



Wilson Fernandes Lima

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Requalificação de um espectrómetro Kratos XSAM 800 para Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X

Dissertação para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Física

Orientador: Doutor Orlando M. N. D. Teodoro,
Prof. Associado, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutor Nenad Bundaleski, Prof. Associado,
Universidade de Belgrado

Júri:

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino

Arguente: Doutor João Duarte Neves Cruz

Vogal: Doutor Orlando M. N. D. Teodoro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2015

Requalificação de um espectrómetro Kratos XSAM 800 para Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X

Copyright © Wilson Fernandes Lima, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Aproveito esta página para expressar os meus agradecimentos a algumas pessoas que me acompanharam e apoiaram ao longo do meu percurso académico.

Começo por agradecer aos meus orientadores, o doutor Nenad Bundaleski e ao professor Orlando Teodoro, pela oportunidade de realizar esta dissertação, por todo o tempo e paciência disponibilizados e ao apoio dado.

Agradeço ao meu colega de laboratório João Santos, pela paciência, por todo o tempo disponibilizado para troca de ideias e pelo bom ambiente vivido dentro e fora do laboratório.

Ao Ministério do Ensino Superior, Ciências e Inovação do Governo de Cabo Verde e as demais instituições parceiras pela bolsa de estudos atribuída.

À Maria Luiza Oliveira, assistente técnica do secretariado do departamento de Física, pela disponibilidade e simpatia.

A todos os amigos e colegas que me acompanharam ao longo destes anos agradeço o apoio e ajuda.

Por último e mais importante, agradeço à minha família, em particular aos meus pais e irmãos pelo apoio incondicional, pela confiança e pelas oportunidades que proporcionaram ao longo da vida e à Deborah, por fazeres parte da minha vida e por teres estado sempre ao meu lado durante esta caminhada.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

A espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy) é uma das técnicas de análise de superfícies mais importantes e mais usadas em diversas áreas científico-tecnológicas e industriais. Com ela é possível determinar quantitativa e qualitativamente a composição elementar e a composição química aproximada, respectivamente, e estrutura electrónica dos elementos presentes para diferentes tipos de materiais.

O laboratório de ciência de superfícies do Departamento de Física da FCT-UNL encontra-se equipado com um sistema de ultra-alto vácuo Kratos XSAM 800 contendo a instrumentação necessária para se realizar XPS. No entanto, o equipamento precisava de uma requalificação. O controlo e aquisição de dados do espectrómetro era feito por um computador PDP11 de 16-bits que actualmente não é comercializado e não tem qualquer suporte técnico por parte do fabricante. Foi substituído por um computador moderno e por uma placa genérica de aquisição de dados.

Para que a análise quantitativa pela técnica de XPS seja precisa, é necessário fazer a caracterização do sistema. Isso implica o conhecimento de parâmetros como a função de transmissão do espectrómetro e a linearidade da resposta do sistema de detecção.

Foi feito um estudo da linearidade da resposta do sistema de detecção e determinou-se experimentalmente a função de transmissão do espectrómetro. Os resultados obtidos para a função de transmissão mostraram estar qualitativamente de acordo com os resultados obtidos por outros na literatura. A transmissão da coluna óptica do analisador de energia de electrões foi posteriormente submetida a um processo de optimização, através da implementação de um algoritmo evolutivo diferencial para optimização de funções, recorrendo a linguagem de programação gráfica *LabVIEWTM*.

Palavras-chave: requalificação, Kratos XSAM 800, XPS, função de transmissão, optimização.

ABSTRACT

The X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) is one of the most important and widely used surface science techniques in several technological and industrial fields. With it, one can quantitative and qualitatively determinate the elemental composition and approximate chemical composition, respectively, the electronic structure and surface morphology from different types of materials.

The surface science laboratory from the Physics Department of FCT-UNL is equipped with a Kratos XSAM 800 spectrometer for XPS. However, the equipment needed a re-qualification. The control and data acquisition system, that was performed by an old computer no longer comercialized, was replaced by a modern computer and a generic data acquisition device.

To perform quantitative analysis using XPS, the spectrometer must be well characterized, which means the knowledge of the spectrometer's transmission function and the linearity of the detection system response. Otherwise, the quantification is not accurate.

Therefore, it was made an experimental study on the linearity of the detection system response and the determination of the spectrometer's transmission function. The obtained results for the transmission showed to be qualitatively in good agreement with those obtained by others in literature. The optimization of the transmission was then performed by a differential evolution method for optimization of multidimensional functions, using the graphic programming language *LabVIEW*TM.

Keywords: requalification, Kratos XSAM 800, XPS, transmission function, optimization.

CONTEÚDO

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento do trabalho	1
1.2 Objectivos da dissertação	3
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Espectroscopia de Foto-electrões de Raios-X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy)	5
2.1 Introdução	5
2.2 Princípios da técnica	5
2.3 Profundidade de amostragem	9
2.4 Informações Espectrais e Desvios Químicos	10
2.5 Perfil em Profundidade e Imagem	13
2.6 Calibração da escala de energia de espectrómetros	13
2.7 Análise Quantitativa em XPS	14
2.8 Instrumentação	16
2.8.1 Sistema e Condições de Vácuo	16
2.8.2 Fontes de raios-X	19
2.8.3 Analisador de Energia de Electrões	21
2.8.4 Modos de Operação do Analisador	23
2.8.5 Detecção de Partículas Carregadas	24
2.8.6 Amostras: Manuseamento e Tratamento	25
3 O espectrómetro Kratos XSAM 800	27
3.1 Descrição do Espectrómetro	27
3.2 Sistema de vácuo	29
3.2.1 Bombas de vácuo	29
3.2.2 Manómetros	30
3.2.3 Aquecimento do sistema de vácuo	30
3.2.4 Admissão de ar no sistema	31

3.3	Montagem e manuseamento de amostras	31
3.4	Fontes de raios X	33
3.4.1	Fonte de raios X de duplo ânodo	33
3.4.2	Fonte com monocromador de raios X	34
3.5	Analizador de energia de electrões e sistema de detecção	34
3.6	Unidade de controlo e sistema de aquisição de dados	36
4	Requalificação do Espectrómetro Kratos XSAM 800	39
4.1	Sistema de controlo e aquisição de dados	39
4.1.1	Configuração da placa de aquisição NI PCIE-6323	40
4.1.2	Programa <i>XPS Kratos</i>	41
4.1.3	Programa <i>Kratos Imaging</i>	42
4.2	Estudo da linearidade da resposta do sistema de detecção	42
4.3	Função de transmissão	45
4.4	Função de transmissão da coluna óptica do sistema Kratos XSAM 800	47
4.4.1	Abordagem do problema pelo Método por Princípios Básicos	47
4.4.2	Abordagem do problema pelo Método <i>Bias</i>	48
4.4.3	Materiais e procedimento experimental	48
4.4.4	Método por Princípios Básicos - Resultados	50
4.4.5	Método <i>Bias</i> - Resultados	53
4.5	Optimização da função de transmissão da coluna óptica do sistema Kratos XSAM 800	58
4.5.1	Evolução Diferencial	58
4.5.2	Implementação do algoritmo da evolução diferencial em LabVIEW	59
4.5.3	Optimização da função de transmissão - Resultados	64
5	Conclusões	67
	Referências Bibliográficas	69
A	Anexos	73
A.1	Bombas de vácuo do sistema Kratos XSAM 800	73
A.1.1	Bomba de Palhetas Rotativas com Vedação a Óleo	73
A.1.2	Bomba de diafragma	75
A.1.3	Bombas Turbomoleculares	76
A.1.4	Bombas Iónicas	79
A.2	Potenciais dos eléctrodos da coluna óptica do analisador no modo de baixa ampliação (<i>LOW MAG</i>)	82
A.2.1	Potenciais originais	82
A.2.2	Potenciais otimizados	83

LISTA DE FIGURAS

1.1	Imagem ilustrativa da instrumentação da técnica de XPS.	2
2.1	(a) O fóton de raio-X transfere a sua energia a um electrão das camadas mais internas conduzindo a fotoemissão, (b) re-organização através da transição de um electrão das camadas mais externas para a posição deixada vazia, (c) o átomo pode, por ele próprio, libertar o excesso de energia através da ejeção de um electrão das camadas mais externas (electrão de Auger) ou cede energia emitindo um fóton de raio-X secundário (fluorescência de raios-X) [1].	7
2.2	Imagem ilustrativa do exemplo de um espectro de XPS de prata (pureza de 99,999%) realizada no Kratos XSAM 800.	8
2.3	Gráfico ilustrativo da variação do livre percurso médio dos electrões com a sua energia cinética. <i>Fonte: Adaptado de [2].</i>	9
2.4	Imagem ilustrativa do espectro da identificação do CuO a partir do satélite <i>shake up</i> . <i>Fonte: Adaptado de [6].</i>	11
2.5	Imagem ilustrativa de um espectro de alta resolução do pico <i>Al2p</i> de uma superfície de alumínio. <i>Fonte: Adaptado de [6].</i>	12
2.6	Imagem ilustrativa da configuração geométrica da análise em XPS. <i>Fonte: Adaptado de [8].</i>	15
2.7	Imagem ilustrativa do manómetro de ionização do tipo: (a) <i>Penning</i> [9] e (b) <i>Bayard-Alpert</i> [10].	18
2.8	Imagem ilustrativa de uma fonte de raios-X de duplo ânodo. <i>Fonte: Adaptado de [11]</i>	20
2.9	Imagem ilustrativa da secção transversal de um analisador hemisférico concêntrico (AHC). <i>Fonte: Adaptado de [2].</i>	21
2.10	Imagem ilustrativa da configuração de um analisador de energia. <i>Fonte: Adaptado de [13].</i>	23
2.11	Imagem ilustrativa de um sistema de detecção usado em XPS.	25
3.1	Fotografias do espectrómetro Kratos XSAM 800 para XPS.	28
3.2	Imagem ilustrativa do espectrómetro Kratos XSAM 800 para XPS - sistema de vácuo. <i>Fonte: Adaptado de [11].</i>	30
3.3	Imagem ilustrativa do sistema de vácuo e linha de gás do sistema Kratos XSAM 800. <i>Fonte: Adaptado de [15].</i>	31

3.4	Imagem ilustrativa do processo de inserção de amostras no sistema Kratos XSAM 800 (vista de cima). <i>Fonte: Adaptado de [11].</i>	32
3.5	Fotografia do interior da SAC do sistema Kratos XSAM 800 para XPS.	32
3.6	Imagem ilustrativa da fonte de raios X de ânodo duplo do Kratos XSAM 800. <i>Fonte: Adaptado de [11].</i>	33
3.7	Imagem ilustrativa da fonte de raios X monocromada do Kratos XSAM 800. <i>Fonte: Adaptado de [11].</i>	34
3.8	Imagem ilustrativa do analisador de energia do Kratos XSAM 800. <i>Fonte: Adaptado de [11].</i>	35
3.9	Fotografia da flange de UAV com os três detectores do tipo channeltron do sistema Kratos XSAM 800.	36
3.10	Imagem ilustrativa das ligações do analisador de energia ao sistema de controlo e aquisição.	37
4.1	Painel frontal actualizado em ambiente LabVIEW do programa <i>AES Kratos</i>	41
4.2	Painel frontal em ambiente LabVIEW do programa <i>Kratos Imaging</i>	42
4.3	Relação entre a corrente total em função da potência do raio-X.	43
4.4	Estudo da linearidade do sistema de detecção para intensidade mais baixas usando a linha 3d da prata, para a energia de passagem de 40 eV.	44
4.5	Estudo da linearidade do sistema de detecção usando a linha 3d da prata, para a energia de passagem de 160 eV (as barras de erro representam a variabilidade dos dados num intervalo de confiança de 95%).	44
4.6	Imagem ilustrativa de dois picos de XPS (A e B), com energias cinéticas E_A e E_B	47
4.7	Gráfico da função de transmissão relativa para a energia de passagem de 20 eV.	50
4.8	Gráfico da função de transmissão relativa para a energia de passagem de 40 eV.	51
4.9	Gráfico da função de transmissão relativa para a energia de passagem de 80 eV.	51
4.10	Cálculo do erro associado à aplicação da tensão de <i>bias</i> na amostra, para a energia de passagem de 20 eV.	53
4.11	Cálculo do erro associado à aplicação da tensão de <i>bias</i> na amostra, para a energia de passagem de 40 eV.	54
4.12	Cálculo do erro associado à aplicação da tensão de <i>bias</i> na amostra, para a energia de passagem de 80 eV.	54
4.13	Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 20 eV.	55
4.14	Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 40 eV.	56
4.15	Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 80 eV.	56
4.16	Imagem ilustrativa 3D (em corte) do analisador de energia do sistema Kratos XSAM 800, desenhado no simulador SIMION.	60

4.17	Painel frontal do programa usado para a otimização da função de transmissão do analisador do sistema Kratos XSAM 800.	61
4.18	Gráfico da otimização das lentes electrostáticas do analisador do sistema Kratos XSAM 800 em função da energia cinética, para as energias de passagem de 20 eV.	63
4.19	Gráfico da otimização das lentes electrostáticas do analisador do sistema Kratos XSAM 800 em função da energia cinética, para as energias de passagem de 40 eV.	63
4.20	Gráfico da otimização das lentes electrostáticas do analisador do sistema Kratos XSAM 800 em função da energia cinética, para as energias de passagem de 80 eV.	64
4.21	Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 20 eV.	65
4.22	Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 40 eV.	65
4.23	Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 80 eV.	66
A.1	Bomba de palhetas rotativas com vedação a óleo modelo E2M5 da Edwards. .	74
A.2	Bomba de diafragma modelo MVP 015-2 da Pfeiffer-Vacuum.	75
A.3	Bomba turbomolecular modelo TMU-521-P DN100 CF-F da Pfeiffer-Vacuum.	77
A.4	Bomba turbomolecular modelo TMU-071-P DN63 CF-F da Pfeiffer-Vacuum. .	78
A.5	Bomba iónica de 220 L/s da Perkin Elmer.	80
A.6	Bomba iónica de 8 L/s da Varian.	81

