

XPS e HREELS:

Duas espectroscopias de caracterização de superfícies

ANA MARIA BOTELHO DO REGO *

Os sistemas mais estudados pelas técnicas de superfície são, devido à sua fácil caracterização e a um maior domínio dos aspectos teóricos envolvidos, superfícies metálicas monocristalinas com moléculas adsorvidas com um recobrimento geralmente inferior à monocamada, sobretudo pelas técnicas baseadas nas excitações vibracionais. No entanto, a sua aplicação a superfícies reais tem tido um grande incremento nos últimos anos, em especial a superfícies poliméricas.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização de uma superfície do ponto de vista químico e/ou estrutural tem sido, desde há muito, um objectivo perseguido em domínios tão diversos como o da metalurgia, da corrosão, da catálise heterogénea das próteses médicas...

Mais recentemente com a constatação de que a solução para os materiais do futuro é combiná-los, formando materiais compósitos, o assunto redobrou de importância pois a qualidade do produto final, em qualquer material compósito, depende dramaticamente da aderência dos diversos componentes entre si, isto é, das propriedades das superfícies que vão ficar em contacto.

2. TÉCNICAS DE SUPERFÍCIE

Tal como para a caracterização de um material em volume, são usadas técnicas de difracção para o estudo da estrutura cristalina e diversas espectroscopias que põem em evidência as excitações elementares da superfície (vibracionais e electrónicas) verdadeiras impressões digitais do material. Há ainda técnicas, exclusivas do estudo das superfícies,

que permitem estudar a topologia de um grande número de superfícies – a microscopia electrónica, com ou sem varrimento, a microscopia de efeito túnel e a microscopia de força atómica.

No entanto, os projecteis usados nas técnicas de difracção e nas espectroscopias convencionais – nomeadamente fotões – são demasiado penetrantes pelo que a informação sobre a superfície fica totalmente mascarada pela do volume.

Pode-se obviar a este problema por uma de três vias:

1) Usar projecteis que interac-tuem fortemente com a superfície de modo que penetrem muito pouco e nos dêem apenas informação sobre as primeiras camadas atómicas (tipicamente, uma a cinco). Estão neste caso todas as espectroscopias que usam, como radiação incidente, iões e electrões lentos (veja-se na Fig. 1 o comprimento de escape destes últimos em vários meios).

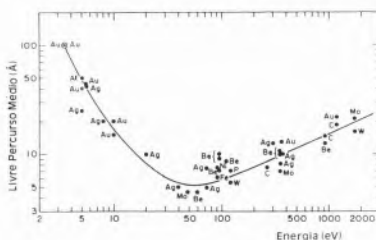


Fig 1 - Comprimento de escape de electrões em vários meios.

De entre todas elas a Espectroscopia de perda de energia de electrões lentos, de alta resolução (HREELS) adquiriu especial relevo pois ao usar electrões de muito baixa energia consegue analisar superfícies sem as destruir.

2) Usar projecteis de grande comprimento de penetração mas

analisar espécies retrodifundidas de pequeno comprimento de escape e por isso originárias das primeiras camadas irradiadas. Exemplos destas espectroscopias são as de fotoelectrão (de raios X, XPS e de Ultra-Violeta, UPS) que usam radiação electromagnética e a Auger que usa electrões de alta energia; em todas elas, no entanto, as espécies analisadas são electrões.

3) Usar e analisar projecteis muito penetrantes no meio mas em geometrias adequadas de modo que percorram selectivamente a superfície; isto é conseguido com ângulos de incidência e de análise rasantes. São exemplos desta opção a Espectroscopia de Reflexão-Absorção de Infravermelho (RAIRS) e a Difracção de Raios X em Ângulo rasante.

O número de técnicas vocacionadas para a análise de superfícies sólidas cresceu vertiginosamente nas últimas duas décadas; são geralmente representadas pela sigla da sua designação inglesa; na Fig. 2 apresentam-se de forma esquemática as opções descritas atrás e na tabela 1 e 2 a decodificação de algumas das siglas bem como as gamas de aplicação de algumas das técnicas.

