



Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X aplicados a Sistemas Inorgânicos

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)



Prof Dr Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

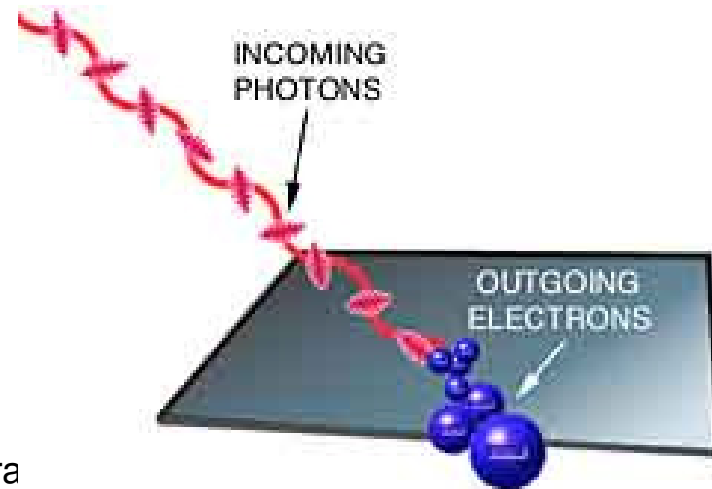
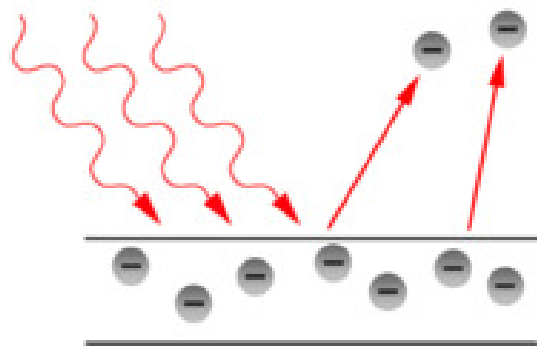
Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

Espectroscopias de Fotoemissão

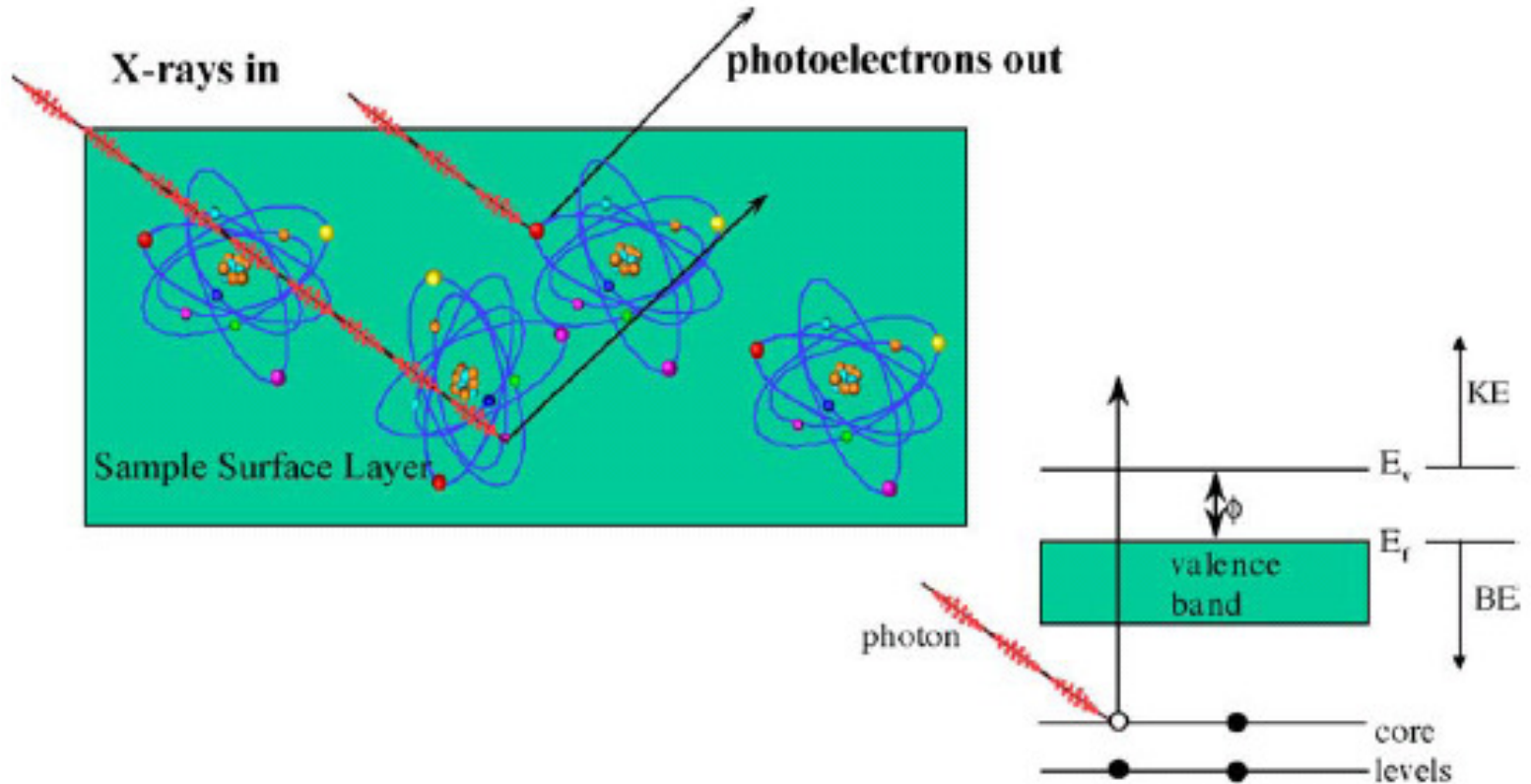
- Nome genérico de um conjunto de técnicas da classe das **espectroscopias de elétrons** baseadas no **efeito fotoelétrico** onde uma molécula, líquido ou sólido é sondado com um feixe de radiação eletromagnética (raios-X ou radiação ultra-violeta).

Efeito Fotoelétrico e o Fóton

Em seu artigo “*On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light*”, Albert Einstein propôs que a energia dos fotoelétrons aumentava segundo a energia do fóton incidente, mas independentemente da intensidade da luz utilizada. Esta assertiva foi comprovada por Robert Andrews Milikan em 1915.



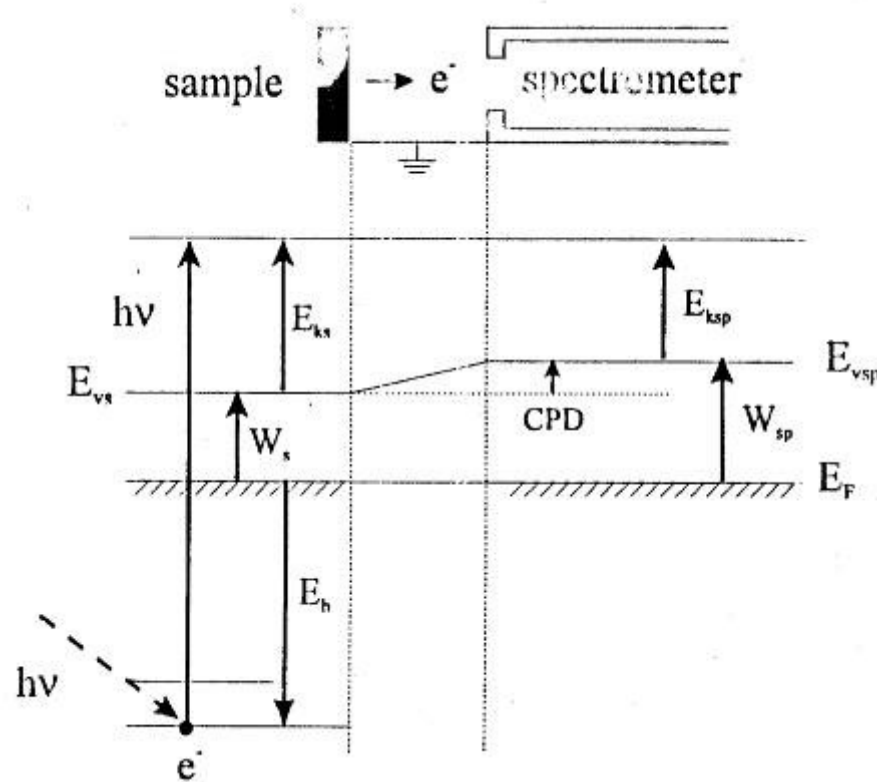
O Processo de Fotoemissão



Contato Elétrico entre Espectrômetro e Amostra

Níveis de Energia

CPD= Diferença de Potencial de Contato;
 E_{vs} = nível de vácuo da amostra
 E_{vsp} = nível de vácuo do espectrômetro;



Equação Fundamental

Amostras Condutoras

$$E_L = E_f - E_i = h\nu - E_c - W - E_r$$

W = função trabalho

E_c = energia cinética

E_L = energia de ligação

E_r = energia de relaxação

Equação Fundamental

Amostras Semicondutoras e Isolantes

$$E_L = E_f - E_i = h\nu - E_c - W - E_r - V_c$$

V_c = potencial de carregamento gerado pela falta de compensação de carga na interface

Função Trabalho

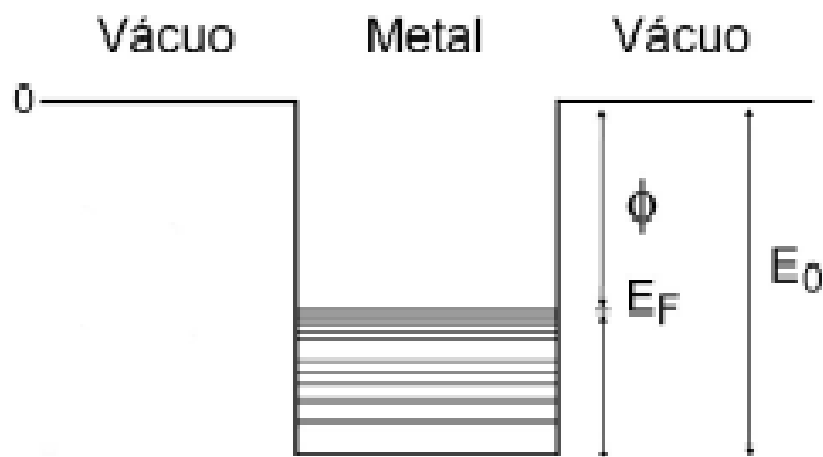


Figura 2. O “poço de potencial” e os níveis de energia dos elétrons “livres” de um metal. Os níveis de energia estão ocupados para uma energia $E \leq E_F$ e vazios para $E > E_F$, onde a energia do último nível ocupado é denominada de Energia de Fermi. A função trabalho, Φ , é a energia necessária para trazer um elétron da Energia de Fermi até o topo do poço de potencial, situação que corresponde a um elétron livre do metal e com energia cinética zero (repouso).

