



HAL
open science

Contribuição ao estudo da função dielétrica de superfície por espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS-PEELS)

Victor Mancir da Silva Santana

► To cite this version:

Victor Mancir da Silva Santana. Contribuição ao estudo da função dielétrica de superfície por espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS-PEELS). Physics [physics]. Université Rennes 1, 2017. Portuguese. NNT : 2017REN1S024 . tel-01927600v1

HAL Id: tel-01927600

<https://theses.hal.science/tel-01927600v1>

Submitted on 20 Nov 2018 (v1), last revised 24 Sep 2019 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE
BRETAGNE
LOIRE

TESE de Doutorado / UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Em Cotutela International com a
Université de Rennes 1 (França)
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

para o grau de

DOUTOR em FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

apresentada por

Victor Mancir Da Silva Santana

preparada no Instituto de Física da UFBA

Contribuição ao estudo da função dielétrica de superfície por espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS-PEELS)

Tese defendida na UFBA (Salvador, Bahia, Brasil) em 19 de Maio de 2017

perante o júri composto por :

Caio Mário CASTRO de Castilho

Professor Titular, Universidade Federal da Bahia / *examinador*

Denis Gilbert Francis DAVID

Professor Titular, Universidade Federal da Bahia / *orientador*

Christian GODET

Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *orientador*

Maria Luiza ROCCO

Professora Titular, Universidade Federal do Rio de Janeiro / *relatora*

Didier SÉBILLEAU

Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *examinador*



**UNIVERSITE
BRETAGNE
LOIRE**

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

En Cotutelle Internationale avec
Universidade Federal da Bahia (Salvador, Brésil)

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : PHYSIQUE

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Victor Mancir Da Silva Santana

préparée à l'IPR (UMR CNRS 6251) Institut de Physique de Rennes

Contribution à l'étude de la fonction diélectrique de surface par spectroscopie de perte d'énergie des photoélectrons induits par rayons X (XPS-PEELS).

Thèse soutenue à l'UFBa (Salvador, Bahia, Brésil) le 19 mai 2017

devant le jury composé de :

Caio Mário CASTRO de Castilho

Professor Titular, Universidade Federal da Bahia / *examineur*

Denis Gilbert Francis DAVID

Professor Titular, Universidade Federal da Bahia / *directeur de thèse*

Christian GODET

Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

Maria Luiza ROCCO

Professor Titular, Universidade Federal do Rio de Janeiro / *rapporteur*

Didier SEBILLEAU

Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *examineur*

VICTOR MANCIR DA SILVA SANTANA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA FUNÇÃO DIELETRICA DE SUPERFÍCIE
POR ESPECTROSCOPIA DE PERDA DE ENERGIA DE FOTOELÉTRONS
INDUZIDOS POR RAIOS-X (XPS-PEELS)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, Brasil, e à École Doctorale Sciences de la Matière de l'Université Rennes 1, França, como parte dos requisitos para a obtenção dos títulos de Doutor em Física e Docteur em Physique, respectivamente, de acordo com a Convenção de Cotutela Internacional de Tese assinada em setembro de 2013, sob a orientação do Prof. Dr. Denis David e do Dr. Christian Godet.

Área de Concentração: Física

Thèse présentée dans le cadre du Programa de Pós-Graduação em Física de l'Universidade Federal da Bahia, Brésil, et de l'École Doctorale Sciences de la Matière de l'Université de Rennes I, France, pour l'obtention des titres de Docteur en Physique et de Docteur en Physique, conformément à la Convention de Cotutelle Internationale de Thèse signée en septembre/2013, sous la direction du Prof. Dr. Denis Francis Gilbert DAVID et Dr. Christian GODET. Unité de Recherche : UMR :6251.

Domaine : Physique

SALVADOR

2017

À todas as pessoas que trabalham por um mundo melhor.

Agradecimentos

À Deus, Fonte suprema de todas as coisas e que nos concede a vida neste planeta.

Aos meus pais, Ana e Magno, que me criaram e me proviram as condições para que eu pudesse alcançar esta etapa.

Ao meu mestre, amigo e orientador, Prof. Denis David, o qual tive a honra de ser guiado desde os meus primeiros passos no trabalho científico. Firmemente a educação científica mais rica que eu poderia desejar.

À Christian Godet, meu orientador de doutorado, por ter me ensinado e guiado ao longo desses quatro anos de doutorado. Sua dedicação e atenção para o meu trabalho, desde a minha recepção, acolhimento e estadia em Rennes são ímpares e um exemplo essencial para a minha vida.

Ao Prof. Antônio Ferreira pelo constante apoio, suas conversas enriquecedoras e por possibilitar o projeto pelo qual este trabalho começou.

Ao Prof. Jailton Almeida pela sua dedicação provendo todo o auxílio técnico e científico, que foram fundamentais para o desenvolvimento da minha excursão teórica deste trabalho.

Agradeço muito à Profa. Leni David (*in memoriam*) e à Prof. Lucila Carneiro pela dedicação e desenvoltura para me ensinarem a língua francesa.

À Pascal Bargiela pela paciência, atenção e solicitude para me instruir ao longo do percurso de aprendizado da técnica XPS.

Aos colegas professores do Departamento de Física IFBA Campus de Salvador, Luzia Mota, Marlene Socorro, Ebenézer Cavalcanti, Roberto Menezes, Jancarlos Lapa pelo apoio e por me possibilitarem os meus afastamentos para a realização das etapas deste trabalho em Rennes.

Aos professores do Laboratório de Fotoacústica e do Laboratório de Propriedades Óticas Marcus Vinícius (Lab. Fotoacustica), Prof. Benedito Pepe e ao Prof. Iuri Pepe pelo constante apoio.

Aos colegas Erick Santana, Yuri Hamayano, Jime Sampaio, Jadiel, Jéssica pelo companheirismo.

Agradeço também aos meus irmãos e familiares que sempre me apoiaram (desde muito jovem) e que acreditaram em mim.

Ao amigo Joílton Bonifácio, cujo simples informe há 10 anos me fez ingressar na carreira da física experimental.

À Tatiane Gonçalves, cujo companheirismo e incentivo me fortaleceram nos passos finais dessa jornada.

À todos que passaram e que estão na minha vida e que me inspiram para que fazer o melhor.

Remerciements

À Soraya Ababou pour sa cordialité et attention qu'elle m'a portée durant mon séjour. Je suis très reconnaissant aussi à sa famille (Olivier et les enfants) avec lesquels j'ai pu partager de bons moments à Rennes.

À Bruno Lépine pour sa disposition à m'aider sur les sujets techniques et (très important) pour m'avoir prêté sa radio (avec laquelle je me suis bien amusé à mon logement).

À Francine Solal pour les conversations et son amabilité à répondre à toutes mes questions.

À Sylvain Tricot pour sa disposition à pour m'aider (plusieurs fois) à tout.

À Arnaud Le Pottier pour nous avoir fourni ses services techniques de haut niveau avec efficacité

À Keisuke Hatada pour ses suggestions valables et sa compagnie durant les voyages.

À Didier Sébilleau pour ses instructions et sa cordialité.

À Sergio Di Matteo pour les valables discussions, sa disposition et sa patience.

À Emanuelle Robin pour son amabilité et sa disposition à fournir tout ce dont j'ai eu besoin à l'Institut de Physique.

À Valérie Ferri pour m'avoir aidé à résoudre toutes les demandes administratives avec une efficacité impeccable.

À Ludovic Frein, Guillaume Raffy et Jeremy Gardais pour le soutien technique en informatique avec leur patience et leur dévouement.

À Philippe Schieffer, Gabriel Delhaye, Pascal Turban, Denis Morineau, Jean-Christophe, Sophie Guézo pour les bons moments partagés au labo.

À Prof. Rita pour les très bons moments passés au cours de dîners et fêtes animées par la musique brésilienne et la présence de personnes amicales.

À Mireille Garcia, Kátia, André Gomes, Aglaé, André Tessaro pour les réunions qui m'ont offert de très bons moments de la vie brésilienne à Rennes.

À Simone Carneiro et Antoine pour m'avoir offert très gentiment m'offrir leur maison pendant mes passages à Paris et leur grande cordialité.

À Sujeet Dutta et Liya Kadheeva, pour les discussions quotidiennes autour d'un thé.

À Israel Mahmoud, pour m'avoir appris à me débrouiller avec les petits besoins dès mon arrivée à Rennes.

À Martin Moulombou, Alexandre Schmidt, Louis Salkin, Hugo Algaba, Tom Masbien, Bardoin Géraud, Ma Rion, Céline Léqueaux, pour les très bons moments qu'on a partagés.

Aux voisins de la résidence universitaire de Beaulieu, Guillaume le Calvez, Les'Lys, Olivier Corai, Paul Moreau, Laura Martinez, Willi Huber avec lesquels nous avons déjeuné plusieurs fois en ensemble.

À Rennes Métropole pour le soutien financier pendant mon deuxième séjour à Rennes.

À tous ceux qui ont vécu des moments et qu'involontairement, j'ai pu oublier de mentionner ici, mais qui sans doute ont marqué ma vie et mon apprentissage comme être humain.

“Porque nós não prestamos atenção nas coisas que se vêem,
mas nas que não se vêem. Pois o que pode ser visto dura
apenas um pouco, mas o que não pode ser visto dura para
sempre.”

2 Coríntios 4:18

Lista de Abreviaturas

PEELS - PhotoElectron Energy Loss Spectroscopy
XPS - X-rays Photoelectron Spectroscopy
ELF - Energy Loss Function
EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy
LRC - Long Range Correction
TF - Transformada de Fourier
ALDA - Adiabatic Local Density Approximation
LDA - Local Density Approximation
RPA - Random Phase Approximation
DFT - Density Functional Theory
ZLP - zero loss peak
HWC - Hopfield Wertheim-Citrin
WD - working distance
EDS - Energy Dispersion Spectroscopy
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
AFM - Atomic Force Microscope
UHV - ultra high vacuum
TD-DFT - Time Dependent Density Functional Theory
IMPF - Inelastic Mean Free Path
HREELS - High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
REELS - Reflexion Electron Energy Loss Spectroscopy
DOS - Density of States
DRX - Difração de Raios-X
RMS -Root Mean Square
FAT - Fixed Analyser Transmission
BP - Bulk Plasmon
SP - Surface Plasmon
FLAPW Full Linear Augmented Plane Waves
SCF - Self Consistent Field

Lista de Símbolos

- P - Vetor polarização
- χ_e Suscetibilidade Elétrica macroscópica
- \mathbf{D} – Vetor deslocamento elétrico
- \mathbf{E} – Campo elétrico
- $\hat{\alpha}$ Susceptibilidade microscópica
- e -Carga do elétron
- m_e Massa do elétron
- $\langle E_{local} \rangle$ Campo elétrico médio local
- p - Polarizabilidade microscópica
- N_A Número de Avogadro
- g - Densidade de Estados
- ω_p Frequência de plasmon
- ρ - densidade eletrônica
- E_p – energia do plasmon
- q Vetor impulso (transferência de momento)
- V potencial elétrico total
- V^{ext} - potencial elétrico externo
- V^{ind} - potencial elétrico induzido
- $\delta\rho$ - densidade eletrônica induzida
- f_{FD} Função de distribuição de Fermi-Dirac
- η Inverso do tempo de vida
- $\hat{\rho}$ Operador de densidade eletrônica
- $\hat{\rho}_0$ Operador de densidade eletrônica de equilíbrio
- $\hat{\rho}'$ Operador de densidade eletrônica de equilíbrio
- Ω - Volume
- E_k - energia do estado k
- μ – potencial químico
- T - temperatura
- Γ – tempo de vida
-

χ_{core} Polarização nuclear (não citada!)
 k_F Momento de Fermi
 j_k -Fotocorrente de elétrons com estado k
 A - Função espectral
 G_0 Função de Green de equilíbrio
 θ - ângulo de espalhamento
 $f(\theta)$ Amplitude de espalhamento
 ψ – onda plana incidente
 β_{nl} Parâmetro de assimetria do subnível nl
 γ Ângulo entre os fótons incidente e os fotoelétrons emitidos
 E_0 Energia cinética inicial
 E' - Energia perdida pelo fotoelétron
 q_C Vetor de onda de corte
Fator de sensibilidade angular
 σ – Densidade de carga induzida
 ω_{sp} Frequência de plásmon de superfície
 R_q - raiz quadrática média
 ΔE - resolução em energia
FWHM - *full width half maximum*
 α - ângulo de entrada dos fotolétrons
 G - alargamento gaussiano do espectrômetro
XRS - perfil da fonte de raios-X
 J - sinal experimental XPS
 ϕ - função trabalho

Sumário em Português

Este trabalho, experimental e teórico, de física de superfícies desenvolve uma técnica baseada na espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons, para determinar propriedades eletrônicas de um material a partir de medidas XPS. Baseada na física da fotoemissão num sólido homogêneo, a técnica XPS-PEELS proporciona a função de perda $ELF(E, q)$ relacionada com a parte imaginária de $\langle -1/\epsilon(E, q) \rangle$ e a função dielétrica $\epsilon(E, q)$ com extensão em energia até 50 eV e sensibilidade típica de ≈ 5 nm de profundidade.

Em metais ou semicondutores de baixo gap, com superposição importante entre o pico elástico e a região de perda de energia, a técnica tornou-se aplicável pelo método da transformada de Fourier desenvolvido nesta tese. Além da distribuição da fonte de raios X e da função de aparelho do analisador, determinados experimentalmente, a forma assimétrica do pico elástico $ZLP(E)$ é baseada no cálculo da Densidade de Estados eletrônicos (método DFT) e no modelo de Hopfield-Wertheim-Citrin descrevendo a resposta dos elétrons de valência à criação do buraco (teoria de muitos corpos). O algoritmo XPS-PEELS utiliza a totalidade do espectro, sem subtração empírica de fundo inelástico. Considera-se dois tipos de excitações de plasmons - intrínseco e extrínseco - com taxas de criação diferentes mas impondo uma mesma distribuição em energia.

Este método original foi aplicado no metal alumínio, permitindo a análise da função de perda e revelando excitações interbandas (1.80 eV) a baixa energia, muito perto do pico sem perda. Sendo uma técnica de espectroscopia eletrônica, os efeitos de dispersão da função de perda $ELF(E, q)$ foram considerados usando um código TD-DFT (*Exciting*); em qualquer nível de aproximação (RPA, ALDA, LRC), os cálculos não descrevem bem a largura do ELF experimental (2.3 eV). No final do trabalho, comparamos o método da transformada de Fourier com um método empírico de eliminação do pico elástico, válido para isolante, no caso do óxido de alumínio Al_2O_3 .

Summary in English

This surface physics study, experimental and theoretical, develops a technique based on the energy loss spectroscopy of photoelectrons, to determine electronic properties of a material from XPS measurements. Based on the physics of photoemission in a homogeneous solid, the XPS-PEELS technique provides the energy loss function $ELF(E, q)$ related to the imaginary part of $\langle -1/\epsilon(E, q) \rangle$ and the dielectric function $\epsilon(E, q)$ with energy extension up to 50 eV and a typical sensitivity of ≈ 5 nm in depth.

In metals or low-gap semiconductors, with important overlap between the elastic peak and the energy loss region, the technique became applicable by the Fourier transform method developed in this thesis. In addition to the distribution of the X-ray source and analyzer apparatus function, the asymmetric shape of the no-loss peak $ZLP(E)$ is based on the calculation of the Density of Electronic States (DFT method) and the Hopfield-Wertheim-Citrin model describing the response of valence electrons to the creation of the hole (many body theory). The XPS-PEELS algorithm uses the entire spectrum without any empirical background subtraction. It considers two types of plasmon excitations - intrinsic and extrinsic - with different rates of creation but imposing the same distribution in energy.

This original method was applied to the aluminum metal, allowing the analysis of the loss function and revealing interband excitations (1.80 eV) at low energy, very close to the no-loss peak. As an electron spectroscopy technique, dispersion effects of the loss function $ELF(E, q)$ were considered using a TD-DFT code (Exciting); for any level of approximation (RPA, ALDA, LRC), the calculations do not describe properly the high width (2.3 eV) of the experimental ELF. At the end of the work, we compare the Fourier transform method with an empirical method of elastic peak elimination, valid for insulators, in the case of aluminum oxide Al_2O_3 .

Résumé en français

Cette étude, expérimentale et théorique, de physique des surfaces développe une méthode basée sur la spectroscopie de perte d'énergie des photoélectrons, pour déterminer les propriétés électroniques d'un matériau à partir de mesures XPS. Sur la base de la physique de la photoémission dans un solide homogène, la technique XPS-PEELS donne accès à la fonction de perte d'énergie $ELF(E, q)$ liée à la partie imaginaire de $\langle -1/\epsilon(E, q) \rangle$ et la fonction diélectrique $\epsilon(E, q)$ sur une large plage d'énergie (environ 50 eV) avec une sensibilité typique de ≈ 5 nm en profondeur.

Dans les métaux ou les semi-conducteurs à faible gap, qui présentent un chevauchement important entre le pic quasi-élastique $ZLP(E)$ et la région des pertes d'énergie, la technique est rendue applicable par la méthode de transformée de Fourier développée dans cette thèse. Les distributions en énergie de la source de rayons X et de la fonction d'appareil sont directement mesurées. La forme asymétrique du pic quasi-élastique $ZLP(E)$ est obtenue à partir de la densité d'états électroniques (calcul par une méthode DFT), à l'aide du modèle de Hopfield-Wertheim-Citrin décrivant la réponse des électrons de valence à la création du trou (théorie multi-corps). L'algorithme XPS-PEELS utilise l'ensemble du spectre sans soustraction empirique d'une ligne de base. Il considère deux types d'excitations de plasmon - intrinsèques et extrinsèques - avec des taux de création différents mais impose la même distribution en énergie.

Cette méthode originale permet d'accéder à des excitations électroniques de faible énergie (pertes proches du pic XPS) ; dans le cas de l'aluminium métallique, la transition inter-bandes est observée à 1.80 eV. En tant que technique de spectroscopie électronique, les effets de dispersion de la fonction de perte $ELF(E, q)$ ont été considérés en utilisant un code TD-DFT (Exciting); quel que soit le niveau d'approximation (RPA, ALDA, LRC), les calculs ne décrivent pas correctement la largeur du spectre ELF expérimental (2.3 eV). À la fin du travail, nous comparons la méthode de la transformée de Fourier avec une méthode empirique d'élimination du pic élastique, valable pour les isolants, dans le cas de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

Lista de Figuras

Figura 2.1: a) Criação do fotoelétron no interior do sólido e suas sucessivas colisões até atingir a superfície e o espectrômetro, b) Representação do mecanismo de fotoionização, com criação de lacuna e interações com elétrons da banda de condução.	31
Figura 2.2: Resposta do meio eletrônico a uma perturbação externa (Q).	32
Figura 2.3: Curvas indicando a dependência espectral das funções ϵ_1 e ϵ_2 , no modelo de Drude-Lorentz [WOOTEN, 1972].	35
Figura 2.4: Dispersão em q da função de perda $\langle \text{ELF} \rangle_q$	42
Figura 2.5: Uma das possíveis sequências de eventos no processo de propagação de um fotoelétron no sólido.	45
Figura 2.6: Processo de perda de energia de primeira ordem do fotoelétron.	46
Figura 2.7: Forma da função de onda na colisão de uma partícula com um centro espalhador.	49
Figura 2.8: Seções de choque calculadas [YEH, 1985] como uma função da energia para o carbono, o oxigênio e o alumínio (Extraída do [HOFMANN, 2013]).	50
Figura 2.9: O livre caminho médio inelástico (IMFP) no sólido.	52
Figura 2.10: Fatores de sensibilidade (volume) para o espalhamento inelástico dos fotoelétrons Al 2p ($E_0 = 1180$ eV):	54
Figura 2.11: Curva da perda de energia em função da transferência de momento q em um gás de elétrons.	56
Figura 2.12: Visão esquemática do potencial elétrico (linhas mais finas) e do campo elétrico (linhas espessas) induzidas pelo plasmon de superfície. (Editado de [DESJONQUÈRES, 1993])	58
Figura 3.1: Esquema em perfil da profundidade dos processos de interação do feixe de elétrons com a amostra considerando uma incidência normal [SILVA, 2010].	66
Figura 3.2: Espectro dos elétrons espalhados devido a processos elásticos e inelásticos.	66
Figura 3.3: Princípio do microscópio de força atômica (Adaptado do [HOFMANN, 2013]).	68
Figura 3.4: Exemplo de ponta do <i>cantilever</i>	69
Figura 3.5: Configuração do AFM no modo fase (<i>phase mode</i>) de aquisição de sinal.	70
Figura 3.6: Esquema do sistema UHV no Institut de Physique de Rennes [desenvolvido por Arnaud Le Pottier].	72
Figura 3.7: Câmara de análise XPS do IPR (Rennes). A imagem à direita mostra uma vista do interior da câmara de análise.	72
Figura 3.8: Ilustrações esquemáticas do funcionamento da técnica de fotoemissão (XPS).	73
Figura 3.9: Relação entre os níveis de energia no sólido e o espectro de fotoemissão produzido por fótons de energia $\hbar\omega$	74
Figura 3.10: Espectro da borda da banda de valência nas vizinhanças do nível de Fermi da amostra em função da energia de ligação aparente.	77
Figura 3.11: Distribuição espectral da fonte de raios-X MgK α dada por uma soma de Lorentzianas.	80
Figura 3.12: Parâmetros de entrada do código Exciting para o cálculo da polarizabilidade de equilíbrio χ_{KS} no espaço de Fourier.	87
Figura 4.1: Espectro PEELS da linha Na 2s do sódio composta pelo pico elástico e pela região de perda de energia. (editado do Steiner [STEINER, 1978]).	94
Figura 4.2: Formação de pares elétron-buraco nas imediações do nível de Fermi pela passagem do fotoelétron.	95
Figura 4.3: Curvas de densidade espectral de fotoemissão $A(E)$ obtidas utilizando-se uma densidade de estados (DOS) calculada para o alumínio (em vermelho).	97

Figura 4.4: Linhas espectrais de fotoemissão correspondentes às densidades de estados apresentadas em a, b, c e d (Editado de WERTHEIM, 1978).	97
Figura 4.5: Esquema que mostra as relações entre a seção de espalhamento inelástico, a função de perda de energia e a função dielétrica associada e suas conexões experimento-teoria nas escalas microscópica e macroscópica.	99
Figura 4.6: Conservação do momento total no espalhamento inelástico (Adaptado do REIMER, 2008).	101
Figura 4.7: Espectro PEELS da linha 2s do magnésio.	104
Figura 5.1: Foto da imagem da amostra de alumínio monocristalino (Al_002) feito pela câmera do espectrômetro KRATOS dentro da câmara de análise XPS.	119
Figura 5.2: Medida de difração de raios-X da amostra de alumínio.	120
Figura 5.3: Imagem MEV geral da superfície da amostra Al_002.	122
Figura 5.4: Imagem de MEV da superfície da amostra Al_002 em que os contornos vermelhos evidenciam as crateras devido ao bombardeamento por íons Ar ⁺ na erosão por decapagem iônica pelo OMICRON.	123
Figura 5.5: Imagem MEV da amostra de Al_002 obtida com uma ampliação de 6000 vezes. Nesta escala, destaca-se a porosidade da amostra ao longo de toda a superfície. (LAMUME).....	124
Figura 5.6: Imagem MEV da amostra de Al_002 obtida com uma ampliação de 15000 vezes.....	124
Figura 5.7: (a) Imagem de MEV da região selecionada; (b) Imagem em camadas coloridas referentes aos elementos químicos da amostra selecionada; (c) Mapa das contribuições para o espectro de radiação-X emitida por cada elemento químico presente na amostra.	126
Figura 5.8: (a) Imagem de MEV que enfatiza as crateras sobre a amostra Al_002 com as dimensões das larguras correspondentes; (b) Imagem em camadas coloridas referentes aos elementos químicos da amostra selecionada.	128
Figura 5.9: Esquema do modelo de rugosidade de uma superfície onde temos uma distorção em relação à superfície de profundidade H, e largura B.	129
Figura 5.10: Imagem AFM da amostra de alumínio.	131
Figura 5.11: Imagem AFM da superfície da amostra Al_002 em perfil.	131
Figura 5.12: Comparação entre duas medidas que diferem apenas nos valores da energia de passagem FAT.	133
Figura 5.13: Comparação entre as medidas XPS numa escala logarítmica de sinal normalizada em relação ao pico Al 2p, em termos de energia de perda (<i>loss energy</i>) em relação ao mesmo pico (73,3 eV em energia de ligação).	134
Figura 5.14: Espectros gerais XPS da amostra Al_002 com fonte Mg Ka (não-monocromatizada) antes e após 7 decapagens iônicas.	137
Figura 5.15: Espectro XPS da região Al 2p da amostra Al_002 em três das decapagens realizadas.	138
Figura 5.16: Espectro geral XPS da amostra Al_002 após decapagens por erosão iônica em condições otimizadas de UHV.	140
Figura 5.17: Comparação de três medidas XPS após as decapagens iônicas.....	141
Figura 5.18: Espectro XPS-PEELS dos níveis Al 2p e Al 2s (picos principais) do alumínio na escala de perda de energia (<i>loss energy</i>) do estado Al 2p.	143
Figura 5.19: Espectro XPS-PEELS da região Al 2p, e pico ZLP calculado	144
Figura 5.20: Comparação entre o espectro experimental e o espectro modelizado (resultante da contribuição da fonte de raios-X, $XR(E)$, da linha de fotoemissão ZLP (E) e do alargamento gaussiano de espectrômetro $G(E)$).	148
Figura 5.21: Este gráfico mostra como as transformadas de Fourier do espectro e do pico evoluem em função do número- k no espaço de amostragem.....	149
Figura 5.22: Determinação da função de perda de energia primária (verde) e a deconvolução dos sinais que compõem o espectro sem a extração do plásmon de superfície.	151

Figura 5.23: Densidades de estados, parcial e total, calculadas para o alumínio em nível de volume (<i>bulk</i>) utilizando o método DFT.	154
Figura 5.24: Curvas de perda de energia para diferentes valores de q (<i>momentum transfer</i>) no alumínio (002) com aproximação RPA.	156
Figura 5.25: Curvas de perda de energia para diferentes valores de q (<i>momentum transfer</i>) no alumínio (002) com aproximação ALDA.	157
Figura 5.26: Curvas de perda de energia para diferentes valores de q (<i>momentum transfer</i>) no alumínio (002) com aproximação LRC [$\alpha=1$].	157
Figura 5.27: Comparação das curvas de perda de energia experimental e calculada com método TD-DFT na abordagem RPA. A energia de pico do plasmon é $E_p = 15,47$ eV.	158
Figura 5.28: Comparação entre as curvas de ELF calculada com método TD-DFT na abordagem ALDA e a ELF experimental obtida pelo método PEELS-TF.	159
Figura 5.29: Comparação entre as curvas de ELF calculada com método TD-DFT- LRC.	159
Figura 5.30: Comparação do espectro ELF experimental obtido pela PEELS-TF com o modelo de Lindhard-Mermin e o cálculo via TD-DFT.	161
Figura 5.31: Gráficos dos plásmons de volume (BP1) e de superfície (SP1), e das partes real e imaginária do inverso da função dielétrica obtidos pelo método da transformada de Fourier (PEELS-TF).	162
Figura 5.32: Gráficos das partes real e imaginária de ϵ , obtidas pelo método da transformada de Fourier (PEELS-TF).	163
Figura 5.33: Partes real e imaginária da função dielétrica, ϵ , tabuladas por [PALIK, 1985].	164
Figura 5.34: Verificação das regras de soma de Bethe para o número de elétrons envolvidos nos processos de perda de energia.	165
Figura 5.35: Amostra de Al_2O_3 produzida por IBAD sob uma tensão de 800 eV.	166
Figura 5.36: Espectro XPS geral da amostra de Al_2O_3	167
Figura 5.37: Espectro de banda de valência do Al_2O_3	168
Figura 5.38: Comparação entre o espectro XPS da banda de valência da amostra e a DOS calculada pelo método GGA para as fases α e γ da alumina.	169
Figura 5.39: Espectro XPS-PEELS da linha O 1s com as etapas de deconvolução do plásmon múltiplo para se obter o plásmon simples.	170
Figura 5.40: Comparação entre a determinação experimental do espectro de perda de energia pela linha O 1s com as medidas ópticas de ultravioleta de vácuo (<i>vacuum ultraviolet VUV</i>) e o espectro EELS obtidos por French [FRENCH, 1998].	172
Figura 5.41: Função dielétrica experimental da amostra de Al_2O_3 e a aplicação das regras de soma de Bethe ao material.	173
Figura 5.42: Funções dielétricas experimentais e calculadas da amostra de Al_2O_3 pelo método da sigmóide.	174
Figura 5.43: Curvas dos espectros XPS-PEELS recalculado e original, e da função janela.	175
Figura 5.44: Curva do pico elástico (ZLP) da linha O 1s calculada comparada com a curva do espectro experimental correspondente.	176
Figura 5.45: Curva de perda de energia primária obtida pelo método da transformada de Fourier (ELF-TF).	177
Figura 5.46: Curvas das funções de perda de energia calculadas a partir do modelo de Drude.	178
Figura 5.47: Função dielétrica experimental com as suas partes real e imaginária $\epsilon_1 = \text{Re}(\epsilon)$ e $\epsilon_2 = \text{Im}(\epsilon)$	178
Figura 5.48: Comparação entre as ELF determinadas por análise PEELS pelo método da sigmoide (ELF-Sig) e da transformada de Fourier (ELF-TF).	180

Figura 5.49: Comparação entre curvas de ELF experimentais obtidas pelos métodos PEELS, TF (em vermelho) e Sigmóide (em preto), e as curvas ELF obtidas por French et al medidas pelos métodos VUV e EELS. 181

Sumário

1. Introdução - Contexto e Estado da Arte	23
2. Fundamentação teórica.....	30
2.1. O problema fundamental a ser tratado	30
2.1. A Resposta Linear do meio	32
2.2. Função Dielétrica - Dinâmica de elétrons no sólido	33
2.2.1. Modelo de Drude-Lorentz.....	33
2.2.2. Modelo de Sommerfeld.....	36
2.3. Perda de energia pela excitação de oscilações eletrônicas coletivas: os plásmons.	38
2.3.1. Excitação de oscilações eletrônicas coletivas.....	38
2.3.2. Modelo de Lindhard-Mermin.....	39
2.4. Excitações e quase-partículas.....	43
2.4.1. Função de Green de várias partículas interagentes.....	44
2.4.2. Teoria fundamental do processo de fotoemissão.....	47
2.4.3. Teoria de Perturbação de Muitos Corpos aplicada à fotoemissão.....	47
2.5. Aspectos da dinâmica e da cinemática da fotoemissão de elétrons em sólidos.	48
2.5.1. Seção eficaz e Distribuição Angular	48
2.5.2. A dependência angular da seção de choque de fotoionização.....	50
2.5.3. Dependência de $f_c(T)$ para excitação de plasmon de volume	51
2.5.4. Ângulo de corte e vetor de onda de corte.....	55
2.6. Plasmon de superfície.....	57
2.7. Desenvolvimentos da teoria quântica de muitos corpos aplicados à fotoemissão	59
2.8. Síntese dos fenômenos apresentados para a análise PEELS	61
Referências bibliográficas do Capítulo 2:	62
3. Técnicas experimentais e métodos computacionais.....	65
3.1. Técnicas Experimentais.....	65
3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
3.1.2. Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	67
3.1.3. Microscópio de Força Atômica	68
3.1.4. Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X	71
3.2. Métodos Computacionais.....	81
3.2.1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	82
3.2.2. Resposta Linear em TD-DFT	85
Referências bibliográficas do Capítulo 3:	89

4.	Algoritmo de Determinação da Função de Perda de energia (ELF) e da Função Dielétrica	91
4.1.	Considerações gerais do algoritmo.....	92
4.2.	Modelagem e quantificação da linha espectral de fotoemissão XPS	94
4.3.	Função de Perda de Energia, Dispersão e Espalhamento múltiplo	98
4.3.1.	Modelagem da Função de Perda de Energia (ELF).....	98
4.3.2.	Dispersão do pico plasmon em função da transferência de momento q	101
4.3.3.	Modelagem do espalhamento múltiplo em XPS	104
4.4.	Algoritmos PEELS.....	107
4.4.1.	Método da sigmoide	108
4.4.2.	Método da transformada de Fourier (FT).....	110
	Referências bibliográficas do Capítulo 4:	115
5.	Resultados	118
5.1.	Caracterização da amostra de alumínio monocristalino	119
5.1.1.	Medidas de Difração de raios-X.....	119
5.1.2.	Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	121
5.1.3.	Análise por Dispersão em Energia (EDS).....	125
5.1.4.	Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM).....	128
5.2.	Aquisição de dados XPS-PEELS	132
5.2.1.	Influência das energias de passagem (FAT) sobre os espectros PEELS	133
5.2.2.	Determinação da largura em energia do analisador	135
5.2.3.	Espessura do óxido durante a série de medidas XPS	136
5.2.4.	Reprodutibilidade das medidas XPS	139
5.2.5.	Descrição de um espectro otimizado	142
5.3.	Aplicação do Algoritmo PEELS-TF à região Al 2p do metal alumínio.....	145
5.3.1.	Deconvolução do sinal XPS	145
5.3.2.	Obtenção do pico elástico	147
5.3.3.	Determinação do plasmon simples.....	149
5.3.4.	Aplicação do fator de correção angular.....	150
5.3.5.	Análise de Kramers-Krönig da Função de Perda (ELF)	151
5.3.6.	Extração do Plasmon de Superfície.....	152
5.4.	Cálculos da Função de Perda de Energia	153
5.4.1.	Cálculo da função de perda de energia em função do <i>momentum transfer</i> q	155
5.5.	Modelização da ELF por Lindhard Mermin.....	161
5.6.	Determinação da função dielétrica do metal Al	162
5.7.	Análise PEELS da amostra Al ₂ O ₃	166
5.7.1.	Procedimento de Fabricação do óxido Al ₂ O ₃	166

5.7.2.	Medidas de XPS da amostra de Al_2O_3	167
5.7.3.	Medida XPS da banda de valência	168
5.7.4.	Análise PEELS pelo método da Sigmoide	170
5.7.5.	Análise PEELS pelo método da Transformada de Fourier (TF)	175
5.7.6.	Comparação entre as análises PEELS pelo método da sigmoide e pela Transformada de Fourier	180
	Referências bibliográficas do capítulo 5	183
6.	Conclusões e perspectivas	185
7.	Résumé étendu de la thèse	189
7.1.	Objectif	189
7.2.	Etat de l'art	189
7.3.	Méthodologie	191
7.4.	Résultats expérimentaux	194
7.5.	Approche théorique de la photo-émission et de l'excitation de plasmons	196
7.6.	Conclusion et perspectives	197
7.7.	Publication	198
A.	Modelo de Doniach-Sunjic da fotoemissão	199
B.	Modelo de Hopfield-Wertheim-Citrin	203

1. Introdução - Contexto e Estado da Arte

Desde a metade do século XX, a humanidade atravessa uma revolução científica e tecnológica a partir da descoberta de propriedades e comportamentos dos materiais quando estudo na escala nanométrica. Esses comportamentos costumam ser muito diferentes ao que se conhece na escala macroscópica.

Em consequência disso, vivemos uma prospecção para a exploração do mundo nanoscópico e a elucidação das inovações que a natureza desta escala pode proporcionar. Conforme a experiência revela, as descobertas da física na nanoescala propiciaram uma nova revolução tecnológica que teve desdobramentos na medicina, na agricultura, na indústria, nas comunicações, entre outros ramos. A direção para a qual este avanço científico dirige-se é para a exploração do interior da matéria (escala molecular e atômica). Como Feynman afirmou em 1959: “*There is plenty of room at the bottom*” (Há muito espaço lá embaixo) [FEYNMAN, 1960].

A síntese e o controle de materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria num nível molecular (e atômico) e representam o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamentos de materiais e de dispositivos de modo nunca antes visto. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os materiais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações. [DURAN, 2006].

A habilidade de medir, manipular e organizar a matéria em nanoescala (por exemplo, nanotubos de carbono, moléculas baseadas na estrutura do DNA, pontos quânticos e dispositivos moleculares) e os novos fenômenos apresentados pelos materiais nanoestruturados são descobertas científicas importantes que apontam para os possíveis avanços que serão alcançados pela ciência num futuro próximo.

Com isso, o desenvolvimento de novas técnicas experimentais contribui como uma ferramenta complementar às já existentes para aprimorar a investigação das propriedades físicas. A crescente busca pelo desenvolvimento de novos materiais demanda que as técnicas

de caracterização tornem-se cada vez mais refinadas para que possam revelar as propriedades físicas.

O investimento científico no estudo de novos materiais é estratégico para a produção de novas tecnologias que possam auxiliar a solucionar problemas atuais de ordem ambiental, econômica, industrial existentes no mundo atual. Conforme se avança nestes estudos das propriedades físicas destes materiais, a complexidade das tarefas das pesquisas se eleva e torna-se fundamental estabelecer-se parcerias de trabalho entre diferentes grupos de pesquisa no mundo. A partir destas parcerias, busca-se estabelecer uma união de competências e esforços nos trabalhos de investigação com o emprego de diferentes técnicas de análise e conhecimentos diversificados a respeito do tema de estudo.

Na Bahia, ao longo dos anos, o Laboratório de Propriedades Ópticas (LaPO), juntamente com o Laboratório de Materiais (LabMat) e o Laboratório Hall vem desenvolvendo atividades de fabricação e caracterização de filmes finos para aplicação em energia solar com o uso de diversas técnicas de espectroscopia óptica (UV-VIS e infravermelho) e de condutividade elétrica. Recentemente, a partir dos projetos de pesquisa desenvolvidos nos laboratórios, foi possível a construção do LAMUME (Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica) que fez a compra de novos equipamentos de caracterização ótica, de espectroscopia Raman, de caracterização morfológica dos materiais produzidos por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microscopia de força atômica (AFM).

O departamento *Matériaux-Nanosciences* do *Institut de Physique de Rennes*, na França, dedica-se ao controle de propriedades e de funções de um material na escala nanométrica. Estes estudos visam fazer progredir os conhecimentos fundamentais da matéria condensada nesta escala, e prover suporte ao desenvolvimento de novos materiais ou dispositivos para a eletrônica, fotônica e a armazenagem de informação. O grupo *Surfaces et Interfaces* interessa-se, sobretudo, no crescimento e a caracterização de heteroestruturas à base de semicondutores e filmes moleculares. Os métodos empregados sobre os campos de pesquisa envolvem essencialmente relações entre as propriedades físicas (elétricas e magnéticas) e a estrutura cristalina na superfície e nas interfaces das heteroestruturas.

A colaboração entre o Institut de Physique de Rennes (França) e o Laboratório de Propriedades Ópticas (Instituto de Física, UFBA) vem sendo desenvolvida desde 2006, inicialmente em torno da temática da "síntese de filmes finos de semicondutores amorfs" tais como o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e o carbono amorfo (a-C), e a partir de 2008 em torno do desenvolvimento da utilização das espectroscopias de fotoelétrons, para a

"caracterização das perdas de energia de fotoelétrons por excitação de plasmons". Vários trabalhos foram publicados em jornais internacionais.

O objetivo era poder dispor de superfícies de filmes finos de carbono amorfo (a-C) com alto valor da hibridização sp^3 e boa estabilidade química para realizar a imobilização de moléculas orgânicas [SABBAH 2009, GODET 2009]. Foi demonstrado que a técnica PLD (pulsed laser deposition) proporciona uma hibridização sp^3 (0,40 a 0,60) bem mais alta do que outras técnicas de síntese de carbono como a pulverização catódica de um alvo de grafite (0,15 a 0,25).

Este trabalho mostrou como é possível controlar um processo de síntese através da otimização da densidade eletrônica, relacionada com a perda de energia de fotoelétrons por excitação de plasmons. A vantagem deste método reside na simplicidade das medidas de espectroscopia PEELS (Photo-Electron Energy Loss Spectroscopy), pela utilização de um espectrômetro XPS.

Dando continuidade a esse primeiro trabalho, demonstrou-se que era possível determinar experimentalmente a função dielétrica da superfície do material, com uma extensão em energia entre 0 eV e 40-50 eV, e uma sensibilidade típica de 3-5 nm de profundidade, relacionada com o livre percurso dos fotoelétrons com uma energia típica de ≈ 1 keV. Desenvolvemos um algoritmo que foi recentemente testado no silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) cuja função dielétrica é reprodutível e bem conhecida na faixa de energias UV-visível [DAVID, 2012]. Os resultados preliminares mostram um bom acordo entre a função dielétrica derivada dos dados PEELS e a função dielétrica medida por técnicas óticas (elipsometria) na faixa UV-visível.

Mais recentemente, esse algoritmo foi testado também em óxidos como o TiO_2 e outros materiais semicondutores como o CIS [DAVID, 2012, DA SILVA, 2012]. Esses trabalhos foram completados pelo estudo da banda de valência do material, também acessível por XPS, e sua comparação com modelos de cálculo *ab initio*.

O XPS é uma técnica conhecida de análise em nível de superfície de materiais sendo empregada em estudos de física, biologia, geologia e principalmente, na química. Sua capacidade para caracterizar estruturas e elementos químicos de superfície encontra aplicações na identificação de grupos químicos presentes na superfície de qualquer material [McARTHUR, 2006].

Conforme apresentaremos a seguir, a técnica PEELS visa desenvolver aspectos da XPS ainda não explorados ou conhecidos.

Geralmente, uma técnica utilizada para se estudar um sistema desconhecido consiste na emissão de partículas (cujas energias e momento são conhecidos) sobre um alvo para, em seguida, investigar as características das partículas que saem resultantes da interação com o sistema. Em um dado experimento, na análise da superfície do material utilizar esta técnica para responder questões como: a sua superfície material está limpa (não-contaminada)? Quais elementos químicos estão presentes na superfície? Em que proporção?

Os tipos mais comuns de partículas que colocamos para interagir com estes sistemas são os elétrons, íons, átomos e fótons, que podem atuar tanto como sondas (excitadoras) ou como partículas que carregam a resposta sobre o sistema (*response particles*). Dentre essas partículas, os elétrons são os mais utilizados no estudo de superfícies, isso porque: (i) são (relativamente) fáceis de serem gerados: a forma mais comum de produção de feixe é por emissão termoiônica, por meio de um filamento aquecido a 1800 K acoplado a um anodo e um cátodo; (ii) são práticos para controlar (ou guiar o feixe) com o uso de lentes eletrostáticas e lentes magnéticas; (iii) e são práticos para se detectar. Elétrons de baixa energia podem ser utilizados por exemplo para explorar a zona de Brillouin do material. Além disso, por possuírem *spin* (momento angular intrínseco), podem ser utilizados para sondar propriedades magnéticas.

As técnicas de espectroscopia óptica não são sensíveis à superfície, pois os fótons penetram profundamente dentro do material (geralmente na ordem de micrometros). Além disso, a quantidade de fótons espalhados nas proximidades da superfície é pequena [HOFFMAN, 2013]. De fato, as informações que obtemos sobre a refletividade, transmissividade ou mudança da polarização é resultante das interações no bulk do material.

A EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) é uma das técnicas mais fundamentais e completas para determinar as propriedades eletrônicas e a composição química de materiais. Basicamente, ela envolve uma análise detalhada da distribuição da energia cinética de elétrons após a sua interação com o sólido, com a finalidade de se compreender os processos de perda de energia (excitações coletivas, formação de pares elétron-buraco, excitações intra e interbandas) e parâmetros relacionados como o livre caminho médio (*inelastic mean free path* - IMFP) e a função de perda de energia (energy loss function - ELF).

Diferentes configurações experimentais e valores de energia do feixe incidente podem ser consideradas dentro da EELS. Por exemplo, no modo transmissão EELS, o feixe incidente possui uma energia de 10-100 keV; no modo reflexão essa energia é da ordem de 100-1000 eV. No modo de alta resolução HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), o

espectro de perda de energia contém características relacionadas aos modos vibracionais dos átomos da superfície. Os processos de perda de energia também aparecem quando elétrons primários são gerados pela fotoionização em XPS geralmente aplicada para se obter a composição química da superfície e o ambiente químico dos átomos [BRIGGS, 1995].

A técnica PEELS busca ampliar as possibilidades de XPS trazendo agora informações das propriedades eletrônicas e óticas do material, além daquelas sobre a constituição e de especiação químicas conhecidas. Uma vez que esta técnica é derivada de XPS, ela carrega todas as características de sensibilidade analítica e de profundidade da última. Logo, a XPS-PEELS é uma técnica não-destrutiva aplicável a diferentes formas de materiais sólidos, isto é, em pó, grãos, filmes finos, etc. Diferentemente da EELS, não há restrição sobre espessura da amostra para ser analisada. A questão pendente aqui é sabermos se e quais elétrons sofrerão espalhamento inelástico; é exatamente sobre esta questão que a técnica PEELS se desenvolve.

Esta tese está organizada em seis capítulos. O capítulo 2 apresenta a Fundamentação Teórica traz os fenômenos que serão abordados ao longo da análise PEELS. O capítulo 3 aborda todas as técnicas experimentais e numéricas envolvidas para a obtenção de dados da análise PEELS. O capítulo 4 descreve a metodologia da técnica PEELS para utilizar os dados obtidos nas medidas de XPS e se determinar a função dielétrica. O capítulo 5 está dividido em duas seções: a primeira apresenta os resultados das medições realizadas com as diferentes técnicas experimentais, e também os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica realizados com o uso de técnicas computacionais; a segunda parte deste capítulo apresenta uma análise dos resultados obtidos especialmente pela aplicação da análise PEELS. O capítulo 6 apresenta as conclusões e considerações finais do estudo contendo as indicações para os passos propostos para serem realizados nas etapas seguintes deste estudo .

Pontos sumários deste capítulo 1:

- Esta tese busca desenvolver uma técnica de física de superfície, chamada PEELS, que permita determinar a função dielétrica de um material (seja um metal, um semiconductor ou isolante) a partir de um espectro XPS. Dessa forma, irá ampliar as capacidades da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.
- A PEELS se baseia numa confrontação experimento-teoria reunindo informações adquiridas a partir de métodos experimentais e teóricos para se obter resultados consistentes em ambos os aspectos.

-
- Para isso, é necessário realizar uma modelagem do fenômeno de fotoemissão de elétrons no sólido, descrevendo todos os mecanismos físicos envolvidos na formação do sinal de XPS.

Referências bibliográficas do capítulo 1:

BRIGGS, David, SEAH, M. P., BUBERT, H. Practical Surface Analysis. Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Angewandte Chemie-German Edition*, 1995, vol. 107, no 11, p. 1367-1367.

DA SILVA, M. V. S., DAVID, D. G. F., PEPE, I., *et al.* Structural, optical and electrical properties of indium nitride polycrystalline films. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no 15, p. 4848-4852.

DAVID, D. G. F., GUERREIRO, J., DA SILVA, M. V. S., *et al.* Properties of nitrogen-doped titanium oxides. *Journal of Crystal Growth*, 2012, vol. 350, no 1, p. 11-16.

DAVID, Denis, GODET, Christian, SABBAH, Hussein, *et al.* Derivation of the near-surface dielectric function of amorphous silicon from photoelectron loss spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, no 17, p. 2019-2022.

DURAN, Nelson, MORAIS, P., MATTOSO, L. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. Artliber, 2006.

FEYNMAN, R. P. *Engineering and Science* 22–36 (February 1960).

GODET, Christian, DAVID, Denis, SABBAH, Hussein, *et al.* Bulk and surface plasmon excitations in amorphous carbon measured by core-level photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, no 13, p. 6598-6606.

HOFMANN, Philip . Surface Physics - An Introduction. Wiley-VCH Berlin, 2013.

MCARTHUR, Sally L. Applications of XPS in bioengineering. *Surface and Interface Analysis*, 2006, vol. 38, no 11, p. 1380-1385.

SABBAH, H., ABABOU-GIRARD, Soraya, ZEBDA, A., *et al.* Thermal grafting of organic monolayers on amorphous carbon and silicon (111) surfaces: A comparative study. *Diamond and Related Materials*, 2009, vol. 18, no 9, p. 1074-1080.

2. Fundamentação teórica

2.1. O problema fundamental a ser tratado

A partir do espectro XPS do material, buscamos determinar a função dielétrica associada por meio da função de perda de energia (ELF - *Energy Loss Function*) deste espectro, uma vez que esta função é proporcional à parte imaginária do inverso da função dielétrica. Esta análise do espectro XPS é uma técnica que denominamos espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons (em inglês, PEELS - PhotoElectron Energy Loss Spectroscopy).

Este capítulo versa sobre as ferramentas teóricas, clássicas e quânticas, que vamos utilizar e visa:

- I. Situar em energia os diferentes mecanismos de perda que o fotoelétron pode ter: as excitações plasmon, interações elétron-elétron, transições interbandas e intrabandas. Esses mecanismos compõem o espectro de perda de energia e, portanto, a função dielétrica do meio.

- II. Calcular a largura de pico associada a cada mecanismo físico para investigar quais deles se superpõem e assim possamos refinar a separação de cada um desses eventos inelásticos. Veremos em particular que a distribuição em energia dos estados da banda de valência irá afetar a forma do pico de fotoemissão sem perda.

Essencialmente, precisamos separar todas as contribuições que compõem a região de perda de energia de modo a determinar a ELF. Para isso, devemos evidenciar os mecanismos de perda de energia envolvidos em XPS. A figura 2.1 ilustra o processo em XPS-PEELS.

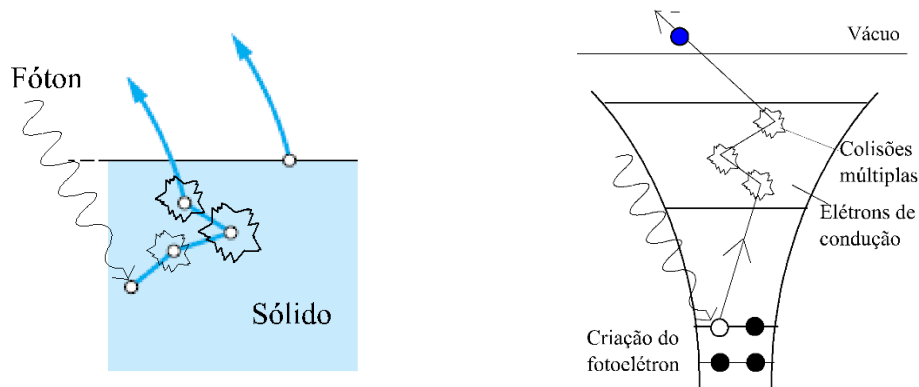


Figura 2.1: a) Criação do fotoelétron no interior do sólido e suas sucessivas colisões até atingir a superfície e o espectrômetro, b) Representação do mecanismo de fotoionização, com criação de lacuna e interações com elétrons da banda de condução.

Imediatamente após a sua saída do átomo pela excitação fotônica, o (foto)elétron sofre diversos processos de espalhamento dentro do sólido. O elétron que estava no estado inicial $|\psi_i\rangle$ sofre uma transição para o estado final $|\psi_f\rangle$ por meio da interação com o fóton de raio-X. Aqui desprezamos os movimentos dos átomos em relação aos dos fotoelétrons de forma que estes átomos apenas formam um fundo eletrostático uniforme no qual os fotoelétrons estão imersos. Isso porque a massa dos elétrons é muito maior do que a massa dos átomos, e assim a dinâmica do sistema é majoritariamente determinada pelos elétrons.

O objetivo principal deste capítulo é apresentar as bases físicas da PEELS para descrever a fenomenologia envolvida na técnica, tanto do ponto de vista experimental quanto do ponto de vista teórico. Neste sentido, vamos discutir alguns dos vários efeitos importantes que devem ser incorporados no algoritmo de determinação da função dielétrica. São alguns deles:

- (a) Os efeitos angulares para corrigir o sinal de perdas inelásticas
- (b) Os efeitos de plasmons múltiplos: as convoluções da ELF e as intensidades relativas
- (c) O problema da forma do pico sem perda (*zero loss peak* - ZLP) que será abordado a partir de Mahan e Wertheim-Citrin, e que por sua vez, está ligada à densidade de estados (DOS).

2.1. A Resposta Linear do meio

A técnica PEELS se baseia na obtenção da resposta do meio após uma excitação que, neste caso, é um fotoelétron ejetado dentro dele a partir da absorção da energia do fóton de raios-X incidente. A energia que o fotoelétron cede ao meio ao seu redor excita os modos normais de oscilação das cargas elétricas neste meio, isto é, as suas excitações elementares.

Do ponto de vista macroscópico, a resposta de um meio a um campo elétrico externo é usualmente definida por meio da polarização P ,

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E} \quad (2.1)$$

em que \vec{E} é o campo elétrico total do meio e, χ é a susceptibilidade dielétrica. As unidades das grandezas estão no sistema CGS. A resposta do sistema é descrita por χ ou, equivalentemente, pela constante dielétrica ε (ou permissividade) segundo a expressão

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (2.2)$$

sendo que

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.3)$$

é o vetor de indução eletrostática (ou vetor deslocamento). Este vetor é uma perturbação externa sobre o meio e é caracterizada por ε , ou seja, \vec{D} é o campo produzido pelo fotoelétron e é por meio deste campo que este fotoelétron interage com o meio sólido, conforme é ilustrado na figura 2.2.

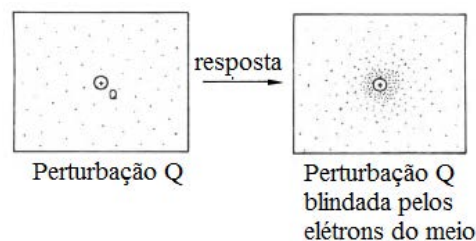


Figura 2.2: Resposta do meio eletrônico a uma perturbação externa (Q).

Considerando esse campo \mathbf{D} como sendo um campo elétrico externo na forma

$$\mathbf{D} = \mathbf{E}^{ext}$$

teremos

$$\mathbf{E} = \left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \mathbf{E}^{ext} \quad (2.4)$$

e o campo elétrico total no meio pode ser visto como resultante de um campo elétrico externo modulado por uma função de resposta ε^{-1} , o inverso da função dielétrica, que é característica do meio. A função dielétrica determina os modos normais do sistema como também descreve a resposta do meio eletrônico às perturbações externas que, no contexto do espalhamento inelástico eletrônico, trata-se de um elétron veloz (*fast electron*) [SCHATTSCHEIDER, 1986].