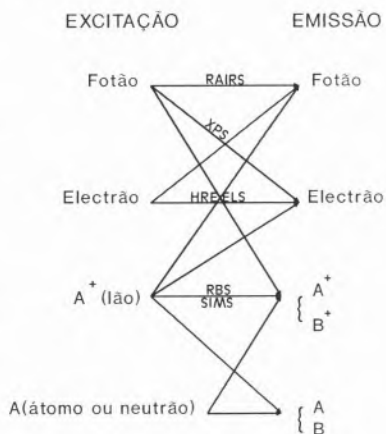


Fig. 2 - Combinações possíveis entre radiações incidentes e analisadas em técnicas de superfície.

Tabela 1 - Algumas das técnicas usadas na caracterização de superfícies:

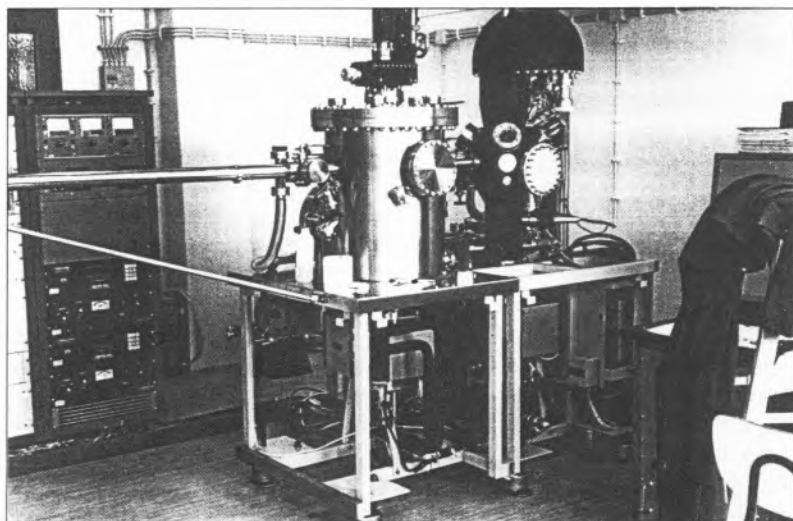
SIGLA	DESIGNAÇÃO INGLESA	DESIGNAÇÃO PORTUGUESA
EM	Electron Microscope	Microscópio Electrónico
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscópio Electrónico de Varrimento
TEM	Transmission Electron Microscope	Microscópio Electrónico de Transmissão
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Microscopia de Efeito Túnel
LEED	Low Energy Electron Diffraction	Difracção de Electrões de Baixa Energia
AES	Auger Electron Spectroscopy	Espectroscopia de Electrões Auger
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia de fotoelectrão de Raios-X
PIXE	Proton Induced X-Ray Spectroscopy	Espectroscopia de raios X induzidos por Protões
RBS	Rutherford Backscattering	Retrodifusão de Rutherford
SIMS	Secondary (Sputtered) Ion Mass Spectroscopy	Espectrometria de massa de iões secundários (ou pulverizados)
LIMS	Laser Induced Mass Spectrometry	Espectrometria de massa induzida por Laser
RAIRS	Reflection-Absorption Infra-Red Spectroscopy	Espectroscopia de Reflexão-Absorção de Infra-Vermelho

Tabela 2 - Gamas de aplicação de algumas das técnicas de superfície:

Técnica	Partícula analisada	Elementos detectáveis	Espessura analisada
AES	Electrões Auger	Li-U	20 Å
XPS	Fotoelectrões	Li-U Ligações Químicas	30 Å
SIMS	Iões secundários	H-U	10 Å
RBS	Iões retrodifundidos (H ⁺ , He ⁺)	Be-U	100 Å
HREELS	Electrões	Ligações químicas	~ 10 Å
PIXE	Raios X	Na-U	1000-10000 Å

Neste momento existe no Centro de Química Física Molecular, em Lisboa um equipamento de HREELS que permite usar energias incidentes até 50 eV, analisar todo o espectro de energias de 0 a 50 eV, bem como variar o ângulo de incidência e de análise.

Paralelamente existe um equipamento de XPS com comunicação directa com o de HREELS o que permite a análise de uma mesma amostra pelas duas técnicas nas mesmas condições ambientais. Na Fig. 3 pode observar-se uma fotografia do conjunto.



