

ANÁLISE DE SUPERFÍCIES POR ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS

Pedro A. P. Nascente

Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Engenharia de Materiais
Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
Cx. P. 676. CEP 13565-905 - São Carlos - SP

Palavras-chave: análise de superfícies, espectroscopia de elétrons, caracterização de materiais.

RESUMO

Esta é uma revisão sobre as técnicas de análise de superfícies mais usadas na caracterização de materiais: a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e a espectroscopia de elétrons de Auger (AES). Ambas técnicas utilizam os elétrons de baixa energia ($E < 1,5$ keV) como sonda, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são de apenas algumas camadas atômicas. São enfatizadas as aplicações na caracterização de materiais, com exemplos em catalisadores, polímeros, cerâmicas, metais e semicondutores.

ABSTRACT

This is a review on the techniques of surface analysis most used in materials characterization: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). Both techniques employ low energy electrons ($E < 1,5$ keV) as a probe, since their mean free paths in the solids are only few atomic layers. It will be emphasized the applications on material characterization, with examples on catalysts, polymers, ceramics, metals and semiconductors.

1. INTRODUÇÃO

Há, atualmente, um grande número de técnicas de análise de superfícies, que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material analisado. Vamos concentrar-nos naquelas que utilizam os elétrons de baixa energia ($E < 1,5$ keV) como sonda. Exemplos de processos tecnologicamente importantes, em que a compreensão das propriedades físicas e químicas das últimas camadas atômicas dos materiais são crucialmente importantes, incluem a catálise heterogênea, o crescimento de filmes finos, a segregação superficial e a tribologia.

2. ULTRA-ALTO VÁCUO

Existem duas razões principais que justificam a necessidade da manutenção de ultra-alto vácuo no ambiente da amostra durante uma análise de superfícies [1-3]. É desejável começar a investigação com uma superfície que esteja livre de gases adsorvidos. Além disso, os elétrons usados como

partículas de prova precisam de um livre caminho médio suficientemente longo (≥ 10 cm) para atingir a amostra ou chegar ao detector, sem colidir com as moléculas do gás residual; consequentemente pressões menores que 10^{-5} Pa são requeridas. Na prática, a primeira das razões mencionadas é que exige UHV: a 10^{-12} Pa leva-se aproximadamente 10^4 segundos até que uma monocamada seja adsorvida sobre uma superfície.

Existem várias bombas de vácuo para atingir-se o regime de UHV na câmara de análise; as mais usadas são a bomba de difusão, a bomba turbomolecular e a bombaiônica [4]. A pressão em câmaras de UHV é normalmente medida, em equipamentos comerciais, em unidades de Torr (1 Torr = 1,333 mbar = 133,3 Pa). Uma medida conveniente para a exposição de gás é o Langmuir (L), sendo que 1 L representa uma integral de pressão-tempo de 10^{-6} Torr.s (a 10^{-6} Torr leva-se aproximadamente 1 s para a formação de uma monocamada) [4]. Um único sistema de UHV pode incorporar várias técnicas para a análise de superfícies. Normalmente, um dispositivo para inserção rápida de amostras é usado para introduzir a amostra da atmosfera para a câmara de UHV. A superfície da amostra geralmente está coberta por uma camada de contaminantes quando é colocada na câmara. Carbono é a principal impureza encontrada e oxigênio, cloro, enxofre, cálcio e nitrogênio também são comumente detectados. A limpeza da amostra *in situ* pode ser feita por meio do bombardeamento de íons inertes (Ar^+ é o mais usado), seguido de aquecimento [5]. Outros métodos de limpeza envolvem a fratura de materiais frágeis em UHV e tratamentos químicos a temperaturas elevadas sob pressão parcial de O_2 ou H_2 [5].

3. ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA

Os elétrons com energia cinética entre 10 e 1500 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são de apenas algumas camadas atômicas (0,5 a 3,0 nm) [6]. A chamada "curva universal", mostrada na figura 1, representa a dependência do caminho livre médio (em monocamadas atômicas) para diferentes materiais em função da sua energia cinética (em eV). As técnicas espectroscópicas mais empregadas na análise de superfícies fazem uso desses elétrons de baixa energia como sonda de uma das seguintes maneiras: (a) elétrons incidentes provocam a emissão de elétrons retroespalhados e secundários e (b) elé-

trons são excitados por fótons incidentes. No caso (a) encontram-se a emissão de elétrons de Auger e a difração de elétrons, enquanto que a fotoemissão inclui-se no caso (b) A figura 2 mostra os processos envolvidos na excitação de um fotoelétron e de um elétron de Auger.

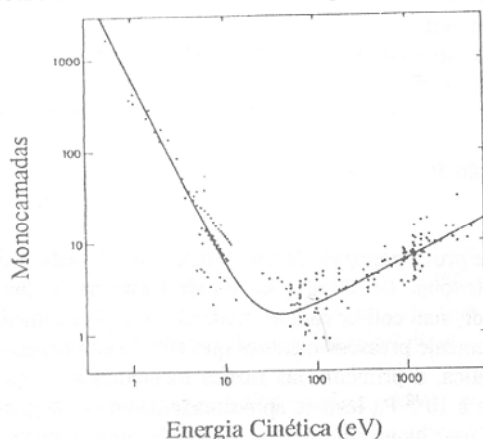


Figura 1. Caminho livre médio (em monocamadas) dos elétrons em função de sua energia cinética (em eV) [6].

4. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons foi desenvolvida pelo grupo do prof. Kai Siegbahn, em Uppsala, Suécia, nas décadas de 40 e 50, tendo sido denominada ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [7]. Esse trabalho culminou com o prêmio Nobel em Física concedido a Siegbahn em 1981.

Na espectroscopia de fotoelétrons uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons são usadas: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (*ultraviolet photoelectron spectroscopy* - UPS) [3, 8, 9], e raios-X ($h\nu = 1486,6$ e $1253,6$ eV para as linhas $K\alpha$ de Al e Mg, respectivamente), usados na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS). Para a análise de superfícies, XPS é muito mais importante que UPS, pois esta é mais específica aos elétrons de valência. O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações fez de XPS a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies, sendo hoje empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, compostos, semicondutores e amostras biológicas, na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes) [2, 3, 9-12].

A figura 2.a mostra um diagrama dos níveis de energia do processo de fotoemissão [11]. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associa-

dos às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Como os termos referentes à função-trabalho, ϕ , podem ser compensados eletronicamente, a energia cinética do fotoelétron é dada por $E_K = h\nu - E_B$, onde E_B é a energia de ligação desse elétron em relação ao nível de vácuo e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons de carvão. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição da superfície [2, 3, 9].

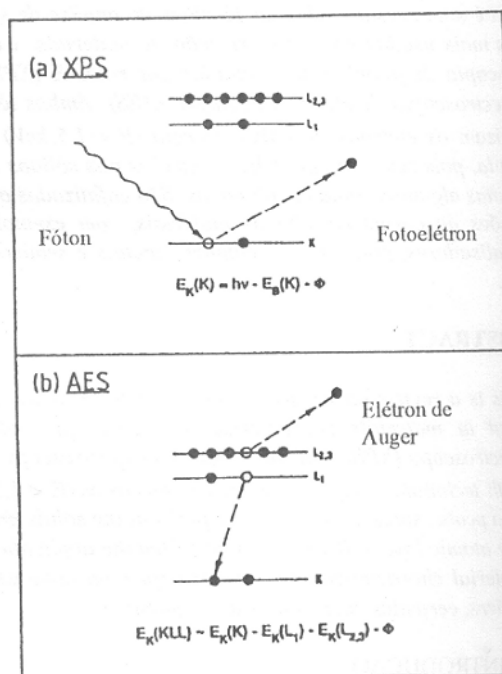


Figura 2. Diagramas dos níveis de energia envolvidos em (a) XPS e (b) AES [11].

Em XPS há que se levar em conta a separação spin-órbita em dubletos [13]: para um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (p, d, f, etc.), o momento angular de spin, S , e o momento angular orbital, L , podem combinar-se de várias maneiras e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron, J , dado por $J = |L \pm S|$, onde $L = 0, 1, 2, \dots$; $S = 1/2$; $J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$. As energias dos novos estados são, assim, diferentes porque os momentos magnéticos devidos ao spin do elétron e ao movimento orbital podem opor-se ou reforçar-se mutuamente. As degenerescências desses estados são $2J + 1$ e as intensidades relativas desses picos separados são dadas pela razão das degenerescências. Por exemplo, para um orbital 4f ($L = 3$), temos $J = |3 \pm 1/2| = 7/2, 5/2$, originando dois

componentes, $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$, cujas intensidades relativas são $(2 \times 7/2 + 1) : (2 \times 5/2 + 1)$, que resulta em 4:3.

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc.) que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Estes deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos [3, 7]. Considerando-se o mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias dos fotoelétrons medidos, como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função-trabalho, e ainda não há uma única teoria que explique completamente os deslocamentos químicos [3, 9, 13], de forma que a interpretação desses deslocamentos é feita comparando-se as energias de ligação do material analisado com padrões [14].

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um fundo (*background*) de elétrons secundários e a presença de um buraco de caroço após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação dos picos e o surgimento de picos satélites [3, 9, 11, 13]. Após a fotoionização há sempre uma probabilidade finita que o íon resultante permaneça em um estado excitado, poucos elétrons-volts acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre, assim, uma perda em energia cinética, correspondendo à diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento no espectro de uma linha satélite a uma energia de ligação um pouco maior que aquela do pico principal [13]. As linhas fantasmas resultam dos raios-X de outros elementos que não o da fonte excitadora. Por exemplo, linhas fantasmas surgem de alumínio em uma fonte de magnésio, e vice-versa, em um anodo dual Al/Mg [3, 13]. As linhas de perda de plasmons surgem devido à interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície do material analisado. Os elétrons atravessando um sólido podem excitar oscilações coletivas dos elétrons. As perdas de plasmons resultam em um série de linhas no espectro espaçadas igualmente [13]. Todas essas estruturas de estado final em XPS podem fornecer valiosas informações sobre a superfície do material analisado. Além dos picos fotoelétricos e satélites, o espectro pode ainda conter os elétrons de Auger excitados pelo feixe incidente de raios-X. A figura 3 mostra o espectro fotoelétrico de uma amostra de prata, em que são observadas as transições de Auger MNN. O duplete 3d é visto em detalhe na figura 4.