Analogia com a Mecânica

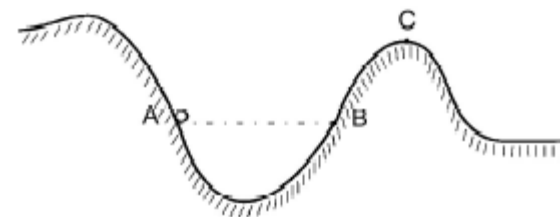


Figura 3. Uma bolinha solta em repouso a partir do ponto A, numa rampa lisa, no máximo alcança o ponto B. Para escapar para a plataforma da direita seria necessário fornecer-lhe uma energia adicional.

C.M. C. de Castilho, Revista Brasileira de Ensino de Física, 25, 4, 364-373, 2003

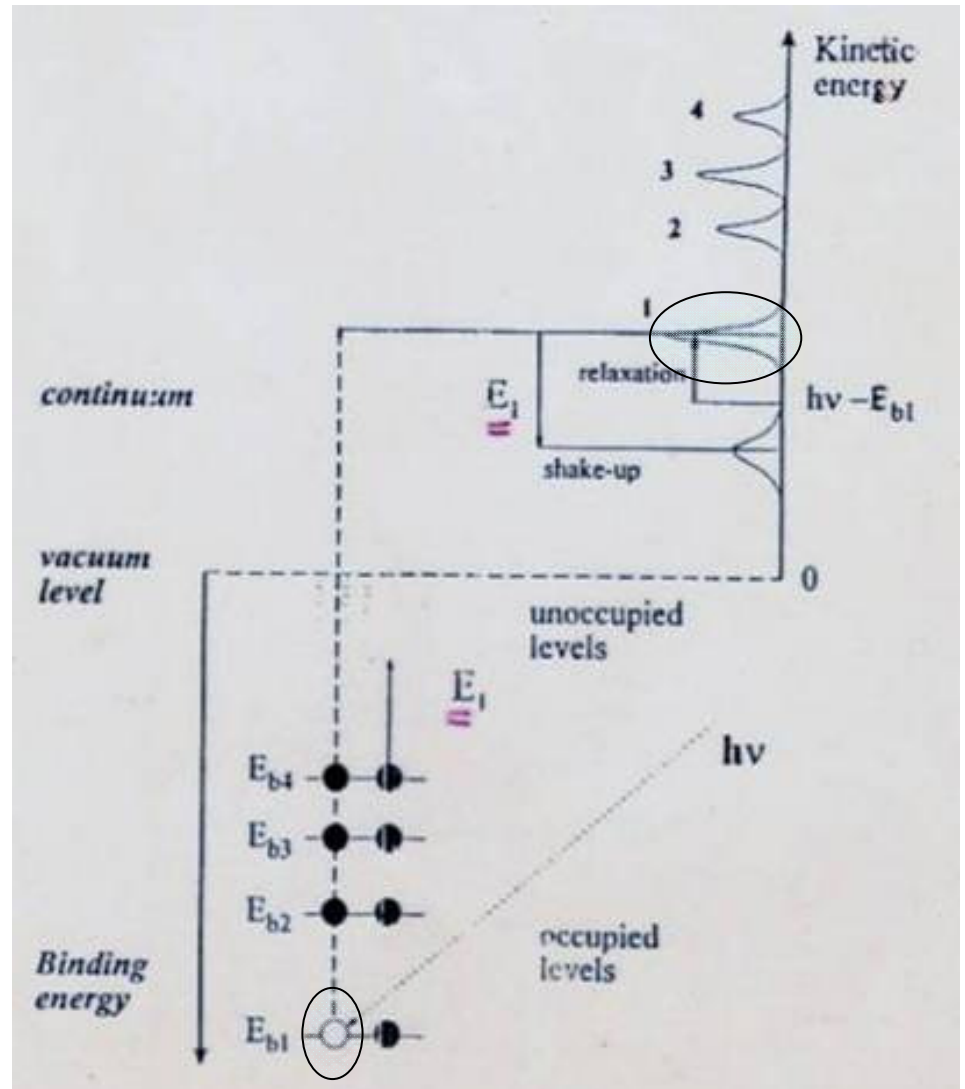
Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

- 2010

Níveis de Energia, Fotoemissão e Espectro de Fotoemissão

As espectroscopias de Fotoemissão sondam os níveis de energia de minha molécula ou sólido, quer sejam eles discretos ou formando bandas.

Cada orbital (nível de energia) de sua molécula ou sólido terá no mínimo um pico no espectro.



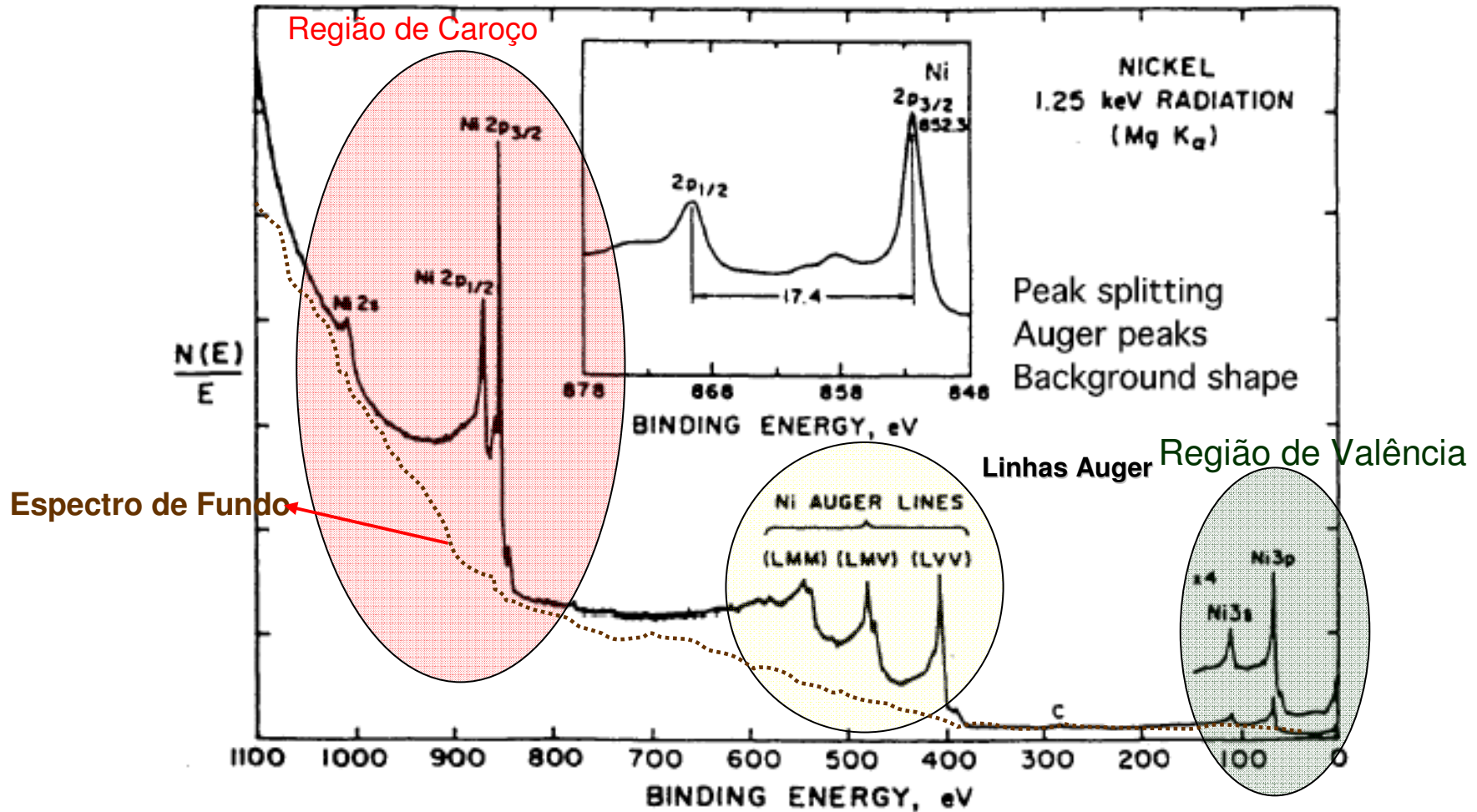
Profundidade de Análise

Características Analíticas

- **Detecta Elementos do Li até o U**
- **Na maioria das vezes não é destrutiva**
- **Análise semi-quantitativa a quantitativa**
- **Distingue estados de oxidação (V^{+2} de V^{+3})**
- **Distingue ambientes químicos (C-H de C-N)**
- **Sensível à polarizabilidade do meio que cerca o elemento sonda**
- **Materiais isolantes semicondutores e condutores**
- **Gases, Líquidos e Sólidos**
- **Extremamente sensível à superfície (5-100Å)**
- **Limite de detecção de 0,01 a 0,5 átomos %**
- **Resolução Espacial de 10 μ m**
- **Imagem com Mapeamento de elementos e funções químicas na superfície**