3. XPS

Nesta técnica, a radiação incidente é a de raios X sendo as fontes mais usadas a de Mg e a de Al. Grande parte dos equipamentos de XPS têm possibilidade de usar ambas.

Na tabela seguinte apresentam-se as riscas de raios X destes elementos:

Tabela 3 - Riscas de raios X do Mg e do Al.

Energia (eV)	Intensidade Relativa	Energia (eV)	Intensidade Relativa
1253,7	67	1486,7	67
1253,4	33	1486,3	33
1258,2	1,0	1492,3	1,0
1262,1	9,2	1496,3	7,8
1263,7	5,1	1498,2	3,3
1271,0	0,8	1506,5	0,42
1274,2	0,5	1510,1	0,28
1302,0	2,0	1557,0	2,0

Embora nenhuma destas fontes seja monocromática vê-se que qualquer delas tem uma riscas muito mais importante do que todas as outras centrada a cerca de 1253.5 eV para o Mg e a cerca de 1486.5 eV para o Al. Isto permite usar qualquer destas fontes sem monocromatização embora para algumas utilizações seja preferível fazê-la. Qualquer destas energias é suficientemente elevada para conseguir ionizar os electrões internos dos átomos, p. ex. os electrões 1s dos elementos do 2.^o Período. Como estes electrões conservam as suas características atómicas mesmo quando o átomo não está isolado a sua energia de ligação, E_{lig} , constitui uma excelente impressão digital do elemento. A energia cinética com que saem é aproximadamente dada por:

$$E_{cin} = E_{rad} - E_{lig}$$

A energia cinética, E_{cin} , dos electrões ejectados da superfície (de uma profundidade de cerca de 30 Å, como se infere da Fig.1) pode então

Fig. 3 - Fotografia do espectómetro integrando duas técnicas de XPS e HREELS existente no CQFM.

variando desde a energia da radiação X incidente, E_{rad} , até 0 e serem analisados, (depois de focalizados) por um selector electrostático de energia, chamado analisador, à saída do qual há um multiplicador de electrões (ou detector de electrões) como se mostra esquematicamente na figura seguinte:

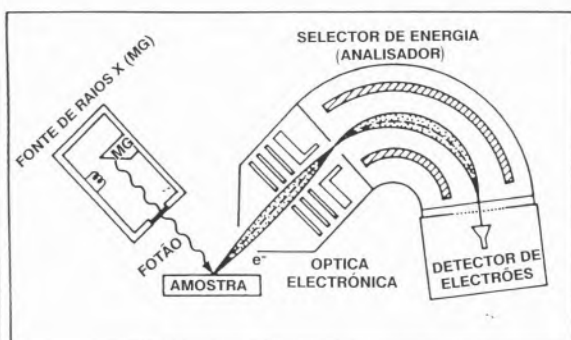


Fig. 4 - Representação esquemática de um dispositivo XPS.

O resultado é um espectro como o que se apresenta, a título de exemplo, na figura seguinte, obtido com uma amostra de grafite:

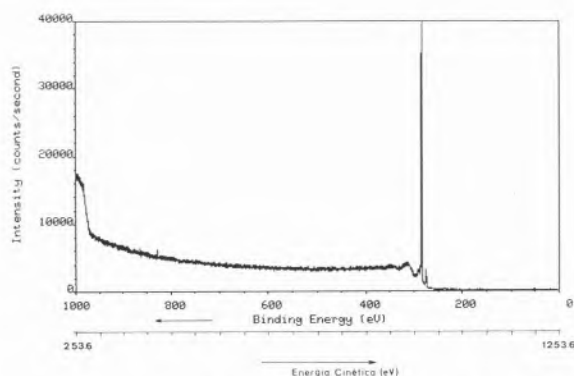


Fig. 5 - Espectro XPS de uma amostra de grafite. A energia de ligação do electrão 1s do carbono é de cerca de 285 eV.

Para elementos do mesmo período, as energias de ligação dos electrões de um dado subnível – por exemplo os 1s – aumentam com a carga nuclear. Na tabela seguinte apresentam-se as energias de ligação dos electrões 1s nos elementos do 2.^o período:

Tabela 4 - Energias de ligação dos electrões 1s para os elementos do 2.^o Período.

