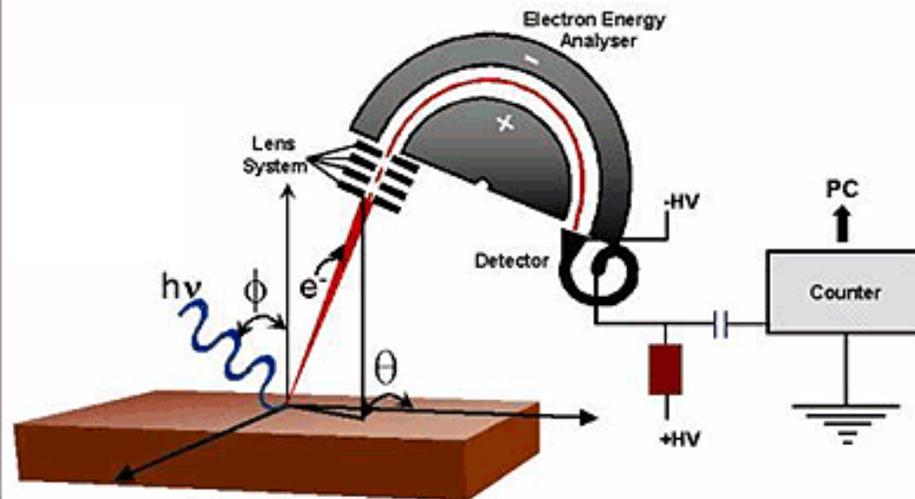


Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

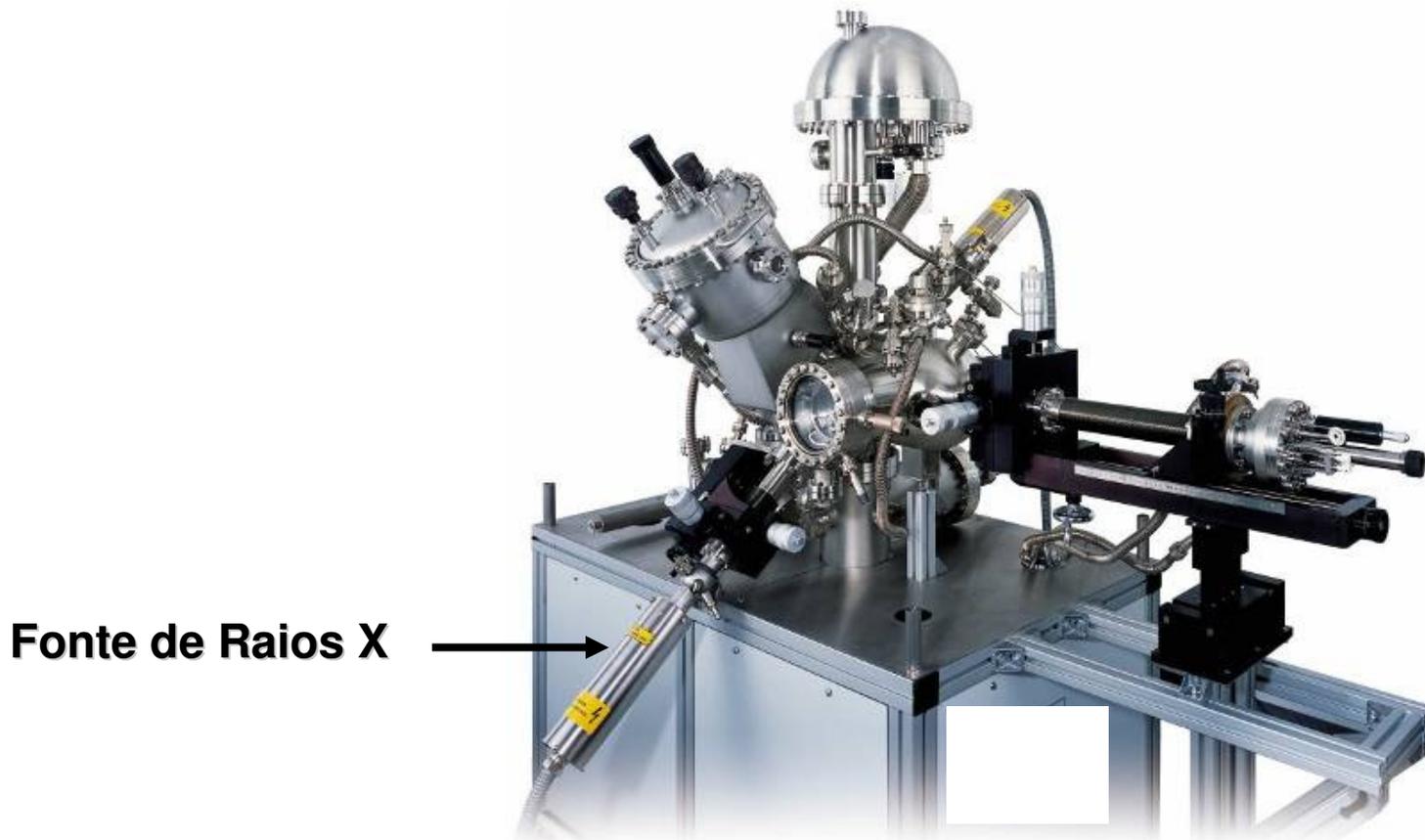
Prof.Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Espectrômetro de Fotoemissão

Esquema Simplificado



Fontes de Raios X

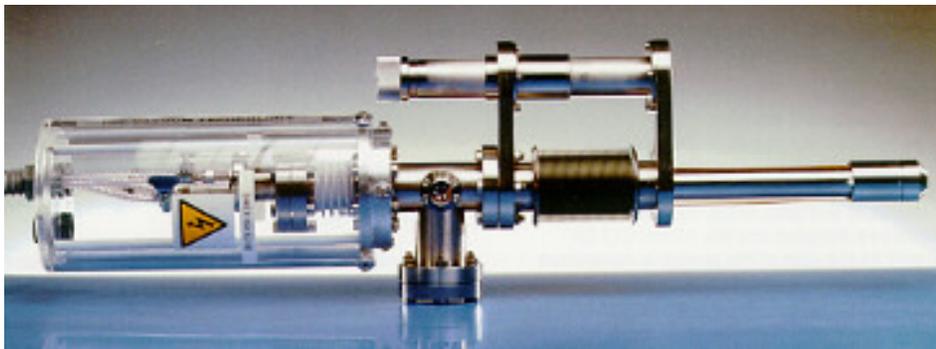


Fontes Tradicionais de raios-X

Tubos de Raios X

Emissão de Raios X quando uma placa metálica (anodo) bombardeada com um feixe de elétrons emite raios X através de uma janela apropriada.

A emissão de elétrons é termoiônica, ou seja, feita por um filamento de tungstênio sobre alta tensão. A intensidade do feixe emitido é diretamente proporcional à tensão aplicada.



Fonte Tradicional de Raios X

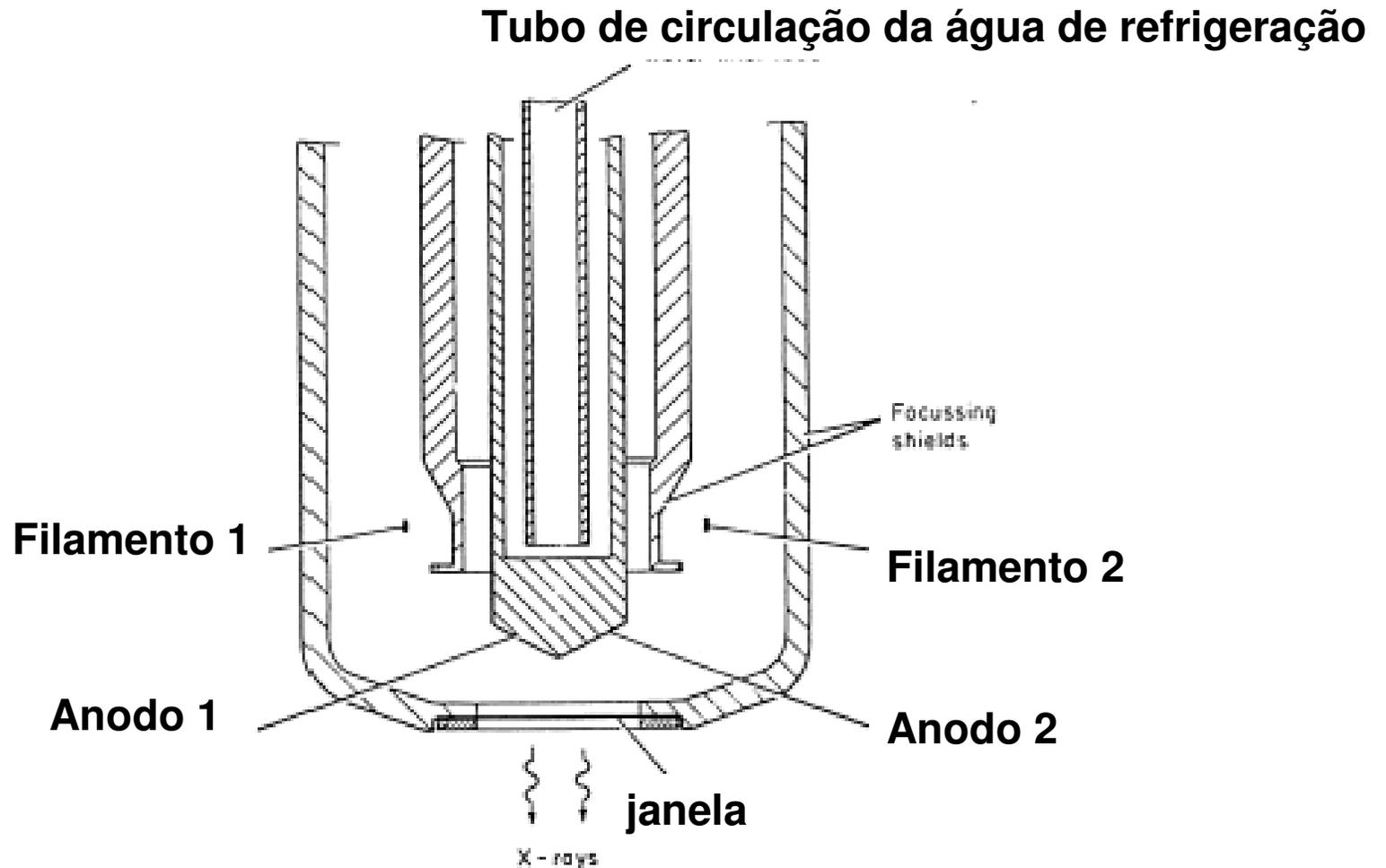
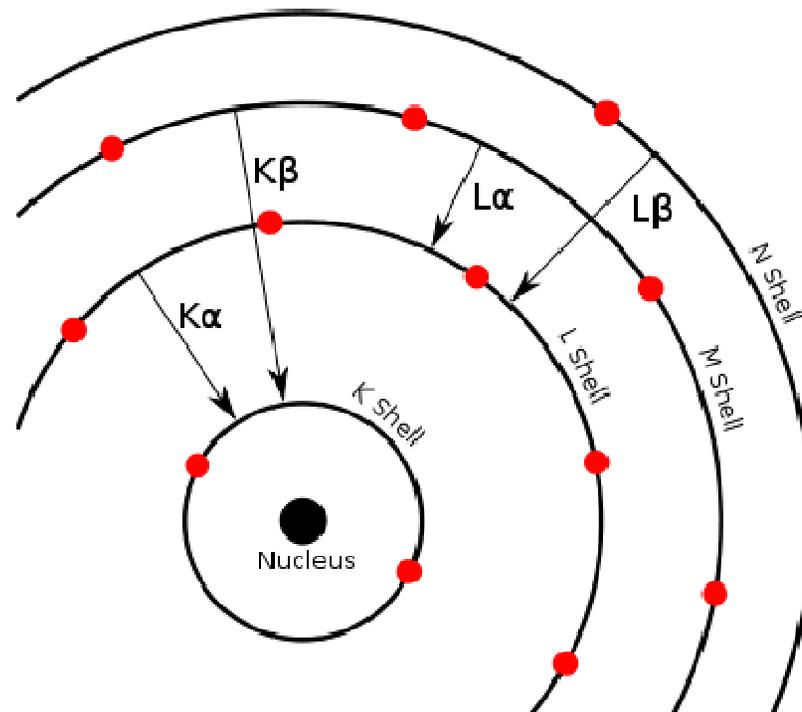