LISTA DE TABELAS

2.1	Notações espectroscópica e de raios-X usados em espectroscopia de electrões.	8
2.2	Energias e larguras de algumas linhas de raios-X características. <i>Fonte: Adaptado de [2].</i>	19
4.1	Configuração da placa de aquisição NI PCIe-6323.	40
4.2	Lista dos picos usados para cada amostra em cada um dos métodos e respectivas energias cinéticas. Os valores entre parêntesis são as energias usando a linha AlK_{α} .	49
4.3	Dependência da transmissão da coluna óptica com a energia cinética para diferentes valores de E_p .	52
4.4	Erro introduzido pela aplicação do potencial de bias positivo na amostra para as energias de 20, 40 e 80 eV.	55
4.5	Dependência da função de transmissão da coluna óptica para diferentes valores de E_p , pelo método do <i>Bias</i> .	57
4.6	Lista dos picos usados para cada amostra e respectivas energias. Os valores entre parêntesis são as energias usando a linha AlK_{α} .	62
4.7	Dependência da função de transmissão com a energia cinética para diferentes valores de E_p .	64
A.1	Especificações do fabricante para bomba de palhetas rotativas com vedação a óleo.	73
A.2	Especificações do fabricante para bomba de diafragma.	75
A.3	Especificações do fabricante para a bomba turbomolecular da <i>STC</i> .	76
A.4	Especificações do fabricante para a bomba turbomolecular da <i>DIL</i> .	76
A.5	Especificações do fabricante para a bomba iónica da câmara de análise	79
A.6	Especificações do fabricante para a bomba iónica para as fontes de raios-X	79
A.7	Potenciais originais do eléctrodo V_{3+4} .	82
A.8	Potenciais originais do eléctrodo V_5 .	82
A.9	Potenciais originais do eléctrodo V_9 .	82
A.10	Potenciais otimizados do eléctrodo V_{3+4} .	83
A.11	Potenciais otimizados do eléctrodo V_5 .	83
A.12	Potenciais otimizados do eléctrodo V_9 .	83

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do trabalho

A ciência de superfícies, bem como a ciência de superfícies aplicada, têm contribuído para o desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas e industriais, onde a composição da superfície do material em estudo tem um papel crítico no seu desempenho. A análise de superfícies baseia-se na caracterização das primeiras monocamadas atômicas da superfície do material analisado de modo a extrair informações sobre algumas das suas propriedades: a morfologia e reactividade da superfície, a sua topografia física, a composição química e elementar (a estrutura atômica, os estados electrónicos e uma descrição aproximada das ligações das moléculas à superfície). Além disso, é ainda possível estudar os estados de oxidação da superfície do material, a sua resistência a corrosão, a presença de defeitos na sua estrutura, entre várias outras propriedades.

Com o objectivo de extrair informações acerca das diferentes propriedades da superfície de materiais existem um conjunto de técnicas de análise de superfícies, todas elas com vantagens e limitações, sendo por vezes necessário recorrer a várias para se obter a informação desejada. O extraordinário crescimento e diversificação dessas técnicas começou há aproximadamente meio século, com o desenvolvimento da espectroscopia de electrões. Rapidamente surgiram novas técnicas que vieram dar maior complementariedade ao trabalho desenvolvido na área. Estas técnicas, embora tenham a mesma finalidade (a caracterização de superfícies), distinguem-se umas das outras pelo modo como a superfície a analisar é excitada, pela profundidade analisada, pela sua sensibilidade atômica e resolução lateral, ou ainda pela grandeza (massa, massa/carga, energia, topografia, padrões de difracção, etc) e característica (electrões, iões, fotões, etc) a serem medidas.

Alguns exemplos de aplicação destas podem ser encontrados na análise de micro-circuitos para dispositivos electrónicos baseados em filmes finos semicondutores na área da micro e nano-fabricação; na fotónica, o comportamento óptico do vidro pode ser

modificado através do revestimento da superfície por filmes finos ou através da alteração da composição da superfície; na passivação de superfícies para assegurar a resistência à corrosão; na indústria farmacêutica, na quantificação dos ingredientes farmacêuticos activos nos medicamentos; nos catalisadores dos automóveis, para reduzir a toxicidade das emissões dos gases de escape de um motor de combustão interna; nos materiais compósitos, nos polímeros, nas biotecnologias, entre outros.

A espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (*XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma das técnicas de análise de superfícies mais importantes e mais usadas, além de uma poderosa ferramenta para a realização de análise quantitativa de superfícies. Trata-se de uma técnica em que, a partir das camadas mais externas da superfície (até ~ 10 nm de profundidade), é possível determinar quantitativa e qualitativamente a composição elementar e a composição química aproximada, respectivamente, bem como a estrutura electrónica dos elementos presentes, para diferentes tipos de materiais. Adicionalmente, também é possível extrair informações sobre a composição em profundidade da amostra através de procedimentos não destrutivos, bem como o perfil químico em profundidade.

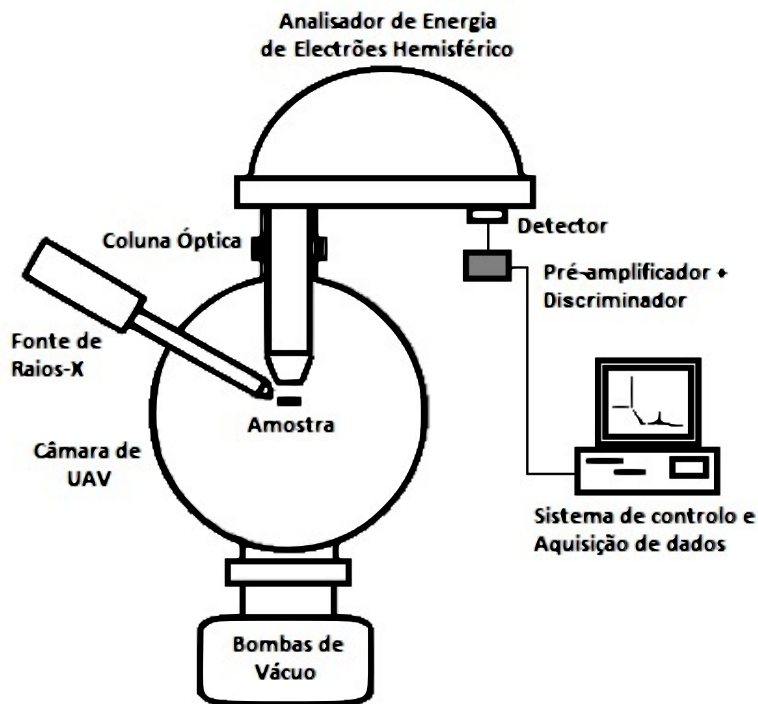


Figura 1.1: Imagem ilustrativa da instrumentação da técnica de XPS.

A figura (1.1) ilustra a instrumentação da técnica de XPS. Esta técnica envolve, sob um regime de ultra-alto vácuo (UAV), a irradiação da superfície a ser analisada com raios-X de baixa energia, seguido de emissão de electrões devido a ionização dos átomos da superfície da amostra. Os electrões emitidos entram depois num analisador de energia de electrões, onde são resolvidos consoante as suas energias cinéticas (apenas os electrões com a energia pretendida são filtrados) e posteriormente detectados à saída do analisador.

O facto da energia dos fotões de raios-X ser conhecida e com base na medição da energia cinética dos electrões emitidos, é possível calcular a energia de ligação desses electrões e assim determinar a composição elementar da superfície do material. Existem outras características secundárias observadas durante a análise que permitem concluir, de entre outras propriedades, sobre o estado químico do material.

1.2 Objectivos da dissertação

O laboratório de ciência de superfícies do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, encontra-se equipado com um espectrómetro Kratos XSAM 800 para XPS. À data do início deste trabalho, o espectrómetro não reunia as condições necessárias para se realizar análise quantitativa da superfície de materiais por XPS. A procura pelos serviços desta técnica tem vindo a aumentar de dia para dia, na sua grande maioria por grupos de investigação nas mais diversas áreas. Assim sendo, é necessário fazer uma requalificação ao equipamento para recuperar as suas funcionalidades.

Este trabalho, desenvolvido no âmbito da tese de mestrado em Engenharia Física, tem como principal objectivo a requalificação do espectrómetro. O sistema de aquisição de dados e uma parte do sistema de controlo da instrumentação eram originalmente asseguradas por um computador PDP-11, actualmente não comercializado e sem suporte técnico por parte do fabricante, pelo que foi substituído. O controlo de parte da instrumentação da técnica de XPS no Kratos XSAM 800 é actualmente assegurado por um computador moderno e a aquisição de dados é feita recorrendo uma placa de aquisição de dados genérica da *National Instruments*TM (NI PCIe-6323).

No entanto, a comunicação entre o computador e a placa de aquisição de dados deve ser assegurada, para se poder ter controlo sobre alguns dos componentes necessários para a realização da técnica de XPS, de entre os quais a capacidade do utilizador definir e aplicar as altas tensões ao analisador de energia e aos detectores, assim como outros parâmetros de análise: o registo e armazenamento de dados, a selecção dos intervalos de energias a serem analisados, a definição dos tempos de aquisição, da resolução e dos modos de análise, bem como a obtenção de imagem da superfície das amostras.

Para realizar análise quantitativa em XPS é extremamente importante fazer a caracterização do espectrómetro. O conhecimento de parâmetros como a transmissão do espectrómetro e a sua dependência com a energia e a linearidade da resposta do sistema de detecção faz com que a análise quantitativa seja mais precisa. Portanto, o estudo à linearidade da resposta do sistema de detecção e a determinação da função de transmissão do espectrómetro Kratos XSAM 800 são outras duas tarefas propostas a serem alcançadas neste trabalho.

Por último, pretende-se fazer a optimização da transmissão da coluna óptica do analisador de energia de electrões. Para o fazer é necessário também optimizar a intensidade do sinal medido. Usando a linguagem de programação gráfica *LabVIEW*TM, pretende-se

implementar um algoritmo evolutivo diferencial para tentar otimizar as altas tensões de quatro lentes electrostáticas da coluna óptica do analisador, necessárias para o transporte das partículas carregadas desde a amostra até a entrada do analisador hemisférico. Com esta optimização pretende-se encontrar as tensões que permitem melhorar a intensidade do sinal e, conseqüentemente, da transmissão do espectrómetro, bem como o seu limite de detecção.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação inicia-se por esta breve introdução onde se enquandrou o trabalho e onde se definiram os principais objectivos. De seguida, no segundo capítulo, aborda-se de um modo sucinto o princípio que se baseia o funcionamento da técnica de XPS e toda a instrumentação necessária para a realização de análise quantitativa e qualitativa.

No terceiro capítulo faz-se uma descrição do equipamento Kratos XSAM 800 em termos da sua constituição e função dos seus componentes. Explica-se também como se atinge e se mede o ultra-alto vácuo no equipamento.

No quarto capítulo, refere-se ao trabalho experimental desenvolvido, aos resultados obtidos e a sua interpretação, e por fim, as conclusões desta dissertação serão apresentados no capítulo 5.

ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRÕES DE RAIOS-X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

2.1 Introdução

O desenvolvimento do estudo da superfície de materiais só foi possível com o aperfeiçoamento de instrumentos, dos sistemas de ultra-alto vácuo e das técnicas de análise de superfícies. Existem várias técnicas de análise, todas elas com as suas vantagens e limitações, sendo por vezes necessário recorrer a várias para se obter a informação desejada. Elas baseiam-se em irradiar a superfície da amostra com uma fonte primária de excitação, seguida pelo transporte, separação/ selecção e detecção das partículas que dela são emitidas para posterior análise. Das técnicas mais usadas encontra-se a técnica de espectroscopia de electrões de raios-X (XPS). Os fundamentos teóricos sobre esta técnica serão a seguir apresentados e são baseados predominantemente nas referências [1, 2, 3, 4, 5].

2.2 Princípios da técnica

A técnica de espectroscopia de electrões de raios-X (XPS) surgiu nos anos 50 do século XX, baseando-se no efeito fotoeléctrico observado por Hertz em 1887. Inicialmente foi denominado por *ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* por Kai Siegbahn [1, 2] e seus colaboradores, mas por ser demasiado generalista foi alterada por uma designação que traduz melhor a técnica utilizada, apesar de ainda hoje o termo ESCA surgir, por vezes, nos laboratórios industriais. Este grupo de investigadores efectuou as primeiras medições da energia dos electrões emitidos devido a incidência com raios-X e mostrou que a técnica podia ser usado para identificar elementos e compostos químicos. Os primeiros sistemas comerciais de XPS apareceram nos finais dos anos 60, com a função de estudar as

propriedades das superfícies dos sólidos.

A análise da superfície de um material por XPS consiste em medir a intensidade dos electrões emitidos pela amostra (os fotoelectrões) em função das suas energias cinéticas, quando atingida por raios-X [3]. Deste modo, quando a superfície a ser analisada é irradiada por fotões de raios-X de baixa energia, com energia $h\nu$, esses fotões interagem com os electrões nos diferentes níveis de energia (X), ligadas aos átomos da superfície do material com uma energia de ligação E_B (no estado fundamental). Ao haver uma transferência total de energia de um desses fotões para um electrão numa orbital qualquer, ocorre a emissão desse electrão com uma energia cinética E_k .

$$E_k(h\nu, X) = h\nu - E_B - \phi \quad (2.1)$$

onde ϕ é a diferença da função de trabalho entre o espectrómetro ϕ_s e a amostra condutora ϕ_a [3], sendo que a amostra condutora e o espectrómetro são colocadas em contacto eléctrico, geralmente colocados ambos à terra. Isso faz com que a energia do nível ocupado mais energético de ambos sejam iguais. Com base numa calibração normalmente feita com linhas características de metais puros (Au, Ag, Cu), ϕ é assumido como constante desde que as condições de UAV se mantenham inalteradas. Qualquer subida de pressão faz com que o gás residual se adsorva nas paredes da câmara de análise e altere o seu valor.

Como a energia dos raios-X é conhecida e a contribuição da função de trabalho pode ser eliminada pela calibração em energia no espectro, uma alteração na energia cinética dos fotoelectrões indica uma alteração na energia de ligação do electrões no átomo. Visto que para cada elemento da tabela periódica os electrões fotoemitidos possuem uma energia de ligação característica ao átomo, é assim possível identificar quais os elementos presentes na amostra, excepto o Hidrogénio e o Hélio, quando presentes em concentrações maiores que 0.1 at% (1000 ppm) [1]. A sensibilidade da técnica é limitada pela razão sinal-ruído de fundo no espectro de XPS, pois os espectros de energia têm normalmente um grande fundo de electrões provenientes de processos inelásticos. A partir da área dos picos e da sensibilidade atómica do espectrómetro é possível fazer uma análise quantitativa da composição da superfície e também obter informações sobre as ligações químicas dos elementos através da análise da forma dos picos e de desvios na energia de ligação dos mesmos no espectro. Estes desvios estão muitas vezes relacionados com diferentes estados de oxidação, tipos de ligação e estrutura cristalina da superfície. Os electrões emitidos podem ser provenientes dos níveis mais internos do átomo ou das porções ocupadas da banda de valência, sendo os primeiros, os electrões de maior interesse em XPS.