	Li	Be	B	C	N	O	F
Z	3	4	5	6	7	8	9
E_{1s} (eV)	55,5	111,6	190,3	285,1	397,9	531,6	684,9

A esta técnica, devido à sua capacidade para fazer análise química, e porque foi a primeira técnica espectroscópica em que a radiação medida era de electrões, chamou-se-lhe durante muito tempo ESCA, abreviatura de Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Hoje essa designação tende a ser abandonada porque há outras técnicas de análise química cuja radiação de trabalho (de excitação, de análise ou ambas as coisas) também é a de electrões.

Através da medida da energia de ligação esta técnica é, então, identificativa de elementos, mas não se fica por aí pois um longo trabalho de

padronização permitiu torná-la quantitativa.

Com efeito a probabilidade de excitar electrões dos diferentes subníveis não é igual entre si e para um mesmo subnível varia de elemento para elemento; para além disso a sensibilidade instrumental também não é a mesma para todas as energias cinéticas (varia com E^{-1}). Assim cada equipamento inclui, na sua biblioteca de dados, factores de quantificação que associados às áreas dos respectivos picos permitem fazer doseamentos. A tabela seguinte é um excerto da biblioteca de dados existente no equipamento que neste momento funciona em Lisboa:

Ident.	Peak Energy	Atomic Weight	Start Region	End Region	Sweep Time	No. Sweeps	Step Size	Quant. Factor	Energy Type
Li1s	55.50	6.939	65.0	45.0	60	1	0.10	0.020	BE
Be1s	111.60	9.012	122.0	102.0	60	1	0.10	0.059	BE
B1s	190.30	10.811	200.0	180.0	60	1	0.10	0.130	BE
C1s	285.10	12.010	300.0	280.0	60	1	0.10	0.250	BE
N1s	397.90	14.000	410.0	390.0	60	1	0.10	0.420	BE
O1s	531.60	15.990	543.0	523.0	60	1	0.10	0.660	BE
F1s	684.90	18.999	700.0	680.0	60	1	0.10	1.000	BE
Na1s	1071.40	22.989	1080.0	1060.0	60	1	0.10	2.300	BE
Mg2p	49.75	24.310	60.0	40.0	60	1	0.10	0.120	BE
Al2p	72.65	26.981	83.0	63.0	60	1	0.10	0.185	BE
Si2p	99.15	28.080	109.2	89.2	60	1	0.10	0.270	BE
P2p	132.90	30.974	142.9	122.9	60	1	0.10	0.390	BE
S2p	164.05	32.064	174.1	154.1	60	1	0.10	0.540	BE
Cl2p	199.90	35.450	209.9	189.9	60	1	0.10	0.730	BE
Ar2p	241.30	39.948	251.3	231.3	60	1	0.10	0.960	BE

3.1 Desvios químicos

Ao contrário dos electrões internos, os electrões de valência são bastante perturbados pela vizinhança atómica que rodeia o átomo em que estão integrados, de tal modo que pode haver uma redistribuição electrónica dos electrões de valência quer no sentido da rarefacção (se o elemento estiver rodeado por outros mais electronegativos) quer no sentido do adensamento (se o elemento se ligar a outro menos electronegativo). Esta redistribuição dos electrões de valência vai provocar algumas modificações, ainda que ligeiras, na energia dos electrões internos – os chamados desvios químicos.

Assim, se a nuvem electrónica de valência se rarefizer, o efeito de blindagem exercido sobre os electrões mais internos diminui, a carga nuclear efectiva aumenta e os electrões internos ficam mais ligados ao núcleo; quando forem fotoionizados sairão com uma energia cinética menor. Pelo contrário, quando a nuvem se adensa os electrões, com menor energia de ligação, sairão com maior energia cinética.

Podemos assim, através deste efeito, identificar diferentes estados de oxidação de um dado elemento (e assim identificar a existência ou não de óxidos à superfície) bem, como identificar grupos moleculares distintos envolvendo os mesmos elementos (por

exemplo distinguir um grupo álcool de um grupo carboxílico).