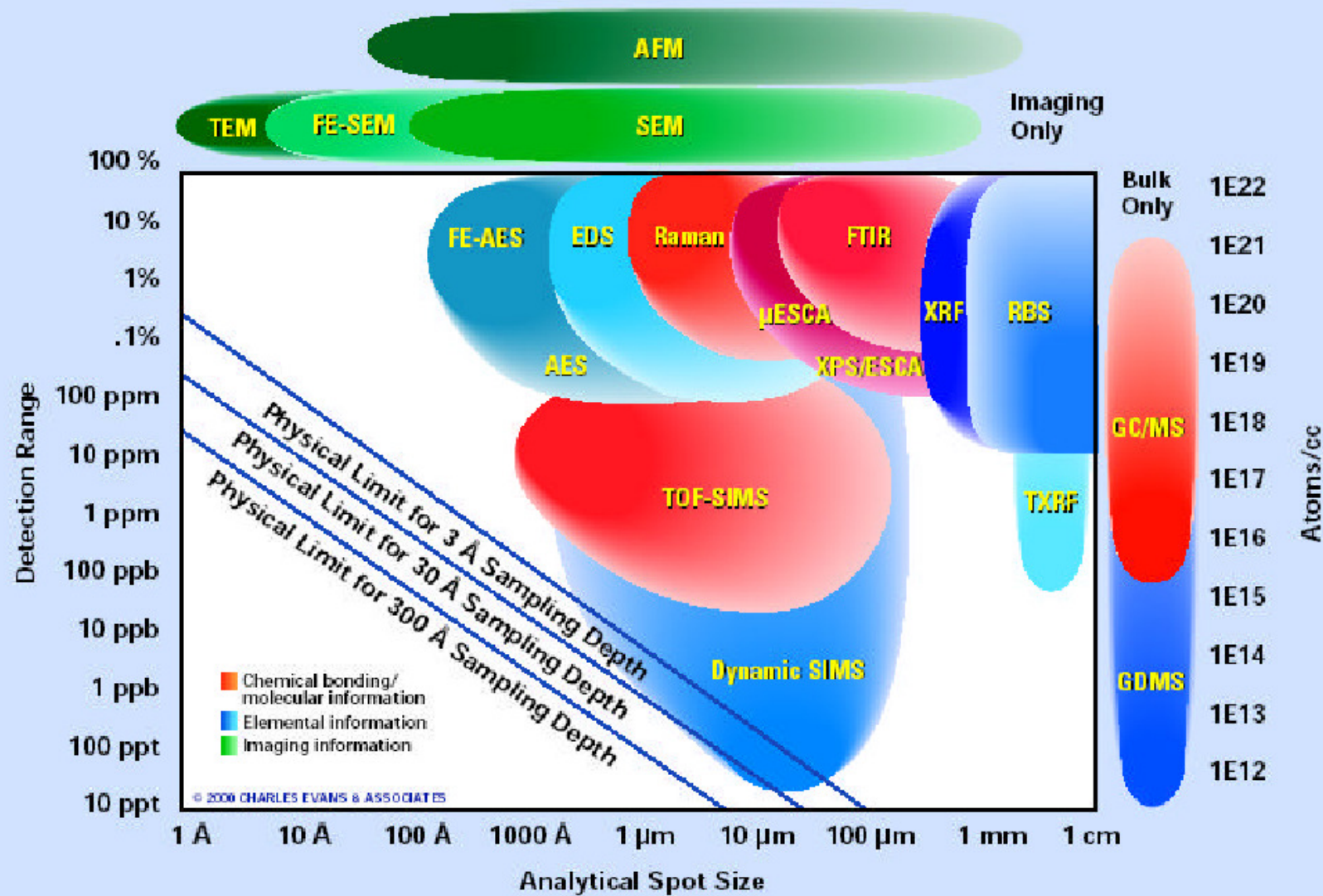
Espectro de XPS

Linhas de Fotoemissão



XPS vs Outros Métodos Físicos de Caracterização

Analytical Resolution versus Detection Limit

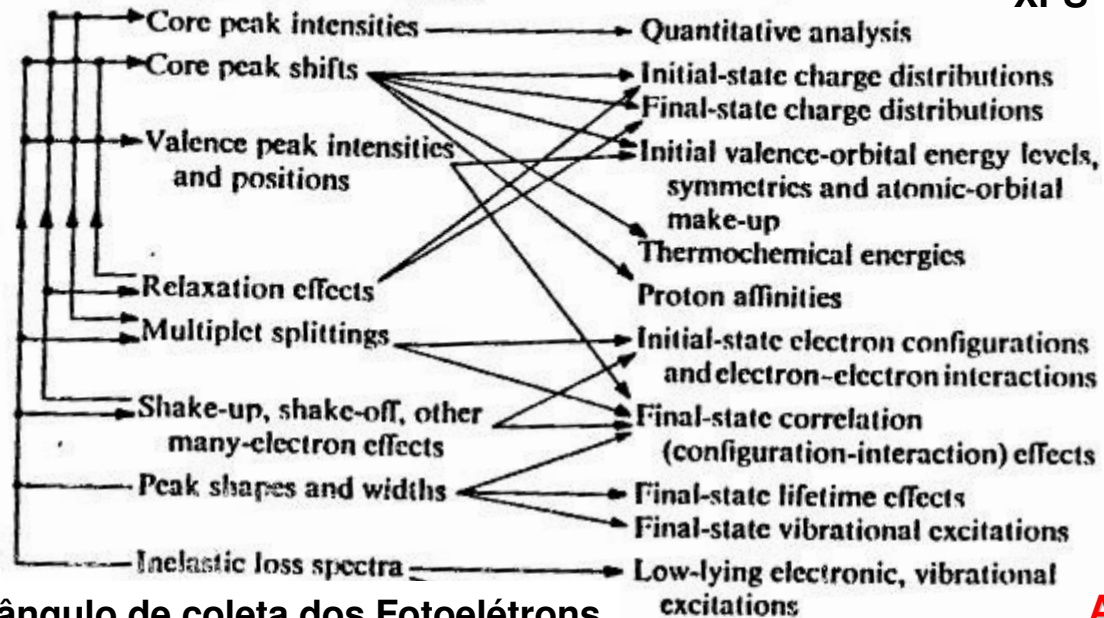


Mapa de Correlação

Característica Espectral vs Informação

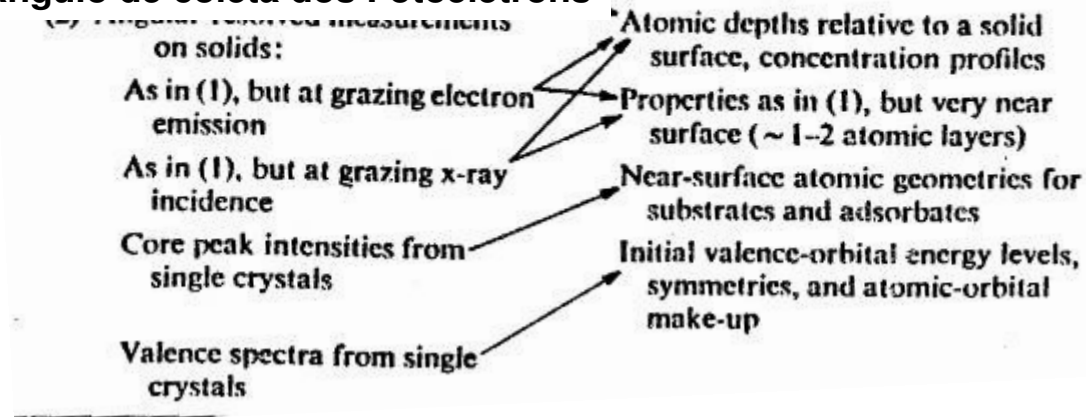
Medidas em um único ângulo de coleta dos Fotoelétrons