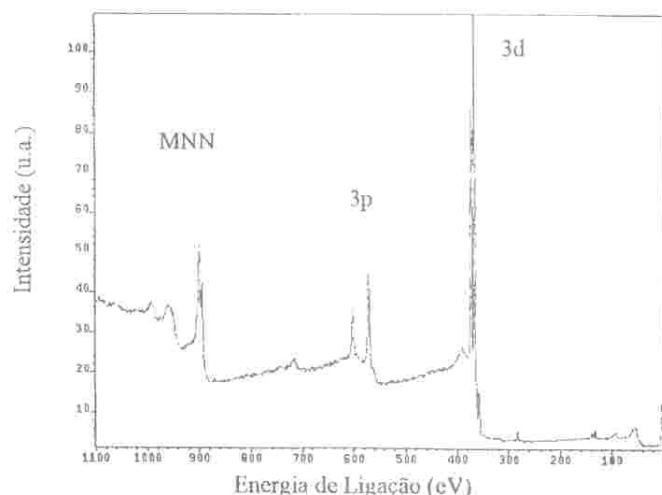


Figura 3. Espectro exploratório de prata obtido por XPS.

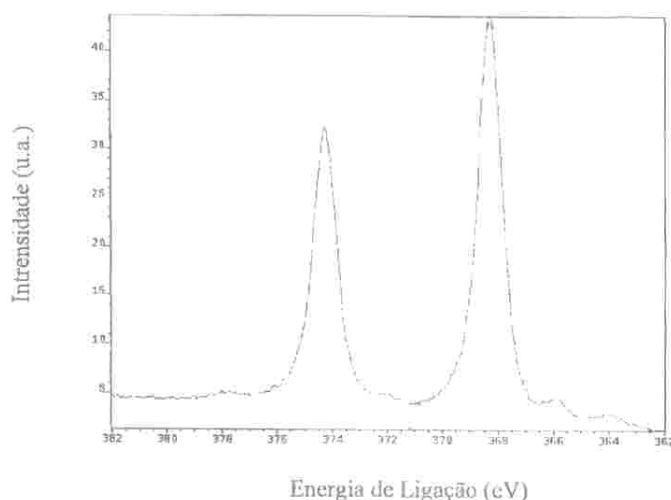


Figura 4. Espectro de alta resolução do duplete 3d da prata.

5. ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS DE AUGER (AES)

O físico francês Pierre Auger foi o primeiro a interpretar, em 1923, o processo de emissão de elétrons que leva seu nome, quando estava investigando o efeito fotoelétrico em gases usando uma câmara de névens [15], quase concomitantemente à descoberta de Meitner [16]. Em 1953, Lander [17] identificou certos picos na distribuição de elétrons secundários como sendo causados por uma transição de Auger, sugerindo que esses elétrons poderiam ser usados na análise de superfícies. Só no final dos anos 60 é que a espectroscopia de elétrons de Auger (*Auger electron spectroscopy* - AES) tornou-se uma técnica analítica de superfícies viável com o registro da distribuição de energia diferenciada eletronicamente [18-20], já que apenas picos muito pequenos aparecem em um grande fundo de elétrons secundários. Seus

maiores méritos são: limite de detecção de aproximadamente 1 % de uma monocamada, velocidade na aquisição de dados (< 5 minutos) e capacidade de detectar todos os elementos, exceto H e He (como XPS) [2, 21, 22].

A figura 2(b) mostra a emissão de elétrons de Auger, que é um processo de três níveis envolvendo a ejeção de um elétron de um nível interno causada por um feixe de partículas incidentes (fótons, elétrons, íons ou átomos; normalmente elétrons são usados) [2, 3, 9]. O íon formado eventualmente perde parte de sua energia potencial pelo preenchimento do buraco de caroço por um elétron de um nível mais externo, junto com a emissão de um fóton (fluorescência de raios-X) ou a emissão de um terceiro elétron, que deixa o átomo com uma energia cinética característica. Essa energia cinética do chamado elétron de Auger é independente da energia da fonte excitadora e pode ser representada por $E_{Auger} = E_x - E_y - E_z - E_{ef}$, onde E_{Auger} é a energia cinética do elétron de Auger, E_x , E_y e E_z são as energias de ligação (em relação ao nível de Fermi) e E_{ef} representa a energia extra necessária para remover um elétron de um átomo duplamente ionizado, e a relaxação dos elétrons durante a emissão dos dois elétrons [32, 33]. Na análise de superfícies por AES, normalmente não é preciso entender detalhadamente a origem das transições de Auger. Como os três níveis de energia na equação (3) estão bem definidos, AES permite a determinação da composição da superfície de uma amostra [2, 7-14].