Fig. 3. Double-anode X-ray source.

Linhas de Emissão de Raios X



Fontes Tradicionais de Raios X

Principais Linhas de Emissão Usadas

TABLE 1
Some X-ray lines of use in photoelectron spectroscopy

Line	Be K	Y M ζ	Zr M ζ	Nb M ζ	Mo M ζ	Ru M ζ	Rh M ζ	C K	Ti L α	Ti L α	O K	Cr L α
Energy (eV)	108.9	132.3	151.4	171.4	192.3	236.9	260.1	278	395.3	452.2	524.9	572.8
Width (eV)	5.0	0.47	0.77	1.21	1.53	2.49	4.0	6	3	3	4	3
Line	Ne K α	Ni L α	Cu L α	Zn L α	Na K α	Mg K α	Al K α	Zr L α	Ti K α	Cr K α	Cu K α	
Energy (eV)	849	851.5	929.7	1011.7	1041.0	1253.6	1486.6	2042	4510	5417	8048	
Width (eV)	0.3	2.5	3.8	2.0	0.42	0.7	0.85	1.7	2.0	2.1	2.6	

Simple, relatively inexpensive

High flux (10^{10} - 10^{12} photons·s⁻¹)

Polychromatic

Beam size ~ 1cm

Linhas de Emissão de Raios X em Fontes de Raios X Tradicionais

Largura das Linhas

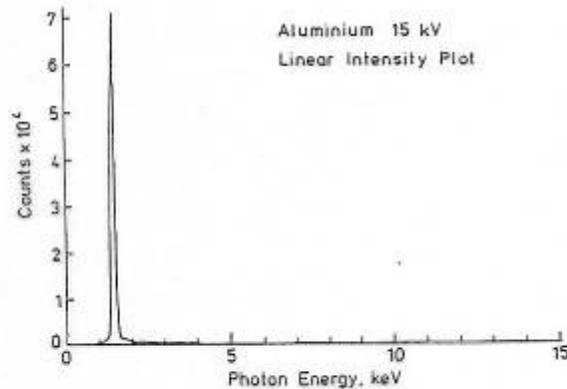
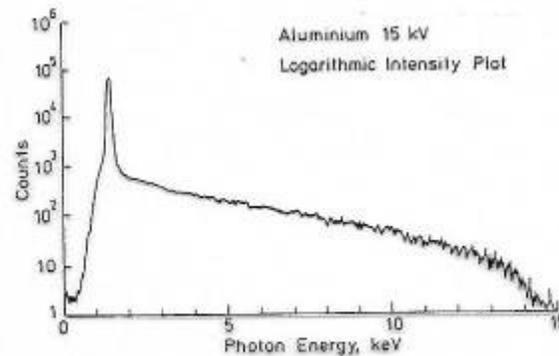
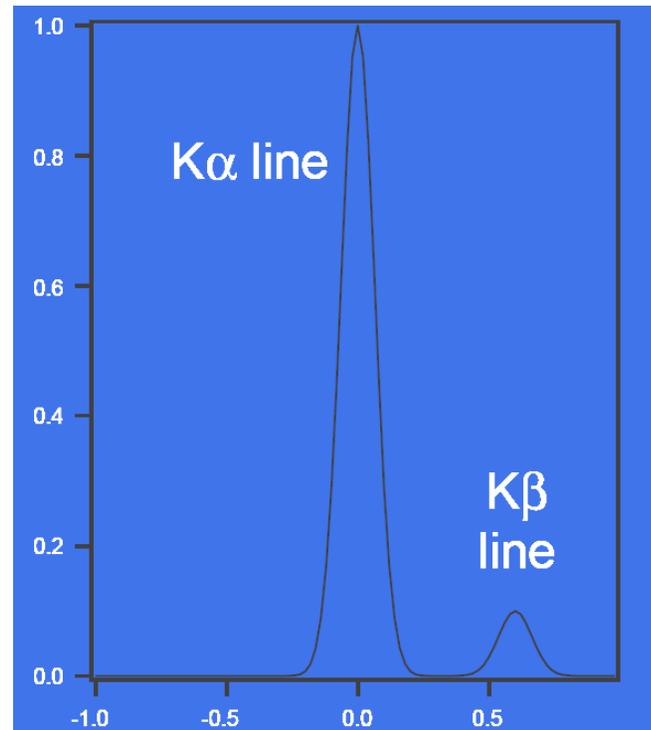


Figure 2.2 X-ray emission spectrum from an aluminium target bombarded with 15 keV electrons, showing the characteristic $K\alpha$ line superimposed on the Bremsstrahlung background (the detector used caused considerable broadening of the $K\alpha$ line) (Riviere, 1990a).



Linhas Satélites

Fonte de Raios X



Problemas com Fontes Tradicionais de Raios X

- Linhas satélites provenientes de excitação com radiação não-monocromatizada.

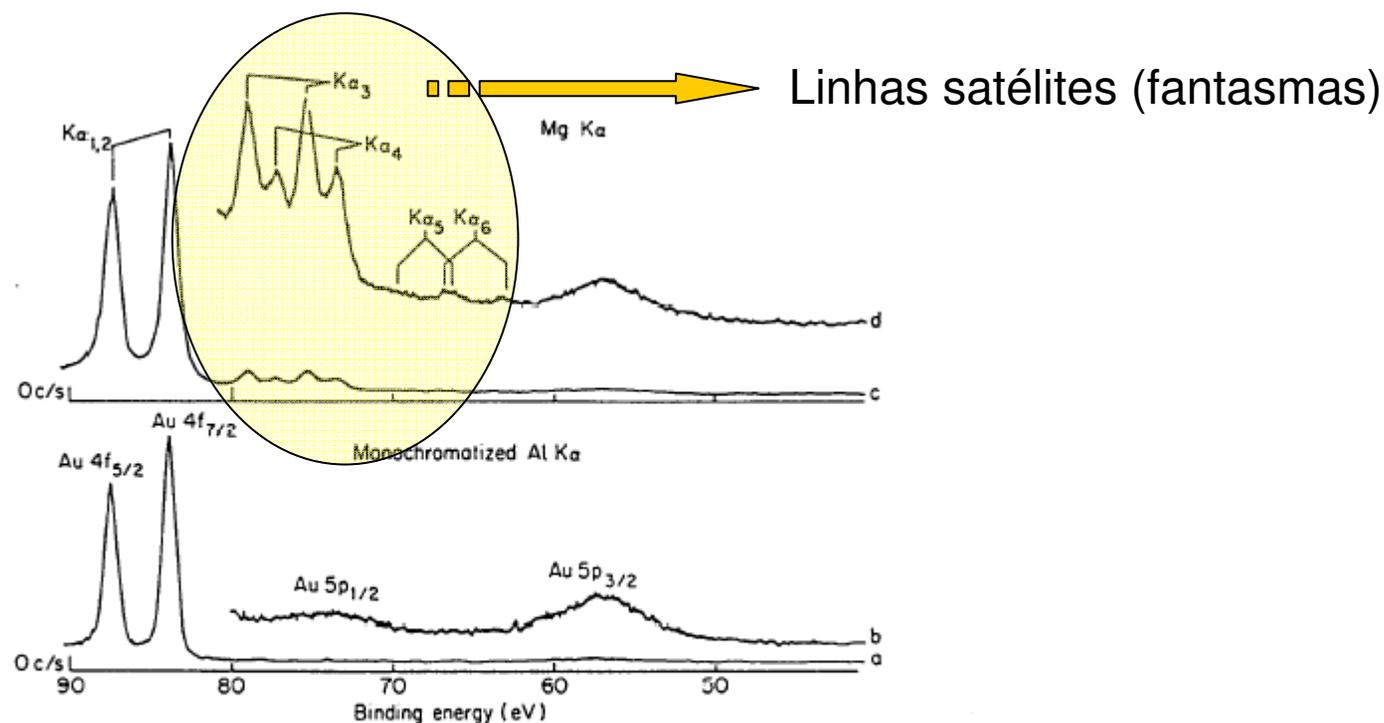


Fig. 4. Partial XP spectra of gold with and without monochromatization of the X-rays. Upper spectra with Mg K α (500 W), lower spectra with monochromatized Al K α (900 W). Both scans have overall resolution of 0.95 eV f.w.h.m., 0.1 V s⁻¹ scan speed, 0.33 s TC. Count rates are: (a) 10⁴ counts s⁻¹ f.s.d., (c) 3 \times 10⁴ counts s⁻¹ f.s.d. (b) and (d) are \times 10 sensitivity.