Vamos tratar a seguir de modelos da dinâmica dos elétrons dentro do sólido para obter a forma da função dielétrica.

2.2. Função Dielétrica - Dinâmica de elétrons no sólido

Para que possamos descrever o comportamento dos elétrons dentro do sólido quando excitado por um campo elétrico devido a uma perturbação - um fotoelétron - é preciso empregar um modelo de função dielétrica. Nesta seção, discutiremos as propriedades elétricas de um meio isotrópico, homogêneo e infinito, baseado na teoria eletromagnética clássica de Maxwell.

Toda a análise da função dielétrica estará baseada nas relações constitutivas entre a matéria e o campo descritas pelas equações de Maxwell.

2.2.1. Modelo de Drude-Lorentz

No tratamento clássico, o estado do elétron é representado pela sua função de posição (ou trajetória) regida por uma equação de movimento na forma da segunda lei de Newton. Consideremos um átomo com elétrons ligados ao seu núcleo - assim como uma massa ligada a uma mola. O movimento do elétron ligado é descrito por:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}_{local} \quad (2.5)$$

onde m é a massa do elétron e e é a magnitude da carga elétrica. O campo \mathbf{E} é o campo local agindo sobre o elétron como uma força que o dirige (*driving force*). O termo $m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ representa o amortecimento do movimento e associa um mecanismo de perda de energia deste fotoelétron ao longo do seu deslocamento. O termo $m\omega_0\mathbf{r}$ é a força restauradora (da lei de Hooke).

Pode-se demonstrar que o deslocamento $\mathbf{r}(\omega)$ para este elétron sujeito à força restauradora e ao amortecimento descritos acima será dado por:

$$\mathbf{r} = -\frac{e\mathbf{E}_{local}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.6)$$

Em nível local, a polarizabilidade microscópica é dada por:

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} = \hat{\alpha}\mathbf{E}_{local} \quad (2.7)$$

onde $\hat{\alpha}$ é susceptibilidade microscópica que, portanto, será expressa por:

$$\hat{\alpha} = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.8)$$

Se existem N átomos por unidade de volume, a polarizabilidade macroscópica será dada por:

$$\mathbf{P} = N\hat{\alpha} \langle \mathbf{E}_{local} \rangle = \chi_e \mathbf{E} \quad (2.9)$$

de forma que a susceptibilidade macroscópica é

$$\chi_e = N\hat{\alpha} \quad (2.10)$$

Aqui consideramos que $\langle \mathbf{E}_{local} \rangle = \mathbf{E}$, que se trata de uma aproximação derivada da homogeneidade do meio. De fato, essa aproximação não é verdadeira nas regiões entre os sítios atômicos (WOOTEN, 1972). Seguindo este raciocínio, a susceptibilidade χ_e será dada por:

$$\chi_e(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.11)$$

Enfim, a constante dielétrica ε será expressa por:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.12)$$

ou no modelo de Drude ($\omega_0 = 0$):

$$\varepsilon = 1 - 4\pi N \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega^2)} \quad (2.13)$$

Neste momento, pelo fato de depender da frequência ω , a constante dielétrica ε torna-se a função dielétrica $\varepsilon(\omega)$. Por ser complexa, essa função dielétrica tem partes real e imaginária dadas por

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi \frac{e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 4\pi \frac{e^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad (2.15)$$

respectivamente. A figura 2.3 mostra os gráficos para ε_1 e ε_2 em função da frequência ω .

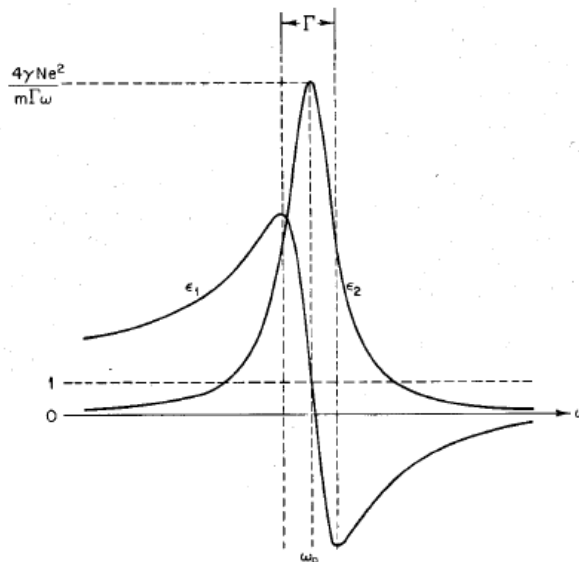


Figura 2.3: Curvas indicando a dependência espectral das funções ε_1 e ε_2 , no modelo de Drude-Lorentz [WOOTEN, 1972].

Este modelo de função dielétrica descreve as propriedades em sólidos cujos elétrons estão menos ligados aos átomos, como é o caso de metais. Para isso é preciso estender o estudo da função dielétrica para um sistema com muitos elétrons.

2.2.2. Modelo de Sommerfeld

O modelo fundamental para tratar um sistema com muitos elétrons é o gás de elétrons (*electron gas*), que compreende uma quantidade mínima da ordem do número de Avogadro, $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ elétrons. Neste modelo, os elétrons são considerados como partículas que trocam energia entre elas apenas por meio de colisões elásticas. O modelo do gás de elétrons estuda as propriedades físicas de um conjunto de elétrons não interagentes, como sua energia interna, sua entropia e o seu calor específico.

Quando se alcança a escala atômica, o conceito de localidade da partícula se desfaz, uma vez que existe um aumento na incerteza sobre a posição \mathbf{r} da partícula. Dessa forma, não há como se associar uma equação da posição da partícula como era feito na eletrodinâmica clássica.

No modelo de Sommerfeld, os elétrons do gás são considerados partículas livres em uma caixa de volume V , não havendo íons nem colisões (gás de férmions). A equação de Schrödinger para uma partícula livre em três dimensões é dada por (OLIVEIRA, 2005):

$$-\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2.16)$$

Considerando que o gás esteja dentro de um cubo com volume $V = L^3$, impomos que a função de onda satisfaça à condição de contorno periódicas, denominadas condições de Born-von Karman,

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

Ao fazer isso, Sommerfeld inseriu o vínculo estatístico sobre o gás de elétrons, descrito pelo princípio de exclusão de Pauli. Por consequência, cada estado acessível do gás de elétrons pode comportar apenas dois elétrons (devido à degenerescência de spin).

O cálculo da energia do estado fundamental do gás de elétrons se realiza somando todos os estados do gás de elétrons que são representados pelo vetor momento k . O número total de partículas no estado fundamental é dado por [OLIVEIRA, 2011]:

$$N = \int g(E)f(E)dE \quad (2.17)$$

onde $g(E)$ é a chamada densidade de estados (*density of states* - DOS) que no caso do gás de elétrons livres é dada por:

$$g(E) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.18)$$

Nos casos de sólidos reais, em que existe interação e efeitos da rede cristalina (com seus possíveis defeitos), a densidade de estados não terá a forma simples da eq. (2.18) e, na maior parte dos casos, precisa ser calculada por métodos computacionais de estrutura eletrônica. Alguns desses métodos serão abordados no Capítulo 3.

Com base no modelo de Sommerfeld, podemos perceber que a distribuição da população de elétrons em cada estado acessível por energia do sistema não será igual, ou seja, existe uma densidade de estados em energia para o sistema. Mais tarde, veremos que a distribuição dos estados em energia irá afetar a forma do pico de fotoemissão de elétrons.

2.3. Perda de energia pela excitação de oscilações eletrônicas coletivas: os plásmons.

2.3.1. Excitação de oscilações eletrônicas coletivas

De acordo com a equação (2.4), o inverso da função dielétrica, $\varepsilon^{-1}(\omega)$, fornece a resposta do sistema a uma excitação externa que possui uma frequência ω (ou energia $\hbar\omega$). Quando esta função encontra um pólo em ω (ou ponto de singularidade), $\varepsilon(\omega)$ torna-se zero e teríamos uma resposta “infinita”. Fisicamente, isto significa que para esta frequência o sistema oscila mesmo na ausência da fonte externa, o que corresponde a uma oscilação natural do sistema, que é denominada plásmon. Em um sólido, um plásmon é uma oscilação longitudinal coletiva dos elétrons ligados (ou fracamente ligados) do sólido, que podem ser os elétrons da banda de condução ou os da banda de valência.

Num gás de elétrons, a frequência do pólo ω_p , chamada frequência de plasmon, é dada por [EGERTON, 2011]:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Quando um elétron desloca-se no sólido, parte da sua energia é transferida a uma quantidade de elétrons que se movem em conjunto devido a sua interação mútua, formando um plásmon, que trata-se de perda de energia coletiva associada. A energia de um plásmon está nas proximidades de

$$\hbar\omega_p = \hbar \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

onde n é a densidade eletrônica de valência e m é a massa do elétron livre; ω_p é a frequência de plasmon já existente no modelo de Drude-Lorentz. Dessa forma, o estudo de perdas de energia coletivas torna-se um estudo da excitação plasmônica em sólidos. Dentro do modelo de Drude-Lorentz, a perda de energia (ELF) é dada por

$$Im[\varepsilon^{-1}(\omega)] \quad (2.21)$$

A perda de energia do fotoelétron por plásmons é o principal processo inelástico na PEELS porque compõe a maior parte da ELF. Bohm e Pines desenvolveram uma análise do

comportamento de um gás de elétrons numa abordagem quântico-mecânica para o tratamento do movimento eletrônico dentro do sólido, como um metal [BOHM, 1953]. A partir de uma série de transformações canônicas de quantização, as interações coulombianas de longo alcance entre elétrons são descritas em termos de campos coletivos, representando uma oscilação organizada do sistema como um todo, isto é, um modo normal do sistema com energia fundamental $\hbar\omega_p$. Por ser um modo normal de oscilação, além da oscilação primária $\hbar\omega_p$, podem ser excitados os múltiplos do quantum plasmônico, isto é, $2\hbar\omega_p$, $3\hbar\omega_p$, $4\hbar\omega_p$, ..., e assim por diante, tal que a energia do plasmon (de um modo) é dada por

$$E_p(n) = n\hbar\omega_p \quad (2.22)$$

em que n é a ordem do plásmon.

No entanto, nos processos inelásticos, o fotoelétron não somente transfere energia aos outros elétrons e buracos, mas também transfere quantidade de movimento q (*momentum transfer*). Devido a isso, o plásmon excitado pelo fotoelétron no interior do sólido tem uma forma diferente do modelo de Drude, em que $\mathbf{q} = 0$.

Nesse sentido, é fundamental ter um modelo de função dielétrica que possa exprimir, dentro da dinâmica de elétron no sólido, a dependência da função dielétrica com a dispersão em transferência de momento \mathbf{q} (*momentum transfer*). O modelo mais detalhado nesse sentido é o modelo de Lindhard-Mermin.

2.3.2. Modelo de Lindhard-Mermin

Esta seção traz as propriedades (função dielétrica) de um gás de elétrons segundo o modelo de Lindhard em seu artigo [LINDHARD, 1954]. Buscamos aqui ter as bases físicas para a dispersão da função dielétrica em \mathbf{q} (momento transferido) de um gás de elétrons (no caso dos metais).

Neste modelo, consideremos um gás de elétrons no qual existe um campo escalar total ϕ_i e do potencial vetor \mathbf{A} , nos quais estão os elétrons. O movimento destes elétrons origina uma densidade de carga induzida e uma densidade de corrente induzida, cujas quantidades dependem do campo total. Uma vez que assumimos que este gás de elétrons esteja na presença

de um campo eletromagnético, o movimento destas partículas será governado por leis clássicas e estará restrito somente ao princípio de exclusão de Pauli no estado inicial.

O modelo de Lindhard para a função dielétrica resolve a equação de Schrödinger para o elétron assumindo que a carga induzida seja linear com o potencial total $V(r, t)$. Este potencial total é dado por

$$V(q, t) = V^{ext}(q, t) + V^{ind}(q, t) \quad (2.23)$$

Em que V^{ext} é o potencial externo (devido ao fotoelétron, no caso em estudo), e V^{ind} é o potencial induzido devido à carga induzida. Assumindo que,

$$V(q, t) = \frac{V^{ext}(q, t)}{\varepsilon(q, t)} \quad (2.24)$$

teremos ao substituir a eq. (2.24) na eq. (2.23)

$$V^{ind}(q, t) = V(q, t)[1 - \varepsilon(q, t)] \quad (2.25)$$

O potencial blindado da carga induzida está relacionado à densidade de carga induzida $\delta\rho$ pela equação de Poisson

$$\nabla^2 V^{ind} = -4\pi e^2 \delta\rho \quad (2.26)$$

Uma vez que se conhece as funções de estado eletrônicas para a primeira ordem do potencial ϕ , pode-se calcular a variação linear na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ a partir da relação [ASHCROFT, 1978]

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.27)$$

na qual a soma se estende para todos os níveis a um elétron (*one-electron levels*) ocupados em um metal. Pode-se obter a densidade eletrônica induzida por meio de um tratamento perturbativo do operador densidade na forma:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}' \quad (2.28)$$

em que $\hat{\rho}_0$ é o operador densidade para o sistema eletrônico não perturbado, $\hat{\rho}'$ é a perturbação aplicada. Os estados de equilíbrio são caracterizados pelo vetor momento \mathbf{k} da forma:

$$|k \rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.29)$$

onde Ω é o volume do sistema. Considerando-se que $|\mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle$ seja o estado final do elétron após a perturbação externa, pode-se demonstrar que o elemento de matriz de transição entre estados é expresso por [WOOTEN, 1972]

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{\rho}' | \mathbf{k} \rangle = \frac{f_{FD}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_{FD}(E_{\mathbf{k}})}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) - \hbar\omega - i\hbar\eta} V(q, t) \quad (2.30)$$

onde f_{FD} denota a distribuição de Fermi-Dirac no equilíbrio; a densidade induzida correspondente

$$\delta\rho = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{\rho}' | \mathbf{k} \rangle \quad (2.31)$$

é tal que

$$V^{ind}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{\rho}' | \mathbf{k} \rangle \quad (2.32)$$

(o fator $\frac{4\pi e^2}{q^2}$ é resultante da transformada de Fourier do potencial Coulombiano).

Ao fazer a soma de todos os valores de k na eq. (2.30) e substituir na eq. (2.32) obtém-se:

$$V^{ind}(q, t) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{FD}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_{FD}(E_{\mathbf{k}})}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) - \hbar\omega - i\hbar\eta} V(q, t) \quad (2.33)$$

Aplicando o resultado acima para a eq (2.24) obteremos

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{FD}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_{FD}(E_{\mathbf{k}})}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) - \hbar\omega - i\hbar\eta} \quad (2.34)$$

que é a chamada função dielétrica de Lindhard. Esta equação que foi obtida para um gás de elétrons livres, deve pelo menos, incluir a periodicidade da rede na contagem dos estados k , para ser aplicada em sólidos reais.

A função de Fermi-Dirac f_{FD} é dada por:

$$f_{FD}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) = \frac{1}{\exp\left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right]} \quad (2.35)$$

onde μ é o potencial químico e T é a temperatura. Assumindo-se que os estados k são contínuos, teremos que a função de Lindhard torna-se uma integral e, ao substituirmos a função de distribuição de Fermi, obteremos as partes real e imaginária de ε

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_1(q, \omega) + i\varepsilon_2(q, \omega) \quad (2.36)$$

A Figura 2.4 exibe a dispersão da *ELF* em q para diferentes valores de q dentro do modelo de gás de elétrons.

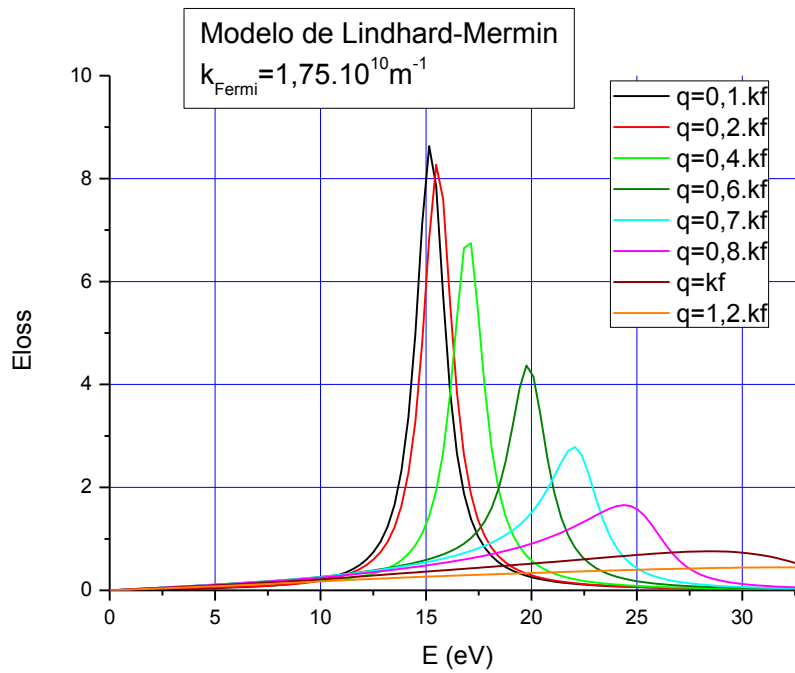


Figura 2.4: Dispersão em q da função de perda $ELF(q, \omega)$ segundo o modelo de Lindhard-Mermin para um gás de elétrons livres (usando $k_F(\text{Al}) = 17.5 \text{ nm}^{-1}$ e $E_P(\text{Al}) = 15.3 \text{ eV}$). O fator Γ é igual a $1,6 \text{ eV}$, e a polarizabilidade χ_{core} é igual a $0,003$.

Mermin notou que a simples introdução do tempo de relaxação, feita por Lindhard, $\omega \rightarrow \omega + i\Gamma$, falha em conservar o número de elétrons local (*local electron number*). A correção feita por Mermin foi utilizar uma aproximação do tempo de relaxação em que as colisões relaxam a matriz da densidade eletrônica para a matriz de densidade de equilíbrio local, ao invés da matriz de equilíbrio macroscópica [MERMIN, 1970].

De toda forma, a principal modificação introduzida no modelo de Lindhard-Mermin para o gás de elétrons foi a inclusão do tempo de vida (*lifetime*) no estado do elétron dentro do

sólido. Esse tempo de vida, proporcional ao inverso do fator Γ , está associado às interações que o elétron possui dentro do sólido. Segundo [GIBBONS, 1976], no alumínio, o fator Γ assume o valor de 0,53 eV para $q=0$, cresce linearmente com a energia cinética até 2,6 eV em $q=0,52 k_F$, e depois permanece constante. Neste cálculo, consideramos a largura $\Gamma(\mathbf{q}) = \Gamma$ (constante) e igual a 1,6 eV.

A inclusão do tempo de vida na frequência (ou energia) por meio de $i\Gamma$ prenuncia a necessidade de se estabelecer um conceito mais realista do (foto)elétron dentro do sólido, tratando-o como uma quase-partícula.

Uma quase-partícula é uma partícula *dressed* (“coberta”) com suas interações dentro do meio. Dessa forma, para que possamos descrever a dinâmica do fotoelétron dentro do sólido, é preciso analisar as interações que o elétron sofre no interior do sólido. A seguir, veremos como estas interações influenciam a forma do espectro XPS-PEELS, e como esta se modifica dependendo se o material trata-se de um metal, um semiconductor ou um isolante.

2.4. Excitações e quase-partículas

A superfície de um sólido é um sistema de muitos corpos com átomos (ou íons) e elétrons de valência interagindo. O estado fundamental deste sistema eletrônico pode ser descrito como um sistema de partículas independentes, em que cada uma delas move-se num potencial efetivo (que em alguns casos é chamado de potencial a um elétron). As propriedades do estado eletrônico fundamental do sistema podem ser obtidas a partir da natureza dos átomos que o compõem - isto é, as suas espécies químicas constituintes - por técnicas chamadas de *ab initio*, geralmente baseadas na teoria do funcional da densidade (*density functional theory* - DFT), ligada a uma aproximação adequada para o cálculo do potencial de troca-correlação V_{XC} . Na prática, resolvemos o sistema eletrônico pelo método autoconsistente por meio das chamadas equações de Kohn-Sham (que será descrito na seção 3.2.1). Um elétron independente no estado de Kohn-Sham possui uma energia fixa e uma certa probabilidade de ser encontrado numa dada região do espaço.

Contudo, as excitações do sistema eletrônico não podem ser descritas corretamente pelo modelo de partículas independentes em equilíbrio. Isso porque as excitações eletrônicas correspondem a uma situação de não equilíbrio e existe a interação entre as partículas. Por outro lado, medidas realizadas por técnicas de espectroscopia sobre um sistema eletrônico de um sólido traduzem *de facto* as excitações do sistema eletrônico local - mais propriamente na

superfície, no caso da XPS. O elétron que é retirado do sistema por meio de uma excitação externa (como um fóton) cria um buraco no sistema inicialmente neutro. Este elétron (e o buraco) excitado interage fortemente com os outros elétrons do sistema que, por sua vez, polariza o meio e redistribui a densidade eletrônica. Em consequência disso, a energia envolvida em tal excitação não pode ser mais aquela referente à partícula sem interação em um potencial efetivo. Nesse caso, a energia da partícula deve ser renormalizada e seu comportamento temporal - e, logo, sua distribuição espectral - é igualmente alterado. Se o tempo de vida deste processo é suficientemente longo, podemos considerar esta partícula agora como uma quase-partícula. Este objeto físico é descrito por uma função espectral espacialmente não local, ao invés de possuir um auto-valor de energia centrado e único, como ocorre no caso das partículas independentes.

Em síntese, as quase-partículas são as excitações em sistemas interagentes. Elas conotam partículas livres, mas tem massas diferentes e interagem diferentemente em seu ambiente (meio que as envolve). O processo no qual partículas livres tornam-se partículas “vestidas” com interação é chamado de renormalização [LANCASTER, 2014]. Assim,

$$(Quase - partícula) = (partícula real) + (interações)$$

No caso da XPS-PEELS,

$$(fotoelétron) = (elétron) + (interações)$$

Efetivamente, são as quase-partículas que são observadas com o auxílio das várias técnicas de espectroscopia eletrônica sensíveis à superfície [THEMLIN, 2012]. Nesse caso, os fotoelétrons são as quase-partículas detectadas pela técnica XPS-PEELS.

2.4.1. Função de Green de várias partículas interagentes

Uma vez que trouxemos a natureza do fotoelétron como uma quase-partícula, vamos descrevê-la dentro do mecanismo da fotoemissão nos sólidos não mais em termos da função de estado $|\psi\rangle$, mas sim em termos do propagador. Nesta seção, vamos apresentar como o propagador será calculado para descrever os mecanismos inelásticos que ocorrem na PEELS.

O propagador é a soma das amplitudes de probabilidade para todos os diferentes caminhos do fotoelétron no meio saindo da posição \mathbf{r}_1 no tempo t_1 para a posição \mathbf{r}_2 no tempo

t_2 . Primeiro consideramos a propagação livre sem interação. Esse propagador originaria o pico elástico na forma da função delta.

Uma ilustração de outra possibilidade é mostrada na figura 2.5, que esboça um processo de segunda ordem, isto é, duas interações envolvidas.

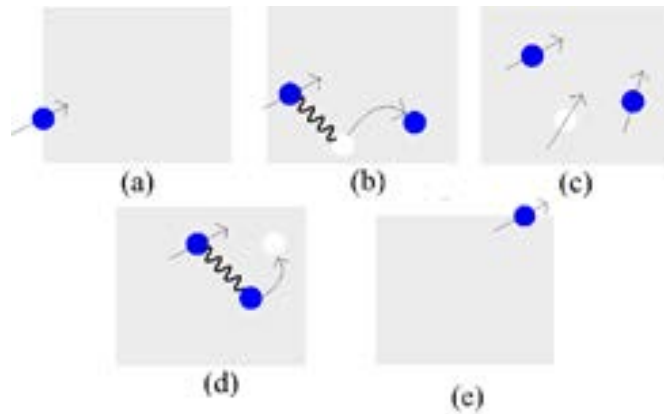
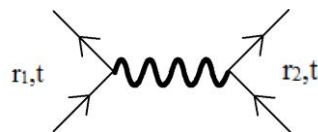


Figura 2.5: Uma das possíveis seqüências de eventos no processo de propagação de um fotoelétron no sólido. (a) No instante t_1 , o fotoelétron é gerado e percorre o sólido. (b) No instante t , o fotoelétron tem uma interação coulombiana (linha ondulada) com a partícula (como um elétron) no sistema, deixando o seu espaço vazio, assim criando um buraco (círculo branco) no sistema eletrônico. (c) O fotoelétron, mais o buraco e a partícula que foi deslocada (par elétron-buraco) propagam através do sistema eletrônico. (d) No instante t' , o fotoelétron interage com a partícula que saiu, colidindo novamente com o buraco, e assim destruindo o par elétron-buraco. (e) No instante t_2 , a partícula escapa do sistema.

A seqüência da Figura 2.5 é representada diagramaticamente por:



que fornece a amplitude de probabilidade da partícula em r_1 interagir com uma partícula r_2 no instante t .

Uma outra seqüência de eventos envolve apenas uma interação (isto é, um processo de primeira ordem). Trata-se de uma troca em que o fotoelétron incidente no ponto r interage com um outro em r' e troca de lugar com ele. A ilustração deste processo é mostrada na figura 2.6:

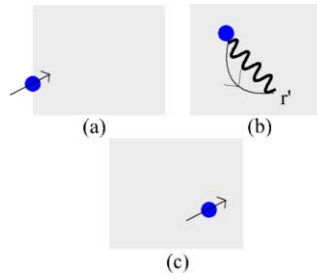
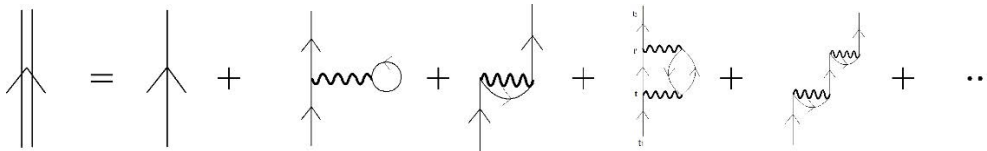


Figura 2.6: Processo de perda de energia de primeira ordem do fotoelétron. O fotoelétron entra no instante t_1 ; (a) No instante t , o fotoelétron está no ponto r . (b) ele interage eletricamente com a partícula em r' e troca de lugar com ele. (c) O fotoelétron deixa o sólido no instante t_2 .

As figuras 2.5 e 2.6 ilustram dois exemplos de processos que podem ocorrer com um fotoelétron descrito pelo propagador. O propagador total do fotoelétron é a soma das amplitudes para todos os caminhos possíveis que o fotoelétron pode acessar através do sistema. Isto pode incluir os processos citados acima (ou repetições deles) mais infinitos outros. No entanto, nem todos eles são fisicamente prováveis de ocorrer. Nesse sentido pode-se demonstrar que o propagador do fotoelétron dentro de um sistema eletrônico interagente tem a expressão diagramática na forma [MATTUCK, 2013]:



Cada um dos termos diagramáticos corresponde a uma excitação eletrônica possui uma expressão matemática associada. O primeiro termo corresponde ao pico sem perda; enquanto que os demais termos correspondem às interações do fotoelétron com o meio eletrônico que originam as excitações eletrônicas. Por exemplo, o segundo termo está associado à formação de pares elétron-buraco; o terceiro termo corresponde à excitação por plásmon (primeira ordem); o quarto termo está ligado à auto-energia (*self-energy*) do fotoelétron; o quinto termo corresponde à excitação por plasmon de segunda ordem.

2.4.2. Teoria fundamental do processo de fotoemissão

O tratamento teórico mais geral do espectro de fotoemissão vem da aplicação da teoria de perturbação em primeira ordem que consiste na regra de ouro de Fermi. Neste tratamento, a fotocorrente J detectada é o resultado de uma transição do sistema de N -elétrons de seu estado fundamental $|\Psi\rangle$ (a função de onda multieletrônica) para um estado final $|\Psi_f\rangle = |\Psi_{k,j}\rangle$, que consiste de um fotoelétron de vetor de onda \mathbf{k} e de energia cinética $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Essa transição é expressa por [SCHATTKE, 2003]:

$$J_k(E_k) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |\langle \Psi_{k,l} | H_{PE} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_k - E_j - \hbar\nu) \quad (2.37)$$

O índice j refere-se a um conjunto de números quânticos que descrevem todas as excitações possíveis de estados finais gerados na fotoexcitação (plasmons, pares elétron-lacuna, excitações múltiplas). Pode-se demonstrar que esta fotocorrente J pode ser descrita por:

$$J_k(E_k) \propto A(E)$$

onde $A(E)$ é a função espectral a uma partícula pela extração de um elétron, e que representa a amplitude de probabilidade com a qual um elétron de vetor de onda \mathbf{k} e de energia inicial E_i pode ser retirado de um sistema de N elétrons em interação.

Esta função espectral $A(E)$ permite prever ou explicar a forma dos espectros de fotoemissão. No caso dos níveis de caroço de um metal, por exemplo, a função espectral leva em conta as excitações dos pares elétron-buraco de baixa energia nas proximidades do nível de Fermi, o que origina o pico assimétrico de quase-partículas.

Na próxima seção, veremos como a função espectral $A(E)$ se liga ao propagador do fotoelétron.

2.4.3. Teoria de Perturbação de Muitos Corpos aplicada à fotoemissão

A descrição mais completa do fenômeno da fotoemissão pode ser feita a partir do formalismo das funções de Green e propagadores de Feynman que foi trazida na seção 2.4.1.

A essência do formalismo dos propagadores de Feynman da mecânica quântica consiste em considerar a amplitude de probabilidade do elétron sair do ponto A até o ponto B, do espaço de fases, como sendo a soma de todas as probabilidades dos caminhos que a partícula pode

acessar entre os pontos A e B. No caso da fotoemissão, o ponto A é o seu local de ejeção e o ponto B é o ponto de detecção do fotoelétron.

No processo da fotoexcitação em XPS, o fotoelétron é uma quase-partícula cujo propagador que, no caso de ausência de qualquer tipo de interação com o meio (*free particle*), é expresso por:

$$G_0(E) = \frac{1}{E - E_i + i\delta} \quad (2.38)$$

onde E_i é a energia de fotoionização. Neste caso, o espectro XPS correspondente a este fotoelétron descrito por G_0 seria expresso pela função espectral $A(E)$ associada na forma:

$$A(E) = \text{Im}[G_0(E)] \quad (2.39)$$

E a função $A(E)$ corresponde uma curva lorentziana, centrada em E_i com largura δ .

No caso da fotoemissão em um sistema eletrônico interagente, teremos $G_0 \rightarrow G$ e a função espectral $A(E)$ será [MATTUCK, 2013]

$$A(E) = \text{Im}[G(E)] \quad (2.39a)$$

Dessa forma, o espectro de fotoemissão em XPS pode ser obtido a partir da parte imaginária do propagador do fotoelétron. A expressão 2.39a estabelece a conexão experimento-teoria no processo de fotoemissão.

A formulação diagramática é bastante útil para descrever as mudanças do fotoelétron devido ao processo de interação com o meio eletrônico.

2.5. Aspectos da dinâmica e da cinemática da fotoemissão de elétrons em sólidos.

2.5.1. Seção eficaz e Distribuição Angular

Nesta seção, vamos trazer os elementos teóricos fundamentais envolvidos no espalhamento em XPS. O foco aqui é descrever a função de estado do fotoelétron após as suas interações com os centros espalhadores que dão origem aos mecanismos de perda de energia. Desde a sua saída do átomo, o fotoelétron, que é descrito pela função de estado inicial $|\psi_i\rangle$,

sofre várias colisões até ser detectado no estado final $|\psi_f\rangle$. No experimento em XPS, a principal quantidade de interesse na medição do sinal do fotoelétron é a seção de choque diferencial.

No espalhamento quântico, consideramos uma onda plana incidente, $\psi(z) = Ae^{ikz}$, que se desloca ao longo da direção z e encontra um potencial de espalhamento produzindo uma onda esférica após a colisão. A solução geral da equação de Schrödinger é dada por [GRIFFITHS, 2011]

$$\psi(r, \theta) \approx A \left\{ e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right\} \quad (2.40)$$

para grandes valores de r , conforme é mostrado na figura 2.7.

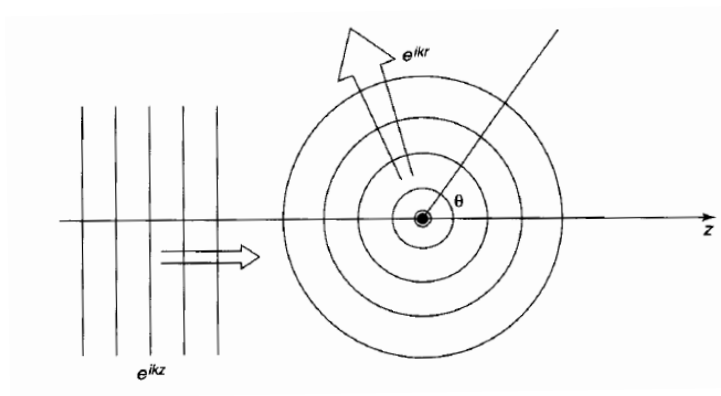


Figura 2.7: Forma da função de onda $\psi(r, \theta)$ após na colisão de uma partícula com um centro espalhador.

Resumidamente, a questão deste fenômeno consiste em determinar a amplitude de espalhamento $f(\theta)$. Essa grandeza estabelece a probabilidade de espalhamento em uma determinada direção θ , e está ligada à seção de choque diferencial na forma:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = |f(\theta, E)|^2 \quad (2.41)$$

Existem duas técnicas principais para calcular a amplitude de espalhamento: a aproximação de Born e a análise de ondas parciais, ou método das defasagens. Pode-se encontrar o tratamento em detalhes sobre essas duas técnicas em livros textos de aplicações de mecânica quântica [GRIFFITHS, 2011; ASLANGUL, 2016]. As duas são muito importantes para o estudo do espectro de XPS.

Enquanto que a análise de ondas parciais tem importância para a descrição do fator de assimetria α do espectro de fotoemissão - que depende do momento angular envolvido na excitação fotoeletrônica; a aproximação de Born é um método para se descrever o espalhamento múltiplo, devido a centros espalhadores que possuem baixa densidade.

2.5.2.A dependência angular da seção de choque de fotoionização

Assumimos que a distribuição da emissão dos fotoelétrons em profundidade seja uniforme na região da superfície uma vez que a atenuação dos raios-X em sólidos é muito menor que a atenuação de elétrons. A distribuição angular desses elétrons é determinada pela seção de choque diferencial de fotoionização. Na aproximação de dipolo elétrico (desprezando efeitos quadrupolares), a ionização de um subnível nl por um feixe de raios-X não-polarizado é dado por [COOPER, 1993]:

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(E)}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{4} \beta_{nl} (3\cos^2\gamma - 1) \right] \quad (2.42)$$

onde σ_{nl} é a seção de choque fotoelétrica total, γ é o ângulo entre os fótons incidentes e os fotoelétrons emitidos, β_{nl} é o parâmetro de assimetria do subnível: $\beta_{nl}(Al\ 2p) = 1,033$ para o $MgK\alpha$ [YEH, 1985]. A figura 2.8 mostra as curvas das seções de choque calculadas para o carbono, oxigênio e o alumínio.

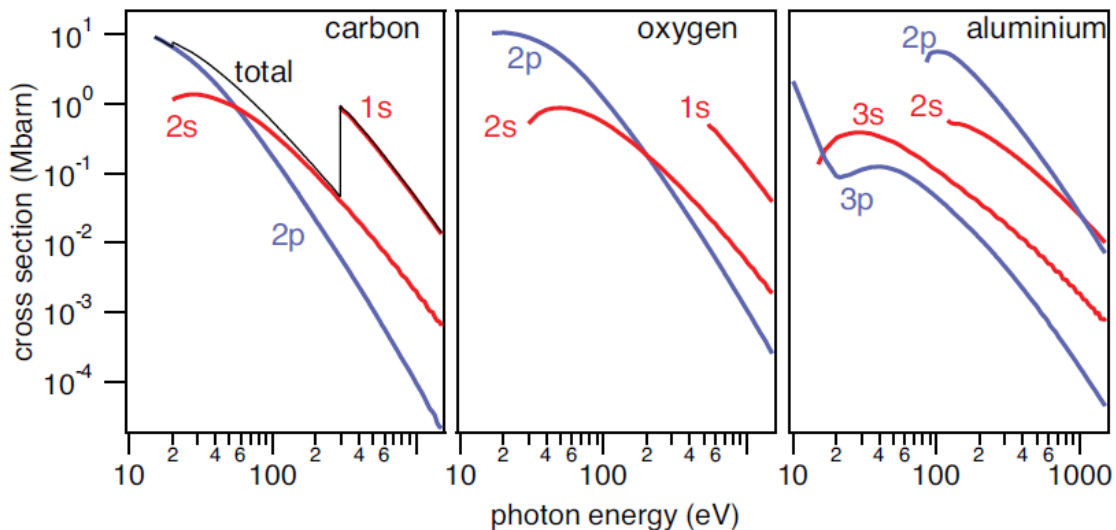


Figura 2.8: Seções de choque calculadas [YEH, 1985] como uma função da energia para o carbono, o oxigênio e o alumínio.

Para elétrons saindo do material sem qualquer espalhamento, caso $\gamma = \gamma_0 = 54,7^\circ$ (comum em aparatos de XPS), a seção de choque é independente de β_{nl} :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(E)}{4\pi} \quad (2.43)$$

Assim para um sólido isotrópico (como um amorfo), sem efeitos de fotodifração, o pico de fotoemissão medido não apresenta dependência angular, devido a seção de fotoionização.

2.5.3. Dependência de $f_c(T)$ para excitação de plasmon de volume

As regras de conservação de energia e do momento quando aplicadas ao espalhamento inelástico de um fotoelétron de (E_0, k_0) para (E_1, k_1) , resultam em:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 - T \\ \theta &= (\vec{k}_0, \vec{k}_1) \end{aligned}$$

onde T é a energia perdida pelo fotoelétron. Sabendo que $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$, teremos então

$$q^2 = 2k_0^2[1 - \theta_T - (1 - 2\theta_T)^{1/2}\cos\theta] \quad (2.44)$$

com $\theta_T(T) = T/2E_0$.

Os fotoelétrons espalhados entrando no analisador, após um evento de espalhamento inelástico, são definidos por

$$\cos\theta = \cos\gamma\cos\gamma_0 + \sin\gamma\sin\gamma_0\cos\phi \quad (2.45)$$

onde γ é o ângulo entre a direção dos raios-X e o eixo do espectrômetro, θ e ϕ são os ângulos de emissão zenital e azimutal do fotoelétron. Para pequenos ângulos θ , tem-se que

assegura-se que $\gamma = \gamma_0$ e $0 < \phi < 2\pi$.

Um parâmetro muito importante que queremos derivar da análise PEELS para quantificar os mecanismos de deslocamento do elétron dentro do sólido é a distância entre duas colisões sucessivas, chamado de livre percurso médio inelástico λ_i (IMPF – *inelastic mean free path*). Em geral,

$$\lambda_i = \lambda_i(E, q).$$

Diferentemente da interação elástica, o espalhamento inelástico envolve elétrons fracamente ligados na banda de valência, de tal forma que as interações inelásticas não podem ser derivadas por uma superposição das interações com cada centro espalhador [WERNER, 2002].

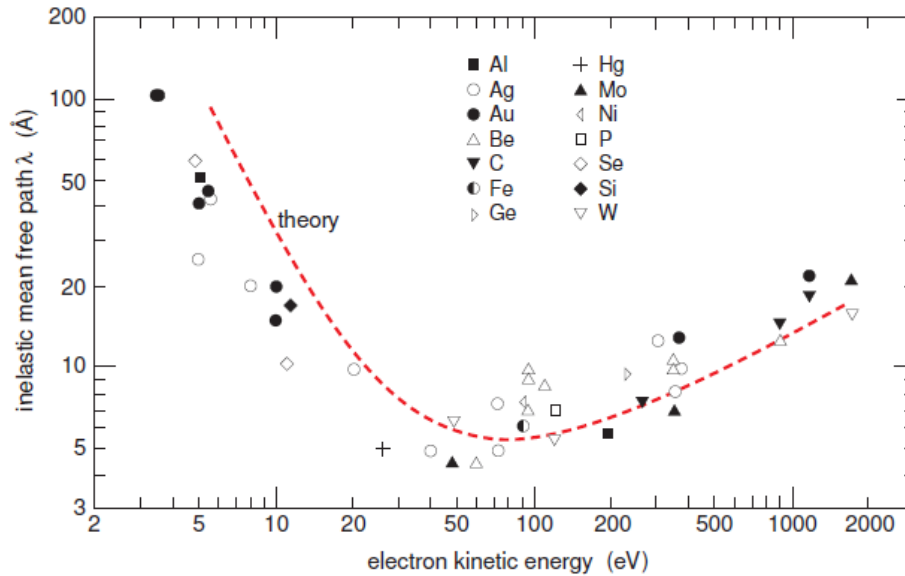


Figura 2.9: O livre caminho médio inelástico (IMFP) do fotoelétron para diferentes sólidos em função da energia cinética [ZANGWILL, 1988]. Os pontos são medições enquanto que a curva tracejada é um cálculo segundo o modelo TPP-2M [TANUMA, 1988].

O inverso do livre caminho médio inelástico diferencial (*differential inverse inelastic mean free path* - DIIMFP) é expresso por

$$K(E_0, T) = \oint \frac{d^2 \sigma_{in}}{d\Omega dT} d\Omega = \oint \frac{k_0^2}{(\pi^2 a_0 m_0 v^2 q^2)} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(T, q)} \right] d\Omega \quad (2.46)$$

onde m e v são a massa e a velocidade dos fotoelétrons primários, $\varepsilon(T, q)$ é a função dielétrica do material, a_0 é o raio de Bohr. A integração para todos os ângulos sólidos $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \approx 2\pi k_0^2 q_{\perp} dq_{\perp}$ resulta em

$$K(E_0, T) = \int_{q_-}^{q_+} \frac{1}{2\pi a_0 E_0} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(T, q)} \right] \frac{2\pi \sin\theta d\theta}{(\theta^2 + \theta_T^2)} \quad (2.47)$$

em que os limites cinemáticos

$$q_{\pm}^2 = 2k_0^2 [1 - \theta_T \pm (1 - 2\theta_T)^{1/2}] \quad (2.48)$$

foram considerados (para o alumínio Al 2p com excitação MgK α , $E_0 = 1180$ eV, $k_0 = 17,6 \text{ \AA}^{-1}$, $q^- = 0,114 \text{ \AA}^{-1}$, $q^+ = 35,1 \text{ \AA}^{-1}$).

Além dos limites cinemáticos, a física da excitação do plasmon [EGERTON, 2012] exige vínculos adicionais para os valores de q , isso porque as oscilações plasmônicas são fortemente atenuadas acima do vetor de onda crítico q_C ($q_C < q^+$) que pode ser avaliado pelo modelo do elétron livre. Logo, o fator de sensibilidade escreve-se

$$f_C(T) = 2\pi \int_0^{\theta_C} \frac{\theta d\theta}{\theta^2 + (\theta_T)^2} = \pi \text{Ln} \left[\left(\frac{\theta_C}{\theta_T} \right)^2 + 1 \right] \quad (2.49)$$

que depende de $\theta_T(T)$, onde

$$\theta_C = \cos^{-1} \left[\frac{1 - \theta_T - (q_C^2 / 2k_0^2)}{(1 - 2\theta_T)^{1/2}} \right] \approx \frac{q_C}{k_0}$$

para pequenos valores de $\theta_T(T)$. Logo obtemos a aproximação:

$$K(E_0, T) = \frac{1}{2\pi^2 a_0 E_0} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(T, q)} \right) \pi \text{Ln} \left[1 + \left(\frac{\theta_C}{\theta_T} \right)^2 \right] \quad (2.50)$$

Para avaliar o efeito do valor de q_C ($q_C < q^+$), a integração (não física) para todo o espaço (4π srd) resulta em uma função $f_A(T) > f_C(T)$:

$$f_A(T) = \pi \text{Ln} \left(\frac{A(T)+1}{A(T)-1} \right) \quad (2.51)$$

$$\text{com } A(T) = \left(1 - \frac{T}{2E_0} \right) \left(1 - \frac{T}{E_0} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Usando a eq. 2.50, o inverso do livre caminho médio inelástico é obtido na forma

$$\frac{1}{\lambda_p} = \int_0^{E_{MAX}} K(E_0, T) dT = \int_0^{\infty} \frac{f_C(T)}{2\pi^2 a_0 E_0} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(T)} \right) dT \quad (2.52)$$

Os fatores de sensibilidade $f_C(T)$ e $f_A(T)$ foram calculados para o nível Al 2p com excitação Mg K α , conforme mostra a figura 2.10. Uma vez que os fotoelétrons espalhados com baixa energia cinética têm maior sensibilidade, a aplicação de uma correção deste termo sobre o espectro medido reforça a parte da perda de energia mais alta do espectro e resulta num pequeno deslocamento do pico do plasmon na direção da mais alta energia de perda.

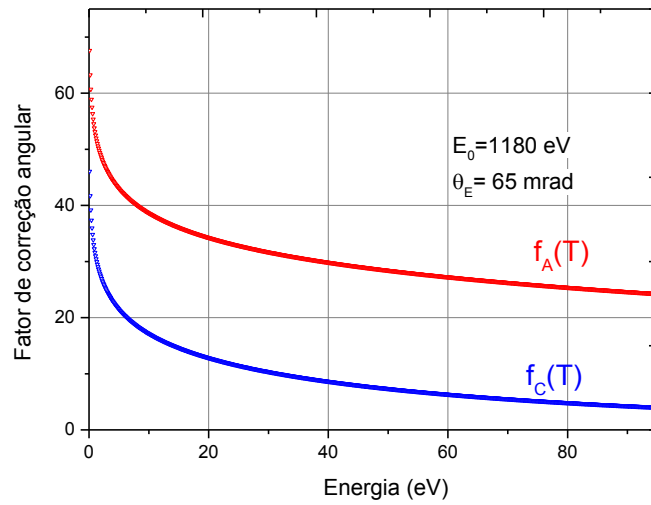


Figura 2.10: Fatores de sensibilidade (volume) para o espalhamento inelástico dos fotoelétrons Al 2p ($E_0 = 1180 \text{ eV}$): $f_C(T)$ (eq.2.47) é obtido usando o ângulo de corte derivado do modelo do elétron livre ($q_C = 1,15 \text{ \AA}^{-1}$, $\theta_C = 65 \text{ mrd}$ enquanto $f_A(T)$ é dado pela equação 2.49).

2.5.4. Ângulo de corte e vetor de onda de corte

Acima do vetor de onda crítico q_C , as oscilações de plasma são fortemente atenuadas devido à parte da energia transferida pelas excitações a um elétron (como pares elétron-buraco) ou uma transição interbanda. Este vetor é chamado de vetor de onda de corte q_C .

A transferência de energia do plásmon a um elétron deve satisfazer as regras de conservação de energia e momento. Se uma quantidade de energia E e momento $\hbar\mathbf{q}$ é transferido a um elétron de massa m_e que possuía momento inicial $\hbar\mathbf{q}_i$, o princípio de conservação da energia e do momento requer que [EGERTON, 2011]

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{q} + \mathbf{q}_i)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \mathbf{q}_i^2$$
$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} (q^2 + 2\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}_i) \quad (2.53)$$

A partir desta expressão pode-se notar que o máximo de transferência de energia $E(\text{máx})$ ocorre quando \mathbf{q}_i é paralelo a \mathbf{q} , tendo \mathbf{q}_i o seu maior valor possível que é $q_i = q_F$; enquanto que o mínimo de transferência de energia é $E(\text{min})$ que ocorre quando q_i é antiparalelo a q . A figura 2.11 ilustra a perda de energia E em função da transferência de momento q .

O valor de q_C pode ser determinada segundo os gráficos da figura 2.11. Nessa figura, temos as duas curvas de perda de energia correspondentes a $E(\text{máx})$ e $E(\text{min})$. A interseção entre a curva de dispersão do plásmon e a curva $E(\text{máx})$ corresponde ao ponto q_C , ou seja, a transferência máxima que o plásmon pode oferecer.

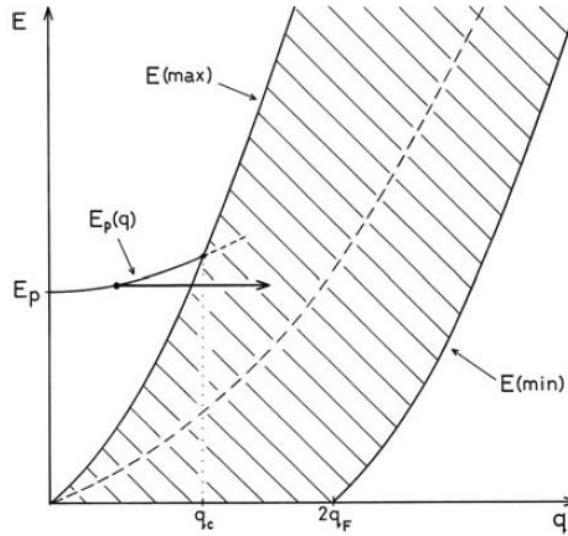


Figura 2.11: Curva da perda de energia em função do módulo do momento transferido q em um gás de elétrons. A região sombreada é a quantidade de energia que pode ser transferida ao sólido pelo plásmon, e que é limitada pelos valores de $E_{\text{máx}}$ e E_{min} . $E_p(q)$ é a curva de dispersão do plásmon. O vetor de onda de corte q_c é o ponto de interseção entre $E_p(q)$ e $E(\text{máx})$.

Em um gás de elétrons, a energia do plásmon $E_p(q)$ à qual ϵ_1 passa por zero é dado pela relação de dispersão [EGERTON, 2011]

$$E_p(q) = E_p + \eta \frac{\hbar^2}{m} q^2 \quad (2.54)$$

com o coeficiente de dispersão

$$\eta = \frac{3E_F}{5E_p}$$

As regras de conservação da energia fornecem um vetor de onda crítico (se $\eta \approx 0,5$)

$$q_c \approx \frac{m_0 E_p}{\hbar^2 k_F} = \frac{E_p}{\hbar v_F} \quad (2.55)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi.

Para o metal alumínio, com densidade de elétrons de valência $n_{Al} = 1,8 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $E_p = 15,3 \text{ eV}$, $E_F = 11,2 \text{ eV}$, $k_F = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ e $\eta = 0,44$, logo $q_c = 1,15 \text{ \AA}^{-1} = 0,608 a_0^{-1}$ fornece um ângulo crítico $\theta_c \approx \frac{q_c}{k_0}$ da ordem de 65 mrd.

Algumas mudanças nos valores de q_c são esperadas seja por efeitos de dispersão (desvio da aproximação $\eta = 0,5$) ou por efeitos de estrutura de bandas.

2.6. Plasmon de superfície

Vimos que as oscilações eletrônicas auto-sustentadas podem ocorrer no aglomerado de elétrons (*jellium*) no interior do sólido e derivamos a sua relação de dispersão com base no modelo de Lindhard. Contudo, quando o meio possui uma fronteira (*boundary*) com um outro meio, não se pode mais assegurar a homogeneidade espacial, e diferentes componentes dos vetores de campo D , por meio do qual o fotoelétron interage com o meio, devem estar acopladas.

Resulta que no caso de meio semi-infinito, que está em contato com o vácuo, existe um novo tipo de oscilação de cargas localizada na superfície entre os dois meios, chamada de plasmon de superfície. Esta oscilação eletrônica de superfície é uma consequência direta das condições de contorno na superfície, que devem garantir a invariância translacional na direção paralela à interface que separa os dois meios. Em outras palavras, quando as equações de Maxwell são aplicadas para através da interface metal-vácuo, exige-se que a componente tangencial de $E(\omega)$ e a componente normal de $D(\omega)$ sejam contínuas. Isto pode ser visto escrevendo a densidade de carga $\sigma(\omega)$ induzida na superfície [DESJONQUÈRES, 1993]

$$\sigma(\omega) = \left[\frac{(\varepsilon(\omega) - 1)}{(\varepsilon(\omega) + 1)} \right] \frac{E(\omega)}{2\pi} \quad (2.56)$$

tal que $\varepsilon(\omega) = -1$ define um polo de $\sigma(\omega)$ e assim um modo normal do sistema. A figura 2.12 mostra o comportamento do potencial elétrico nas imediações da interface do meio devido aos plasmons de superfície.

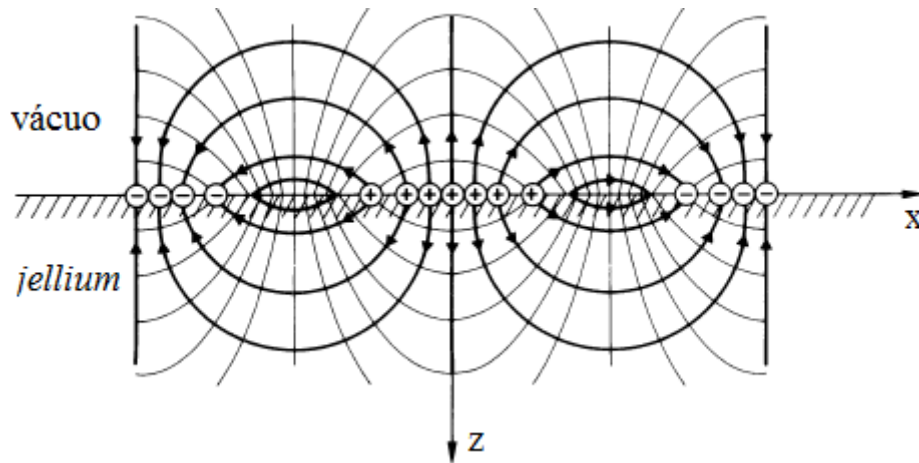


Figura 2.12: Visão esquemática do potencial elétrico (linhas mais finas) e do campo elétrico (linhas espessas) induzidas pelo plasmon de superfície. A direção do campo elétrico é indicada pelas setas nas correspondentes linhas de força (Editado de [DESJONQUÈRES, 1993]).

