestran en la tabla V.

Ahora bien, como los dos procesos, la fotoionización y el shake-up, ocurren simultáneamente, entonces en el espectro de fotoelectrones se observarán dos niveles, el normal y otro a menor energía debido al electrón excitado. Usando la notación anterior, el nivel principal en el espectro corresponde a una transición al estado base del ión $\Psi_0(N-1)$. El otro estado final tiene un electrón en un orbital excitado y se observa en el espectro como una línea discreta cuya intensidad relativa es igual a la probabilidad correspondiente. La diferencia de energías entre el nivel principal y el satélite corresponde a la energía de excitación.

TABLA V. SUMA DE LAS PROBABILIDADES PARA LA OCURRENCIA DE SHAKE-UP Y SHAKE-OFF (%), PARA LA SUBCAPA 3d COMO UNA FUNCION DE LA VACANCIA EN LA CAPA INTERNA DE Ni^{2+} .

VACANCIA EN LA CAPA INTERNA	PROBABILIDAD (%)
1s	9.88
2s	10.43
$2p_{1/2}$	10.58
$2p_{3/2}$	10.56
3s	4.73
$3p_{1/2}$	4.55
$3p_{3/2}$	4.47

CAPITULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. RESULTADOS DE XPS.

Para cada espinela fué necesario obtener la posición del nivel de referencia C_{1s} , después se midió el nivel O_{1s} con objeto de conocer la forma y extensión del fondo. Como ya se vió en el capítulo anterior, es muy probable que aparezcan líneas satélite debidas al shake up, por lo tanto además de medir la región $3s$ del níquel, se obtuvieron los espectros de los niveles $3p$, $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$.

En la Tabla VI se muestran los valores experimentales de las energías de amarre para los diferentes niveles en cada uno de los elementos de interés en esta investigación. De estos valores publicados por Siegbahn⁴⁰, y recordando que el fondo asociado a cada nivel empieza junto a el y se extiende hasta ~ 50 eV, es de esperarse que exista traslape entre muchos de los niveles (e.g. Ni $3p$ y Cr $3s$). Pero además es posible que alguna transición Auger este en esa región, complicándose más los espectros medidos. En la misma Tabla se dan las energías cinéticas de las principales transiciones Auger⁴¹ para los elementos presentes en las muestras investigadas. En aquellos casos donde interfería un nivel Auger, se cambio la radiación incidente, con lo cual se modificó su posición respecto al nivel de interés y así pudo eliminarse su contribu

TABLA VI. ENERGIAS DE AMARRE DE FOTOELECTRONES^a Y CINÉTICAS
DE ELECTRONES AUGER^b, PARA C, O, Cr, Fe y Ni (eV).

ELEMENTO	NIVELES DE FOTOELECTRONES						NIVELES MAS INTENSOS DE ELECTRONES AUGER.
	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	
C	285						
O	532	24	7				510
Cr		695	584	575	74	43	571, 529, 489
Fe		846	723	710	95	56	703, 651, 598, 562
Ni		1008	872	855	112	68	848, 783, 775, 716

a) Referencia 40

b) Referencia 41

ción.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran los niveles C_{1s} y O_{1s} medidos en la espinela $NiFe_2O_4$. Para obtener estos espectros se usó un ánodo de magnesio con un voltaje de barrido de 50 volts. El espectro de C_{1s} se obtuvo con 15 minutos de exposición y un voltaje de placas de 236 volts. Puede observarse en la figura 4.1 la presencia de los niveles satélite debidos a la radiación α_{34} así como también tener una idea de la resolución del instrumento. El espectro de O_{1s} se obtuvo con un tiempo de exposición de 10 minutos y un voltaje de placas de 172 volts. En esta figura se observa que sobre la línea horizontal del fondo, aparece hacia la región de mayor energía de amarre, la contribución debida a las pérdidas de energía de algunos electrones en el sólido al excitar los plasmones.

En la figura 4.3 se muestran los espectros correspondientes a los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Ni. Los espectros presentados se obtuvieron con un ánodo de aluminio y un voltaje de barrido de 50 volts. En este caso el voltaje aplicado a las placas fué de 151 volts, con un tiempo de exposición de 43 minutos. En esta figura puede apreciarse la presencia del nivel satélite (SAT) asociado a cada uno de los niveles principales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. Estos satélites aparecen a mayor energía de amarre y son producidos por el efecto shake-up descrito en el capítulo anterior.