Na figura seguinte mostram-se, sobrepostos, dois espectros de uma amostra de alumínio submetida a dois tratamentos diferentes de superfície: no caso I, a amostra foi mergulhada em água por um período de alguns dias após limpeza com um canhão de iões, sob vácuo; no caso II, o espectro foi obtido após decapagem química da

amostra e rápida introdução na câmara de análise; no segundo vêem-se perfeitamente dois picos correspondentes ao alumínio: o da direita (menor energia de ligação) com origem no alumínio com estado de oxidação 0 e o da esquerda no Al^{3+} ; na primeira a espessura da camada de óxido é suficiente para mascarar completamente o pico do alumínio não oxidado.

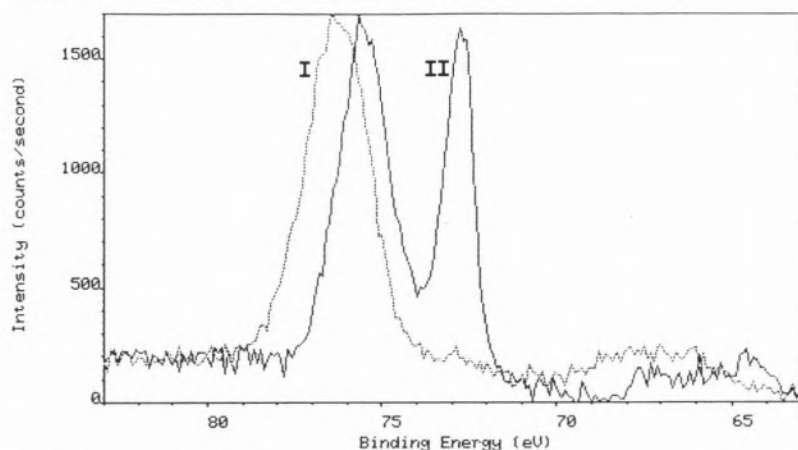


Fig. 6 - Espectros sobrepostos de uma mesma amostra de alumínio submetida a dois tratamentos superficiais diferentes.

3.2 Electrões Auger

Nos espectros XPS aparecem ainda outros picos que não são devidos a fotoelectrões: são picos Auger. Os electrões Auger resultam do seguinte: Quando um electrão interno, por exemplo da camada K, é fotoionizado deixa uma lacuna nessa camada. Essa lacuna pode então ser preenchida por um electrão mais externo, por exemplo da camada L; essa transição faz-se com libertação de energia que por sua vez pode ser usada na ionização de um outro electrão do átomo, por exemplo da camada L; esse electrão sai então com uma energia cinética independente da energia incidente e dada, aproximadamente, por:

$$E_{cin} = E_L - E_K + E_L$$

e à transição Auger respectiva, esquematizada na Fig. 7 chamaríamos KLL.

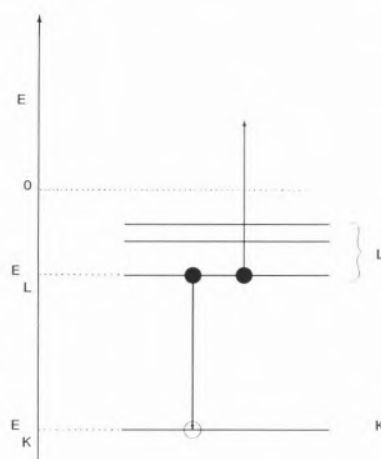


Fig. 7 - Representação esquemática do mecanismo de emissão Auger.

Se num dado espectro houver dúvidas quanto à natureza de um pico (fotoelectrão ou XPS) basta mudar a fonte de excitação. Os picos cuja energia cinética se altera são devidos a um mecanismo de fotoelectrão, os outros, cuja energia cinética se mantém constante, a um mecanismo Auger.

4. HREELS

Nesta técnica quer a radiação incidente quer a analisada é constituída por electrões.

Um electrão interaccua com um meio de múltiplas maneiras dependendo a importância relativa das várias interacções da energia primária do electrão. Na Fig. 8 esquematizam-se algumas das interacções possíveis entre um electrão e um meio sólido.