A figura (2.1) mostra esquematicamente o processo de fotoemissão, onde um electrão do nível 1s é ejectado do átomo. O espectro de XPS reproduzirá a estrutura electrónica do elemento com precisão sendo que apenas os electrões com energias de ligação inferiores a energia dos fotões farão parte do espectro.

Os electrões que escapam da superfície sem perdas de energia contribuem para os picos característicos no espectro. Aqueles que sofrem colisões inelásticas e consequente perda

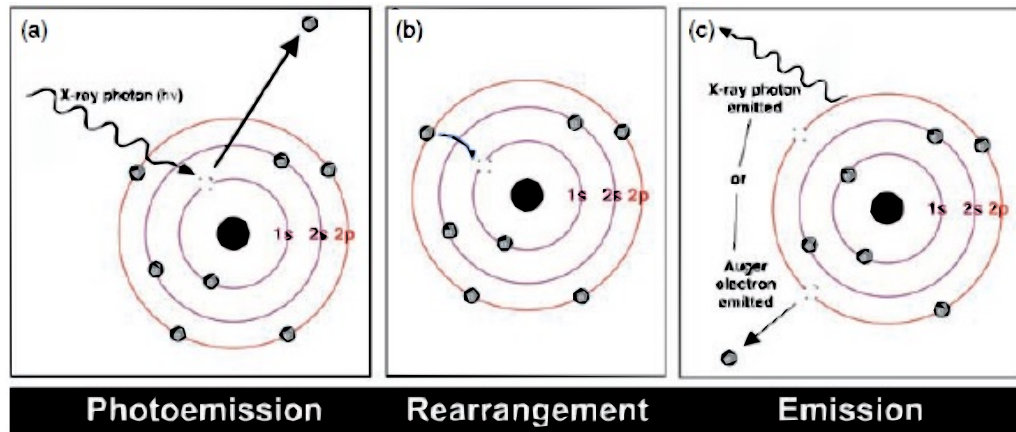


Figura 2.1: (a) O fóton de raio-X transfere a sua energia a um electrão das camadas mais internas conduzindo a fotoemissão, (b) re-organização através da transição de um electrão das camadas mais externas para a posição deixada vazia, (c) o átomo pode, por ele próprio, libertar o excesso de energia através da ejeção de um electrão das camadas mais externas (electrão de Auger) ou cede energia emitindo um fóton de raio-X secundário (fluorescência de raios-X) [1].

de energia contribuem para o ruído fundo (*background*) do espectro [4]. Uma vez emitido o fotoelectrão, o átomo ionizado deve libertar o excesso de energia deixado. Isso é possível através da emissão de um fóton secundário de raio-X, conhecido por fluorescência de raios-X, ou pela emissão de um electrão de Auger. Estes dois processos são competitivos, mas para os níveis de energia envolvidos em XPS, o processo de Auger é favorecido para átomos leves. Os electrões de Auger são produzidos, neste caso em particular, como consequência do processo de XPS, geralmente referenciado por Espectroscopia de Electrões de Auger induzido por Raios-X (XAES - *X-ray induced Auger Electron Spectroscopy*). Em todos os espectros de XPS é possível observar características da fotoemissão e da emissão de Auger. Embora as características resultantes da emissão de Auger sejam importantes no que diz respeito a obtenção de informações químicas em XPS, elas não são considerados centrais para a técnica.

Visto que o sinal de ambas as características, os fotoelectrões e os electrões de Auger, aparecem nos espectros de XPS é necessário algum formalismo que descreva quais os electrões envolvidos em cada uma das transições observadas. Em XPS usa-se a notação espectroscópica ou química (1s, 2s, 2p, 3s, ...), enquanto que em AES usa-se a notação de raios-X (K, L, M, N...), embora sejam os dois equivalentes. Ambas as notações baseiam-se na interação spin-órbita que descreve o movimento orbital de um electrão em torno do núcleo atómico, pelo qual o momento angular total do electrão (j) é calculado pela soma vectorial individual do spin de cada electrão (s) e dos momentos angulares (l), isto é, $j = |l + s|$. Como l pode tomar os valores 0, 1, 2, 3, ... e $s = \pm 1/2$, o momento angular total toma os valores $j = 1/2, 3/2, 5/2$, etc. O número quântico principal (n) pode tomar os valores 1, 2, 3, ... Na notação espectroscópica, os estados com $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ são designados por *s, p, d, f*, respectivamente, sendo estes precedidos pelo valor de n ; o

Tabela 2.1: Notações espectroscópica e de raios-X usados em espectroscopia de electrões.

Números quânticos			Notação Espectroscópica	Notação de raios-X
n	l	j		
1	0	1/2	1s	K
2	0	1/2	2s	L ₁
2	1	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	1/2	3s	M ₁
3	1	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	5/2	3d _{5/2}	M ₅
etc	etc	etc	etc	etc

valor de j aparece como um índice de l . Obtem-se portanto $1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$, etc. Já na notação de raios-X, os estados com $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ são designados por K, L, M, N, \dots , respectivamente, sendo os estados com as várias combinações de l e j referenciados como índices 1, 2, 3, 4, ... Desta forma obtem-se $K, L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3$, etc. A equivalência entre as duas notações encontra-se demonstrada na tabela (2.1).

Um exemplo da notação de raios-X é a transição de Auger KL_2L_3 . A interpretação para essa transição começa com uma fotoemissão da camada K ; um electrão da camada L_2 transita para a camada K ; o electrão de Auger é emitido do nível L_3 .

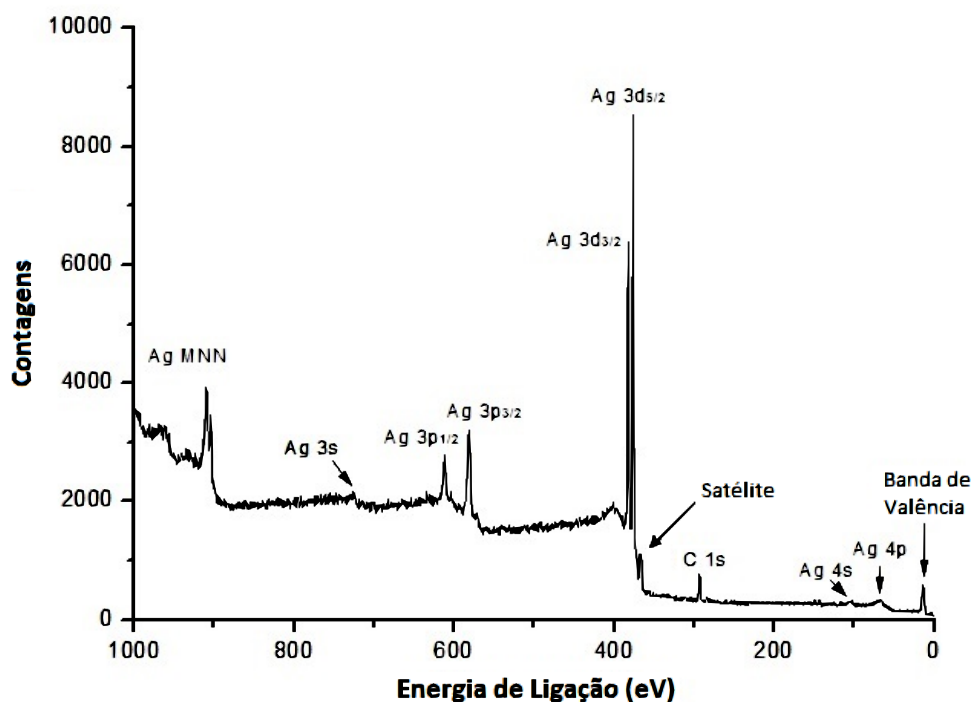


Figura 2.2: Imagem ilustrativa do exemplo de um espectro de XPS de prata (pureza de 99,999%) realizada no Kratos XSAM 800.

A figura (2.2) mostra um exemplo de um espectro típico obtido em XPS, que é normalmente apresentado como a intensidade dos electrões detectados por segundo em função das suas respectivas energias de ligação. No eixo das energias é possível observar que os valores de energia começam das energias de ligação mais elevadas para as mais baixas. Trata-se apenas de uma convenção adoptada visto que a energia cinética vai da esquerda para a direita no mesmo eixo. Uma cuidada análise quantitativa da área sob um pico num espectro de XPS revelará não só os elementos presentes na superfície da amostra, como a concentração relativa de cada um, não sendo regra geral o uso de padrões referência para validação da quantificação. A forma, a posição e a separação entre picos nos espectros de XPS são de extrema importância no que diz respeito ao estado químico de cada elemento presente. Trata-se de uma técnica que permite analisar uma grande variedade de materiais, incluindo compostos orgânicos.

2.3 Profundidade de amostragem

Para a técnica de XPS, o conhecimento do número total de fotoelectrões que não sofrem perdas de energia, desde a excitação até escaparem da superfície do material, é de extrema importância. Desse modo, o comprimento médio que um electrão consegue viajar, num sólido, sem sofrer perdas de energia torna-se também de grande importância. A intensidade dos fotoelectrões que não sofrem perdas de energia viajando ao longo do material até a superfície (I_s) é descrita pela lei de Lambert-Beer e expressa pela equação (2.2),

$$I_s = I_0 \exp(-d / \lambda \cos(\theta)) \quad (2.2)$$

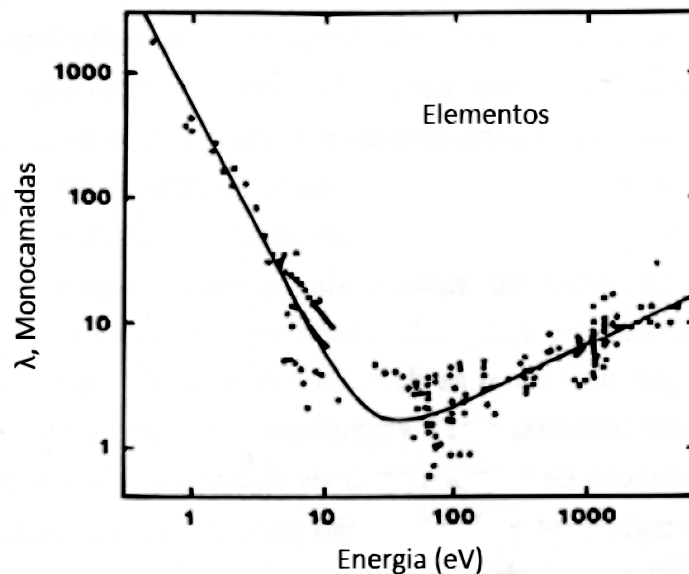


Figura 2.3: Gráfico ilustrativo da variação do livre percurso médio dos electrões com a sua energia cinética. Fonte: Adaptado de [2].

onde λ é o percurso de atenuação dos fotoelectrões emitidos do material com intensidade I_0 , provenientes de uma profundidade d e com um ângulo θ normal à superfície [4]. De acordo com esta equação e considerando apenas os fotoelectrões que emergem normal à superfície, o λ é a espessura do material pelo qual 63% dos electrões irão passar sem perdas de energia devido a colisões inelásticas no sólido. A distância de atenuação é, em média, cerca de 20% inferior ao livre percurso médio inelástico devido as dispersões elásticas que deflectem a trajectória dos electrões [2]. Por outras palavras, o livre percurso médio inelástico representa a média das distâncias que um electrão percorre entre colisões inelásticas, enquanto que λ representa a distância média percorrida pelo electrão. Por conseguinte, o livre percurso médio inelástico dos electrões emitidos depende da energia cinética dos mesmos e das propriedades do sólido dentro do qual viajam. Os valores de interesse para o percurso de atenuação dos fotoelectrões emitidos em XPS são da ordem de poucos nanómetros (1 – 3.5 nm), numa gama de energias típicas entre 200 – 1500 eV (figura 2.3). Isso representa uma profundidade de amostragem (3λ) de aproximadamente 3 – 10 nm, ou seja, a profundidade na qual 95% dos electrões emitidos perdem energia cinética [1].

2.4 Informações Espectrais e Desvios Químicos

De modo a se extrair informações químicas, a posição exacta do pico deve ser determinada. Para tal, deve-se definir com alguma precisão o eixo das energias de ligação no espectro devidamente calibrado. A figura (2.2) mostra o espectro de XPS de uma amostra de prata com uma pureza de 99.999%, medido numa gama de energias de ligação de 0 – 1000 eV. A radiação usada foi o Mg $K\alpha$, proveniente da fonte de raios-X não monocromático. Estes espectros mais amplos revelam as características primárias (intensidade e energia dos picos). Para analisar estas características mais detalhadamente, os espectros são normalmente adquiridos em gamas de energias mais restritas, isto é, nos picos e com melhor resolução em energia. As características primárias na figura são provenientes da excitação dos electrões nos diferentes níveis de energia dos átomos de prata de acordo com a equação (2.1), entre os quais se destacam os dois picos mais intensos, Ag $3d_{5/2}$ e Ag $3d_{3/2}$, que se encontram aproximadamente a 368 eV e 374 eV, respectivamente. Em adição as características primárias da prata, tem-se um pequeno pico de fotoelectrões provenientes do nível 1s do carbono (286 eV), como resultado de alguma contaminação à superfície da amostra.

Algumas características secundárias podem ser observadas nos espectros de XPS. Quando os electrões emitidos do filamento são acelerados contra o material do ânodo, na fonte de raios-X, é produzido uma gama de energias de raios-X característicos do material. Se a radiação X não for filtrada, as linhas secundárias dessa radiação produzem picos fotoeléctricos adicionais no espectro de XPS, designados por satélites (ver figura 2.2). Estas linhas satélites aparecem no espectro de XPS em energias bem definidas, correspondentes a separação em energia entre as linhas primárias e secundárias no espectro da radiação X.