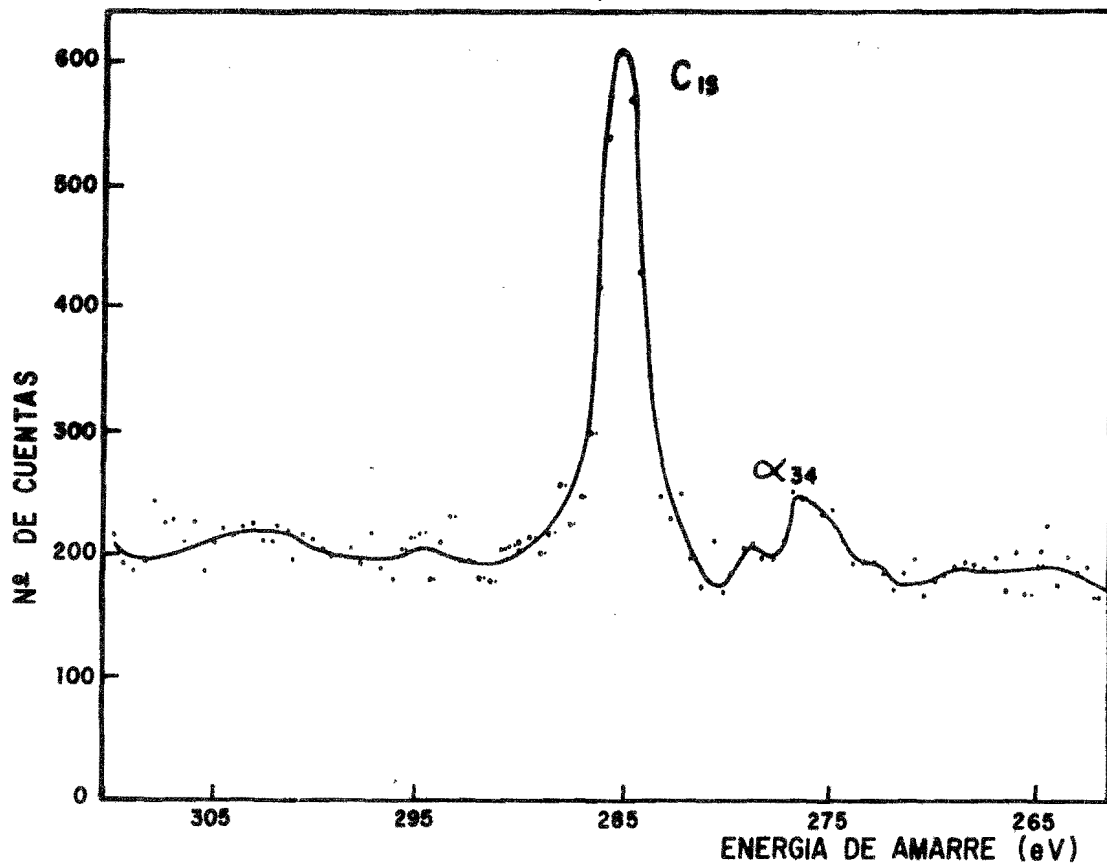


FIG. 4-1 NIVEL C_{1s} DE LA ESPINELA NiFe₂O₄

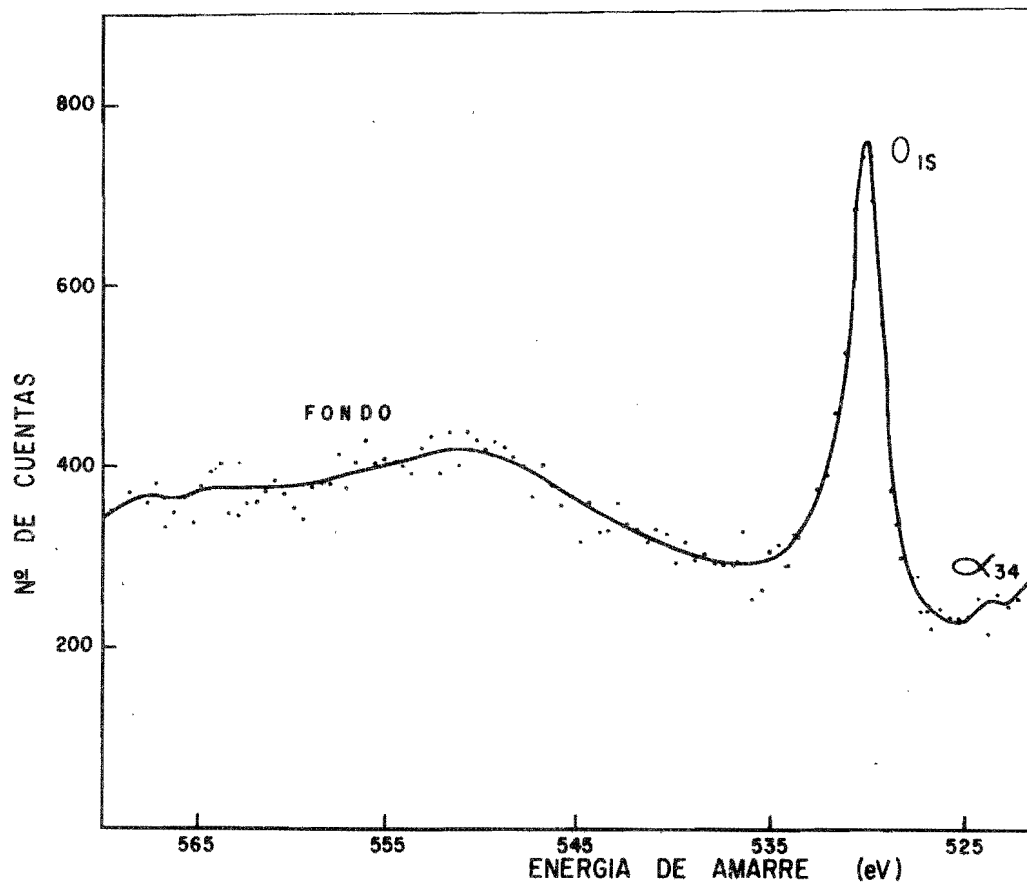


FIG. 4.2 ESPECTRO O_{1s} DE LA ESPINELA Ni Fe₂ O₄

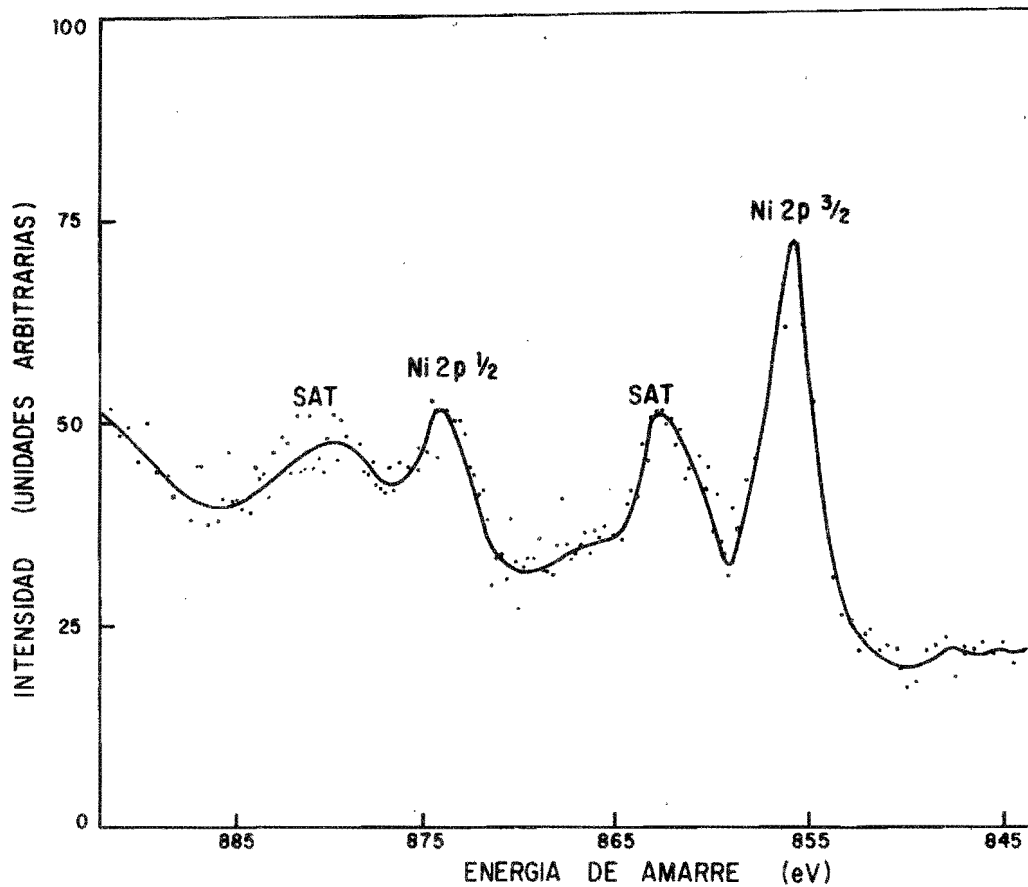


FIG. 4.3 ESPECTRO Ni 2p DE LA ESPINELA NiFe_{1.5}Cr_{0.5}O₄

En la figura 4.4 se muestra el espectro de la región 3p del Ni, para el caso de la espinela $\text{NiFe}_{1.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_4$. En esta región también aparecen los niveles Cr3s, Cr 3p y Fe 3p, como era de esperarse de acuerdo con los valores presentados en la Tabla VI. Este espectro fué obtenido durante un tiempo de exposición de 35 minutos y un voltaje en las placas de 350 volts.

Los espectros presentados en las figuras 4.3 , 4.4 y los semejantes para las otras espinelas, fueron obtenidos con objeto de evaluar el efecto shake-up. Para corregir este efecto en el desdoblamiento de multipletes 3s. se hicieron las suposiciones siguientes:

1) La energía de excitación, necesaria para el shake-up, es independiente de la subcapa del carozo de donde se extrae el electrón y por lo tanto puede encontrarse midiendo la separación correspondiente en el espectro 2p.

2) La probabilidad de transición es casi igual para fotoionización en las subcapas 3s o 3p, pero es alrededor de tres veces mayor para agujeros en las capas K y L. Esto ha sido verificado experimentalmente por algunos investigadores⁴². Además con los resultados teóricos para la suma de probabilidades de transición, presentados en la Tabla V, pueden corroborarse ambas suposiciones. Por lo tanto usando la energía de excitación, determinada en los espectros 2p, se efectuó la deconvolución del espectro 3p y se estimó la intensidad del nivel de shake-up en este. Luego de acuerdo -