Os elétrons de Auger são denominados de acordo com os níveis de energia envolvidos, empregando-se a seguinte notação: K representa a camada eletrônica mais interna, L, M, N representam as camadas mais externas, e V representa os estados de valência; os sub-índices representam os termos parciais para o momento angular, por exemplo, 1, 2 e 3 correspondem a s, $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$. A figura 2(b) mostra a transição de Auger $KL_1L_{2,3}$, em que a ionização ocorre na camada K, sendo o buraco preenchido por um elétron da camada L_1 e o elétron de Auger ejetado da camada $L_{2,3}$.

A probabilidade da emissão de elétrons de Auger com o buraco inicial na camada K é aproximadamente 90% até $Z = 19$, diminuindo para números atômicos maiores, sendo as probabilidades para a fluorescência de raios-X e a emissão de Auger iguais para Ge ($Z = 32$); para números atômicos maiores, a probabilidade da emissão de Auger com buraco inicial na camada K decresce rapidamente. As excitações iniciais das transições de Auger de interesse ocorrem nas outras camadas para valores maiores de Z : L ($11 \leq Z \leq 35$), M ($19 \leq Z \leq 70$) e N ($39 \leq Z \leq 94$) [9].

Quando a ionização inicial é causada por um feixe de elétrons, os picos devidos aos elétrons de Auger encontram-se sobrepostos a um fundo de elétrons retroespalhados no espectro da distribuição da energia dos elétrons, $N(E)$. Como ilustrado na figura 5.a, para o contorno de grão de uma amostra de aço fraturada, os principais picos podem ser identificados; entretanto, os picos menos intensos são dificilmente discernidos. Por isso, geralmente é empregado o espectro derivado, $dN(E)/dE$, para discriminar os picos de Auger, como visto na figura 5.b [21]. A intensidade do pico diferencial é medida pela altura pico-a-pico, e o mínimo desse pico é usado para definir a energia da transição. A intensida-

de do pico informa sobre a concentração atômica do elemento na superfície [2, 9, 21, 22].

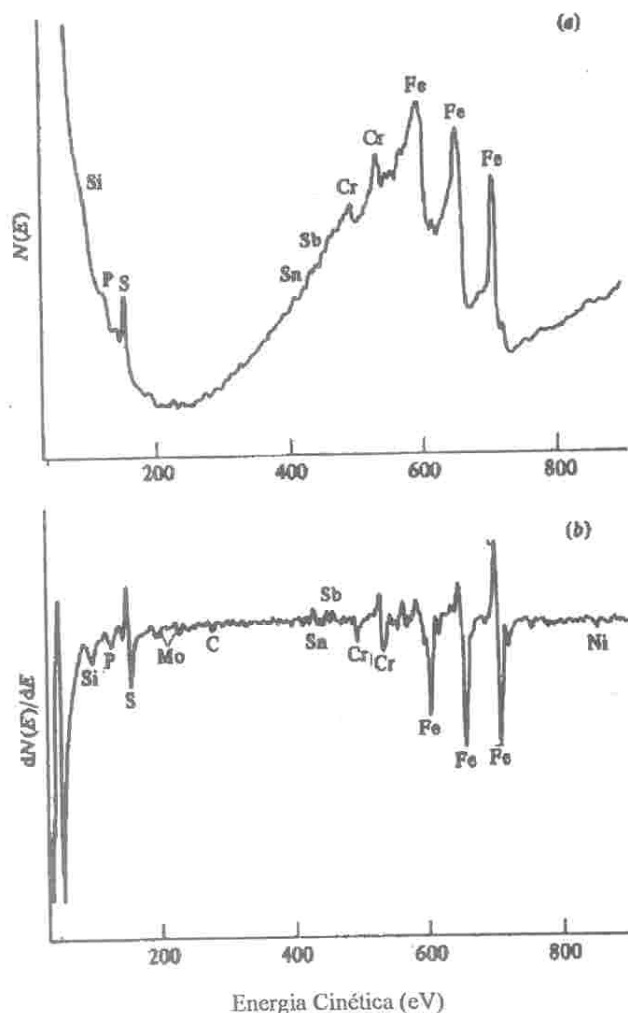


Figura 5. Espectro de elétrons de Auger de um contorno de grão em uma amostra fraturada de aço: (a) modo direto e (b) modo derivado [31]. A abscissa representa a energia cinética (em eV).

O perfilamento em profundidade é uma das mais importantes aplicações de AES, principalmente em filmes finos de semicondutores. As medições das intensidades dos elétrons de Auger são feitas em combinação com o bombardeamento iônico (normalmente usando-se íons de argônio). Conhecendo-se a taxa de bombardeamento e as sensibilidades dos elementos, obtêm-se as concentrações em função da profundidade [2, 21, 22].

O feixe de elétrons incidentes pode ser focalizado e movimentado sobre uma superfície, sendo então possível fazer um mapeamento em composição usando a emissão de elétrons de Auger. Essa técnica é conhecida como microscopia de elétrons de Auger (*Auger electron microscopy* - SAM) e é útil na identificação de segregação em superfícies e con-

tomos de grão, no estudo de processos de corrosão e na investigação de fratura [2, 21, 22].