Se a resposta dielétrica de volume é representada pelo modelo de Drude sem amortecimento, teremos

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.57)$$

Assim, para $\varepsilon(\omega) = -1$, os plasmons de superfície estão estritamente localizados na frequência ω_{sp} igual a

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (2.58)$$

tal que a energia de plasmon $E_{sp} = \hbar\omega_{sp}$ depende só das propriedades de volume.

2.7. Desenvolvimentos da teoria quântica de muitos corpos aplicados à fotoemissão

Nesta seção vamos trazer uma recapitulação de algumas das principais contribuições realizadas até então para a descrição precisa do fenômeno da fotoemissão.

Hedin *et al* [HEDIN, 1998] desenvolveram a aplicação do formalismo da teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT – Many Body Perturbation Theory) ao fenômeno da fotoemissão, sobretudo para o caso de metais. Esta abordagem em primeiros princípios foi muito valiosa para elucidar os mecanismos fundamentais por trás dos processos de fotoexcitação. No entanto, a complexidade desta abordagem faz com que ela se torne impraticável para cálculos de espectroscopia de fotoelétrons (PES) para outros sólidos diferentes do tipo líquido de elétrons livres (*Fermi liquid*).

O formalismo diagramático para a descrição da fotoemissão foi desenvolvido por Fujikawa *et al* [FUJIKAWA, 2005; FUJIKAWA, 2000]. Esta descrição possui uma alta precisão do ponto de vista teórico com a utilização de métodos perturbativos desenvolvidos na eletrodinâmica quântica fora do equilíbrio, como o método de funções de Green de Keldysh. Os trabalhos [FUJIKAWA, 2005; KAZAMA, 2014] apresentam a aplicação deste formalismo para calcular o espectro de fotoemissão em níveis de caroço (*core levels*) de alguns metais como o sódio, o potássio e o alumínio considerando-se um aglomerado (*cluster*) composto por dezenas a até centenas de átomos. Por outro lado, os cálculos por meio deste formalismo estão ainda restritos a energias de excitação mais baixas (inferiores a 800 eV) porque para se considerar energias cinéticas mais elevadas é necessário aumentar o livre percurso médio inelástico (*IMFP*) do elétron no sólido uma vez que, conforme apresentado na seção 2.4.2, aumenta conforme a energia cinética deste elétron aumenta. Portanto, esta abordagem não é prática para uma análise em nível de física de superfícies e não será adotada.

A aplicação das contribuições trazidas por meio dos estudos do espectro de emissão (e absorção) de raios-X ao caso da linha espectral de fotoemissão de metais foi estudada por Doniach *et al* [DONIACH, 1970]. Neste trabalho, eles determinaram o efeito da reconfiguração transiente do estado fundamental do gás de Fermi devido ao surgimento do potencial do buraco sobre a energia cinética do fotoelétron medida no espectro de fotoemissão. Esse resultado forneceu uma forma sintética da curva de fotoemissão combinando as leis de potência

(associada à fotoexcitação) com o termo de tempo de vida finito do buraco [DONIACH, 1970]. O desenvolvimento detalhado do modelo de Doniach-Sunjjic para a fotoemissão é apresentado no Anexo A.

Esta situação corresponde ao caso do espectro XPS em um sólido metálico, uma vez que durante a existência deste buraco formado na ejeção do fotoelétron, forma-se um estado ligado excitado que altera a forma do pico de raios-X, que torna-se assimétrico (“*tailing*” do lado das energias cinéticas menores). No entanto, esta curva possui o inconveniente de que sua integração ao longo de todas as energias diverge, que é etapa necessária quando calculamos os valores de ϵ . Esta divergência ocorre porque este modelo não leva em conta a DOS do sólido, expressa por $N(E)$, considerando-se como houvesse uma contribuição constante de todos os estados com energias abaixo do nível de Fermi, isto é, $N(E)$ constante e, portanto, a largura da banda de estados é infinita. Desta forma, além de não levarmos em conta as diferentes contribuições de número de estados para cada energia, estaríamos contabilizando contribuições de estados eletrônicos que não existem em certas energias.

Wertheim e Citrin [WERTHEIM, 1972] calcularam o efeito da densidade de estados no perfil de fotoemissão baseado no tratamento de um gás de elétrons submetido a um potencial constante V_0 pela teoria de perturbação desenvolvida por Hopfield [HOPFIELD, 1969]. Baseado em uma perturbação simples, esta abordagem considera o efeito de um potencial V_0 subitamente aplicado sobre um gás de Fermi que tem uma densidade de pares de elétron-buraco N_0 próximo à energia de Fermi E_F . Este efeito de muitos corpos é particularmente importante em metais com grande densidade de estados perto do nível de Fermi. Por consequência, este cálculo introduziu o termo $A(E)$, a função espectral, que determina a resposta em energia no processo de fotoemissão, e que, por sua vez, depende de $N(E)$. O modelo Hopfield-Wertheim-Citrin (HWC) é apresentado com maiores detalhes no Anexo B.

Os trabalhos desenvolvidos por Hufner e Steiner [HUFNER, 2013; STEINER, 1978] são alguns dos mais bem conhecidos para descrever o espectro XPS experimental para metais levando-se em conta os efeitos da estrutura eletrônica, isto é, a interação do fotoelétron com os outros elétrons que estão ao seu redor. Estes trabalhos quantificam o espectro de fotoemissão em XPS tanto para o pico elástico quanto para as regiões de perda de energia (contendo os plasmons intrínsecos e extrínsecos). Esta abordagem deriva o espectro primário (constituído pela linha de emissão assimétrica e os plasmons intrínsecos) e o espectro secundário, que é

produzido durante o percurso do fotoelétron ao atravessar o sólido e sair pela superfície, e representa os mecanismos de colisão inelásticos durante a travessia.

Mediante o exposto, neste estudo buscamos contemplar as contribuições desenvolvidas até então para a descrição correta da fotoemissão. No Capítulo 4, utilizaremos as informações aqui abordadas para modelizarmos o sinal XPS para, então, ligar os dados experimentais com os aspectos da teoria para nos conduzir a uma determinação consistente da função dielétrica.

2.8. Síntese dos fenômenos apresentados para a análise PEELS

Com base no que foi apresentado nas seções deste capítulo, vamos sumarizar os tópicos apresentados para compreender como eles se relacionam para que possamos desenvolver a metodologia deste estudo.

- A PEELS é uma técnica que aliará a experimentação em fotoemissão à sua correspondente modelagem teórica em XPS, fornecendo uma abordagem que estabeleça uma conexão direta entre esses dois aspectos para a obtenção da função dielétrica.
- A separação dos diferentes mecanismos de interação, análise dos plasmons de volume e de superfície, deconvolução das perdas múltiplas, são muito importantes para uma determinação correta e coerente da função de perda por excitação de um plásmon único. Nesse sentido, a hipótese que apresentamos aqui com a finalidade de calcular a função dielétrica é que os diferentes mecanismos de perda de energia podem ser descritos por uma expansão dos termos perturbativos do propagador do fotoelétron em XPS. Em outras palavras, as múltiplas excitações que o fotoelétron pode provocar podem ser computadas segundo a representação diagramática apresentada na seção 2.4.
- Essa abordagem baseia-se na descrição das interações elétron-elétron e elétron-buraco que compõem a linha espectral de fotoemissão e o espectro de perda de energia em XPS para diferentes tipos de materiais (metais, semicondutores e isolantes) com o auxílio da expansão diagramática como uma função da sua densidade de estados eletrônicos.

-
- É necessário levar em conta também os fatores cinemáticos e dinâmicos que determinam a forma da distribuição angular de emissão dos fotoelétrons e da dispersão em transferência de momento.

Referências bibliográficas do Capítulo 2:

ASHCROFT, N. W. ND Mermin Solid State Physics, 671. 1976.

ASLANGUL, Claude. Mécanique Quantique Vol.2: Développements et applications. De Boeck supérieur, 2016.

BOHM, David; PINES, David. A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 1953, v. 92, n. 3, p. 609.

COOPER, J. W. Photoelectron-angular-distribution parameters for rare-gas subshells. *Physical Review A*, 1993, v. 47, n. 3, p. 1841

DESJONQUERES, M.C.; SPANJAARD, Daniel. Concepts in surface physics. Springer Science & Business Media, 1993.

DONIACH, Sunjic; SUNJIC, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1970, v. 3, n. 2, p. 285.

EGERTON, Ray F. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. Springer Science & Business Media, 2011.

FUJIKAWA, T.; HATADA, K.; HEDIN, Lars. Self-consistent optical potential for atoms in solids at intermediate and high energies. *Physical Review B*, 2000, v. 62, n. 9, p. 5387.

FUJIKAWA, Takashi; ARAI, Hiroko. Nonrelativistic quantum electrodynamic approach to photoemission theory: I. Basic theoretical framework. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 2005, v. 149, n. 1, p. 61-86.

GIBBONS, P. C., SCHNATTERLY, S. E., RITSKO, J. J., *et al.* Line shape of the plasma resonance in simple metals. *Physical Review B*, 1976, vol. 13, no 6, p. 2451.

GRIFFITHS, David. Mecânica quântica. Pearson Prentice Hall, 2011.

~~HEALD, Mark A.; MARION, Jerry B. Classical electromagnetic radiation. Courier Corporation, 2012.~~

HEDIN, Lars, MICHIELS, John, INGLESFIELD, John. Transition from the adiabatic to the sudden limit in core-electron photoemission. *Physical Review B*, vol. 58, no 23, p. 15565, 1998,

HOFFMAN, P. Surface Physics : An Introduction. 2013.

HOPFIELD, J. J. Infrared divergences, X-ray edges, and all that. *Comments Solid State Phys*, v. 2, p. 40-49, 1969.

HÜFNER, Stephan. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. Springer Science & Business Media, 2013.

KAZAMA, Misato *et al.* Plasmon losses in core-level photoemission spectra studied by the quantum Landau formula including full multiple scattering. *Physical Review B*, 2014, v. 89, n. 4, p. 045110.

LANCASTER, Tom; BLUNDELL, Stephen J. Quantum field theory for the gifted amateur. OUP Oxford, 2014.

LINDHARD, J. On the properties of a gas of charged particles. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd.*, 1954, vol. 28.

MATTUCK, Richard D. *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*. Courier Corporation, 2013.

MERMIN, N. David. Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Physical Review B*, 1970, vol. 1, no 5, p. 2362.

OLIVEIRA, Ivan S.; DE JESUS, Vitor LB. Introdução à física do estado sólido. Editora Livraria da Física, 2005.

SCHATTKER, Wolfgang, VAN HOVE, Michel A. (ed.). Solid-state photoemission and related methods: Theory and experiment. John Wiley & Sons, 2003.

SCHATTSCHEIDER, Peter. Fundamentals of inelastic electron scattering. Springer Science & Business Media, 1986.

STEINER, P.; HÖCHST, H.; HÜFNER, S. XPS investigation of simple metals. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1978, v. 30, n. 2, p. 129-143

TANUMA, Shigeo, POWELL, Cedric J., et PENN, David R. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials. *Surface and Interface Analysis*, 1988, vol. 11, no 11, p. 577-589.

THEMLIN, Jean-Marc. Propriétés électroniques des surfaces solides - États électroniques de surface des métaux et semi-conducteurs. Dossier Techniques de l'Ingénieur, 2012.

WERNER, Wolfgang. Electron transport in solids for quantitative surface analysis. *Surface and Interface Analysis*, 2002, v. 31, n. 3, p. 141-176.

WERTHEIM, G. K.; CITRIN, P. H. Fermi surface excitations in X-ray photoemission line shapes from metals. In: *Photoemission in Solids I*. Springer Berlin Heidelberg, 1978, p. 197-236.

WOOTEN, F. *Optical Properties of Solids*. Academic: New York, 1972.

YEH, J. J.; LINDAU, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic data and nuclear data tables*, v. 32, 1985, n. 1, p. 1-155.

ZANGWILL, Andrew. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988.

3. Técnicas experimentais e métodos computacionais

3.1. Técnicas Experimentais

Este capítulo visa apresentar as técnicas ligadas com a caracterização das amostras (difração de raios-X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura), para ter informações sobre o estado da superfície que resulta da sua preparação antes da análise XPS-PEELS. Vamos em seguida descrever com mais detalhes o princípio da espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento utilizado para observar a morfologia da amostra com uma capacidade de ampliação muito maior (pelo menos 1000 vezes) do que o microscópio ótico. É um dos mais importantes instrumentos de óptica eletrônica para a investigação de materiais em nível de volume (*bulk*).

Basicamente, o canhão eletrônico emite um feixe de elétrons altamente energéticos (da ordem de dezenas de keV) sobre a amostra e ao colidirem com a superfície desta, uma parte destes são retroespalhados e, em seguida, são coletados numa câmara analisadora. O sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, na qual uma mudança de direção do elétron incidente é suficiente para ejetá-lo da amostra [SILVA, 2010]. Os elétrons que mais compõem este tipo de sinal (retroespalhado) são aqueles que sofreram espalhamento elástico.

Ao interagirem com a amostra, os elétrons podem colidir elasticamente com os átomos da amostra ou perder energia cinética seja por processos de espalhamento múltiplo inelástico ou por absorção atômica. Desta forma, esta interação do feixe com a amostra provoca a emissão de elétrons de alta energia por espalhamento elástico, emissão de elétrons secundários por espalhamento inelástico e emissão de radiação eletromagnética (ver EDS, na seção 3.1.2). É interessante detalhar aqui os processos de espalhamento porque a física das perdas de energia é a mesma dos fotoelétrons nas medidas XPS. A figura 3.1 traz um esquema dos processos mais

importantes de interação do feixe de elétrons com a amostra e onde estão situadas em volume essas informações correspondentes.

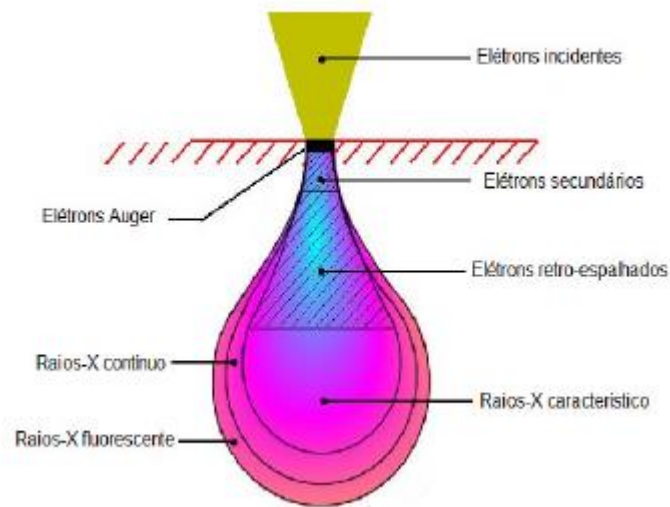


Figura 3.1: Esquema em perfil da profundidade dos processos de interação do feixe de elétrons com a amostra considerando uma incidência normal [DA SILVA, 2010].

O espectro de energia dos elétrons emitidos permite distinguir elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons Auger. Os elétrons secundários exibem um pico a baixas energias com um valor mais provável de 2-5 eV. Por convenção, o limite entre elétrons secundários e os elétrons retroespalhados é traçado a 50 eV, como é mostrado na figura 3.2.

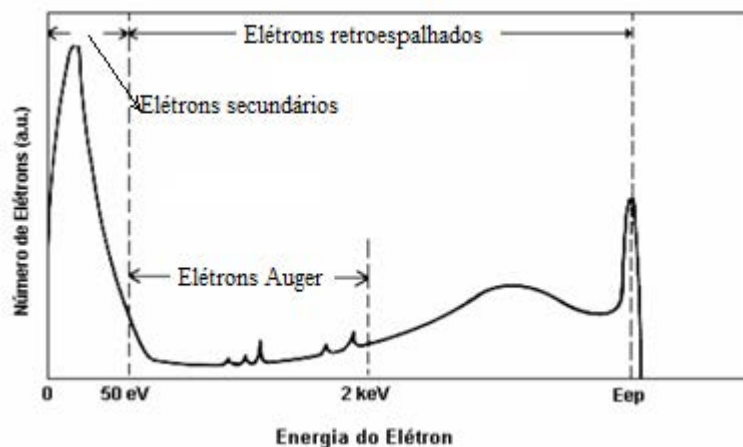


Figura 3.2: Espectro dos elétrons espalhados devido a processos elásticos e inelásticos.

O microscópio faz um imageamento da superfície a partir da energia dos elétrons que foram retroespalhados, devido às colisões elásticas e inelásticas. Um parâmetro importante no

MEV é a distância de trabalho (*working distance - WD*), geralmente é a menor distância entre a superfície superior da amostra e a inferior da lente quando a imagem está em foco.

3.1.2. Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) é uma técnica que permite a identificação de elementos químicos na amostra a partir da excitação provocada pelo feixe de elétrons do MEV. A colisão dos elétrons com os átomos da amostra provoca a excitação dos elétrons atômicos, e emissão de radiação eletromagnética, tipicamente raios-X. Por meio da captação e análise dessa radiação emitida, é possível obter-se uma quantificação da composição da amostra dentro da espessura de interação com o feixe de elétrons.

Os raios-X que são originados da colisão do feixe de elétrons com a amostra podem ter um espectro contínuo, devido à frenagem das cargas (radiação *bremsstrahlung*) ou podem ter linhas de emissão discretas características do elemento químico, originadas das transições envolvendo seus níveis atômicos profundos (*core levels*). Neste segundo caso, como as diferenças de níveis de energia dos átomos são bem conhecidas, a energia do fóton de raios-X emitido fornece indicações diretas sobre a composição química da amostra.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de EDS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME) da Universidade Federal da Bahia, localizado no Instituto de Física Nuclear

A voltagem máxima deste microscópio é de 30 keV. Na condição normal de trabalho em vácuo, o WD varia de 8 mm a 10 mm, e a amplificação da imagem varia de 30 a 300.000 vezes. A melhor resolução é de 3 nm para alto vácuo e de 4 nm para baixo vácuo. A pressão da câmara onde fica a amostra pode variar de 10 a 270 Pa. Em regime de operação, a pressão fica em torno de 27 Pa. A pressão da coluna do canhão de elétrons é de 0,1 mPa, em alto vácuo e 1 mPa em baixo vácuo.

Os elementos químicos que iremos caracterizar com esta técnica serão: (i) o alumínio e o oxigênio constituintes da estrutura química da amostra; (ii) o argônio, que pode ter permanecido após os processos de decapagem iônica; (iii) e possíveis contaminantes presentes como o carbono e o cálcio.

3.1.3. Microscópio de Força Atômica

O AFM (*atomic force microscope*) é um dispositivo que realiza a observação topográfica da superfície de uma amostra em escala nanométrica. Seu princípio de funcionamento é a medida das deflexões de um braço ou suporte (chamado de *cantilever*) - cujo comprimento varia de 100 a 200 μm) em cuja extremidade livre está instalada uma sonda (chamada de ponta ou ponteira). A leitura topográfica ocorre a partir da medida da deflexão deste *cantilever* sustentado próximo à superfície da amostra que varia segundo a força atômica que existe entre a ponta deste *cantilever* e os átomos situados nessa superfície próximos à ponta.

O imageamento topográfico da amostra é feito a partir da varredura de detecção da ponta do *cantilever* ao longo da sua superfície. As deflexões verticais do cantilever para cada ponto i são detectadas opticamente por reflexão de um feixe laser que rastreia o movimento da mancha (*spot*) que é refletida. Essa deflexão vertical h_i a cada ponto i é medida em tensão. A figura 3.3 mostra o esquema básico de funcionamento do AFM.

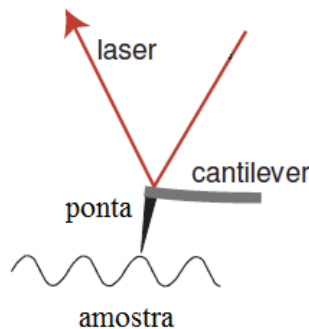


Figura 3.3: Princípio do microscópio de força atômica. A sonda (uma ponta fina) é montada no apêndice de um *cantilever* flexível (Adaptado do [HOFMANN, 2013]).

A grandeza fundamental desta técnica é a rugosidade, que é uma medida das irregularidades da superfície. Geralmente, as medidas da rugosidade da superfície de imagens de AFM são feitas em termos da raiz quadrática média (*root mean square* - RMS) das deflexões do *cantilever*, denominada R_q .

$$R_q = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta h_i)^2} \quad (3.1)$$

onde Δh_i é a diferença de altura em torno da altura média da superfície. Qualquer mudança na variação da altura média da superfície, devido à distorção ponta-amostra da imagem AFM irá influenciar o cálculo do valor de R_q .

A resolução lateral em uma imagem de AFM é determinada pelo espaçamento entre os pontos de medição da força atômica e pelo raio mínimo da ponta. O espaçamento entre dois pontos nos quais se faz a medida chama-se medida do passo e é determinado pelo tamanho da varredura superficial. A figura 3.4 mostra a imagem da ponta do *cantilever* do AFM.

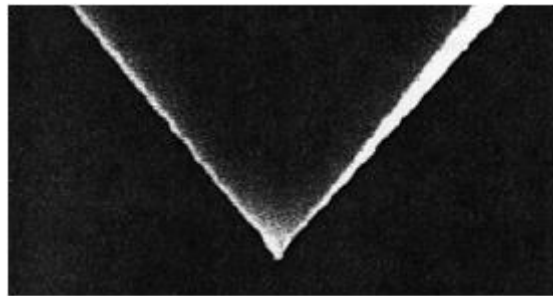


Figura 3.4: Exemplo de ponta do *cantilever* (a ponta tem um diâmetro da ordem de 50 Å).

A resolução em altura (deslocamento vertical do *cantilever*) depende da relação entre o tamanho da ponta e as dimensões da rugosidade da superfície. Isso porque se o raio da ponta for muito maior que as deformações da superfície da amostra, essa ponta não irá sondar os pontos mais baixos da superfície da amostra o que, por sua vez, irá afetar o R_q . A influência do tamanho da ponta sobre as medidas da rugosidade foi analisada experimentalmente por Sedin *et al* [SEDIN, 2002] para uma amostra de quartzo. Neste trabalho, constatou-se que quando se calcula os valores de R_q a partir das imagens de AFM, é importante compreender como a superfície, o tamanho da ponta e as condições do imageamento irão influenciar o valor calculado de R_q .

As medidas de AFM da amostra de alumínio foram realizadas utilizando um modelo *Scanning Probe Microscope 9700* (SPM 9700) da Shimadzu no LAMUME.

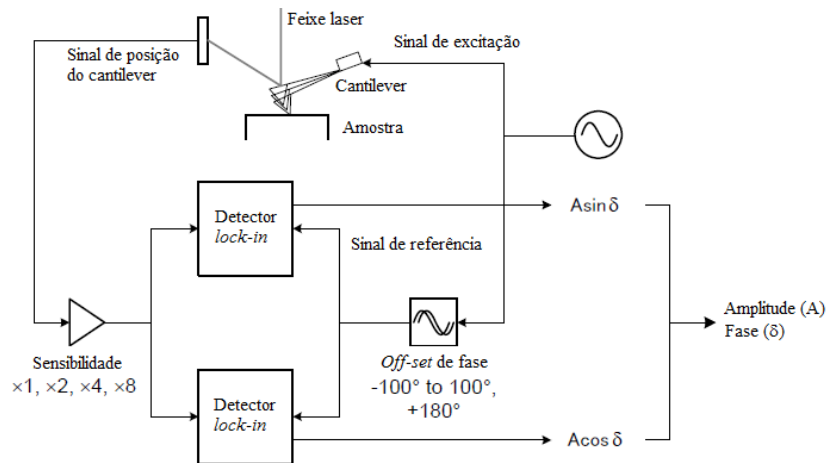


Figura 3.5: Configuração do AFM no modo fase (*phase mode*) de aquisição de sinal.

As medidas de AFM foram realizadas no modo fase (*phase mode*). Neste modo (figura 3.5), um detector *lock-in* é usado para extrair a componente da frequência de excitação a partir do sinal de posição do *cantilever*. A partir do sinal de saída (*output signal*) do detector *lock-in* para determina-se a defasagem δ em relação à amplitude A e o sinal de excitação do *cantilever*. O valor da fase é traduzido como uma imagem que mostra a informação topográfica e diferenças em propriedades ao longo da superfície da amostra.

As medidas de AFM buscarão avaliar as irregularidades da amostra em estudo para que possamos determinar os seus possíveis efeitos sobre o espectro de perda de energia.

3.1.4. Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X

3.1.4.1. A técnica XPS

A XPS (sigla em inglês de *X-rays Photoelectron Spectroscopy*) é a técnica central pela qual desenvolveremos o estudo desta tese. Ela consiste na incidência de fótons de raios-X sobre a amostra que excitará elétrons de níveis profundos (*core levels*) que escapam do interior da amostra. Esses elétrons, agora denominados fotoelétrons, atravessam o material e, ao saírem, são coletados pelo analisador onde eles são separados de acordo com a sua energia cinética e são contados pelo detector *channeltron*.

Depois de serem freados por um potencial de frenagem (determinado pelo FAT), somente os elétrons com energias cinéticas iniciais próximas de E_C atravessam o analisador hemisférico (VSW HA 100). Aqueles elétrons com energia maior que E_{PASS} (energia de passagem) são absorvidos pelo hemisfério externo (Fig. 3.8). Aqueles elétrons com energia inferior são absorvidos pelo hemisfério interno. No final do percurso dos elétrons, um detector composto de 5 channeltrons amplifica o sinal coletado. O channeltron central detecta os elétrons de energia cinética E_{KIN} que amplificam a corrente coletada. Os demais *channeltron* coletam os elétrons com energia suficientemente próxima para não serem capturados pelo detector [JAOUEN, 2012]. A figura 3.6 mostra o sistema de ultra-alto vácuo do OMICRON. A figura 3.7 mostra a sua câmara de análise.

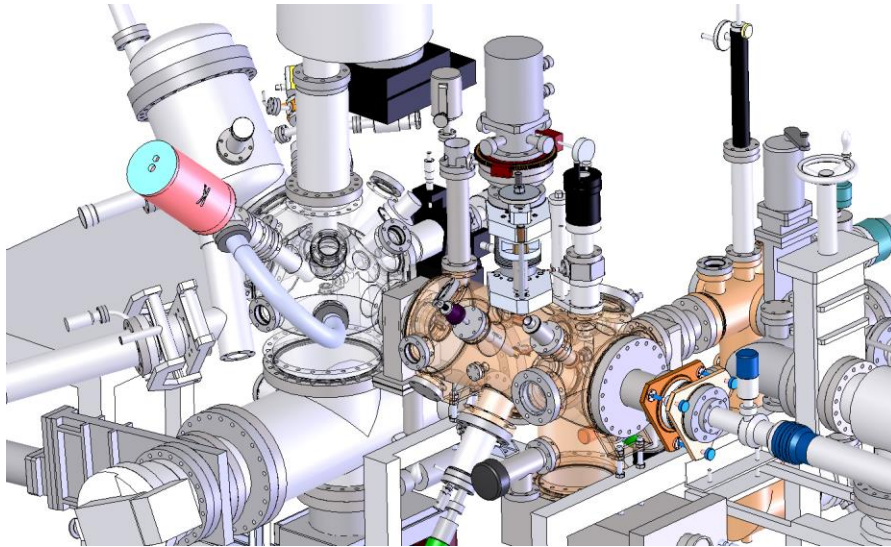


Figura 3.6: Esquema do sistema UHV no Institut de Physique de Rennes [desenvolvido por Arnaud Le Pottier].

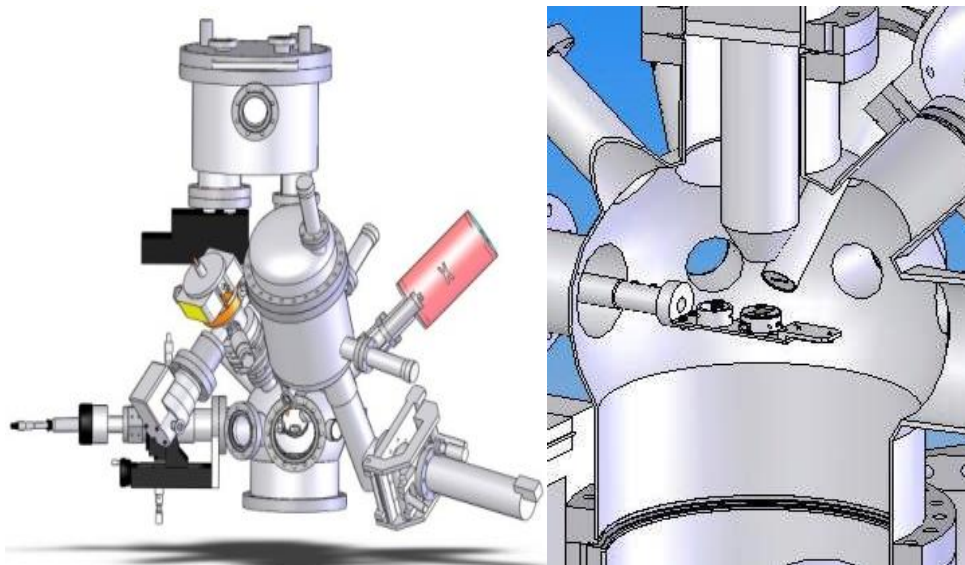


Figura 3.7: Câmara de análise XPS do IPR (Rennes). A imagem à direita mostra uma vista do interior da câmara de análise.

A resolução em energia ΔE (FWHM) associada à detecção é determinada totalmente pela geometria do analisador e pela energia de passagem E_{PASS} [KUYATT, 1967]:

$$\frac{\Delta E}{E_{PASS}} = \left| \frac{d}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right| \quad (3.2)$$

onde d é a largura da fenda de entrada do analisador, α o ângulo de entrada dos fotoelétrons no analisador, e R_0 o raio médio dos hemisférios ($d = 4$ mm; $R_0 = 100$ mm).

A resolução angular é determinada pela geometria da **óptica eletrônica** de entrada do analisador e pode ser calculada pela relação de Lagrange-Helmholtz [KUYATT, 1967]:

$$ad\sqrt{E_{PASS}} = \alpha_s d_s \sqrt{E_C^S} = constante \quad (3.3)$$

em que α_s e d_s são a abertura angular (resolução angular) e o diâmetro da seção transversal do feixe de elétrons referente à amostra; e E_C^S é a energia cinética dos elétrons. A figura 3.8 ilustra o esquema de funcionamento da técnica.

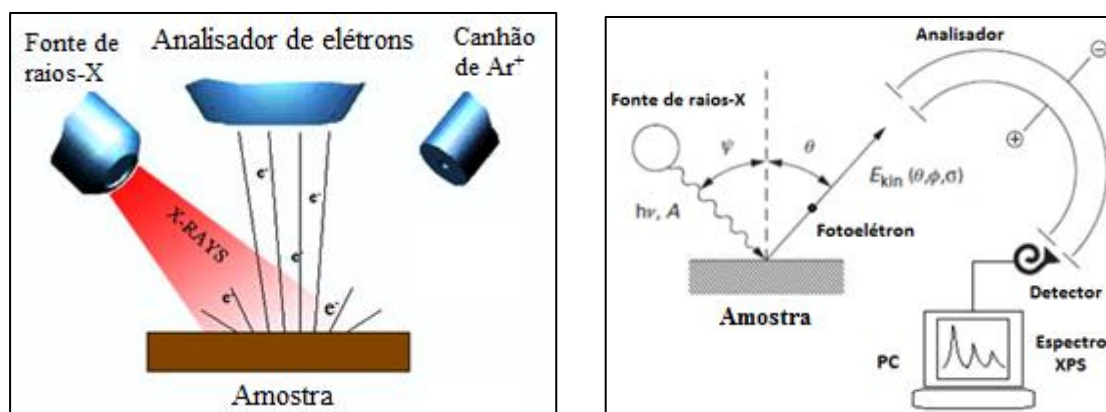


Figura 3.8: Ilustrações esquemáticas do funcionamento da técnica de fotoemissão (XPS). À esquerda: a fonte de raios-X incide fótons sobre a amostra emitindo fotoelétrons que escapam da superfície; ainda tem-se, mostra-se o canhão de íons de Ar para a decapagem da amostra. À direita: os fotoelétrons gerados que chegam o analisador são separados de acordo com a sua energia cinética e são coletados pelo detector que produz um espectro.

Neste trabalho, todas as medidas foram realizadas no modo de fator fixo de transmissão do analisador (*Fixed Analyzer Transmission - FAT*) que é caracterizado por uma resolução e uma energia de passagem E_{PASS} (em eletron-volts) independentes da energia de ligação E_B (*binding energy*). Esta energia de passagem constante corresponde a uma frenagem eletrostática imposta sobre os fotoelétrons que saem da amostra antes de entrarem no analisador. As energias de passagem usuais são de 10, 22 e 44 eV, tal que os modos correspondentes de FAT são FAT10, FAT22 e FAT44, respectivamente. É possível se empregar outros valores. Conforme diminuimos esta energia de passagem, diminuimos a quantidade de fotoelétrons detectados e melhoramos a resolução em energia do espectro.

Como resultado, este experimento fornece um espectro que mostra a contagem do número de elétrons que saíram da amostra por suas correspondentes energias cinéticas E_{KIN} ;

uma vez que a energia do fóton de raios-X $X (h\nu)$ é conhecida, pode-se também fazer a contagem do número de elétrons em função da energia de ligação E_B (*binding energy*) obtida a partir da relação do efeito fotoelétrico, explicado por Einstein:

$$E_{KIN} = h\nu - E_B \quad (3.3)$$

A energia de ligação E_B (*binding energy*) sendo definida em relação ao nível de Fermi, deve se levar em conta também a diferença entre a função-trabalho (*work function*) do suporte da amostra (Figura 3.9). Esta função trabalho corresponde à energia residual que liga este fotoelétron à amostra. Para que o elétron alcance o nível de vácuo, é necessário que tenha uma energia superior à função trabalho.

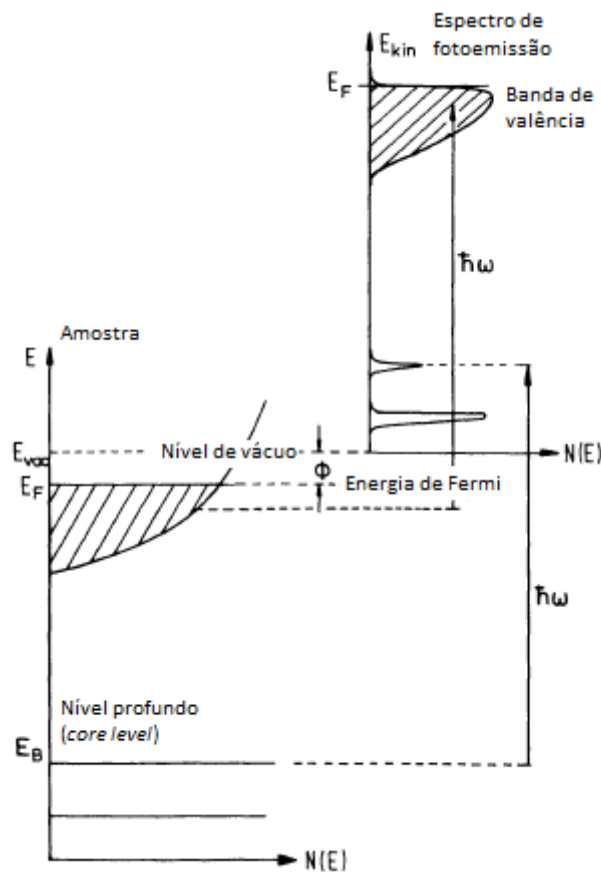


Figura 3.9: Relação entre os níveis de energia no sólido e o espectro de fotoemissão produzido por fótons de energia $\hbar\omega$. A função trabalho Φ é a diferença entre o nível de Fermi do sistema (amostra + suporte) e o nível de vácuo.

Ao longo do trabalho desenvolvido nesta tese, realizou-se medidas de XPS em três espectrômetros: o Omicron, instalado no Institut de Physique de Rennes, na França; e os espectrômetros Escalab e Kratos instalados no Brasil, respectivamente, no Laboratório de Física

Nuclear (Instituto de Física - UFBA) e no Laboratório de Análise de Superfícies (Instituto de Química - UFBA), coordenado pela Profa. Maria da Graça Carneiro Rocha.

3.1.4.2. Preparação da amostra de alumínio monocristalino

Nesta seção, descrevemos o procedimento de preparação da amostra de alumínio monocristalino antes de realizar as medidas XPS-PEELS.

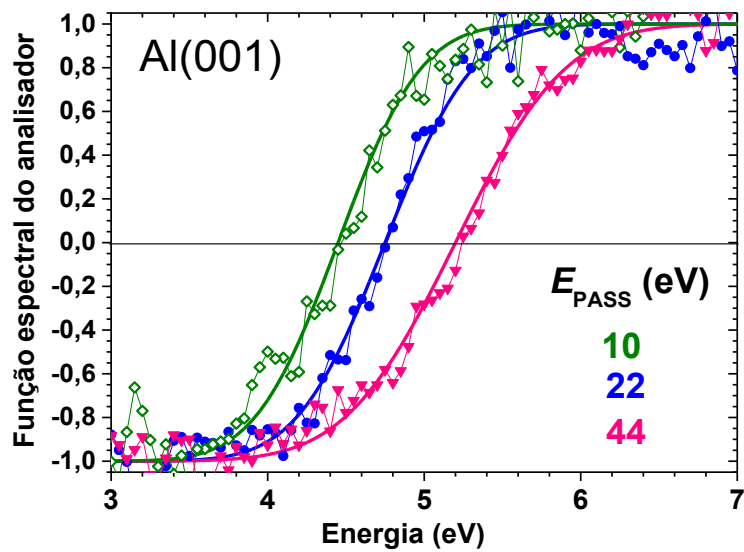
Quando uma amostra de metal alumínio está sob a presença do gás oxigênio, forma-se sobre a superfície uma camada de óxido de alumínio, a alumina (Al_2O_3). Pelo fato do espectro XPS desta camada de óxido de alumínio sobrepor-se ao espectro XPS do metal puro e ao espectro de perdas de energia dos fotoelétrons Al 2p, torna-se necessário remover esta camada de óxido imediatamente antes da medição.

A camada de óxido de alumínio formada dentro da câmara de ultra alto vácuo (sob uma pressão $1,4 \times 10^{-10}$ mbar) foi removida usando um canhão de decapagem de íons de argônio (2 keV).

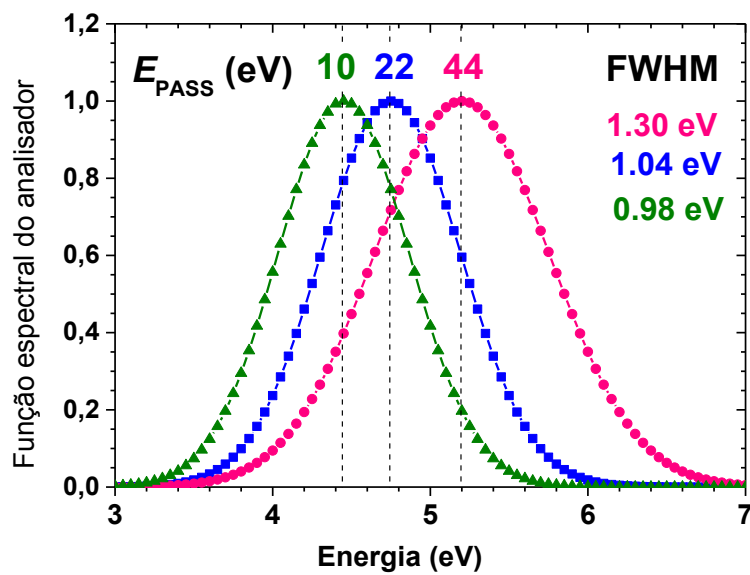
Nas condições otimizadas, a espessura da camada de óxido da superfície limpa é menor que 0,02 nm após 4 horas de medição, conforme dado pela razão da intensidade $[\text{O } 1s]/[\text{Al } 2p]$, corrigido por suas seções de choque de fotoionização, considerando uma cobertura superficial homogênea (ver Capítulo 5).

3.1.4.3. Medida da resolução espectral do analisador

Para determinar a resolução espectral do analisador, fizemos medidas de espectros XPS nas proximidades do nível de Fermi, para observar a transição entre estados ocupados e vazios, como é mostrado na figura 3.10 para diferentes energias de passagem (E_{PASS}).



(a)



(b)

Figura 3.10: Espectro da borda da banda de valência nas vizinhanças do nível de Fermi da amostra em função da energia de ligação aparente:(a) ajuste com a função de erro, para diferentes energias de passagem no analisador E_{PASS} ; (b) a derivada da função de erro fornece o alargamento gaussiano do espectrômetro $G(E)$.

Assumindo que a resolução espectral do analisador seja descrita por uma função Gaussiana $G(E)$, a resolução do espectrômetro é determinada ajustando uma função de erro (*error function*) ao espectro XPS da borda da banda de valência próxima ao nível de Fermi. A função de erro

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp[-t^2] dt \quad (3.4.)$$

resulta da convolução da Gaussiana experimental $G(E)$ com a função degrau $H(E)$ representando os estados ocupados da banda de valência, na forma:

$$G(E) \otimes H(E) = \int_0^E H(u') G(u - u') du' \quad (3.5)$$

tal que,

$$G(E) = \frac{d}{dE} [G(E) \otimes H(E)] \quad (3.5a)$$

onde

$$G(E) = \exp \left[- \left(\frac{E - E_C}{2\sigma} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

Para cada energia de passagem E_{PASS} (22 eV, 44 eV), o ajuste proporciona a largura da Gaussiana à meia altura ΔE (FWHM) de 1,04 eV e 1,30 eV, e sendo

$$\frac{\Delta E}{2} = 2\sigma \sqrt{\ln 2} \quad (3.7)$$

com a qual determinamos σ .

Este alargamento experimental é devido à resolução do analisador (acessível pelo mesmo método em espectros UPS da borda da banda de valência), ao longo da largura natural da linha de emissão Mg K α (0,7 eV).

A posição do nível de Fermi da amostra pode ser alterada para diferentes valores de FAT porque a polarização de referência depende da energia de passagem dos fotoelétrons no analisador. Portanto, além da determinação da largura da função $G(E)$, a análise do espectro da borda da banda de valência é importante porque permite posicionar o nível de Fermi da amostra (ponto zero das energias de ligação no espectro de fotoemissão) para cada energia de passagem E_{PASS} .

3.1.4.4. Descrição do perfil espectral da fonte de raios-X

A distribuição em energia da fonte de raios-X Mg K α é expressa por uma soma de funções Lorentzianas,

$$XRS(E) = \sum_i \frac{A_i}{1 + \left(2 \cdot \frac{E - E_i}{\Gamma_i}\right)^2} \quad (3.8)$$

Os parâmetros que determinam esta distribuição (posição do pico E_i , amplitude A_i , largura à meia-altura Γ_i) foram obtidos pelo ajuste dos satélites medidos com o espectro do Al 2p como uma soma de picos consistindo de uma convolução, $I(E) * DS(E) * G(E)$, de Lorentzianas $I(E)$ com um perfil de Doniach-Sunjic $DS(E)$, ($\alpha_{DS} = 0,12$ para o Al) e com o alargamento gaussiano do espectrômetro $G(E)$ [Figura 3.9].

Os resultados (posição do pico, altura e largura à meia altura) estão apresentados na tabela 3.1 e são qualitativamente consistentes com resultados anteriores [BEATHAM, 1976, KLAUBER, 1993, KRAUSE, 1975]. A figura 3.11 mostra os gráficos da distribuição das lorentzianas que compõem o perfil da fonte de raios-X.

Neste estudo, desconsideramos tanto a contribuição dos fônons, que desloca o pico para energias cinéticas menores em aproximadamente 30 meV a 300 K, como a diferença da energia de ligação superfície-volume (*bulk-surface binding*) estimada em 25 meV [BORG, 2004].

Tabela 3.1. Distribuição espectral da fonte MgK α dada por uma soma de Lorentzianas $I(E)$.

Componente	Energia do pico (eV)	Amplitude relativa	Largura à meia altura (eV)
Mg K α_1	-0,265	0,5	0,541
Mg K α_2	0,0	1,0	0,541
Mg K α'	4,74	0,01027	1,106
Mg K α_3	8,21	0,06797	0,626
Mg K α_3'	8,49	0,03469	0,735
Mg K α_4	10,10	0,04091	1,002
Mg K α_5	17,40	0,00427	1,431
Mg K α_6	20,43	0,00336	0,866

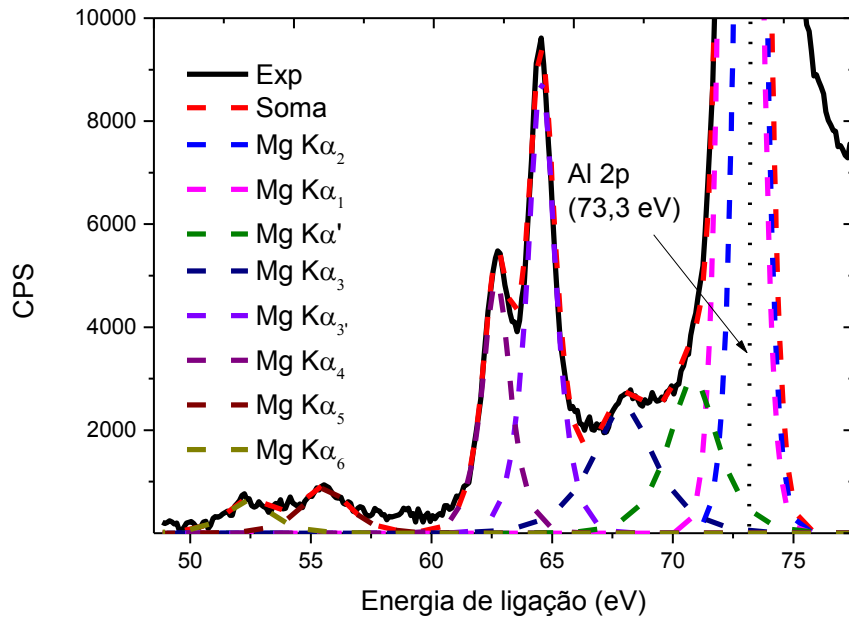


Figura 3.11: Espectro XPS devido aos satélites da fonte de raios-X ($MgK\alpha$) nas proximidades do pico principal Al 2p (em preto) comparados com os resultados da distribuição da fonte. Estes satélites foram modelados utilizando a eq. (3.8) utilizando as posições das linhas dos satélites da fonte e das relativas intensidades apresentados na tabela 3.1. . A soma (em vermelho) das contribuições de cada Lorentziana (curvas tracejadas); pode-se observar o bom acordo com o sinal experimental.

3.2. Métodos Computacionais

Quando buscamos determinar as propriedades eletrônicas de um sólido cristalino, precisamos tratar com um sistema de muitos elétrons submetidos a um potencial periódico. Aqui, a aproximação de um elétron ligado a um átomo como um sistema massa-mola (modelo de Drude-Lorentz), em geral, não é mais suficiente para descrever o comportamento do sistema eletrônico obtendo-se uma função dielétrica a partir de uma equação de movimento.

Consideremos um sólido cristalino com N elétrons e N_N núcleos tal que ele seja completamente descrito por uma função de onda Ψ

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.9)$$

onde $\mathbf{r}_i (i = 1, \dots, N)$ $\mathbf{R}_\alpha (\alpha = 1, \dots, N_N)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Como os núcleos são muito mais pesados que os elétrons ($m_\alpha \geq 1837m_e$), as dinâmicas dos dois sistemas podem ser desacopladas. Assim, a função de onda do sistema pode ser separada em suas componentes eletrônicas e nuclear:

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \times \psi^N(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.10)$$

Na prática, assume-se que as posições dos núcleos podem ser consideradas fixas em relação à dinâmica dos elétrons. Essa condição é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer.

Como resultado, devemos considerar um sistema de N elétrons interagentes em um potencial externo V_{ext} que é gerado pelos núcleos. Assim descrevemos a função deste sistema de elétrons como sendo

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.11)$$

que é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = \sum_n \left(-\frac{\nabla_n^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}_n) + \sum_{m>n} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|} \right) \psi = E\psi \quad (3.12)$$

onde $-\frac{\nabla_n^2}{2} = \hat{T}_e$ e $\sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|} = \hat{V}_{ee}$ são os operadores energia cinética e o potencial de interação elétron-elétron, respectivamente. O problema fundamental para resolver este sistema eletrônico consiste em resolver as N -equações referentes aos N -elétrons.

3.2.1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Hohenberg e Kohn mostraram que a densidade eletrônica no estado fundamental é definida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int [\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)]^* [\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.13)$$

Eles provaram que, dados dois potenciais locais $V_1(\mathbf{r})$ e $V_2(\mathbf{r})$, as funções de onda correspondentes ψ_1 e ψ_2 (que geram os potenciais), não podem ser iguais, a menos que os potenciais $V_1(\mathbf{r})$ e $V_2(\mathbf{r})$ difiram a menos de uma constante, ou sejam idênticos em todo o espaço. Em outras palavras o conhecimento da densidade de estado fundamental (*ground-state density*) define o potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ a menos de uma constante [KRYACHKO, 1980].

Dessa forma, Hohenberg e Kohn provaram que o potencial é um funcional da densidade de equilíbrio, o que dá origem ao nome da teoria do funcional da densidade (*density functional theory - DFT*).

Agora o problema torna-se minimizar o funcional de energia

$$E[\rho] = T[\rho] + \int dr V(r)\rho(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (3.14)$$

obedecendo a conservação do número de partículas, isto é:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.15)$$

O funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ é adaptado de maneira aproximada a partir da distribuição homogênea do gás de elétrons correspondente, feita pela substituição da densidade constante ρ_0 pela densidade verdadeira $\rho(\mathbf{r})$. O segundo termo na parte direita da Eq. (3.14)

inclui o potencial elétron-núcleo e uma força externa, se presente. O terceiro termo é a interação eletrostática clássica.

A energia cinética $T[\rho]$ pode ser escolhida de tal forma que o conjunto de equações do tipo Schrödinger emergem com equações variacionais, as chamadas equações de Kohn-Sham [SCHATTKE, 2004]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

com o potencial efetivo a uma partícula:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.17)$$

$\rho(\mathbf{r})$ sendo a densidade dada pela soma dos estados ocupados

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (3.18)$$

que pode ser solucionado pelo método auto-consistente (iterativo) com a equação 3.16.

3.2.1.1. Teoria do funcional da densidade dependente do tempo TD-DFT

A solução das equações de Kohn-Sham permite determinar as funções de estado fundamental do sistema eletrônico. No entanto, as propriedades associadas às respostas do sistema à uma perturbação externa, são determinadas a partir de estados excitados que, a rigor, não são contemplados pela DFT.

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT-*time-dependent density functional theory*) pode ser vista como uma extensão da DFT [GUZZO, 2012]. Existe uma equivalência dos teoremas de Hohenberg-Kohn da DFT que são chamados de teoremas de Runge-Gross. Eles mostraram que, dado o estado inicial, existe uma conexão unívoca entre o potencial dependente do tempo $V_{ext}(r, t)$ e a densidade dependente do tempo $\rho(r, t)$. A densidade dependente do tempo exata pode ser reproduzida a partir de um sistema não-interagente, que é a versão generalizada do sistema de Kohn-Sham [GUZZO, 2012]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \phi_k(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (3.19)$$

Calcula-se a densidade dependente do tempo usando as funções de onda a uma partícula, analogamente ao caso da DFT

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_k |\phi_k(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.20)$$

No caso estático, todos os efeitos a muitos corpos estão contidos no potencial efetivo de Kohn-Sham na forma

$$V_{KS}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (3.21)$$

onde $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ inclui a perturbação externa dependente do tempo e $V_H(\mathbf{r}, t)$ é o potencial de Hartree, só que agora dependente do tempo. O funcional de troca-correlação $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ é definido como

$$V_{xc}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (3.22)$$

onde A_{xc} é a ação de troca-correlação e é um funcional da densidade dependente do tempo. $A_{xc}[\rho]$ é definido por meio do funcional da ação

$$V_{KS}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\delta A_{KS}[\rho]}{\delta \rho} \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (3.23)$$

A solução exata do sistema é dada por

$$A[\rho] = A_{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \int_C d\tau t(\tau) \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - A_{xc}[\rho] \quad (3.24)$$

onde o segundo termo é relacionado ao potencial de Hartree e envolve uma integração sobre o contorno.

3.2.1.2. Aproximação da densidade local adiabática

O desafio prático do TDDFT é encontrar uma aproximação adequada para o potencial de troca-correlação $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$. Analogamente ao caso estático da DFT, a mais simples

aproximação proposta é a aproximação da densidade local adiabática (*adiabatic local density approximation* - ALDA) [GUZZO, 2012]:

$$V_{xc}^{ALDA}(\mathbf{r}, t) = V_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}, t)) \quad (3.25)$$

Ou seja, o valor de V_{xc} a cada ponto (\mathbf{r}, t) é dado por um valor do potencial de troca-correlação LDA no mesmo ponto (\mathbf{r}, t) e não é mais um funcional da densidade - note os parênteses ao invés dos colchetes. Agora, ele não depende da densidade em todos os pontos do espaço e do tempo como um todo.