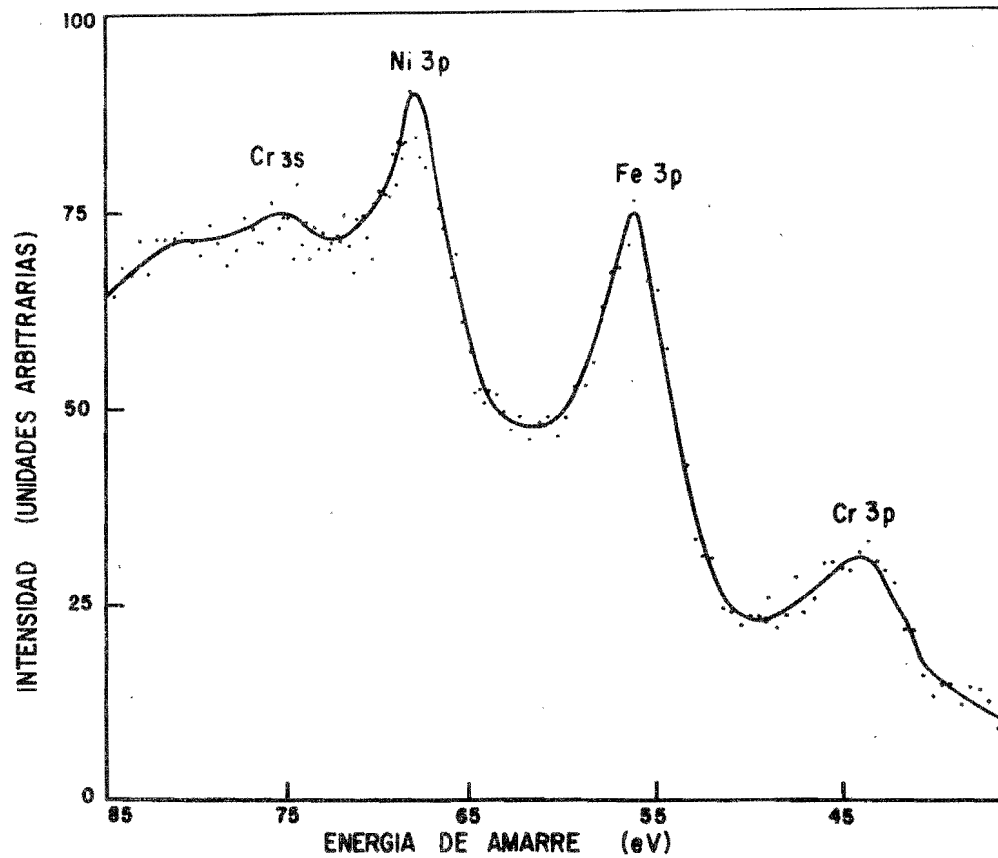


FIG. 4-4 ESPECTRO DE LA REGION 3p Y 3s DE LA ESPINELA
 $\text{Ni Fe}_{1.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_4$

con 2), se supuso que la misma intensidad esta presente en el espectro 3s.

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran como ejemplos los espectros Ni 3s de las espinelas NiCr_2O_4 y NiFe_2O_4 . - Estos y los correspondientes a las demás espinelas, se obtuvieron con un tiempo de exposición > 900 minutos y un voltaje de barrido de 50 volts. De hecho también -- fueron obtenidos los espectros para las composiciones - $x=0.15$ y $x=0.25$, pero la estadística obtenida con los - espectros 3s fué tan pobre que esos datos no se presentan en este trabajo. En estas figuras 4.5 y 4.6 se ha restado el fondo constante, las barras de error se obtienen de la manera usual y el nivel marcado con líneas y puntos corresponde al estado excitado. Con línea discontinua, se muestran tanto el fondo como las contribuciones debidas a los niveles 3s del Fe, que estan situados a mayor energía cinética y no aparecen en la figura presentada. También encerrado entre paréntesis se da - el estado espectroscópico de cada nivel.

Los valores experimentales, para los desdoblamientos y las intensidades relativas de los niveles se muestran en la Tabla VII. De estos resultados se observa - que el desdoblamiento de multipletes es esencialmente - constante, pues la variación máxima es menor de 10%.

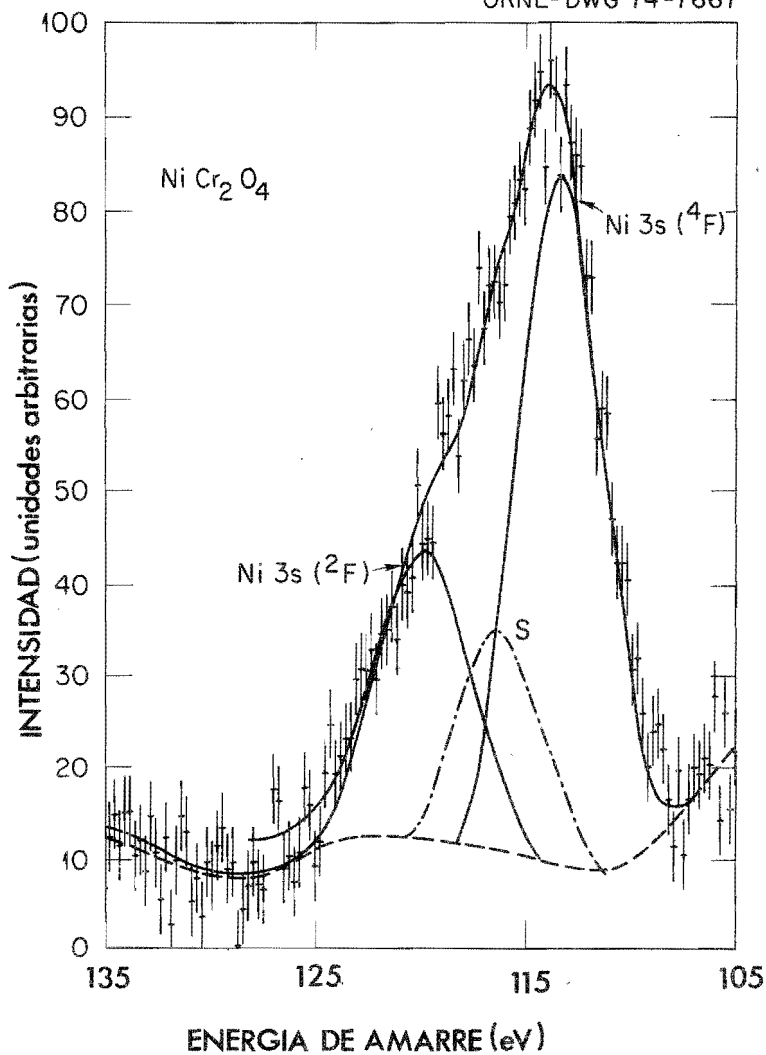


FIG.4.5 Espectro Ni 3s de la espinela NiCr_2O_4 . Niveles correspondientes al desdoblamiento de multipletes —, nivel shake-up -·-·- y fondo ----.