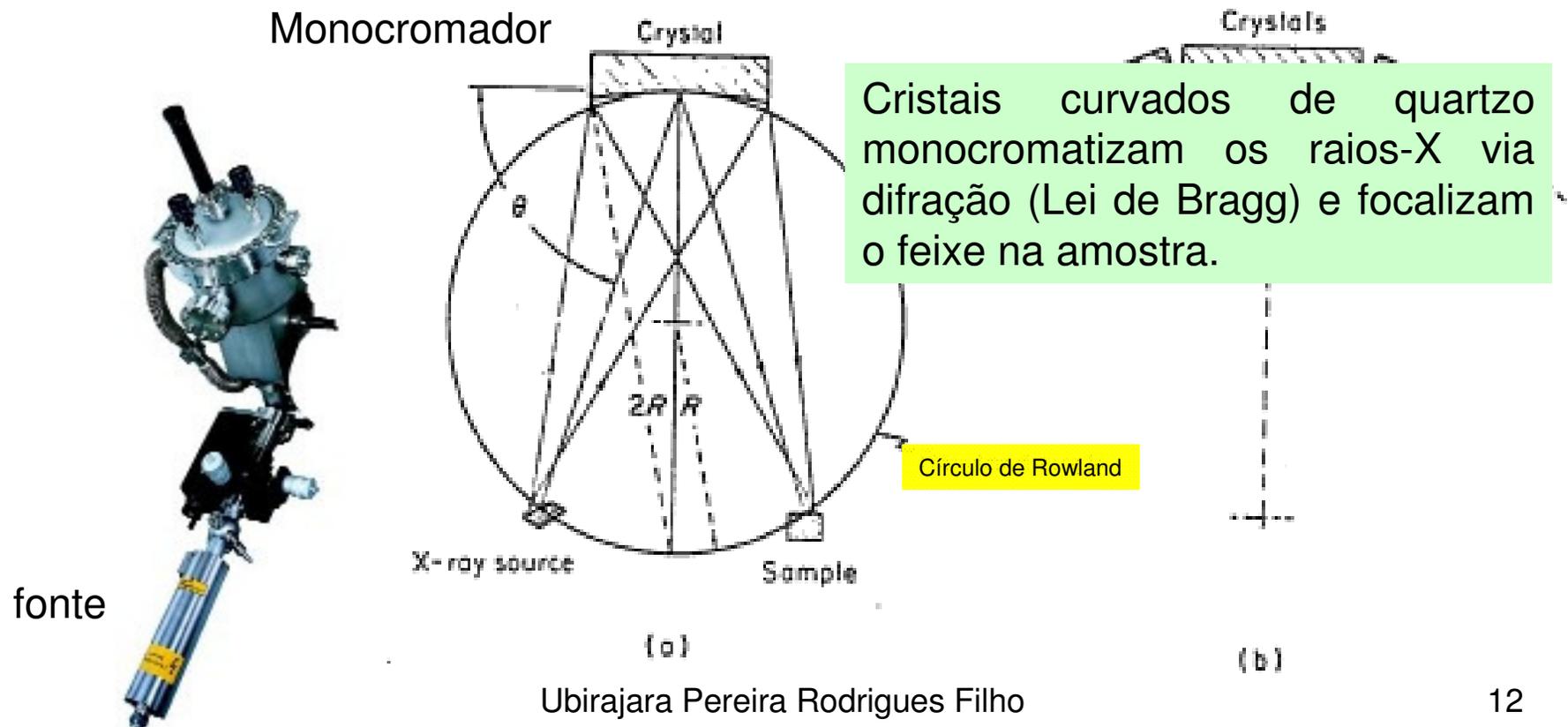
Problemas com Fontes Tradicionais de Raios X

Source	Energy [eV]	Relative intensity	Typical intensity at the sample [photons/s]	Linewidth [meV]
He I	21.22	100	$1 \cdot 10^{12}$	3
Satellites	23.09, 23.75, 24.05	< 2 each		
He II	40.82	20*	$2 \cdot 10^{11}$	17
	48.38	2*		
Satellites	51.0, 52.32, 53.00	< 1* each		
Ne I	16.85 and 16.67	100	$8 \cdot 10^{11}$	
Ne II	26.9	20*		
	27.8	10*		
	30.5	3*		
Satellites	34.8, 37.5, 38.0	< 2 each		
Ar I	11.83	100	$6 \cdot 10^{11}$	
	11.62	80 ÷ 40*		
Ar H	13.48	16*		
	13.30	10*		
YM ₁	132.3	100	$3 \cdot 10^{11}$	450
Mg K _{α1,2}	1253.6	100	$1 \cdot 10^{12}$	680
Satellites K _{α3}	1262.1	9		
K _{α4}	1263.7	5		
Al K _{α1,2}	1486.6	100	$1 \cdot 10^{12}$	830
Satellites K _{α3}	1496.3	7		
K _{α4}	1498.3	3		

Linhas Satélites da Fonte

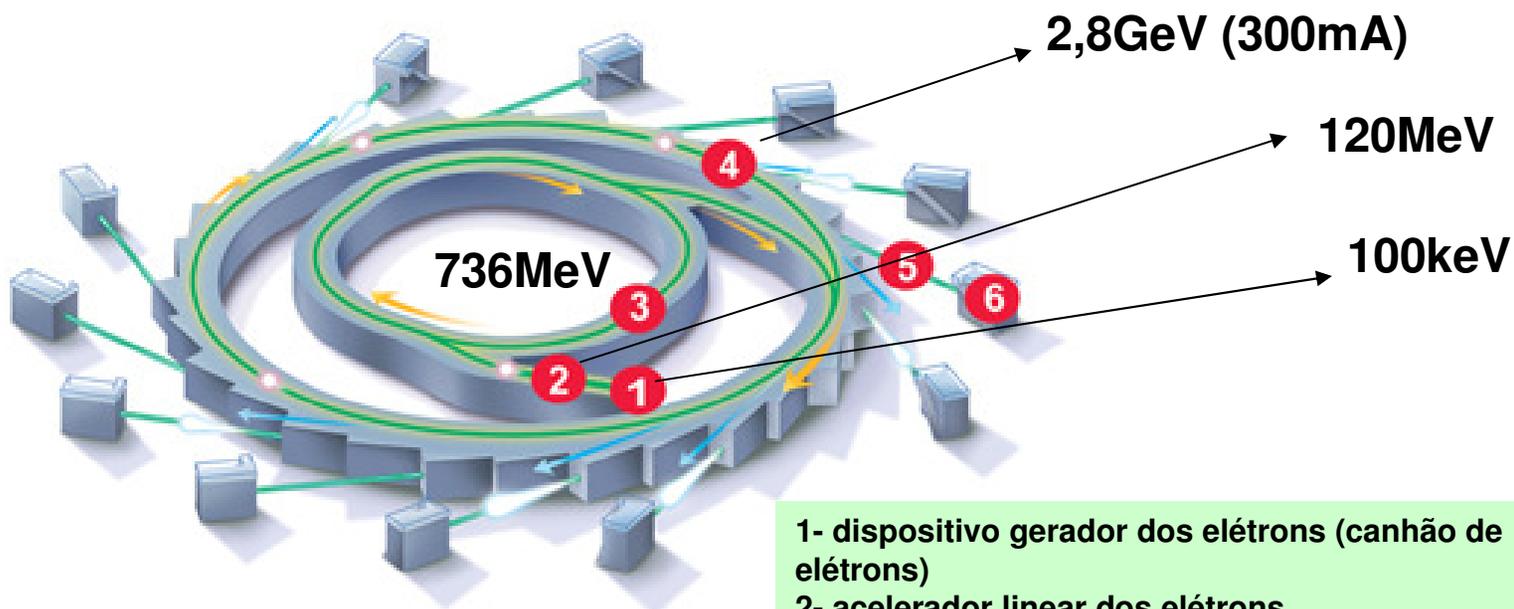
Solução

- Extrair por meio de software os picos satélites ou usar monocromador.



Fonte Síncroton de Raios X

Anel de Armazenamento e Luz Síncrotron



- 1- dispositivo gerador dos elétrons (canhão de elétrons)
- 2- acelerador linear dos elétrons
- 3- anel de aceleração (Booster)
- 4- anel de armazenamento
- 5- linha experimental
- 6- estação de trabalho

<http://www.synchrotron.org.au/index.php/synchrotron-science/how-is-synchrotron-light-created>

Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
- 2010

Características da Radiação Síncrotron

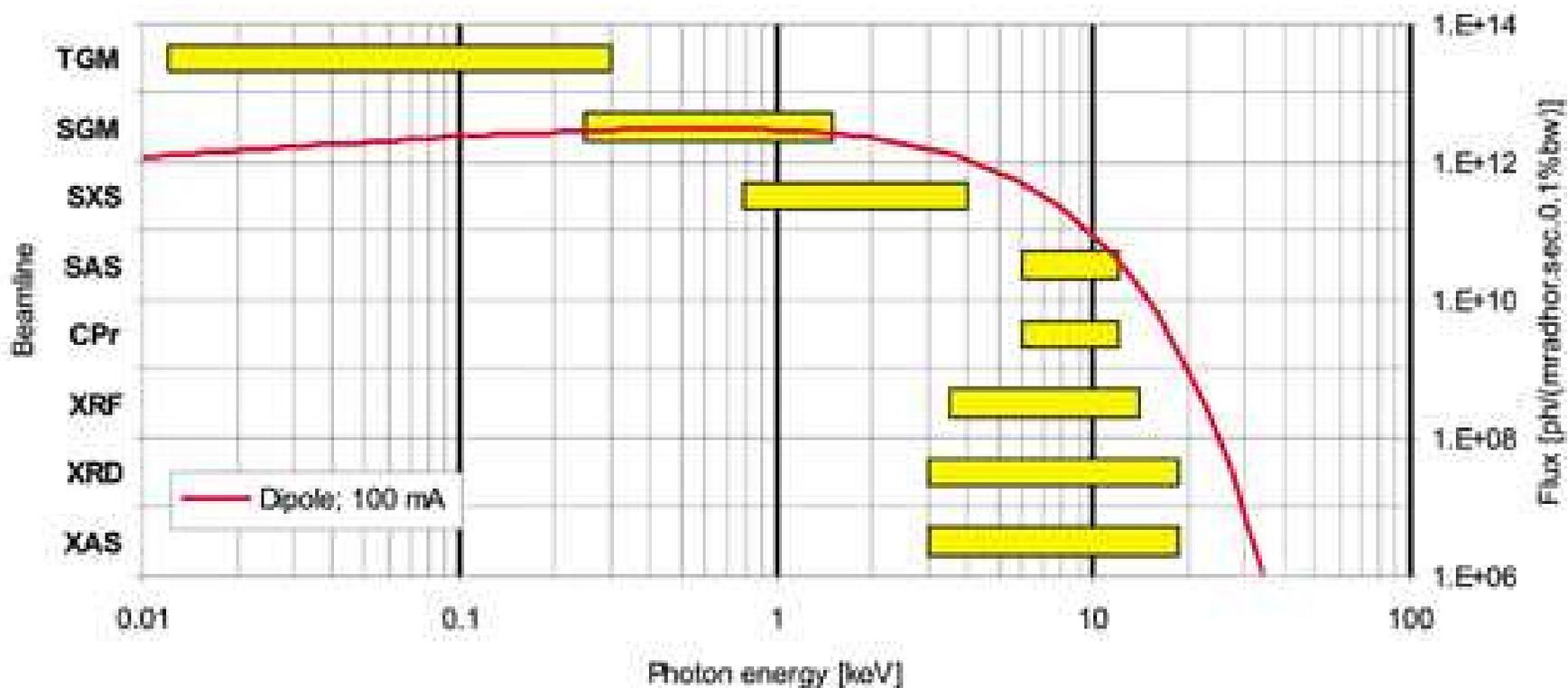
- Alto brilho e alta intensidade do feixe de fótons
- Alto nível de radiação eletromagnética polarizada (linear e elipticamente polarizada)
- Altamente colimada, ou seja, pequena divergência angular do feixe
- Comprimento de onda da radiação pode ser escolhido dentro de uma vasta gama de λ e Energia (de sub-eV até MeV)
- Emissão de luz pulsada na faixa de ns

Laboratório Nacional de Luz Síncroton



1,37 GeV (250mA)
93,2m de circunferência
Diâmetro médio de 29,7m

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron



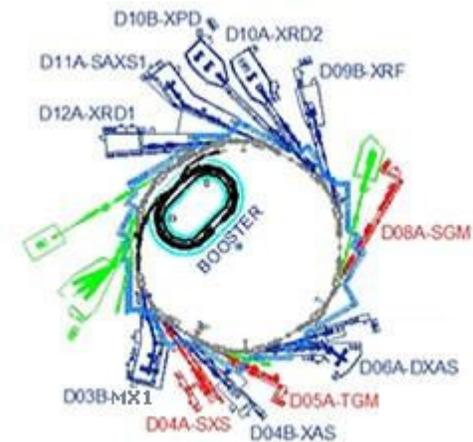
Linha de Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo e de Raios-X Moles (D08A-SGM)

Opera na faixa de raios-X moles (250-1000eV)

Opera na faixa de raios-X moles (250-1000eV)

**Resolução espectral
 $E/\Delta E$ melhor que 2000**

**Tamanho do feixe na amostra
(0,5 x 0,5) mm²**



<http://www.Inls.br/Inls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=252>

Síncroton vs Fontes Tradicionais

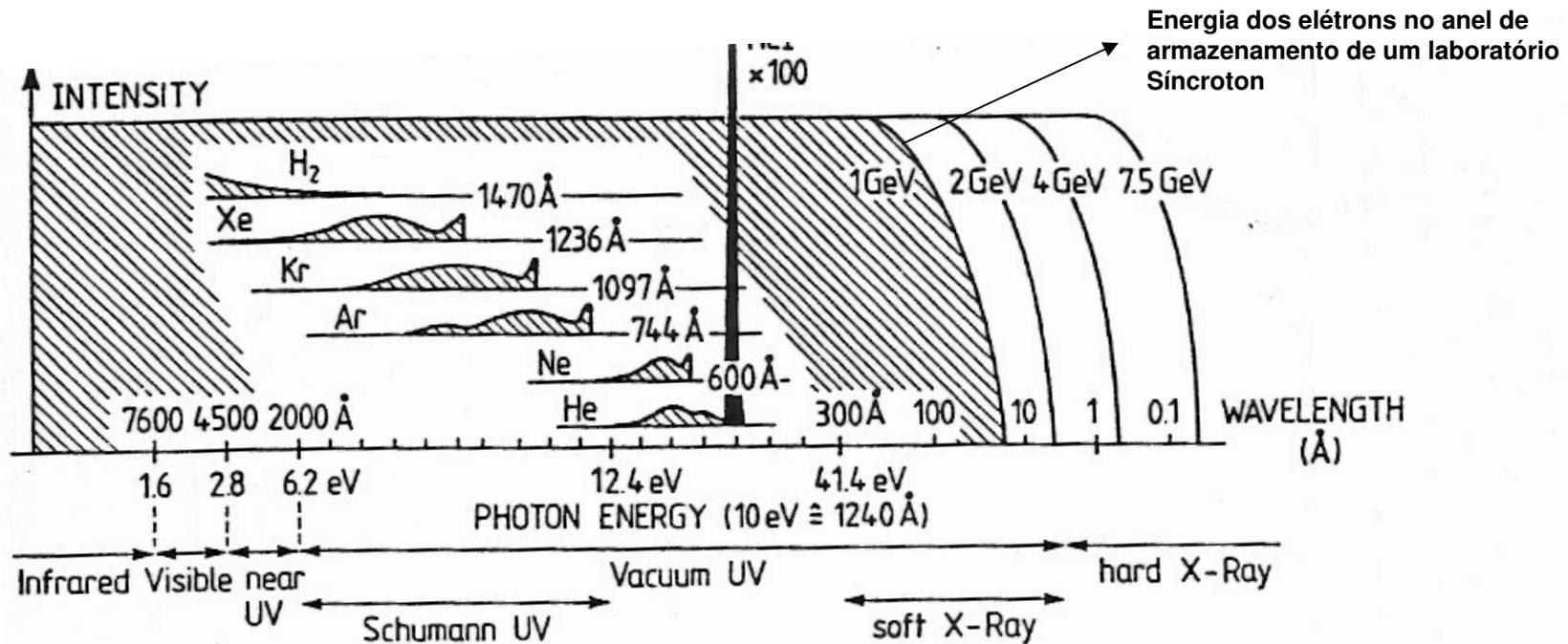
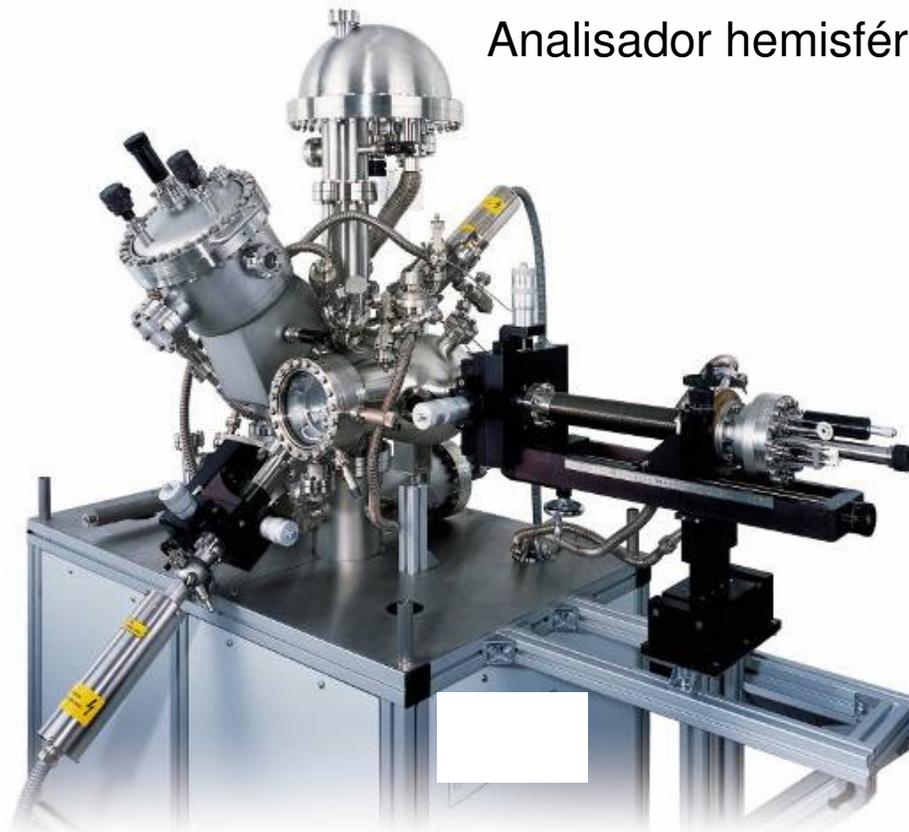


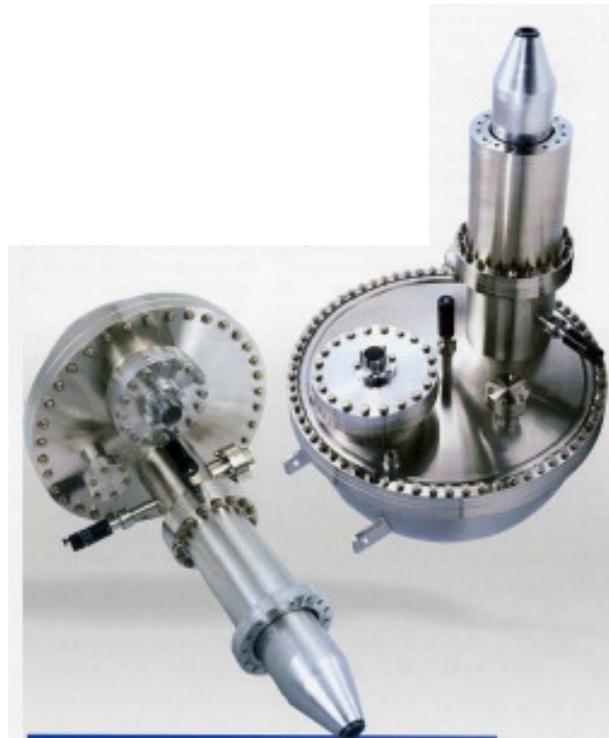
Fig. XI.5. Schematic comparison of the radiation spectrum emitted from a typical large synchrotron (e.g., DESY or BESSY) with that of classical discharge sources. Several particle energies (1 GeV up to 7.5 GeV) are indicated. The intensities all lie on roughly the same scale [XI.3, 4]