XPS



Medidas em vários ângulo de coleta dos Fotoelétrons

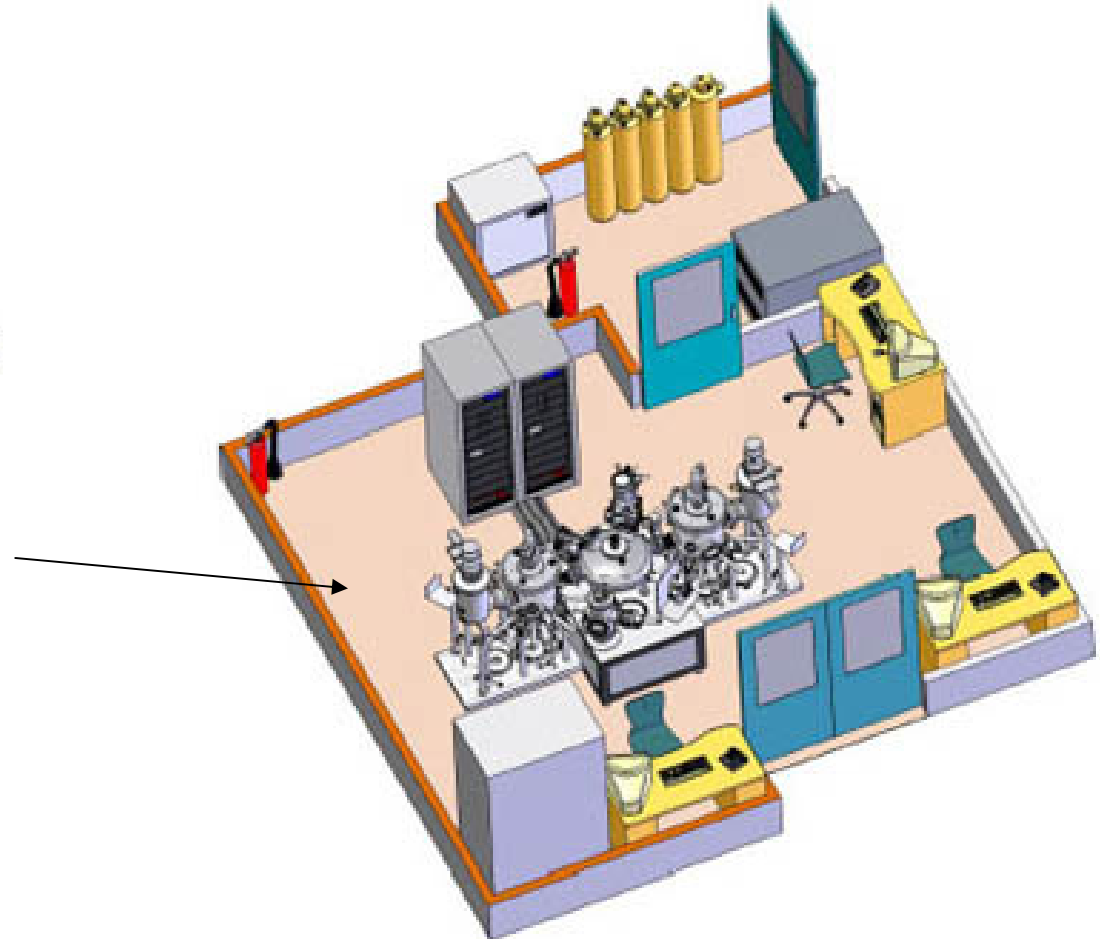
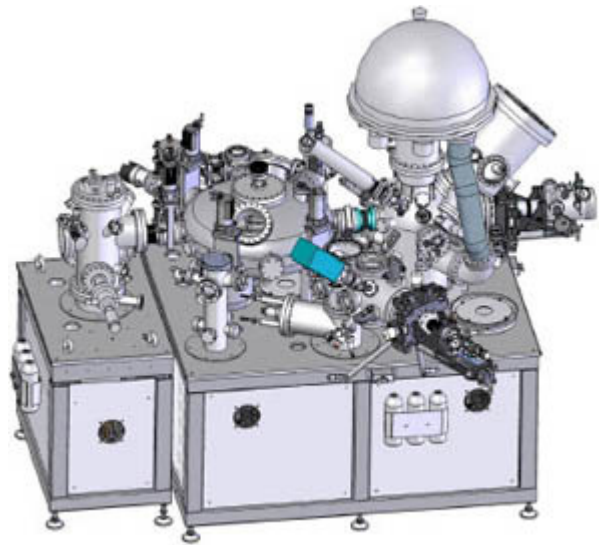
ARXPS



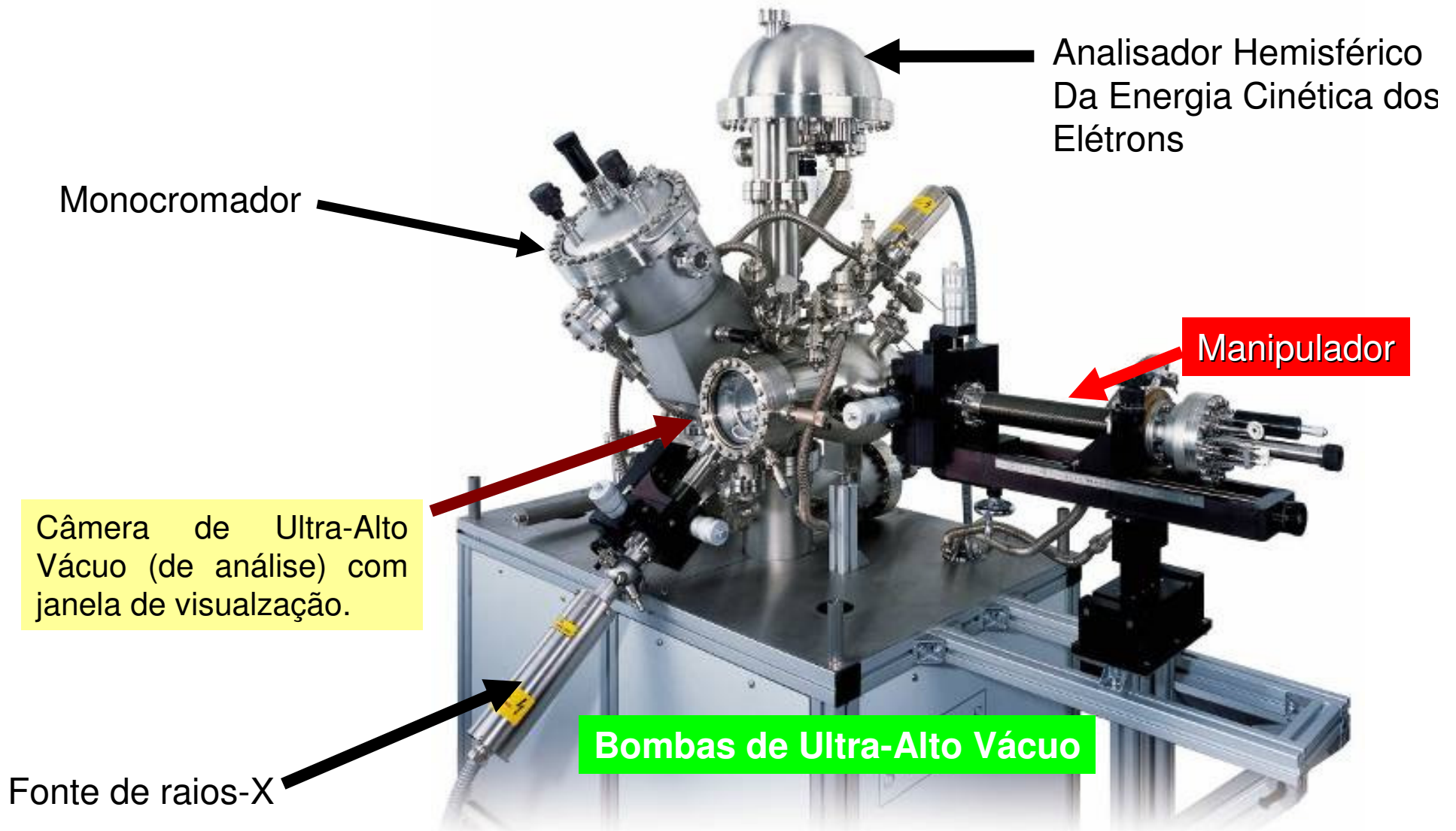
Instrumentação

Sistemas de UHV

Uma Breve Introdução



Visão Geral de um Espectrômetro para XPS



Esquema Geral do Equipamento

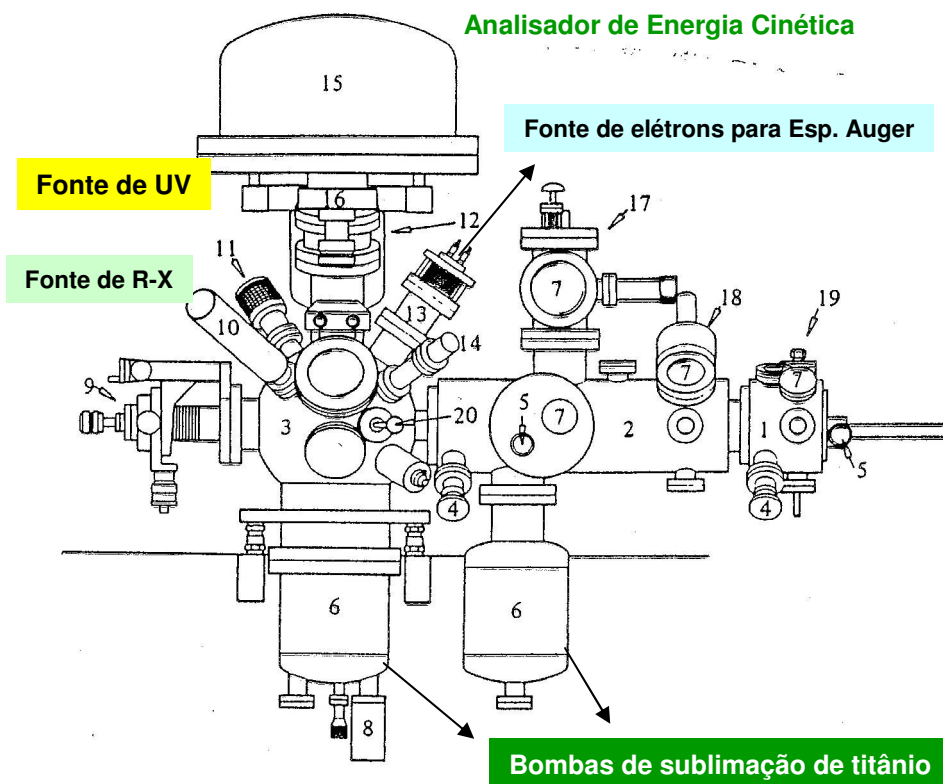


Figure 2.1 Front elevation of a typical multitechnique XPS instrument, based on the VG ESCALAB Mk II design: 1 fast entry specimen insertion lock (stainless steel); 2 UHV specimen preparation chamber (stainless steel); 3 UHV experimental/analysis vessel (mu-metal); 4 viton-sealed gate valve; 5 rotary drive to specimen transfer mechanism; 6 titanium sublimation pump vessel (stainless steel); 7 viewport; 8 autocarousel motor drive; 9 high precision (X , Y , Z translation and θ tilt) specimen manipulator; 10 twin anode X-ray source (Al/Mg); 11 UV discharge source (UPS); 12 monochromated X-ray source (Al/Ag) 13 2000 Å electron source (AES, SEM, SAM); 14 scanning ion source; 15 electron energy analyser vessel (mu-metal); 16 detector (single or multichannel); 17 specimen fracture stage; 18 static, broad beam ion source; 19 high pressure gas reaction/catalysis cell; 20 'Wobble stick' specimen transfer fork (After Christie, 1989).