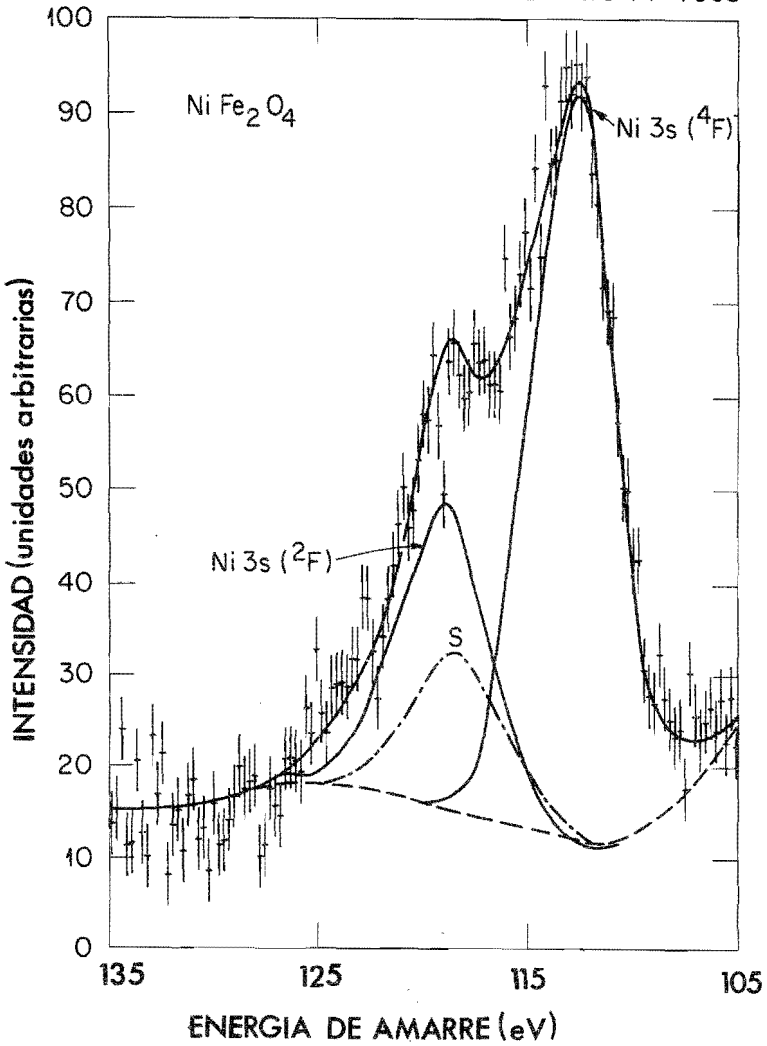


FIG.4.6 Espectro Ni 3s de la espinela NiFe₂O₄. Niveles correspondientes al desdoblamiento de multipletes —, nivel shake-up - - - - y fondo

TABLA VII. VALORES EXPERIMENTALES DE LAS
ENERGIAS DE SEPARACION Y LAS INTENSIDADES
PARA EL Ni 3s DE LAS ESPINELAS $\text{Ni Fe}_x \text{Cr}_{2-x} \text{O}_4$

ESPINEL	ΔE (eV) ^a	I ^b
$\text{Ni Cr}_2 \text{O}_4$	5.6	1.9
$\text{Ni Fe}_{0.5} \text{Cr}_{1.5} \text{O}_4$	5.4	1.7
Ni Fe Cr O_4	5.6	1.9
$\text{Ni Fe}_{1.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_4$	5.9	1.9
$\text{Ni Fe}_2 \text{O}_4$	5.4	1.9

a) ΔE es el desdoblamiento de multipletes.

b) I es el cociente de intensidades entre los niveles de mayor a menor espín.

2. RESULTADOS DE OTROS METODOS EXPERIMENTALES

A. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

En la Tabla VIII, se dan los resultados experimentales para el campo magnético hiperfino en los sitios A y B, que fueron obtenidos por otros investigadores usando Espectroscopía Mössbauer. Como era de esperarse en la región $0 \leq x \leq 1$ el campo magnético hiperfino del ^{60}Ni tiene contribuciones de ambos sitios. Otro resultado importante es la enorme diferencia entre los campos para los sitios A y los sitios B. Tomando en cuenta esta diferencia, podrían esperarse dos desdoblamientos de multipletes, uno por cada sitio. Sin embargo los resultados experimentales solo muestran uno, y por lo tanto el desdoblamiento medido se debe al promedio de las contribuciones. En vista de ello, para poder comparar los resultados de XPS con los de Espectroscopía Mössbauer, se calculó el valor promedio del campo magnético hiperfino debido a los dos sitios, multiplicando cada uno por la concentración relativa.

Para poder comprender mejor la razón de esta diferencia entre los valores del campo para los sitios tetrahedrales y octahedrales, se puede analizar con más detalle el campo magnético hiperfino. La componente orbital de este H_L , de acuerdo a su expresión teórica 3.4, puede variar con los factores siguientes:

TABLE VIII. CAMPO MAGNETICO HIPERFINO EN SITIOS TETRAHEDRALES (A) Y OCTAHEDRALES (B) DEL Ni , PARA LAS ESPINELAS $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$)^a.