6. INSTRUMENTAÇÃO

Um equipamento para análise de superfícies é composto por uma câmara de UHV, uma fonte de raios-X, um canhão de elétrons, um canhão de íons, um manipulador de amostra, um espectrômetro, um detector de elétrons e computador para controle. O canhão de íons, além de ser útil na limpeza das amostras *in situ*, é também usado no perfilamento de composição em combinação com XPS ou AES [9]. Um dispositivo para inserção rápida de amostras é usado para introduzir a amostra da atmosfera para a câmara de análise sem quebra de vácuo. Os equipamentos modernos possuem computador com *softwares* instalados tanto para a aquisição como para o tratamento dos dados.

Os analisadores de elétrons mais usados nas espectroscopias de elétrons são de espelho cilíndrico (CMA) e hemisférico concêntrico (CHA), mais empregados em AES e XPS, respectivamente [9, 10, 12]. Uma alta resolução em energia dos elétrons ($< 0,1$ eV) é necessária na análise das superfícies de ligas, cerâmicas, polímeros e compósitos, em que o deslocamento químico, principalmente em XPS, precisa ser medido com precisão. Um mesmo sistema de UHV pode conter AES e XPS, compartilhando um único analisador de elétrons.

A escolha do canhão de elétrons para AES/SAM depende de alguns fatores: a rapidez da análise, que exige uma maior corrente de feixe; a resolução espacial, que impõe um limite máximo na corrente; e os danos causados na amostra, que limitam a densidade de corrente. As fontes termiônicas mais usadas são feitas de W ou LaB₆. A resolução espacial nos equipamentos comerciais é de 50 a 200 nm.

Até recentemente, a resolução espacial do feixe de raios-X era da ordem de milímetros, o que impedia a análise de microestruturas por XPS. Existem dois métodos para melhorar essa resolução espacial [23-25]: (a) a focalização do feixe de fótons e (b) o imageamento dos fotoelétrons emitidos. A focalização é usada no caso da espectromicroscopia de varredura, em que o feixe de raios-X com pequeno diâmetro (100-200 μ m) pode ser movimentado sobre a superfície da amostra, gerando microimagens. Os espectros obtidos pelo analisador de energia de elétrons portam informações sobre as propriedades eletrônicas e químicas daquela área particular. É possível obter-se imagens "químicas" medindo-se a intensidade dos fotoelétrons a uma certa energia, enquanto se faz uma varredura sobre a amostra [25]. Os fotoelétrons emitidos de uma superfície irradiada uniformemente podem ser coletados de uma área específica por meio de lentes eletrostáticas e/ou magnéticas. Essa técnica é conhecida como imageamento de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron imaging* - XPI), com uma resolução lateral da ordem de 30 μ m [23]. Uma melhor resolução espacial pode ser alcançada utilizando-se a radiação síncrotron como fonte excitadora, com um progresso crescente tanto na focalização do feixe incidente de raios-X como no imageamento dos fotoelétrons. Exatamente devido a sua ca-

racterística espectromicroscópica, ou seja, sua capacidade em poder registrar imagens fotoelétricas com resolução em energia, XPI tem um futuro promissor na caracterização das superfícies de vários tipos de materiais [25].

7. PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

7.1. XPS

Antes da introdução na câmara de ultra-alto vácuo, cada amostra passa por limpeza com solventes (geralmente acetona ou tetracloreto de carbono) em ultra-som. Um espectro exploratório (tipicamente de 0 a 1200 eV, quando se usa o anodo de Mg, e de 0 a 1400 eV, para o anodo de Al) é feito para inspecionar a presença de impurezas na superfície. Carbono é o contaminante mais encontrado nas superfícies; outras impurezas são Na, Cl, N, Ca e S. O bombardeamento iônico com Ar⁺ (energia cinética de 1 a 3 keV, pressão parcial de 1×10^{-9} Pa) remove significativamente estas impurezas (sempre sobra uma pequena quantidade de carbono residual) [11, 12, 23]. Quando o estado de limpeza da superfície estiver satisfatório, análises de alta resolução em energia e boa relação sinal/ruído (obtida com várias varreduras) são feitas nas faixas de energia de ligação das linhas de interesse. Cuidados devem ser tomados com a presença de linhas satélites, picos de Auger e com picos "fantasmas" [2, 9, 11].

Os deslocamentos de energia de ligação (chamados de deslocamentos químicos) de uma certa linha fotoelétrica são então medidos. Para os metais, a posição da linha correspondente à superfície limpa do metal puro serve como referência. A energia de ligação de uma linha fotoelétrica de um certo composto deve, junto com as linhas dos outros elementos do composto, dar uma identificação razoavelmente certa do composto (ou, pelo menos, descartar vários possíveis compostos). Os sistemas de análises modernos já vêm com uma biblioteca contendo as posições dos picos.

Os materiais isolantes podem sofrer carregamento de até 10 eV. Elétrons de baixa energia de um filamento próximo à amostra são usados para compensar o carregamento. Essa técnica faz uso dos contaminantes de carbono adventício na superfície das amostras: a neutralização de carga é ajustada até que o pico de C 1s apareça no valor de energia de ligação dos hidrocarbonetos (284,8 eV) [14].