Vácuo e Bombas de Vácuo

Classificando o grau de Evacuação

- **Baixo Vácuo (Rough Vacuum)** — $760-10^{-3}$ Torr
- **Alto Vácuo (High Vacuum)** — $10^{-4}-10^{-8}$ Torr
- **Ultra-Alto Vácuo (Ultra High Vacuum)** — $10^{-9}-10^{-12}$ Torr

1 Torr = 1 mBar = 1 mm Hg; 1 atm = 760 mm Hg

Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
- 2010

Ilustrando Vácuo

- Pressão atmosférica = 760 torr, 760 mm Hg ou 100 kPa
- aspirador = cerca de 300 torr ou 40 kPa
- Bomba de vácuo *mecânica* de laboratório = cerca de 10 millitorr ou 1,3 Pa
- próximo do espaço sideral = cerca de 10^{-6} torr ou 130 μ Pa
- pressão na Lua = cerca de 10^{-8} torr ou 1,3 μ Pa
- Espaço interestelar = cerca de 10^{-10} torr ou 13 nPa
- Câmara de vácuo tipo cryopump usada no método de fabricação de filmes cristalinos orientados epitaxialmente via feixes moleculares, MBE (molecular beam epitaxy) = 10^{-9} - 10^{-11} torr

Ultra-Alto Vácuo?

- Os trabalhos em Ciência de Superfícies exigem frequentemente que trabalhemos em Ultra-Alto Vácuo (Ultra high vacuum, UHV) por duas razões principais :
 - Permitir a observação de superfícies realmente limpas e estudar sua modificação em condições controladas.
 - Permitir o uso de sondas como feixes de elétrons ou íons na observação das superfícies sem interferência de absorção ou espalhamento pelas moléculas de gás em pressões elevadas.

Outros aspectos relevantes que limitam o trabalho a condições UHV

- O tempo-de-vida dos detetores de elétrons (chamados de chaneltrons ou chanelplates) é significativamente reduzido quando este é operado em pressões maiores que 10^{-6} Torr.
- Para poder discriminar entre moléculas em fase gasosa e adsorvidas (ate o limite de 1% de uma monocamada) mantendo a capacidade de diferenciação melhor do que 10:1 entre as moléculas adsorvidas e na fase gasosa é necessário que a pressão na câmara de análise seja inferior a 10^{-4} Torr (= 10^{18} molecules m^{-3}).
-
- Para poder adquirir espectros ao longo de no mínimo 1h de experimento, sem se preocupar com a contaminação da superfície da amostra é necessário trabalhar em pressões menores do que 10^{-9} Torr.

Tempo de Formação de uma Monocamada e Pressão na Câmara de UHV

Pressure (Fractions of an Atmosphere)	Number Density (cm ⁻³)	Mean-Free Path (cm)	Particle Flux (cm ⁻² sec ⁻¹)	Time for a Monolayer (sec)
1,00E+00	2,50E+19	6,50E-06	2,90E+23	3,00E-09
1,00E-01	2,50E+18	6,50E-05	2,90E+22	3,00E-08
1,00E-03	2,50E+16	6,50E-03	2,90E+20	3,00E-06
1,00E-06	2,50E+13	6,50E+00	2,90E+17	3,00E-03
1,00E-09	2,50E+10	6,50E+03	2,90E+14	3,00E+00
1,00E-12	2,50E+07	6,50E+06	2,90E+11	3,00E+03

Métodos para remover o gás remanescente incluem os seguintes

- ❖ Converter as moléculas de gás ao seu estado sólido congelando-as, chamado **criogênico**.
- ❖ Convertendo-as ao estado sólido ao combiná-las eletricamente com outros materiais, chamado de **compressão iônica** (em inglês: **ion pump/ion pumping**)
- ❖ Uso de outra bomba especializada. Exemplos são a **bomba turbomolecular** ou **bomba de difusão**.

Classificação de Bombas de Vácuo

- **Transferência vs. Captura**

- Bombas de transferência forçam as moléculas de gás a se movimentarem em uma direção preferencial. O gás evacuado da câmara é comprimido dentro da bomba e depois liberado para o ambiente. Usadas em bombeamento primário, ou seja, partindo da pressão atmosférica.
- Bombas de captura aprisionaram o gás por absorção dentro de um material absorvente (zeólitas ou placas metálicas carregadas). Usadas para atingir alto-vácuo ou ultra-alto vácuo. São sistemas livres de óleo.

Faixa de Trabalho de Bombas de Vácuo

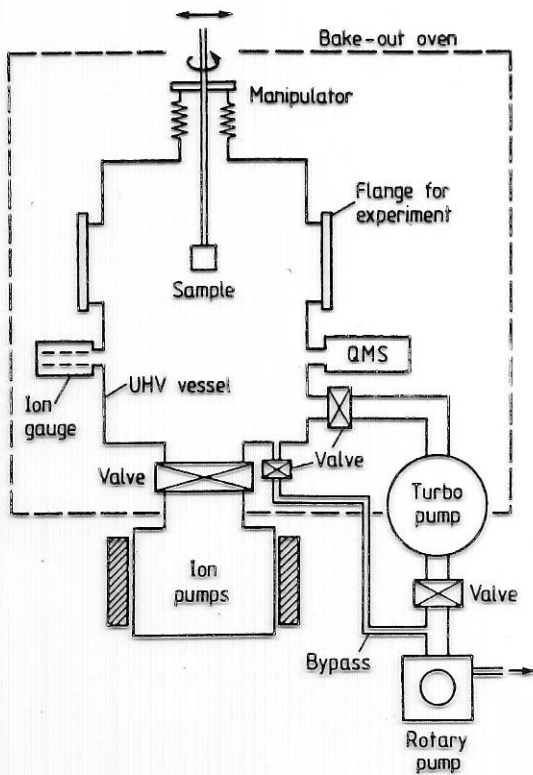
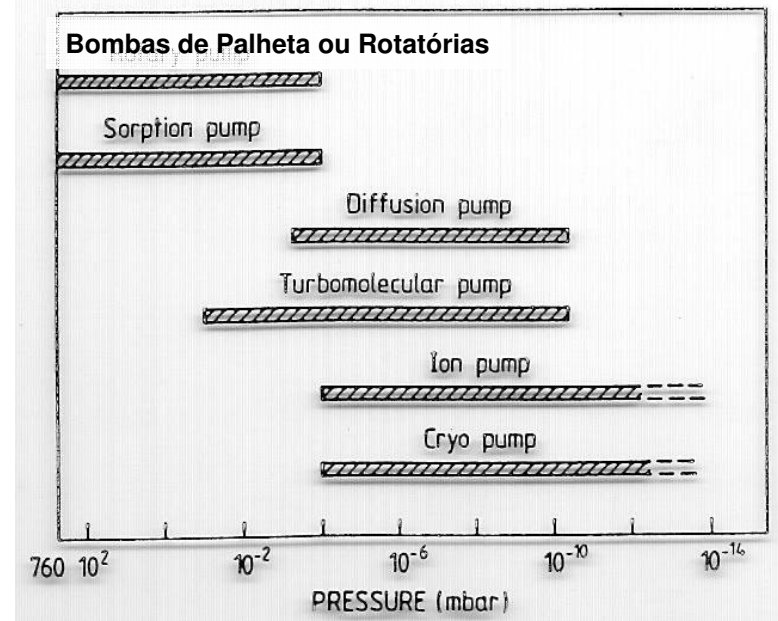


Fig.I.1. Schematic view of an Ultrahigh High Vacuum (UHV) system: stainless steel UHV vessel pumped by different pumps; the rotary backing pump can be connected to the main chamber in order to establish an initial vacuum before starting the ion pumps. Quadrupole mass spectrometer (QMS) and ion gauge are used for monitoring the residual gas. All parts enclosed by the dashed line (bake-out oven) must be baked in order to achieve UHV conditions.

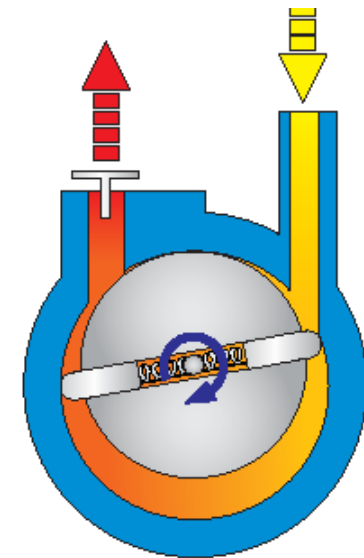


Faixa de pressão de trabalho para cada classe de Bomba de Vácuo.