ESPINELA	H_A (kOe)	H_B (kOe)
NiCr_2O_4	440	
$\text{NiFe}_{0.15}\text{Cr}_{1.85}\text{O}_4$	506	20
$\text{NiFe}_{0.25}\text{Cr}_{1.75}\text{O}_4$	560	20
$\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	630	49
$\text{NiFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$		84
NiFe_2O_4		94

a) Tomados de referencia 19.

a) El valor de expectación $\langle r^{-3} \rangle$, que es de esperarse no sea tan sensible al ambiente químico que rodea al ión, como lo es el término de contacto a través de la densidad de espín en el núcleo. Sin embargo, la competencia entre el efecto Jahn-Teller y la interacción espín-órbita, como ya se mencionó en el capítulo anterior distorsiona la estructura cristalina, lo cual en principio cambia el valor de $\langle r^{-3} \rangle$.

b) El valor de expectación del espín $\langle S \rangle$. Este puede tomar valores que difieren de la unidad debido a dos razones: i) transferencia de densidad de espín hacia los ligandos causada por la mezcla covalente y ii) el movimiento en el punto cero, de un sistema de espines ordenado antiferromagnéticamente en su estado base, reduce el espín promedio en cualquier ión. Sin embargo este efecto también estaría presente tanto en el desdoblamiento de multipletes, como en el término de contacto.

c) La razón giromagnética g . Debido a las distorsiones de la red cristalina, es de esperarse un cambio en el valor de g . Además este factor puede ser sensible al ambiente químico que rodea al ión. De hecho en algunos estudios se ha tratado de adjudicar a este factor el cambio observado en las propiedades magnéticas de estas espinelas¹⁸.

Con objeto de corroborar los incisos anteriores,

pueden considerarse por ejemplo los datos para algunos compuestos de Ni^{2+} . En la Tabla IX se dan los valores experimentales de g , $\langle S \rangle$ y H para los compuestos NiF_2 , $KNiF_3$ y NiO^{43} . De estos datos es evidente que existen variaciones, en dos de los factores mencionados, que cambian el valor del campo magnético hiperfino me dido, hasta en un 50%.

3. COMPARACION ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 4.7 se muestra el desdoblamiento de multipletes en $Ni\ 3s$, como una función de la composición química (círculos blancos). También se ha grafica do en la misma figura, el valor promedio del campo magnético hiperfino (escala vertical derecha) como una fun ción de la concentración (puntos negros). Con esta fi gura se nota que el campo magnético hiperfino promedio, sufre una enorme variación cuando el níquel cambia de co ordinación tetrahedral a octahedral. En la gráfica para el campo magnético, se indica con línea disconti nua la región de valores probables, pues hasta el momento no se tienen valores experimentales. En cuanto al desdoblamiento de multipletes es aproximadamente cons tante para toda la región estudiada.

TABLA IX. VALORES EXPERIMENTALES DE ALGUNAS
PROPIEDADES DE COMPUESTOS DEL NIQUEL.

COMPUESTO	$\langle S \rangle$	g	H (K O_e)
Ni F ₂	0.8 ^a	2.31	45
K Ni F ₃	0.851 ^b	2.29	64
Ni O	0.808 ^c	2.23	100

a) R.G. Shulman, Phys. Rev. 121 (1961) 125

b) M.T. Hutchings y H.S. Guggenheim, J.Phys. 3 (1970) 1303.

c) B.E.F. Fender, A.J. Jacobsen y F.A. Wedgewood, J. Chem.
Phys. 48 (1968) 990.