3.2.2. Resposta Linear em TD-DFT

Se a variação do potencial é pequena, pode-se utilizar a teoria da resposta linear. Novamente, iremos nos concentrar sobre a variação da densidade provocada pela ação de um potencial externo. Se o potencial é fraco, pode-se expandir e linearizar a variação na densidade $\delta\rho$ em termos do potencial V_{ext} na forma [GUZZO, 2012]

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta V_{ext}(\mathbf{r}', t') \quad (3.26)$$

Lembrando que $\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ é a polarizabilidade, que é a função de resposta linear (*linear response*) da densidade, definida como:

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left[\frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right]_{V_{ext}(\mathbf{r}', t')=V_{ext}(\mathbf{r}', t_0)} \quad (3.27)$$

onde $V_{ext}(\mathbf{r}', t_0)$ é o potencial externo estático, ou seja, antes de começar a variar em t_0 . Dessa forma, χ é uma resposta retardada, uma vez que respeita a condição de causalidade

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = 0 \text{ para } t < t' \quad (3.28)$$

A variação da densidade está também ligada à variação do potencial de Kohn-Sham por meio da polarizabilidade de Kohn-Sham χ^{KS} [GUZZO, 2012],

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \chi^{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta V_{KS}(\mathbf{r}', t') \quad (3.29)$$

Sendo χ^{KS} definido por:

$$\chi^{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left[\frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{KS}(\mathbf{r}', t')} \right]_{V_{KS}(\mathbf{r}', t')=V_{KS}(\mathbf{r}', t_0)} \quad (3.30)$$

pode-se mostrar que a polarizabilidade pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= \chi^{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \\ &+ \int dr'' dt'' dr''' dt''' \chi^{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \\ &\times [v(r'' - r''')\delta(t'' - t''') + f_{xc}(r'', t'', r''', t''')] \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \end{aligned} \quad (3.31)$$

Aqui f_{xc} é um *kernel* de troca-correlação, definido como:

$$f_{xc}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta\rho(\mathbf{r}', t')} \quad (3.32)$$

que constitui a quantidade central da TD-DFT em resposta linear para determinarmos χ e, portanto, a função dielétrica. Trata-se de um funcional da densidade de equilíbrio ρ_0 do sistema não-perturbado. Algumas aproximações deste potencial são disponíveis no código EXCITING:

- (i) A aproximação de fase aleatória (*random phase approximation*, RPA): $f_{xc} = 0$
- (ii) A aproximação da densidade local adiabática (*adiabatic local density approximation* - ALDA) em que teremos:

$$f_{xc}^{ALDA}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t') \left[\frac{dV_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, t)}{d\rho(\mathbf{r}', t')} \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (3.33)$$

Em sólidos, ambas as aproximações são bem adequadas para os casos em que os efeitos excitônicos são desprezíveis, isto é, quando a blindagem (*screening*) é elevada. No entanto, para semicondutores de baixo gap, essas aproximações não reproduzem a redistribuição espectral na absorção óptica; enquanto que para materiais de alto gap, esses modelos falham para descrever estados excitônicos [GULANS, 2014].

Estas limitações são, em parte, contornadas com o uso (iii) da correção estática a longo alcance (*long range static correction* - LRC). Neste caso,

$$f_{xc}^{LRC} = -\frac{1}{(q + G)^2} (\alpha + \beta \omega^2) \quad (3.34)$$

onde α e β são as constantes de correção estática e dinâmica, respectivamente, que dependem do material; ω é a energia (frequência) e G é o módulo de vetor da rede recíproca. No caso do alumínio, $\alpha = 1$ e $\beta \cong 0$. Esta correção recupera o comportamento correto da função de troca-correlação no limite de baixos valores de transferência de momento q . [BOTTI, 2004]

O código *EXCITING* inclui uma rotina para cálculo TD-DFT com diferentes aproximações que podem ser implementadas em seu *kernel*, a partir das funções de troca e correlação. Os cálculos foram realizados para o metal alumínio usando uma base de ondas planas aumentadas completa (*full linear augmented plane waves* - FLAPW).

O código de estrutura eletrônica *Exciting* permite realizar cálculos de propriedades de estados excitados. Ele inclui o método TD-DFT em resposta linear com os kernels (f_{xc}) para as diferentes aproximações (RPA, ALDA e LRC). A figura 2.11 mostra um esquema dos parâmetros de entrada para o cálculo da polarizabilidade χ^{KS} .

$$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{KS}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{nm\mathbf{k}} \frac{f_{n\mathbf{k}} - f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega + i\delta} M_{nm\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}) M_{nm\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}')$$

Figura 3.12: Parâmetros de entrada do código Exciting para o cálculo da polarizabilidade de equilíbrio $\chi^{KS}(\mathbf{q}, \omega)$ no espaço de Fourier.

Os parâmetros de entrada são: *qpoint* - determina a direção dos vetores \mathbf{q} ; *gqmax* - limita o espaço do vetor da rede recíproca \mathbf{G} ; *energy window* - intervalo de energia em que o cálculo será feito; *nempty* - insere a quantidade de estados desocupados para calcular as transições; *ngridk* - amostragem de pontos k no espaço recíproco; *broad* - alargamento dos estados (a princípio, muito próximo de zero). As grandezas são medidas em unidades atômicas.

A partir deste código podemos calcular os espectros de perda de energia e o espectro de absorção para metais e semicondutores.

Utilizando o código *Exciting*, buscamos aplicar um modelo teórico com o qual possamos comparar os resultados da função dielétrica obtidos experimentalmente.

Referências bibliográficas do Capítulo 3:

- BATRA, Inder P. et KLEINMAN, Leonard. Chemisorption of oxygen on aluminum surfaces. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1984, vol. 33, no 3, p. 175-241.
- BEATHAM, N. et ORCHARD, A. F. The application of Fourier transform techniques to the problem of deconvolution in photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, vol. 9, no 2, p. 129-148.
- BORG, Mikael, BIRGERSSON, Martin, SMEDH, Maria. Experimental and theoretical surface core-level shifts of aluminum (100) and (111). *Physical Review B*, 2004, vol. 69, no 23, p. 235418.
- BOTTI, Silvana et al. Long-range contribution to the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory. *Physical Review B*, 2004, v. 69, n. 15, p. 155112.
- DA SILVA, Marcus. Estudos de filmes finos de CIS para aplicação em células fotovoltaicas. Universidade Federal da Bahia, Tese de doutorado, 2010.
- GUZZO, Matteo. Dynamical correlation in solids: a perspective in photoelectron spectroscopy. PhD Thesis, 2012.
- GULANS, Andris, KONTUR, Stefan, MEISENBICHLER, Christian, *et al.* Exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, vol. 26, no 36, p. 363202.
- HOFFMAN, P. Surface Physics : An Introduction. 2013.
- JAOUEN, Thomas. Isolant dans la limite ultra-mince: propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Rennes 1, 2012. Français. <tel-00772602> <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00772602/document>
- KLAUBER, C. Magnesium $K\alpha$ x-ray line structure revisited. *Applied surface science*, 1993, vol. 70, p. 35-39.
- KRAUSE, M. O. FERREIRA, J. G. K X-ray emission spectra of Mg and Al. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1975, vol. 8, no 12, p. 2007.

KRYACHKO, Eugene S. Hohenberg-Kohn theorem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1980, vol. 18, no 4, p. 1029-1035.

KUYATT, C. E., SIMPSON, J. Arol. Electron monochromator design. *Review of Scientific Instruments*, 1967, v. 38, n. 1, p. 103-111.

SCHATTKE, Wolfgang VAN HOVE, Michel A. Solid State Photoemission and Related Methods. *Physik Journal*, 2004, vol. 3, no 4, p. 53-53.

SEDIN, Dana L. ROWLEN, Kathy L. Influence of tip size on AFM roughness measurements. *Applied surface science*, 2002, vol. 182, no 1, p. 40-48.

ZANETTE, Susana I. Introdução à microscopia de força atômica. São Paulo: Livraria da Física, 2010, p. 112.

4. Algoritmo de Determinação da Função de Perda de energia (ELF) e da Função Dielétrica

Neste capítulo, iremos apresentar a abordagem desenvolvida e adotada para determinar a função dielétrica do material a partir do espectro de perda de energia em XPS pela técnica de Espectroscopia de Perda de Energia de Fotoelétrons - PEELS (*Photoelectron Energy Loss Spectroscopy*). Esta técnica considera o espectro primário (constituído pela linha de fotoemissão assimétrica e a excitação de plasmons intrínsecos) e o espectro secundário, produzido durante o percurso do fotoelétron ao atravessar o sólido e sair pela superfície (dominado pela excitação de plasmons extrínsecos).

A proposta da metodologia desta tese segue as seguintes etapas:

- (i) Aquisição dos dados do espectro XPS da amostra;
- (ii) Extração da função de perda de energia via algoritmo de deconvolução numérica e comparação com os cálculos teóricos de estrutura eletrônica;
- (iii) Determinação da função dielétrica ϵ : partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) pela aplicação das relações de Kramers-Krönig;
- (iv) Caracterização das propriedades óticas a partir das funções ϵ_1 e ϵ_2 .

Dessa forma, a metodologia que iremos adotar terá uma contínua confrontação entre experimento-teoria para descrever a função dielétrica da forma mais precisa.

Antes de apresentar as etapas dessa abordagem neste estudo, vamos expor os principais aspectos que devem ser considerados para executar o objetivo proposto. Para isso, vamos sumarizar aqui os pontos levantados no capítulo 2 de forma a situar cada um deles dentro deste estudo.

4.1. Considerações gerais do algoritmo

A parte mais fundamental desta tese consiste na análise de perda de energia de elétrons pela interação destes com o meio eletrônico no seu redor. Sem dúvida, a técnica experimental mais fundamental para realizar este estudo é a EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) que consiste na incidência de um feixe monocinético de elétrons altamente energéticos (energias na ordem de dezenas a centenas de kiloelétron-volts) sobre a amostra a ser estudada e detectar a deflexão sofrida por estes elétrons, segundo a sua variação de energia cinética e momento linear. O estudo do processo de perda de energia que aparece quando a partícula incidente (elétron de prova) atinge a amostra é de essencial importância para a interpretação do espectro das partículas transmitidas ou refletidas. Existem diversos trabalhos sobre as aplicações desta técnica para se investigar a função de perda de energia e se determinar a função dielétrica de volume seja dependente da energia quanto do momento linear [BISWAS, 200; SIMONSEN, 1997; STURM, 1982]. A compreensão quantitativa do processo de perda de energia não é apenas importante para aplicações práticas das técnicas com feixe de elétrons, mas também por razões fundamentais de propriedades eletrônicas de superfícies, uma vez que a informação sobre as interações elétron-sólido pode ser extraída a partir de dados experimentais por meio de uma decomposição precisa do espectro de perda de energia [EGERTON, 2011].

A análise química quantitativa de superfícies de sólidos por espectroscopias eletrônicas como a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) requer uma compreensão correta de diversos mecanismos que ocorrem dentro do sólido. Particularmente, o conhecimento preciso dos eventos associados a espalhamentos inelásticos que ocorrem com os elétrons, núcleos e plasmons no sólido é essencial para definir uma linha de base correta e obter a intensidade dos picos XPS [WERNER, 2005]. Geralmente, assume-se que toda informação sobre as interações elétron-sólido está contida no livre caminho médio inelástico (IMFP – inelastic mean free path). Tal é a importância deste parâmetro que Tanuma *et al* [TANUMA, 2005] apresentam fórmulas preditivas do IMFP numa faixa de energia cinética de fotoelétrons de 50-2000 eV para 27 elementos e um grupo de 15 compostos inorgânicos para descrever o espalhamento inelástico nas espectroscopias Auger e XPS. No entanto, tal descrição em termos do IMFP não leva em conta as perdas de energia originárias da interação com o buraco gerada na fotoionização do elétron de nível de caroço: um buraco lacuna para os picos XPS, dois buracos nos picos Auger [WERNER, 2005].

As duas técnicas PEELS e EELS apresentam algumas similaridades, uma vez que as duas se baseiam em análise dos processos de perda de energia. Tanto na técnica EELS quanto na técnica PEELS, os elétrons são usados para sondar a resposta eletrônica do material ao campo elétrico. As duas técnicas baseiam-se em mecanismos de espalhamento de elétrons pelas colisões com diferentes centros espalhadores como núcleos atômicos e outros elétrons que estão em níveis ocupados na banda de valência ou na banda de condução do sólido. Assim, em ambas as técnicas os seus espectros possuem picos elásticos correspondentes aos elétrons que não sofreram perda de energia, e picos com energia cinética menor correspondentes àqueles elétrons que sofreram colisões inelásticas.

Apesar das duas técnicas terem pontos em comum, elas apresentam mecanismos bem distintos tanto na geração do elétron de prova (sonda) e na excitação quanto sua medição pelo detector. De início, na PEELS, a energia cinética do elétron de prova (fotoelétron) é da ordem do quilo-elétron-volt (keV) enquanto que a EELS apresenta uma energia pelo menos cem vezes maior. Como consequência desse valor de energia cinética do fotoelétron (IMFP menor), a técnica PEELS torna-se bastante sensível à superfície, da ordem de até 10 nm de profundidade; ao tempo que na EELS, os elétrons possuem energia cinética de centenas de keV, o que permite investigar um percurso maior do sólido, o que torna a EELS sensível ao volume. No entanto, para que os elétrons de alta energia (centenas de keV) possam atravessar a amostra e serem captados pelo detector, a amostra deve ter uma espessura extremamente fina (da ordem de até dezenas de micrometros), o que exige uma preparação bem delicada.

O segundo ponto é que no experimento EELS, a direção inicial dos elétrons emitidos pela fonte é perfeitamente definida, de tal forma que estes elétrons possuem um momento linear inicial definido \mathbf{k}_i . Após interagirem com a amostra, os elétrons que a atravessam serão detectados numa direção de ângulo θ em relação à normal da superfície da amostra, tendo agora um valor de momento linear \mathbf{k}_f . A variação de momento \mathbf{q} é igual a $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. Dessa forma, existe uma correspondência exata entre o ângulo de detecção θ e o valor de \mathbf{q} . Com isso, existe uma relação entre energia E e o módulo do momento transferido q ; enquanto que, em XPS, a emissão dos fotoelétrons pela amostra é isotrópica. Isso porque os fotoelétrons gerados pela absorção dos fótons (raios-X) não possuem direção inicial definida e sofrem espalhamentos múltiplos dentro do sólido, tendo assim diferentes direções de emissão ao saírem da amostra. Devido a isso, há superposição de vários valores de momento transferido para elétrons emitidos

na direção de detecção do analisador para uma mesma energia. Portanto, nesse caso, a energia dos fotoelétrons é definida, mas o momento transferido q não o é.

As seções de choque de fotoemissão que são utilizadas para quantificar a intensidade do sinal de fotoemissão (em termos de amplitude de probabilidade) foram calculadas teoricamente por Scofield [SCOFIELD, 1975]. Estas seções de choque foram calculadas usando os elementos da matriz de transição nos estados inicial e final de elétrons, movendo-se em um mesmo potencial Hartree-Slater (ver seção 2.4.1).

4.2. Modelagem e quantificação da linha espectral de fotoemissão XPS

A técnica PEELS é derivada da XPS e concentra a sua análise sobre uma determinada linha de fotoemissão de um nível de caroço (*core level*) e a sua região de perda de energia associada, que constituem o espectro PEELS. Portanto, o espectro PEELS é composto basicamente pelo pico elástico e a região inelástica após o pico elástico, conforme é mostrado no caso da linha Na 2s do metal sódio na Figura 4.1.

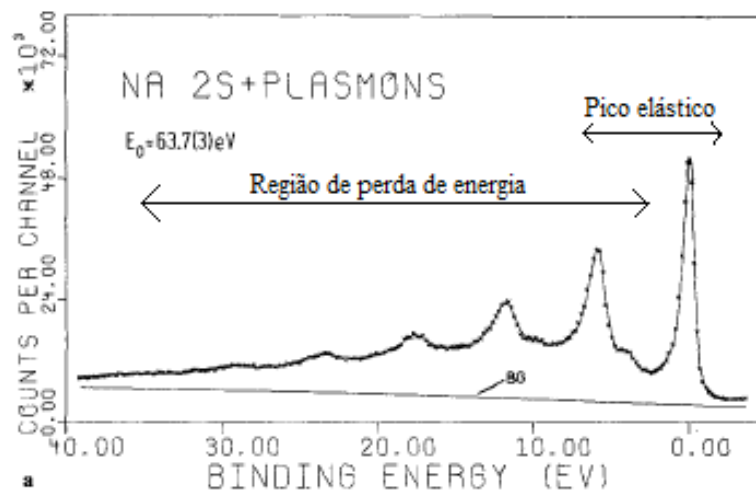


Figura 4.1: Espectro PEELS da linha Na 2s do sódio composta pelo pico elástico e pela região de perda de energia. A curva inferior (BG) é uma linha de base linear para descrever o fundo inelástico (editado do Steiner [STEINER, 1978]).

O pico elástico é descrito pela linha espectral de fotoemissão (*photoemission lineshape*), expressa por *ZLP* (*zero loss peak*). Como pode ser observado na figura 4.1, existe uma região em que o sinal devido à perda de energia superpõe-se ao do pico elástico. De fato, o conhecimento da forma precisa do pico elástico é importante para que possamos separar as contribuições desse pico das demais excitações ligadas à perda de energia que, por sua vez, estão associadas diretamente à estrutura eletrônica do sólido e que compõem a sua função dielétrica. Isso porque existem contribuições da perda de energia do sólido localizadas em regiões de baixa energia como as transições intrabandas e interbandas que se somam na borda superior (em energia de ligação) do pico elástico.

Nesse sentido, para modelizar a linha espectral de fotoemissão, utilizaremos a teoria de Hopfield-Wertheim-Citrin (HWC) [WERTHEIM, 1978], que é apresentada no Anexo B. Resumidamente, o modelo HWC trata-se de uma correção perturbativa de primeira ordem do processo de fotoexcitação eletrônica, devida à formação de pares elétron-buraco nas imediações do nível de Fermi [WERTHEIM, 1978], conforme ilustra a Figura 4.2. Este modelo inclui também todas as transições intrabanda.

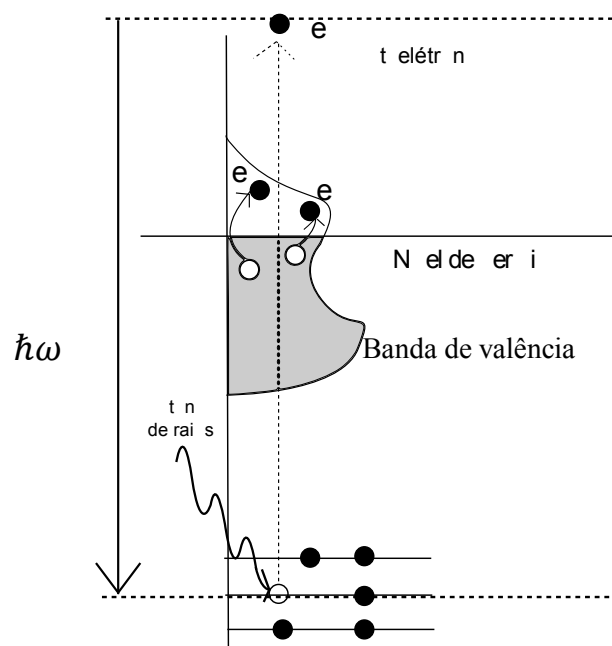


Figura 4.2: Formação de pares elétron-buraco nas imediações do nível de Fermi pela passagem do fotoelétron.

O efeito do espalhamento dos elétrons de condução por um buraco de nível de caroço sobre a linha de fotoemissão foi descrito por Doniach-Sunjic [DONIACH, 1970]. Geralmente,

esta é a curva utilizada para ajustes de picos XPS no tratamento de dados. Contudo, quando esta expressão é usada para perdas de energia acima de 10 eV, a intensidade desta linha diverge. Esta divergência ocorre porque este modelo não leva em conta a distribuição de estados eletrônicos do sólido $N(E)$, considerando-a como uma constante. Desta forma, assume-se uma contribuição constante de todos os estados com energias abaixo do nível de Fermi, isto é, $N(E)$ constante e, portanto, a largura da banda de estados é infinita.

Em outras palavras, diferentemente da formulação de Doniach-Sunjić, que superestima a contribuição numa região de perda de energia mais alta (estendendo o *tailing*), a teoria HWC é mais precisa porque incorpora explicitamente a densidade de estados eletrônicos (DOS) que pode ser calculada com a teoria do funcional da densidade (DFT).

Dentro desta correção do modelo HWC é introduzida a função de resposta espectral $A(E)$ que tem dependência com a densidade de estados $N(E)$. Logo, a forma do pico de fotoemissão dependerá da densidade de estados próxima ao nível de Fermi. Ao incluir a influência da densidade de estados (DOS) sobre a forma do pico elástico, tem-se um novo parâmetro a ser considerado que é a posição do nível de Fermi (E_F).

Como resultado, o pico de emissão fotoeletrônica em nível de caroço é assimetricamente distribuído e apresenta uma borda alongada na região de alguns eV (0-10 eV) para as energias cinéticas mais baixas. Isso é uma consequência da resposta dos elétrons de valência perante a súbita (*sudden*) criação da lacuna (*hole*). Este efeito de muitos corpos é particularmente importante em metais com grande densidade de estados perto do nível de Fermi, porque existirá uma maior probabilidade de formação de pares elétron-buraco. A princípio, no caso de metais, como o alumínio, pode-se aproximar a densidade de estados do sólido como sendo

$$N(E) \propto \sqrt{E} \quad (4.1)$$

que é característica do modelo do gás de elétrons, como é mostrado na figura 4.3. No entanto, no caso geral, é de fundamental interesse utilizar a DOS calculada por métodos computacionais *ab initio* para obter a função espectral $A(E)$. A figura 4.3 mostra as formas da função espectral calculadas a partir da DOS calculada e da DOS de um gás de elétrons.

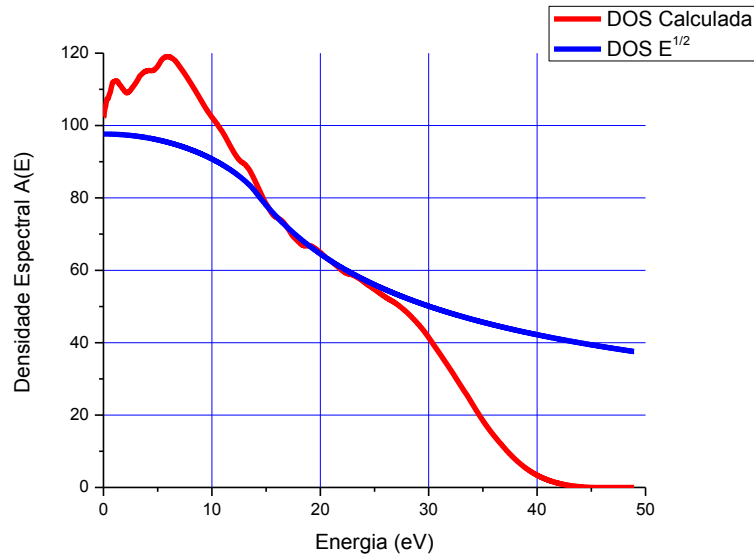


Figura 4.3: Curvas de densidade espectral de fotoemissão $A(E)$ obtidas utilizando-se uma densidade de estados (DOS) calculada para o alumínio (em vermelho); e uma DOS em raiz da energia E , típica de um gás de elétrons. Por meio da DOS calculada, existe uma estrutura na região de baixa energia que não é revelada pela DOS do gás de elétrons.

A figura 4.4 mostra a influência da forma da densidade de estados sobre a forma da linha espectral de fotoemissão segundo o modelo de Hopfield-Wertheim-Citrin.

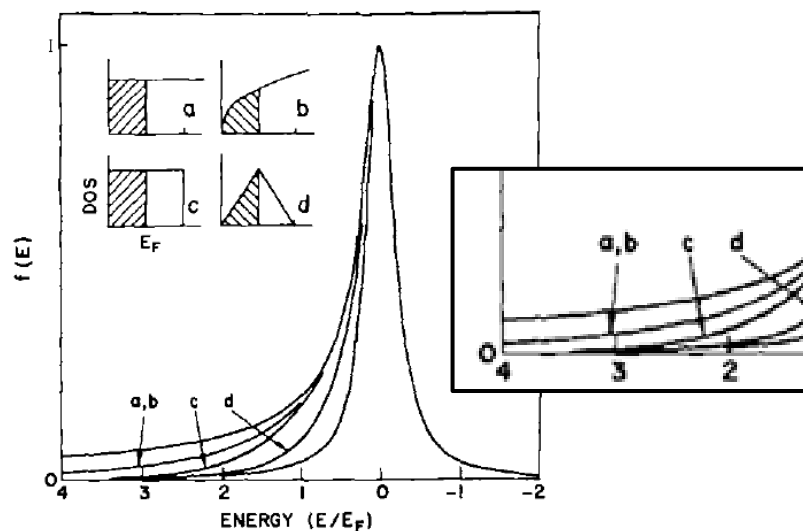


Figura 4.4: Linhas espectrais de fotoemissão correspondentes às densidades de estados apresentadas em a, b, c e d (Editado de WERTHEIM, 1978).

Os parâmetros de entrada do cálculo desta curva de fotoemissão são: o coeficiente de assimetria α (ligado aos deslocamentos de fase), a densidade de estados, que podem ser obtidos

teórica e experimentalmente, e o nível de Fermi. Dessa maneira, obtemos a forma da linha espectral de excitação com a qual podemos contabilizar a sua contribuição no espectro PEELS para posterior remoção no momento da deconvolução do sinal.

4.3. Função de Perda de Energia, Dispersão e Espalhamento múltiplo

4.3.1. Modelagem da Função de Perda de Energia (ELF)

A função de perda de energia (*energy loss function* - ELF) descreve a energia que é transferida pelo fotoelétron ao meio durante o seu deslocamento (*extrinsic contribution*) no interior do sólido por meio da interação coulombiana. Esta transferência de energia pode ser modelada pela eletrodinâmica clássica a partir de uma carga elétrica pontual que se desloca no interior do sólido com velocidade v ao longo de uma trajetória retilínea [EGERTON, 2011]. Como consideramos o interior do sólido como um meio infinito e homogêneo, não há movimento relativo entre o meio eletrônico e a carga elétrica e , portanto, a força magnética sobre o fotoelétron é nula. Assim, a transferência primária de energia da carga para o meio ocorre exclusivamente por interação eletrostática.

Conforme foi apresentado na seção 2.4.2, a ELF pode ser representada por meio da seção diferencial de choque na forma

$$ELF = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \quad (4.2)$$

que quantifica a amplitude de probabilidade de colisão, e esta é proporcional à parte imaginária da função dielétrica ε segundo a expressão

$$ELF(E, q) \approx \left(\frac{1}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n} \right) \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(E, q)} \right) \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \quad (4.3)$$

Em que n é o número de elétrons por unidade de volume do meio e v é a velocidade de propagação do elétron. Ou seja,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(E, q)} \right) \quad (4.4)$$

em que a proporcionalidade é estabelecida pelo fator de correção angular $f_C(E)$ (Eqn. 2.47).

A equação 4.3 é a relação fundamental a partir da qual obteremos a função dielétrica do material. Ela nos diz que a parte imaginária do inverso de ϵ é proporcional à amplitude de probabilidade de todos os mecanismos de perda de energia sofrida pelo fotoelétron ao longo do seu percurso no sólido. A partir dela, pode-se ligar a perda de energia obtida experimentalmente com a função dielétrica associada com o auxílio das relações de Kramers-Kronig, que conecta a parte real de ϵ à sua parte imaginária.

Enquanto $Im\left(-\frac{1}{\epsilon(E,q)}\right)$ caracteriza uma descrição macroscópica das propriedades eletrônicas do material, a seção diferencial de choque fornece uma descrição microscópica que, embora tenha uma descrição teórica dada pela teoria de espalhamento (ver seção 2.4.1), é acessível experimentalmente pela determinação de ELF no espectro XPS pela análise PEELS. A relação entre as variáveis ELF, seção diferencial de espalhamento e função dielétrica é sintetizada no esquema mostrado na Figura 4.5.

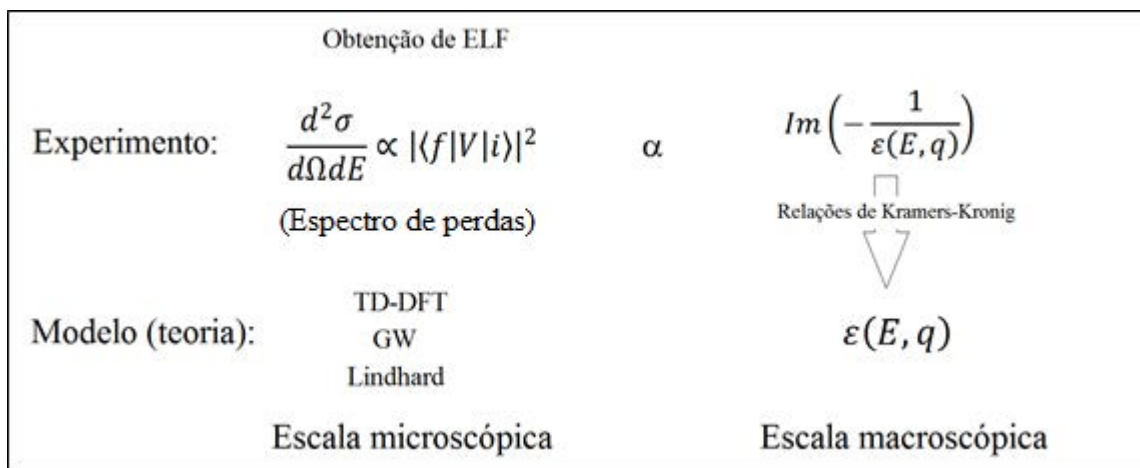


Figura 4.5: Esquema que mostra as relações entre a seção de espalhamento inelástico, a função de perda de energia e a função dielétrica associada e suas conexões experimento-teoria nas escalas microscópica e macroscópica.

Muitas teorias foram desenvolvidas para descrever a condição de existência dos plasmons nos sólidos metálicos (BOHM, 1953; NOZIÈRES e PINES, 1959). Devido ao longo alcance da força coulombiana, as interações no conjunto de elétrons envolvem várias partículas simultaneamente. De início, assume-se em um metal que o movimento de um determinado elétron é independente do movimento de todos os outros elétrons. Neste caso, o efeito dos

outros elétrons é representado por um potencial efetivo, que pode ser determinado usando os métodos de campo auto-consistente de Hartree e Fock, isto é, levando em consideração os efeitos das correlações entre as posições dos elétrons. No metal, as oscilações coletivas dos elétrons representam os efeitos de correlação de longo alcance das posições dos elétrons devidas às interações coulombianas. A descrição em termos dessas oscilações organizadas fornece, portanto, uma forma natural de tratar as interações de longo alcance, o que conduz a uma melhor idealização da dinâmica do gás de elétrons do que a que é obtida com a aproximação dos elétrons livres (BOHM, 1950).

Assim, o principal alvo do nosso estudo das perdas de energia nos espectros XPS é obter informações sobre os mecanismos de transferência de energia que estão ligados à função dielétrica dentro do sólido. Quando o elétron atravessa o interior do sólido, ele transfere parte da sua energia cinética por meio dos diversos espalhamentos que sofre dando origem a diferentes excitações. O elétron incidente é tratado como uma partícula clássica seguindo uma trajetória pré-definida que, em primeira aproximação, não é afetada pela interação do elétron com o meio. De todas as excitações que compõem a ELF, a mais particular é a oscilação (longitudinal) coletiva dos elétrons no mar de elétrons de valência, denominada plasmon (seção 2.4.1).

A frequência de ressonância do plasmon é diretamente relacionada à densidade de elétrons no sólido. Para não-metais, o modelo de plasmon é generalizado dentro da excitação coletiva dos elétrons de valência. Na prática, a oscilação plasmônica é usada como termo universal para descrever a excitação dos elétrons de valência em sólidos apesar de ter sido definido primeiramente para metais com elétrons livres [WANG, 1996].

Além das excitações por plasmon, existem os processos de perda de energia por meio de transições interbandas e intrabandas. Estas transições podem ser determinadas aproximadamente a partir do modelo de gás de elétrons (quase) livres. No caso de outros sólidos cristalinos não-metálicos (como óxidos), é necessário conhecer a estrutura de bandas do material para que possamos contabilizar as possíveis transições intrabandas e interbandas.

4.3.2. Dispersão do pico plasmon em função da transferência de momento q

(a) Conservação da energia e do momento

Na PEELS, a colisão do fotoelétron é um espalhamento inelástico em que parte da energia ΔE do fotoelétron é transferida para o meio, produzindo as diferentes excitações neste. Como em qualquer processo de colisão de uma partícula (fótons ou elétron) com um centro espalhador (átomos ou íons), a energia total e o momento total devem ser conservados, ou seja, devem ser mantidos antes e após o processo de colisão.

Consideremos o vetor de espalhamento (*scattering vector*) $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, sendo $|\mathbf{k}_f| < |\mathbf{k}_i|$, conforme ilustrado na figura 4.6.

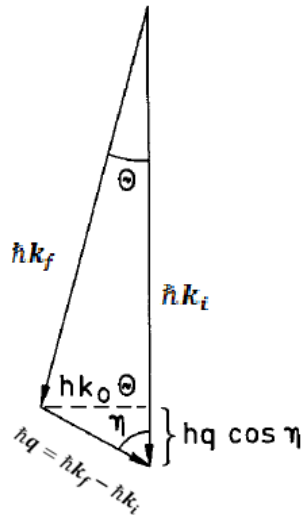


Figura 4.6: Conservação do momento total no espalhamento inelástico (Adaptado do [REIMER, 2008]).

(ii) Vetor de transferência de momento q no caso de um fotoelétron

A utilização de (foto)elétrons como partículas para sondar o material via interação coulombiana carrega necessariamente um vínculo espacial da função dielétrica obtida a partir da PEELS, porque esta interação varia com a distância. A dependência em $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ no espaço recíproco torna-se $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$, ou seja, \mathbf{q} . Essa dependência espacial da função dielétrica é que origina a dispersão do plasmon em momento transferido q (*moment transfer*) pelo fotoelétron. Nesse sentido, a transferência de momento desempenha um papel importante sobre a forma da curva de perda de energia, diferentemente do caso de um fóton.

A título de comparação, no caso das transições óticas, o momento k de um fóton, cuja energia $E = 3,5 \text{ eV}$ (região do ultravioleta-visível) é igual a:

$$k = \frac{E}{\hbar c} = 2,86 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$$

é muito menor que o momento do elétron na rede cristalina, cujos valores são da ordem do momento de Fermi em um metal ($\approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$). Por isso, podemos assumir que a transferência de momento linear devido ao fóton neste caso é desprezível, isto é, $q \approx 0$.

Por outro lado, em XPS, os fotoelétrons possuem momento linear não desprezível. Por exemplo, no caso do fotoelétron originado no nível Al 2p (cuja energia de ligação é igual a 73 eV) que foi excitado por um fóton da linha MgK α (1253,6 eV), o momento linear associado ao fotoelétron é igual a:

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e(1253,6 - 73)} = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$$

Em consequência, o momento linear inicial associado ao fotoelétron é pelo menos 10 vezes maior que o dos elétrons próximos ao nível de Fermi, $k_F = 1,75 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Devido a isso, os processos de excitação de perda de energia na XPS envolvem transferência de momento linear entre os elétrons.

Portanto, a análise PEELS deve considerar a dependência da função dielétrica ε tanto com a energia E quanto do momento transferido q , ou seja, $\varepsilon = \varepsilon(E, q)$.

(c) *Isotropia da emissão de fotoelétrons de raio-X - superposição das $\varepsilon(E, q)$*

Além de ser dependente com a transferência de momento q , a emissão dos fotoelétrons é independente da orientação espacial (seção 2.6.2), isto é, isotrópica.

Dessa forma, na XPS-PEELS, para uma determinada energia da função de perda, existem diferentes valores de momento linear que devem ser contabilizados para compor a função dielétrica desta energia; ou, alternativamente, pode-se considerar que existe uma função de perda de energia para cada valor de transferência de momento q (seção 2.6.3). Os limites dos valores de q são definidos segundo os princípios de conservação de energia e momento. Para a excitação por plasmon, conforme foi visto na seção 2.6.4, existe uma limitação do movimento coletivo do gás de elétrons em termos de oscilações longitudinais porque essas oscilações não podem ser mantidas para comprimentos de onda mais curtos que a distância

crítica conhecida como a distância de Debye λ_D . Esta última corresponde ao inverso do vetor de onda de corte q_c (seção 2.6.4).

A técnica PEELS fornece a função de perda primária, $\langle \text{Im} [-1/\epsilon(E, q)] \rangle_q$, que é uma média de todas as contribuições dos valores de q acessíveis (onde $\epsilon(\omega, q)$ é a função dielétrica) dentro de uma ampla faixa de energia (dezenas de eV).

A obtenção da função de perda de energia (ELF) decorrente da excitação do plasmon primário requer uma decomposição precisa do espectro de perda de energia (menor energia cinética) de fotoelétrons emitidos a partir de um nível de caroço (*core level*); este pico intenso é tido como o "pico sem perda" (*ZLP – zero loss peak*) [SIMONSEN, 1997; YUBERO, 2005]. O ponto crítico deste procedimento é a separação adequada da distribuição das perdas de energia da região do pico elástico.

(iii) Necessidade de um modelo para a dispersão em q

Para que possamos descrever a dispersão da função dielétrica em energia e em momento, é necessário um modelo fenomenológico da dinâmica dos elétrons dentro do material quando são submetidos a uma perturbação externa, no caso, o fotoelétron. O modelo semiclássico mais elaborado para descrever esta dispersão é o modelo de Lindhard (LINDHARD, 1954) que teve a contribuição posterior de Mermin (MERMIN, 1970).

Além disso, neste estudo, utilizamos o código EXCITING [GULANS, 2014] para determinarmos a função de perda de energia para diferentes valores de q (*momentum transfer*) e podermos calcular a função de perda de energia teórica com base na teoria da resposta linear em TD-DFT.

4.3.3. Modelagem do espalhamento múltiplo em XPS

No espectro XPS, além do processo primário de perda de energia do fotoelétron, existem as excitações eletrônicas por espalhamento múltiplo para fotoelétrons criados em camadas mais profundas do material. Essas excitações são aquelas provocadas a partir de uma excitação anterior, e que podem dar origem a outras, e assim sucessivamente. Um fotoelétron pode transferir parte da sua energia cinética para uma excitação eletrônica coletiva, denominadas plasmon, no meio onde ele se desloca, como foi mostrado na seção 2.1. Juntamente à ELF, as excitações por espalhamento múltiplo compõem o espectro de perda de energia, conforme é mostrado na figura 4.7.

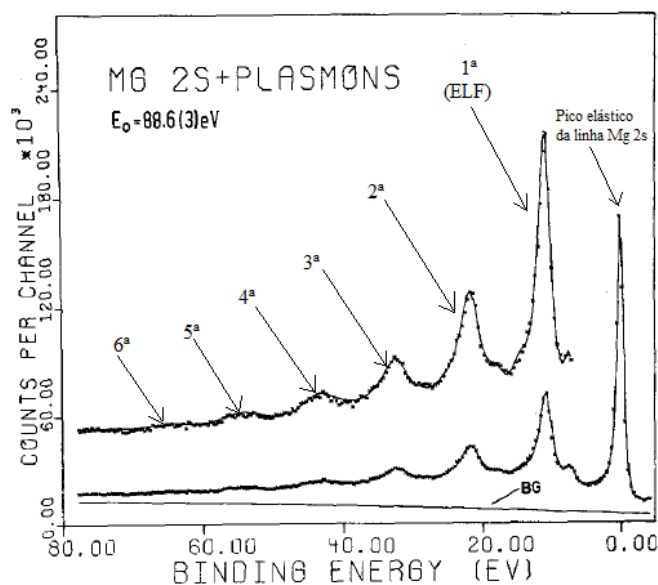


Figura 4.7: Espectro PEELS da linha 2s do magnésio. A região de perda de energia foi ampliada para destacar as excitações por espalhamento múltiplo (indicadas pelas setas) que vão até a 6ª ordem. A linha BG (background) é a linha de base do espectro (editado do [STEINER, 1978]).

A figura 4.7 ilustra as excitações por espalhamento múltiplo para a linha Mg 2s do metal magnésio. As excitações destacadas nesta figura são múltiplas inteiras da excitação primária (ELF). No entanto, dentro desta região, o mais importante é a ELF - porque esta é a grandeza que está ligada diretamente à função dielétrica - logo faz-se necessário reencontrá-la dentro do espectro de perda de energia da PEELS. Para isso, precisamos modelizar o processo de perda múltipla que forma o espectro de perda.

Essas excitações por plasmon múltiplo acompanham a linha de fotoemissão e são particularmente fortes em metais. Existem duas contribuições para a criação do plasmon: uma provem da energia perdida pelo fotoelétron ao atravessar o interior do material, que é chamada de plasmon extrínseco; a outra é produzida pelo acoplamento do gás de elétrons de condução com o buraco de cerne, chamada de plasmon intrínseco [STEINER, 1977]. A probabilidade de excitação de plasmon único e múltiplo deve considerar, portanto, os dois tipos de plasmons.

Werner [WERNER, 2002] mostra que as propriedades específicas das quantidades físicas fundamentais, como a seção diferencial de colisão e o livre caminho médio, podem ser utilizadas para descrever o espalhamento múltiplo em processos elásticos e inelásticos em um sólido não-cristalino. Neste trabalho, ele traz modelos que usam a equação clássica de transporte para a transferência de elétrons (*classical transport equation for electron transfer*) para descrever a taxa de variação da densidade de cargas ao longo de um volume infinitesimal dentro de um sólido. A perda de energia é derivada a partir de um processo estocástico, descrito por uma distribuição de Poisson.

Para se calcular o espectro de perda de energia, Werner utiliza o método de Monte Carlo. Para o espalhamento do fotoelétron dentro do sólido em função da energia E , esta simulação consiste em tomar uma média de um grande número de trajetórias geradas estocasticamente como sendo representativas de um fluxo de fotoelétrons dentro do sólido. Neste caso, a trajetória individual é gerada de acordo com as leis físicas (interações elásticas e inelásticas) que governam a interação fotoelétron-sólido. Assim, após se chegar à convergência das grandezas físicas de interesse, reconstrói-se o espectro de perda de energia. Entretanto, esse método exige de início o conhecimento *a priori* da função dielétrica do meio para a operação do algoritmo. A técnica PEELS que desenvolvemos neste estudo pelo método da transformada de Fourier é bem diferente: consiste na modelização da fotoemissão a partir da contribuição dos componentes que formam o sinal do espectro, determinando-se experimental e teoricamente os parâmetros para se deconvoluir o espectro experimental, e então, recuperar o sinal de perda de energia.

Segundo Egerton [EGERTON, 2011], se o espalhamento elástico é visto em termo de colisões que são termos independentes, ele deve obedecer a estatística de Poisson: a probabilidade de que o fotoelétron sofra n colisões durante um percurso de comprimento t é:

$$P_n(m) = \left(\frac{1}{n!}\right) \left(\frac{t}{\lambda}\right)^n m^n \exp(-m) \quad (4.6)$$

onde m é o número médio de colisões sofridas pelo elétron que se desloca ao longo do interior do sólido.

Outro método de desconvolução apresentado por Werner é baseado na decomposição em contribuições parciais (*partial intensity analysis*). O sinal pode-se escrever na forma:

$$J(E) = \sum_{n=0}^{n=t/\lambda} L_n(E) \quad (4.7)$$

onde cada distribuição ao espectro é obtida a partir da precedente de modo recorrente pelo produto de convolução

$$L_{n+1}(E) = \int L_n(E')\omega(E - E')dE' \quad (4.8)$$

onde o primeiro termo da série é $L_0(E)$, o pico elástico. Desta forma, é possível se demonstrar que subtraindo-se o pico elástico, e as funções L_n para $n \geq 2$, pode-se estimar a função de perda de primeira ordem. Neste método, os eventos de colisões são considerados como sendo praticamente independentes (sem uma causalidade entre eles).

O segundo método de obter o espalhamento múltiplo, mostrado por Mahan [MAHAN, 1975] consiste na convolução múltipla do sinal de primeira ordem na forma:

$$J(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} H^{(0)}(t)B(t - t')\exp(iEt')dt' \quad (4.9)$$

em que $H^{(0)}(t)$ está ligado ao pico elástico e $B(t)$ aos processos de perda de energia e contém os efeitos dos processos a muitos corpos. Diferentemente do método de Werner, os eventos de espalhamento consecutivos são conectados a uma causa.

Resumidamente, escolhemos duas formas de resolver a desconvolução do espectro de perda: (1) utilizando a convolução múltipla no espaço do espectro de energia (método de Werner); (2) método da transformada de Fourier que permite transformar a convolução em simples produtos de funções.

Estes dois modelos de espalhamento serão aplicados no algoritmo para a desconvolução do espectro de perda.

4.4. Algoritmos PEELS

Nesta seção, apresentamos as bases da técnica de Espectroscopia de Perda de Energia de Fotoelétrons (PEELS) juntamente com dois métodos de análise de dados experimentais para obter propriedades eletrônicas e ópticas de um sólido.

Uma vez que esta técnica é derivada da XPS, a PEELS carrega todas as características de sensibilidade analítica e de análise de superfície da última. Assim, a PEELS é uma técnica não-destrutiva aplicável a diferentes formas de superfícies sólidas seja em pó, grãos, filmes finos, etc. Dessa forma, em contraste com a técnica EELS, não existe um limite para a espessura da amostra a ser analisada.

De forma geral, a PEELS utiliza a região de perda de energia no espectro XPS para determinar as propriedades eletrônicas e ópticas. Contudo, o procedimento de deconvolução que deve ser aplicado para se determinar a função dielétrica a partir da função de perda varia com o tipo de material devido às exigências dos parâmetros em que a PEELS se baseia.

Com este intento, foram desenvolvidos dois métodos para fazer esta deconvolução: o método da sigmoide e o método de transformada de Fourier (FT). O método da transformada de Fourier vai para além de um método empírico [DAVID, 2012] desenvolvido anteriormente para remover o pico elástico, mantendo uma boa relação sinal-ruído perto do pico sem perda. No caso de isolantes e semicondutores com gap elevado, a aplicação deste método empírico é simples enquanto que no caso de semicondutores com baixo valor de gap e metais, a sua aplicação não é óbvia devido a uma forte sobreposição entre o pico elástico e as perdas por excitação de plasmon.

No primeiro método PEELS para a obtenção da função de perda de energia, se realiza um ajuste de função à forma do pico elástico experimental e, em seguida, a remoção deste sinal do espectro. Para materiais em que a forma do pico elástico é simétrica, o ajuste de uma função do tipo gaussiana se adequa à forma do pico e sua remoção é imediata. Este método é eficaz quando tratamos de materiais isolantes e semicondutores de gap elevado.

Enquanto que em materiais isolantes existe uma separação entre o pico elástico e a região de perda de energia, em materiais metálicos e em semicondutores, existe uma sobreposição entre esses dois sinais. Por conta dessa sobreposição, uma remoção direta do pico elástico compromete criticamente a região do sinal da ELF, principalmente no início do

espectro. Para que possamos recuperar o sinal da ELF é preciso aplicar um método mais apurado para a remoção do pico elástico. Vamos descrever o método da sigmoide (4.5.1) e o método da transformada de Fourier (*Fourier Transform*) (4.5.2).

Neste sentido, na busca por um procedimento de remoção mais apurado, foi necessário obter um modelo do sinal experimental. Basicamente, a geração do sinal XPS é uma sucessão de três eventos: (i) a excitação pela fonte de raios-X; (ii) a fotoionização dos elétrons; (iii) a detecção pelo analisador de elétrons.

Embora a modelização do sinal XPS sem perda possa ser desenvolvida no domínio do tempo, o sinal experimental é obtido no domínio da energia, seja em termos da energia cinética ou de ligação (*binding energy*). A passagem do domínio temporal para o domínio das energias é feita a partir de uma transformada de Fourier.

4.4.1. Método da sigmoide

Um método empírico para determinar a função dielétrica a partir dos dados de perda de energia em XPS, primeiramente desenvolvido por David *et al* [DAVID, 2012], é baseado na extração do pico elástico pela multiplicação direta com uma função sigmoide e deconvolução do sinal de perda múltipla. O procedimento de aplicação deste método possui sete etapas:

1. No caso de uma excitação não-monocromática, faz-se a eliminação das contribuições devido aos satélites da fonte de raios-X (Mg $K\alpha$ ou Al $K\alpha$);
2. Remoção do pico elástico de nível de caroço e das perdas de energia a um elétron (*one-electron energy losses*) nas bordas do pico;
3. Deconvolução de perdas múltiplas usando a distribuição de Poisson para espalhamento múltiplo dado pela teoria de Werner [WERNER, 2002];
4. Normalização da perda de energia usando o valor medido de $Re[\varepsilon(E, q)]$ por técnica ótica (elipsometria);
5. Aplicação das relações de Kramers-Kronig para se obter a função dielétrica complexa $\varepsilon(E, q)$, e separação iterativa das contribuições de volume e de superfície até se encontrar a convergência;
6. Cálculo do valor do livre percurso médio inelástico (IMFP) usando o fator de correção $f(E)$ (seção 2.4.3);
7. Aplicação das regras de soma de Bethe para obter o número efetivo de elétrons por átomo na banda de valência, N_{eff} .

Se a fonte utilizada para a excitação dos fotoelétrons não for monocromática, é necessário retirar as contribuições devido às raias satélites emitidas pela fonte (etapa 1). As posições dessas raias são bem definidas em energia tão como as suas intensidades relativas e podem ser medidas para cada espectrômetro XPS (ver seção 3.1.4.4).

Na segunda etapa, temos duas opções para isolar o sinal da função de perda múltipla: (a) a subtração do pico assimétrico $ZLP(E)$ a partir do ajuste de uma função adequada, mas que, por outro lado, pode gerar muito ruído e comprometer a determinação da função de perda ELF; ou (b) este que é a multiplicação do espectro experimental por uma função sigmoide

$$\sigma(E) = 0 \text{ para } E \leq E_G \quad (4.10a)$$

$$\sigma(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E - E_G}{\Delta E_{SIG}} \right)^2 \right] \quad (4.10b)$$

e para $E \geq E_G$,

Aqui E_G é a energia de gap do material e ΔE_{SIG} é a largura da sigmoide. A escolha da largura da sigmoide ΔE_{SIG} pode ser guiado inicialmente pela opção (a) em que o lado de mais baixa energia cinética do pico elástico é subtraído a partir dos dados de mais alta energia cinética, por uma operação simétrica (operação espelho), sem ajuste; e o sinal residual atribuído ao espalhamento elétron-elétron a baixas energias (tais como excitações na banda de valência ou mecanismos de perda intrínseca) é subtraído depois de ajustar uma função analítica na faixa de 0 a 10 eV.

Em seguida, fazemos a determinação do coeficiente $f_c(E)$ para aplicar-se à correção angular.

Na etapa 3, uma vez que se obtém o sinal de perda múltipla faz-se uma desconvolução deste a partir do método de Werner [WERNER, 2002], no qual o plasmon de n -ésima ordem segue uma lei de distribuição de Poisson.

A determinação da função dielétrica pelo método da sigmoide foi obtida com sucesso para o caso do a-Si [DAVID, 2012] e alguns óxidos metálicos, como o BiNbO_4 e o BiTaO_2 [WANG, 2014]. No caso desses materiais existe uma grande separação em energia entre o pico elástico e a função de perda, da ordem do gap de energia. Por outro lado, no caso de materiais cujo gap seja menor (ou nulo, como no caso dos metais), a separação entre o pico elástico e a função de perda de energia não pode ser obtida de forma tão clara e imediata. Nesse caso, é

necessário um método de deconvolução mais refinado que leve em consideração os mecanismos intrínsecos da técnica de fotoemissão. Nesse sentido, desenvolvemos o método da transformada de Fourier.

4.4.2. Método da transformada de Fourier (FT)

O método da transformada de Fourier (FT) é bastante adequado para reobter a função de perda primária porque um espectro XPS experimental é uma convolução de quatro distribuições em energia: (i) a forma da linha de fotoemissão; (ii) a probabilidade de sucessivas excitações de plasmon de volume; (iii) o alargamento da linha devido ao analisador do espectrômetro e (iv) o perfil da fonte de raios-X (incluindo os satélites).

A análise FT de espectros de fotoelétrons já foi previamente aplicada em outro contexto (BEATHAM, 1976) para melhorar a resolução dos picos de nível de cerne (*core level*), extraindo as diferentes funções de alargamento das linhas espectrais, ou seja, a contribuição do tempo de vida intrínseco (devido ao evento fotoexcitação), a distribuição espectral da fonte de raios X e a função de sensibilidade instrumental. Egerton também faz uso da transformada de Fourier para deconvoluir os plasmons múltiplos na EELS [EGERTON, 2011].