Em um espectro de XPS, os picos têm que ser separados do fundo (*background*) de elétrons que sofreram várias perdas inelásticas de energia antes de serem detectados e analisados. Um pico fotoelétrico consiste geralmente de um envelope com vários componentes contribuindo para sua forma. Esses componentes resultam dos deslocamentos químicos já mencionados e são muito importantes para a identificação do estado de oxidação [12]. Conhecimento prévio do número de constituintes que podem estar presentes é muito útil. Funções gaussianas e/ou lorentzianas são ajustadas aos resultados experimentais usando rotinas de mínimos quadrados.

Uma das grandes vantagens de XPS é a facilidade com que resultados quantitativos podem ser obtidos de modo rotineiro [11, 12]. Isso é feito pela determinação das áreas sob os picos fotoelétricos e aplicando os fatores de sensibilidade

determinados previamente. A integração do pico de interesse (normalmente é escolhido o pico mais intenso de cada elemento no espectro) é feita após a subtração do fundo dos elétrons secundários. Para uma amostra homogênea, o número de fotoelétrons por segundo em um certo pico, supondo fluxo constante de fótons e geometria fixa, é dado por [11] $I = K N \sigma \lambda A T$, onde K = constante, N = número de átomos do elemento por cm^3 , σ = seção de choque de fotoionização para o elemento, λ = caminho livre médio inelástico para os fotoelétrons, A = área da amostra em que os fotoelétrons são emitidos e T = função de transmissão do analisador de elétrons. Definindo o fator de sensibilidade para um elemento x como $S_x = K \sigma \lambda A T$, então $I_x = N_x S_x$, ou $N_x = I_x / S_x$.

Para conhecer as quantidades relativas dos elementos em uma amostra é, então, necessário saber os fatores de sensibilidade para os elementos e medir suas intensidades (ou seja, as áreas dos picos). Essa aproximação fornece resultados semi-quantitativos para a maior parte das situações, exceto aquelas em que amostras heterogêneas estão presentes, ou onde ocorrem camadas de contaminantes [11].

7.2. AES/SAM

As amostras são preparadas e introduzidas na câmara de UHV do mesmo modo que em XPS. Um espectro exploratório, tipicamente de 0 a 2000 eV (todos os elementos com $Z \geq 3$ produzem linhas de Auger nesta faixa), é feito para verificar o estado de limpeza da superfície. A limpeza *in situ* é feita do mesmo modo que em XPS. A identificação dos picos em um espectro de Auger (normalmente é usado o espectro derivado) é feita diretamente comparando os picos observados com as transições de Auger tabeladas e os espectros padrões colecionados em um manual [26]. Os sistemas de análise mais modernos incluem uma biblioteca de posições de picos. A identificação inicial deve concentrar-se nos picos mais intensos, seguindo-se a identificação dos picos menores associados aos elementos predominantes. Os picos restantes devem-se, provavelmente, aos constituintes em menor concentração [12].

O espectro de Auger de uma superfície é muito complexo e depende de muitos fatores além das concentrações elementares. Cada instrumento usado em AES é único; portanto, um dos principais fatores na quantificação é a compreensão das propriedades do analisador específico sendo usado na medição [22]. Usando-se padrões, a concentração atômica, C_i , de um elemento i pode ser calculada por [2, 21, 22] $C_i = (I_i / I_i^\infty) / (\sum_j F_{ij} I_j / I_j^\infty)$, onde j vai de 1 até o número de elementos presentes na superfície, I_i é a intensidade do sinal de Auger do elemento i medido, I_i^∞ é o correspondente sinal do elemento puro, e F_{ij} é o fator de matriz, que inclui mudanças no retroespalhamento, atenuação e densidade atômica entre o padrão do elemento puro e a matriz. Convencionalmente, é usada a diferença nas alturas das excursões negativa e positiva no espectro derivado.

SAM é normalmente feita no modo direto. Duas varreduras são feitas para cada linha, uma ajustada ao pico (P) e outra ao *background* (B). A imagem da diferença (P - B) mostra a variação da intensidade de Auger através da área

analisada. Porém, a intensidade normalizada (P - B)/B fornece uma melhor representação da variação na concentração elementar, já que os efeitos topográficos são, em grande parte, removidos [21].

8. APLICAÇÕES NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

8.1. Catalisadores

A estrutura e a composição da superfície são críticas na determinação da reatividade e seletividade de um catalisador, e as técnicas de análise de superfícies são importantes para caracterizar um catalisador em termos de sua superfície ao invés do volume [1, 27]. A maioria dos catalisadores comerciais consiste de pequenas partículas metálicas suportadas em pós de alta área superficial de SiO_2 ou Al_2O_3 . Quase sempre esses óxidos comportam-se como superfícies inertes sobre as quais o metal pode ser disperso com o objetivo de obter-se a máxima área superficial exposta. Os valores dos diâmetros e das áreas superficiais das partículas em vários catalisadores tecnologicamente importantes são de 1 a $10 \mu\text{m}$ e 1 a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente [1].