Analizador Hemisférico da Energia Cinética dos Fotoelétrons

Analizador Hemisférico



Analizador Hemisférico de Energia Cinética de Elétrons



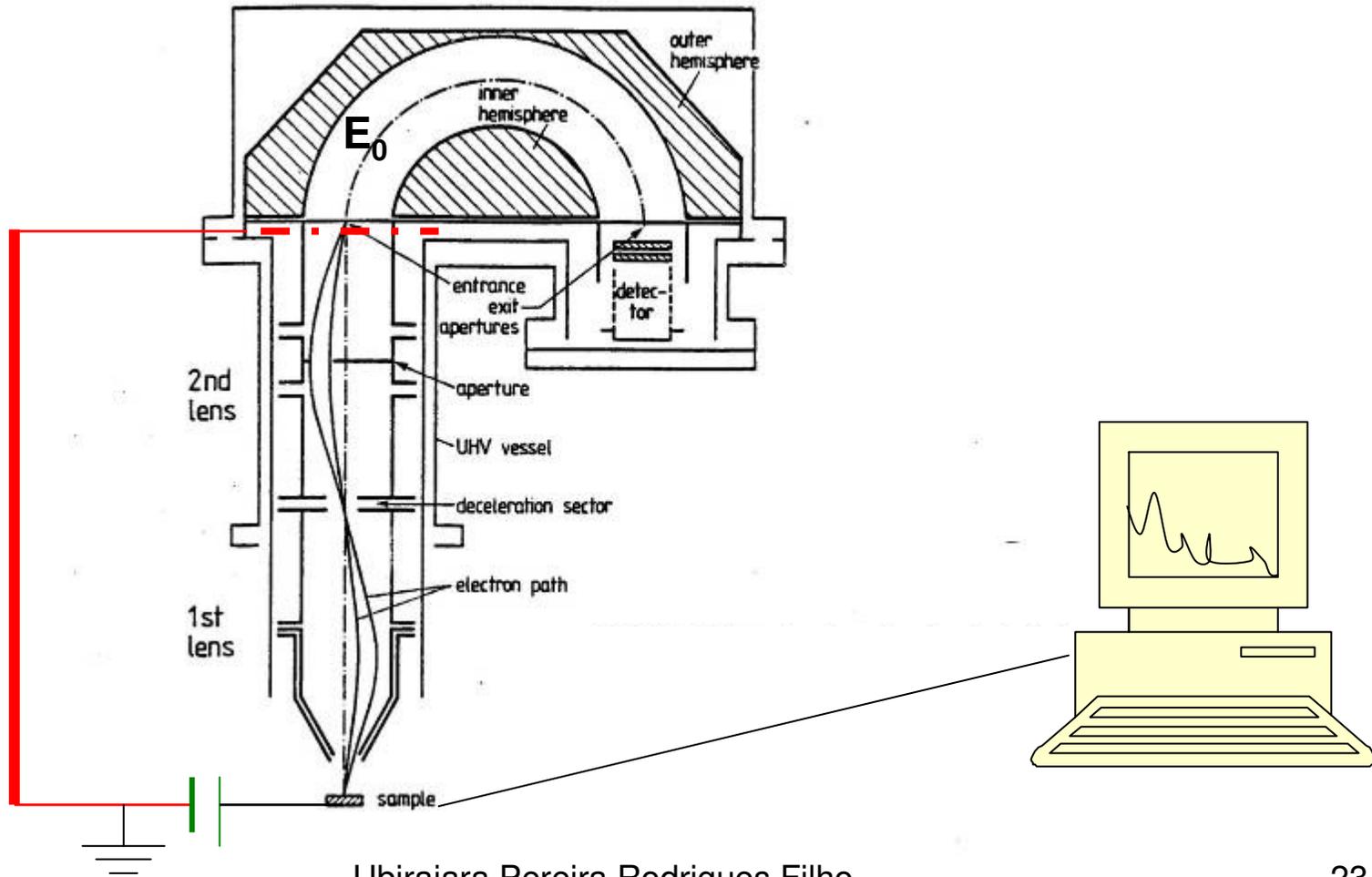
coletor

analisador

Porta-amostra

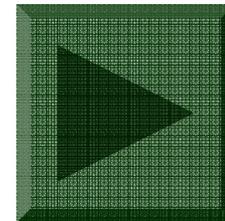
Sistema Analisador-Lentes

Circuito de
desaceleração dos
fotoelétrons



Sistema de Lentes Coletoras e Retardadoras

- O espectrômetro de XPS mede um único valor de energia cinética dos fotoelétrons por tempo. Portanto, algum componente do equipamento deve ao longo do tempo desacelerar os fotoelétrons para um valor de energia fixado pelo usuário, este valor é chamado de Energia de Passagem (E_0).
- A desaceleração dos elétrons é realizada aplicando-se uma diferença de potencial (U_p) entre a amostra e o sistema de lentes.
- O espectro é adquirido variando-se U_p com o tempo (t) e mantendo-se E_0 constante fixo ao longo de toda a faixa de E_c coletada. Este modo de operação é chamado de *Fixed Analyzer Transmission* (FAT), ou *Constant Analyzer Energy* (CAE),



Operação das Lentes Magnéticas

- Voltagem de desaceleração (U_p) e Energia de Passagem(E_0)
- Intensidade do feixe de Fotoelétrons ou Brilho (B)

$$B_0 = B \left(\frac{E_0}{E_c} \right)$$

- Eficiência de Coleta de Elétrons

$$E \propto BA\Omega.\delta E_c$$

A = área da fonte, Ω é ângulo sólido através do qual os elétrons são coletados

δE_c = faixa de energia cinética dos elétrons coletados = número de canais

$$\frac{E'}{E} = \frac{E_c}{E_b} \text{ onde } E' \text{ é a eficiência após retardamento}$$

Analizador Hemisférico de Energia Cinética de Elétrons



coletor

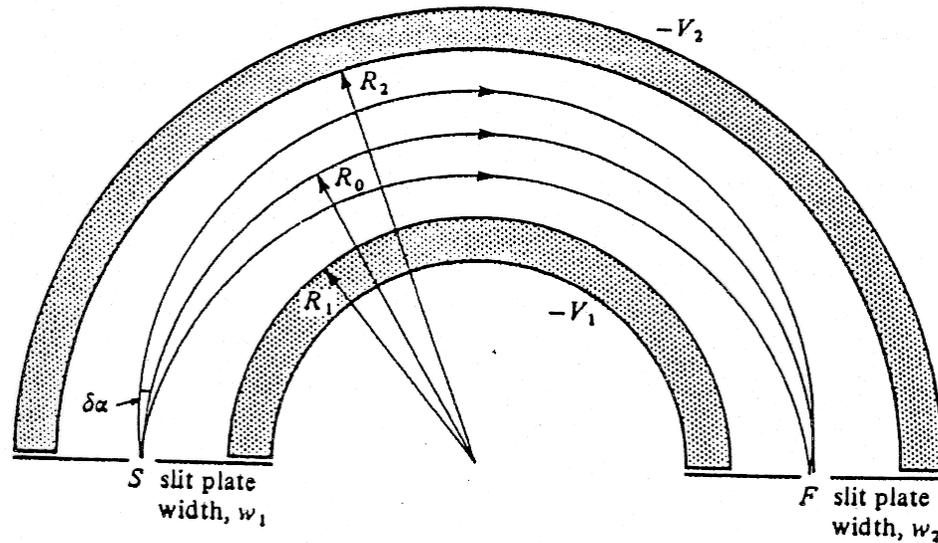
analizador

Porta-amostra

Alguns Termos Importantes

- **Energia de Passagem (E_0 ou E_p)**
 - A energia cinética que os fotoelétrons devem ter para realizarem o percurso dentro do analisador de energia cinética.
- **Função de Transmissão**
 - A eficiência com que um analisador têm para manter a corrente dos fotoelétrons, com energia cinética igual a $E_0 \pm \delta E$ da entrada do analisador até o detetor. Ou seja, mede a perda de fotoelétrons ao longo do percurso dentro do analisador em função das imperfeições do projeto desse.
- **Resolução Absoluta (ΔE)**
 - Largura da linha de fotoemissão em função do projeto do analisador.
- **Resolução Relativa ($\Delta E/E$)**
 - Largura da linha de fotoemissão em função do projeto do analisador em um determinado valor de energia cinética dos fotoelétrons (E).

Analizador Hemisférico da Energia Cinética dos Fotoelétrons



Num CHA duas hemisferas concêntricas de raio R_1 e R_2 possuindo uma superfície equipotencial entre elas (R_0), idealmente $R_0 = (R_1 + R_2)/2$. É aplicado uma ddp entre as placas com o potencial mais negativo na placa externa. Os fotoelétrons com energia E_0 (chamada de energia de passagem) são injetados na fenda de entrada então eles percorrem uma trajetória circular até saírem pela fenda de saída e serem contados no detector.