4.4.2.1. Determinação da Função de Perda de energia (ELF)

O algoritmo TF integra as três primeiras etapas de fotoexcitação, incluindo a fonte de raios-X [$XR(E)$] e a função do espectrômetro [$G(E)$]. O espectro experimental $EXP(E)$ é uma convolução dada por

$$EXP(E) = XR(E) \otimes J(E) \otimes G(E) \quad (4.11)$$

em que $XR(E)$ representa a fonte de raios-X; $G(E)$ representa o alargamento devido ao espectrômetro; e $J(E)$ é a soma do pico sem perda $ZLP(E)$ e de todas as perdas de plasmon de volume (bulk) de ordem n, $BP_n(E)$. A distribuição $J(E)$ é dada por:

$$J(E) = ZLP(E) + BP1(E) + BP2(E) + BP3(E) + \dots \quad (4.12)$$

Neste estudo, as contribuições dos mecanismos de excitação por plasmons intrínseco e extrínseco são considerados separadamente, isto é, não há interferência entre eles. Além disso, as excitações de plasmon extrínseco são assumidas como eventos independentes. Segundo a

formulação do espectro de perda em termos dos plásmo intrínseco e extrínseco proposta por Steiner *et al* (STEINER, 1978), a intensidade I_n da linha do plasmon de n -ésima ordem é:

$$I_n = \frac{b^n}{n!} I_0 + a \cdot I_{n-1} \quad (4.13)$$

em que I_0 é a intensidade do pico elástico, $b_n = \frac{b^n}{n!}$ é a taxa de criação de um plasmon intrínseco e $a = \frac{I_{n-1}}{I_0}$ a taxa de criação de um plasmon extrínseco. No caso do alumínio, $b \approx 0,11$ e $a \approx 0,66$ (HUFNER, 2013). Este baixo valor de b faz com que o plasmon intrínseco acima da primeira ordem seja desprezível, de tal forma que

$$I_1 = (a + b)I_0 \quad (4.14)$$

e para $n > 1$,

$$I_n \approx a \cdot I_{n-1} \quad (4.15)$$

Dessa maneira, se desprezamos a excitação de plasmons intrínsecos além da primeira ordem, teremos:

$$J(E) = ZLP(E) \otimes \{1 + (a + b)ELF(E) + (a + b) \cdot ELF(E) \otimes a \cdot ELF(E) + \dots\} \quad (4.16)$$

onde os eventos sucessivos são dados por produtos de convolução. Se incluirmos a função de perda por plasmon de superfície (SELF) com o parâmetro de intensidade SEP, $ZLP(E)$ passa a ter a forma

$$ZLP(E) \otimes [(1 - SEP) + SEP \cdot SELF(E)] \quad (4.17)$$

No espaço de Fourier, a equação acima torna-se uma soma de produtos de funções TF:

$$\frac{a}{(a + b)} F[J(E)] = F[ZLP(E)] * \left\{ \frac{a}{(a + b)} + a \cdot F[ELF(E)] + a^2 \cdot F[ELF(E)]^2 + \dots \right\} \quad (4.18)$$

onde a expansão em série geométrica possibilita reescrever a equação na forma:

$$a \frac{F[J(E)]}{F[ZLP(E)]} + b = \frac{(a + b)}{1 - a \cdot F[ELF(E)]} \quad (4.19)$$

Logo

$$F[J(E)] = F[ZLP(E)] + a \cdot F[ELF(E)] * F[J(E)] + b \cdot F[ELF(E)] * F[ZLP(E)] \quad (4.20)$$

Pode-se reconhecer que o segundo termo do lado direito é a soma de todas as perdas extrínsecas, enquanto o último termo é a perda intrínseca de primeira ordem. Esta equação resulta em

$$F[ELF(E)] = \frac{F[J(E)] - F[ZLP(E)]}{a \cdot F[J(E)] + b \cdot F[ZLP(E)]} \quad (4.21)$$

e a ELF no espaço de energias é obtida a partir da transformada de Fourier inversa. Os parâmetros a e b podem ser ajustados para se obter uma transição suave da ELF(E) para zero na região de perda de energia elevada.

O sucesso deste método depende então da precisão com que se é determinada a transformada de Fourier do pico elástico, $F[ZLP(E)]$. Este acerto é obtido comparando-se o pico elástico assim calculado com o pico medido.

Uma vez que obtemos a função de perda a partir dos dados experimentais, a ELF é normalizada usando as relações de Kramers-Kronig e índice de refração próximo de $E = 0$ (por elipsometria ou cálculo com modelos óticos):

$$1 - \frac{1}{n^2} = \int_0^{+\infty} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(E')} \right) dE' = K \int \frac{J(E)}{f(E)} dE \quad (4.22)$$

Finalmente para avaliar a contribuição da excitação de plasmons de superfície, se utiliza uma distribuição de perda analítica como, por exemplo, a ELF de Drude

$$\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right) = \frac{E \cdot \Gamma \cdot E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + E^2 \cdot \Gamma^2} \quad (4.23)$$

de modo a obter uma distribuição de perda de energia de superfície $S(E)$ aproximada e subtrai-la de ELF(E). O fator Γ é o inverso do tempo de vida do estado do fotoelétron.

Uma ELF mais realística pode ser obtida a partir da função dielétrica de Lindhard $\varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma)$ (seção 2.2.3). Esta ELF pode ser calculada por meio da seção de choque σ_{loss} expressa por:

$$\sigma_{loss}(\omega) = \int_{q_{min}(\omega)}^{q_{max}(\omega)} \frac{1}{q} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma)} \right] + \frac{\alpha_S \cdot k_F}{q^2} \cdot \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon_L(q, \omega)} - \frac{4}{1 + \varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma)} \right] dq \quad (4.24)$$

O primeiro termo corresponde a perda de energia por plasmon de volume e o segundo termo corresponde a perda por plasmon de superfície. Assim, pode-se avaliar a contribuição do plasmon de superfície sobre a ELF.

4.4.2.2. Determinação de F[ZLP(E)]

A $F[ZLP]$ deve ser calculada da forma seguinte:

$$F[ZLP] = F[XR(E)] \cdot F[WC(E)] \cdot F[G(E)] \quad (4.25)$$

em que $F[XR(E)]$ representa a fonte de raios-X dado por:

$$XR(E) = \frac{A}{1 + \left(\frac{E}{\gamma}\right)^2} \rightarrow F[XR(E)] = \gamma e^{-\gamma \cdot E \cdot t} \quad (4.26)$$

onde A é a amplitude da linha, E a sua posição e γ o seu alargamento; $F[WC(E)]$ representa o pico elástico de fotoemissão conforme o modelo de Wertheim-Citrin

$$WC(E) \rightarrow F(WC) = \exp \left[\int_0^{E_c} (e^{-i \cdot E \cdot t} - 1) \cdot \frac{A(E)}{E} \cdot dE \right] \cdot e^{-\Gamma \cdot |t|} \quad (4.27)$$

em que $A(E)$ é calculada em função da DOS e do nível de Fermi e Γ é o inverso do tempo de vida dos pares elétron-buraco; e $F[G(E)]$ é o alargamento devido ao monocromador (incluindo eventualmente efeito dos fônons) expresso por:

$$G(E) = e^{-\left(\frac{E}{2\sigma}\right)^2} \rightarrow F(G) = \sqrt{2} \sigma e^{-(\sigma \cdot t)^2} \quad (4.28)$$

4.4.2.3. Supressão do efeito da janela do método FT

É importante ressaltar que este método requer procedimentos FT cuidadosamente designados. Como o espectro está limitado a uma janela que cria duas transições abruptas no início e no fim do espectro, E_{\min} e E_{\max} , esta transformada de Fourier apresenta componentes de alta frequência indesejadas. Para solucionar isso, modelizamos a base do espectro por uma função contínua que se prolonga até o infinito, tanto à direita quanto à esquerda. Essa função escolhida, chamada de Base, é uma função erro que resulta da integral de uma gaussiana:

$$Base(E) = Spec(E_i) + G(E) \cdot [Spec(E_f) - Spec(E_i)] \quad (4.29)$$

em que

$$g(E) = \exp\left\{-\left[\frac{(E - E_1)}{\Delta E_1}\right]^2\right\} \quad (4.30)$$

$$G(E) = \frac{1}{\Delta E_1} \cdot \int_0^E g(E_1) dE_1 \quad (4.31)$$

onde E_i e E_f são os valores de energia no início e no fim do espectro, E_1 posiciona o máximo da gaussiana entre o pico elástico e o final do espectro e ΔE_1 define sua largura. A vantagem desta função é que ela possui uma transformada de Fourier conhecida.

Para eliminar este ruído não desejado, o espectro $J(E)$ é decomposto em uma soma de funções: $J_1(E)$ contém as informações físicas e $J_2(E)$ é uma função "base" monótona bem comportada, neste caso uma função de erro:

$$J_2(E) = J(E_{\min}) + Erf(E) * [J(E_{\max})] - J(E_{\min}) \quad (4.32)$$

que se estende desde $-\infty$ para $+\infty$ e tem uma transformada de Fourier analítica simples. Uma vez que $J_1(E)$ estende-se suavemente a zero nos limites da janela de energia, o ruído é fortemente reduzido em FT $[J(E)]$. Além disso, um filtro padrão Hanning é aplicado à FT $[J(E)]$ com tipicamente 2000 pontos no espaço de Fourier e filtragem acima de $K = 400$.

4.4.2.4. Escolha do alumínio e critérios de qualidade

Este algoritmo foi inicialmente desenvolvido em código Visual Basic e, em seguida, foi adaptado para o software Mathematica. As funcionalidades fundamentais do algoritmo são similares nos dois códigos, mas utilizam ferramentas de cálculo um pouco diferentes.

Para testar a qualidade do método de transformada de Fourier (FT), escolhemos como metal o alumínio monocristalino Al (002) utilizando as regiões de perdas de energia relacionadas com os fotoelétrons Al 2p. O alumínio tem sido amplamente estudado [PARDEE, 1975; BAIRD, 1978; BISWAS, 2003] porque possui picos plasmon estreitos e permite o uso do modelo de elétrons quase livres, de modo a podermos descrever as suas propriedades eletrônicas e ópticas. Além disso, o nível de núcleo Al 2p é estreito, devido ao tempo de vida longo e o fraco acoplamento com fônons da lacuna Al 2p [BORG, 2004].

Além disso, a capacidade para detectar transições em energias muito baixas (unidades de eV), como as transições interbandas, que estão bem próximas do pico elástico é considerado como um critério de qualidade deste método.

Referências bibliográficas do Capítulo 4:

BAIRD, R. J., FADLEY, C. S., GOLDBERG, S. M., *et al.* The angular dependence of plasmon loss features in XPS spectra from polycrystalline aluminum: Clean surfaces and effects of oxygen adsorption. *Surface Science*, 1978, vol. 72, no 3, p. 495-512.

BISWAS, C., SHUKLA, A. K., BANIK, S., *et al.* Plasmons in core-level photoemission spectra of Al (111). *Physical Review B*, 2003, vol. 67, no 16, p. 165416.

BOHM, David, PINES, David. Screening of electronic interactions in a metal. *Physical Review*, 1950, vol. 80, no 5, p. 903.

BOHM, David, PINES, David. A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions. *Physical Review*, 1951, vol. 82, no 5, p. 625.

BOHM, David, PINES, David. A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 1953, vol. 92, no 3, p. 609.

BORG, Mikael, BIRGERSSON, Martin, SMEDH, Maria, *et al.* Experimental and theoretical surface core-level shifts of aluminum (100) and (111). *Physical Review B*, 2004, vol. 69, no 23, p. 235418.

DAVID, Denis, GODET, Christian, SABBAAH, Hussein, *et al.* Derivation of the near-surface dielectric function of amorphous silicon from photoelectron loss spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, no 17, p. 2019-2022.

DONIACH, S., SUNJIC, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1970, vol. 3, no 2, p. 285.

EGERTON, Ray F. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer Science & Business Media, 2011.

GULANS, Andris, KONTUR, Stefan, MEISENBICHLER, Christian, *et al.* Exciting: A full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, vol. 26, no 36, p. 363202.

LINDHARD, Jens. On the properties of a gas of charged particles. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd.*, 1954, vol. 28.

MAHAN, Gerald D. Collective excitations in x-ray spectra of metals. *Physical Review B*, 1975, vol. 11, no 12, p. 4814.

MERMIN, N. David. Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Physical Review B*, 1970, vol. 1, no 5, p. 2362.

NOZIERES, P. et PINES, D. Electron interaction in solids. Characteristic energy loss spectrum. *Physical Review*, 1959, vol. 113, no 5, p. 1254.

PARDEE, W. J., MAHAN, G. D., EASTMAN, D. E., *et al.* Analysis of surface-and bulk-plasmon contributions to x-ray photoemission spectra. *Physical Review B*, 1975, vol. 11, no 10, p. 3614.

REIMER, L. (2008). *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis* (Vol. 36). Springer.

SCOFIELD, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, vol. 8, no 2, p. 129-137.

-
- SIMONSEN, A. Cohen, YUBERO, Francisco, TOUGAARD, Sven. Quantitative model of electron energy loss in XPS. *Physical Review B*, 1997, vol. 56, no 3, p. 1612.
- STEINER, P., HÖCHST, H., HÜFNER, S. Analysis of the plasmon structure in XPS experiments of simple metals. *Physics Letters A*, 1977, vol. 61, no 6, p. 410-412.
- STEINER, P., HÖCHST, H., HÜFNER, S. XPS investigation of simple metals. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1978, vol. 30, no 2, p. 129-143.
- STURM, K.. Electron energy loss in simple metals and semiconductors. *Advances in Physics*, 1982, 31(1), 1-64.
- TANUMA, S., Powell, C. J., & Penn, D. R. . Calculations of electron inelastic mean free paths. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37(1), 1-14.
- WANG, Baochang, NISAR, Jawad, ALMEIDA, Cristiane Gomes, *et al.* Optical and electronic properties of nanosized BiTaO₄ and BiNbO₄ photocatalysts: Experiment and theory. *physica status solidi (b)*, 2014, vol. 251, no 5, p. 1034-1039.
- WANG, Z. L. Valence electron excitations and plasmon oscillations in thin films, surfaces, interfaces and small particles. *Micron*, 1996, vol. 27, no 3, p. 265-299.
- WERNER, W., SCHATTSCHEIDER P. On the energy dissipation process in incoherent electron scattering. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 143, 2005, 65-80.
- WERNER, Wolfgang S.M. Electron transport in solids for quantitative surface analysis. *Surface and Interface Analysis*, 2002, vol. 31, no 3, p. 141-176.
- WERTHEIM, G. K., CITRIN, P. H. Fermi surface excitations in X-ray photoemission line shapes from metals. In : *Photoemission in Solids I*. Springer Berlin Heidelberg, 1978. p. 197-236.
- YUBERO, F., TOUGAARD, Sven. Quantification of plasmon excitations in core-level photoemission. *Physical Review B*, 2005, vol. 71, no 4, p. 045414.

5. Resultados

Nesse capítulo, apresentaremos os resultados das medidas realizadas para a análise PEELS com base na metodologia apresentada no capítulo anterior. Esses resultados consistem tanto nas medidas dos experimentos realizados, assim como nos cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica.

Primeiramente, iremos apresentar os resultados concernentes à amostra de alumínio monocristalino, porque este foi o material fundamental para a análise da eficácia da técnica PEELS por transformada de Fourier (PEELS-FT).

A amostra-base que utilizamos para este estudo foi um disco de alumínio monocristalino. Ao longo deste estudo, esta amostra atravessou diferentes processos para a sua análise PEELS, desde a caracterização da sua estrutura cristalina até a verificação do estado final de sua morfologia.

Este capítulo visa apresentar os resultados que foram obtidos a partir destas diferentes técnicas de caracterização que poderão influenciar a análise dos processos de perda de energia na superfície do material descritos pelo algoritmo PEELS.

A comparação dos dois algoritmos PEELS, Sigmoidal e TF (Transformada de Fourier), será realizada sobre o óxido de alumínio.

5.1. Caracterização da amostra de alumínio monocristalino

A amostra de alumínio cristalino é apresentada na Figura 5.1. Trata-se de um disco de 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Doravante, denominaremos esta amostra como Al_002.



Figura 5.1: Foto da amostra de alumínio monocristalino (Al002) feita pela câmera do espectrômetro KRATOS dentro da câmara de análise XPS. A marca X no centro da imagem aponta o alvo da incidência dos raios-X. O rasgo indicado pela seta vermelha indica interseção do plano [022] com a superfície da amostra.

5.1.1. Medidas de Difração de raios-X

Com a finalidade de verificar a qualidade cristalina da amostra de alumínio, foi medido o padrão de difração de raios-X da amostra (Figura 5.2). Realizamos a medida sob a coordenação de Bruno Lépine (Institut de Physique de Rennes).

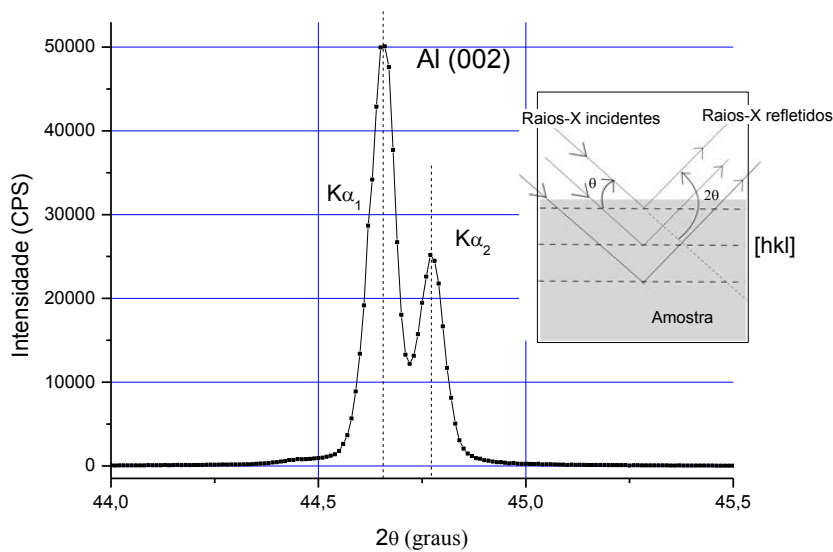


Figura 5.2: Medida de difração de raios-X da amostra de alumínio. Há apenas uma reflexão de Bragg do plano cristalino. A presença de dois picos de Bragg é devido à não-monocromaticidade da fonte, que possui duas componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do cobre.

O padrão de difração obtido é apresentado na figura 5.2. Pode-se notar a separação dos dois picos correspondentes à reflexão de um plano cristalino. A intensidade do segundo pico sendo igual à metade do primeiro pico, podemos constatar que o surgimento desses dois picos é devido ao caráter não-monocromático da fonte. A posição angular em 2θ do primeiro pico, devido à linha $K\alpha_1$ é $44,62^\circ$; e a posição do segundo pico, devido à linha $K\alpha_2$, é $44,77^\circ$.

O padrão obtido consiste em apenas um pico de reflexão de Bragg, o que indica a existência de uma única direção cristalográfica. A mosaicidade da superfície da amostra pode ter causado um desvio da posição do pico em relação à de um cristal com os planos perfeitamente alinhados. Como apresentado na seção 3.2, a posição dos picos (hkl) no padrão de difração depende da estrutura do cristal (forma e tamanho da célula unitária) segundo a representação de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

sendo λ o comprimento de onda da fonte de raios-X; $d(h, k, l)$ é a distância entre os planos cristalinos ao longo da direção (hkl) que se liga ao parâmetro de rede do cristal :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = d_{hkl}$$

onde h,k e l são os índices de Miller do plano cristalino. Utilizando a relação acima podemos reescrever que:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Dessa forma, substituindo o valor de θ e λ para a primeira linha do cobre $\lambda_1 = 0,15406 \text{ nm}$, teremos

$$\text{sen}^2(22,31) = \frac{(0,15406 \cdot 10^{-9})^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Conhecendo-se o valor do parâmetro de rede $a=4,05\text{\AA}$ [ASHCROFT, 1978]:

$$(h^2 + k^2 + l^2) = 3.98 \approx 4$$

onde aproximamos a soma obtida pelo número inteiro mais próximo. O mesmo resultado é obtido com a linha $K\alpha_2$. A combinação dos índices de Miller [hkl] que resultam neste valor inteiro é [200] (ou [020] ou [002]). Assim tomando o plano xy como o plano da amostra, a direção [002] é perpendicular à amostra. A interceptação do plano (022) com o plano da superfície da amostra foi identificada com o rasgo reto mostrado na Figura 5.1.

Apesar do fato de haver apenas uma orientação, as medidas de "rocking curve" realizadas sobre este disco de alumínio mostraram que a amostra teve deslocamentos entre os planos e rotações na direção polar entre os planos de uma mesma direção. Como o alumínio é um metal com baixa dureza, esses deslocamentos podem ter sido provocados pelas deformações mecânicas na manipulação da amostra, principalmente no momento da instalação sobre os suportes para as análises tanto de XPS quanto de raios-X.

5.1.2. Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O objetivo destas medidas de MEV é avaliar o perfil morfológico e químico da amostra de alumínio monocristalino (Al_002) após análises XPS com o espectrômetro Kratos em que, em diversas medidas, foram realizadas sucessivas decapagens por erosão utilizando o canhão de íons de argônio (Ar^+) sobre a amostra. Conforme será discutido na seção 5.2.2, aplicamos numerosas sequências de decapagens para remover o óxido que se forma na superfície e tornou-se importante verificar a topografia resultante.

5.1.2.1. Aspecto geral da amostra

Conforme mostrado na imagem MEV na figura 5.3, a amostra tem aspecto homogêneo, mas com diversas crateras em diversos pontos da superfície.

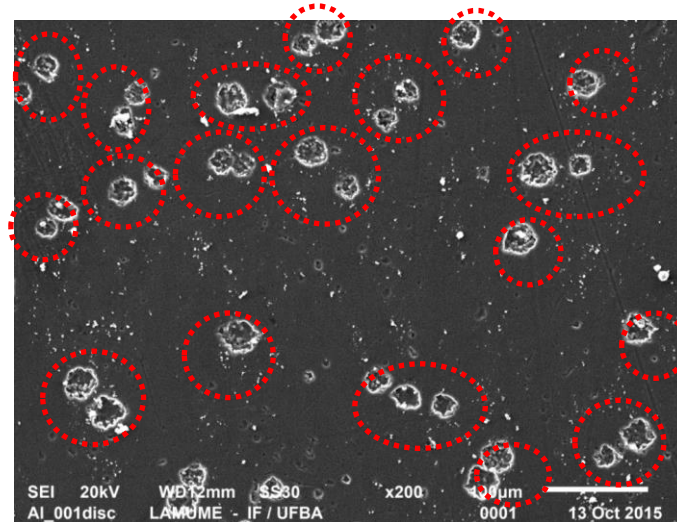


Figura 5.3: Imagem MEV geral da superfície da amostra Al_002. A ampliação é de 200 vezes. Os contornos vermelhos destacam as erosões profundas causadas pelo canhão da KRATOS.

Para entender o valor típico do diâmetro das crateras, podemos considerar um regime estacionário onde a face traseira da amostra fica em equilíbrio com o meio ambiente por meio de trocas radiativas (lei de Wien-Planck). Vamos supor que o alumínio é fundido ao nível do impacto dos íons dentro de uma semi-esfera de raio R . No equilíbrio, a quantidade de calor recebida é igual à condução através da superfície que se estabelece entre a zona líquida à $T_f=900\text{K}$ e a face traseira a uma distância $W=1\text{mm}$, que está à temperatura ambiente $T_a=300\text{K}$. Considerando a condutividade térmica do alumínio $k = \frac{205W}{m \cdot K}$, e a potência do canhão Kratos igual a 1mW , temos $\frac{k \cdot (T_f - T_a)}{W} \cdot (2\pi R^2) = Q_0$; consideremos o raio da região fundida da ordem de 35micrômetros . Esta equação prediz que as zonas fundidas serão menores se diminuirmos a potência do canhão de Ar^+ .

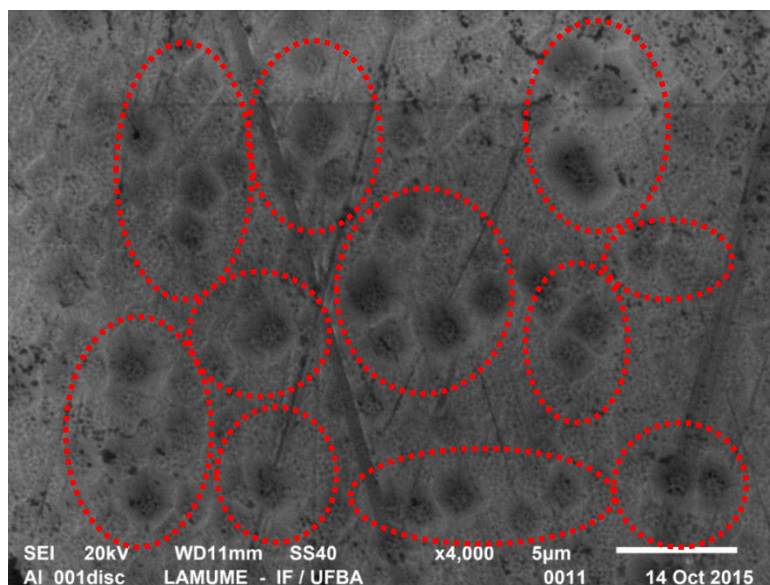


Figura 5.4: Imagem de MEV da superfície da amostra Al002 em que os contornos vermelhos evidenciam as crateras devido ao bombardeamento por íons Ar^+ na erosão por decapagem iônica pelo OMICRON.

Nas imagens de maior ampliação (figuras 5.4 - 5.6), a amostra Al002 apresenta diversas crateras decorrentes da incidência dos íons Ar^+ , mas sem a ablação e formação dos aglomerados de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estas crateras, pouco profundas e de diâmetro típico da ordem de $2\ \mu\text{m}$, foram provavelmente causadas pelo bombardeamento devido ao canhão do OMICRON, que possui uma potência de feixe menor que a do KRATOS; no caso do OMICRON, o feixe de íons de Ar espalhado sobre toda a superfície da amostra, assim a decapagem é mais homogênea.

A amostra Al002 é bastante porosa, conforme pode ser visto na Figura 5.5. Essa característica pode justificar a dificuldade no momento da remoção do óxido Al_2O_3 (alumina) pela decapagem iônica. Isto porque, devido à porosidade, as moléculas de oxigênio ou de água que persistem na câmara UHV podem se alocar nos poros, reagindo com Al dessa região e formando o óxido.

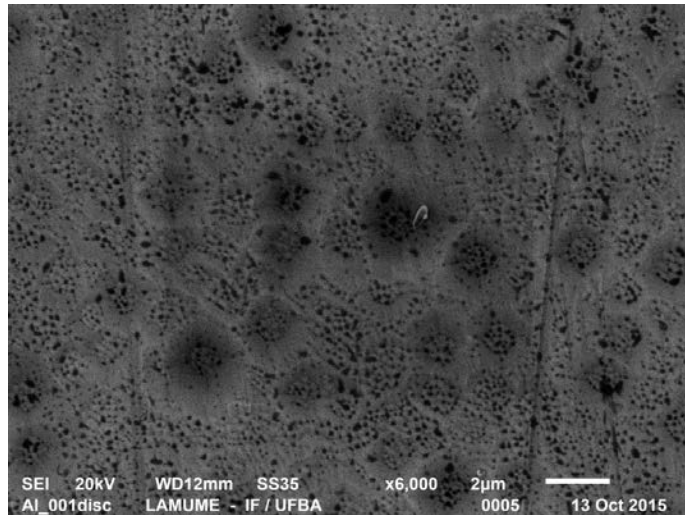


Figura 5.5: Imagem MEV da amostra de Al002 obtida com uma ampliação de 6000 vezes. Nesta escala, destaca-se a porosidade da amostra ao longo de toda a superfície. (LAMUME)

A Figura 5.6 exibe as irregularidades na superfície com uma maior ampliação (15000 vezes).

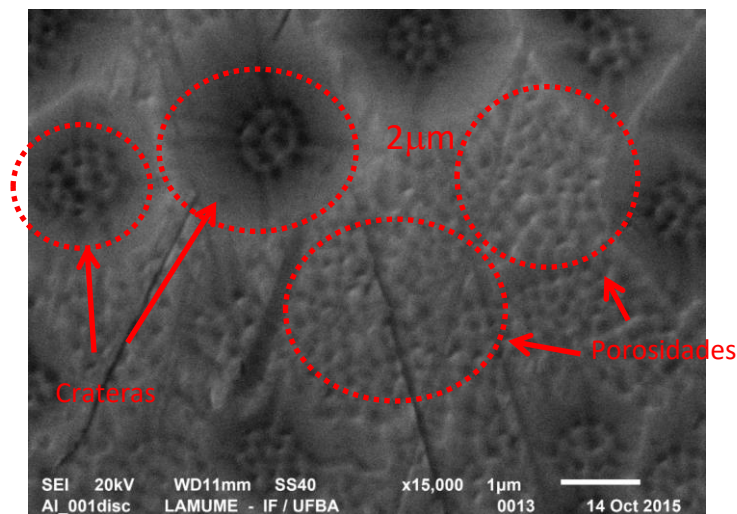


Figura 5.6: Imagem MEV da amostra de Al002 obtida com uma ampliação de 15000 vezes. Nesta escala pode-se observar tanto a porosidade da superfície quanto as deformações provocadas pela decapagem iônica. (LAMUME)

Esta varredura em MEV nos possibilitou visualizar a estrutura morfológica da amostra numa escala ampliada e com ela podemos observar os efeitos físicos primários decorrentes do tratamento inicial da amostra para realizarmos a análise PEELS. Essa análise será

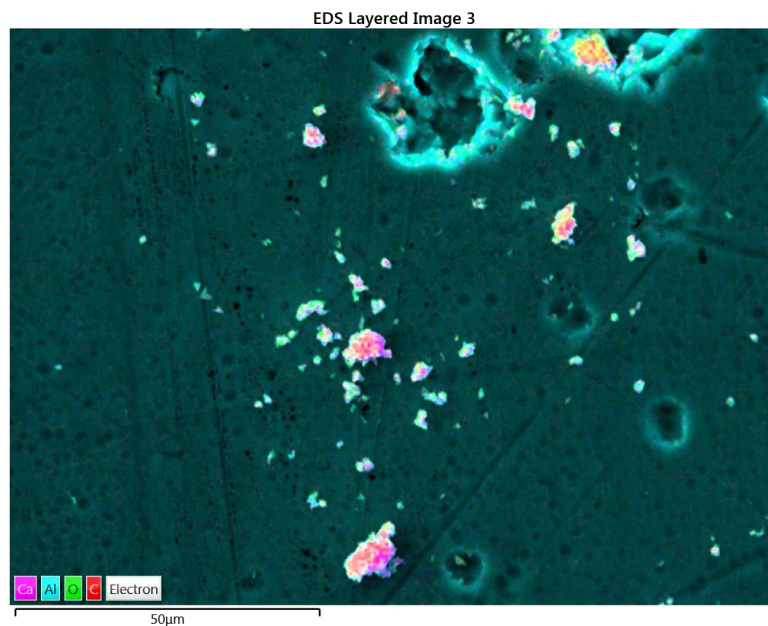
complementada com a análise por microscopia de força atômica (AFM), a ser apresentada na seção 5.1.4.

5.1.3. Análise por Dispersão em Energia (EDS)

Além das medidas de MEV, foram realizadas medidas de espectroscopia EDS-de três regiões a partir das quais podemos avaliar a composição química da superfície amostrada pelo MEV dentro da profundidade de detecção da técnica, que é da ordem de $5\ \mu\text{m}$.

A primeira imagem mostrada na figura 5.7 contém algumas crateras em suas imediações. Essa imagem tem a maior área que o acessório EDS pode coletar para executar medidas deste tipo.

A tabela 5.1 traz os dados sobre os elementos químicos detectados na região da figura 5.7. Nesta tabela, apresenta-se a razão k , que é o quociente entre a intensidade (CPS) do pico filtrado (em eV) para um elemento de interesse da amostra e a intensidade deste pico filtrado para padrão estabelecido para o elemento.



(a)



(b)

Figura 5.7: (a) Imagem de MEV da região selecionada; (b) Mapa das contribuições para o espectro de radiação-X emitida por cada elemento químico presente na amostra. Os principais elementos detectados foram o alumínio, oxigênio, carbono, argônio e o cálcio.

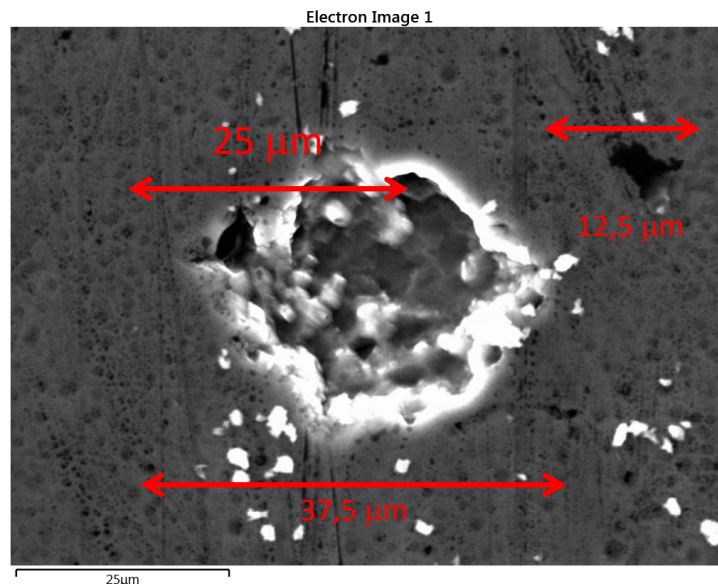
Tabela 5.1: Elementos detectados a partir dos raios-X analisados com **com o** EDS

Elemento	Tipo de linha	Energia da linha (eV)	Concentração aparente	Massa atômica (%)	Razão k	Porcentagem atômica %	Indicação padrão (substância)
C	Série K	286	0,29	1,44	0,00293	3,18	C Vit
O	Série K	532	0,57	0,44	0,00291	0,72	SiO ₂
Al	Série K	1560	111,89	97,55	0,80361	95,72	Al ₂ O ₃
Ar	Série K	3203	0,06	0,10	0,00065	0,07	Ar (v)
Ca	Série K	4038	0,41	0,48	0,00362	0,31	Wollastonite
Total:				100,00		100,00	

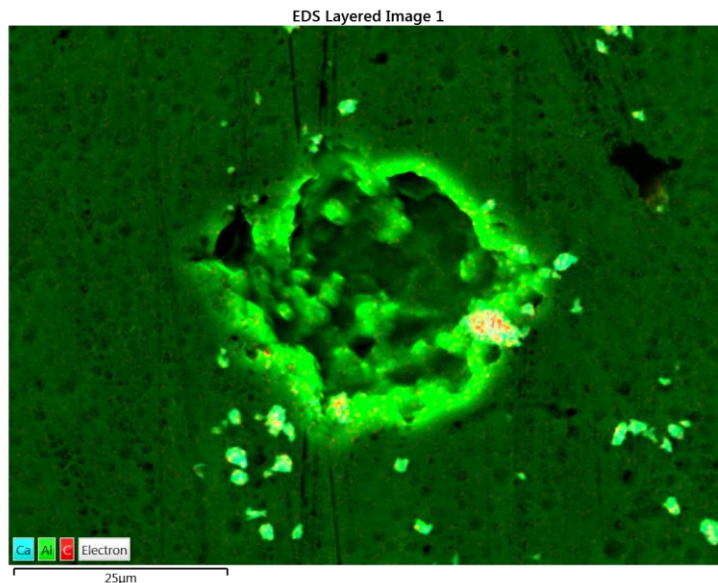
Conforme é mostrado nos resultados de EDS, a superfície da amostra Al002 é composta de 96 % de Al, 3% de carbono e o 0,7% de oxigênio; este último está provavelmente ligado a átomos de alumínio (formando uma camada de óxido de alumínio com espessura de alguns nanômetros, como podemos deduzir de medidas XPS). Existem também traços de oxigênio que ficaram situados nos poros da amostra de alumínio.

Existe uma quantidade de carbono devido à contaminação com a atmosfera ambiente. É importante destacar também a quantidade de argônio residual que ficou implantada na amostra, devido à decapagem iônica (este resultado foi confirmado pelas medidas XPS).

A figura 5.8 mostra uma imagem de MEV que abrange essencialmente uma cratera com seu aglomerado de alumínio. A composição química (tabela 5.1) é similar à composição média da Figura 5.7, devido à grande profundidade de detecção ($5\mu\text{m}$).



(a)



(b)

Figura 5.8: (a) Imagem de MEV que enfatiza as crateras sobre a amostra Al_002 com as dimensões das larguras correspondentes; (b) Imagem em camadas coloridas referentes aos elementos químicos da amostra selecionada.

5.1.4. Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM)

Embora possamos ter observado que a superfície da amostra de alumínio tenha irregularidades (erosão pouco profunda, porosidade ...) com o MEV, essas só podem ser quantificadas a partir das medidas de AFM (*Atomic Force Microscope*). Essas medidas tem uma resolução espacial superior à das medidas de MEV, de tal forma que podemos analisar tanto áreas menores da superfície quanto traçar um perfil topográfico da amostra, o que permite medir a rugosidade da superfície (*surface roughness*).

Alguns dos efeitos da rugosidade foram discutidos nos trabalhos anteriores [DE BERNADEZ, 1984; FADLEY, 1974; YAN, 1989] em que encontraram que a rugosidade pode produzir uma redução do sinal XPS da ordem de 50%. Basicamente, a rugosidade influenciará o processo de fotoemissão de duas formas: (1) a superfície pode bloquear a incidência dos raios-X ou a saída dos fotoelétrons devido à irregularidade superficial; e (2) os ângulos de incidência de raios-X e os ângulos de saída dos fotoelétrons em um ponto sobre a superfície rugosa são, em geral, diferentes dos correspondentes aos de uma superfície plana. É importante ressaltar que as perdas de energia por excitação de plasmons são desconsideradas neste modelo.

O sombreamento (*shading*) dos raios-X ocorre somente se as dimensões da rugosidade (*roughness dimensions*) são da ordem do comprimento de onda do fóton incidente λ_x ou maior - no caso da fonte de $MgK\alpha$, $\lambda = 9,87 \text{ nm}$. Correspondentemente, para se considerar o sombreamento de [foto]elétrons, as dimensões da rugosidade devem ser da ordem do IMFP, que no caso do metal alumínio é da ordem de 2,23 nm [FADLEY, 1974].

Segundo cálculos de dinâmica molecular de Valkealahti *et al*, o feixe incidente de íons Ar^+ perde sua energia cinética nas camadas atômicas mais ao topo da amostra e esta energia se espalha nas proximidades da superfície [VALKEALAHTI, 1986]. Isto explicaria a base plana ao fundo das crateras na decaagem pelo OMICRON.

De Bernardez *et al* modelizaram o efeito da rugosidade superficial sobre a intensidade do sinal XPS baseado no cálculo das trajetórias dos elétrons que foram simuladas numericamente com o método de Monte Carlo. Ainda neste trabalho, De Bernardez *et al* mostraram que para ângulos de emissão maiores que $\theta_{CR} = \tan^{-1}\left(\frac{B}{2H}\right)$, o número de [foto]elétrons detectados para uma superfície rugosa cai mais rapidamente do que para uma superfície plana. No modelo, a rugosidade pode ser completamente caracterizada pela razão entre a amplitude H e o “comprimento de onda” B de distorção da superfície e o valor de θ_{CR} é definido como o ângulo acima do qual o fotoelétron não sairá do sólido, não importa de que local eles o deixaram. Este modelo é ilustrado na figura 5.9.

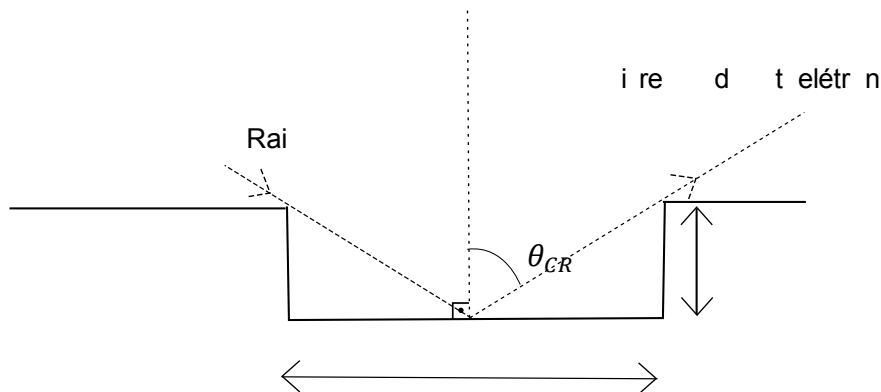


Figura 5.9: Esquema do modelo de rugosidade de uma superfície onde temos uma distorção em relação à superfície de profundidade H , e largura B . Para um fotoelétron gerado nesta cratera pelo raio-X incidente, existe um ângulo limite acima do qual o fotoelétron não sairá do sólido.

A partir das medidas de AFM, vamos aplicar a metodologia desenvolvida no trabalho de De Bernadez *et al* [DE BERNADEZ, 1984] para avaliar o efeito potencial da rugosidade superficial sobre a intensidade do sinal XPS.

5.1.4.1. Análise topográfica

A amostra Al_002 foi escaneada após a análise XPS em que houve sucessivos bombardeamentos com íons de Ar e, posteriormente, a reoxidação com a formação da camada de óxido de alumínio. Portanto, as imagens obtidas por AFM apresentam a topografia do metal Al recoberto com o óxido. As figuras 5.10 e 5.11 mostram imagens AFM obtidas em duas zonas.

A área escolhida na figura 5.10 é a mais representativa de toda a superfície da amostra, e tem uma extensão de $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ ($36 \mu\text{m}^2$). Esta imagem evidencia as deformações na superfície devido ao bombardeamento por erosão iônica que foram vistas na análise morfológica pelo MEV (Figura 5.6). Evidencia a formação de crateras bastante regulares – que haviam sido observadas pelo MEV – ao longo de todo o plano. A amplitude em altura obtida a partir da varredura da imagem foi de $8,93 \text{ nm}$ [$(3,51 - 2,91)V \cdot 0,014884 \mu\text{m}/V$]. A partir desta imagem, podemos confirmar que o diâmetro das crateras é da ordem de $2 \mu\text{m}$.

A figura 5.10 mostra uma região mais rugosa e com maior variação dos perfis de altura (z) ao longo dos planos que seccionam a superfície da amostra na direção x , conforme indicado no lado esquerdo dessa figura (segmento PQ na direção y).

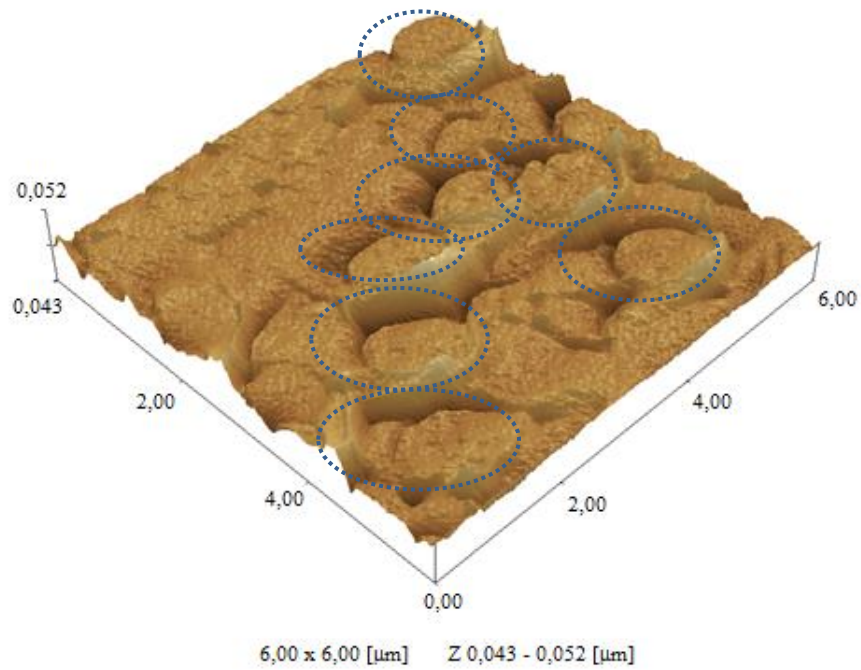


Figura 5.10: Imagem AFM da amostra de alumínio. A dimensão superficial é de $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$. A amplitude em altura é de $8,93\ \text{nm}$. Os contornos em azul indicam as crateras devido ao bombardeamento por íons de Ar.

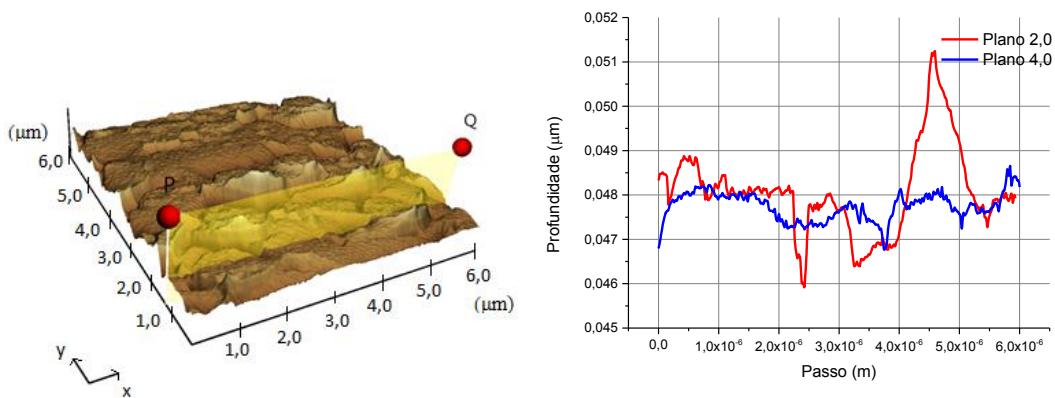


Figura 5.11: Imagem AFM da superfície da amostra Al_002 em perfil. Ao lado, são mostrados os perfis ao longo da direção y.

5.1.4.2. Análise da rugosidade da superfície

A partir de perfis (x,y,z) da superfície ao longo dos planos indicados na figura 5.9, um cálculo do RMS permite quantificar a rugosidade da superfície da amostra, devido à erosão. Os valores encontrados para os planos ao longo das direções x e y são bastante reprodutíveis: para uma superfície típica de 36 μm^2 obtem-se

$$RMS = 0,48 \pm 0,01 \text{ nm}$$

Se tomamos o valor de $B=200$ nm (obtido a partir das pequenas crateras da Figura 5.9) e tendo o valor de H , como o sendo o RMS médio dos perfis, igual a 0,48 nm, obtemos um ângulo crítico de emissão do modelo de Bernadéz que é

$$\theta_{CR} = \tan^{-1} \left(\frac{200}{2 \cdot 0,480} \right) = 89,72^\circ$$

A partir deste valor de ângulo crítico praticamente rasante (que bloquearia a saída de fotoelétrons), podemos desprezar a reabsorção dos fotoelétrons devida à rugosidade, para todas as medidas de fotoemissão.

5.2. Aquisição de dados XPS-PEELS

Os dados XPS-PEELS da amostra Al_002 foram obtidos em ângulo de emissão normal com uma fonte de raios-X não-monocromatizada (Mg $K\alpha$, 1256,3 eV) com um passo em energia de 0,1 eV do analisador (Omicron HA100); e com o ângulo de detecção do fotoelétron igual a 54,5° em relação à direção da fonte de raios-X.

Esta seção apresenta os resultados dos procedimentos de aquisição de medidas de XPS sobre a amostra Al_002 em busca de obter um espectro otimizado para realizar a análise PEELS.

De início, trataremos da influência das energias de passagem (FAT) sobre o aspecto do espectro XPS. Abordaremos como a escolha do FAT pode modificar a qualidade do espectro. Nesta parte, buscamos encontrar uma boa relação entre a resolução do espectro e uma alta razão de sinal-ruído. Isso porque quanto mais resolvido for o espectro, maior será sua capacidade de distinguir dois ou mais eventos - como as linhas de satélites, os picos elásticos, estruturas de perdas de energia - no sinal experimental.

Em seguida, iremos apresentar as medidas das espessuras máximas de óxido de alumínio que estava presente sobre a superfície do metal Al após cada decação por erosão iônica. A partir destas séries de medidas, observando as posições dos picos e das suas intensidades relativas, vamos avaliar a reprodutibilidade do espectro, que é um critério chave para assegurar sua robustez quanto a flutuações do sinal XPS. Qualquer análise posterior do espectro que não leve em conta apropriadamente tais critérios podem conduzir a interpretações errôneas.

Uma vez que essa reprodutibilidade é atingida, temos condições para estabelecermos um espectro otimizado, que será descrito na última seção.

5.2.1. Influência das energias de passagem (FAT) sobre os espectros PEELS

Os espectros XPS-PEELS dos picos Al 2p e Al 2s foram medidos com intervalo $\Delta E = 0,1$ eV e tempo de aquisição $\Delta t = 1$ s.

Conforme pode ser observado na figura 5.12, as medidas com FAT44 possuem uma intensidade de sinal superior às com FAT22. A taxa típica de contagem próximo ao plasmon de primeira ordem BP1, de 1.8×10^4 CPS com energia de passagem $E_{PASS} = 22$ eV e de 6.0×10^4 CPS com energia de passagem $E_{PASS} = 44$ eV. Embora a razão sinal-ruído seja menor com FAT22, a resolução fica muito boa nas duas medidas.

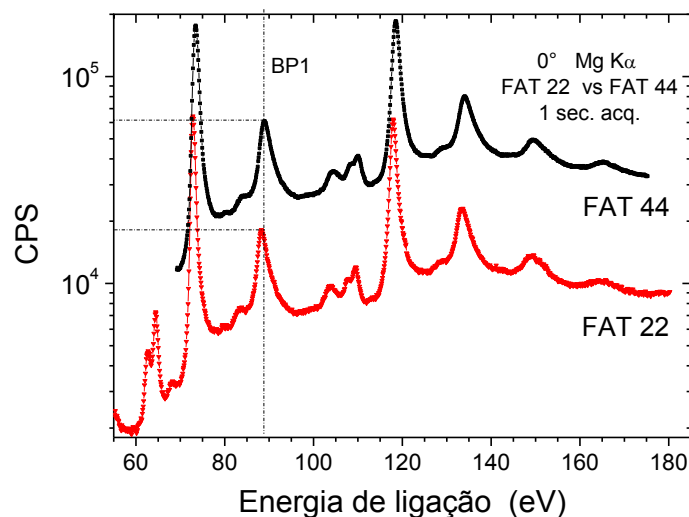


Figura 5.12: Comparação entre duas medidas que diferem apenas nos valores da energia de passagem FAT. A medida com FAT44 tem intensidade de sinal superior à de FAT22.

Por outro lado, as medidas com FAT22 tem uma resolução superior às medidas com FAT44, como pode ser observado nos gráficos normalizados da figura 5.13 a partir: (i) da maior separação entre o plasmon de volume e o plasmon de superfície - tanto no Al 2p quanto no Al 2s; (b) os picos elásticos dos sinais Al 2p e Al 2s - assim como os satélites e plásmons - são mais estreitos para FAT22 do que para FAT44. Neste último caso, o estreitamento é devido à resolução da largura da função do analisador.

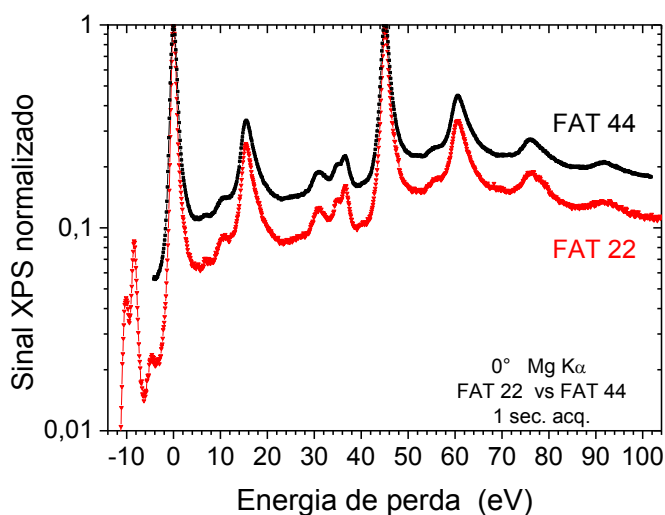


Figura 5.13: Comparação entre as medidas XPS numa escala logarítmica de sinal normalizada em relação ao pico Al 2p, em termos de energia de perda (*loss energy*) em relação ao mesmo pico (73,3 eV em energia de ligação).

A tabela 5.2 apresenta um quadro quantitativo das excitações no espectro em termos dos correspondentes valores de largura aparente à meia-altura (FWHM)

Tabela 5.2: Valores (em eV) da largura aparente à meia-altura (FWHM) dos picos para FAT22 e FAT44

	Al 2p	Al 2s	Plasmon Al 2p	Plasmon Al 2s
FAT22	1,14	1,58	2,77	3,35
FAT44	1,55	2,29	3,16	3,52

Com base na análise do espectro XPS próximo do nível de Fermi (apresentada na seção 4.3) e nas medidas mostradas na figura 5.12, pode-se constatar que a redução da energia de passagem afina o espectro. A principal influência deste afinamento (*sharpening*) é sobre a qualidade da transformada de Fourier. Isto porque, este afinamento contribuirá para a efetividade da técnica em resolver os diferentes mecanismos de perda de energia (plasmon, transições intrabandas e interbandas) presentes no espectro. Ou seja, quanto mais resolvido for o sinal experimental, maior será a eficácia da técnica via transformada de Fourier para deconvoluir o sinal de perda de energia.

Embora seja possível e desejável alcançar uma resolução ainda maior utilizando uma energia de passagem (FAT) menor - como um valor de 10 eV, por exemplo – as medidas poderiam apresentar, por outro lado, maiores distorções informações do espectro devido à redução da razão sinal/ruído (observada também na Figura 5.13).

5.2.2. Determinação da largura em energia do analisador

Para determinar a resolução espectral do analisador, isto é, o fator de alargamento devido ao espectrômetro, fizemos medidas de espectros XPS dos estados ocupados nas proximidades do nível de Fermi para diferentes energias de passagem (E_{PASS}). Essa medição segue o método apresentado na seção 3.1.4.

Para cada energia de passagem E_{PASS} (22 eV, 44 eV) determinamos a largura da Gaussiana à meia altura ΔE (FWHM) de 1,04 eV e 1,31 eV, e sendo

$$\frac{\Delta E}{2} = 2\sigma\sqrt{\ln 2}$$

determinamos $\sigma = 0,30 \Delta E$ (0,31 eV, 0,39 eV) que é um parâmetro de entrada para obter

$$G(E) = \exp\left[-\left(\frac{E-E_C}{2\sigma}\right)^2\right]$$

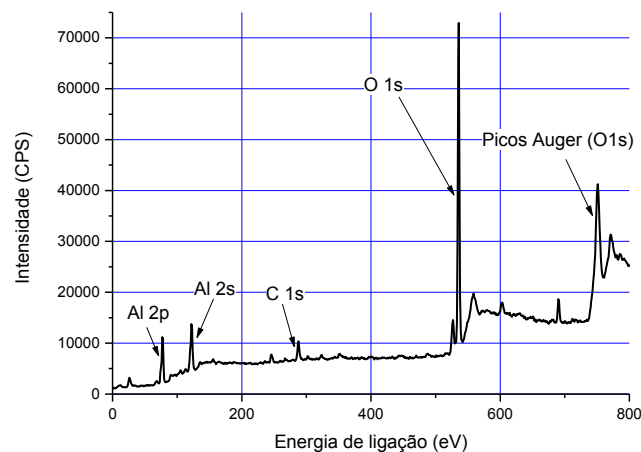
Este alargamento experimental é devido à resolução do analisador (que pode ser medida pelo mesmo método em espectros UPS na borda da banda de valência), ao longo da largura natural da linha de emissão Mg K α (0,7 eV).