Outra classe muito importante de catalisadores é formada pelas zeólitas, que são aluminosilicatos com poros de 0,8 a 2,0 nm usados no craqueamento de hidrocarbonetos. As zeólitas são preparadas com diferentes razões Si/Al, dando origem a sítios com diferentes teores de acidez.

Os principais objetivos da análise de superfícies de catalisadores são [27]:

- determinar a composição da superfície do catalisador na forma reativa;
- identificar o estado de valência dos elementos presentes na superfície do catalisador ativo;
- monitorizar a interação entre os componentes do catalisador e o suporte; e
- determinar os efeitos na composição da superfície para vários métodos de preparação e pré-tratamento.

A técnica de análise de superfícies mais útil na caracterização de catalisadores é XPS, já que não causa tantos problemas de carregamento quanto AES. O estudo das energias de ligação dos níveis de caroço dos elementos metálicos por XPS traz importantes informações sobre a interação de metais sobre as superfícies de óxidos, pois geralmente a oxidação de um metal (ou seja, a remoção dos elétrons de valência para gerar um íon mais positivo) é acompanhada por um aumento na energia de ligação dos níveis de valência devido à blindagem reduzida no buraco de caroço por uma menor densidade de elétrons no íon [28].

8.2. Polímeros

O papel de XPS na caracterização de polímeros tornou-se tão importante nos últimos anos que sua utilização é considerada obrigatória para uma descrição completa do material analisado. É uma técnica espectroscópica não-destrutiva e a análise das energias de ligação dos níveis de caroço, bem como de suas intensidades, fornece valiosas informações a respeito da composição e da estrutura química das superfícies de macromoléculas [29].

XPS tem a capacidade de detectar pequenas quantidades de material nas superfícies de polímeros. Os polímeros comuns são compostos por um pequeno número de elementos e, assim, apresentam espectros simples: o pico fotoelétrico C 1s e geralmente mais um ou dois picos, tais como O 1s, N 1s, F 1s e Cl 2s, 2p. Aditivos ou contaminantes contêm elementos adicionais: S, P, Si, Al, Na, K, Br, Sn, Cr, Ni, Ti, Zn, Ca, Sb e Ge, e esses elementos, mesmo em concentrações muito baixas, podem ser detectados por XPS, fazendo com que esta técnica seja usada em operações de controle de qualidade ou na solução de problemas que envolvam as propriedades de superfícies [30].

8.3. Cerâmicas

Algumas das principais características de superfícies que precisam ser estudadas para o controle das propriedades das cerâmicas são [31]:

- o tamanho de grão e sua distribuição;
- a localização dos elementos de matriz e impurezas;
- a estrutura e o tamanho dos filmes intergranulares e poros;
- a degradação da superfície.

As propriedades de interesse na otimização dos produtos cerâmicos incluem a resistência mecânica, a condutividade térmica e a resistência à corrosão e ao desgaste, e todas dependem das características microestruturais citadas. SAM pode ser útil para mapear os tamanhos de grão e sua distribuição, bem como para localizar os elementos nas microestruturas cerâmicas. A estrutura e o tamanho dos filmes intergranulares e poros podem ser estudados por XPS, principalmente com o auxílio de um dispositivo de fratura *in situ*. O perfilamento de composição, tanto por AES como por XPS, é importante no estudo da degradação da superfície.

8.4. Metais

As técnicas XPS e AES/SAM podem ser usadas com sucesso na resolução de problemas relacionados às superfícies de metais. Em conjunto com a corrosão iônica, pode-se medir a distribuição dos elementos com a profundidade. A determinação dos elementos na superfície é feita por SAM e, com uma menor resolução espacial, por XPS. O mapeamento pode ser particularmente útil no estudo de materiais multifásicos em que o comportamento da oxidação ou da segregação das fases podem ser diferentes [21].

Em aços, por exemplo, a análise de chapas por AES ou XPS revela uma superfície complexa, mesmo após limpeza por solventes, sendo que a quantidade de ferro exposto fica apenas entre 5 a 20 % atômicos [32]. Os outros elementos detectados são: carbono, de óleos residuais; silício, alumínio, manganês, fósforo e cloro, do aço; sódio, dos lubrificantes; oxigênio, da superfície oxidada e de óleos. A quantidade de carbono residual merece consideração especial, pois há uma forte correlação entre o nível de carbono na superfície sem revestimento e a corrosão do aço pintado [32]. SAM pode mostrar se o carbono está uniformemente distribuído ou se forma ilhas e a combinação de perfilamento iônico com AES fornece informações sobre a distribuição em função da profundidade.

A investigação da segregação em contornos de grão pode ser feita fraturando-se *in situ* a amostra e AES pode detectar a presença dos elementos segregados, tais quais carbono, enxofre, nitrogênio, etc. [32]. Esse tipo de análise pode ser útil para indicar qual tipo de fratura ocorre (intergranular ou transgranular).

Em corrosão, há duas áreas em que XPS é muito útil: na investigação da interação da superfície metálica com seu ambiente e a ruptura de um filme fino por um fenômeno localizado [33].