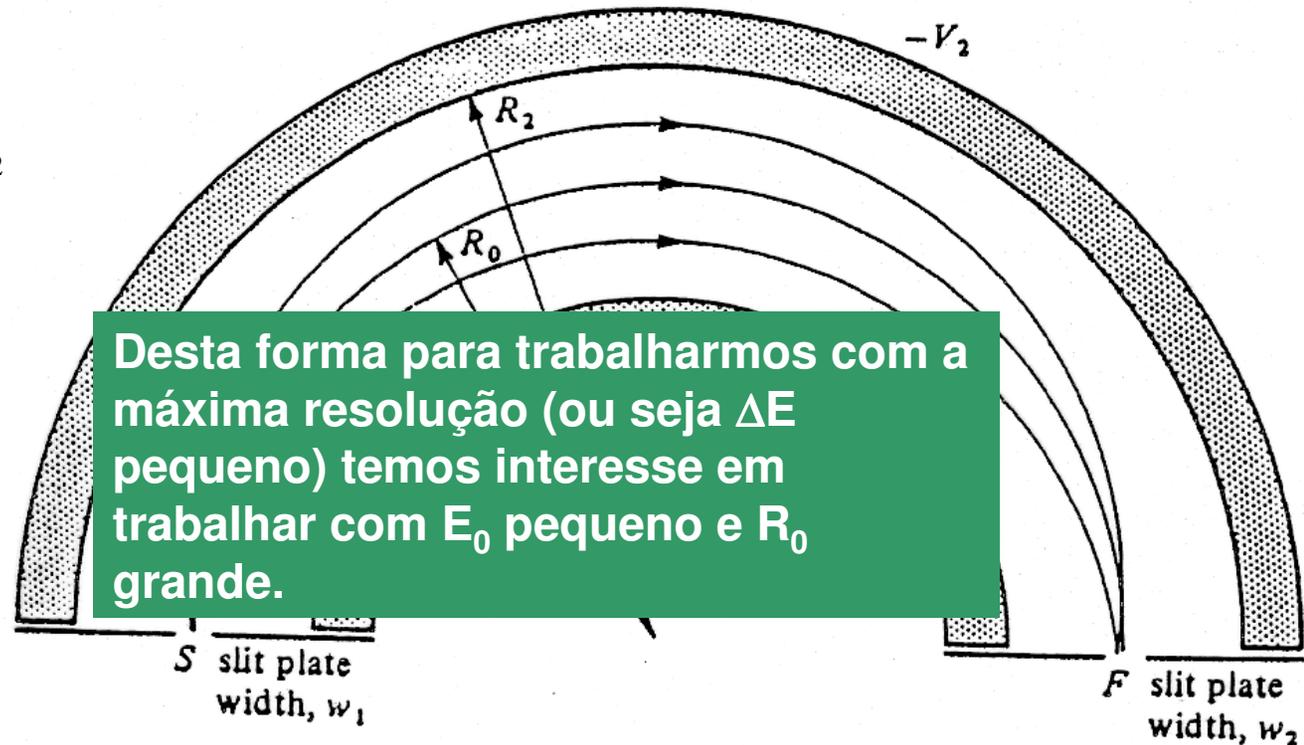
Resolução em Energia do Analisador

$$\Gamma_e = \frac{\Delta E}{E} = \frac{w_1 + w_2}{2\bar{r}} + \alpha^2$$

$$\bar{r} = \frac{R_1 + R_2}{2}$$

$$\Delta E/E_0 = s/R_0$$

Abertura das fendas



α = divergência do feixe de fotoelétrons, w_i são as aberturas das fendas.

Espectrômetro de XPS ou ESCA

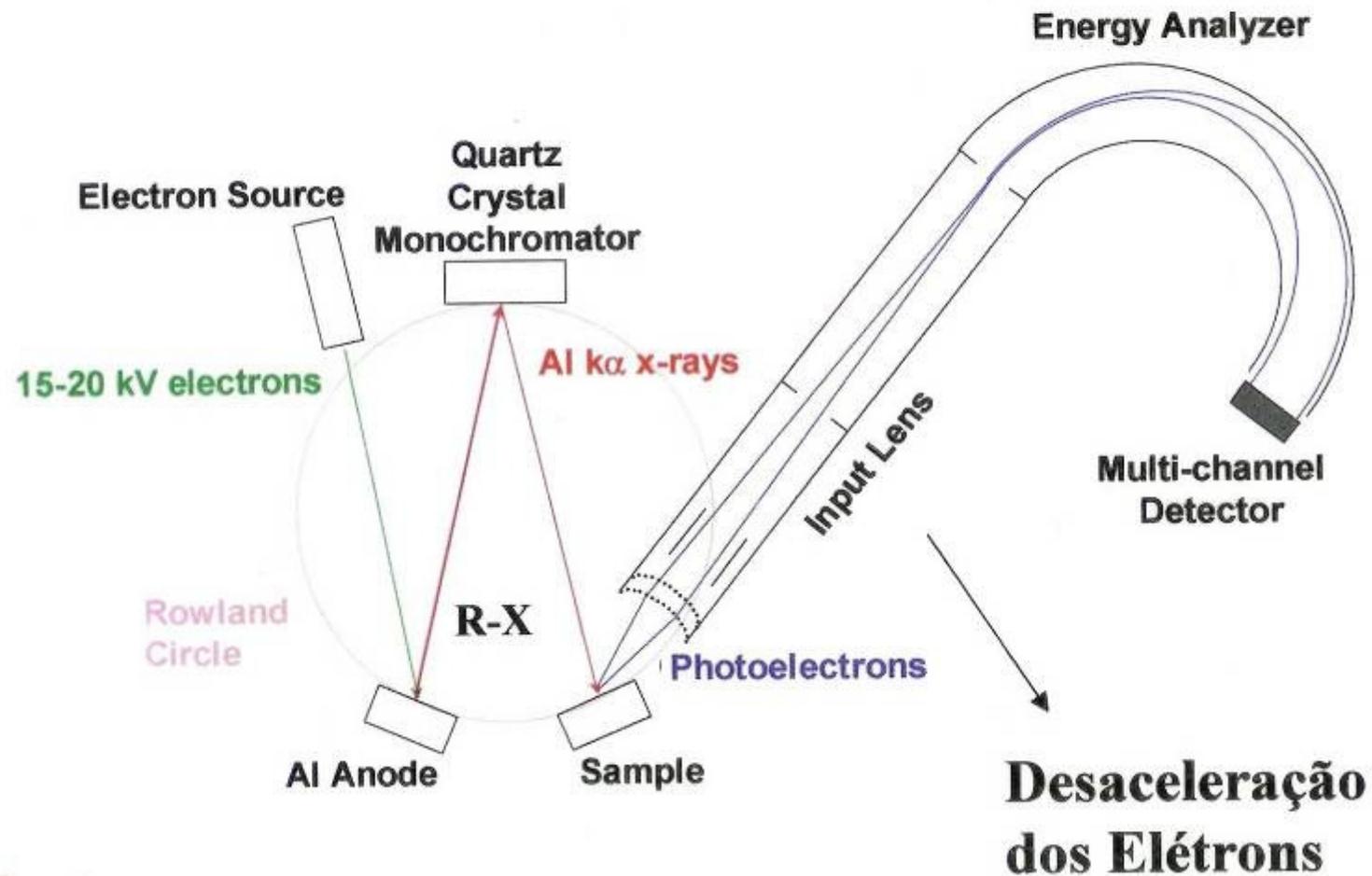


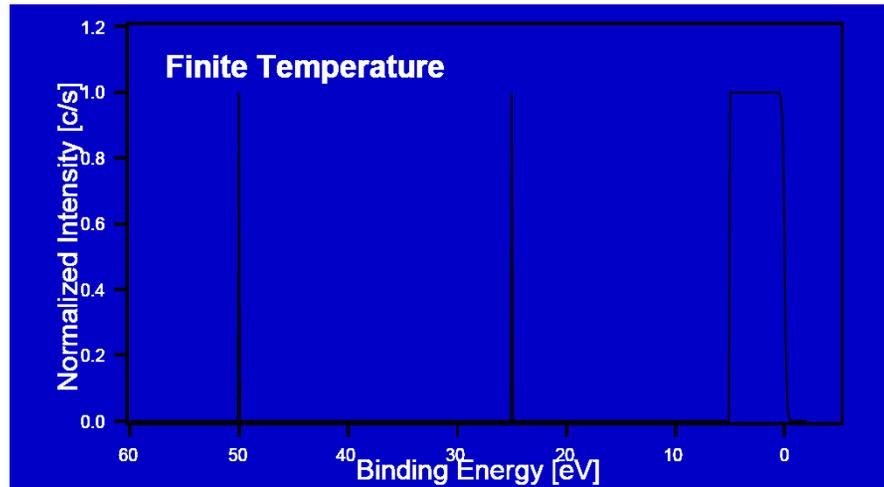


Foto de um ESCA 300 disponível no LISE (Laboratoire Interdisciplinaire des Spectroscopies Electroniques): gentilmente cedido pelo Prof. J.-J. Pireaux.

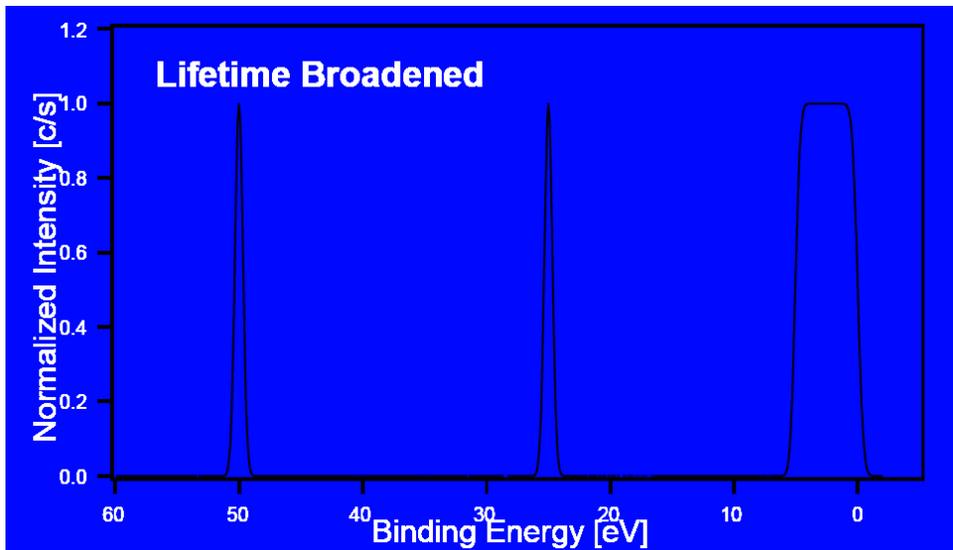
Largura-a-meia-Altura dos Picos de Fotoemissão