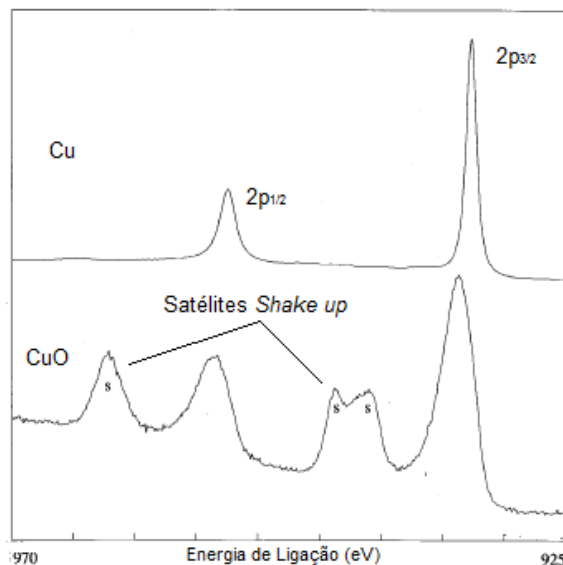


Figura 2.4: Imagem ilustrativa do espectro da identificação do CuO a partir do satélite *shake up*. Fonte: Adaptado de [6].

Além dos satélites de raios-X, existem os não muito comuns satélites *shake up* que ocorrem quando os fotoelectrões emitidos interagem com os electrões de valência e os excita para um nível energético mais acima (ver figura 2.4). A energia cinética desses fotoelectrões é portanto ligeiramente reduzida. Quando esses electrões de valência são ejectados ao invés de excitados, a estrutura formada no espectro é designada por satélite *shake off*. O desdobramento de multipletos de um pico em XPS pode ocorrer num composto que tenha electrões desemparelhados na banda de valência e origina-se das diferentes distribuições dos spins dos electrões na estrutura eletrónica. Isto resulta num duplete dos picos dos fotoelectrões das camadas mais internas. Este efeito é comum nos metais de transição, nas terras raras e materiais paramagnéticos. Outro tipo de característica secundária que aparecem nos espectros de XPS ocorre quando os electrões emitidos excitam oscilações colectivas nos electrões na banda de condução (plasmão), sofrendo assim perdas discretas de energia. Estas características descritas acima podem tanto fornecer boas informações importantes como complicar o espectro. De qualquer modo é importante estudá-los correctamente para que todos que todas as características espectrais sejam tidas em conta e que todos os elementos sejam identificados antes da análise quantitativa da superfície.

Os espectros de XPS de quase todos os elementos da tabela periódica podem exibir um desvio em energia (designado por desvio químico), que é devido a diferença da posição de um pico em XPS e observado para átomos do mesmo elemento ligados a diferentes compostos, conduzindo a uma alteração dos seus estados químicos. Ou seja, quando um átomo de um elemento combina com outro átomo ou grupo de átomos, ocorrem alterações na densidade de electrões de valência, podendo ser positiva ou negativa dependendo se a carga é aceite ou doada. Consequentemente, as energias de ligação dos electrões das camadas mais internas mudam, o que de acordo com a equação (2.1) origina desvios nos

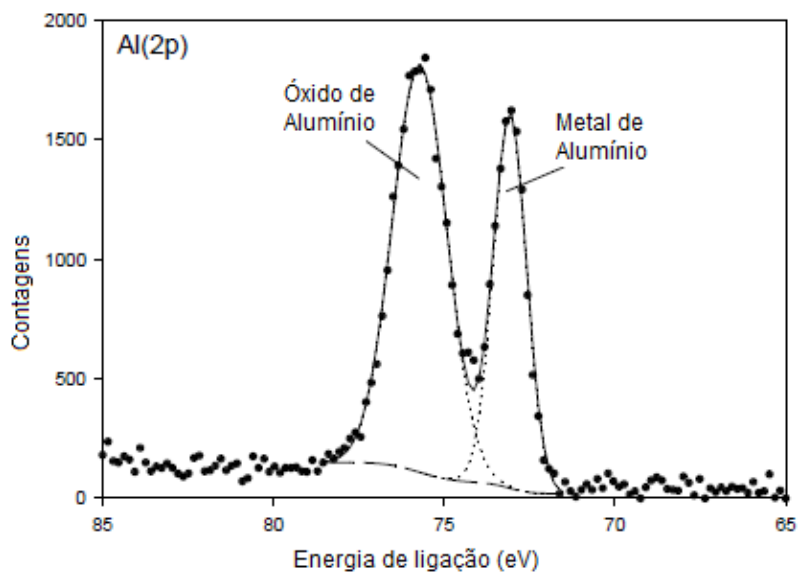


Figura 2.5: Imagem ilustrativa de um espectro de alta resolução do pico $Al2p$ de uma superfície de alumínio. Fonte: Adaptado de [6].

picos correspondentes.

Por exemplo, consideremos um metal alumínio e o óxido de alumínio (figura 2.5). No caso do óxido, devido a elevada electro-negatividade do oxigénio, os electrões de valência do alumínio irão mover em direcção aos átomos de oxigénio. Os electrões restantes ficarão ligadas aos átomos de alumínio com maior energia de ligação devido a falta desses electrões, o que diminui parcialmente a força atractiva do núcleo. Desse modo, o alumínio metálico terá uma energia de ligação mais baixa que o alumínio no óxido. A determinação com precisão dos valores dos desvios químicos é uma tarefa complicada. Portanto, a identificação das ligações químicas é quase exclusivamente feita recorrendo a bases empíricas de diferentes bases de dados. Os picos do metal de alumínio e do óxido na figura podem ser usados ainda para determinar a espessura do óxido.

Nos materiais com baixa condutividade eléctrica (isolantes e semicondutores), pode ocorrer que o potencial electrostático varie devido a emissão dos electrões da superfície. Quando isso acontece, a amostra fica carregada positivamente, o que provoca um desvio na escala das energias de ligação, no sentido das altas energias (efeito de acumulação de carga). Para compensar o excesso de cargas positivas é comum bombardear a amostra com uma fonte monoenergética de electrões de baixa energia.

Os desvios químicos são características típicas das linhas dos fotoelectrões mas, também podem estar presentes nas linhas de Auger. Fazendo uso dos desvios químicos em ambos os picos de Auger e fotoelectrões num espectro de XPS, é possível obter informações sobre estados químicos e em alguns casos, informações sobre a estrutura cristalina e energias de relaxação, através da medição da separação entre os dois picos; esta quantidade é designada por parâmetro de Auger (α) e é numericamente definido com a soma entre a energia de ligação do pico de XPS mais intenso e a energia cinética da transição de Auger

($\alpha = E_B^{XPS} + E_K^{AES}$). A maior vantagem do uso deste parâmetro para obter informações químicas é que ela não é afectada por efeitos de acumulação de carga.

2.5 Perfil em Profundidade e Imagem

Em XPS, para além das informações químicas acerca da superfície de um material, é comum analisar a distribuição da composição química desse material para profundidades maiores que o livre percurso médio inelástico (*depth profile*).

Métodos não destrutivos podem ser usados para determinar o perfil químico em profundidade, através da manipulação da equação de Lambert – Beer (2.2), isto é, fazendo variar o ângulo de colecção (XPS de Ângulo Resolvido – *ARXPS*) ou a energia dos fotões de raios-X que excitam o material, embora a profundidade amostragem alcançada nunca seja superior a duas dezenas de nanómetros [1]. Para se obter informações de maiores profundidades (na ordem dos micrometros) é necessário recorrer a métodos destrutivos. A erosão da superfície do material por bombardeamento com iões monoenergéticos alternado com a análise por XPS, permite estudar a distribuição da concentração em profundidade na amostra. Isto é normalmente feito com gases nobres de modo a minimizar alterações químicas na amostra. Porém, para materiais orgânicos e biológicos, informações acerca das suas estruturas poderão ser perdidas devido aos estragos provocados pelo feixe de iões. A resolução em profundidade atingida durante a análise pode chegar a algumas dezenas de Angstroms, dependendo das condições de análise.

Uma das principais desvantagens da técnica de XPS é a sua fraca resolução lateral quando, por exemplo, comparada com a técnica de AES. A área analisada em XPS normalmente abrange alguns mm^2 , isto porque é mais difícil focar um feixe de raios-X do que um feixe de partículas carregadas. Contudo, com alguns melhoramentos introduzidos, resoluções laterais inferiores a $10 \mu\text{m}$ têm sido alcançadas [1]. Um dos benefícios de se ter uma boa resolução espacial é de se conseguir fazer análises pontuais na amostra (*small area XPS*), quando por exemplo as características num circuito integrado se tornam microscópicas, ou então, quando se pretende fazer um mapeamento da distribuição química à superfície da amostra, isto é, obtenção de imagem; se a resolução lateral for maior que as dimensões dos micro detalhes presentes na amostra, essas informações passam despercebidas. Em alguns sistemas de analisadores usados em XPS, a posição onde os electrões colidem no detector está relacionado com as suas posições de emissão da amostra. Assim sendo, um detector do tipo PSD (*Position Sensitive Detector*) pode ser usado para se fazer imagens da amostra. Dependendo do desenho do sistema do analisador, imagem espacial da amostra pode ser feita em uma ou duas direcções laterais.

2.6 Calibração da escala de energia de espectrómetros

Para se fazer análise quantitativa de uma superfície usando XPS, é importante proceder-se a calibração da escala de energia do instrumento. Esta calibração visa o ajuste dos

parâmetros do instrumento de modo a minimizar o desvio entre o valor medido e o valor considerado verdadeiro para a energia. A calibração da escala das energias é normalmente feita através da análise de uma amostra de referência (geralmente metais puros), comparando a posição dos picos de foto-emissão medidos com os seus valores tabelados. Um exemplo da importância da calibração da escala das energias tem que ver com o estudo dos estados de oxidação da superfície dos materiais (figuras 2.4 e 2.5). Esses estados são identificados em XPS por pequenos desvios na energia dos picos em relação a energia do pico correspondente ao elemento puro. Portanto, um erro na calibração da escala das energias pode conduzir a uma má interpretação durante a análise qualitativa.

A calibração da escala das intensidades é uma tarefa mais complicada na medida em que depende, de entre outros factores, da eficiência e linearidade do sistema de detecção, da eficiência de transmissão do analisador ao longo da escala de energia, da geometria do analisador e da própria amostra. Estes factores são de extrema importância para a definição da sensibilidade atómica do instrumento durante a determinação das concentrações dos elementos presentes nas amostras.

2.7 Análise Quantitativa em XPS

De modo a quantificar os espectros de XPS, as intensidades/áreas dos picos devem ser convertidos em concentrações atómicas relativas dos vários constituintes. Existem duas abordagens pelos quais os cálculos da avaliação quantitativa da composição de uma superfície são efectuados: (1) baseado no modelo dos factores de sensibilidade elementar ou (2) baseado no modelo dos princípios básicos usados em XPS.

O primeiro modelo usa factores de sensibilidade atómicas referenciados a um elemento (normalmente F 1s ou C 1s), determinados a partir de vários compostos contendo esse elemento e cujas estequiometrias são conhecidas. Contudo este método só é aplicável a espectrómetros cuja função de transmissão é a mesma que o espectrómetro pelo qual os factores de sensibilidade elementares foram determinados. O contrário implicaria a determinação da função de transmissão do espectrómetro, ou seja, a capacidade ou a eficiência de um espectrómetro em focar e discriminar electrões em função da sua energia [7].

O modelo dos princípios básicos relaciona a intensidade (ou a área) do sinal medido com as propriedades do material e condições de análise. Para uma amostra homogénea em todo o seu volume, o número de fotoelectrões com energia E provenientes de uma profundidade z , de uma orbital j do elemento i (I_{ij}) é dado por [1],

$$I_{ij} \propto \phi_{rx} \cdot L_{ij}(\gamma, \beta) \cdot \sigma_{ij} \cdot D(E) \cdot T(E) \int n_i(z) \exp[-z/\lambda(E) \cos(\theta)] dz \quad (2.3)$$

onde ϕ_{rx} é o fluxo de fotões de raios-X incidentes na amostra, $L_{ij}(\gamma, \beta)$ é a distribuição angular da intensidade da fotoemissão, no qual β é o factor de assimetria da distribuição angular e γ o ângulo entre os fotões incidentes e os fotoelectrões emitidos (figura 2.6). O parâmetro σ_{ij} é a secção eficaz de fotoionização do pico j do elemento i , $D(E)$ e $T(E)$ são a

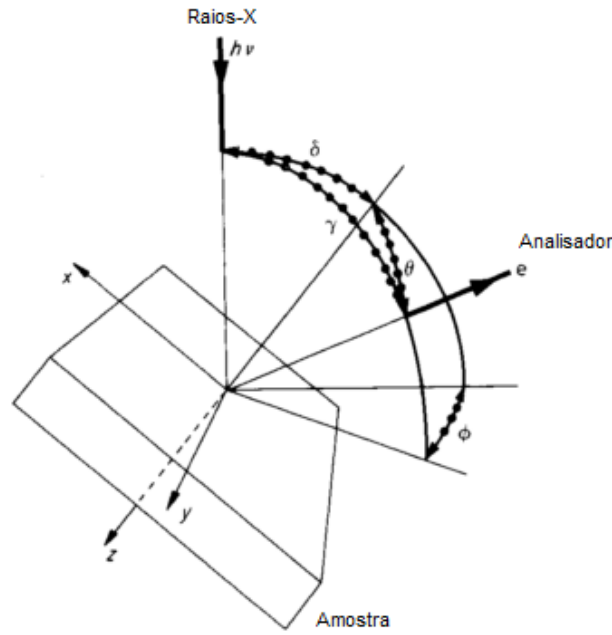


Figura 2.6: Imagem ilustrativa da configuração geométrica da análise em XPS. Fonte: Adaptado de [8].

eficiência do sistema de detecção e a função de transmissão do analisador, respectivamente. O termo $n_i(z)$ é a concentração do elemento i a uma distância z abaixo da superfície e $\exp[-z/\lambda(E)\cos(\theta)]$ é a probabilidade de um electrão emitido a uma profundidade z deixar a amostra sem perdas de energia, onde $\lambda(E)$ é distância de atenuação dos fotoelectrões nos sólidos e θ é o ângulo de emissão dos fotoelectrões, em relação a superfície da amostra.