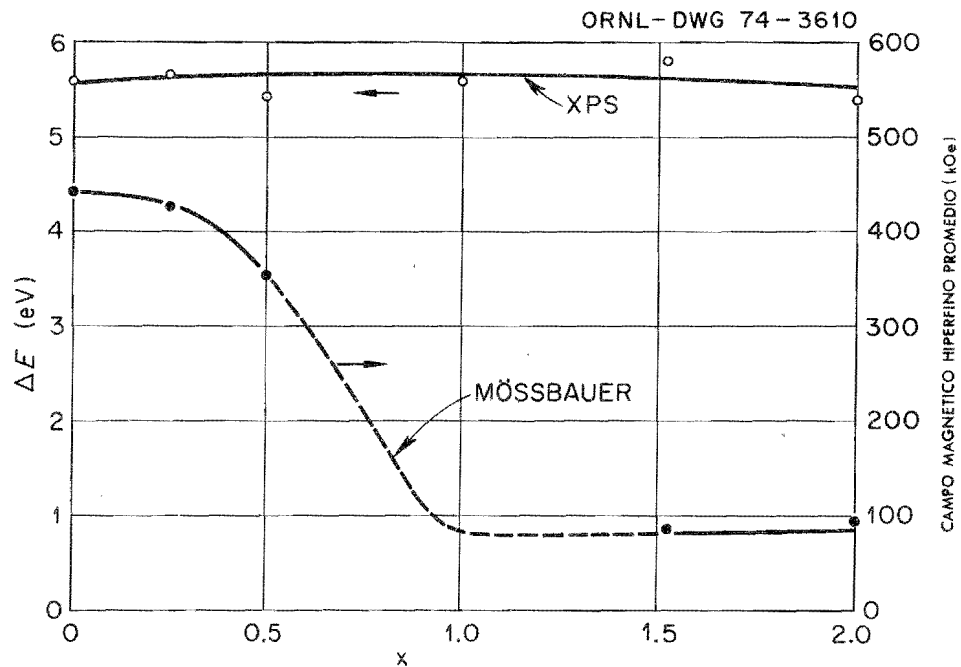


FIG.4.7 Comparación entre el desdoblamiento de múltiplos y el campo magnético hiperfino en Ni, para las espinelas $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$. Las flechas indican la escala vertical correspondiente.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Para el caso particular de las muestras estudiadas, el campo magnético hiperfino tiene dos contribuciones principales la debida a la interacción de contacto y la producida por la interacción con el momento angular orbital (III.2). Los resultados experimentales muestran una enorme diferencia entre el campo magnético hiperfino en los sitios tetrahedrales (A) y los octahedrales (B) (Tabla VIII). Usando resultados teóricos es posible explicar los valores del campo en los sitios B. Pero en el caso de los sitios A, esta explicación se complica debido a las distorsiones en la estructura cristalina, producidas por la competencia entre el efecto Jahn-Teller y la interacción espín-órbita (III.1). Todo esto hace necesario medir indirectamente el comportamiento de alguno de los dos términos que forman el campo magnético hiperfino.

Examinando los resultados experimentales para algunos compuestos del Ni^{2+} , se observa una variación en el valor de la razón giromagnética g , así como en el valor de expectación del espín S , que produce variaciones en el campo magnético de hasta 50% (Tabla IX). Esto podría indicar que la variación se debe a la contribución del término orbital H_L .

Para el caso de compuestos cuyo estado base tiene $m = 0$ (i.e. $H_L = 0$), S. Hüfner et al.³⁷ encontraron una relación de proporcionalidad, entre el desdoblamiento de multipletes en la subcapa $3s$ y el campo magnético hiperfino (Fig. 3.2), que en este caso estaría formado principalmente por el término de

contacto H_C . Tomando en cuenta este hecho se midió el desdoblamiento de multipletes para el caso de las espinelas $Ni Fe_x Cr_{2-x} O_4$, usando la Espectroscopía de Fotoelectrones. Los resultados experimentales muestran una variación máxima 10% (Fig.4.7).

De todo lo anterior se concluye que la enorme variación medida para el campo magnético hiperfino en los sitios A de las espinelas, es mas probablemente debida a la componente orbital H_L .

En vista de los resultados obtenidos en este trabajo, se ve la utilidad que representa el combinar los resultados de diversos métodos experimentales y teóricos. Concretamente para este caso, hubiera sido más completo medir los desdoblamientos en todas las capas s de las espinelas, pero existieron dos limitaciones prácticas que lo impidieron: a) la baja intensidad de los niveles 2s y b) la imposibilidad de medir el nivel ls debido a la energía del mismo (8333 eV). Para resolver la primera limitación podría usarse un sistema detector sensible a la posición, con el cual puede disminuirse el tiempo de exposición hasta en veinte veces¹⁶. En cuanto a la segunda limitación, podría haberse usado la radiación Cu K (8979 eV), pero entonces la resolución sería muy pobre debido a la anchura inherente de esta (2.3 eV). Otra idea que sugieren estos resultados es la de aplicarlos a otros sistemas más simples, tomando en cuenta también la conveniencia de que los elementos constituyentes tengan sus niveles suficientemente separados.

En cuanto a la discrepancia entre los resultados teóricos y experimentales, E.K. Viinikka⁴⁴ ha realizado una inves-

tigación teórica para introducir el efecto de correlación atómica, a través de la interacción de configuraciones, para los metales de transición de la primera serie. Paralelamente se inició una investigación experimental para medir estos efectos en algunos compuestos simples de estos metales, obteniéndose alguna evidencia en compuestos de Mn, Cr y Ni⁴⁵.

Toda la experiencia adquirida durante mi estancia en el ORNL, nos será muy provechosa, pues se está terminando de construir un espectrómetro esférico electrostático en el Instituto de Física de la UNAM, al cual se le van a incorporar algunas las mejoras de otros espectrómetros, tales como ultraalto vacío y tubo de rayos x con cátodo Pierce. Este sistema se podría usar para efectuar investigaciones tanto básicas como aplicadas. Dentro de las primeras podrían considerarse las siguientes: a) relación entre el desdoblamiento de multipletes y el campo magnético hiperfino para compuestos más simples que los aquí estudiados; b) estudio sistemático del fondo, producido por la excitación de plasmones, que aparece asociado a cada nivel de fotoelectrones; c) efecto de carga en el espectro de electrones, producido al fotoionizar sólidos no conductores y d) corrimientos químicos en compuestos de los metales de transición. En cuanto a la investigación aplicada esta podría incluir: a) análisis cualitativo y cuantitativo de partículas contaminantes; b) análisis elemental de arcillas y c) estudios de catálisis heterogénea.