5.2.3. Espessura do óxido durante a série de medidas XPS

Na presença de moléculas de oxigênio (O_2) ou água (H_2O), uma camada de óxido de alumínio (AlO_x) se forma sobre a superfície do metal. Essa camada impede que se tenha acesso direto à espécie química desejada, isto é, o metal alumínio. Além disso, é necessário na análise delinear as contribuições do metal e do óxido tanto no pico elástico quanto na região de perda de energia.

Este óxido foi removido por decapagem por erosão iônica. A figura 5.14 mostra o espectro geral da amostra antes de processo de decapagem. Nesta figura, pode-se observar os picos elásticos associados ao metal (Al 2p e Al 2s), o pico associado ao carbono (C 1s), devido à contaminação, o pico do oxigênio (O 1s) da camada de óxido metálico, e os picos Auger do nível O 1s no final do espectro. A elevada intensidade do pico de oxigênio O 1s em relação aos outros picos indica que a quantidade de óxido se faz presente nas imediações da superfície.

Em face disso, realizamos uma série de decapagens por bombardeamento de íons de Ar a uma potência fixa variando o tempo de exposição deste feixe de íons, sendo que após cada decapagem realizávamos medidas de XPS para verificar a presença (ou não) do óxido. Durante as decapagens sucessivas A, B, C, D e E, o tempo de exposição teve a duração de 15 minutos. Notamos que este tempo de exposição não gerava uma decapagem efetiva porque a redução do pico do óxido no espectro não era significativa - o óxido permanecia presente. A redução gradativa da camada de óxido pode ser percebida com base na diminuição da razão das intensidades do pico O 1s e Al 2p (metal) mostrada na tabela 5.3.



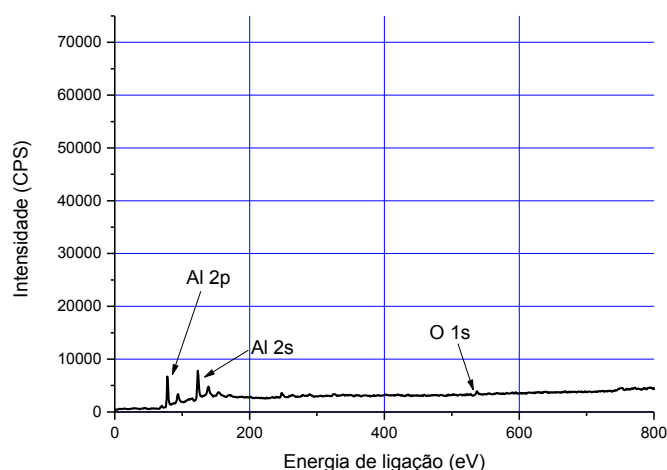


Figura 5.14: Espectros gerais XPS da amostra Al_002 com fonte Mg Ka (não-monocromatizada) antes e após 7 decapagens iônicas. A supressão da presença do pico O 1s no segundo gráfico indica que a camada de óxido foi inteiramente removida (FAT22).

Tabela 5.3: Razão das intensidades dos picos O 1s (532 eV) e Al 2p (73,6 eV) para as decapagens realizadas (sem a correção das seções de fotoionização relativas).

Decapagem	Razão (O 1s/Al 2p)
A	6,65
B	2,53
C	0,99
G	0,60
H	0,14

Além disso, a partir nas medidas XPS posteriores a cada decapagem, notamos que o óxido se redepositava sobre a superfície, em condição de ultra alto vácuo (cuja pressão foi da ordem de 10^{-9} torr). Em razão disso, nas decapagens F, G e H aumentamos o tempo de exposição de feixe de íons para 40 - 45 min. Conseguimos remover efetivamente o óxido da superfície da amostra, o que pode ser visto pela supressão do pico O 1s.

A remoção gradual da camada de óxido sobre o metal permite evidenciar a influência que este óxido tem sobre o espectro PEELS da amostra, tanto no sinal do pico elástico, quanto no sinal de perda de energia. A figura 5.15 mostra medidas XPS na região do pico Al 2p e de perda de energia associada na amostra Al_002, depois das decapagens F, G e H. A escala de energia foi deslocada tomando como referência a pico Al 2p do metal (73,3 eV). A diferença de energia entre o pico do metal e do óxido é 2,9 eV. Nesta figura, pode-se ver que o sinal XPS

da camada de óxido sobrepõe-se ao sinal do pico elástico do metal e dos sinais de plasmon de volume (*bulk*) e de superfície. Conforme o óxido é removido, começa a revelar-se a forma do pico de fotoemissão do metal e a estrutura das perdas de energia por excitação tipo plasmon de primeira e de segunda ordens.

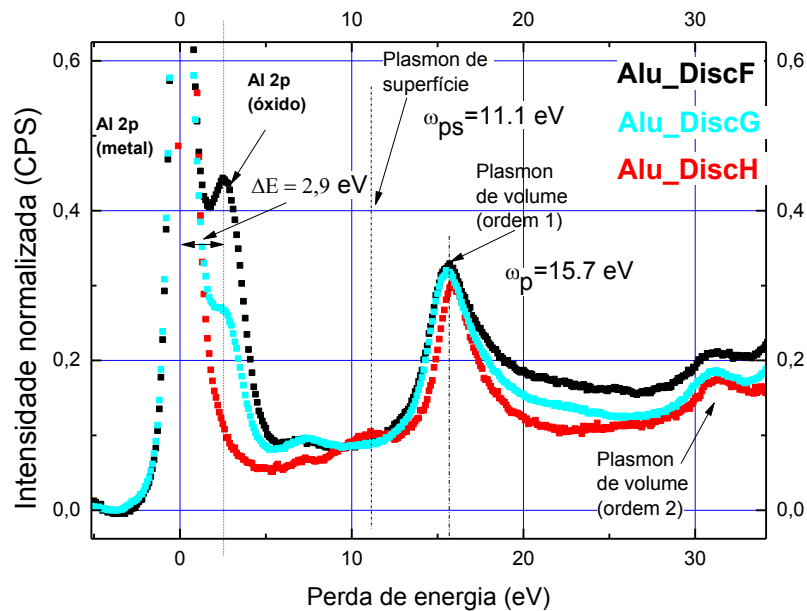


Figura 5.15: Espectro XPS da região Al 2p da amostra Al_002 em três das decapagens realizadas. Conforme a camada de óxido estava sendo removida, o plasmon de superfície localizado em ω_{ps} começou a sobressair-se no espectro.

A determinação da espessura do óxido de alumínio que recobre o metal pode ser obtida a partir da expressão de Strohmeier [ALEXANDER, 2012]

$$d = \lambda_0 \cdot \text{sen}\theta \cdot \ln \left[\frac{N_m \lambda_m I_o}{N_o \lambda_o I_m} + 1 \right]$$

em que N_m e N_o são as massas específicas do metal alumínio e do óxido de alumínio, λ_m e λ_i são os livres caminhos médios inelásticos (IMFP), I_m e I_o são as intensidades do sinal XPS, correspondentes aos picos Al 2p do metal (Al) e do óxido (Al_2O_3), respectivamente. O ângulo θ é medido em relação à superfície. Esta expressão de Strohmeier é válida para quando a distribuição das camadas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ forem homogêneas, o que consideramos neste caso. Os valores das massas específicas são: $N_{\text{Al}} = 2,70 \text{ g/cm}^3$, $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,97 \text{ g/cm}^3$.

Os valores dos livres caminhos médios inelásticos foram calculados com base no modelo TPP-2M para o fotoelétron Al 2p excitado pela fonte Mg K α (1256,3 eV) e resultam em: $\lambda_{Al} = 2,230 \text{ nm}$ e $\lambda_{Al_2O_3} = 2,543 \text{ nm}$. Aplicando a expressão para cada medida de XPS obtivemos as espessuras de óxido indicadas na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Espessuras da camada de óxido após cada decapagem por erosão iônica.

Decapagem	Espessura (nm)
A	0,47
F	0,24
G	0,07
H	0,05

A última medida da espessura, correspondente à decapagem H, apresenta um maior grau de incerteza devido ao fato de que não houve mais um pico nítido associado ao óxido. Em outro cálculo, tomando-se o O 1s residual (numa segunda série para as medidas otimizadas, que serão detalhadas na seção 5.2.5), obtivemos uma espessura de óxido igual a 0,2 Å.

Os valores calculados para espessura da camada de óxido sobre o metal são da ordem de unidades de angstrom correspondendo, portanto, a camadas ultrafinas que se formam nas primeiras imediações da superfície.

5.2.4. Reprodutibilidade das medidas XPS

A reprodutibilidade foi estudada numa série de medidas feitas em condições otimizadas de ultra alto vácuo (*ultra high vacuum* - UHV), após diferentes decapagens.

As medidas de espectro geral (*survey*) tem faixa de 0 a 650 eV e foram realizadas com um valor de FAT fixo tendo o cuidado de posicionar a amostra na mesma posição angular em relação ao feixe de raios-X e ao analisador. A figura 5.16 mostra as decapagens iônicas #13, #14, #15.

Após a decapagem #14 a amostra foi submetida a um aquecimento (*annealing*) para a desorção dos átomos de Argônio que permaneceram na superfície após a erosão iônica. A presença destes átomos é identificada pelos picos Ar 2s e Ar 2p com energias de ligação 320 eV e 244 eV, respectivamente. Em nenhum dos casos fizemos uma correção do sinal de fundo (*background correction*) porque a remoção de qualquer sinal deste tipo - por um método do tipo Shirley ou Tougaard, por exemplo - modificaria a contribuição das componentes do sinal XPS o que, por sua vez, comprometeria criticamente a posterior análise PEELS. Além disso, pelo fato da amostra ser metálica, dispensa-se qualquer tipo de compensação por efeito de carga.

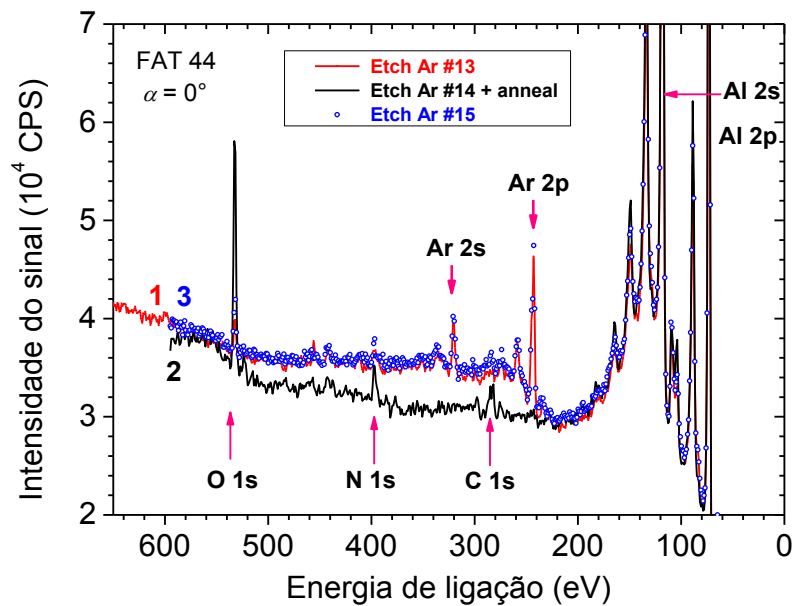


Figura 5.16: Espectro geral XPS da amostra Al_002 após decapagens por erosão iônica em condições otimizadas de UHV. Aqui destacamos a importância do aquecimento (*annealing*) da amostra após a decapagem #14 para a remoção dos átomos de Ar que permanecem na amostra após a erosão.

Pode-se observar que, nas decapagens em que não houve o aquecimento posterior, formou-se um fundo contínuo inelástico (*inelastic background*) adicional, devido à presença dos átomos de Ar.

Além disso, esses gráficos indicam que não podemos realizar a análise PEELS imediatamente após o recozimento da amostra devido à contaminação decorrente deste processo, revelada pelos picos C 1s, O 1s, e N 1s no espectro *Ar#14 + Anneal 500°C* da figura 5.17. Nas medidas #13 e #15 não há quase nenhuma contaminação (N 1s, C 1s) e o pico de O 1s é muito pequeno (a espessura do óxido residual é da ordem de 0,2 Å).

Em todos os casos, a partir das referências das energias de ligação do argônio (Al 2s e Al 2p), podemos perceber que não houve qualquer deslocamento das energias dos picos dos componentes, o que assegura que o ambiente químico não foi modificado pela presença dos íons de argônio.

A sequência de decapagens (#13, #14 + *Anneal*[500°C], #15) permite evidenciar a influência que a adsorção de oxigênio tem sobre o espectro PEELS da amostra de alumínio.

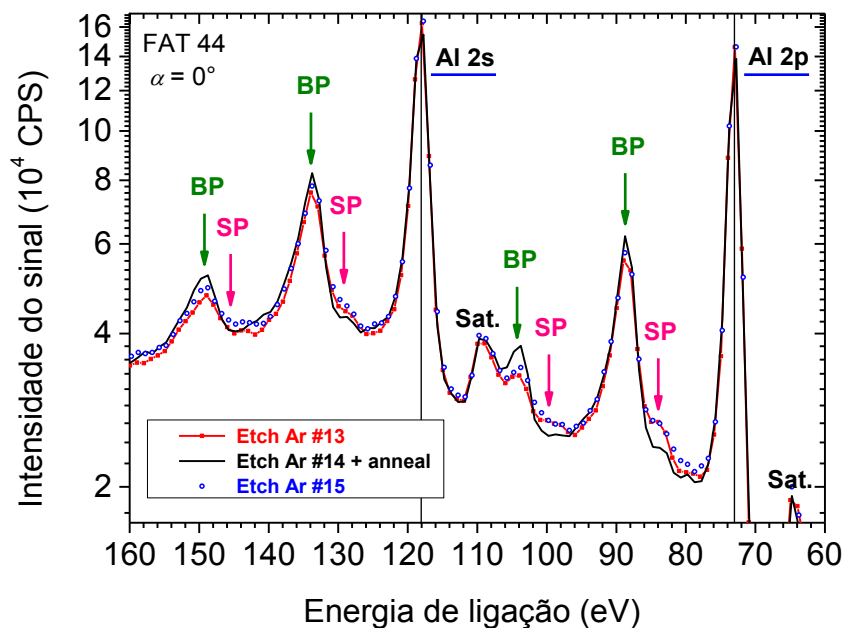


Figura 5.17: Comparação de três medidas XPS após as decapagens iônicas Ar#13, Ar#14 e Ar#15.

Na figura 5.17, as perdas de energia são quase idênticas nos espectros #13 e #15, mostrando assim que as decapagens alcançaram um estado estacionário da superfície tanto do ponto de vista químico quanto da estrutura eletrônica da superfície de alumínio. As diferenças maiores na intensidade dos picos Al 2p e Al 2s são da ordem de 1%, enquanto que as perdas de volume tem variação sistemática menor que 5%.

Para entender o comportamento do padrão de perdas nessas duas medidas (#13 e #15) é interessante observar as modificações introduzidas após o recozimento (*annealing*) a 500°C. O argônio implantado difunde-se para a zona da superfície caracterizada pelo experimento XPS (~5 nm), e uma leve contaminação de carbono e nitrogênio aparece na superfície enquanto o efeito maior é o crescimento do pico O 1s devido à ligação Al-O. Essa última observação foi confirmada pelas medias do pico Al 2p em função do ângulo de emissão, onde aparece uma

leve componente do óxido de Al localizada a ≈ 3 eV do pico do metal ($\Delta E_{metal-óxido} = +3$ eV). A presença do oxigênio (passando de 0,2 Å a 0,5 Å de espessura efetiva de óxido de Al) diminui claramente a intensidade do plásmon de superfície (SP1) para os fotoelétrons Al 2p e Al 2s, enquanto que a intensidade do plasmon de volume cresce. A figura 5.17 revela que o efeito de uma monocamada de óxido de alumínio é maior sobre o plasmon de volume de segunda ordem (BP2), em comparação ao plasmon de volume de primeira ordem (BP1). Esse último efeito nunca foi reportado na literatura e pode indicar que a contribuição do plásmon intrínseco (BP1) cancela parcialmente as modificações introduzidas pela adsorção do oxigênio.

5.2.5. Descrição de um espectro otimizado

A figura 5.18 mostra o espectro XPS medido ao longo de uma faixa ampla de energia na região dos picos Al 2p e Al 2s, com a escala de energia deslocada em 73,3 eV (energia de ligação do nível Al 2p). Cada pico de nível de caroço é seguido por uma série de plasmons no sentido crescente de energias de ligação (descrescente em energia cinética), com um plasmon de volume de primeira ordem BP1 (*bulk plasmon 1*) localizado a $E_{BP1} = 15,3$ eV (como previsto pelo modelo de Drude). Os plasmons de ordem superior, BP2 e BP3 estão localizados a $E_{BP2} = 30,6$ eV e $E_{BP3} = 45,9$ eV em relação ao pico sem perda, respectivamente. Notemos o BP3 devido aos fotoelétrons Al 2p que está escondido sob o pico Al 2s. As perdas por plasmon de superfície também aparecem na perda de energia $E_{SP1} = 10,6$ eV, mas somente o pico SP1 (sem perda de energia de volume) está claramente visível.

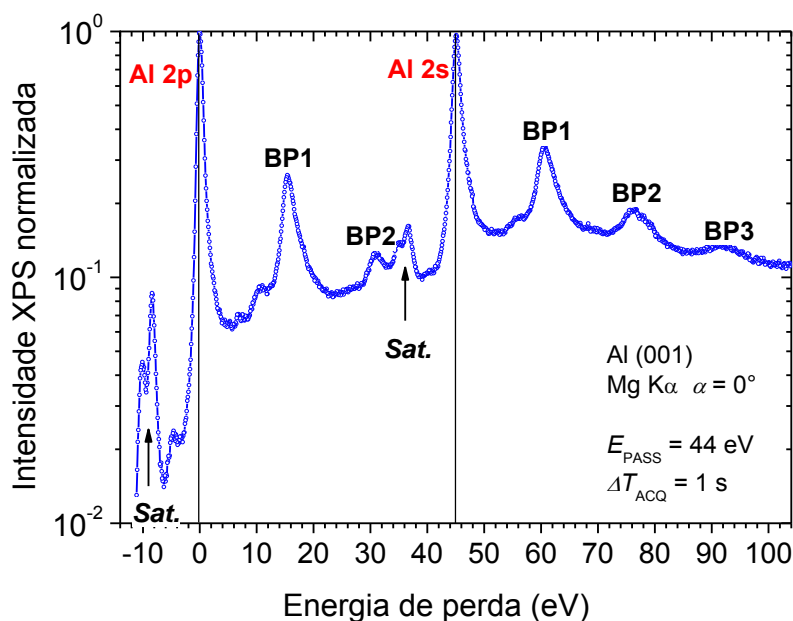


Figura 5.18: Espectro XPS-PEELS dos níveis Al 2p e Al 2s (picos principais) do alumínio na escala de perda de energia (*energy loss*) do estado Al 2p. Neste espectro, após cada pico principal observa-se as excitações plasmônicas de primeira ordem (BP1), de segunda ordem (BP2) e, no caso do Al2s, de terceira ordem (BP3). Pode-se observar ainda as linhas satélites da fonte não-monocromática MgK α associadas a cada pico.

Na região Al 2p, os satélites observados a - 4,8 eV, -8,4 eV, e -10,0 eV, são atribuídos às linhas MgK α ’, MgK α 3 / MgK α 3’ e MgK α 4, respectivamente, conforme intensidades relativas apresentadas na tabela 3.1. Um pico do satélite (Mg α 3 /Mg α 3’) de BP1 é encontrado a 7,0 eV, entre o pico Al 2p e o plasmon associado (ver Figura 5.18). Os satélites MgK α 3 / MgK α 3’ e MgK α 4, do pico Al 2s são claramente visíveis próximo a 35 eV; outros satélites são menos aparentes mas eles se superpõem aos plasmons SP1 e BP1 do Al 2p e serão removidos pelo algoritmo de transformada de Fourier.

A superposição do pico elástico (*zero loss peak* – ZLP) com o plásmon de superfície (SP) e o plásmon de volume (BP) é um problema importante na análise PEELS. Os parâmetros usados no cálculo do perfil do ZLP serão mostrados na tabela 5.5. O acoplamento spin-órbita ΔE_{SO} = 0,41 eV e a razão de intensidades, $I_{1/2} / I_{3/2}$ = 0,5 (para E_{Pass} = 22 eV [FAT22]), não foram ajustados.

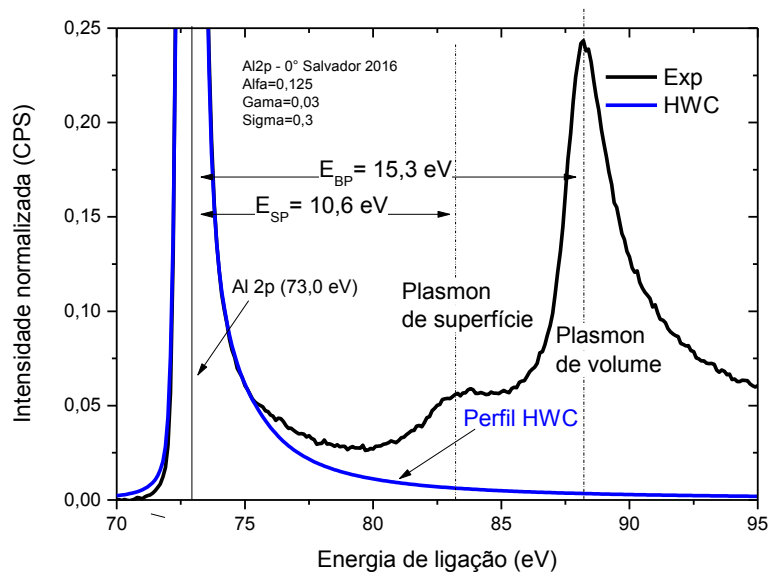


Figura 5.19: Espectro XPS-PEELS ($\text{Mg K}\alpha$, $\alpha = 0^\circ$, $E_{\text{PASS}} = 22 \text{ eV}$, $\Delta T_{\text{ACQ}} = 1,5 \text{ sec.}$) da região Al 2p, e pico ZLP calculado, com base no modelo de Hopfield-Wertheim-Citrin (HWC), utilizando parâmetros ajustados : $\alpha = 0,125$, $\Gamma = 0,03 \text{ eV}$, $\sigma = 0,30 \text{ eV}$.

O valor do parâmetro de assimetria (*singularity index*), $\alpha = 0,125$, é conforme os valores publicados para o pico Al 2p do alumínio, $\alpha = 0,118$ [WERTHEIM, 1978].

O valor de alargamento σ da gaussiana melhor ajustado, $\sigma = 0,30 \text{ eV}$, é um pouco menor em relação à medida do alargamento do analisador (Figura 5.13, FAT22): ΔE (FWHM) = 1,04 eV, $\sigma = 0,31 \text{ eV}$.

A perda de energia BP1, a contribuição relativa da borda do ZLP é cerca de 3% da ELF e 10-15% da intensidade a perda de energia SP1.

Para materiais (como metais e semicondutores) em que existe uma sobreposição entre o perfil espectral de fotoemissão (*photoemission lineshape profile*) e a função de perda de energia (*energy loss function*), uma subtração direta do ZLP iria afetar sensivelmente o sinal de perda de energia.

Assim, uma vez que alcançamos um espectro XPS otimizado do metal, isto é, sem a presença do óxido, podemos seguir para a análise PEELS com a aplicação do algoritmo pelo método de transformada de Fourier para a determinação da função dielétrica do material.

5.3. Aplicação do Algoritmo PEELS-TF à região Al 2p do metal alumínio

Os dados experimentais obtidos na realização das medidas de XPS são as informações de entrada para aplicarmos a análise PEELS e para que possamos, ao final do algoritmo, obter as partes real e imaginária da função dielétrica.

O procedimento de deconvolução dos plasmons múltiplos segue o método da transformada de Fourier. Além disso, ao longo deste estudo foi desenvolvida uma extensão da técnica para que possamos levar em consideração a contribuição dos plasmons intrínseco e extrínseco.

Conforme foi apresentado no Capítulo 4, um dos maiores esforços aqui foi desenvolver a forma mais precisa de se separar os plasmons de volume e de superfície do espectro bruto sem remover o sinal de fundo (*background signal*). Nesta seção, iremos apresentar os resultados dessa etapa da deconvolução. Para isso, foi necessário obter uma análise teórica da forma assimétrica do pico elástico.

Primeiramente, fazemos a seleção da região do espectro XPS medido que abranja o pico elástico escolhido e a região de perda de energia correspondente, que no caso é o pico Al 2p. Esta janela do espectro é re-escalada tomando como o zero o máximo do pico elástico do Al 2p (nesse caso, 73,3 eV). Uma vez que a janela de análise foi definida, ela se torna agora o novo espectro de análise. Estabelecendo essa referência, a região coberta tem seu intervalo compreendido desde -10 eV a 40 eV, quer dizer, incluindo os satélites Al 2p. Esta seleção da janela do espectro para a análise é importante para que possamos aplicar as etapas de deconvolução do sinal propriamente levando em conta todos os picos e demais estruturas envolvidas.

5.3.1. Deconvolução do sinal XPS

Esta etapa consiste em obtermos o espectro modelizado do sinal XPS para que possamos descrever o pico sem perda (*zero loss peak*) e o valor médio da função de perda de energia do alumínio, $\langle \text{Im}(-\frac{1}{\epsilon(q,\omega)}) \rangle_q$. Os parâmetros utilizados neste cálculo são mostrados na tabela 5.5.

Após isso, aplicamos a transformada de Fourier segundo a expressão

$$Spec(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} spec(E) e^{-i.E.t} .dE$$

Apesar da parte imaginária divergir em $t=0$, isso não constitui um problema porque quando calculamos a transformada de Fourier inversa, ela é eliminada porque esta parte imaginária é uma função ímpar.

Em seguida, calculamos a transformada de Fourier da diferença (Spec-Base), que também não possui componentes de alta frequência porque ela começa suavemente do zero e termina na mesma forma no zero. Por fim, reconstruímos o espectro adicionando a $F(\text{Spec-Base})$ e $F(\text{Base})$ que não possui componentes de alta frequência.

5.3.2. Obtenção do pico elástico

As convoluções entre a fonte, o alargamento dos eixos elétron-buraco e o espectrômetro são realizados sob a forma do produto das transformadas de Fourier de cada contribuição,

$$F[J] = F[XR] \cdot F[ZLP] \cdot F[G]$$

Cada pico é reposicionado para a energia de excitação correspondente, empregando-se o teorema de translação

$$F[f(x + E_0)] = F[f(x)] \cdot \exp(-iE_0t)$$

Finalmente, o pico calculado é ajustado ao pico experimental a partir dos parâmetros do modelo. Os parâmetros que foram aplicados à linha Al 2p são mostrados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros utilizados para a modelização do sinal XPS

Alumínio			
Energia de ligação Al 2p (<i>binding energy</i>) (eV)	73,3	Separação spin-órbita Al 2p (<i>spin orbit splitting</i>) (eV)	0,41
Energia de Fermi E_F (eV)	11,7	Vetor de onda de Fermi k_F (<i>Fermi wave vector</i>) (nm^{-1})	17,5
Ângulo de corte (<i>cutoff angle</i>) θ_c (mrad)	65	Vetor de onda de corte q_c (<i>Cutoff wave vector</i>) (nm^{-1})	11,5
Energia de plasmon E_P (<i>Plasmon energy</i>) (eV)	15,0	Alargamento em energia de Drude Γ (<i>Drude broadening energy</i>) (eV)	1,6
Largura a meia altura da gaussiana (<i>Gaussian FWHM</i>) ($E_{PASS} = 22$ eV)	1,04	Largura a meia altura da gaussiana Gaussian FWHM ($E_{PASS} = 44$ eV) (eV)	1,30
Parâmetro de rede FCC FCC (<i>lattice parameter</i>) (nm)	0,405	Polarizabilidade (ion-núcleo) (<i>Ion-core polarizability</i>)	0,003

A figura 5.22 mostra a comparação entre o espectro experimental e o espectro modelizado (ZLP) utilizando os parâmetros utilizados na tabela 5.5. Nesta figura, pode-se observar o espectro modelizado resultante das contribuições externas ao sinal de perda de energia, isto é, devido a fonte de raios-X, a linha espectral de fotoemissão e do alargamento

gaussiano do espectrômetro. É importante observar como este sinal modelizado descreve a forma da linha Al 2p nas imediações do centro do pico assim como para as posições em energia; os satélites localizados antes do pico elástico e no final do espectro, devido à linha Al 2s também são levados em conta. Diferentemente do sinal da linha de fotoemissão de Doniach-Sunjic, este pico modelizado ajusta-se propriamente à assimetria da linha experimental, antes e depois do máximo da curva. Neste momento, é fundamental que a intensidade do sinal do pico modelizado coincida com a do sinal experimental para que no momento da deconvolução, façamos com que as intensidades relativas das estruturas da função de perda sejam preservadas.

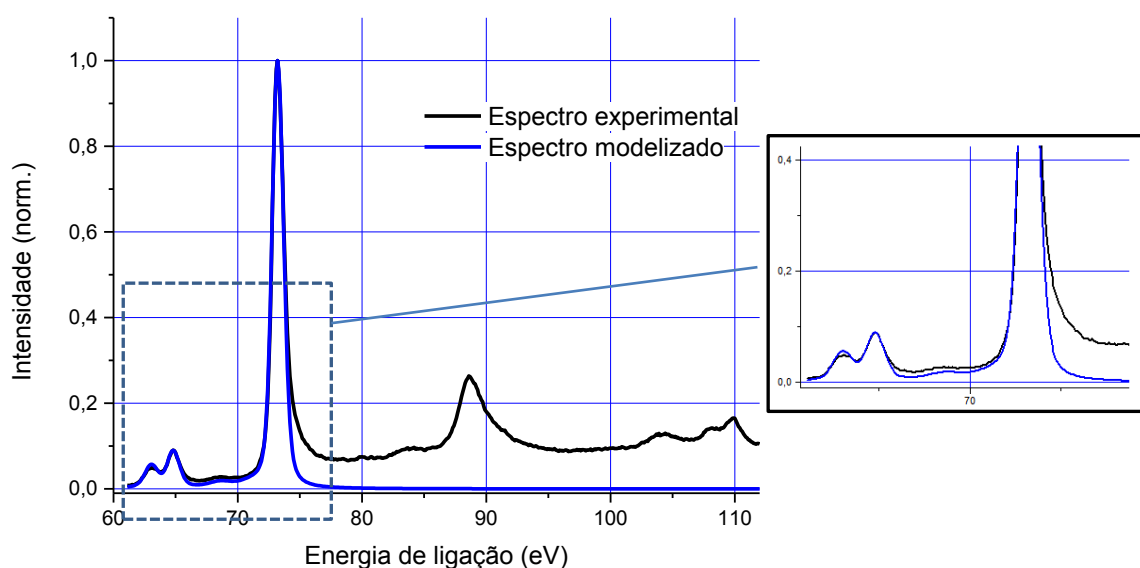


Figura 5.20: Comparação entre o espectro experimental e o espectro modelizado (resultante da contribuição da fonte de raios-X, $XR(E)$, da linha de fotoemissão ZLP (E) e do alargamento gaussiano de espectrômetro $G(E)$).

Dessa forma, reconstruímos a estrutura do sinal esperado $J(E)$ para prosseguir com a deconvolução e determinarmos o sinal de perda de energia.

5.3.3. Determinação do plasmon simples

Para o cálculo experimental da função de perda de energia (ELF), inicialmente obtemos a sua transformada de Fourier, conforme apresentada na seção 4.4.3.1 segundo a expressão:

$$F[ELF(E)] = \frac{F[J(E)] - F[ZLP(E)]}{a \cdot F[J(E)] + b \cdot F[ZLP(E)]}$$

Para este cálculo, tomamos inicialmente os valores dos coeficientes a e b - relacionados aos plasmons extrínseco e intrínseco, respectivamente - iguais aos encontrados por Steiner, isto é, $b \approx 0,11$ e $a \approx 0,66$ [STEINER, 1984]. A função de perda é recuperada aplicando-se a transformada de Fourier inversa de $F[ELF]$. Essa função possui duas componentes: de volume (BP) e de superfície (SP) e devem ser corrigidas por $f_c(E)$ para se obter $Im(-1/\varepsilon(E))$.

A Figura 5.21 mostra como evoluem $F[J(E)]$ e $F[ZLP(E)]$ no espaço de Fourier em termos de k . Aplicamos um filtro de Hanning para eliminar a região de alta frequência em que o espectro torna-se bastante ruidoso. As altas frequências são bem eliminadas até $k=400$.

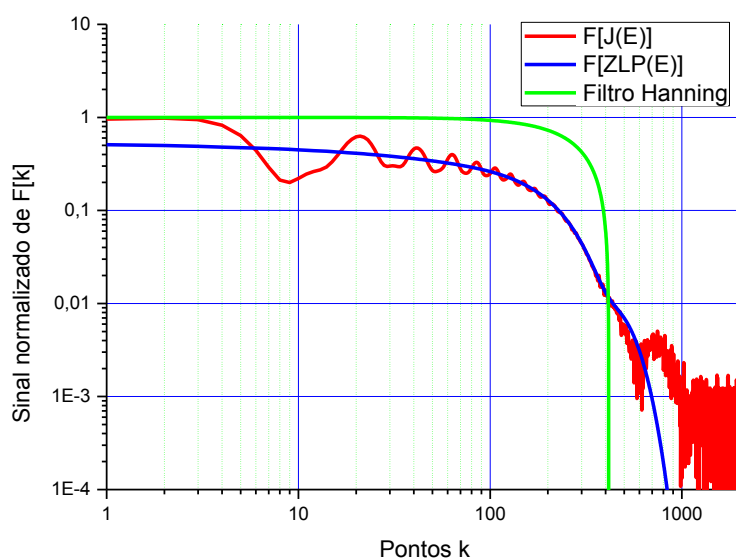


Figura 5.21: Este gráfico mostra como as transformadas de Fourier do espectro e do pico evoluem em função do número- k no espaço de amostragem. Após $K=400$, a transformada de Fourier do sinal modelizado $J(E)$ torna-se bastante ruidosa.

Aqui é importante destacar a sensibilidade desta operação ao número de pontos do espaço de Fourier N_k . A função F[ELF] resultante possui N_k componentes no espaço de amostragem k , $N_k = Nd * kf$, onde k_f é o fator de escala no espaço de amostragem, que tomamos o valor igual a 4, duas vezes maior que o mínimo exigido de acordo com o critério de Nyquist. Isso faz com que tenhamos uma amostragem mais refinada do espectro quando realizamos a transformada de Fourier direta. Ao aplicarmos a transformada de Fourier inversa, a princípio devemos utilizar todos os pontos do espaço de amostragem para recuperar o espectro no espaço direto.

No entanto, para a expressão de F[ELF], como os termos no numerador e no denominador possuem componentes de alta frequência cujas amplitudes são muito baixas, ao realizarmos a divisão desta equação teremos divisões que beiram à singularidade cujos resultados serão fortes oscilações na região de altas frequências. Isso exigiu que utilizássemos um filtro para eliminar os sinais de alta frequência, conforme mostrado na figura 5.21. Dessa forma, podemos calcular a função de perda de energia tendo controle das componentes k para a reconstrução do espectro.

A função de perda de energia obtida é apresentada na figura 5.22. Ela mostra que a ELF contém apenas o plasmon de volume (*bulk*) de primeira ordem, localizado a 15,3 eV juntamente com o plasmon de superfície (10,5 eV). Como esperado, os demais plasmons extrínsecos de ordem superior foram suprimidos no processo de deconvolução de tal forma que temos agora somente a excitação extrínseca primária, que se liga diretamente com a parte imaginária do inverso da função dielétrica. Assim, determinamos a função de perda efetiva de energia de primeira ordem $S(E) = BP1(E) + SP1(E)$.

5.3.4. Aplicação do fator de correção angular

É necessário corrigir *ELF* calculado pelo fator de correção angular AFC (*angular factor correction*), $f_c(E)$, que determina a distribuição espacial de emissão dos fotoelétrons em função da perda de energia E . Este fator é obtido em função do ângulo crítico

$$f_c(E) = 2\pi L n \left[\left(\frac{2E_0 \theta_c}{E} \right)^2 + 1 \right]$$

onde θ_c é o ângulo crítico próximo de 65 mrd no caso do alumínio (ver seção 2.5.4)

5.3.5. Análise de Kramers-Krönig da Função de Perda (ELF)

Após a correção da função de perda em primeira ordem $S(E)$ por $f_c(E)$, podemos relacioná-la com a parte imaginária do inverso da função dielétrica segundo a expressão:

$$\text{Im} \left[\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)} \right) \right] = \frac{\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \cdot \frac{S(E)}{f_c(E)}}{\sum_0^N \frac{S(E)}{f_c(E)} \cdot \frac{\Delta E}{E}}$$

O plasmon de primeira ordem obtido pela análise PEELS pela transformada de Fourier dos dados de Al_002 é mostrado na figura 5.22.

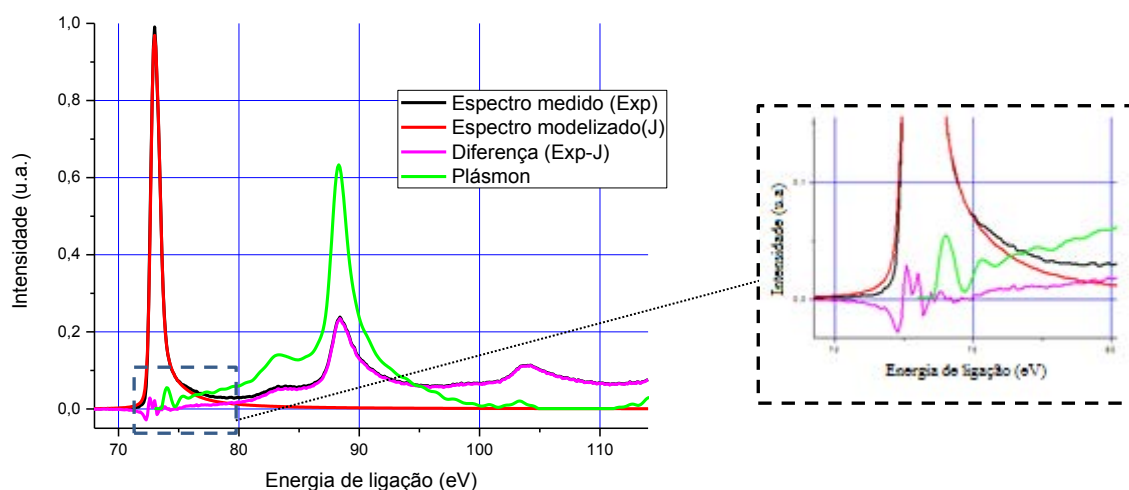


Figura 5.22: Determinação da função de perda de energia primária (verde) e a deconvolução dos sinais que compõem o espectro sem a extração do plásmon de superfície. A imagem ampliada destaca as oscilações do sinal de perda obtidas próximas da região de baixa energia.

Pode ser visto que este algoritmo remove eficientemente as contribuições do espectro XPS Al 2p que não são devidas à estrutura de plasmon. Uma vez que as perdas por superfície não foram eliminadas, é obtida uma soma das funções de perda associadas ao volume (*bulk*) e à superfície, conforme é mostrado na figura 5.22.

5.3.6. Extração do Plasmon de Superfície

No entanto $S(E)$ é a determinação em primeira ordem do plasmon de volume incluindo o plasmon de superfície. Para remover o plasmon de superfície, utilizamos um modelo de Drude para o plasmon de primeira ordem de volume do alumínio (ver seção 2.1.1). Este modelo permite calcular uma correção a $S(E)$ resultando no plasmon de primeira ordem (BP1) sem o plasmon de superfície.

Para efetuar a remoção do plasmon de superfície, modelamos a forma de $BP(E)$ e de $SP(E)$ pelo modelo de Drude. Sabendo que a função dielétrica correspondente é expressa por:

$$\varepsilon(E) = 1 - \frac{E_p^2}{E(E + i\Gamma)}$$

O plasmon de volume será expresso por:

$$BP(E) \propto f_c(E) \cdot \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(E)} \right)$$

em que

$$\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(E)} \right) = \frac{E\Gamma E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + E^2 \cdot \Gamma^2}$$

com ressonância em E_p de amplitude E_p/Γ .

O plasmon de superfície será expresso por:

$$SP(E) \propto \frac{SEP}{E} \cdot \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{4}{1 + \varepsilon} \right)$$

onde

$$\text{Im} \left(-\frac{4}{1 + \varepsilon(E)} \right) = \frac{E \cdot \Gamma \cdot E_p^2}{\left(E^2 - \frac{E_p^2}{2} \right) + E^2 \cdot \Gamma^2}$$

com a ressonância em $E_p/2$ de amplitude $\sqrt{2}E_p/\Gamma$.

Contudo, a forma do plasmon de primeira ordem é mais larga e bastante assimétrica em relação ao plásmo ótico encontrado por Palik [PALIK, 1998] e trabalhos de EELS desenvolvidos para a determinação da ELF.

5.4. Cálculos da Função de Perda de Energia

Para modelizar o sinal de perda de energia obtido experimentalmente, buscamos realizar cálculos de estrutura eletrônica utilizando os métodos computacionais apresentados no capítulo 3. Isso porque, embora possamos ter utilizado a teoria clássica para descrever o comportamento eletrônico, como o modelo de Drude ou de Lorentz, em um dado momento é necessário determinar as propriedades físicas do sólido com base na natureza quântica do elétron.

O objetivo fundamental aqui é descrever e compreender a função de perda de energia com base numa teoria que possa explicar o perfil do plasmon obtido nessa região dentro das características da estrutura eletrônica do material. A busca por uma descrição física do plasmon nos conduziu a utilização de métodos computacionais em estrutura eletrônica para investigarmos a perda de energia de elétrons em XPS em função da sua dependência em momento q .

Primeiramente, começamos a utilizar o código Wien2K para cálculos das propriedades físicas de estado fundamental. Embora este código possua a rotina TELNES (*Transmission Electron Loss Near Edge Spectroscopy*) que calcula a perda de energia de elétrons em função do momento ou em função da energia, ele não apresenta uma rotina de cálculo de perda de energia para fotoemissão em XPS. Conforme o nome indica, a TELNES calcula perdas de energia por excitação de elétrons de níveis de caroço (ver seção 4.1).

Em seguida, os cálculos de perda de energia foram baseados na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*Time Dependent Density Functional Theory – TD-DFT*), e foram realizados utilizando o código *Exciting*. Conforme apresentado na seção 3.2.2, a TD-DFT permite calcular os estados excitados e excitações eletrônicas do tipo plasmon.

O *EXCITING* inclui um código para cálculo TD-DFT com diferentes aproximações que podem ser implementadas em seu *kernel*, a partir das funções de troca e correlação. Os cálculos foram realizados para o metal alumínio usando uma base de ondas planas aumentadas completa (full linear augmented plane waves - FLAPW). Os cálculos dos estados fundamentais foram executados dentro do campo autoconsistente (*self consistent field - SCF*) até a convergência. Adotamos um conjunto de ondas planas com uma extensão de 9 Ha (244,8 eV), numa malha de pontos k igual a $30 \times 30 \times 30$ deslocada do centro da zona de Brillouin, e com uma temperatura de suavização (*smearing temperature*) de 0,002 Ha (0,027 eV) na

amostragem. Também usamos um número de estados vazios igual a 40 para contabilizar a possibilidade de um maior número de transições eletrônicas. Os parâmetros do cálculo estão sumarizados na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Parâmetros para o cálculo SCF para determinação da DOS do alumínio

Sólido	Alumínio monocristalino
Forma do cristal	fcc (cúbica de face centrada)
Valor do parâmetro de rede	4,092Å
Ângulos diretores da célula unitária	90°
Número de pontos k na zona de Brillouin	30x30x30
Raio da esfera atômica [Radius of muffin-tin (RMT)]	2 Å

A figura 5.23 mostra a Densidade de Estados Eletrônicos (*Density of States* - DOS) calculada para o volume (*bulk*) e a contribuição parcial dos estados *s* e *p*. Pode-se observar o comportamento metálico com a ocupação contínua em estados nas imediações da energia de Fermi. A DOS calculada é razoavelmente ajustada com lei de potência $E^{0,55}$ comparável com a densidade de estados de um gás de elétrons livres.

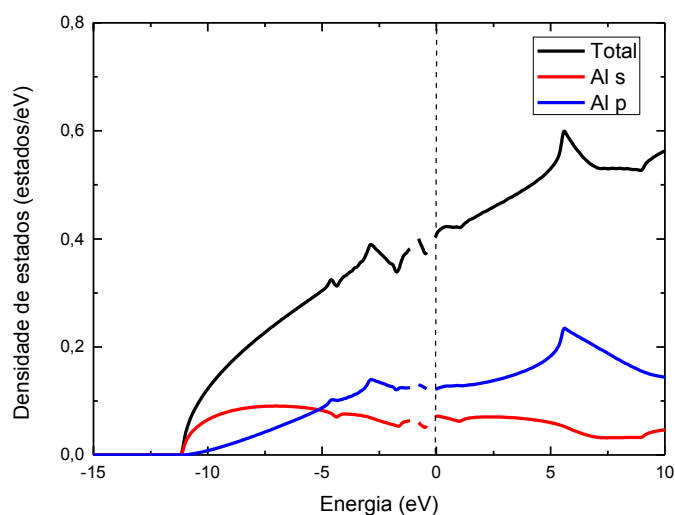


Figura 5.23: Densidades de estados, parcial e total, calculadas para o alumínio em nível de volume (*bulk*) utilizando o método DFT. O gráfico tem como referência de zero a energia de Fermi do alumínio ($E_F = 11,7$ eV)

5.4.1. Cálculo da função de perda de energia em função do vetor transferência de momento

Nesta seção apresentamos os resultados dos cálculos de perda de energia para o Al. Neste cálculo, não encontramos diferenças significativas para vetores q em diferentes direções ([010], [011],...) Por se tratar de um sólido metálico, a excitação mais intensa é a excitação do tipo plasmon.

Os cálculos de função de perda de energia (*energy loss function*) foram realizados empregando três tipos de abordagens do método TD-DFT: RPA (*random phase approximation*), ALDA (*adiabatic local density approximation*) e LRC (*long range correction*). A descrição detalhada de cada uma dessas aproximações, com diferentes formas para o termo de troca e correlação (f_{xc}), foi apresentada na seção 3.2.2.

O método TD-DFT permite obter as contribuições para diferentes valores de q (*momentum transfer*) na função de perda de energia (ELF), de forma que possamos compará-las separadamente com os mecanismos de perda de energia. Os parâmetros utilizados neste cálculo já foram definidos na etapa do cálculo SCF. A faixa de valores de q se estende além do intervalo $q^- < q < q_c$ de existência dos plasmons.

A figura 5.24 apresenta os resultados dos cálculos para as curvas de dispersão da perda de energia em q (*momentum transfer*) para a aproximação RPA.

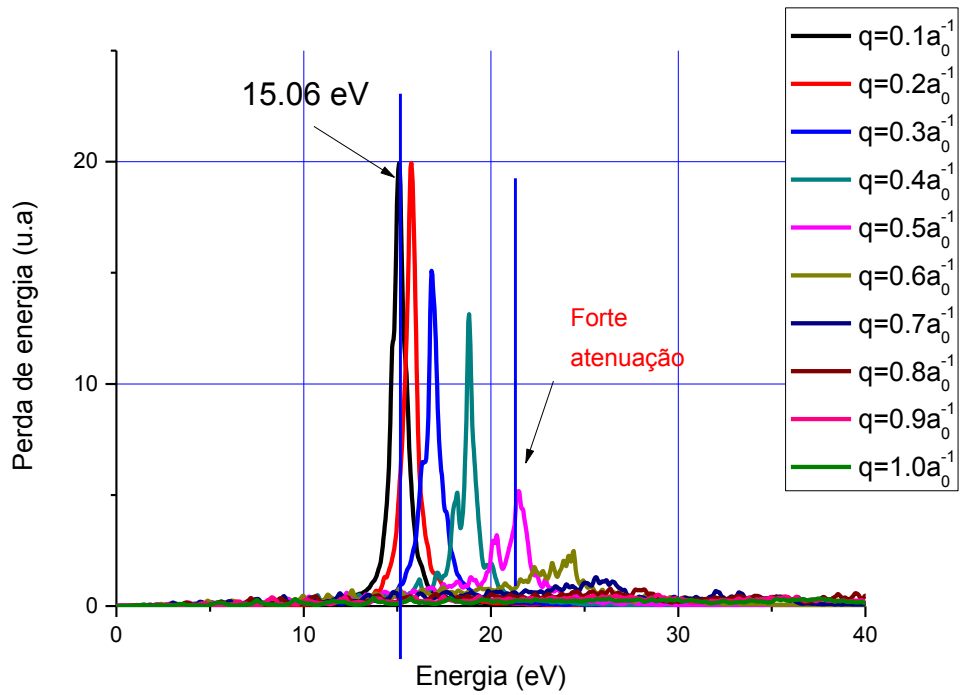


Figura 5.24: Curvas de perda de energia para diferentes valores de q (*momentum transfer*) no alumínio (002) com aproximação RPA. A reta tracejada indica o plasmon em que há forte atenuação do plasmon. O primeiro pico (para $q=0.1 a_0^{-1} = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$) corresponde à curva de plasmon mais próxima à do processo ótico ($q=0$). O valor mínimo que q pode assumir é $q^- = 0,114 \text{ \AA}^{-1}$ (seção 2.5.3).

A Figura 5.25 mostra os resultados dos cálculos das curvas de dispersão da perda de energia em q (*momentum transfer*) utilizando a aproximação ALDA.

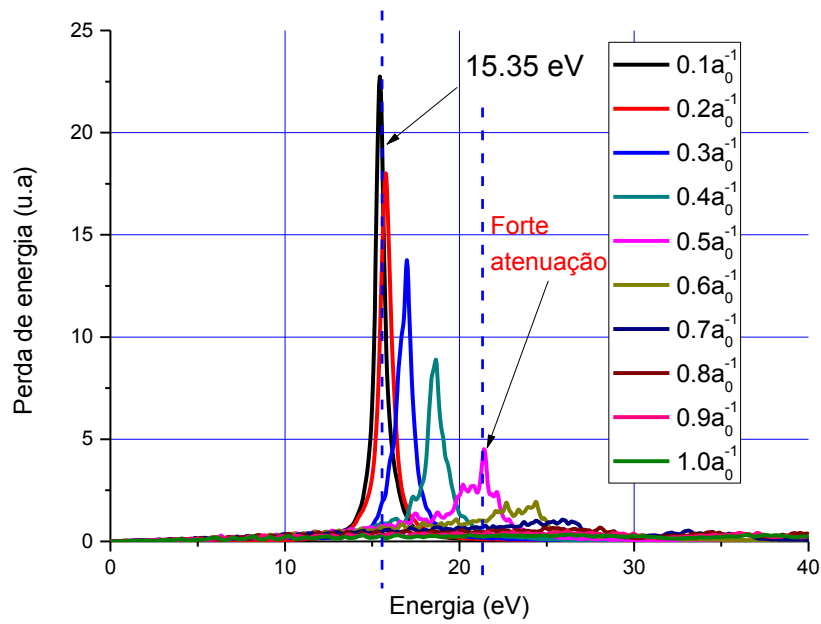


Figura 5.25: Curvas de perda de energia para diferentes valores de q (*momentum transfer*) no alumínio (002) com aproximação ALDA.

A figura 5.26 mostra as curvas de dispersão em q calculadas para a aproximação LRC. O parâmetro α neste cálculo foi escolhido igual a 1 (que é um valor típico dos metais nesta correção).

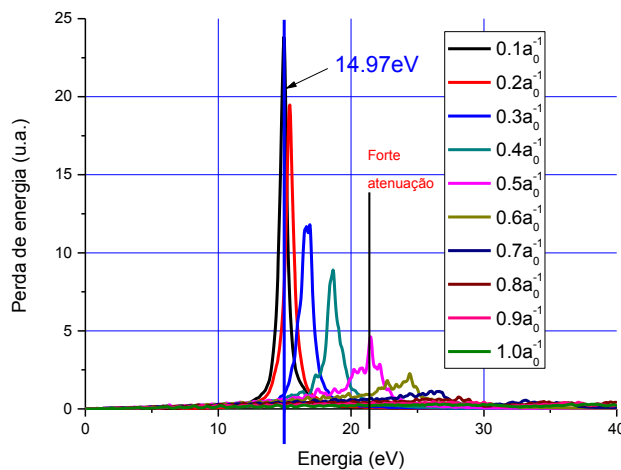


Figura 5.26: Curvas de perda de energia para diferentes valores de q (*momentum transfer*) no alumínio (002) com aproximação LRC [$\alpha=1$]

5.4.1.1. Cálculo da ELF total

A função de perda de energia total é obtida a partir da soma das contribuições para os diferentes valores de q , segundo a relação (seção 2.5):

$$W_b(\omega, E_0) = \frac{1}{\pi E_0} \int_{q_{MIN}}^{q_{MAX}} \frac{d\mathbf{q}}{q} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right]$$

Aqui q_{MIN} e q_{MAX} são os valores de *momentum transfer*, mínimo e máximo: $q_{MIN} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ e $q_{MAX} = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$. O valor de q_{MAX} é superior ao momento de transferência de corte (*cut-off momentum transfer*), $q_C = 11,4 \text{ nm}^{-1} = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, acima do qual não há mais excitação do tipo plasmon conforme mostrado nas figuras 5.24-5.26.

A figura 5.27 mostra uma comparação da curva experimental obtida com curva de perda de energia total calculada para o caso do alumínio na abordagem RPA.