Assumindo que a distribuição em profundidade da concentração do elemento i é uniforme, isto é, $n_i(z) = N_i$ e que a emissão é normal a superfície, a equação (2.3) poder ser reescrita por,

$$I_{ij} \propto \phi_{rx} \cdot L_{ij}(\gamma, \beta) \cdot \sigma_{ij} \cdot D(E) \cdot T(E) \cdot N_i \cdot \lambda(E) \quad (2.4)$$

A equação acima é usada para quantificação directa mas, normalmente, valores experimentais de factores de sensibilidade atômicos de cada elemento (S_i) são empregues na quantificação. Este termo é calculado através da expressão,

$$S_i = \phi_{rx} \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot D(E) \cdot T(E) \cdot \lambda(E) \quad (2.5)$$

sendo que se o fluxo de fotões se mantiver aproximadamente constante durante a experiência, pode-se determinar a fracção atômica (C) dos elementos em estudo através da equação generalizada,

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (2.6)$$

Esta equação pode ser usada para todas as amostras homogêneas se a razão entre os diferentes valores de S_i forem independentes da matriz para todos os materiais ($\sum N_i = 1$). Embora algumas quantidades, tais como σ e λ , possam variar de material para material,

a razão entre cada uma delas, para dois elementos diferentes (σ_1/σ_2 e λ_1/λ_2 , respectivamente), mantem-se praticamente constantes.

2.8 Instrumentação

Visto que o objecto de análise em XPS é a energia cinética dos electrões emitidos, isso faz com que o analisador de energia de electrões seja o elemento central da instrumentação. Isso, contudo, não faz do analisador auto-suficiente para o processo de análise de superfícies por espectroscopia de electrões. Antes de os electrões serem analisados, eles terão primeiro de ser emitidos da amostra, o que requer a excitação por uma fonte de raios-X. Um nível apropriado de vácuo deve ser alcançado na câmara de análise (geralmente o ultra-alto vácuo). A amostra cuja a superfície será objecto de análise em muitos casos é submetida a processos tratamento antes de ser introduzida na câmara de análise. O conhecimento de algumas características intrínsecas do instrumento, tais como a resolução em energia do analisador, factores de sensibilidade elementares e transmissão é sempre de grande utilidade durante a análise quantitativa. Não somente estas características, mas também outras podem ser reunidas num só para formar um único instrumento chamado 'espectrómetro'.

2.8.1 Sistema e Condições de Vácuo

As técnicas de espectroscopia de electrões devem ser efectuados sob a condição de vácuo por três razões: (1) os electrões devem ter a liberdade de viajar da superfície da amostra, passando pelo analisador de energia até ao detector sem colidir com o gás residual; (2) alguns componentes como a fonte de raios-X requerem a condição de vácuo para evitarem descargas eléctricas; (3) evitar a adsorção do gás residual na superfície da amostra, mantendo-se assim a sua composição inalterada durante a análise. Para os dois primeiros, o alto vácuo (10^{-6} – 10^{-7} mbar) é suficiente para os satisfazer. Condições de vácuo mais extremas são necessárias para evitar a contaminação da superfície da amostra.

De acordo com a energia cinética dos gases, para se ter tempo suficiente de fazer a análise de uma superfície sem que haja contaminação pelo material na fase gasosa, a pressão deve ser da ordem dos 10^{-10} mbar ou mais baixo [3]. Segundo a referência [4], a 10^{-6} mbar é possível que uma monocamada de gás seja adsorvida na superfície de um sólido em apenas um segundo, à temperatura ambiente.

Os requisitos necessários para se atingir o ultra-alto vácuo impõe restrições no tipo de materiais que podem ser usados na construção do sistema de análise. Este nível de vácuo apenas é conseguido, em alguns casos, pelo aceleração do processo de remoção das moléculas dos gases adsorvidos nas superfícies internas do sistema, isto é, diminuir a taxa de desgaseificação. Isso é conseguido fazendo aumentar a temperatura do sistema (100 - 160 °C) durante várias horas (48h - 72h). Durante este aquecimento, denominado por *baking*, a taxa de desgaseificação é temporariamente aumentada de forma significativa

para que os gás adsorvido seja bombeado. No regresso a temperatura ambiente a taxa de desgaseificação baixa para o nível desejado, cabendo as bombas produzirem e manterem o ultra-alto vácuo.

Desse modo, qualquer material que se possa degradar, sofrer deformações, desgaseificar excessivamente ou produzir produtos voláteis não deve fazer parte do sistema de ultra-alto vácuo. O principal material de construção é o aço inoxidável, sendo porém necessário fazer uma blindagem magnética a volta do analisador uma vez que os electrões são fortemente influenciados pelo campo magnético terrestre [4]. Os materiais usados como vedações para as junções desmontáveis são normalmente feitas de cobre puro, embora algumas vezes possam ser usadas vedações feitas em ouro. Praticamente nenhum material de plástico ou elastómero é permitido em ultra-alto vácuo; as únicas excepções são os elastómeros de Viton ou Politetrafluoretileno (PTFE), embora não possam ser usadas nas vedações entre a atmosfera exterior e o vácuo. Outros materiais que podem ser usados entre o ultra-alto vácuo e a atmosfera são os vidros borossilicato ou quartzo para as janelas e os materiais cerâmicos para isolamento eléctrico de corrente e conexões de tensão.

2.8.1.1 Geração do ultra-alto vácuo

Não existem bombas de vácuo que, operando sós, sejam capazes de gerar o ultra-alto vácuo. Para gerar e manter esse nível de vácuo é necessário que várias bombas trabalhem em conjunto. Os quatro principais tipos de bombas mais usados para se gerar e manter o ultra-alto vácuo numa câmara são: a bomba difusora, a bomba turbomolecular, a bomba iónica e a bomba de sublimação de titânio.

As bombas difusoras são capazes de atingir o ultra-alto vácuo com o flúido apropriado. À temperatura ambiente, o flúido deve ter uma pressão de vapor na ordem dos 10^{-10} mbar (o que determina a pressão última) e uma elevada resistência à degradação, o que levaria a formação de produtos voláteis caso contrário. A velocidade de bombeamento destas bombas podem ir dos 50 $L.s^{-1}$ as dezenas de milhares de $L.s^{-1}$. São capazes de bombear qualquer gás e trabalham continuamente por longos períodos de tempo e são relativamente baratas.

As bombas turbomoleculares são capazes de atingir velocidades de bombeamento que vão dos 50 aos 4000 $L.s^{-1}$ e pressões últimas até 10^{-10} mbar. Estas bombas podem bombear qualquer gás com uma eficiência que depende do peso molecular do gás.

As bombas iónicas são também muito usadas em sistemas de ultra-alto vácuo, permitindo obter pressões últimas da ordem dos 10^{-11} mbar, sendo que a velocidade de bombeamento depende do tipo de gás.

As bombas de sublimação são as mais simples e as mais baratas. Consistem simplesmente num filamento de titânio ou ligas de titânio através do qual se faz passar uma corrente elevada (40 – 50 A) para os aquecer até a temperatura pela qual o titânio sublima, numa câmara onde a pressão seja inferior a 10^{-6} mbar. Idealmente o titânio sublimado

deve ser condensando numa superfície arrefecida, o que aumentaria a velocidade de bombeamento. O bombeamento ocorre, tal como na bomba iónica, por combinação química entre os átomos e agregados do titânio evaporado com as moléculas do gás activo na fase gasosa e depositando-se nas paredes da bomba. O bombeamento de gases nobres é praticamente inexistente. Esta bomba não é usada em modo contínuo mas ligada por breves instantes e sempre em ciclos de intervalos regulares. Assim sendo, esta bomba funciona como um reforço para as outras bombas.

2.8.1.2 Medição de pressão em ultra-alto vácuo

Os medidores de pressão usados para medir na região do ultra-alto vácuo também podem ser usadas para medir a pressão de regiões onde o nível de vácuo é inferior.

O manómetro de ionização de cátodo frio (*Penning* ou magnetron invertido) é capaz de medir na gama de pressões que vão aproximadamente desde 10^{-3} a 10^{-9} mbar. É constituída por dois eléctrodos, o ânodo e o cátodo, entre os quais uma descarga auto-sustentada ocorre devido a tensão contínua de poucos kV existente entre os eléctrodos. Os iões positivos originados durante a descarga viajam até ao cátodo e a pressão é medida através da monitorização da corrente gerada. Visto que a secção eficaz de ionização é uma função das espécies do gás a ser ionizado, a leitura pressão também dependerá do gás.

O manómetro de ionização de cátodo quente (ou *Bayard – Alpert*) é usado para medir pressões desde 10^{-3} mbar até pressões da ordem dos 10^{-10} mbar. Este manómetro usa um cátodo quente (ou filamento) como fonte dos electrões usados para ionização do gás residual. Os iões formados são depois acelerados em direcção ao colector de iões. A corrente de iões colectada é proporcional a densidade de partículas no sistema e, portanto, expressa como medida de pressão.

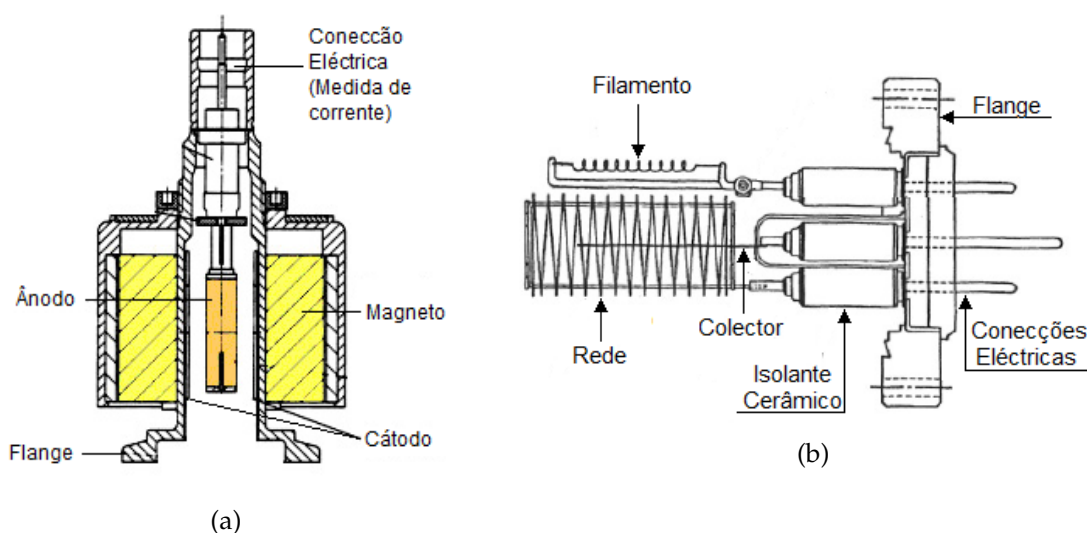


Figura 2.7: Imagem ilustrativa do manómetro de ionização do tipo: (a) *Penning* [9] e (b) *Bayard-Alpert* [10].

Menos comuns são os analisadores de gases residuais, que podem ser usados para medir gamas de pressão desde 10^{-4} aos 10^{-12} mbar. Baseia-se ionização do gás residual. Os iões são posteriormente separados em função das suas massas por um analisador de massa quadrupolar. Um colectador de iões (gaiola de Faraday) posicionado à saída do analisador colecta os electrões de modo a ser medida a corrente de iões para cada massa.

2.8.2 Fontes de raios-X

A escolha do material para a fonte de raios-X em XPS depende de três considerações: (1) a largura da linha de emissão característica do material da fonte de raios-X não deve limitar a resolução em energia requerida para esta técnica. Devido ao facto desta técnica se centrar na extracção de informações elementar e química a partir do estudo da energia dos fotoelectrões e, visto que a resolução em energia do pico depende da resolução em energia da fonte, esta técnica requer uma resolução em energia do feixe de raios-X melhor que 1.0 eV [2]; (2) a energia da linha característica deve ser alta o suficiente para haver a fotoemissão das camadas mais internas dos átomos na amostra. A equação (2.1) mostra a relação entre a energia cinética do fotoelectrão, a energia do raio-X e a energia de ligação desse fotoelectrão ao átomo; (3) o material da fonte, que forma um alvo para os electrões de alta energia (geralmente acelerados até 15 kV) que nela colidem e levam a produção de raios-X, deverá ser um bom condutor térmico para que seja eficiente o seu arrefecimento e também compatível com o ultra-alto vácuo.

Na tabela (2.2) encontram-se listadas as energias e a largura à meia altura (FWHM) das linhas características alguns materiais, sem monocromatização. Na prática, Mg $K\alpha$ e Al $K\alpha$ são as duas mais usadas por preencherem as condições mencionadas anteriormente.

Tabela 2.2: Energias e larguras de algumas linhas de raios-X características. *Fonte: Adaptado de [2].*

Linha	Energia (eV)	FWHM (eV)
Y $M\zeta$	132,3	0,47
Zr $M\zeta$	151,4	0,77
Nb $M\zeta$	171,4	1,21
Mg $K\alpha$	1253,6	0,7
Al $K\alpha$	1486,6	0,85
Si $K\alpha$	1739,5	1,0
Y $L\alpha$	1922,6	1,5
Zr $L\alpha$	2042,4	1,7
Cr $K\alpha$	5417,0	2.1

As fontes de raios-X mais modernas possuem uma configuração com dois ânodos (fonte de raios-X de duplo ânodo), um revestido com Magnésio e o outro por Alumínio. Cada um dos dois alvos possui um filamento de Tungstênio, posicionados de forma a que o material evaporado não possa contaminar as faces dos alvos. Para evitar o sobre-aquecimento do ânodo, este deve ser arrefecido com água. Esta configuração de duplo

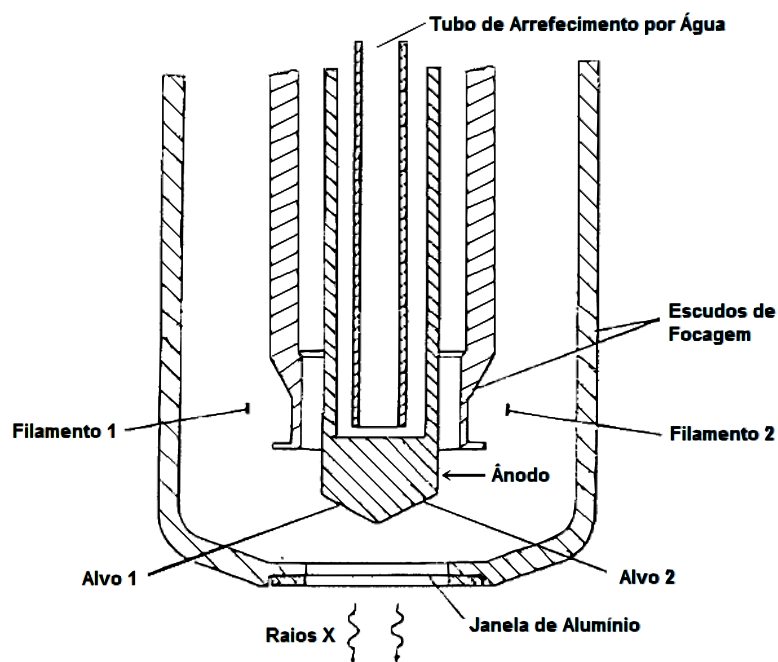


Figura 2.8: Imagem ilustrativa de uma fonte de raios-X de duplo ânodo. Fonte: Adaptado de [11]

ânodo, além de permitir obter diferentes perfis de profundidade, permite ainda fazer a diferenciação entre transições de Auger e de fotoelectrões quando estes se sobrepõem para uma radiação. A transição de Auger muda para uma posição 233 eV maior na escala das energias cinéticas, ao se trocar de Mg $K\alpha$ para Al $K\alpha$, enquanto que a posição dos picos de XPS mantêm-se constantes.