Rotary Vane Pumps

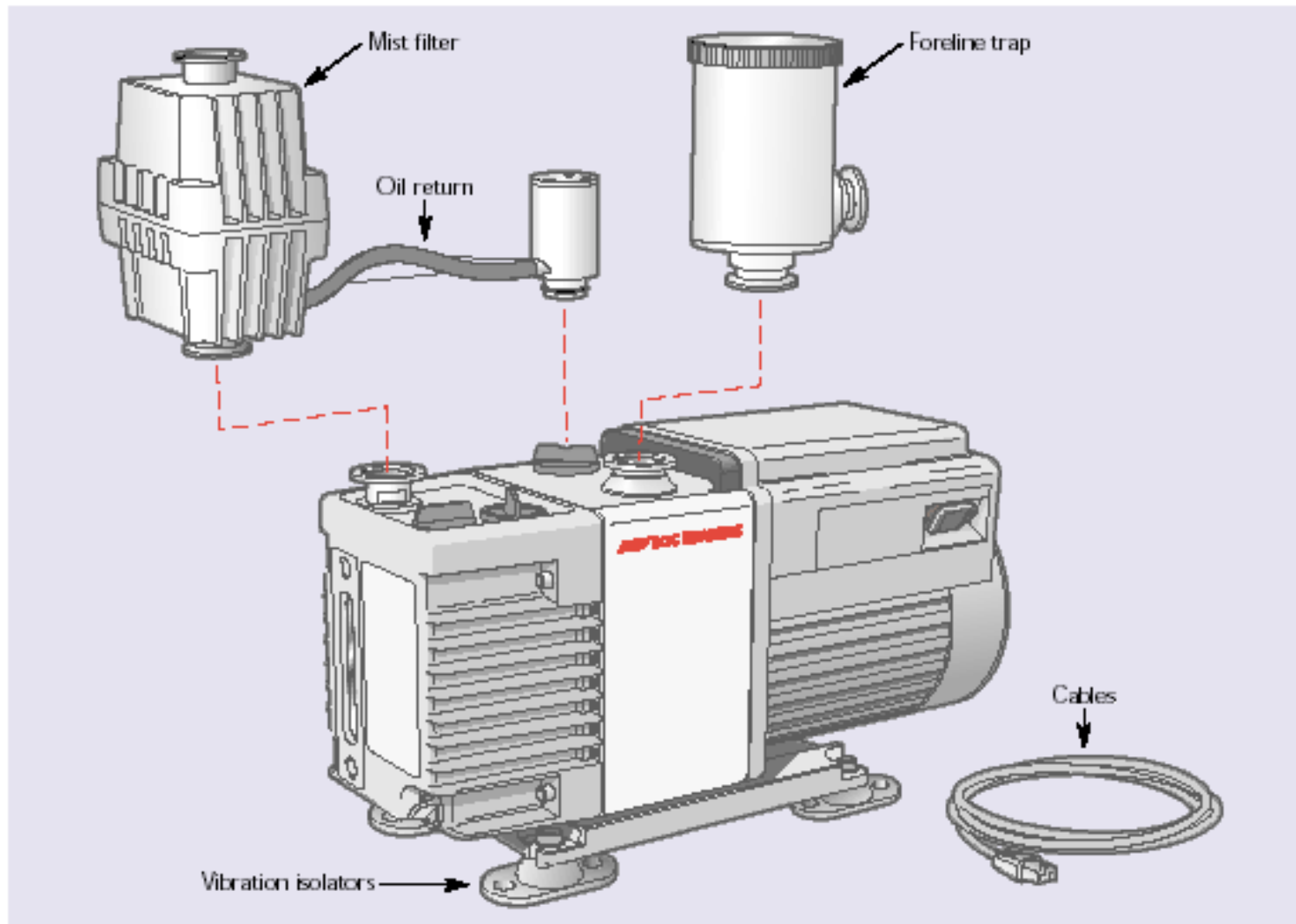
Bomba de Vácuo Rotativa (Palheta)

- **Nível do Vácuo:** Vácuo Primário ou Baixo Vácuo
- **Método de Remoção do Gás:** Transferência do Gás
- **Projeto:** Oil-Sealed (wet)

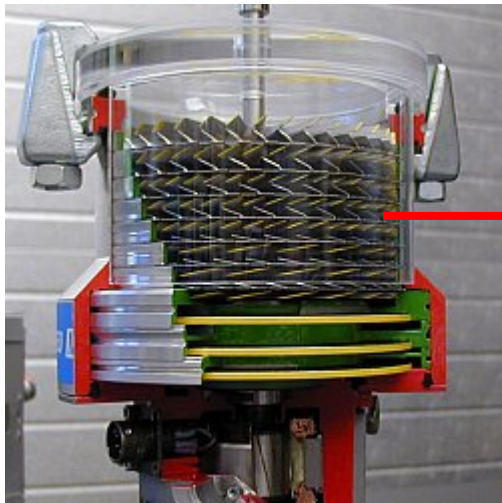


Rotary Vane Pumps

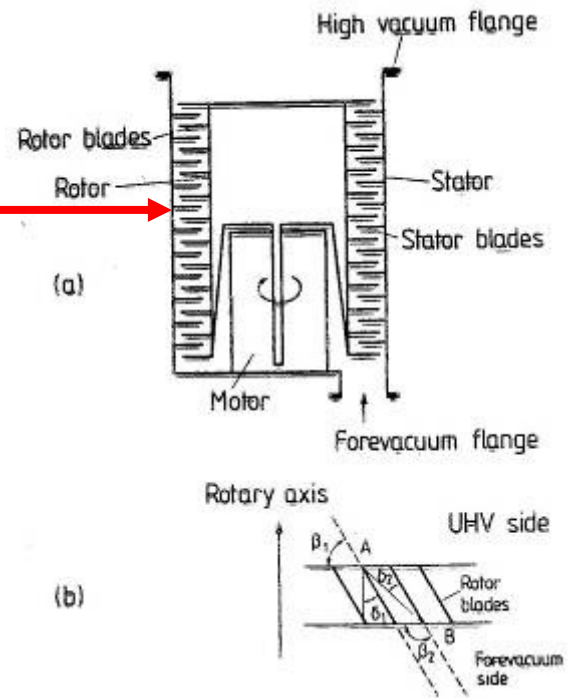
Bomba de Vácuo Rotativa



Bomba Turbomolecular



50L.s⁻¹ até 3.500L.s⁻¹
Vácuo Final: 10⁻⁷-10⁻¹⁰Torr



Bomba Iônica



Bombas iônicas são necessárias para UHV de alta qualidade. Elas não usam óleo, podem ser facilmente degaseificadas por aquecimento (baking), baixíssima vibração, operam entre 10^{-6} Torr e 10^{-11} Torr cota útil.

Componentes: uma matriz de placas de Ti ou Ta paralelas com um pequeno espaço entre elas contendo tubos metálicos sobre suas superfícies a curta distância das placas. Uma diferença de potencial é aplicada entre os tubos e as placas.

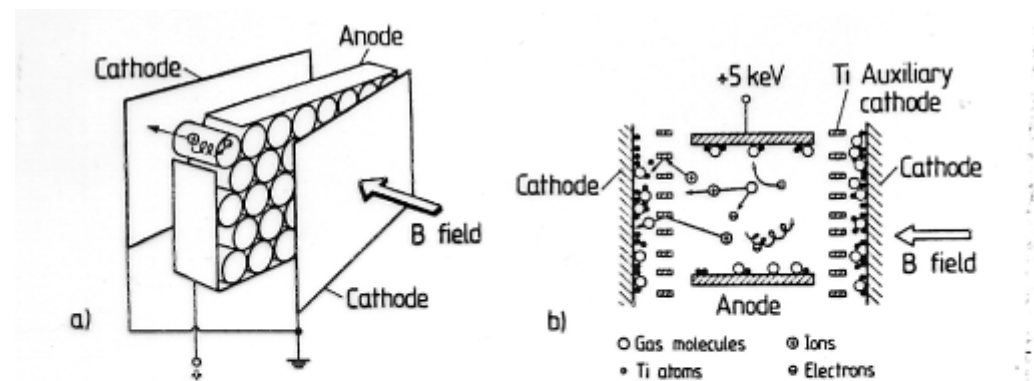


Fig.1.7a,b. Schematic view of an ion-getter pump: (a) The basic multicell arrangement. Each cell consists essentially of a tube-like anode. The cells are sandwiched between two common cathode plates of Ti, possibly together with auxiliary cathodes of Ti. (b) Detailed representation of the processes occurring within a single cell. Residual gas molecules are hit by electrons spiralling around the magnetic field B and are ionized. The ions are accelerated to the cathode and/or auxiliary cathode; they are trapped on the active cathode surface or they sputter Ti atoms from the auxiliary cathode, which in turn help to trap further residual gas ions

Câmaras de UHV

Câmaras de UHV

- Para trabalharmos sob UHV é necessário que os equipamentos usados, acessórios e amostras estejam dentro de um recipiente que seja de fácil limpeza, robusto, resistente mecanicamente, tenha baixa taxa de dessorção de gases sob vácuo e seja razoavelmente inerte quimicamente.
- Estas câmaras são construídas de aço inoxidável ou μ -metal.

μ -Metal

- **Mu-metal** ou μ -metal é uma liga de níquel e ferro (75-80% níquel, 15% ferro, mais cobre e molibdênio, 4%) que apresenta uma alta permeabilidade magnética, propriedade esta representada pela letra grega μ . A alta permeabilidade faz desta liga uma blindagem efetiva para campos magnéticos estáticos ou de baixa frequência que não podem ser atenuados por outros métodos.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \text{campo magnético induzido}$$
$$\vec{H} = \text{campo magnético externo}$$