R E F E R E N C I A S

1. C.S. Fadley y D.A. Shirley, Phys. Rev. A2, 1109 (1970).
2. G.K. Wertheim en Electron Spectroscopy, editor D.A. Shirley, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1972.
3. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johanson, T. Bergmark, S.-S. Karlsson, J. Lindgren y E. Lindberg, Ann. Phys. 3, 281 (1968).
4. W. J. Carter, G.K. Schweitzer y T.A. Carlson, trabajo presentado en la Conferencia Internacional sobre Espectroscopía de Electrones, Namur Bélgica, Abril de 1974.
5. G.E. McGuire, G.K. Schweitzer y T.A. Carlson, Inorg. Chem. 12, 2450 (1973).
6. U. Gelius, Physica Scripta 9, 133 (1974).
7. T.A. Carlson en Electron Spectroscopy, editada por D.A. Shirley, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1972.
8. C.R. Brundle y M.W. Roberts, Proc. Roy. Soc. Lond. A331, 383 (1972); K.S. Kim y R.E. Davis, J. Electron Spectrosc., 1, 251 (1972/1973).
9. G. Schön y S.T. Lundin, J. Electron Spectrosc., 1, 105 (1972/1973).
10. B. Wallbank, C.E. Johnson y I.G. Main, J. Electron Spectrosc. 4, 00 (1974).
11. M.L. Perlman, E.M. Rowe y R.E. Watson, Phys. Today 27, 30 (1974); K. Siegbahn en Electron Spectroscopy, editor D.A. Shirley, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1972.
12. M.E. Rudd, Proceedings Second Oak Ridge Conference on the Use of Small Accelerators for Teaching and Research, 305 (1970).

13. K. Siegbahn, T. Hammon, W. Fellner-Feldsegg y E.F. Barnett, Science 176, 245 (1972).
14. E.M. Purcell, Phys. Rev. 54, 818 (1938).
15. S.P. Pullen, T.A. Carlson, W.F. Moedeman, G.K. Schweitzer, W.E. Bull y F.A. Grimm, J. Chem. Phys. 53, 766 (1970).
16. C.D. Moak, S. Datz, F. García Santibáñez y T.A. Carlson, se publicará en J. Electron Spectrosc. 6
17. T.A. Carlson comunicación personal.
18. G.E. McGuire, Tesis Doctoral, Universidad de Tennessee, Knoxville, 1972.
19. J.C. Love y F.E. Obenshain, Annual Report of Physics Division ORNL-4937, 251 (1973).
20. K.N. Greenwood y T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall, London, 1971) 258.
21. I.S. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids 15, 54 (1960).
22. S.J. Pickert y R. Nathans, Phys. Rev. 116, 317 (1959).
23. T.P. McGuire y S. Greenwald, Proc. International Conf. on Solid State Physics, Brussels 1958 (Academic Press, N.Y. 1960) 3, 50.
24. J.C. Champert y R.R. Frankel, Phys. Rev. Letters 19, 570 (1967).
25. J.B. Goodenough y A.L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1955); F.K. Lotgering, Philips Research Rep. 9, 295 (1954).
26. C.J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory (McGraw Hill, N.Y., 1962) 193.
27. G.K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications (Academic Press, N.Y. , 1964).
28. A.J. Freeman, P.S. Bagus y J.V. Mallow, Int. J. Magnetism, 4, 35 (1973).

29. R.E. Watson y A.J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
30. R.E. Watson y A.J. Freeman, Phys. Rev. 120, 1134 (1960).
31. P.S. Bagus, B. Liu y H.F. Schefer III, Phys Rev. A2, 555 (1970).
32. A. Rosen, Physica Scripta 8, 154 (1973).
33. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (McGraw-Hill, N.Y., 1960) vol 3.
34. Ver por ejemplo referencia anterior volumen II.
35. J.C. Carver, G.K. Schweitzer y T.A. Carlson, J. Chem. Phys. 57, 973 (1972).
36. S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely y D.A. Shirley, Phys. Rev. E7, 4009 (1973).
37. S. Hüfner y G.K. Wertheim, Phys. Rev. E7, 2333 (1973).
38. Ref. general: T.A. Carlson, Trabajo invitado presentado en la Conferencia ICPEAC, Belgrado Yugoslavia, 1973; ver ref 6.
39. C.W. Nestor Jr. , comunicación personal.
40. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johanson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren y B. Lindberg, ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vol 20 (1967)
41. Ch. C. Chang, Surface Sc. 25, 53 (1971).
42. T.A. Carlson y J.C. Carver, resultados no publicados; D.C. Frost, A. Ishitani y C.A. McDowell, Mol. Phys. 24, 861 (1972)
43. J.C. Love y F.E. Obenshain, Annual Report of Physics Division, ORNL-4937, 254 (1973).
44. E.K. Viinikka, comunicación personal.
45. F. García Santibáñez, XVII Congreso Nal. de Física (1974) 60; F. García Santibáñez y T.A. Carlson será publicado.

A G R A D E C I M I E N T O S

Agradezco a la División de Física del ORNL por todas las facilidades que me dió durante el desarrollo de esta investigación. Mi sincero agradecimiento por todas las enseñanzas recibidas, así como por la sugerencia de este trabajo al Dr. Thomas A. Carlson jefe del Laboratorio de Espectroscopía Electrónica. Al Sr. F.H. Ward, a la Sra. L. Pogue y al Sr. M.F. Philips mi agradecimiento por toda la ayuda recibida mientras estuve trabajando en el ORNL.

Deseo agradecer al Instituto de Física de la UNAM por haberme comisionado para realizar este trabajo y al CONACYT por la beca otorgada durante la realización del mismo en Oak Ridge.

Mi agradecimiento a los Doctores Eugenio Ley Koo, Jorge Rickards Campbell, Eduardo Muñoz Picone, Guillermo Aguilar Sahagún, Octavio Novaro Peñaloza, Jorge Barojas Weber y Sergio Aburto Duffau por sus sugerencias y correcciones al presente trabajo.