Alargamento das Linhas de Fotoemissão

Princípio da Incerteza de Heisemberg



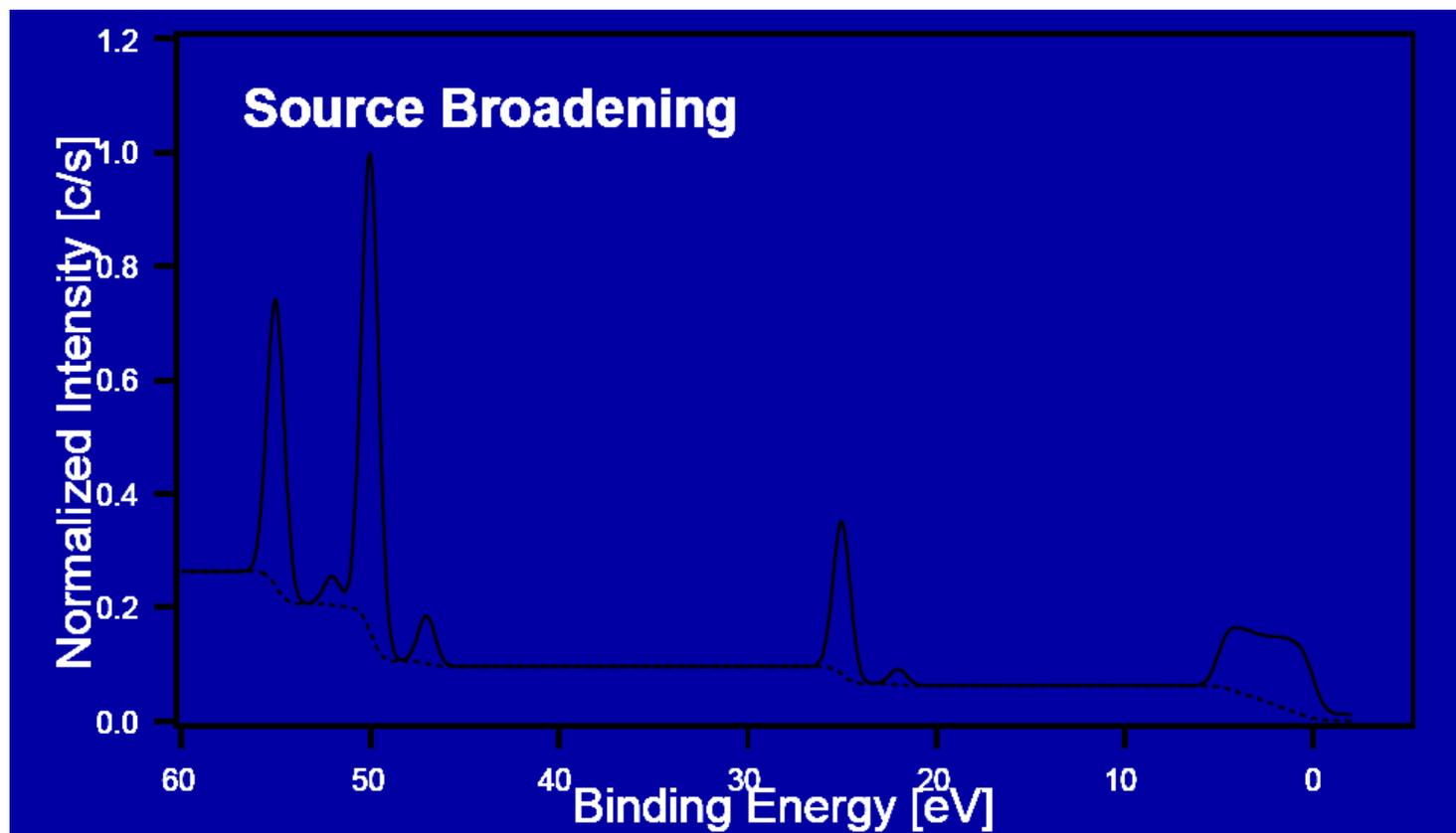
$$\Delta E \Delta t < h / 4 \pi$$



Da discussão anterior sabemos que cada processo de fotoemissão tem um tempo de meia vida, portanto, cada linha de fotoemissão será alargada (terá uma incerteza em energia) característica que é inversamente proporcional ao tempo de meia vida.

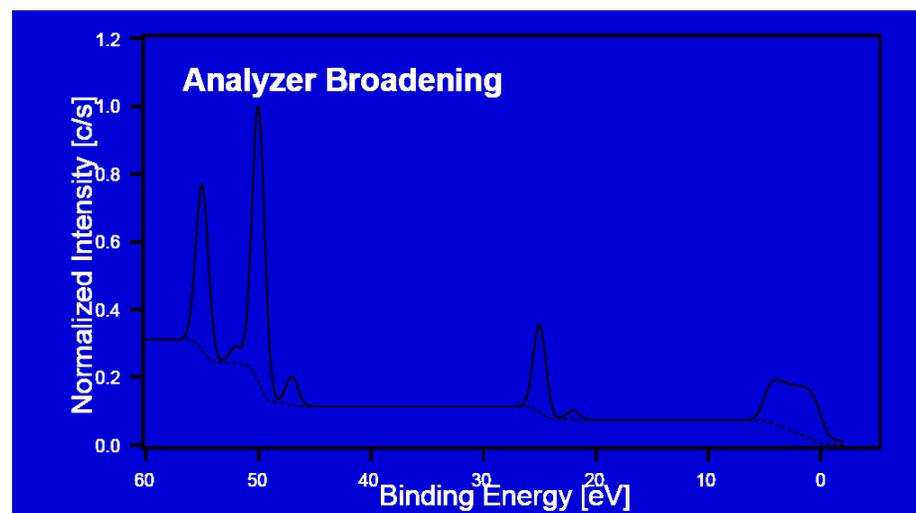
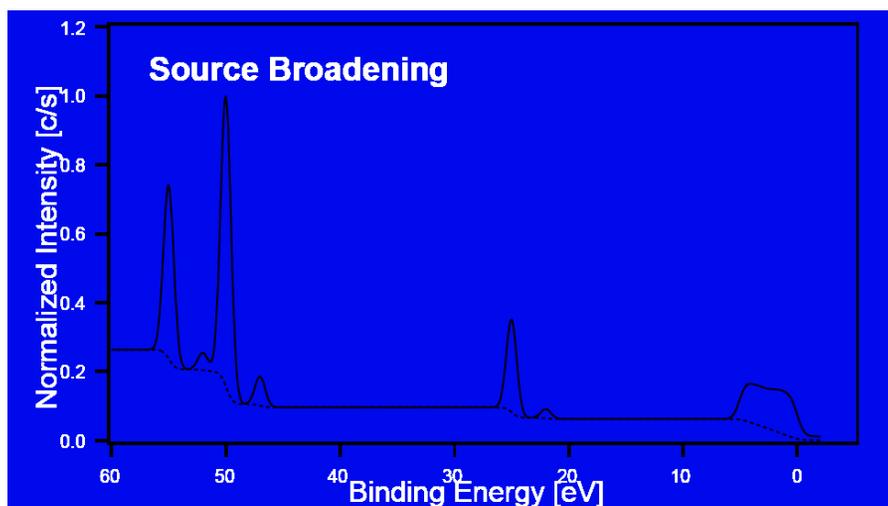
Alargamento das Linhas de Fotoemissão

Efeito da Fonte



Alargamento das Linhas de Fotoemissão

Efeito do Analisador



Largura dos Picos de Fotoemissão e Resolução

Largura intrínseca

$$\Gamma_i(eV) = \frac{4,56 \times 10^{-16}}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2}^{val} \approx 10^{-12} s; \Gamma_i < 1 meV$$