De modo a proteger a amostra dos electrões dispersados no ânodo e dos efeitos de aquecimento (por radiação infra-vermelha), uma janela fina de folha de Alumínio ($\sim 2 \mu\text{m}$) é colocado entre o ânodo e a amostra. Para que o fluxo de fótons de raio-X à superfície da amostra seja óptimo, o ânodo deve ser posicionado próximo a amostra ($\sim 2 \text{ cm}$).

A radiação X das fontes de Magnésio e de Alumínio é algo complexo. A linha principal $K\alpha$ é na verdade um duplete ($K\alpha_{1,2}$), correspondendo as transições KL_3 (1253.6 eV e 1486.6 eV, respectivamente) e KL_2 (1253.4 eV e 1486.3 eV, respectivamente). Além das linhas $K\alpha_{1,2}$, também existe uma série de linhas adicionais denominadas por satélites, sendo as mais representativas as linhas $K\alpha_{3,4}$.

A remoção dos satélites, a eliminação do sinal de fundo devido a radiação de travagem (*bremstrahlung*) e a separação do duplete $K\alpha_{1,2}$ pode ser obtido por monocromatização da radiação X. Embora um espectro de XPS fique mais «limpo» quando o monocromador é usado, devido a remoção dos satélites e do sinal de fundo, o fluxo de fótons na amostra é menor do que operando com uma fonte não monocromática, à mesma potência. Por outro lado, o nível entre o sinal e o ruído de fundo é melhorado significativamente.

2.8.3 Analisador de Energia de Electrões

Em XPS, o objectivo da técnica centra-se na análise da energia cinética dos electrões emitidos da superfície da amostra. Para tal, é necessário recorrer a um analisador de energia de electrões. Existem três formas distintas de medir a energia das partículas carregadas num feixe: (1) medição do tempo de voo, conhecendo a distância percorrida; (2) medição do potencial retardador necessário para travar as partículas; (3) medição da extensão da deflexão das partículas carregadas num campo eléctrico ou magnético.

Os analisadores por deflexão separam as partículas por energia ao expô-las sob acção de um campo deflector, alterando a sua trajectória em função da sua velocidade/carga. A colocação de um detector de partículas carregadas num local específico do analisador (apenas acessível por partículas com uma velocidade conhecida) torna possível conhecer a sua energia. As geometrias mais comuns dos analisadores de deflexão são a esférica, cilíndrica e de pratos paralelos. Em XPS, os analisadores de geometria esférica são os mais comuns.

Primeiramente, o conceito de resolução em energia será discutido antes de se aprofundar nos analisadores de energia. A resolução em energia pode ser abordada de duas maneiras. Uma delas é a resolução absoluta, definida como a largura a meia altura de um dado pico (ΔE), enquanto que a resolução relativa (R) é definida como a razão entre a resolução absoluta e a energia cinética do pico, isto é, $R = \Delta E / E_0$. Por outras palavras, a resolução absoluta é independente da posição do pico em energia mas, a resolução relativa apenas pode ser especificado como referência a uma energia em particular.

Em XPS, a mesma resolução absoluta é necessária para todas as energias do espectro na medida. A razão para tal reside no facto da técnica detectar possíveis diferenças nos estados químicos de elementos, o que implica o uso de uma boa resolução em energia compatível com uma adequada razão sinal – ruído.

O analisador hemisférico concêntrico, também conhecido como analisador de sector esférico, é um analisador de deflexão de partículas carregadas e considerado como o mais

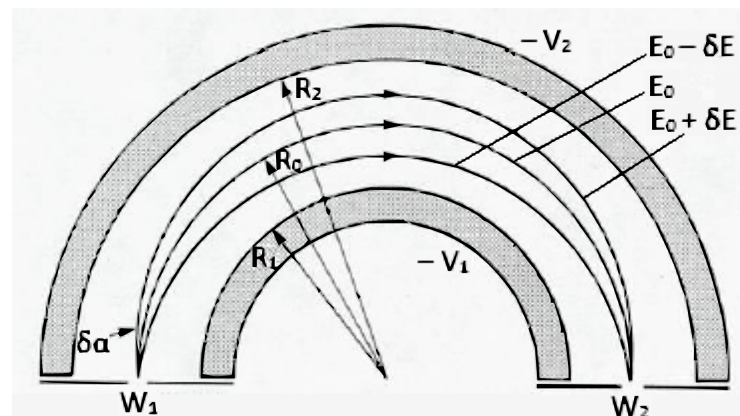


Figura 2.9: Imagem ilustrativa da secção transversal de um analisador hemisférico concêntrico (AHC). Fonte: Adaptado de [2].

adequado para a técnica de XPS. Este analisador consiste em dois eléctrodos hemisféricos concêntricos, de raio R_1 (interno) e R_2 (externo), entre os quais existe uma abertura para os electrões passarem (figura 2.9). Os potenciais $-V_1$ e $-V_2$ são aplicados nos hemisférios interno e externo respectivamente, com V_2 maior que V_1 . A superfície equipotencial entre os dois hemisférios tem raio R_0 , sendo o centro de curvatura colinear com as posições das fendas de entrada no analisador (fonte) e de saída do analisador (foco), com larguras W_1 e W_2 respectivamente. O potencial $-V_0$ ao longo do percurso central de raio R_0 é dado por [2],

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0} \quad (2.7)$$

Se os electrões passarem com energia $E_0 = eV_0$ tangencialmente ao percurso central de raio R_0 , eles irão descrever órbitas circulares com o mesmo raio se [12],

$$V_1 = V_0 \left[\left(2 \frac{R_0}{R_1} - 1 \right) \right] \quad (2.8)$$

e

$$V_2 = V_0 \left[\left(2 \frac{R_0}{R_2} - 1 \right) \right] \quad (2.9)$$

A resolução do analisador hemisférico depende da largura das fendas e do ângulo máximo de entrada, e pode ser estimada pela equação (2.10):

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{W}{2R_0} + \frac{1}{2}(\delta\alpha)^2 \quad (2.10)$$

Onde W corresponde à média da largura das fendas de entrada e de saída do hemisfério, α é o semi-ângulo de entrada em relação à direcção tangencial ao plano dispersivo do analisador, ΔE é a largura do pico a meia altura e E é a energia central de passagem no analisador E_0 .

Entre a amostra e a entrada do analisador hemisférico, existe uma sistema óptico composto por um conjunto de lentes electrostáticas usado para os seguintes propósitos (ver figura 2.10): (1) maximizar o ângulo de colecção de modo a assegurar alta transmissão e sensibilidade; (2) focagem e pré-retardamento/desaceleração do feixe de electrões até a entrada do analisador; (3) definir e controlar a área da amostra pelo qual os electrões emitidos são colectados; (4) controlar o ângulo de aceitação, importante para determinar a resolução espacial, bem como a transmissão do espectrómetro.

Alguns espectrómetros modernos são equipados com lentes magnéticas, que permitem a colecção de electrões com ângulos de emissão maiores quando comparado com um sistema de lentes puramente electrostáticos. Além disso, as lentes magnéticas podem melhorar a sensibilidade do instrumento, bem como permitir uma melhor resolução espacial que as lentes electrostáticas, para a mesma distância focal, uma vez que as aberrações introduzidas são menos intensas [4].

2.8.4 Modos de Operação do Analisador

O analisador hemisférico concêntrico pode operar num destes dois modos distintos: (1) modo de energia constante, também conhecido pelo termo *FAT – Fixed Analyzer Transmission*; (2) modo de razão de retardo constante, também conhecido pelo termo *FRR – Fixed Retarding Ratio*.

No modo *FAT*, os electrões são acelerados ou desacelerados ao longo da coluna óptica até a fenda de entrada do analisador que é responsável pela definição da energia de passagem (constante) dos electrões dentro do analisador. A energia de passagem (E_p) afecta quer a transmissão do analisador, quer a sua resolução relativa. Seleccionar uma energia de passagem mais baixa resulta numa maior resolução relativa, enquanto que valores mais elevados de E_p melhoram a transmissão. Mantendo E_p constante, implica que quer a resolução absoluta, quer a transmissão se mantêm constantes em toda a largura do espectro. Isso garante que a quantificação em XPS seja mais precisa, além de realçar os picos de XPS na região do espectro de menores energias cinéticas. Por outro lado, segundo a relação de Helmholtz-Lagrange na óptica de partículas carregadas para pequenos ângulos, a sensibilidade do espectrómetro no modo *FAT* é inversamente proporcional a energia cinética dos electrões emitidos [2].

Em XPS, gama de E_p disponíveis para o utilizador depende do desenho do espectrómetro, mas os valores típicos podem ir dos 10 eV aos 200 eV. Valores da ordem das centenas de eV são mais usadas quando se pretende fazer varrimentos completos do espectro, enquanto que valores na região dos 20 – 40 eV para varrimentos de maior resolução sobre picos individuais.

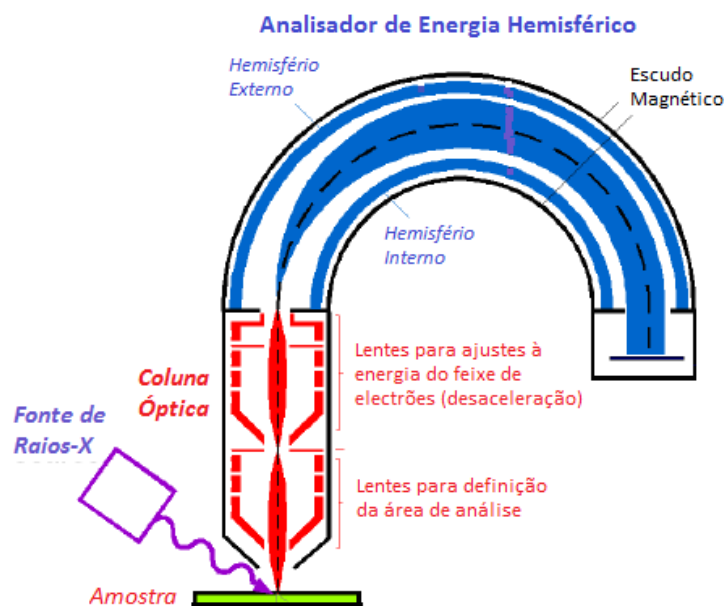


Figura 2.10: Imagem ilustrativa da configuração de um analisador de energia. Fonte: Adaptado de [13].

No modo *FRR*, os electrões são retardados a uma fracção constante da sua energia cinética a medida que estes passam no analisador de energia. Neste modo, a energia de passagem E_p é proporcional a energia cinética E_k e expressa por

$$E_p = \frac{E_k}{RR} \quad (2.11)$$

sendo RR a razão de retardo (constante) e, portanto, a resolução absoluta piora a medida que a energia cinética aumenta. Por outro lado, a resolução relativa mantém-se constante ao longo da gama de energias. A transmissão (sensibilidade do espectrómetro), por seu turno, aumenta com o aumento da energia cinética, o que acaba por ter o efeito de suprimir no espectro os electrões de mais baixa energia cinética [2]. Neste modo de análise, a área da amostra analisada mantém-se constante ao longo de toda a gama de energias cinéticas, ao contrário do que se verifica ligeiramente no modo *FAT*. O modo *FRR* é tipicamente usado para obter espectros de Espectroscopia de Electrões de Auger (AES) ao passo que o modo *FAT* é o modo preferencial de análise da técnica XPS.

2.8.5 Detecção de Partículas Carregadas

Em XPS, é necessário contar os electrões que chegam ao detector. Para tal, multiplicadores de electrões são usados. Embora existam vários tipos de multiplicadores de electrões, um dos mais usados em espectrometria de electrões são os multiplicadores de electrões de dínodo contínuo ou, comumente conhecidos por *channel electron multipliers (channeltrons)* (ver figura 2.11).

Este multiplicador contínuo de electrões consiste num tubo de vidro, normalmente na forma espiral, com um colector cônico numa das extremidades (à terra) e um ânodo de metal na outra. As paredes internas do detector encontram-se revestidas de um material com elevada taxa de emissão de electrões secundários, quando atingidas por partículas carregadas (ou não) com energia cinética suficiente para desencadear o processo. Tipicamente são produzidos entre 2 – 3 electrões secundários por cada partícula primária que colide com o detector. Uma diferença de potencial da ordem de alguns kV é aplicada ao longo do comprimento do *channeltron*, estando o cone a um potencial negativo em relação ao ânodo. Os electrões emitidos são acelerados dentro do tubo do detector, onde mais colisões têm lugar, havendo emissão de electrões em cascata.

Quando a diferença de potencial é demasiado baixa, o sinal detectado a saída é pouco intenso. A medida que se aumenta essa diferença de potencial, a intensidade do sinal aumenta, sendo que a eficiência de detecção continua aumentando até se atingir um patamar/limiar de detecção aproximadamente constante. Acima desse limiar, a taxa de contagem do sinal de saída é independente do potencial aplicado ao *channeltron*. Contudo, trabalhar acima desse limiar diminui tempo de vida do detector.