http://www.mumetal.com/about_mumetal.html

Esquema de Câmara de UHV

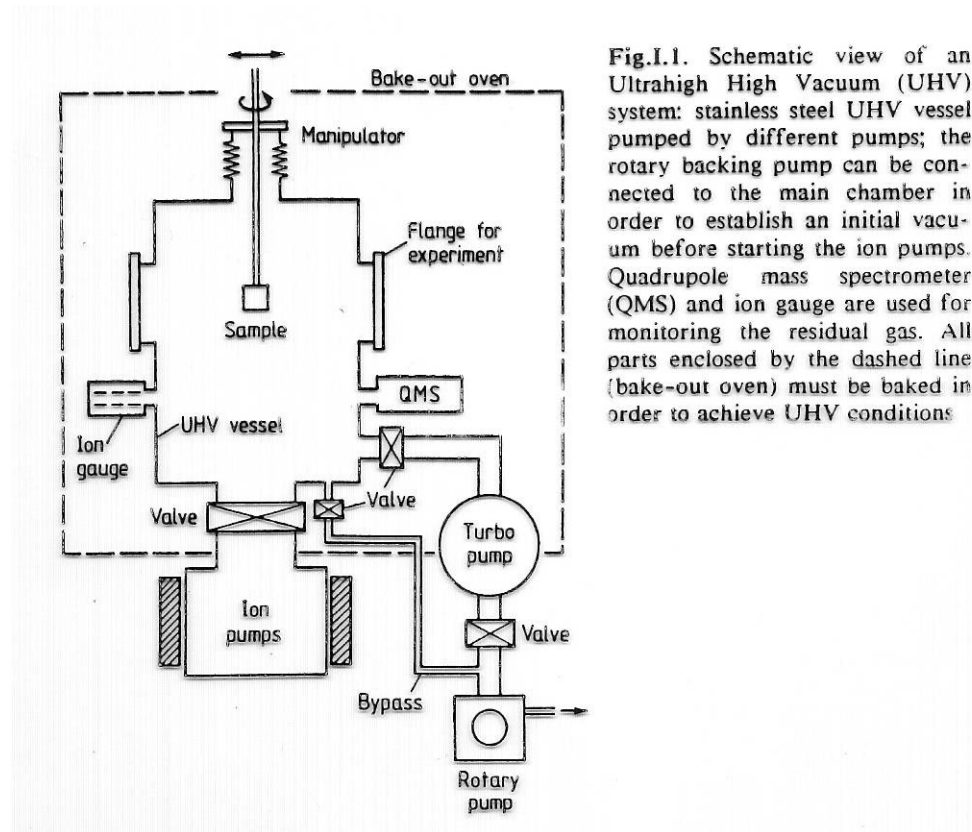
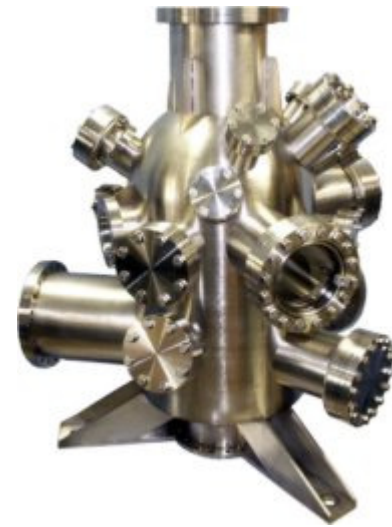


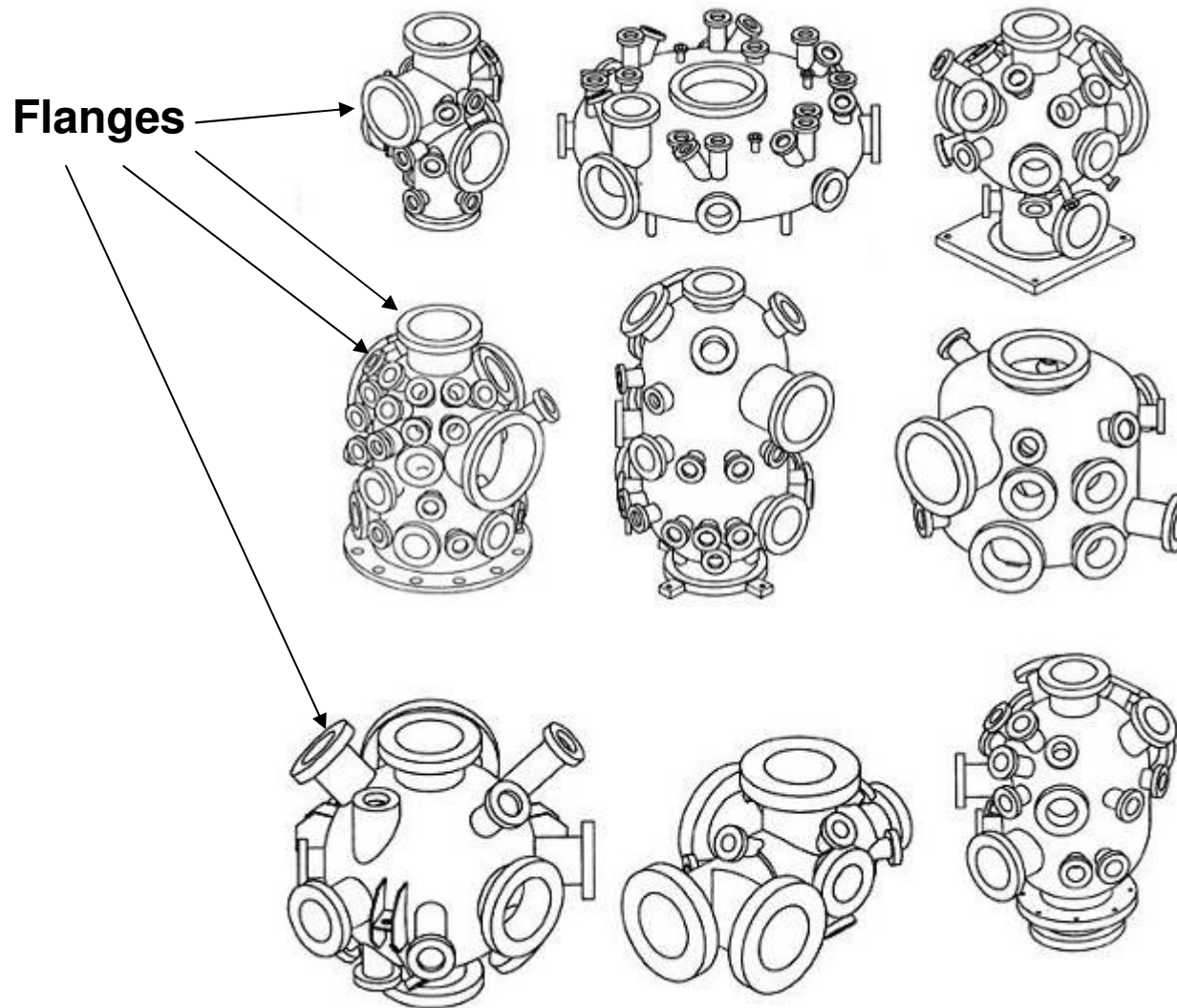
Fig.I.1. Schematic view of an Ultrahigh High Vacuum (UHV) system: stainless steel UHV vessel pumped by different pumps; the rotary backing pump can be connected to the main chamber in order to establish an initial vacuum before starting the ion pumps. Quadrupole mass spectrometer (QMS) and ion gauge are used for monitoring the residual gas. All parts enclosed by the dashed line (bake-out oven) must be baked in order to achieve UHV conditions

Câmara de Análise

- As câmaras analíticas normalmente são equipadas com:
- Manipulador de precisão,
- Sistema de bombas de vácuo,
- Janelas de visualização,
- Sensores de pressão,
- Diferentes tipos de analisadores,
- Fontes de íons, elétrons, gases, radiação eletromagnética, etc...



Exemplos de Projetos de Câmaras de Análise



Câmara de Preparação

- A câmara de preparação é equipada com:
- manipulador de precisão,
- janela de visualização,
- sistema de vácuo,
- fontes de gases,
- fonte de elétrons, dispositivos de evaporação (células de efusão ou evaporadores por feixe de elétrons),
- Osciladores de quartzo para medir taxa de deposição de filmes
- analisadores



Load-Lock Chamber

Câmara de Introdução

- Esta é uma câmara que trabalha desde a pressão atmosférica até alto-vácuo e é utilizada para introduzir a amostra sem que se quebre o vácuo nas outras câmaras, em especial na câmara de análise.

- Ela vem equipada com:

- Sistema de vácuo
- Janela de visualização
- Mecanismo de introdução

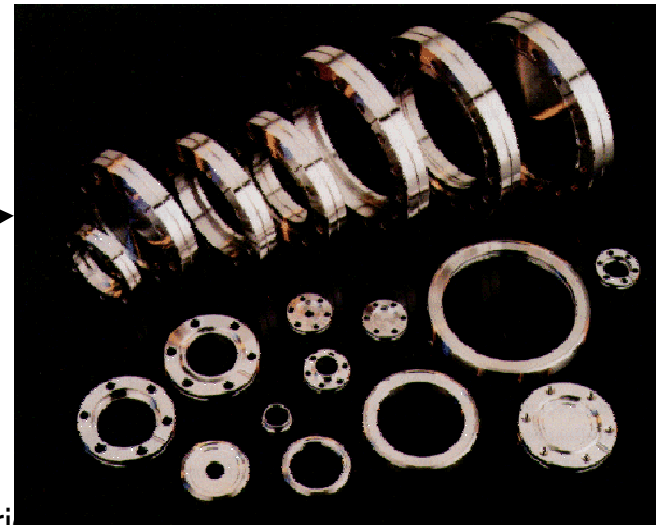
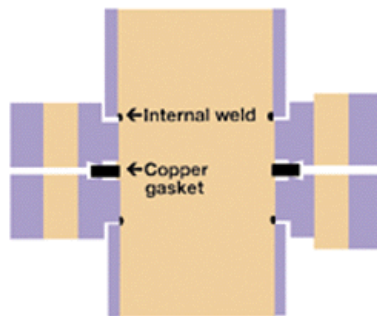


Gás Residual na Câmara de UHV??

- ❖ A pressões extremamente baixas, a liberação do gás (dessorção) pelo vasilhame que está sendo evacuado ocorre continuamente ao longo do tempo de evacuação. Portanto, mesmo num alto vácuo não há garantia de que a baixa pressão irá continuar indefinidamente, pois o gás desorvido irá contribuir para aumentar a pressão.
- ❖ Esta dessorção (liberação de gás residual liberado pelo recipiente) está presente em todos os materiais, em maior ou menor grau dependendo de sua constituição física e acondicionamento.
- ❖ O vapor de água é um dos componentes do gás residual nas câmaras de UHV. Esta dessorção de moléculas de água ocorre mesmo em recipientes de metal duro (tais como aço inoxidável ou titânio)!!!!