Fig. 8 - Algumas das interacções possíveis entre um electrão incidente e um meio sólido.

Os electrões emitidos são analisados como o eram os fotoelectrões no XPS e o espectro obtido tem a seguinte forma genérica, quando os electrões incidentes têm uma energia primária muito maior do que 50 eV:

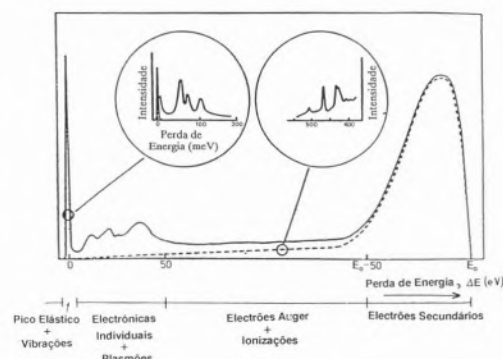
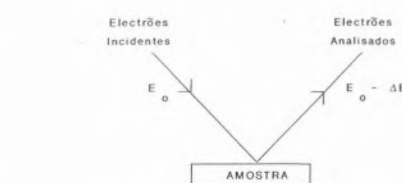


Fig. 9 - Forma genérica de um espectro de perda de energia de electrões para uma energia primária muito maior do que 50 eV.

O espectro pode dividir-se nas quatro regiões assinaladas na Fig. 9 de acordo com os tipos de excitações que estão na origem dos picos que aí aparecem:

— Na região designada por pico elástico + vibrações o electrão colide elasticamente com a superfície (é reflectido com uma energia igual à incidente) ou perde quantidades muito pequenas de energia (< 1 eV) na excitação de estados vibracionais e/ou rotacionais.

— Na região seguinte situam-se os electrões que perderam energia para excitações electrónicas individuais (por exemplo, transições $\pi-\pi^*$ em anéis benzénicos, transições interbandas) ou colectivas — também chamadas plasmões.

Estas excitações colectivas envolvem os electrões de condução dos metais e os de valência nos semicondutores e dielétricos. As suas energias típicas de excitação — que vão de 6 eV nos metais mais leves a 20 eV nos dielétricos, no caso de se passarem em volume — vêm diminuídas de um factor de cerca de $\sqrt{2}$ quando se passam em superfície.

— Na região designada por electrões Auger + Ionização aparecem os electrões cuja energia foi perdida para excitar ou ionizar electrões de camadas internas e os electrões Auger pelo mecanismo anteriormente descrito.

— Na região designada por electrões secundários aparecem os electrões resultantes de ionizações e os primários que perderam a maior parte da sua energia em interacção com o meio.

A técnica conhecida por HREELS (EELS de alta resolução) é concebida especialmente para estudar a primeira região. A alta resolução justifica-se por as excitações envolvidas diferirem umas das outras de alguns meV ($1 \text{ meV} < 8 \text{ cm}^{-1}$). Para além disso, as energias primárias neste caso são pequenas (da ordem de alguns eV) para que a probabilidade de excitar vibrações seja o maior possível, uma vez que os restantes canais de excitação não são ainda importantes (p. ex. a excitação de plasmões, a emissão de electrões Auger, a ionização dos electrões mais internos não são possíveis com electrões de baixa energia).

Do ponto de vista instrumental,

o que distingue o HREELS do EELS é o cuidado que põe na monocromatização dos electrões incidentes. Na fig. seguinte apresenta-se esquematicamente

o espectrómetro de HREELS existente em Lisboa onde se destaca a dupla monocromatização do feixe incidente.