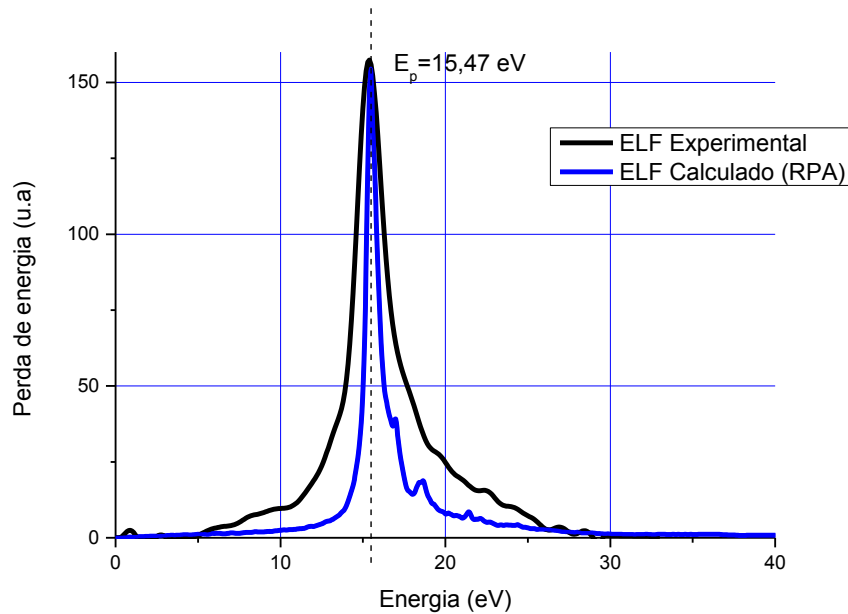


Figura 5.27: Comparação das curvas de perda de energia experimental e calculada com método TD-DFT na abordagem RPA. A energia de pico do plasmon é $E_p = 15,47 \text{ eV}$.

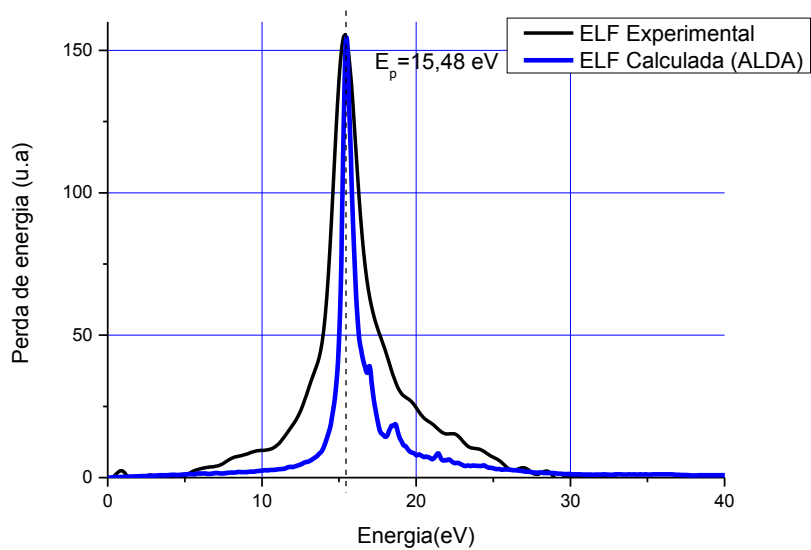


Figura 5.28: Comparação entre as curvas de ELF calculada com método TD-DFT na abordagem ALDA e a ELF experimental obtida pelo método PEELS-TF. A energia de pico do plasmon é $E_p = 15,48 \text{ eV}$.

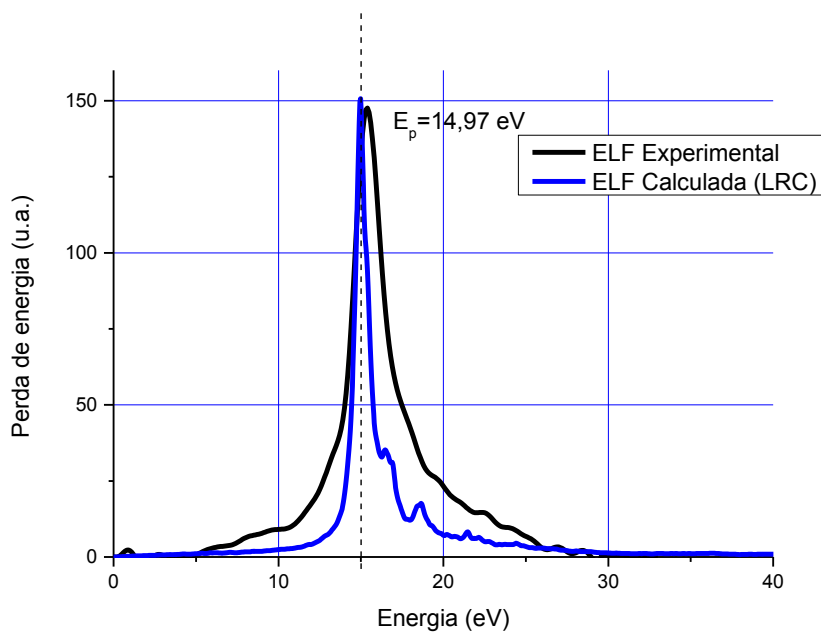


Figura 5.29: Comparação entre as curvas de ELF calculada com método TD-DFT na abordagem LRC [$\alpha = 1$] e a ELF experimental obtida pelo método PEELS-TF. A energia de pico do plasmon é $E_p = 14,97 \text{ eV}$.

As ELF mostradas nas figuras 5.27, 5.28 e 5.29 tem formas similares. As posições dos picos E_p do plasmon primário são bastante próximos do valor experimental $E_p = 15,3 \text{ eV}$ para

as três aproximações: $E_p = 15,5$ eV para RPA; $E_p = 15,4$ eV para o ALDA; e $E_p = 15,0$ eV para a LRC.

No entanto, embora as posições dos picos calculados estejam em razoável acordo, pode-se observar que as funções de perda de energia calculadas são bastante estreitas em relação ao plasmon experimental, de maneira que não descrevem propriamente a ELF determinada experimentalmente.

Já foi mencionado que a largura dos plasmons é devida à dispersão em q (*momentum transfer*), e que cada modelo de cálculo pelo método TD-DFT (RPA, ALDA, LRC) considera a dispersão em q a partir da modificação do potencial de troca e correlação f_{xc} . Aparentemente, nenhum desses modelos foi capaz expressar a forma do plasmon.

Cazzaniga *et al* realizaram um estudo detalhado da resposta dinâmica eletrônica no alumínio com o método TD-DFT, no qual comparam a $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(q,E)}\right)$ calculada - e, logo, a ELF (E, q) - com a curva experimental correspondente. Mais uma vez, o TD-DFT fornece uma descrição ruim da curva experimental de $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(q,E)}\right)$ tão quanto da dispersão em q , nas aproximações RPA e ALDA. Isto ocorre sobretudo para valores grandes de q [CAZZANIGA, 2011]. Como proposta de solução para este problema, eles substituíram os valores de alargamento δ (*broadening*) pelos valores de $Im\Sigma$ (onde Σ é a auto-energia) sobre a polarizabilidade de estado fundamental χ^0 , obtidos via cálculo GW. Em outras palavras, eles incluem um tempo de vida (*lifetime*) - de tal maneira que δ não é mais infinitesimal - às propriedades de estado fundamental. Desta forma, eles encontraram uma ELF muito mais próxima da curva experimental.

Embora esta inclusão seja apenas aproximativa e, a rigor, não justificada pela TD-DFT, ela nos fornece um indicativo a respeito da importância de considerarmos os tempos de vida dos estados para determinar a ELF corretamente.

Isso nos leva a concluir que método TD-DFT é insuficiente para descrever os processos de perda de energia para a PEELS.

5.5. Modelização da ELF por Lindhard Mermin

Diante do resultado obtido pelo método TD-DFT para modelizar a ELF obtida experimentalmente, propomos utilizar o modelo de Lindhard-Mermin (seção 2.3.2). Os parâmetros deste modelo são a energia de plásmon $E_p = \hbar\omega_p$, vetor de onda (momento) de Fermi k_F , (ou ainda a energia de Fermi, dado que $E_F = \frac{(\hbar k_F)^2}{2m_e}$); e por fim o fator de amortecimento Γ , que está ligado ao tempo de vida dos estados que compõem o gás de elétrons dentro do sólido.

Assim, os valores encontrados que se ajustaram a ELF experimental com neste modelo $E_p = 15,3 \text{ eV}$, $\Gamma = 1,6 \text{ eV}$, e a $E_F = 15,7 \text{ eV}$ (maior que o seu valor de equilíbrio). A comparação entre as ELF obtidas é apresentada na figura 5.30.

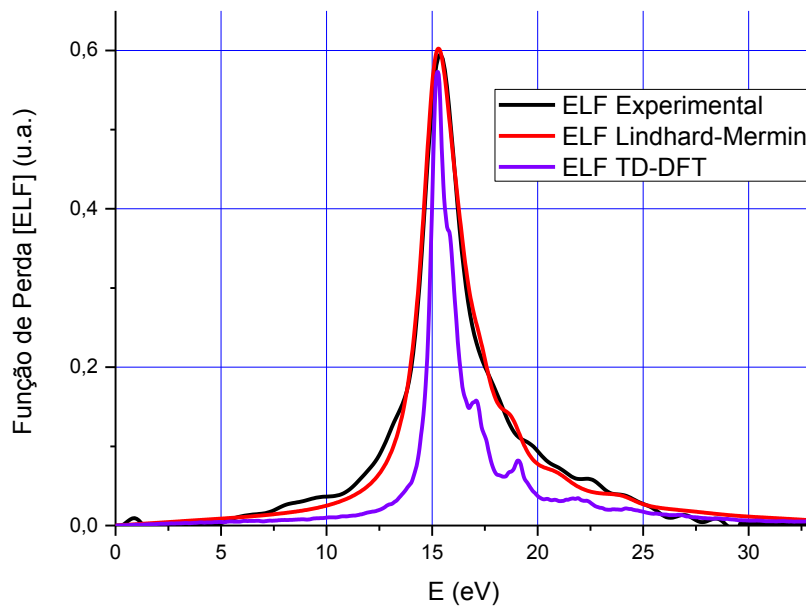


Figura 5.30: Comparação do espectro ELF experimental obtido pela PEELS-TF com o modelo de Lindhard-Mermin e o cálculo via TD-DFT.

Os gráficos da figura 5.32 mostram que o modelo de gás de elétrons de Lindhard-Mermin reproduz satisfatoriamente o espectro ELF experimental enquanto que o espectro

obtido via TD-DFT é bastante estreito. No entanto, esse acordo foi obtido aumentando significativamente o valor de E_F , sugerindo um mecanismo fora do equilíbrio.

5.6. Determinação da função dielétrica do metal Al

Uma vez que obtivemos experimentalmente $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$, podemos calcular a parte imaginária a partir das relações de Kramers-Kronig, cujo gráfico é mostrado na figura 5.31.

$$Re\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(E')}\right) \frac{E' dE'}{E'^2 - E^2}$$

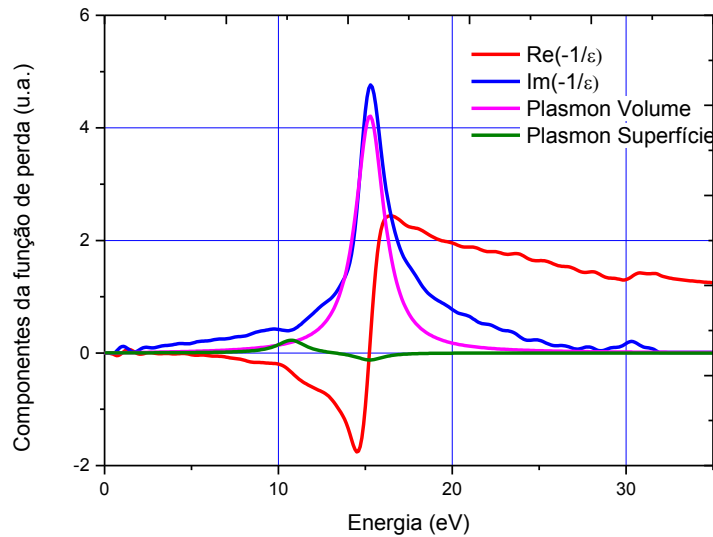
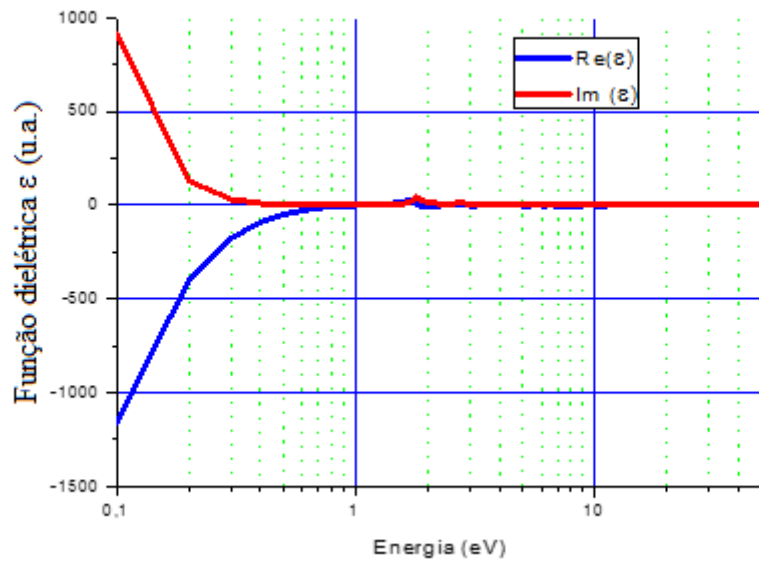
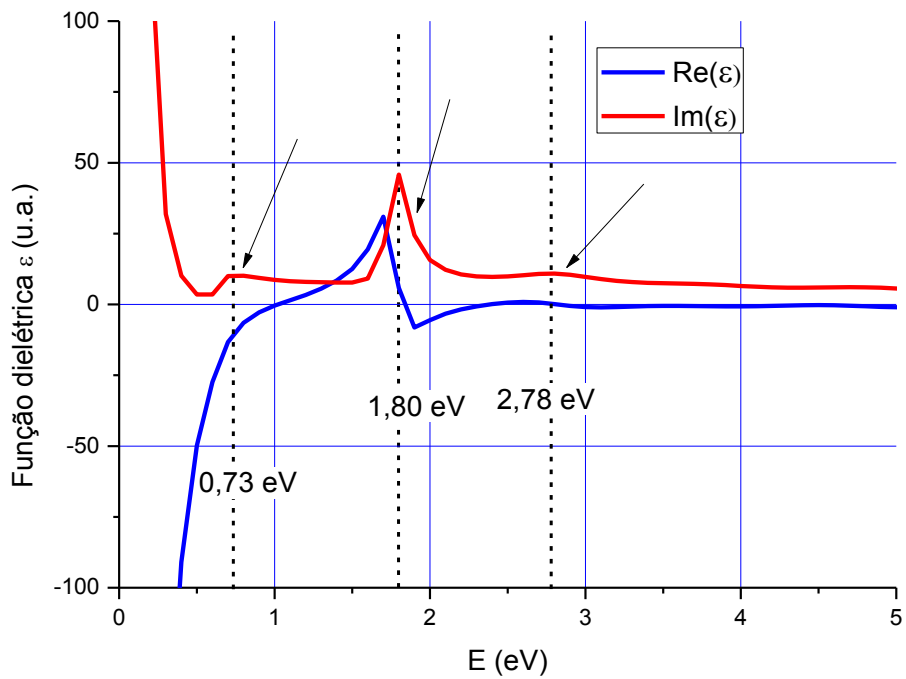


Figura 5.31: Gráficos dos plásmons de volume (BP1) e de superfície (SP1), e das partes real e imaginária do inverso da função dielétrica obtidos pelo método da transformada de Fourier (PEELS-TF).



(a)



(b)

Figura 5.32: Gráficos das partes real e imaginária de ϵ , obtidas pelo método da transformada de Fourier (PEELS-TF).

O gráfico da figura 5.32a traz uma visão geral da função dielétrica, enquanto que na figura 5.34b é feita uma ampliação da imagem no intervalo de 0 a 5 eV. As setas indicam as excitações eletrônicas de baixa energia nessa região.

Estas curvas de função dielétrica são bastante próximas aos valores encontrados por Palik [PALIK, 1998], que são exibidas na figura 5.33. As diferenças entre os dois resultados podem ser devidas ao fato da ELF calculada pela técnica PEELS calcular $\langle Im(E) \rangle_q$.

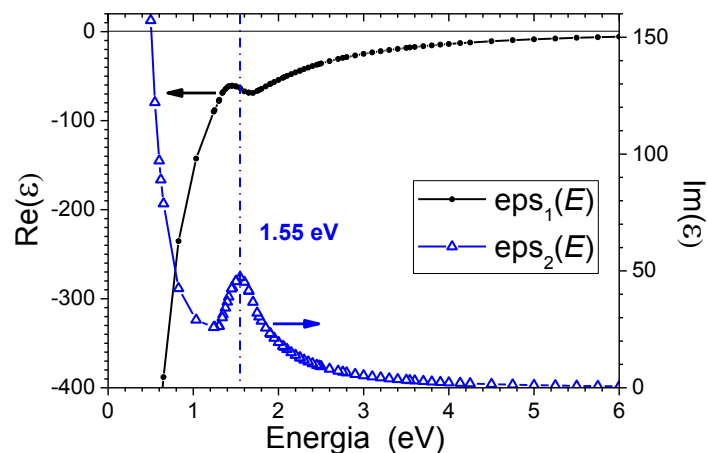


Figura 5.33: Partes real e imaginária da função dielétrica, ϵ , tabuladas por [PALIK, 1988]

Os gráficos das partes reais e imaginárias da figura 5.32 completam o percurso da análise PEELS para a determinação da função dielétrica. Pode-se observar que os gráficos obtidos pelo método da transformada de Fourier reencontra a forma geral da função dielétrica esperada para os metais descritos pelo modelo de Drude, no caso de elétrons livres: a função $\epsilon_1(E)$ tende para zero para altas energias e para $-\infty$ na região de baixas energias; enquanto que a função $\epsilon_2(E)$ tende positivamente para infinito na região de baixas energias e tende para zero para energias mais elevadas - que corresponde ao caso das equações 2.14 e 2.15 em que $\hbar\omega_0 = 0$).

Além disso, é importante destacar as excitações eletrônicas de baixa energia que foram detectadas por meio do método de transformada de Fourier. Embora o metal alumínio possua transições interbanda, em 1,54 eV e 0,51, conhecidas [HERRMANN, 2004; SMITH, 1986], essa última não é detectada experimentalmente (figura 5.32b).

As transições interbandas são frequentemente chamadas de transições verticais ou diretas porque envolvem a excitação do elétron por um fóton [WOOTEN, 1973], sem transferência de momento. Por isso costumam ser investigadas com técnicas óticas, entretanto, aqui conseguiu-se detectar as excitações interbandas por meio de espectroscopia eletrônica. A ressonância em 1,80 eV no espectro FT-PEELS de ε corresponde à ressonância em 1,55 eV no espectro optico do Palik (figura 5.33), deslocada para energia mais elevada.

A partir da obtenção de $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$ e $Im(\varepsilon)$ podemos verificar as regras de soma de Bethe para o número efetivo N_e de elétrons envolvidos nos processos de perda de energia, que são expressas por

$$N_e = \frac{2\varepsilon_0 m_e}{\pi\hbar^2 N_a} \int_0^\infty Im(\varepsilon(E)) E dE$$

e

$$N_e = \frac{2\varepsilon_0 m_e}{\pi\hbar^2 N_a} \int_0^\infty Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right) E dE$$

em que N_a é a densidade atômica. Aqui esperamos que N_{eff} seja igual a 3, segundo a quantidade de elétrons de valência do Al: $[Ne]3s^2,3p^1$. O resultado da aplicação das regras de soma, em que $N_{eff} \approx 2,5$ é mostrado na figura 5.34.

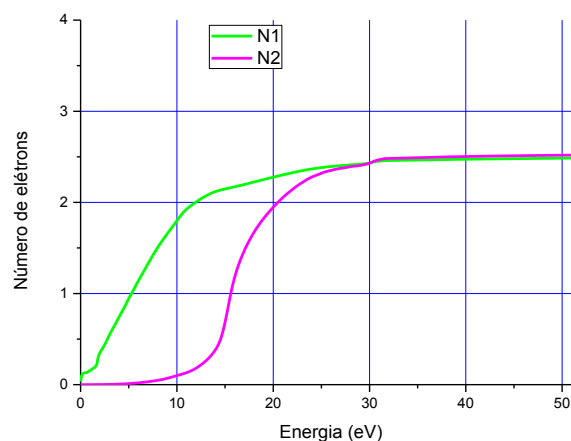


Figura 5.34: Verificação das regras de soma de Bethe para o número de elétrons envolvidos nos processos de perda de energia.

5.7. Análise PEELS da amostra Al₂O₃

5.7.1. Procedimento de Fabricação do óxido Al₂O₃

Os filmes finos de Al₂O₃ foram produzidos por deposição assistida por um feixe de íons (*ion beam assisted deposition-IBAD*) sobre um substrato semicondutor (silício cristalino) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP). A pressão de base da câmara foi de $1,0 \times 10^{-4}$ Pa. Uma quantidade de alumínio puro (99,9%) foi evaporado usando um evaporador por feixe de elétron e o alumínio foi depositado sobre um substrato quimicamente limpo de Si (100) mantido à temperatura constante. Durante a evaporação do filme metálico, a superfície do substrato foi perpendicularmente exposta a um feixe de íons de oxigênio por um canhão do tipo Kaufman (Ion Tech Inc). A pressão de operação da câmara foi de $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa. Este filme cuja espessura é da ordem de 100 nm, não foi submetido a tratamento térmico após o seu crescimento. A amostra que analisaremos foi produzida pela deposição por um feixe de energia de 800 eV, e é mostrada na Figura 5.35.



Figura 5.35: Amostra de Al₂O₃ produzida por IBAD sob uma tensão de 800 eV. Sua espessura é de 100 nm.

As análises XPS foram inicialmente realizadas para determinar a composição da amostra como também a estrutura eletrônica da banda de valência.

5.7.2. Medidas de XPS da amostra de Al₂O₃

As medidas foram realizadas com espectrômetro de fotoelétrons de raios-X Escalab MK2. A fonte de raios-X utilizada foi a Al K α (1486,6 eV) não monocromatizada. Além dos picos esperados (O1s, Al2p, Al2s), o espectro XPS geral (*survey spectrum*) mostra uma contaminação da superfície com carbono (C1s, 285 eV). (Figura 5.36)

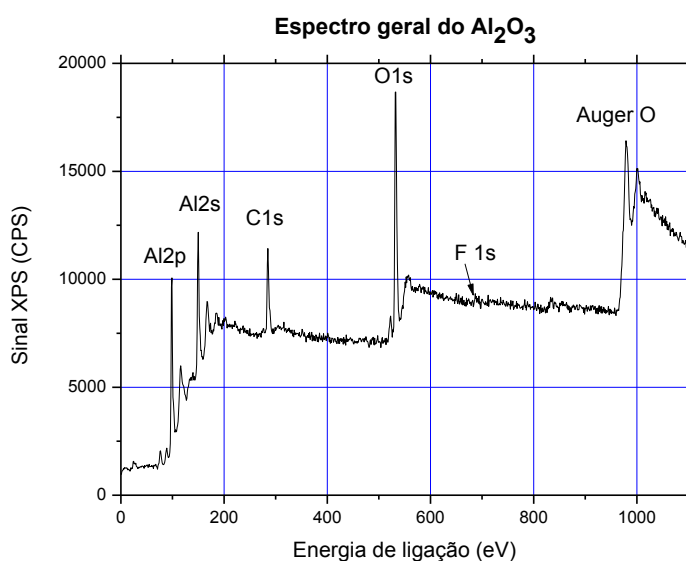


Figura 5.36: Espectro XPS geral da amostra de Al₂O₃.

A tabela 5.7 mostra os resultados da análise composicional por XPS. O valor da razão (O / Al) = 1,87 é maior do que o valor esperado (O / Al) = 1,50.

O excesso de oxigênio na amostra pode ter duas interpretações: a) os íons de oxigênio que foram acelerados na tensão elevada durante a fabricação podem ter introduzido moléculas de oxigênio intersticiais; b) a assimetria do pico O1s pode resultar de diferentes ligações (Al-O, Al-O-H, C=O) com energias de ligação esperadas em 531.0 eV, 532,3 eV e 533,1 eV [VAN DEN BRAND, 2004; SAMPATH, 2016].

Tabela 5.7: Composição química e razão (O / Al) derivadas das medidas XPS.

Elemento (linha de fotoemissão)	Porcentagem atômica (%)	O/Al
<i>C1s</i>	22,7	
<i>O1s</i>	47,8	1,87
<i>Al2p</i>	25,5	
	100,0	

5.7.3. Medida XPS da banda de valência

O espectro da banda de valência medido por XPS é mostrado na figura 5.37. Como a fonte utilizada é não-monocromatizada, foi feito um tratamento numérico para subtrair a contribuição dos satélites da fonte.

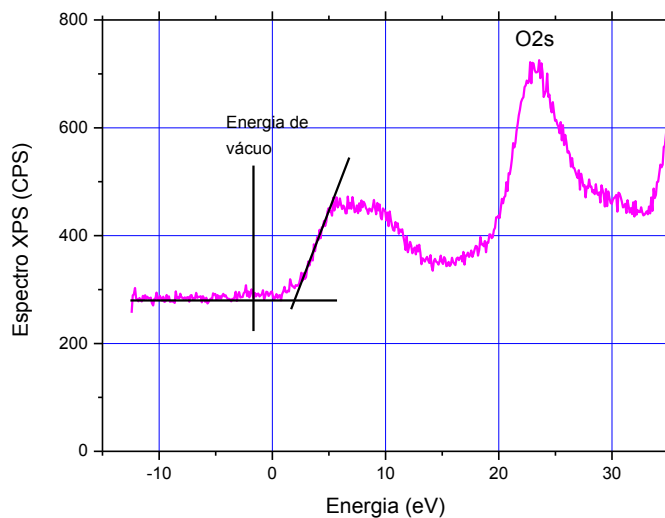


Figura 5.37: Espectro de banda de valência do Al_2O_3 . O zero de energia do espectrômetro foi calibrado com o metal prata Ag utilizando o método descrito por Trah Minh Duc [DUC, 1998]. A energia de vácuo obtida é próxima de -1,5 eV.

A DOS foi calculada pelo método GGA (Wien 2K) para as fases α e γ do óxido de alumínio, o resultado é mostrado na figura 5.38. A fase α (corindo, fase estável da alumina) tem estrutura romboédrica e a fase γ tem estrutura cúbica de face centrada (ou espinélio com defeitos) [WEBBER 2014].

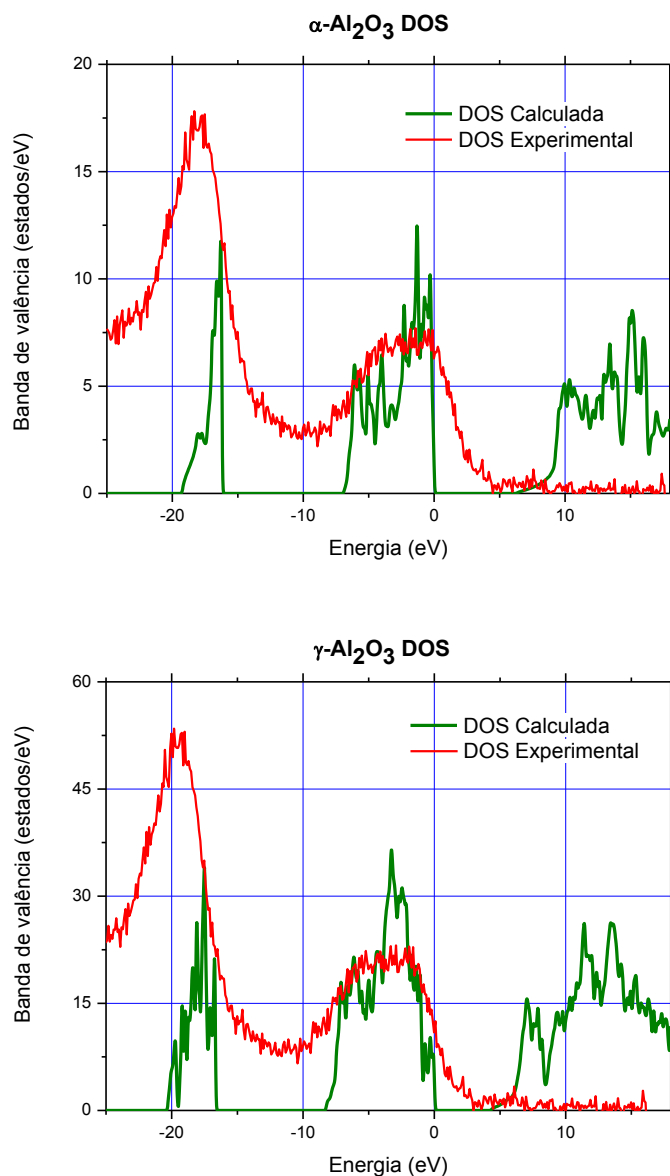


Figura 5.38: Comparação entre o espectro XPS da banda de valência da amostra e a DOS calculada pelo método GGA para as fases α e γ da alumina.

O nível de Fermi é fixado a 0 eV nos cálculos. Para comparar o sinal experimental XPS da banda de valência com a DOS calculada, a amplitude do espectro foi ajustada à DOS na região da banda de valência (perto de -8 eV).

Na DOS calculada, os estados ocupados são distribuídos na banda O 2s (entre -21 eV e -16 eV) e na banda O 2p (entre -8 eV e 0 eV). É importante notar que a distância entre os centros das bandas, O 2s e O 2p, é a mesma no experimento e no cálculo. Com base nisso, deslocamos a energia experimental em 5,25 eV no caso da fase α e 3,75 eV na fase γ para alinhar as bandas dos dois espectros, destacando-se o bom acordo entre

experimento e cálculo. No entanto, a forma da banda O 2p parece melhor reproduzida pela fase γ .

5.7.4. Análise PEELS pelo método da Sigmóide

A análise PEELS para determinar a função dielétrica foi realizada sobre a linha de fotoemissão O 1s porque o seu espectro de perda de energia não é modificado pelas outras linhas (C 1s, Al 2p, Al 2s,...) da amostra (ver figura 5.36). A figura 5.39 mostra a linha de fotoemissão O 1s, o plasmon simples centrado em 23 eV após o pico sem perda, e as componentes de perdas por excitação de plásmom múltiplo.

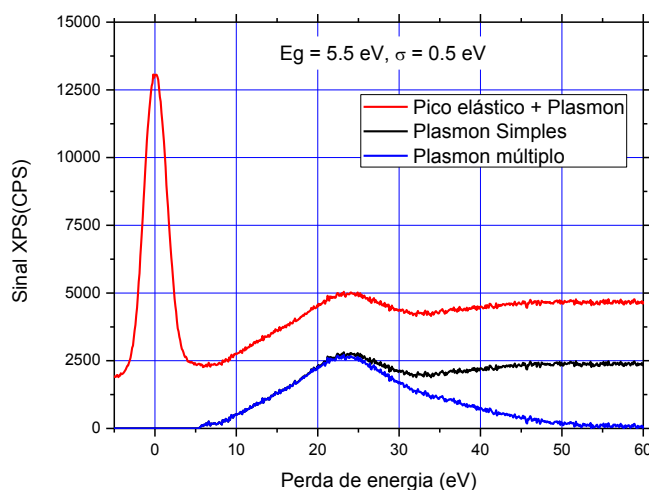


Figura 5.39: Espectro XPS-PEELS da linha O 1s com as etapas de deconvolução do plásmom múltiplo para se obter o plásmom simples, após a remoção dos satélites da fonte.

É importante ressaltar que neste caso existe uma região sem perdas inelásticas entre o pico elástico e a região de perda de energia. Isso permitiu determinar um valor de energia de gap (*gap energy*) E_G da ordem de $5,5 \pm 0,5$ eV.

Medidas óticas realizadas no LAMUME indicam que o material tem índice de refração ($n_{OPT} = 1,61$) menor e, logo, densidade menor, do que o coríndon ou a safira ($n_{OPT} = 1,76 / 1,77$), e confirmam um gap relativamente baixo da ordem de 4.3 ± 0.3 eV, em comparação com o valor (8,7 eV) para a fase cristalina de Al_2O_3 [FRENCH, 1998].

No entanto, baixos valores de gap não são incomuns para amostras de filmes finos de Al_2O_3 : encontra-se entre 3,2 eV e 4,3 eV na alumina obtida pela oxidação do Ni_3Al [COSTINA, 2002] e em 6,4 eV para deposição pela técnica ALD (*Atomic Layer*

Deposition) [NGUYEN, 2008]. Esses baixos valores de gap podem estar relacionados seja com as fases amorfas ou parcialmente ordenadas, ou com a presença de defeitos que inserem estados na região de gap, ou ainda a efeitos de superfície. Este último fator pode ser mais expressivo na técnica XPS.

Nesse caso, a energia de gap E_G inserida para a análise PEELS foi de 5,5 eV pois corresponde à energia de separação entre o máximo do pico elástico e o início da ELF.

Para a normalização da função dielétrica, é necessário o valor da sua parte real para a energia de 0 eV. Em medidas ópticas realizadas sobre esta amostra encontra-se $n(0) \approx 1,61$. Assim foi possível derivar a função de perda de energia de volume $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)$.

A perda de energia associada à superfície $Im\left(\frac{1}{\varepsilon(E)} - \frac{4}{1+\varepsilon(E)}\right)$ foi estimada a partir da razão das intensidades entre máximos do sinal de plásmon de superfície e do plásmon de volume, que é 10%.

A função de perda de energia calculada obtida pelo método PEELS-Sig é comparada na figura 5.40 com os resultados de French *et al* que realizaram medidas óticas de ultravioleta de vácuo (VUV) e de EELS [FRENCH, 1998].

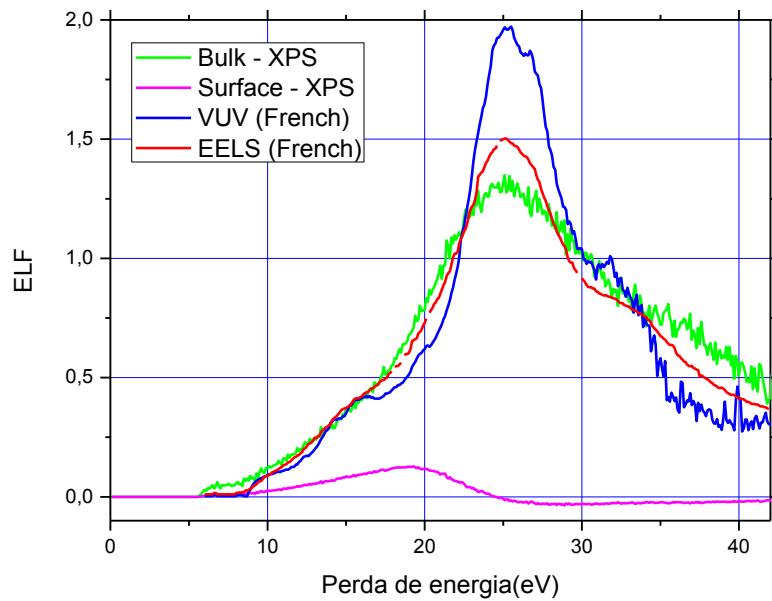


Figura 5.40: Comparação entre a determinação experimental do espectro de perda de energia pela linha O 1s com as medidas ópticas de ultravioleta de vácuo (*vacuum ultraviolet*, VUV) e o espectro EELS obtidos por French [FRENCH, 1998].

É importante destacar o bom acordo que existe entre a função de perda de energia calculada com os resultados de EELS.

O livre caminho médio inelástico (IMFP) encontrado é de 2,65 nm, para uma energia cinética $E = 956$ eV. O acordo com o valor calculado ($\lambda_{IMPF} = 2,45$ nm) resultando da formula preditiva que relaciona o IMFP com a energia do plasmon (TPP-2M [TANUMA 1991]) é muito satisfatório.

Após obtermos a função de perda de energia, calculamos a função dielétrica do filme utilizando as relações de Kramers-Kronig, que é mostrada na figura 5.41.

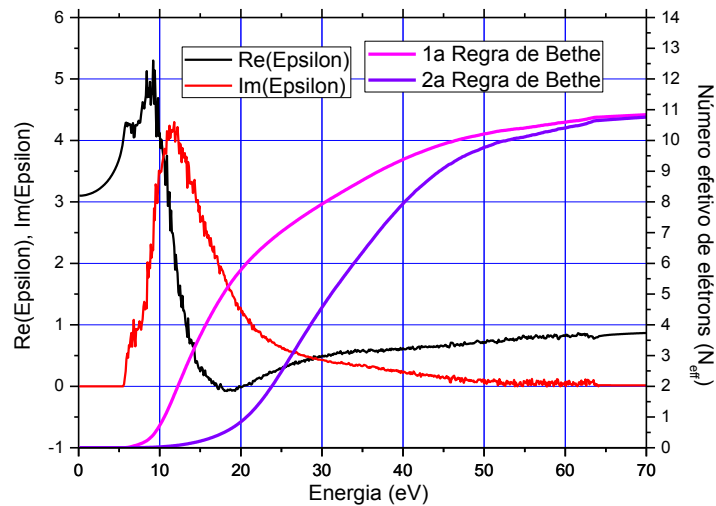
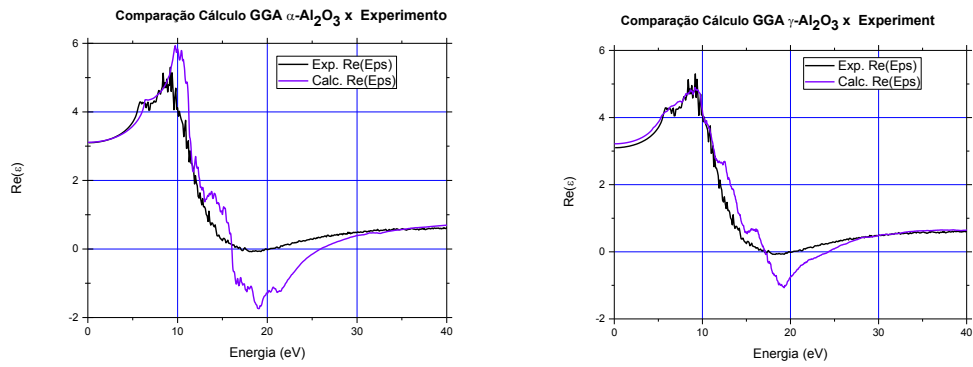


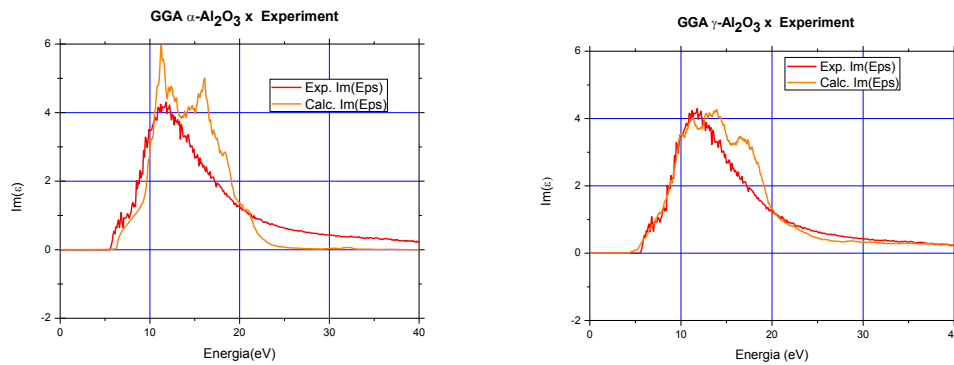
Figura 5.41: Função dielétrica experimental PEELS_Sig da amostra de Al_2O_3 e a aplicação das regras de soma de Bethe.

A função dielétrica medida exibe um forte pico em 11,5 eV e também um sinal perto do valor do gap, em torno de 6,7 eV. As regras de soma de Bethe, que indicam a quantidade de carga líquida envolvida no processo de perda de energia, converge para 11 para altas energias, o que se aproxima do valor esperado de 12 para o Al_2O_3 .

A função dielétrica experimental obtida por XPS foi também comparada com a calculada para uma faixa de energia até 70 eV. A função dielétrica foi calculada com o pacote do código Wien 2K pelo Prof. Jailton Almeida (UFBA). Para que pudéssemos comparar esses resultados com os valores experimentais, foram tomados valores médios de ϵ . Para a fase α , utilizamos $\langle \epsilon \rangle = (2\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz})/3$ e para a fase γ , usamos $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/3$ em que ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} são as componentes diagonais do tensor dielétrico na base cartesiana. A figura 5.42 mostram os gráficos das partes reais e imaginárias.



(a)



(b)

Figura 5.42: Funções dielétricas experimentais e calculadas da amostra de Al_2O_3 pelo método da sigmoide.

Na fase α , há um acordo razoável no início da curva até a região em torno de 10 eV. O início da curva associada à absorção $\text{Im}[\epsilon(E)]$ ocorre na região do gap a partir de 0,8 eV acima do gap experimental; os cálculos mostram também um segundo máximo em 16 eV que não é observado no experimento. Além disso, a curva calculada de absorção começa bem antes da curva experimental. Na fase γ , o acordo entre as curvas ϵ_1 e ϵ_2 é melhor tanto no início da absorção, antes de 10 eV, como após a região de absorção próxima a 25 eV.

5.7.5. Análise PEELS pelo método da Transformada de Fourier (TF)

A análise da amostra de filme fino de Al_2O_3 pelo método da transformada de Fourier precisa de algumas modificações em relação ao caso anterior do metal Al. Agora, escolhemos a linha O 1s (532 eV) pelo fato de estar isolada em relação a outras linhas, reduzindo ao máximo possíveis interferências de outros picos. Neste caso, as medidas foram realizadas com uma fonte de raios-X monocromática Al $K\alpha$ (1486,3 eV), assim não temos linhas-satélite.

Em seguida, o procedimento da análise PEELS pelo método TF segue as etapas desenvolvidas anteriormente para o metal Al.

A transformada de Fourier do espectro é calculada como sendo a transformada do espectro menos a linha de base, mais a transformada da linha de base de zero à infinito (eliminação do efeito da janela). A figura 5.43 mostra a curva do espectro recalculado (pela aplicação da transformada de Fourier direta e inversa) comparando-se ao espectro original e à função janela. Novamente, a superposição dos espectros original e recalculado confirma que o espectro mantém as suas características antes e após a análise de Fourier.

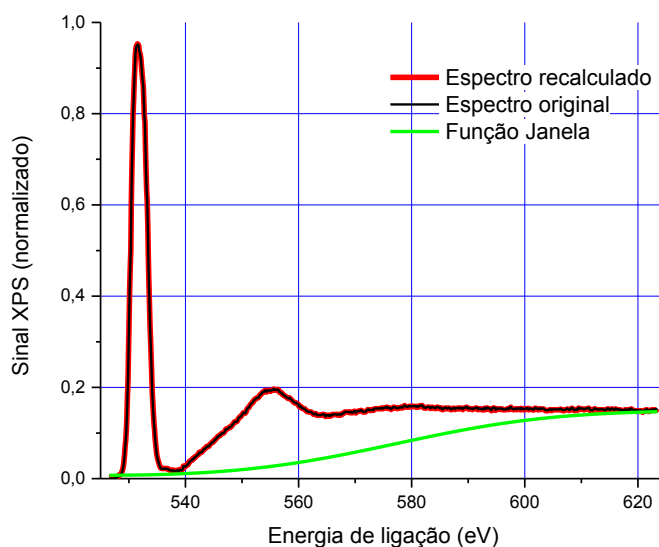


Figura 5.43: Curvas dos espectros XPS-PEELS original e recalculado, e da função janela. As curvas dos espectros original e recalculado superpõem-se completamente.

Em seguida, calculamos o pico elástico, no espaço de Fourier, segundo os parâmetros apresentados na tabela 5.8. É importante destacar que o pico é composto por duas linhas de fotoemissão O 1s, correspondentes ao oxigênio do óxido e ao oxigênio do hidróxido (Al-OH), que se forma na superfície da amostra a partir da adsorção de moléculas de água. Este ajuste foi necessário para reencontrarmos propriamente a forma do ZLP calculado ao pico experimental. Essas duas linhas de emissão comportam-se, portanto, como um dubleto cuja separação é de $\Delta E_{sep} = 1,15$ eV. O pico ZLP calculado (figura 5.44) coincide com o pico do espectro experimental.

Tabela 5.8.: Parâmetros utilizados para a determinação do ZLP da amostra Al₂O₃

Fonte de raios-X (Monocromática)	
Linha de emissão	Al K α (1486,3 eV)
Largura da raia γ_{XR}	0,2 eV
Curva HWC	
Alargamento γ_{HWC}	0,03 eV
Distância entre dois picos ΔE_{sep}	1,15 eV
Intensidades do pico O 1s (Al ₂ O ₃)	0,55 (55 %)
Intensidades do pico O 1s (Al-OH)	0,45 (45 %)
Analisador de elétrons	
Valor da largura da gaussiana σ	1,15 eV

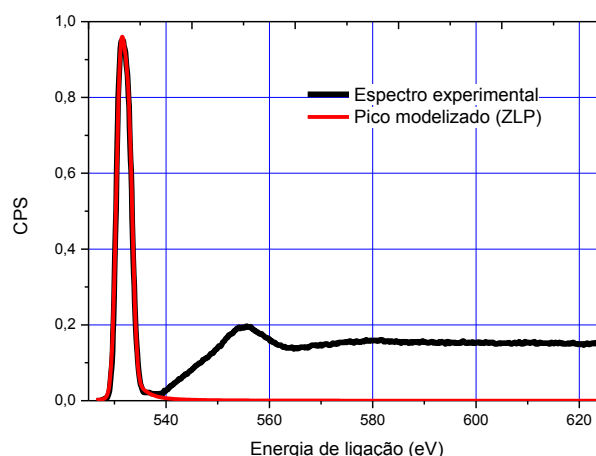


Figura 5.44: Curva do pico elástico (ZLP) da linha O 1s calculada comparada com a curva do espectro experimental correspondente.

A partir do cálculo do pico ZLP, determinamos o plásmon único (conforme apresentado na seção 4.4.2.1) utilizando um filtro de Hanning de largura 0,10 (seção 4.4.2.3). O plásmon único calculado é mostrado na figura 5.45.

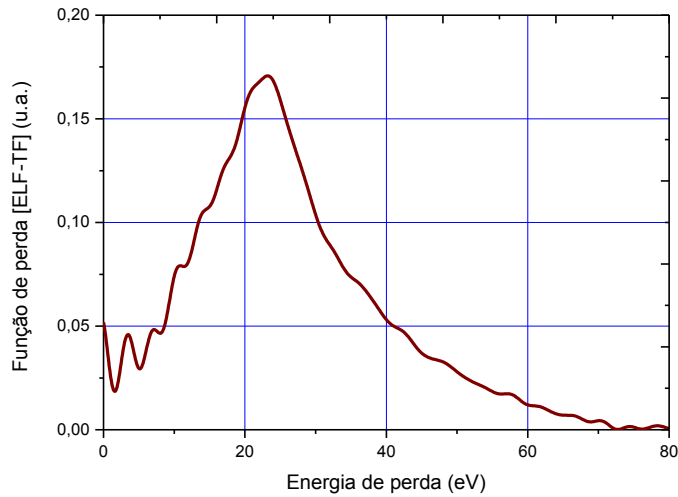


Figura 5.45: Curva de perda de energia primária obtida pelo método da transformada de Fourier (ELF-TF).

Observando a figura 5.45, pode-se perceber que a curva ELF-TF não tende para zero para $E < 10$ eV, diferentemente do caso da sigmóide.

Em seguida, analogamente para o caso do metal alumínio, fazemos a correção angular $f_c(E)$ considerando agora o valor de $\theta_c = 90$ mrd; e a correção devido às perdas de superfície, com intensidade relativa do plásmon de superfície igual a 0,08. A figura 5.46 mostra os gráficos das funções de perda de energia corrigidas.

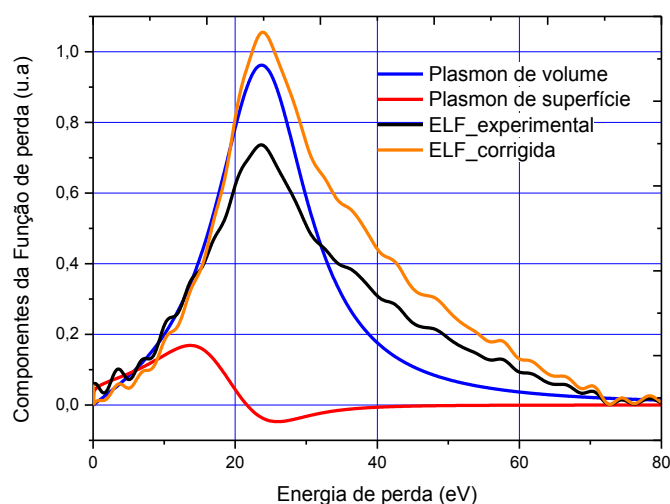


Figura 5.46: Curvas das funções de perda de energia calculadas a partir do modelo de Drude. As funções de perdas de energia de volume (azul) e de superfície (vermelha) foram obtidas teoricamente a partir do modelo de Drude para se corrigir a função de perda ELF experimental (preta), resultando na ELF corrigida (laranja).

Depois aplicamos as relações de Kramers-Kronig para se obter as partes real e imaginária da função dielétrica tendo como fator de normalização $\epsilon_1(E = 0) = 3,24$. Os resultados das funções dielétricas são exibidas na figura 5.47.

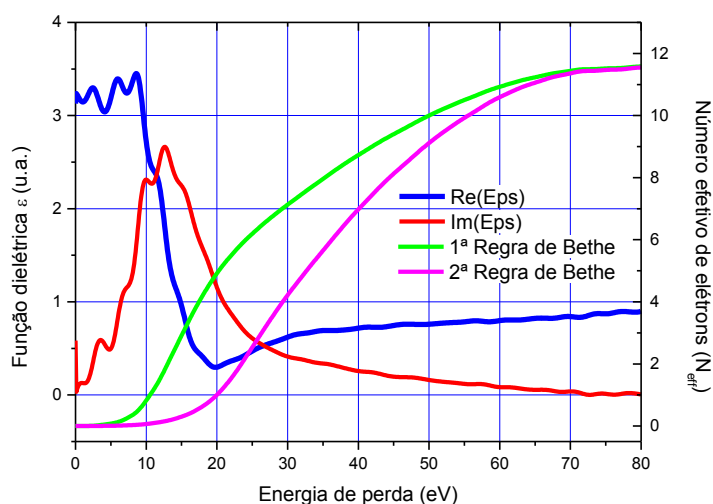


Figura 5.47: Função dielétrica experimental PEELS-TF com as suas partes real e imaginária $\epsilon_1 = Re(\epsilon)$ e $\epsilon_2 = Im(\epsilon)$ e aplicação das regras de soma de Bethe.

Novamente, encontramos a forma da função dielétrica de um semicondutor. Neste caso, o cálculo da regra de soma de Bethe chega a um valor de 11,6, o que é mais próximo do valor esperado. As funções ε_1 e ε_2 indicam a existência de estruturas na região de mais baixa energia (abaixo de 10 eV) - que não foram reveladas no método da sigmoide - como um resultado direto da determinação da ELF para esta região.

Uma vez que obtivemos a função dielétrica pelo método TF, iremos fazer uma análise comparativa com os resultados obtidos pelo método da sigmoide sobre a mesma amostra.

5.7.6. Comparação entre as análises PEELS pelo método da sigmoide e pela Transformada de Fourier

No primeiro caso, em que tratamos o metal alumínio, só foi possível aplicar o método da transformada de Fourier uma vez que existe uma superposição entre o pico elástico (ZLP) e a região de perda de energia (ELF). Para o caso do óxido de alumínio (Al_2O_3) foi possível aplicar os dois métodos PEELS. Por isso, nesta seção vamos apresentar uma análise comparativa dos resultados obtidos com cada um destes métodos com a finalidade de estabelecer um quadro do domínio de aplicabilidade de cada um dos métodos.

A figura 5.48 mostra uma das funções de perda de energia obtidas pelos dois métodos.

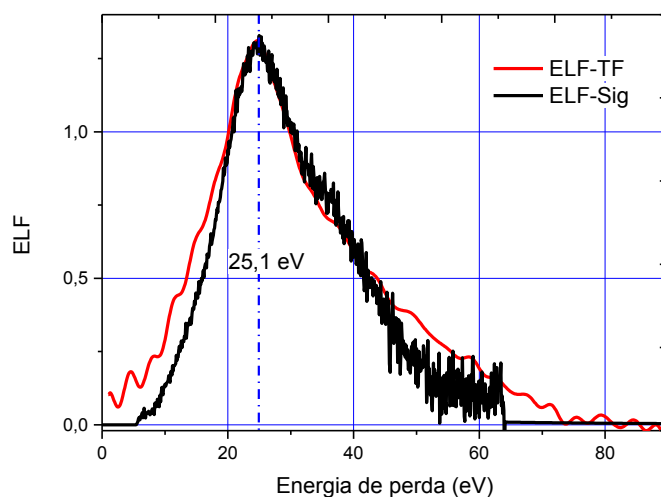


Figura 5.48: Comparação entre as ELF determinadas por análise PEELS pelo método da sigmoide (ELF-Sig) e da transformada de Fourier (ELF-TF). O acordo entre as duas curvas é excelente na região dos correspondentes picos.