Embora o ganho do *channeltron* dependa da diferença de potencial entre os seus terminais, por cada electrão que chega ao detector resulta tipicamente um ganho de 10^8 electrões que chegam ao ânodo. O sinal detectado é posteriormente amplificado,

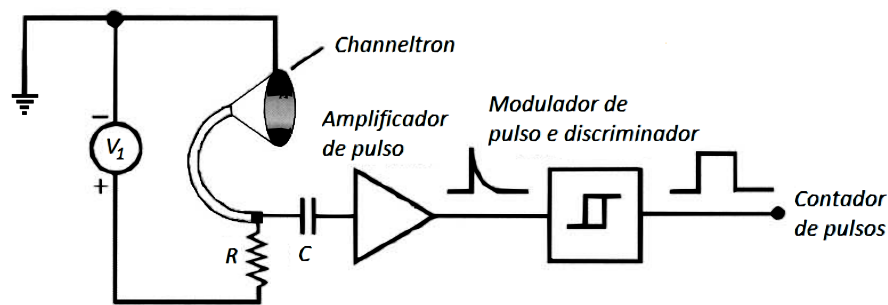


Figura 2.11: Imagem ilustrativa de um sistema de detecção usado em XPS.

transformado num impulso lógico e contado pelo sistema de aquisição. Este tipo de sistema de detecção pode funcionar de dois modos: em modo corrente ou em modo pulsado. No modo pulsado, cada partícula que interage com o detector gera um impulso eléctrico, permitindo uma verdadeira leitura dos eventos. A desvantagem deste modo é que o detector pode saturar devido a elevada taxa de contagem. No modo corrente isso já não acontece, uma vez que o pré-amplificador regista continuamente a corrente média gerada pelos eventos. O tempo de resposta do detector é maior que o tempo entre eventos. O uso de um discriminador permite a contagem de impulsos estreitos a taxas de contagem bastante elevadas com boa resolução temporal.

O *channeltron* consegue colectar electrões até 5 mm na direcção dispersiva do analisador, ou seja, tangencial a superfície equipotencial central de raio R_0 do analisador hemisférico. Na direcção normal a essa superfície (não dispersiva) consegue colectar até 15 mm [4]. De modo a aumentar a sensibilidade do espectrómetro é comum usar um conjunto de *channeltrons* como sistema de detecção, arrançados na direcção dispersiva, sendo que cada um colecta electrões com diferentes energias cinéticas. O sistema de aquisição de dados soma o sinal medido por cada *channeltron* depois de uma compensação em energia. Os *channeltrons* são capazes de gerar impulsos até 10^6 contagens/s [4], embora a sua resposta se torne não linear para elevadas taxas de contagem.

2.8.6 Amostras: Manuseamento e Tratamento

As amostras usadas para análise em XPS podem ser das mais variadas, dentro dos quais se destacam os metais, os semi-condutores, compostos inorgânicos, materiais cerâmicos, vidros, polímeros, materiais compósitos e líquidos não voláteis ou gases fortemente adsorvidos. As dimensões das amostras para XPS são tipicamente 5-10 mm² e espessuras até 4 mm.

Durante o manuseamento da amostra deve-se usar luvas e equipamentos limpos para evitar o contacto directo com a amostra prevenindo assim possíveis contaminações pois, devido a elevada sensibilidade da técnica, uma simples impressão digital pode introduzir várias camadas de hidro-carbonetos na amostra. As amostras maciças, lisas ou irregulares com pelo menos uma face lisa, devem ser prensadas ao suporte por fita adesiva de dupla

face. As amostras na forma de pó devem ser prensadas a um suporte metálico (Índio ou Estanho) antes de serem introduzidas na câmara de análise. Materiais que libertem vapores pesados e difíceis de serem bombeados devem também ser evitados.

Antes de se introduzir uma amostra na câmara de análise é comum fazer-se um tratamento prévio à mesma. Devido a algum tempo de exposição aos gases atmosféricos, podem formar-se algumas monocamadas desses gases. Nos materiais sólidos é comum fazer-se um polimento mecânico uniforme da superfície, sem induzir a deformações da superfície inicial. Outro procedimento também recorrente são os banhos de imersão ultrasónicas. Já dentro da câmara de análise, é também comum fazer-se uma erosão por bombardeamento com iões de argon monoenergéticos à superfície da amostra, de modo a remover quaisquer vestígios de material contaminante.

O ESPECTRÓMETRO KRATOS XSAM 800

3.1 Descrição do Espectrómetro

O laboratório de ciência de superfícies do grupo CEFITEC encontra-se equipado com o sistema de análise de superfícies XSAM 800 da *Kratos Analytical, Inc* (ver figura 3.1). Trata-se de um equipamento que permite levar a cabo o estudo da superfície de diferentes tipos de materias em ambiente limpo e controlado, tendo à sua disposição um conjunto técnicas de análise, entre as quais XPS.

O Kratos XSAM 800 é um sistema de ultra-alto vácuo equipado com um analisador de energia de electrões do tipo hemisférico. O espectrómetro foi desenhado de forma a combinar, com elevado desempenho, a técnica de XPS com uma micro-sonda de alta transmissão para AES (*SAM - Scanning Auger Microprobe*), dando assim origem ao nome XSAM. A técnica SAM é a combinação entre a microscopia electrónica de varrimento (SEM) com AES induzido por electrões, que permite obter imagens dos elementos da camada superficial de uma amostra condutora e fazer o mapeamento químico e elementar da superfície a partir de um feixe de electrões de alta resolução (à escala sub-microscópica).

Actualmente, para se realizar espectroscopia de electrões por XPS, o XSAM 800 tem à sua disposição uma fonte de raios-X de duplo ânodo (Mg/Al). Possui ainda uma fonte com monocromador de raios X, cujo ânodo precisa de ser substituído. O sistema de detecção de partículas carregadas do espectrómetro está configurado para receber três detectores do tipo *channeltron*. O sinal colectado é pré-amplificado e medido em modo contagem de pulsos.

A técnica SAM, ao contrário da técnica XAES, não se encontra à disposição do utilizador visto que o equipamento não possui uma fonte de electrões com as características compatíveis com a técnica. O equipamento possui ainda um analisador de massa do tipo quadrupolo para se realizar espectrometria de massa de iões secundários (SIMS dinâmico)

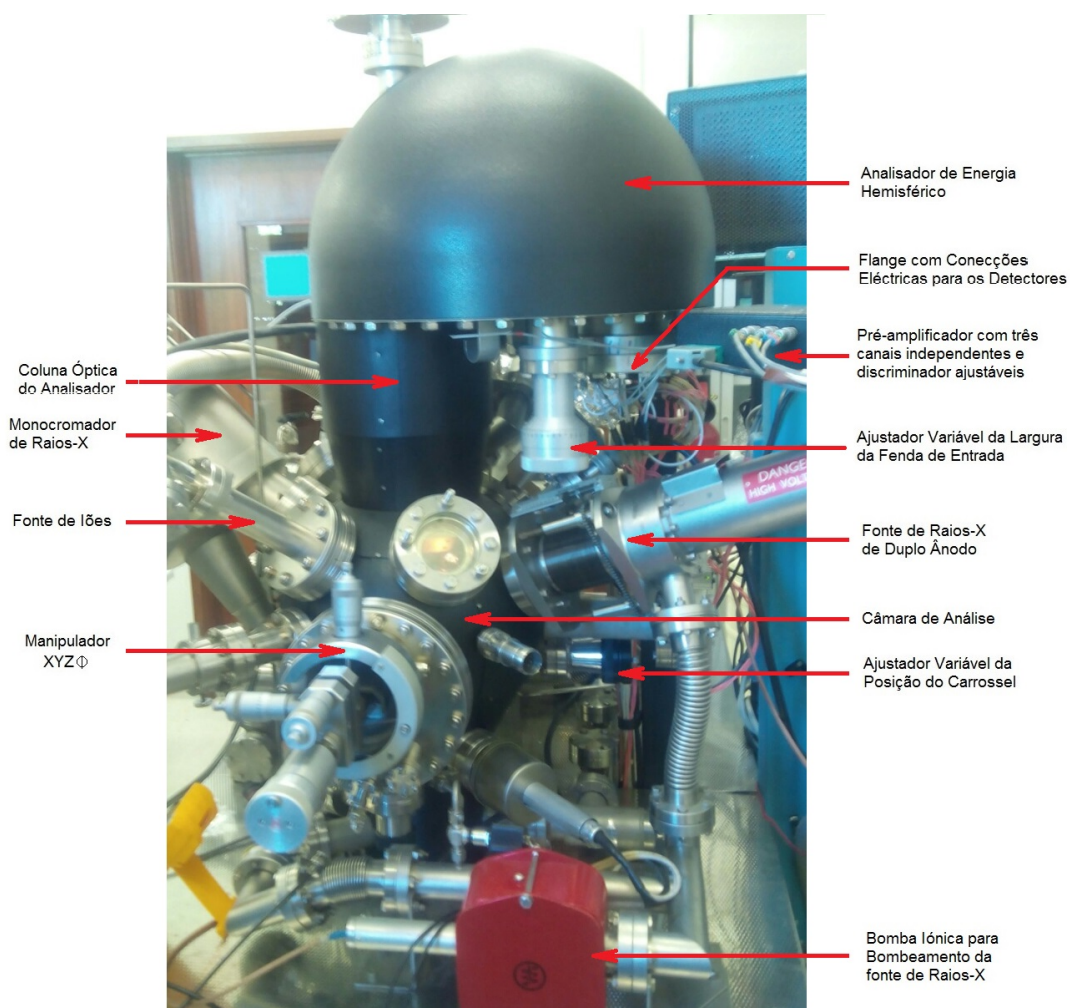


Figura 3.1: Fotografias do espectrómetro Kratos XSAM 800 para XPS.

e algumas ferramentas para se realizar espectroscopia de íões de baixa energia (ISS/LEIS), embora seja necessário dar uma outra atenção e dispender outros recursos para os tornar operacionais.

O XSAM 800 possui ainda uma série de características auxiliares que demonstram a versatilidade do equipamento: uma fonte de íões usada para limpeza de amostras por pulverização assistida por canhão de íões, uma fonte de electrões de baixa energia (até 30 eV) para eliminação do efeito de acumulação carga em amostras semicondutoras e isolantes, um manipulador X-Y-Z- Φ para facilitar o manuseamento das amostras e uma pequena célula para reacções catalíticas.

3.2 Sistema de vácuo

O Kratos XSAM 800 é composto por duas câmaras de aço inoxidável para ultra-alto vácuo, separadas entre si por uma válvula de gaveta: a câmara para tratamento de amostras (*STC - Sample Treatment Chamber*) e a câmara para análise de amostras (*SAC - Sample Analysis Chamber*), ambas montadas sobre uma estrutura metálica móvel responsável também pelo suporte de todo o sistema de vácuo (câmaras e bombas de vácuo, vacuómetros, linhas de admissão de gás e acessórios). Na câmara de análise encontram-se montadas todas as ferramentas necessárias para se realizar XPS. Separada da *STC* por uma válvula de gaveta encontra-se a câmara de inserção rápida (*DIL - Direct Insertion Lock*), uma câmara de pequenas dimensões por onde as amostras são inseridas ou removidas do sistema sem que a câmara de análise seja exposta a pressão atmosférica.

3.2.1 Bombas de vácuo

O equipamento dispõe de sete bombas de vácuo: uma bomba mecânica de palhetas rotativas de dois estágios, equipado com uma trapa de zeólitos, é responsável pela obtenção do vácuo primário nas duas câmaras principais e pelo bombeamento da linha de admissão de gases. O grau de alto vácuo de ambas as câmaras é assegurada e mantida por uma bomba de arraste turbomolecular, com uma velocidade máxima de bombeamento de 300 L/s (N_2). Para evitar sobreaquecimento desta bomba, ela é refrigerada através de um circuito fechado de arrefecimento de água. O grau de ultra-alto vácuo na câmara de análise é assegurado e mantido por uma bomba iónica com uma velocidade máxima de bombeamento de 220 L/s, usado em conjunto com uma bomba de sublimação de titânio de modo a aumentar a eficiência de bombeamento da câmara de análise. Uma bomba iónica de 8 L/s é responsável pelo bombeamento das fontes de raios-X. Uma bomba de diafragma, com uma velocidade máxima de bombeamento de 15 L/min, em associação com uma bomba de arraste turbomolecular (60 L/s para N_2) asseguram uma pressão típica de 10^{-7} mbar na câmara de inserção, diminuindo consideravelmente o tempo de espera para se atingir uma pressão que permita a válvula de gaveta para a câmara de análise. Estas duas últimas bombas são também usadas para bombear a linha de gases.

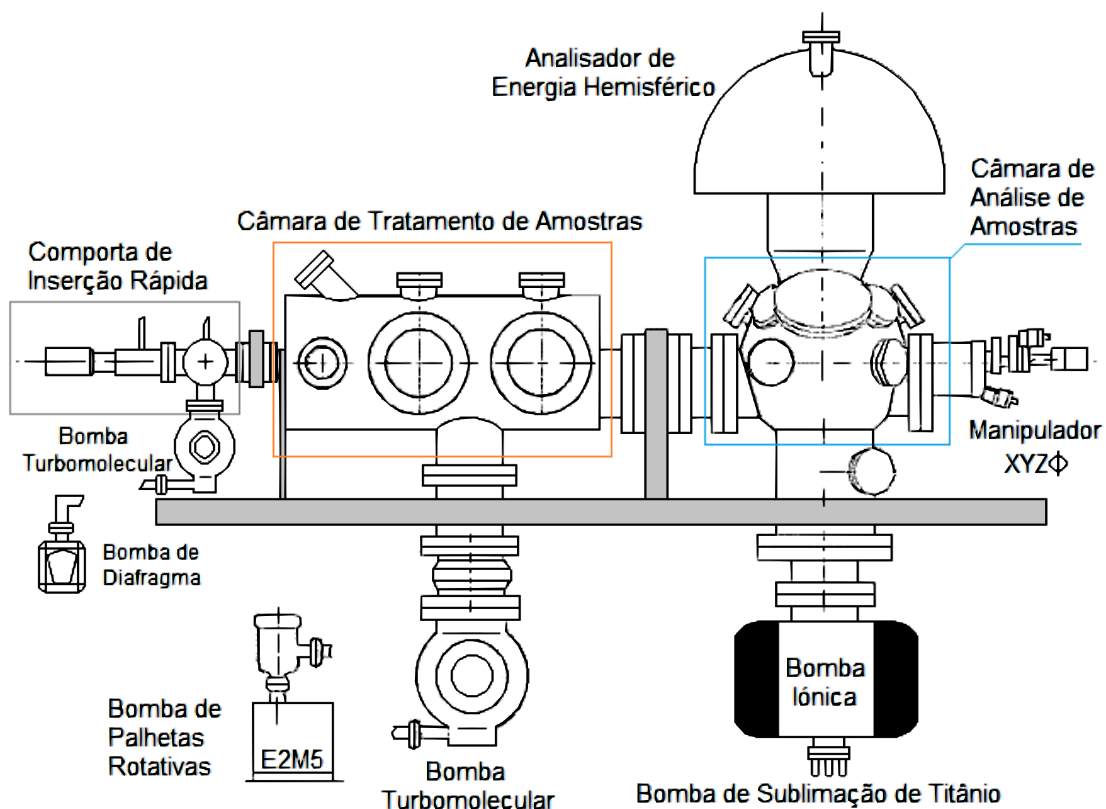


Figura 3.2: Imagem ilustrativa do espectrómetro Kratos XSAM 800 para XPS - sistema de vácuo. Fonte: Adaptado de [11].