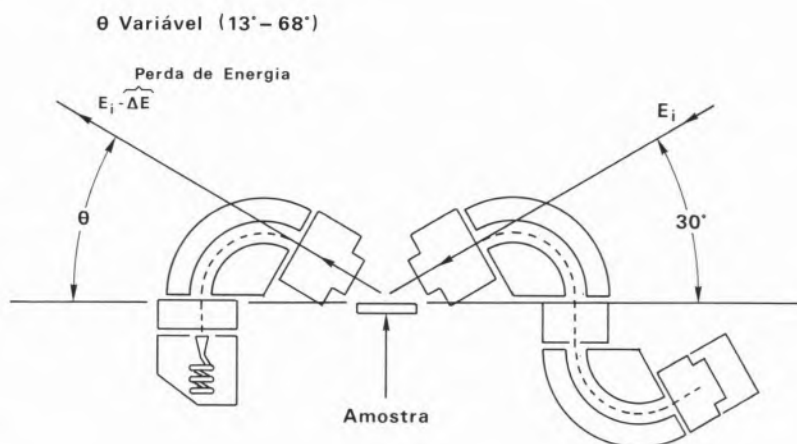
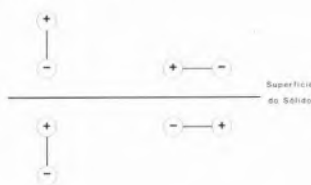


Fig. 10 - Representação esquemática do espectrómetro de perda de energia de electrões de alta resolução.

A energia incidente é fixada pela diferença de potencial entre o filamento emissor de electrões e a amostra pelo que a superfície da amostra deve ser perfeitamente regular para que a monocromatização não seja destruída.

Este tipo de espectroscopia parece então semelhante à espectroscopia de infra-vermelho (I.V.). Os electrões podem excitar estados vibracionais por mecanismo dipolar e aí as regras de selecção são semelhantes às encontradas em I.V. (nomeadamente, só são excitadas vibrações que impliquem uma modificação do momento dipolar).

Numa superfície metálica (de preferência monocristalina) com moléculas adsorvidas esta regra de selecção tem uma consequência imediata: só podem ser excitados modos vibracionais perpendiculares à superfície uma vez que os momentos dipolares paralelos são anulados pelos respectivos dipolos imagem, ao contrário dos perpendiculares que são reforçados como se pode observar na figura seguinte:



Os electrões elasticamente reflectidos apresentam um máximo de intensidade bastante agudo numa direcção de análise que faz com a superfície um ângulo igual ao de incidência (reflexão especular); o mesmo acontece com os que sofreram perdas induzidas por mecanismo dipolar.

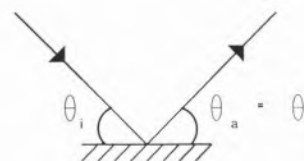


Fig. 12 - Geometria da reflexão especular.

O outro regime possível de interacção é chamado regime de impacto e passa-se a distâncias muito menores entre o electrão e a espécie a excitar. É teoricamente mais difícil de tratar mas em contrapartida é responsável pela existência de transições dipolarmente proibidas.

Fazendo, então, estudos angulares da intensidade das diferentes perdas vibracionais de uma dada

Fig. 11 - Dois momentos dipolares, um perpendicular e outro paralelo à superfície com os respectivos dipolos imagem.

amostra podemos conhecer a orientação de moléculas sobre uma superfície metálica.

Os estudos feitos por nós com esta técnica têm incidido sobre outro tipo de sistemas: filmes poliméricos. Para evitar problemas de polarização das amostras, os filmes devem ser muito finos (espessura < 100 Å) o que implica, em princípio, alguma irregularidade da superfície. A direcção especular deixa de ser privilegiada e a análise angular deixa de ter a importância que tinha no

caso das superfícies metálicas com moléculas adsorvidas. O recurso ao método, muito usual em qualquer técnica espectroscópica, que é o da substituição isotópica, permitiu evidenciar as potencialidades da HREELS quando aplicada a sistemas dieléctricos.

Na Fig. 13 representam-se os espectros HREELS obtidos para quatro polistirenos selectivamente deuterados (a substituição de um hidrogénio por um deutério reduz a frequência de vibração de um factor de $\approx \sqrt{2}$).

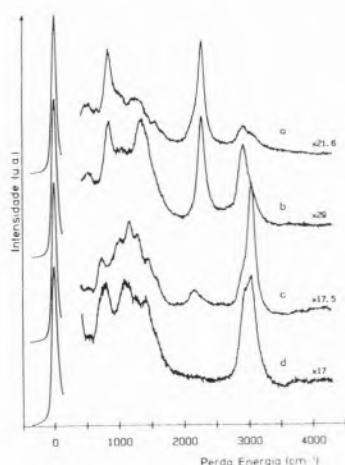


Fig. 13 - Espectros de 4 polistirenos selectivamente deuterados: a) Completamente deuterado excepto nos grupos terminais; b) Deuterado nos anéis; c) Deuterado parcialmente na cadeia (2/3 dos hidrogénios são substituídos); d) completamente hidrogenados.