A figura 5.48 apresenta um excelente acordo geral entre as ELF obtidas pelos dois métodos, ELF-TF e ELF-Sig. Este bom acordo é denotado primeiramente pela coincidência entre os picos das duas curvas. No intervalo de 20 a 30 eV, as curvas superpõem-se completamente. Ao nos estendermos além deste intervalo, as curvas ELF começam a apresentar diferentes aspectos decorrentes da aplicação de cada método. A ELF-TF possui uma maior largura que a ELF-Sig: em termos de largura à meia altura ΔE (FWHM), medimos $\Delta E_{TF} = 22,5 \text{ eV}$ e $\Delta E_{Sig} = 20,7 \text{ eV}$ (uma diferença de 1,8 eV). Na região anterior a 20 eV, a curva

ELF-TF apresenta estruturas menores de perda de energia que são eliminadas na curva ELF-Sig. Dessa forma, pode-se constatar que há um indício da influência da linha de fotoemissão sobre a forma da ELF calculada.

Do outro lado, acima de 40 eV, a ELF-Sig torna-se notoriamente mais ruidosa porque a ELF-TF foi filtrada. A ELF-TF decresce suavemente para zero nas regiões de mais altas energias (acima de 60 eV). Em outras palavras, a ELF-TF é mais resolvida tanto na região de mais baixa energia (antes de 20 eV) quanto na região de mais alta energia (acima de 40 eV).

As curvas obtidas pelos métodos TF e sigmóide foram comparadas com as ELF medidas por French *et al* [FRENCH, 1998], obtidas por VUV e EELS, conforme é mostrado na Figura 5.49.

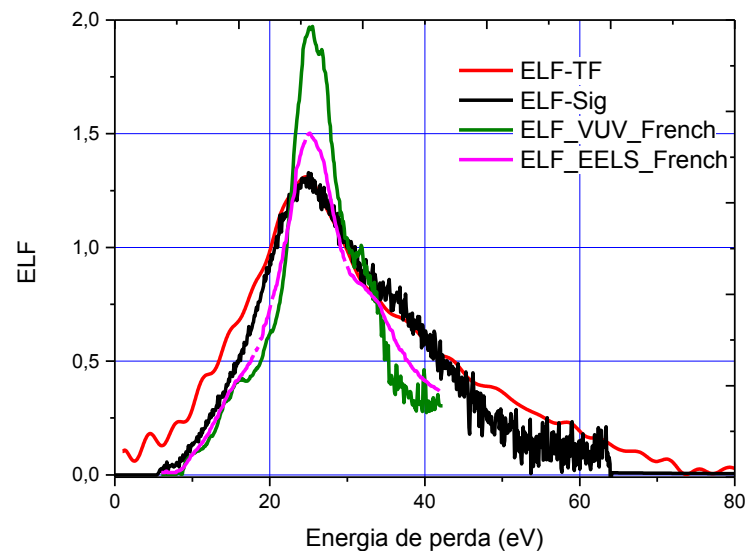


Figura 5.49: Comparação entre curvas de ELF experimentais obtidas pelos métodos PEELS, TF (em vermelho) e Sigmóide (em preto), e as curvas ELF obtidas por French, medidas pelos métodos VUV e EELS.

Ao observarmos as curvas da figura 5.49, pode-se observar um bom acordo entre as curvas quanto à posição do pico. No entanto, são bastante distintas quando as analisamos em termos das suas larguras. Esta distinção entre as curvas revelam os aspectos característicos de cada técnica empregada. Pelo fato da VUV ser uma técnica de espectroscopia ótica, a transferência de momento \mathbf{q} associada aos processos de excitação correspondentes é bem próxima de zero, por isso, ela apresenta a ELF mais estreita dentre as apresentadas. As medidas

de EELS realizadas com um feixe eletrônico incidente de 100 keV apresenta uma largura maior do que a VUV por conta da dispersão em transferência de momento q . Conforme informado no seu trabalho [FRENCH, 1998], a abertura angular de detecção dos elétrons espalhados é de 10 a 13 mrad, o que corresponde a um intervalo de transferência de momento Δq muito menor do que a diferença entre os valores de $q - e q^+$, dos fotoelétrons coletados pela PEELS. Isso faz com que a largura da ELF obtida pela PEELS seja superior à da EELS.

Por outro lado, a função dielétrica que é obtida pela PEELS, seja pelo método TF ou Sigmoide, carrega uma maior informação a respeito das excitações eletrônicas do sólido pois leva em conta todas as contribuições dos valores possíveis de q dentro da estrutura eletrônica do material.

Este estudo sobre o Al_2O_3 permitiu uma comparação direta entre os dois métodos PEELS. Dentro da análise PEELS, isso será possível quando houver uma separação entre o pico de fotoemissão selecionado e a região de perda de energia (ELF) correspondente, de tal forma que não haja superposição entre as duas regiões. Com base na teoria das excitações eletrônicas no sólido, espera-se que haja superposições sempre houver existência de estados próximos do nível de Fermi, como é o caso dos metais. Devido a esses estados, ocorrerá mais processos de perda de energia pela formação de pares elétron-buraco, que originam a assimetria do pico elástico. Como no caso dos metais existe uma superposição das bandas de valência com as de condução, é esperado haver uma maior assimetria nos picos de emissão destes elementos no sólido. Enquanto que, para o caso de isolantes e semicondutores de alto gap (acima de 4 eV), haja uma separação maior entre as bandas sem a presença de estados acessíveis próximos ao nível de Fermi.

Referências bibliográficas do capítulo 5

- ALEXANDER, M. R., THOMPSON, G. E., ZHOU, X., *et al.* Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS. *Surface and interface analysis*, 2002, vol. 34, no 1, p. 485-489.
- ASHCROFT, N. W. ND Mermin Solid State Physics, 671. 1976.
- CAZZANIGA, Marco, WEISSKER, Hans-Christian, HUOTARI, Simo, *et al.* Dynamical response function in sodium and aluminum from time-dependent density-functional theory. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, no 7, p. 075109.
- COSTINA, I. FRANCHY, R. Band gap of amorphous and well-ordered Al₂O₃ on Ni₃Al (100). *Applied physics letters*, 2002, vol. 78, no 26, p. 4139-4141.
- DE BERNARDEZ, L. S., FERRON, J., GOLDBERG, E. C., *et al.* The effect of surface roughness on XPS and AES. *Surface science*, 1984, vol. 139, no 2-3, p. 541-548.
- DUC, Tran Minh. Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1998, vol. 4, no P2625, p. P2625. 1-P2625. 31.
- FADLEY, C. S., BAIRD, R. J., SIEKHAUS, W., *et al.* Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1974, vol. 4, no 2, p. 93-137.
- FRENCH, Roger H., MÜLLEJANS, Harald, *et* JONES, David J. Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no 10, p. 2549-2557.
- HERRMANN, Th, GENSCHE, M., LEE, M. J. G., *et al.* Optical reflectance anisotropy of Al (110): Experiment and ab initio calculation. *Physical Review B*, 2004, vol. 69, no 16, p. 165406.
- NGUYEN, N. V., KIRILLOV, Oleg A., JIANG, W., *et al.* Band offsets of atomic-layer-deposited Al₂O₃ on GaAs and the effects of surface treatment. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, no 8, p. 082105.
- PALIK, Edward D. Handbook of optical constants of solids. Academic press, 1998.

SAMPATH, Sridhar, MAYDANNIK, Philipp, IVANOVA, Tatiana, *et al.* Structural and morphological characterization of Al₂O₃ coated macro-porous silicon by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 616, p. 628-634.

SMITH, D. Y. et SEGALL, B. Intraband and interband processes in the infrared spectrum of metallic aluminum. *Physical Review B*, 1986, vol. 34, no 8, p. 5191.

STEINER, P., HÖCHST, H., et HÜFNER, S. XPS investigation of simple metals. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1978, vol. 30, no 2, p. 129-143.

VALKEALAHTI, S. et NIEMINEN, R. M. Molecular dynamics simulation of the damage production in Al (110) surface with slow argon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1986, vol. 18, no 1, p. 365-369.

VAN DEN BRAND, J., SLOOF, W. G., TERRYN, H., *et al.* Correlation between hydroxyl fraction and O/Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers. *Surface and interface analysis*, 2004, vol. 36, no 1, p. 81-88.

WEBBER, J. Identificação e caracterização dos sítios superficiais de partículas de alumina e interações de adsorção com o ácido esteárico. Tese de Doutorado, 2014. Endereço:<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/721/Dissertacao%20Ja%EDne%20Webber.pdf?sequence=1>.

WERTHEIM, G. CITRIN, P. Fermi surface excitations in X-ray photoemission line shapes from metals. *Photoemission in Solids I*, 1978, p. 197-236.

WOOTEN, F. *Optical Properties of Solids*. Academic: New York, 1972.

YAN, Y. L., HELFAND, M. A., CLAYTON, C. R. Evaluation of the effect of surface roughness on thin film thickness measurements using variable angle XPS. *Applied surface science*, 1989, vol. 37, no 4, p. 395-405.

6. Conclusões e perspectivas

Neste estudo, realizamos contribuições ao desenvolvimento de uma técnica de física de superfícies para se determinar a função dielétrica de um material baseada na espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons em um material a partir de medidas de XPS. Esta técnica, denominada XPS-PEELS, carrega todas as propriedades analíticas de superfície de XPS (composição química, número de oxidação, hibridização, ...) e contém agora um potencial para investigar as propriedades eletrônicas e ópticas de materiais. A XPS-PEELS vem a compor um conjunto de técnicas de investigação de superfície de materiais que, crescentemente, estão sendo utilizadas como ferramentas de estudo na produção de novas tecnologias na escala molecular ou nanométrica, tanto na síntese e caracterização quanto para as aplicações.

Demonstramos que é possível determinar experimentalmente a função dielétrica da superfície do material, com uma extensão em energia entre 0 eV e 40-50 eV, e uma sensibilidade típica de 5 nm de profundidade, relacionada com o livre percurso dos fotoelétrons com uma energia típica de ≈ 1 keV.

A estrutura eletrônica desempenha um papel central no espectro PEELS, sobretudo, para a determinação da forma do espectro de perda de energia. Essa distinção ocorre particularmente na região entre o pico elástico (ZLP) e na função de perda de energia. Dependendo do tipo de material envolvido, dois métodos podem ser aplicados para a análise PEELS: o método da sigmoide e o método da transformada de Fourier. A maior parte desta tese se estende sobre os detalhes da técnica do método de Fourier.

Anteriormente, esta técnica tinha sido aplicada apenas a materiais semicondutores de alto gap e isolantes; pode agora ser estendida a todos materiais sólidos, incluindo metais ou semicondutores de baixo gap (menor do que 5 eV). A extensão da aplicabilidade da técnica tornou-se possível por meio do método da transformada de Fourier desenvolvido nesta tese.

No caso de metais, existe uma superposição das bandas de condução e das bandas de valência. Conforme existem estados ocupados ao redor de nível de Fermi, aumenta a formação de pares elétron-buraco e tem influência na borda (*tailing*) do pico elástico, o que faz o perfil da linha de fotoemissão ser mais assimétrico. Neste caso, existe uma superposição importante entre o pico elástico e a região de perda de energia.

Por outro lado, no caso de um semicondutor, quando não existem mais estados ocupados (ou acessíveis), não há mais extensão do final do pico elástico e, portanto, não haverá mais superposição entre ZLP e a ELF. Assim, quanto maior é o gap do material, ou a largura da banda proibida (*forbidden band width*), maior será a separação entre a ZLP e a ELF. Neste caso, o método da sigmoide pode ser aplicado de forma direta porque, dessa forma, removemos a contribuição do pico elástico sem afetar a região de perda de energia.

No caso em que existe superposição entre a ZLP e a ELF, a análise PEELS só pode ser realizada pelo método da transformada de Fourier. Este trabalho contém um procedimento completo para a deconvolução do espectro experimental para se determinar a função dielétrica.

A primeira parte da análise PEELS do espectro XPS começa com a obtenção de um espectro otimizado, quer dizer sem contaminação da superfície e sem oxidação do metal. Pode também ser importante controlar a rugosidade e o caráter cristalino ou amorfo da superfície. Para isso, neste estudo, empregamos técnicas como DRX, MEV, EDS e AFM para que pudéssemos obter os mais precisos conhecimentos a respeito da superfície a ser analisada, e compreender quais fatores podem influenciar a forma do espectro de perda de energia.

O tratamento da amostra de metal alumínio por meio de sucessivas decapagens teve o objetivo de garantir as condições ótimas para a análise PEELS. Ao tratarmos com uma amostra de outro tipo, como um filme fino, um pó, granulados, devemos utilizar técnicas de física de superfícies adequadas para se estudar as condições e se chegar a um espectro otimizado.

O uso do método da transformada de Fourier para a determinação da ELF é muito relevante, uma vez que o sinal XPS-PEELS é uma convolução de diferentes funções ($XR(E)$, $ZLP(E)$, $G(E)$) com a função de perdas de energia (ELF). Desenvolvemos um

modelo para a reconstrução do espectro XPS a partir da mediação do trabalho experimental com a teoria: a distribuição $XR(E)$ da fonte de raios X e a função do aparelho $G(E)$ do analisador foram determinadas experimentalmente; enquanto a forma do pico elástico, baseada no cálculo da DOS e no modelo HWC, estabelece-se sobre da análise teórica (desenvolvida no campo da teoria de muitos corpos).

Além disso, a deconvolução fina da análise PEELS dos mecanismos que formam o sinal XPS permitiu, inclusive, revelar excitações eletrônicas de mais baixa energia (da ordem de unidades de eV) no caso do metal alumínio, como as excitações interbandas, com o uso de uma técnica de espectroscopia eletrônica.

A formulação da fotoemissão em termos da expansão diagramática nos auxiliou a distinguir e compreender os principais mecanismos físicos que compõem o espectro XPS. A utilização dos resultados destes modelos possibilitou obtermos uma compreensão mais clara tanto do processo de fotoemissão (por meio do modelo de HWC), quanto do processo de perda de energia (por meio do modelo de Lindhard). Dessa forma, essa formulação diagramática da fotoemissão nos auxiliou a estabelecer as bases físicas desta técnica de espectroscopia eletrônica, na medida em que foi possível avaliar as excitações dentro do sólido a partir das interações do fotoelétron ao longo do seu percurso. Por meio dessa ferramenta teórica, as excitações eletrônicas do espectro XPS foram calculadas usando uma aproximação razoável.

Embora estas excitações eletrônicas estejam presentes em qualquer tipo de materiais (metais, semicondutores ou isolantes), a densidade de estados deste material tem uma forte influência sobre a forma do seu espectro PEELS, principalmente sobre a curva ZLP conforme mostrado na comparação entre o metal alumínio e o seu óxido.

O trabalho atual visa incluir no algoritmo vários picos XPS para poder utilizar uma faixa de perda de energia mais ampla, incluindo por exemplo os picos Al 2p e Al 2s do alumínio, e assim melhorar a razão sinal / ruído no ELF. Como mostramos nesta tese, os métodos DFT permitem calcular a densidade de estados (DOS) no caso de sólidos cristalinos. Será importante desenvolver-se um método para obter de maneira simples a DOS de materiais amorfos para estender a aplicabilidade do modelo HWC. É preciso também desenvolver uma descrição mais fina do pico elástico para as regiões de baixa energia (unidades de eV) nos diferentes tipos de materiais.

Além disso, buscamos integrar o algoritmo PEELS na plataforma MsSpec (*Multiple Scattering Spectroscopy*) de espectroscopias eletrônicas, desenvolvido por Didier Sébilleau.

Ressaltamos que o algoritmo PEELS aborda a física da fotoemissão num sólido homogêneo e utiliza a totalidade do espectro XPS, sem subtração empírica de background. Os principais mecanismos de perda de energia são incluídos na função de perda (ELF). Considera-se dois tipos de excitações de plasmons, intrínseco e extrínseco, com diferentes taxas de criação, mas impondo a mesma distribuição em energia; as interferências entre plasmon intrínseco e extrínseco foram omitidas: uma modelização quântica seria necessária no futuro para avaliar essa dupla aproximação.

A análise dos resultados obtidos a partir da utilização da PEELS, incluindo sua comparação com os resultados correspondentes de outras técnicas, corrobora para constatar o estabelecimento de uma técnica de espectroscopia de fotoelétrons que pode recuperar as informações das propriedades eletrônicas do material a partir do espectro XPS

7. Résumé étendu de la thèse

7.1. Objectif

Je rapporte dans ce manuscrit une contribution à l'étude de la fonction diélectrique de surface par spectroscopie de perte d'énergie des photoélectrons induits par rayons X (XPS-PEELS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy – Photoelectron Energy Loss Spectroscopy).

Il s'agit de développer une méthode de physique des surfaces basée sur la confrontation entre la théorie et l'expérience permettant la détermination de la fonction diélectrique de surfaces solides, dans un domaine d'énergie allant de l'électronvolt à la centaine d'électronvolts - difficilement accessible par des mesures optiques - en utilisant la perte d'énergie des photoélectrons mesurée dans les spectres XPS et la théorie diélectrique de l'excitation de plasmons (oscillation collective des électrons de valence au voisinage des noyaux atomiques).

L'objectif est d'obtenir par XPS des informations non seulement sur la composition chimique de la surface étudiée (XPS classique) mais également sur ses propriétés électroniques, en nous basant sur le fait que la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ est accessible à partir de la fonction de perte, proportionnelle à la partie imaginaire de $\langle -1/\epsilon(E) \rangle$.

Les principales difficultés résident dans la définition du profil en énergie du pic quasi-élastique correspondant à l'ionisation d'un niveau de cœur et la déconvolution des pertes d'énergie des photoélectrons par excitation de plasmons multiples en volume et en surface.

L'aluminium cristallin Al(002) a été choisi comme matériau modèle pour comprendre les phénomènes multi-corps mis en jeu, et fournir les bases physiques en vue d'étendre la méthode pour évaluer de nouveaux matériaux ayant un potentiel d'applications (énergie solaire, capteurs, catalyse, spintronique, etc.).

7.2. Etat de l'art

Cette collaboration entre l'*Institut de Physique de Rennes* (UR1) et le *Laboratório de Propriedades Óticas* (Instituto de Física, UFBA) remonte à 2006. Il s'agissait alors de développer l'utilisation des spectroscopies de photo-électrons pour caractériser les pertes

d'énergie par excitation de plasmons en vue d'optimiser la densité et l'hybridation sp^3 de couches minces de carbone, dans le cadre d'une thématique de greffage moléculaire sur des semi-conducteurs [SABBAH 2009, GODET 2009].

Dans une seconde étape, il s'est avéré intéressant d'utiliser la distribution des pertes d'énergie pour en extraire la fonction diélectrique de surface de semi-conducteurs amorphes modèles tels que a-Si:H en couches minces, à l'aide d'une méthode encore empirique [DAVID, 2012], avec un bon accord avec les mesures par ellipsométrie dans la gamme UV-visible. Les travaux les plus récents se sont intéressés à des semi-conducteurs à grand gap, notamment des oxydes métalliques comme le TiO_2 [DAVID, 2012; DA SILVA, 2012].

Si l'utilisation de la mesure des pertes d'énergie dans les spectres XPS pour évaluer les propriétés électroniques de surfaces solides est assez récente, ce n'est pas le cas des mesures EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Les mesures en transmission, notamment au sein d'un microscope électronique (EGERTON, 1980), font appel à de grandes énergies des électrons incidents et sont peu sensibles aux propriétés de surface. Les mesures en réflexion (REELS), utilisant un faisceau d'électrons monocinétique, sont très sensibles à la surface et utiles pour remonter à la fonction diélectrique de surface mais ne permettent pas un accès facile à la composition chimique car elles nécessitent de travailler en haute résolution (HREELS).

La spectroscopie de perte d'énergie des photoélectrons induits par rayons X (XPS-PEELS) présente le double avantage d'obtenir simplement la composition chimique (à partir de l'intensité des pics correspondant à un niveau de cœur pour chaque élément chimique et de la section efficace de photo-ionisation correspondante) et la distribution des pertes d'énergie subies par un électron émis à partir d'un niveau de cœur. En contrepartie, en photo-émission, l'apparition soudaine d'un trou dans le niveau de cœur entraîne de nouveaux phénomènes de relaxation qui rendent l'analyse PEELS plus complexe que dans le cas des mesures REELS.

Cette méthode est très sensible à la surface, avec une résolution de quelques nanomètres, en raison de la faible énergie cinétique des photo-électrons (0.3-1 keV) et le libre parcours inélastique moyen (IMFP) est ajustable en travaillant sur synchrotron. Il faut enfin noter que la détermination de l'intensité des pics en XPS passe par la soustraction d'un fond

continu qui résulte de différents mécanismes de perte d'énergie, ce qui rend l'analyse PEELS pertinente pour une estimation précise de la composition chimique du solide.

Les travaux précédents, réalisés notamment par les équipes de S. Tougaard, F. Yubero et W. Werner, reposent sur une modélisation diélectrique classique des pertes en XPS-PEELS, prenant en compte la diffusion élastique et la diffusion inélastique, principalement due à l'excitation de plasmons. La plupart des auteurs considèrent que les autres phénomènes inélastiques se trouvent dans un fond continu monotone en énergie, difficile à évaluer de manière quantitative, qui contribue à diminuer le libre parcours inélastique total.

Sur un plan plus fondamental, ces travaux négligent la création de plasmons intrinsèques (simple et multiples) lors de l'apparition soudaine d'un trou de cœur (photo-ionisation) pour considérer uniquement les interactions du photoélectron avec les électrons de valence lors de son parcours vers la surface (excitation de plasmons extrinsèques, simple et multiples). Nous chercherons à discriminer ces deux types d'excitation, notamment en considérant des taux de création différents mais en imposant toutefois la même distribution en énergie.

7.3. Méthodologie

En nous appuyant sur cet ensemble de travaux, nous avons choisi de développer une méthode originale par transformée de Fourier reposant sur la caractérisation des mécanismes physiques qui entrent en jeu dans la photo-émission.

Cette méthode PEELS-FT permet de dépasser les limites des méthodes empiriques - utilisées dans le cas des isolants et des semi-conducteurs à grand gap - visant à éliminer le pic de photo-émission sans pertes, $ZLP(E)$, en multipliant le signal par un filtre passe-haut du type sigmoïde.

De telles méthodes ne sont pas applicables dans le cas des métaux et des semi-conducteurs à faible gap, pour lesquels on observe un chevauchement important entre le pic élastique et la région de perte d'énergie. On trouve également dans cette région des transitions interbandes et la distribution des pertes d'énergie due à l'excitation de plasmons de surface.

En définissant une fonction de perte d'énergie $ELF(E)$ effective, incluant aussi bien les pertes d'énergie par excitation de plasmons que les excitations d'électrons individuels

(telles que les transitions inter-bandes), nous faisons ainsi un minimum d'hypothèses sur les différentes composantes qui contribuent au spectre de pertes.

La description de la forme du pic quasi-élastique correspondant au niveau de cœur est le problème le plus difficile à aborder car ce pic est généralement très asymétrique dans le cas des métaux. Pour éviter tout signal parasite, il est par ailleurs crucial de préparer la surface en découpant l'oxyde natif et en évitant toute contamination.

Dans le cas des métaux, la forte asymétrie est due aux pertes d'énergie subies par le photo-électron en raison de l'interaction des électrons de valence et du trou photo-généré ; elle peut-être quantifiée à l'aide d'une fonction spectrale $A(E)$ ou densité d'états jointe $\rho(E)$, obtenue par convolution des distributions d'états électroniques occupés et vides, selon une méthode proposée par Hopfield, Wertheim, Citrin (méthode HWC) :

$$\rho(E) = \frac{1}{\epsilon} \sum_{v',v} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon_1 \int_{E_F}^{+\infty} d\epsilon_2 \eta_v(\epsilon_1) \eta_{v'}(\epsilon_2) \delta(\epsilon + \epsilon_1 - \epsilon_2) |T_{v'v}(\epsilon_1)|^2$$

Pour tester notre algorithme, nous avons choisi l'aluminium cristallin Al(002) car il présente une très forte asymétrie et un pic de niveau de cœur Al 2p étroit résultant de la grande durée de vie du trou photo-généré. Il a été beaucoup étudié dans la littérature et il est par ailleurs simple de calculer la densité d'états électroniques de ce métal par la technique DFT et d'évaluer les phénomènes multi-corps mis en jeu. Nous pouvons également comparer la forme du pic sans perte résultant de ce calcul avec celle obtenue en faisant l'approximation du gaz d'électrons ($E_F = 11,7$ eV).

Pour le pic Al 2p, le profil en énergie du pic quasi-élastique $ZLP(E)$ tient compte du couplage spin-orbite $\Delta E_{SO} = 0,41$ eV, du rapport d'intensités $I_{1/2} / I_{3/2} = 0,5$ et de la fonction spectrale $WC(E)$ obtenue selon la méthode HWC :

$$WC(E) \rightarrow F(WC) = \exp \left[\int_0^{E_c} (e^{-i.E.t} - 1) \cdot \frac{A(E)}{E} \cdot dE \right] \cdot e^{-\Gamma \cdot |t|};$$

Le pic sans perte résultant de la convolution de $WC(E)$ avec la fonction d'appareil et la source de rayons X, nous obtenons dans l'espace de Fourier temporel :

$$F[ZLP] = F[XR(E)] \cdot F[WC(E)] \cdot F[G(E)]$$

La résolution de l'analyseur (pour une énergie de passage donnée) et le spectre de la source de rayons X (non monochromatisée) sont facilement mesurables et simulés

respectivement par une fonction Gaussienne et par une somme de fonctions Lorentziennes.

De même, le spectre expérimental résultant de la convolution de $ZLP(E)$ avec une somme de fonctions de perte décrivant l'excitation indépendante de un ou plusieurs plasmons, il est assez naturel de recourir à une manipulation de leurs transformées de Fourier pour obtenir la seule inconnue qui est la fonction de perte (ELF) effective.

Nous avons également introduit dans cette fonction de perte, la possibilité de pondérer différemment les contributions respectives des excitations de plasmons extrinsèque et intrinsèque.

A l'opposé des méthodes précédentes consistant à reconstruire un spectre expérimental incluant la soustraction plus ou moins arbitraire d'un *background*, notre algorithme PEELS-FT utilise le spectre brut mesuré de telle sorte que tous les mécanismes inélastiques se retrouvent incorporés dans la fonction de perte effective.

La dernière étape consiste à obtenir une approximation du plasmon de volume pour en déduire la distribution en énergie du plasmon de surface.

Deux critères ont été choisis pour évaluer les résultats de la méthode par transformée de Fourier. L'aluminium présente une transition inter-bandes à 1,54 eV obtenue par spectroscopie optique ($q=0$) qui est très proche du pic quasi-élastique ; elle sera utilisée comme critère de qualité pour évaluer la capacité de notre algorithme PEELS-FT à discriminer ces faibles contributions inélastiques et à optimiser le rapport signal / bruit obtenu pour la fonction de perte. Un second critère est l'élimination effective des répliques de la fonction de perte aux énergies multiples de E_p .

Pour obtenir la partie imaginaire de $\langle -1/\epsilon(E) \rangle$ qui nous intéresse, la fonction de perte $ELF(E)$ doit être corrigée par un facteur angulaire $f_C(E)$ calculé précédemment [David 2016] qui dépend d'un vecteur d'onde de coupure q_C et de la distribution angulaire des photo-électrons. Pour une excitation $MgK\alpha$ du niveau Al 2p ($E_0 = 1180$ eV, $k_0 = 17,6 \text{ \AA}^{-1}$), les limites cinématiques ($q^- = 0,114 \text{ \AA}^{-1}$, $q^+ = 35,1 \text{ \AA}^{-1}$) résultent des lois de conservation de l'énergie et du moment. Le vecteur d'onde de coupure au-delà duquel les oscillations plasmon sont fortement atténuées, $q_C = 1,14 \text{ \AA}^{-1}$, est obtenu dans le cadre du modèle de gaz d'électrons.

Nous analysons enfin différents paramètres résultant de l'analyse PEELS-FT, tels que l'énergie de plasmon de volume (E_p), l'énergie de plasmon de surface (E_s), la largeur de la distribution de la fonction de perte ELF, le libre parcours inélastique moyen pour l'excitation collective de plasmons, avant d'utiliser les relations de Kramers-Krönig permettant d'obtenir les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

7.4. Résultats expérimentaux

La partie expérimentale du travail en XPS a été réalisée à l'Institut de Physique de Rennes, avec l'expertise technique de Bruno Lépine et Arnaud Le Pottier, et le soutien de Soraya Ababou-Girard. Des analyses complémentaires de la topographie de surface (SEM, EDX, AFM) ont été réalisées à l'UFBa sous la responsabilité de Marcus Vinícius da Silva.

Plusieurs étapes de décapage de la surface oxydée ont été réalisées à l'aide d'un bombardement homogène d'ions argon (1-2 keV) dans une enceinte de préparation reliée à l'enceinte de mesure XPS (vide limite 3×10^{-10} mBar). Elles ont permis d'évaluer le taux résiduel d'atomes d'oxygène, de l'ordre de 0.02 nm d'oxyde pour une surface optimisée, et de tester la reproductibilité des intensités des pics quasi-élastiques (Al2p, Al2s, Ar2p) et des pertes plasmon de volume et de surface.

Les spectres obtenus en émission rasante confirment la très faible oxydation de la surface et un effet négligeable sur le profil en énergie du pic Al2p. Dans ce travail, nous avons analysé les spectres obtenus en émission normale.

Le principal effet qualitatif d'une faible oxydation de la surface (0,14 nm, obtenue ici après un recuit de l'échantillon à 500°C sous UHV) est de diminuer l'intensité du plasmon de surface et d'augmenter celle du plasmon de volume. Cet effet remarquable est plus important sur le plasmon de volume d'ordre 2 que sur le plasmon de volume d'ordre 1.

Les spectres de perte d'énergie ont été mesurés avec une source MgK α non monochromatisée et deux énergies de passage dans l'analyseur hémisphérique (22 eV et 44 eV). La largeur instrumentale (1.04 eV et 1.30 eV), incluant la largeur de raie MgK α et la résolution de l'analyseur, a été obtenue à l'aide de mesures de photo-émission au voisinage du niveau de Fermi. Pour un temps d'acquisition de 1 seconde par point, le rapport signal / bruit reste très bon avec l'énergie de passage de 22 eV, qui offre une

meilleure résolution permettant de mieux observer les satellites de la source et le plasmon de surface.

L'obtention de la TF de la fonction de perte fait intervenir le rapport entre d'une part la différence des TF du spectre brut mesuré $J(E)$ et du pic sans perte calculé $ZLP(E)$, et d'autre part d'une combinaison linéaire de ces deux TF, dont les coefficients reflètent les taux de création des plasmons extrinsèque (a) et intrinsèque (b) pour l'énergie cinétique expérimentale du photo-électron :

$$F[ELF(E)] = \frac{F[J(E)] - F[ZLP(E)]}{a \cdot F[J(E)] + b \cdot F[ZLP(E)]}$$

Cette équation simple prend en compte le fait que, dans le cas de l'aluminium, l'intensité des plasmons intrinsèques d'ordre supérieur ou égal à 2 devient négligeable. Elle s'écrit également :

$$F[J(E)] = F[ZLP(E)] + a \cdot F[ELF(E)] * F[J(E)] + b \cdot F[ELF(E)] * F[ZLP(E)]$$

dans laquelle le second terme à droite est la somme de toutes les pertes extrinsèques et le dernier terme est la perte due à l'excitation d'un plasmon intrinsèque à l'ordre 1.

Notre travail confirme les valeurs $b \approx 0,11$ et $a \approx 0,66$ obtenues dans la littérature [Steiner, 1978] à partir de la série donnant l'intensité du plasmon de volume d'ordre n :

$$I_n = \frac{b^n}{n!} I_0 + a \cdot I_{n-1}$$

L'algorithme PEELS-FT permet d'obtenir une fonction de perte $ELF(E)$ avec un bon rapport signal sur bruit, à condition de minimiser le bruit provenant de la fenêtre finie en énergie et de filtrer le bruit haute fréquence.

A l'étape actuelle, nos résultats ne permettent pas de mettre clairement en évidence les transitions inter-bandes de l'aluminium dans la fonction de perte mais elle est bien présente dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique avec un pic situé à 1.8 ± 0.1 eV.

L'énergie du plasmon de volume ($E_p = 15,3$ eV) et l'énergie du plasmon de surface ($E_{surf} = 10,6$ eV) de l'aluminium Al(002) sont conformes aux valeurs rapportées dans la littérature. L'aire intégrée du plasmon de surface rapportée à celle du plasmon de volume possède une valeur élevée résultant de la très bonne désoxydation de la surface Al(002).

La largeur de la fonction de perte $ELF(E)$ obtenue par la méthode PEELS-FT, de l'ordre de 2,3 eV, étant très grande par rapport aux valeurs tabulées pour le plasmon optique $\langle -1/\varepsilon(E, q=0) \rangle$ [Palik, 1985], nous sommes amenés à considérer la dispersion dans le mécanisme d'excitation du plasmon de volume en faisant l'hypothèse que l'expérience XPS-PEELS nous donne une valeur de $\langle -1/\varepsilon(E, q) \rangle$ moyennée sur le vecteur d'onde transféré du photo-électron au plasmon.

Dans une première approche, le modèle de fonction diélectrique de Lindhard pour un gaz d'électrons, prenant en compte la dispersion de la fonction de perte d'énergie, a été ajusté à nos résultats PEELS-FT en utilisant un élargissement $\Gamma = 0,8$ eV et une faible contribution des niveaux de cœur à la susceptibilité $\chi_{\text{core}} = 0,04$.

Une évaluation quantitative plus fine des effets de la dispersion sur la fonction de perte d'énergie a été abordée dans le cadre d'une approche théorique.

7.5. Approche théorique de la photo-émission et de l'excitation de plasmons

La partie théorique de ce travail, réalisée à l'*Instituto de Física* de l'UFBa (Brésil), a été encadrée par le Professeur Jailton Souza de Almeida. Elle comporte d'une part la détermination théorique du profil en énergie du pic quasi-élastique $ZLP(E)$ et d'autre part le calcul de la dispersion en q de la fonction de perte $ELF(E, q)$ pour l'excitation du plasmon de volume.

Le calcul pour l'aluminium utilise une base d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec une extension en énergie de 9 Ha (245 eV) et 30x30x30 points dans la zone de Brillouin. Le calcul des états fondamentaux a été réalisé dans le cadre du champ auto-cohérent (SCF). Le niveau de Fermi est situé à 11,7 eV et la distribution de la densité d'états est proche d'une loi de puissance en $E^{0,55}$, comparable à celle d'un gaz d'électrons libres.

Le calcul de la fonction de perte $ELF(E, q)$ pour l'excitation du plasmon de volume est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) à l'aide du code *Exciting*, qui permet d'obtenir les états excités et les excitations électroniques collectives du type plasmon. Trois approximations ont été testées pour la fonction de corrélation et d'échange : RPA (*random phase approximation*), ALDA (*adiabatic local density approximation*) et LRC (*long range correction*).

Dans les trois cas, nous observons que le pic de la fonction de perte calculée est fortement écrasé à partir de $q = 9,5 \text{ nm}^{-1} = 0,5 a_0^{-1}$, en assez bon accord avec la valeur du vecteur d'onde de coupure, $q_c = 11,4 \text{ nm}^{-1} = 0,6 a_0^{-1}$, calculée dans le modèle du gaz d'électrons.

Une fonction de perte globale pour le plasmon de volume est obtenue en faisant la somme pondérée des spectres calculés $ELF(E, q)$

$$W_b(\omega, E_0) = \frac{1}{\pi E_0} \int_{q_{MIN}}^{q_{MAX}} \frac{dq}{q} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right]$$

où q_{MIN} et q_{MAX} sont les valeurs extrêmes des spectres calculés: $q_{MIN} = 0,1 a_0^{-1}$ et $q_{MAX} = 1,0 a_0^{-1}$. On note ici que la valeur de q_{MAX} est supérieure à celle de la valeur du vecteur d'onde de coupure.

Pour les trois approximations considérées, la largeur de la fonction de perte calculée reste très inférieure à celle de la fonction de perte expérimentale. Il faut donc probablement prendre en compte le temps de vie fini des états concernés par le processus de perte d'énergie. Dans la méthode TD-DFT, les états utilisés pour obtenir la perte d'énergie ont temps de vie infini puisque ce sont des états d'équilibre du système électronique.

7.6. Conclusion et perspectives

Ce travail expérimental et théorique sur la spectroscopie de perte d'énergie des photoélectrons (XPS-PEELS) m'a conduit à développer un algorithme qui permet de remonter à une fonction de perte d'énergie des photo-électrons reliée à la partie imaginaire de $\langle -1/\varepsilon(E) \rangle$ et à la fonction diélectrique du solide au voisinage de la surface. Nous avons ainsi montré que les mesures XPS de laboratoire peuvent donner accès non seulement à la composition chimique de la surface mais également à ses propriétés électroniques.

A l'opposé des méthodes visant à reconstruire un spectre expérimental en incluant un *background* inélastique arbitraire, cette méthode originale par transformée de Fourier (PEELS-FT) utilise le spectre brut mesuré de telle sorte que la fonction de perte incorpore l'ensemble des mécanismes inélastiques: excitation de plasmons et transitions inter-bandes. Outre le plasmon de volume et le plasmon de surface, nous avons ainsi mis en évidence la transition inter-bandes de l'aluminium à 1,8 eV.

Nous travaillons actuellement à une modification de l'algorithme pour traiter un spectre comportant plusieurs niveaux de cœur (ex. Al 2p et Al 2s), et ainsi améliorer le rapport signal / bruit dans la fonction de perte obtenue.

Pour obtenir le profil du pic $ZLP(E)$, nous avons adopté la méthode HWC basée sur le calcul de la densité d'états de l'Al (002) ; il resterait à étendre cette approche au cas plus général d'un matériau amorphe ou d'un composé possédant plusieurs phases.

Le calcul des effets de dispersion sur la fonction de perte $ELF(E, q)$ pour l'excitation du plasmon de volume à l'aide du code *Exciting* (TD-DFT) n'est pas complètement satisfaisant pour décrire la largeur observée de la fonction de perte, quel que soit le niveau d'approximation (RPA, ALDA ou LRC). D'autres facteurs d'élargissement de la fonction de perte sont donc à rechercher, en considérant notamment le temps de vie fini des états électroniques excités.

Il devrait être possible de mettre en évidence l'existence du plasmon intrinsèque et du plasmon extrinsèque, à partir des intensités des pertes plasmon multiples, mais une réelle approche quantique doit être développée pour tenir compte de leurs interférences.

7.7. Publication

Un article en cours de rédaction sera soumis à Braz. J. Phys. en 2017

Photoelectron energy-loss in Al(002) revisited : retrieval of the single plasmon loss distribution by a Fourier transform method

Victor Mancir da Silva Santana¹, Denis David¹, Jailton Souza de Almeida¹, Christian Godet².

A. Modelo de Doniach-Sunjic da fotoemissão

Este parágrafo busca abordar os fundamentos da teoria de Doniach-Sunjic [DONIACH, 1978] para descrever o fenômeno da fotoemissão a partir da modelização do perfil em energia dos fotoelétrons emitidos como resultado da absorção de fótons de raios-X monocromáticos em um metal.

Os estados excitados deste fenômeno são aqueles em que o mar de Fermi (*Fermi sea*) é excitado pela criação de pares elétron-buraco de baixa energia. A figura A1 mostra um esquema das energias envolvidas no fenômeno:

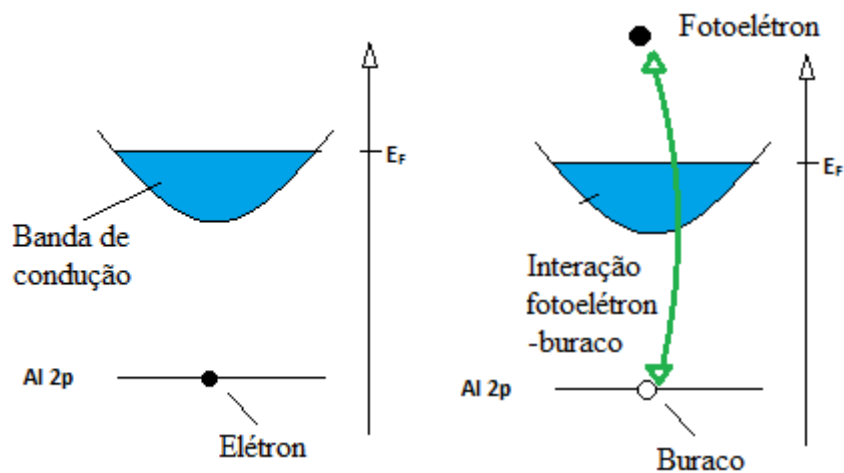


Figura A.1: Esquema que mostra o estado do sistema antes (à esquerda) e após (à direita) a fotoexcitação.

Em fotoemissão, o estado final do sistema pode ser escrito como:

$$\Psi_f = c_k^\dagger |\Psi_b \rangle \quad (\text{A.1})$$

em que c_k^\dagger é o operador de criação para o fotoelétron e $|\Psi_b \rangle$ é a função de estado do buraco com o mar de Fermi. Considerando a mais baixa ordem do campo (eletromagnético) de raios-X, a seção de choque de espalhamento por fotoemissão pode ser escrita por:

$$\frac{d\sigma}{dE} \propto \sum_{\substack{\text{Estados} \\ \text{de buraco}}} |\langle \Psi_g | j c_k^\dagger | \Psi_b \rangle|^2 \delta(\omega - \epsilon_k - \epsilon_b) \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{j} = \sum_{k'} j_{k'} (b^\dagger c_{k'}^\dagger + b c_{k'}) \quad (\text{A.3})$$

b^\dagger é o operador de criação do buraco e $\epsilon_b = E_b - E_g$, é a energia de perda associada ao buraco. Aqui tratamos todos os elementos de matrizes $j_{k'}$ como constantes.

Introduzimos o Hamiltoniano do buraco +mar de Fermi como sendo:

$$H = H_{cond} + H_1 \quad (\text{A.4})$$

$$H = \sum_p E_p c_p^\dagger c_p + E_0 b^\dagger b + \frac{v}{N} \sum_p b^\dagger b c_p^\dagger c_p \quad (\text{A.5})$$

Neste Hamiltoniano, o primeiro termo está ligado à energia do fotoelétron criado, o segundo termo é a energia do buraco resultante, e o terceiro termo é a interação entre o elétron e o buraco. Desprezamos a interação do fotoelétron com a nuvem eletrônica.

Quando aplicamos a equação A.3 na equação A.2 obtemos

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon_b} \propto \text{Re} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt \langle b(t) b^\dagger(0) \rangle \exp[(i(\omega - E_k)t] \quad (\text{A.6})$$

onde $b^\dagger(t) = \exp(iHt)b^\dagger(0)\exp(-iHt)$, em que o hamiltoniano H do sistema é descrito pela equação A.5.

Devido à alta energia envolvida na formação do buraco, apenas um pode ser formado por vez, e assim, a função de excitação do buraco, descrita na eq. (A.4), pode ser escrita diretamente em termos do hamiltoniano dos elétrons de condução H_{cond} na ausência do buraco (estado inicial) e do hamiltoniano $H_{cond} + H_v$ dos elétrons na presença do potencial estático v , em que

$$H_v = \frac{v}{N} \sum_{p,p'} c_p^\dagger c_{p'} \quad (\text{A.7})$$

Onde \mathbf{p}' e \mathbf{p} são os momentos dos estados eletrônicos criados e aniquilados. N é o número total de pares elétron-buraco.

Dessa forma teremos:

$$\langle b(t)b^\dagger(0) \rangle = |\langle \Psi_g | \exp(iH_{cond}t) \exp(H_{cond} + H_v) | \Psi_g \rangle| \quad (A.8)$$

$$\langle b(t)b^\dagger(0) \rangle = \sum_{E_v} |\langle \Psi_g | \Psi_v \rangle|^2 \exp[i(E_g - E_v)t] \quad (A.9)$$

onde $|\Psi_v \rangle$ é o conjunto de estados completos, e E_v , suas correspondentes energias para elétrons movendo-se em um potencial estático. Assim, a excitação dos pares elétron-buraco descrita pelo propagador $\langle b(t)b^\dagger(0) \rangle$ depende essencialmente das superposições entre os estados de equilíbrio do gás de Fermi (não-perturbado), $|\Psi_g \rangle$, e do conjunto de estados perturbados sobre a presença do potencial, $|\Psi_v \rangle$.

Levando-se em conta apenas o espalhamento para um potencial de curto alcance para o caso em que a transferência de energia

$$\epsilon = \epsilon_{max} - \epsilon_k \ll D$$

onde D é a largura da banda de condução, pode-se mostrar que:

$$\langle b(t)b^\dagger(0) \rangle = \frac{\exp(-i\epsilon_0 t)}{(iDt)^\alpha} \quad (A.10)$$

Aqui, ϵ_0 é a energia de ionização.

A expressão (A.8) é a perda de energia $F(t)$ descrita no domínio do tempo pelo modelo de Doniach-Sunjic. Para que possamos reencontrar o espectro de perda de energia $f(E)$, devemos computar o termo de tempo de vida finito γ devido à destruição dos estados de buraco pela recombinação com os elétrons, tal que agora teremos:

$$\langle b(t)b^\dagger(0) \rangle = \frac{\exp(-i\epsilon_0 t) \exp(-\gamma t)}{(iDt)^\alpha} \quad (A.11)$$

Em seguida calculamos a transformada de Fourier inversa da (A.9) que resulta em

$$f(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha) \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \left(\frac{E}{\gamma} \right) \right]}{(E^2 + \gamma^2)^{\frac{(1-\alpha)}{2}}} \quad (A.12)$$

onde Γ é a função gama.

Esta é a função de Doniach-Sunjic que descreve a assimetria do pico elástico devido à formação dos pares elétron-buraco. A forma da curva da eq. (A.10) é mostrada na figura A.2.

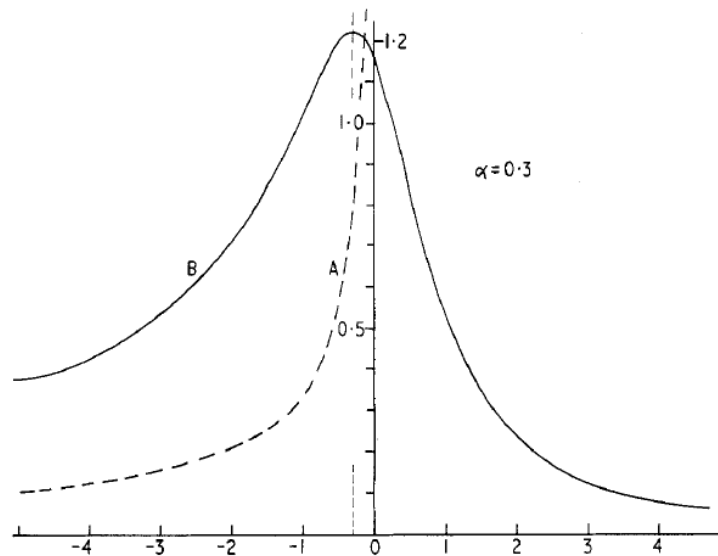


Figura A.2 : Curva da fotoemissão segundo o modelo de Doniach-Sunjic para um coeficiente de assimetria $\alpha = 0,3$. [DONIACH, 1978]

Embora este modelo possa descrever razoavelmente bem curva do pico de fotoemissão, ela possui o inconveniente de divergir quando integrada em todos os intervalos de energia.

B. Modelo de Hopfield-Wertheim-Citrin

Para que possamos calcular o efeito da excitação por formação de pares elétron-buraco sobre o espectro de fotoemissão do metal, vamos aplicar o método perturbativo desenvolvido por Hopfield-Wertheim-Citrin [HOPFIELD, 1969; WERTHEIM,1978]. Aqui eles consideram a ação de um potencial súbito V_0 aplicado sobre um gás de elétrons. O termo de curto-alcance deste potencial tem elementos de matriz V_0 constantes nos estados próximos à energia de Fermi. Segundo a regra de Ouro de Fermi, a probabilidade de transição $P(E)$ para a excitação de energia E é dada proporcional a:

$$P(E) \propto \frac{V_0^2}{E^2} \quad (\text{B.1})$$

Pode-se mostrar que para excitações de baixa ordem a densidade de estados pares elétron-buraco $g_{e-h}(E)$ é $N_0^2 E$, em que N_0 é a densidade de estados próximos à E_F . Dessa forma, o número médio de pares elétron buraco que será produzido pela ação do potencial V_0 será

$$\bar{n} = \int_0^{E_C} P(E) d_{e-h}(E) dE \quad (\text{B.2})$$

$$\bar{n} = \int_0^{E_C} \frac{V_0^2}{E^2} (N_0^2 E) dE \quad (\text{B.3})$$

$$\bar{n} = V_0^2 N_0^2 \int_0^{E_C} \frac{dE}{E} \quad (\text{B.4})$$

Em que E_C é a energia de corte (*cut-off energy*). À princípio, o espectro de excitações pode ser determinado por uma convolução do espectro de excitações discretas à energia E expressa por:

$$f_i(E) = \left(1 - \frac{V_0^2}{E_i^2}\right) \delta(E) + \frac{V_0^2}{E_i^2} \delta(E - E_i) \quad (\text{B.5})$$

Em que o primeiro termo corresponde ao caso em que a excitação não foi gerada, correspondendo a eventos fora da região de fotoionização (*threshold*); e o segundo termo corresponde às excitações dentro da região de ionização.

A cálculo da probabilidade para todas as N excitações possíveis que formam o espectro $f(E)$ será dada por:

$$f(E) = \prod_i^N f_i(E) \quad (\text{B.6})$$

Esta convolução pode ser reduzida a um produto infinito por meio de uma transformada de Fourier de $f(E)$ no domínio do tempo na forma:

$$F(t) = \int_0^{+\infty} \prod_i^N f_i(E') \exp(-iE't) dE' \quad (\text{B.7})$$

$$F(t) = \int_0^{+\infty} \prod_i^N \left[\left(1 - \frac{V_0^2}{E_i^2} \right) \delta(E') + \frac{V_0^2}{E_i^2} \delta(E' - E_i) \right] \exp(-iE't) dE' \quad (\text{B.8})$$

$$F(t) = \prod_i^N \left[\exp(-i \cdot 0 \cdot t) - \frac{V_0^2}{E_i^2} \exp(-i \cdot 0 \cdot t) + \frac{V_0^2}{E_i^2} \exp(-iE_it) \right] \quad (\text{B.9})$$

$$F(t) = \prod_i^N \left[1 - \frac{V_0^2}{E_i^2} + \frac{V_0^2}{E_i^2} \exp(-iE_it) \right] \quad (\text{B.10})$$

$$F(t) = \prod_i^N \left\{ 1 + \frac{V_0^2}{E_i^2} [\exp(-iE_it) - 1] \right\} \quad (\text{B.11})$$

Esse produtório pode ser convertido a uma soma fazendo-se a aproximação

$$\prod_i^N \{1 + x_i\} = \exp \sum_i^N x_i \quad (\text{B.12})$$

Tal que

$$F(t) = \exp \left\{ \sum_i^N \left\{ \frac{V_0^2}{E_i^2} [\exp(-iE_i t) - 1] \right\} \right\} \quad (\text{B.13})$$

Agora, podemos realizar uma soma contínua de estados i , chegando-se a uma integração

$$F(t) = \exp \left\{ \int_0^{E_c} \frac{V_0^2}{E'^2} [\exp(-iE' t) - 1] dE' \right\} \quad (\text{B.14})$$

Aqui vamos introduzir a densidade de estados $g_{e-h}(E) = N_0^2 E$ sobre esta contagem,

$$F(t) = \exp \left\{ \int_0^{E_c} \frac{V_0^2}{E'^2} g_{e-h}(E) [\exp(-iE' t) - 1] dE' \right\} \quad (\text{B.15})$$

chegando à forma

$$F(t) = \exp \left\{ \int_0^{E_c} \frac{N_0^2 V_0^2}{E'} [\exp(-iE' t) - 1] dE' \right\} \quad (\text{B.16})$$

Finalmente, o perfil do espectro de fotoemissão $f(E)$ será dado pela transformada de Fourier inversa de $F(t)$

$$f(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp \left\{ \int_0^{E_c} \frac{N_0^2 V_0^2}{E'} [\exp(-iE' t) - 1] dE' \right\} \exp(iEt) dt \right\} \quad (\text{B.17})$$

No caso em que o produto $N_0^2 V_0^2$ é uma constante, que chamaremos de A , no intervalo $0 \leq E' \leq E_c$, o perfil de fotoemissão assume a forma:

$$f(E) = \frac{1}{E^{1-A}} \quad (\text{B.18})$$

Onde o expoente A está ligado aos deslocamentos de fase da teoria de espalhamento por ondas parciais. Nesse caso, pode-se mostrar A corresponderia ao coeficiente de assimetria α

Para tratar de forma mais geral a formulação de Hopfield, Wertheim e Citrin introduzem uma dependência em A com a energia, isto é, fazem $A \rightarrow A(E)$

$$A(E) = \sum_l \frac{V_0^2 N_l(E)}{E[2(2l+1)]} \quad (\text{B.19})$$

Em que $N_l(E)$ é a densidade de pares elétron-buraco atribuída a cada componente parcial dos estados de momento angular l , tal que

$$\sum_l N_l(E) = g_{e-h}(E) \quad (\text{B.20})$$

De forma geral, a função $A(E)$ é expressa por:

$$A(E) = \frac{1}{E} \int_0^{E_C} f_{FD}(E_i) \cdot n(E_i) \cdot [1 - f_{FD}(E_i + E)] \cdot n(E_i + E) dE_i \quad (\text{B.21})$$

A variação de A com a perda de energia depende, portanto, da DOS e do nível de Fermi do material. Wertheim e Citrin adotam quatro casos de DOS (os quais foram apresentados na Figura 4.4.) Esta função $A(E)$ trata-se aqui de uma função de resposta espectral para as excitações pela formação de pares elétron-buraco.

(A) Distribuição constante: $n_A(E) = 1$

(B) Distribuição constante: $n_B(E) = \sqrt{\frac{E}{E_F}}$

(C) Distribuição constante, mas nula a partir de $2E_F$

(D) Distribuição triangular, com o máximo em E_F e nula a partir de $2E_F$.

O modelo de Doniach-Sunjjic corresponde ao modelo de HWC com um tempo de vida dos pares elétron-buraco, e a DOS é constante (caso A).