$$t_{1/2}^{caroço} \approx 10^{-15} s; \Gamma_i \approx 0,1 eV$$

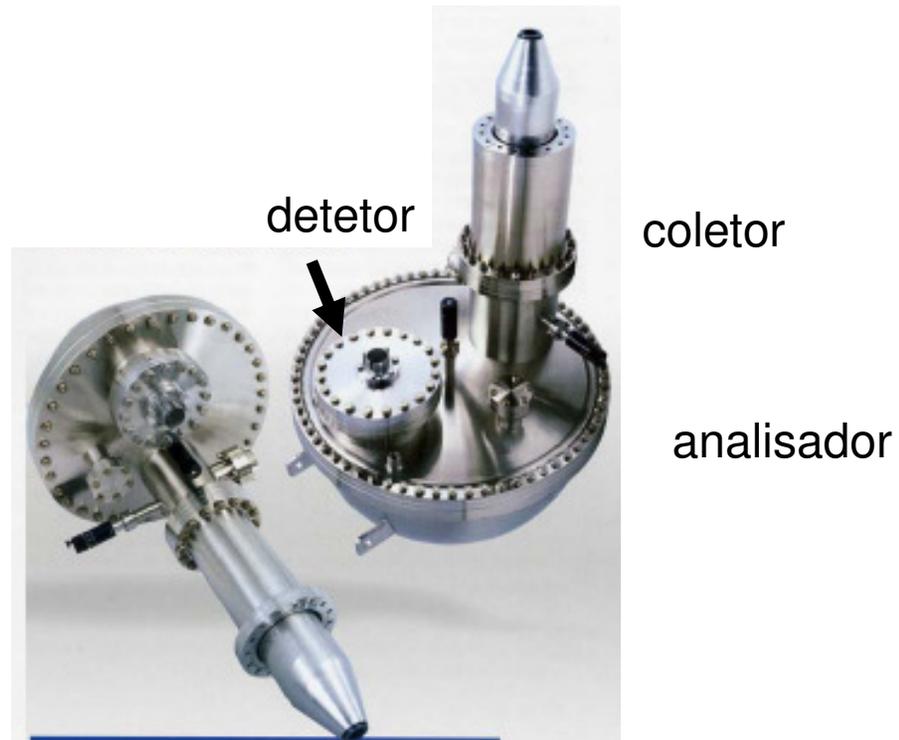
Contribuição
experimental

$$\Gamma_{instrumental} = \sqrt{\Gamma_{fonte}^2 + \Gamma_e^2}$$

Detetor de Elétrons

Chaneltron

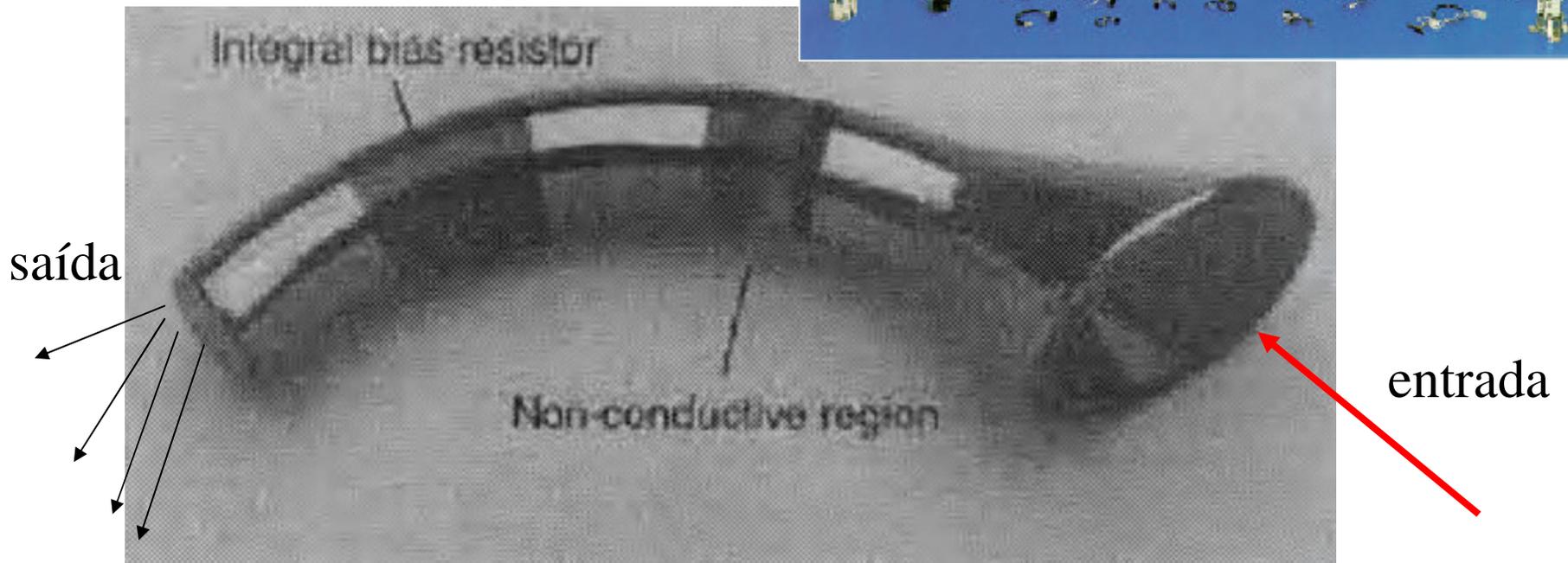
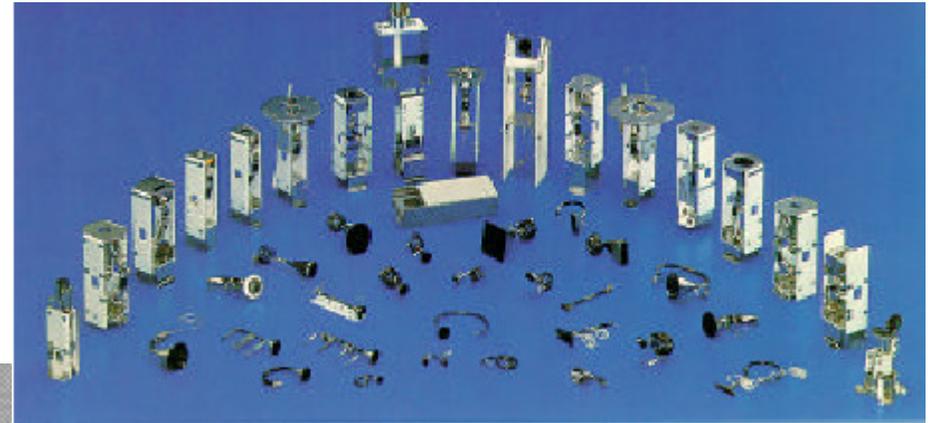
Analizador Hemisférico de Energia Cinética de Elétrons



Porta-amostra

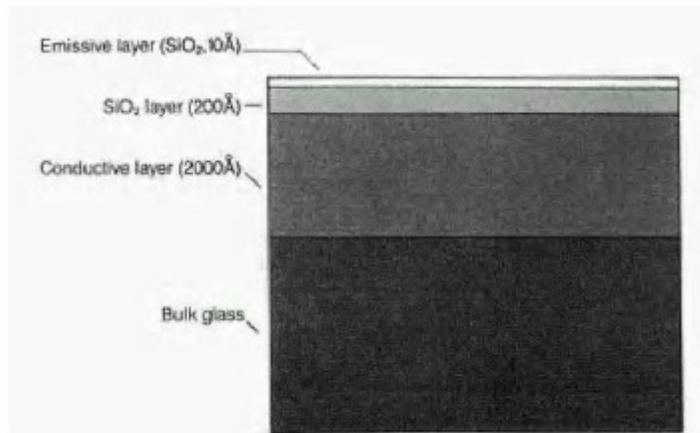
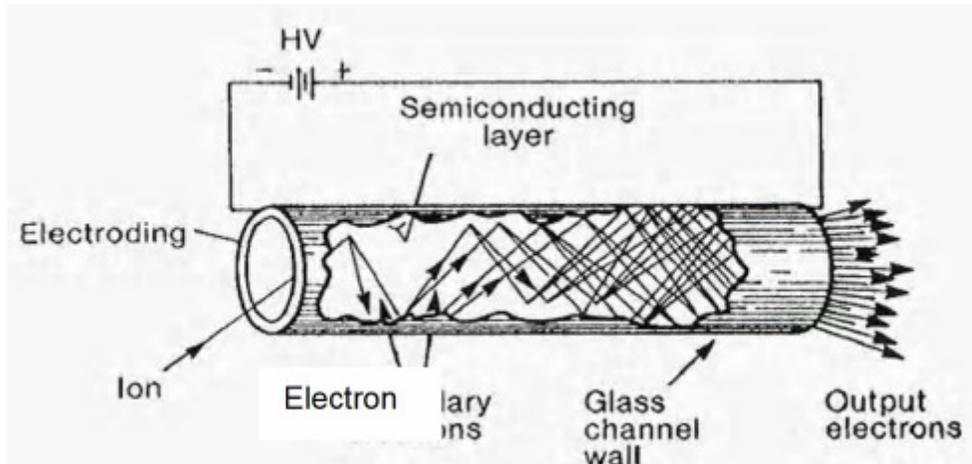
Detetor

- Channeltron



Channeltron

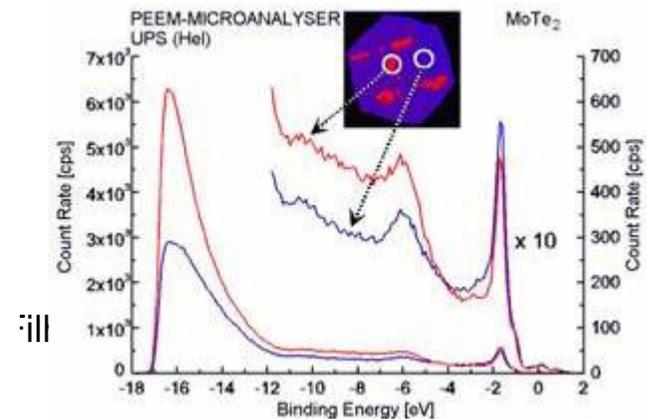
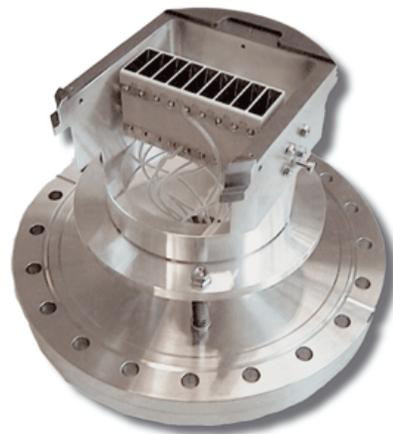
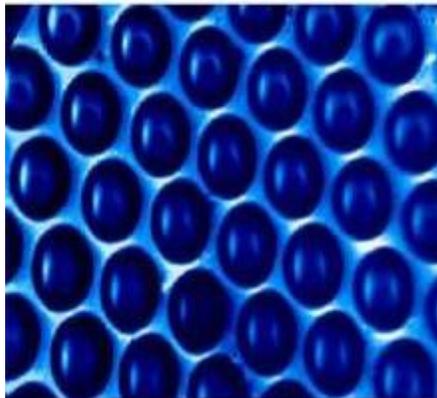
Dark current = 5pA , $I = 5\mu\text{A}$



Em espectroscopia de elétrons a entrada dos elétrons é aterrada ou coloca-se um potencial ligeiramente positivo. Enquanto a saída do detector está polarizada com um alto potencial positivo ($V_{dp}=2-3\text{kV}$). **Um elétron** que se choca na face interna da entrada produz 2-3 elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados canal abaixo pelo potencial positivo. Outros elétrons secundários são criados progressivamente ao longo do canal até a saída e um pulso de 10^7 a 10^8 é observado na saída!!!

Detector de Multicanais

- Conjunto de microChanneltron formando um banco de detectores (Channelplate), 75microChannelplates por mm^2 .
 - Vantagens = rapidez, boa resolução espacial, 1 elétron produz de 10^4 a 10^8 elétrons



Otimizando o Experimento

Parâmetros Experimentais do Espectrômetro

- Parâmetros do Analisador
 - Modo de Operação
 - Energia de passagem
 - Tamanho e Forma das Fendas

Um grande número de espectros com tempo de aquisição curto é uma melhor escolha do que espectros com tempos muitos longos de aquisição.

- Passo de amostragem de fotoelétrons (ev/ passo) ou número de passos.
- Tempo total de varredura ou tempo de contagem em cada tempo (Δt^*)
- Número de varreduras de energia cinética dos fotoelétrons por espectro (*Number of scans = NS*)
 - Lembre-se a razão sinal ruído (signa-to-noise ratio) é dada por $S/N = (\Delta t^* \times NS)^{1/2}$

Otimizando o Experimento

Parâmetros Experimentais do Espectrômetro

- Parâmetros da Amostra
 - Melhor Contato elétrico possível (minizar a resistência entre a superfície da amostra e o porta-amostra, bem como, entre porta-amostra e espectrômetro)
 - Amostra bem presa ao porta-amostra.
 - Ângulo entre a amostra e o coletor de elétrons do analisador, chamado de ângulo de coleta dos fotoelétrons (*take-off angle*).
 - Local de análise (movimento XY)