A análise destes espectros mostra que o pico a cerca de 3000 cm^{-1} situado na zona da vibração C-H de elongação está presente mesmo no polistireno completamente deuterado. As razões para isso podem ser variadas: i) pode dever-se a uma perda múltipla (a soma das duas bandas situadas a energias mais baixas) ii) pode ter origem numa contaminação com gorduras (embora todas as precauções tenham sido tomadas no sentido de as evitar); iii) pode dever-se à contribuição de grupos terminais.

Ora, o polistireno, dito completamente deuterado, tinha de facto grupos terminais com hidrogénio. Feitos espectros de polistirenos diferentemente hidrogenados nos grupos terminais, dos quais se mostram dois na figura seguinte, verifica-se que o pico aumenta de intensidade para o polistireno com mais hidrogénios nos grupos terminais.

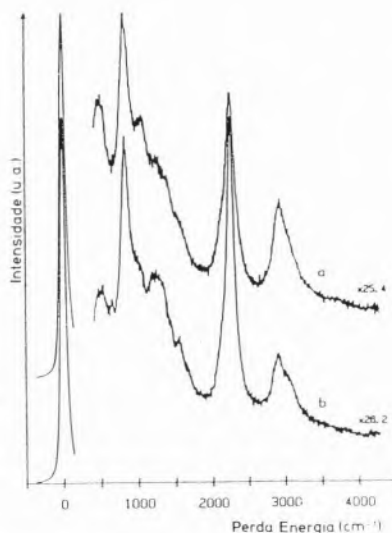


Fig. 14 - Espectros de HREELS de dois polistirenos diferentemente hidrogenados nos grupos terminais: a) um grupo terminal é $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, o outro é $-\text{H}$; b) Ambos os grupos são $-\text{H}$.

Esta sequência sugere que, pelo menos parcialmente, os grupos terminais são responsáveis pela existência desta perda o que significa que devem estar preferencialmente à superfície.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sistemas mais estudados pelas técnicas de superfície são, devido à sua fácil caracterização e a um maior domínio dos aspectos teóricos envolvidos, superfícies metálicas monocristalinas com moléculas adsorvidas com um recobrimento geralmente inferior à monocamada, sobretudo pelas técnicas baseadas nas excitações vibracionais (HREELS). No entanto, a sua aplicação a superfícies reais tem tido um grande incremento nos últimos anos em especial a superfícies poliméricas.

Dada a pequena profundidade de análise, qualquer contaminação, por mais pequena que seja, pode mascarar completamente a superfície. Há, assim, que assegurar uma extrema limpeza da superfície e por isso deve ser analisada em ultra-alto-vácuo e previamente limpa já em condições de alto vácuo ou, no caso de superfícies modelo, deverá mesmo ser preparada *in situ*.

É, portanto, indispensável em qualquer equipamento de caracterização de superfícies, ter acoplada uma câmara de tratamento e preparação de amostras que inclua, pelo menos, uma unidade de limpeza (um canhão de iões) uma unidade de clivagem e ainda um sublimador que permita preparar vários tipos de amostras *in situ* de maneira controlada.

Para estudos de reacções catalizadas é ainda indispensável que a adsorção das moléculas na superfície metálica se faça na própria câmara de análise.

No caso destas duas técnicas, devido ao pequeno livre percurso médio dos electrões envolvidos, a necessidade de se trabalhar em ultra-alto-vácuo existe independentemente das considerações feitas anteriormente.

Para ambas as técnicas há ainda que assegurar um bom escoamento de cargas para que a superfície não se carregue electricamente pois isso alterará o potencial a que está a amostra e portanto a energia dos electrões incidentes no caso da HREELS e a energia dos electrões emitidos em ambas as técnicas.

* Centro de Química Física Molecular da Universidade Técnica de Lisboa