Ambas, XPS e AES, são importantes na análise de revestimentos metálicos. Para revestimentos poliméricos, XPS é a técnica mais adequada, principalmente no estudo de falhas [33].

8.5. Semicondutores

Ambas, AES e XPS, são usadas satisfatoriamente na investigação dos modos de crescimento de filmes *in situ*. As transições características de Auger, ou as linhas fotoelétricas dos níveis de caroço, do substrato e dos átomos depositados são medidas em função da cobertura. Estando sobre InSb(110) é um exemplo do crescimento tipo camada-a-camada observado por AES [34]. Devido às similaridades (química e eletrônica) de α -Sn e InSb, há uma união quase perfeita do adsorbato e substrato, com os átomos de Sn ligando-se tetraedricamente (sp^3) a InSb. Já no caso de Sn depositado sobre GaAs(110), AES revelou a formação de ilhas sobre uma monocamada adsorvida, correspondendo ao crescimento do tipo Stranski-Krastanov [35].

As características das interfaces de metal-semicondutor são importantes em dispositivos eletrônicos. XPS foi empregada no estudo de filmes com várias espessuras de manganês depositados sobre GaAs(110) [36]. Um filme ultra-fino de Mn com 0,05 nm causa um deslocamento químico nas linhas fotoelétricas de caroço, indicando a formação de uma barreira de Schottky. O aumento da cobertura do metal provoca o surgimento de precipitados de Ga elementar, e provavelmente de As, na sobrecamada, indicando forte interdifusão dos átomos do substrato e do filme.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] G.A. Somorjai; *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*; (Cornell University Press, Ithaca, 1981).
- [2] D. Briggs and M.P. Seah (editors); *Practical Surface Analysis (second edition)*, V. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy; (John Wiley & Sons, Chichester, 1990).
- [3] D.P. Woodruff and T.A. Delchar; *Modern Techniques of Surface Science*; (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [4] C. Klauber; in *Surface Analysis Methods in Materials Science*; D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (editors) (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [5] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki and W.J. Siekhaus; *Appl. Surf. Sci.* **10**, 143 (1982).
- [6] M.P. Seah and W.A. Dench; *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [7] K. Siegbahn et al.; *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy*; (Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967).

- [8] B. Fenchbacher, B. Fitton and R.F. Willis (editors); *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*; (Wiley, New York, 1978).
- [9] G. Ertl and J. Küppers; *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; (VCH, Weinheim, 1985).
- [10] J.M. Walls (editor); *Methods of Surface Analysis*; (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [11] M.H. Kibbel; in *Surface Analysis Methods in Materials Science*; D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (editors) (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [12] G.C. Smith; *Surface Analysis by Electron Spectroscopy*; (Plenum, New York, 1994).
- [13] C.S. Fadley; in *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vols. 1-4; C.R. Brundle and A.D. Baker (editors); (Academic Press, London, 1977-81).
- [14] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P. E. Sobol and K.D. Bomben; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; edited by J. Chastain; (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 92).
- [15] P. Auger; *Comp. Rend. (Paris)* **177**, 169 (1923).
- [16] L. Meitner; *Z. Phys.* **17**, 54 (1923).
- [17] J.J. Lander; *Phys. Rev.* **91**, 1382 (1953).
- [18] R.E. Weber and W.T. Peria; *J. Appl. Phys.* **38**, 4355 (1967).
- [19] L.A. Harris; *J. Appl. Phys.* **39**, 1419 (1968).
- [20] P.W. Palmberg and T.N. Rhodin; *J. Appl. Phys.* **39**, 2425 (1968).
- [21] H.E. Bishop; in ref. [10].
- [22] R. Browning; in *Surface Analysis Methods in Materials Science*; D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (editors) (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [23] A.B. Christie; in ref. [10].
- [24] J. Cazaux; in *Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods*; edited by A. Howie and U. Valdrè; NATO ASI Series, Series B: Physics, V. 191; (Plenum, New York, 1988).
- [25] G. Margaritondo; in *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*; edited by A.S. Schachter and F.J. Willeumier; NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, V. 254; (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994).
- [26] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber; *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd Edition; (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1976).
- [27] B.G. Baker; in *Surface Analysis Methods in Materials Science*; D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (editors) (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [28] V.E. Henrich and P.A. Cox; *The Surface Science of Metal Oxides*; (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [29] J.J. Pireaux; *Rev. Bras. Aplic. Vácuo* **13**, 2 (1994).
- [30] D. Briggs; in ref. [2].
- [31] R.St.C. Smart; in *Surface Analysis Methods in Materials Science*; D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (editors) (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [32] R. Payling; in *Surface Analysis Methods in Materials Science*; D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (editors) (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [33] J. F. Watts; *An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy*; (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [34] M. Mattern and H. Lüth; *Surf. Sci.* **126**, 502 (1983).
- [35] N. Bündgens, H. Lüth, M. Mattern-Klosson, A. Spitzer and A. Tulke; *Surf. Sci.* **160**, 46 (1985).
- [36] D.E. Eastman, T.C. Chiang, P. Heimann and F.J. Himpsel; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 656 (1980).