Flanges

- A hermeticidade da câmara de vácuo é obtida pressionando as flanges contra os anéis de vedação metálicos.
- Colocando-se anéis de vedação feitos de metais ducteis entre as flanges (feitas de material mais duro) com pequenas saliências extremamente afiadas nas bordas (chamadas de *facas*) ao submeter o sistema ao vácuo, as flanges serão pressionadas contra os anéis. Ao penetrarem os anéis de vedação as **facas** das flanges mantêm presas as flanges sob vácuo.
- O posicionamento das flanges é feito através de um sistema de cinta externa perfurada. Nestas perfurações são colocados parafusos que são cuidadosamente apertados prendendo as flanges e o anel de vedação.

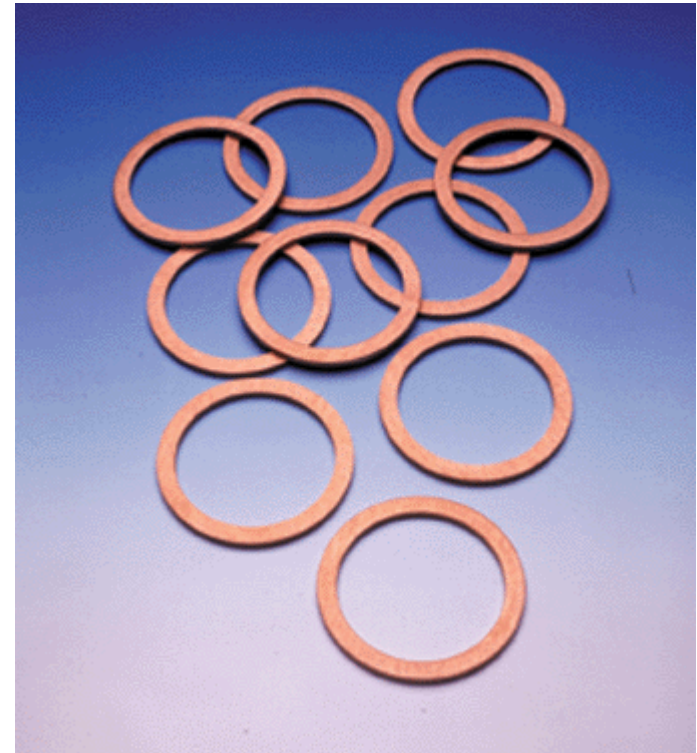


Gaskets

Anéis de Vedação



Viton Gasket



Copper Gasket



Aluminum Gasket

Sensores de Pressão

Medindo o Vácuo

Sensores de Pressão

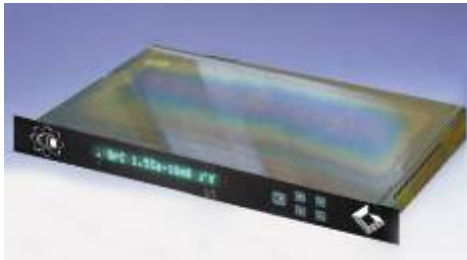
Gauges

- Sensores do tipo Pirani
- Usados para pressões de 30mbar até 10^{-3} mbar.



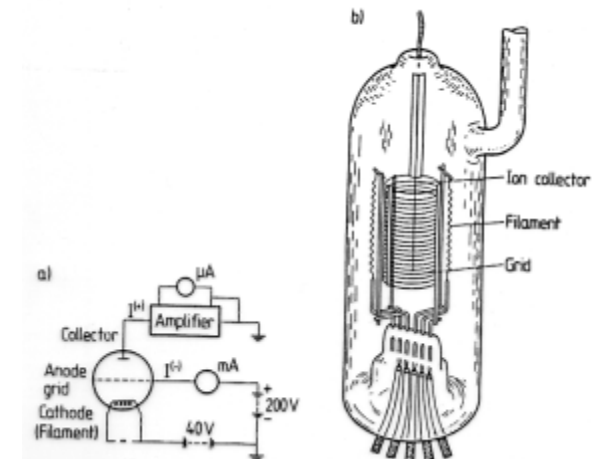
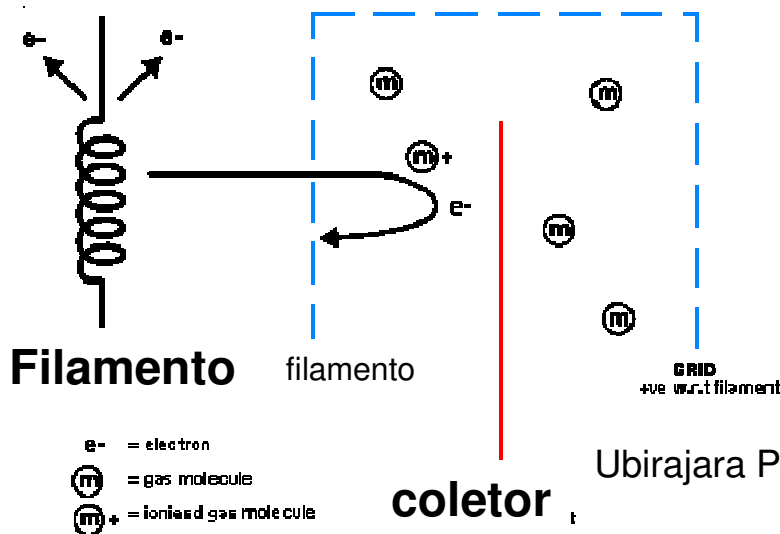
Sensor do tipo Pirani (Filamento Quente)

- A cabeça (elemento ativo) do sensor do tipo Pirani é baseado em um filamento aquecido colocado no sistema de vácuo. A resistência elétrica do filamento é proporcional a sua temperatura.
- As moléculas do gás dentro da câmara de vácuo colidem com a superfície do filamento aquecido. A colisão leva a uma transferência de energia do filamento para as moléculas, portanto, o filamento é resfriado. Com a queda da temperatura há uma queda de resistência que é diretamente proporcional à pressão dos gases dentro da câmara de vácuo.



Sensor do tipo Ion Gauge (Filamento Frio)

- Usado para medir pressões abaixo da faixa de operação do sensor Pirani.
- O sensor do tipo ***Ion Gauge*** é composto de três partes: o filamento, a grelha e o coletor. O filamento é usado para produzir elétrons por emissão termoiônica. Carregando-se a grelha positivamente, os elétrons são atraídos para longe do filamento circulando em torno da grelha onde ao colidir com moléculas de gás produzem íons que são atraídos pelo coletor. A colisão produz uma corrente que é proporcional ao número de moléculas de gás na câmara de vácuo. Portanto, a corrente é diretamente proporcional à pressão no interior da câmara de vácuo.

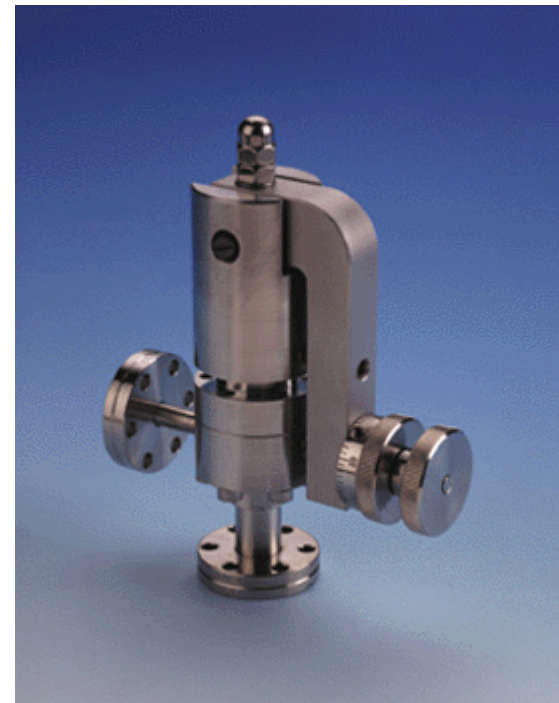


Leak Valves

Válvulas de controle fino de Introdução de gases



automatizada



manual

Linear Transfer System

- Este manipulador linear é usado para transferir a amostra da câmara de introdução para a câmara de preparação.
- Normalmente a distância de deslocamento linear encontra-se entre 400 e 1600 mm.



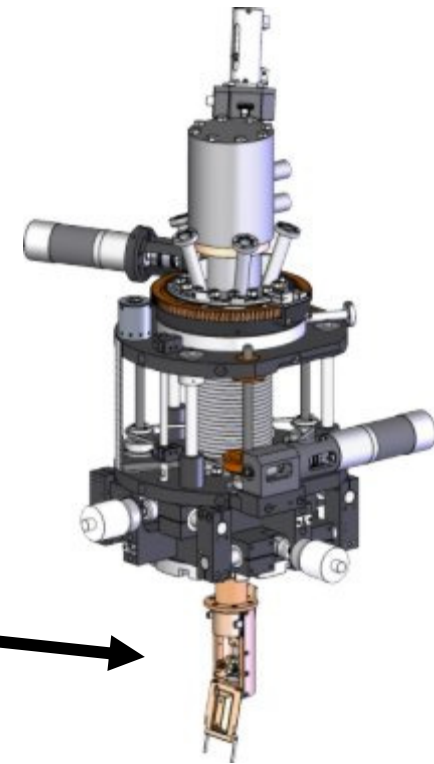
Manipuladores XYZ

- Este tipo de manipulador de precisão é usado para movimentar o porta-amostra na câmara de UHV, dita de análise. A flange geralmente usada é a DN 100CF ou DN 160CF. O manipulador XYZ é na verdade feito da conexão de um estágio XY com um manipulador curto vertical (Z).



Manipulador

- Os manipuladores podem vir equipados com criostatos de He para resfriar a amostra.



Manipulador WOBBLE STICK