3.2.2 Manómetros

A medição do vácuo primário nas câmaras principais e na linha de admissão de gases são efectuados por dois sensores do tipo termopar (TP) e por um sensor do tipo Pirani, respectivamente. Para a medição da pressão na gama do alto-vácuo, o equipamento tem à sua disposição um sensor do tipo Penning. A medição da pressão em cada uma das câmaras principais é feita com o recurso a dois manómetros de ionização do tipo *Bayard-Alpert*.

3.2.3 Aquecimento do sistema de vácuo

Para acelerar o processo de bombeamento dos gases adsorvidos nas paredes internas das câmaras de vácuo, elas podem ser aquecidas até uma temperatura de 150°C, controlada por um termostato, durante cerca de 48-72 horas. Para tal, o equipamento possui uma cobertura contendo duas resistências dissipadoras de calor, que envolve toda a parte do equipamento acima da estrutura metálica de suporte. A bomba iônica da câmara de análise e a bomba turbomolecular da câmara de tratamento de amostras possuem o seu próprio sistema de aquecimento. Todas as componentes desmontáveis mais sensíveis ao aquecimento (como algumas conexões eléctricas, pré-amplificadores e dispositivos accionados electricamente) devem ser removidas para não serem danificadas. As componentes

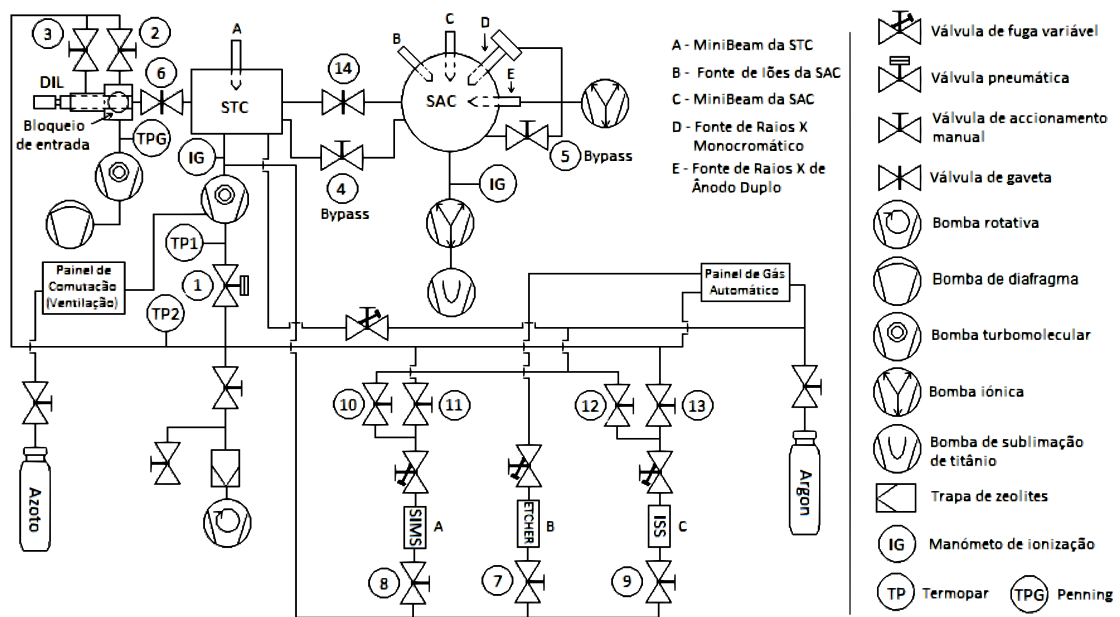


Figura 3.3: Imagem ilustrativa do sistema de vácuo e linha de gás do sistema Kratos XSAM 800. Fonte: Adaptado de [15].

sensíveis não removíveis (cerâmicas e janelas de vidro) devem ser envolvidas em papel de alumínio por forma a uniformizar a temperatura. Após o arrefecimento total do sistema e com a ajuda da bomba de titânio durante o arrefecimento, a pressão do gás residual na SAC pode atingir $< 5 \times 10^{-10}$ mbar.

3.2.4 Admissão de ar no sistema

Para admissão de ar no sistema, após assegurar-se de que todas bombas de vácuo e outros componentes do equipamento que operem a baixas pressões estão desligadas, pode-se usar o azoto por ser um gás mais facilmente bombeado e evita-se também a contaminação excessiva da câmara com vapor de água e outros gases de difícil bombeamento.

3.3 Montagem e manuseamento de amostras

A câmara de análise contém no seu interior um sistema de montagem de amostras em forma de carrossel que permite alojar, em suportes próprios, até dez amostras para análise. A forma mais prática de inserção de amostras no carrossel é feito a partir da câmara de tratamento. Para tal, uma sonda de inserção rápida (*FIP - Fast Insertion Probe*) com um gancho acoplado numa das extremidades é introduzido a partir da câmara de inserção, viajando até a câmara de análise. A figura (3.4) ilustra este procedimento. Durante esta operação, todos os cuidados com a manutenção do vácuo no sistema, a proteção das bombas, o uso de luvas e uma cuidada limpeza da sonda devem ser tidas em conta. Uma vez dentro da câmara de análise, o gancho da sonda deve encaixar-se no pilar acoplante

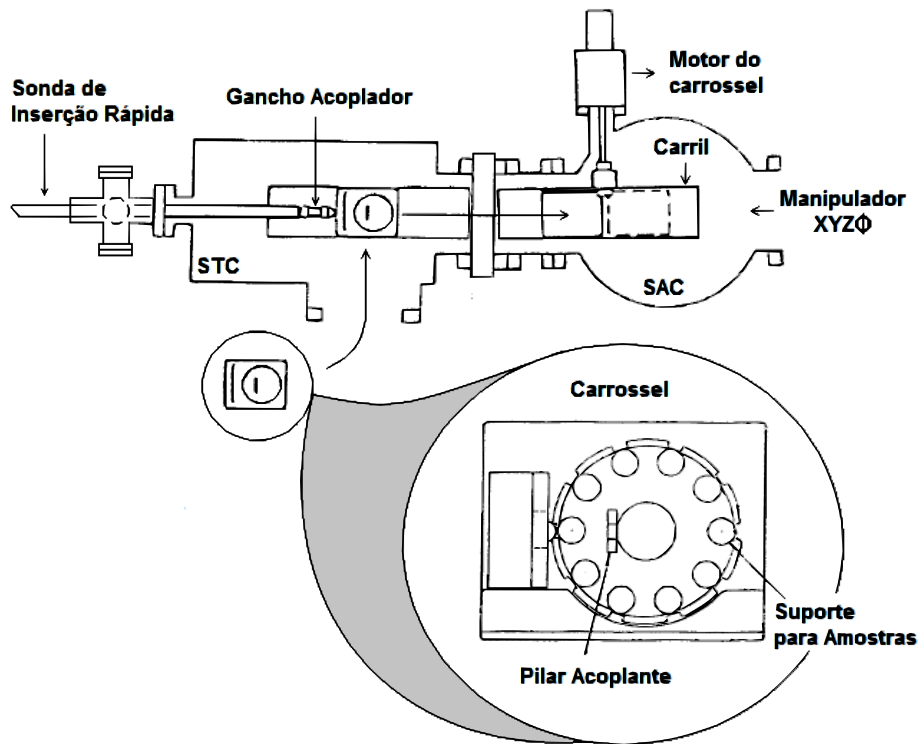


Figura 3.4: Imagem ilustrativa do processo de inserção de amostras no sistema Kratos XSAM 800 (vista de cima). Fonte: Adaptado de [11].

do carrissel e este puxado com cuidado para a câmara de tratamento, através de um carril que atravessa as duas câmaras de vácuo. Após fechar o acesso entre as duas câmaras, a câmara de tratamento é ventilada até a atmosfera, seguindo os cuidados necessários, e o carrissel retirado.

Para introduzir o carrissel novamente na câmara de análise, deve-se bombear novamente a câmara até que a pressão do gás residual nela medida seja no máximo duas

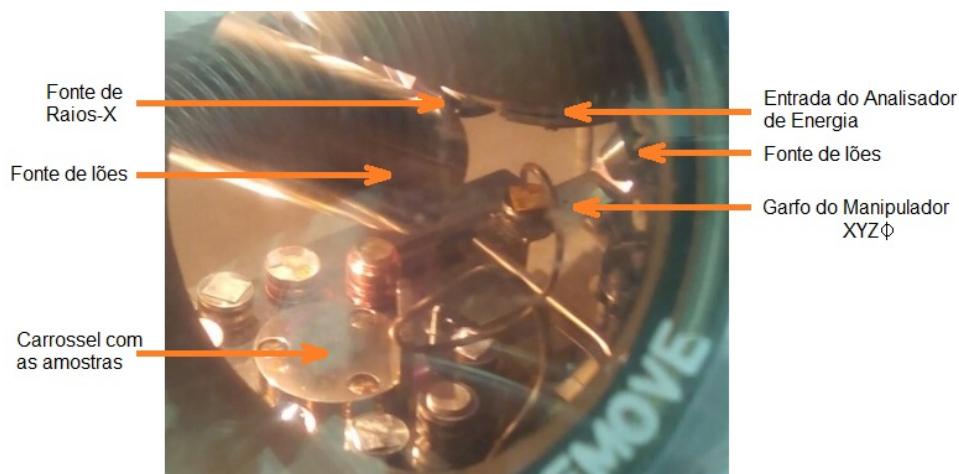


Figura 3.5: Fotografia do interior da SAC do sistema Kratos XSAM 800 para XPS.

ordens de grandeza superior a pressão na câmara de análise. Após abrir a válvula de gaveta principal, o carrossel é empurrado com a sonda até a posição de indexação ao motor e a sonda removida câmara de análise. Embora menos prático, também é possível inserir amostras uma a uma no carrossel usando a sonda.

A partir da unidade de controlo do carrossel é pode-se seleccionar a amostra pretendida. A análise pode ser feita quer no carrossel, na posição de análise, quer no manipulador X-Y-Z- Φ (figura 3.5).

3.4 Fontes de raios X

3.4.1 Fonte de raios X de duplo ânodo

Montada na parte posterior da SAC, a fonte de duplo ânodo possui um desenho bastante compacto e que opera com alta tensão até 15 kV. O facto do ânodo estar a um potencial elevado faz com que haja uma diferença de potencial entre as extremidades dos tubos de arrefecimento. Devido a condutância da água, existe uma corrente de fuga que é tanto menor quanto maior for o comprimento dos tubos. A fonte é protegida, quer a nível do vácuo, quer a nível do arrefecimento do ânodo, de modo a garantir a sua correcta operação; detectada qualquer anomalia, o fornecimento de alta tensão à fonte é cortado a partir da sua unidade de controlo da fonte de alta tensão.

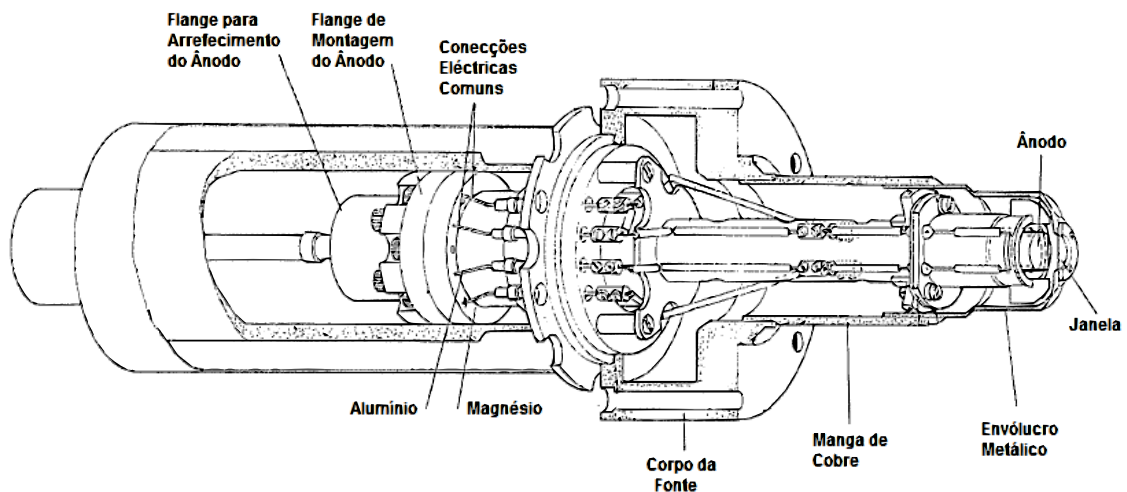


Figura 3.6: Imagem ilustrativa da fonte de raios X de ânodo duplo do Kratos XSAM 800. Fonte: Adaptado de [11].

A escolha do ânodo é feito na unidade de controlo dos filamentos. Nesta unidade é possível ainda seleccionar o valor de corrente de emissão estável, entre 0 - 30 mA. Devido a corrente de fuga na água, esta corrente de emissão é na prática aproximadamente entre 0 - 22 mA.

3.4.2 Fonte com monocromador de raios X

Montada na parte frontal da SAC, a fonte de raios X consegue entregar à amostra um feixe de raios X monocromático (linha Al $K\alpha$) numa banda de 0.2 – 0.3 eV. Trata-se de uma fonte do tipo microfoco, produzindo um feixe de electrões de alta resolução focado no ânodo. Os raios X produzidos (Al $K\alpha$) são difractados por um cristal de quartzo montado numa matriz igualmente de quartzo, segundo a geometria de Johansson. O cristal é cuidadosamente cortado paralelamente aos planos $10\bar{1}0$, proporcionando assim máxima reflectividade para a radiação incidente segundo um ângulo de Bragg de 78.5° . Tal como o ânodo da fonte de raios X, a matriz de quartzo do monocromador é arrefecido por água.

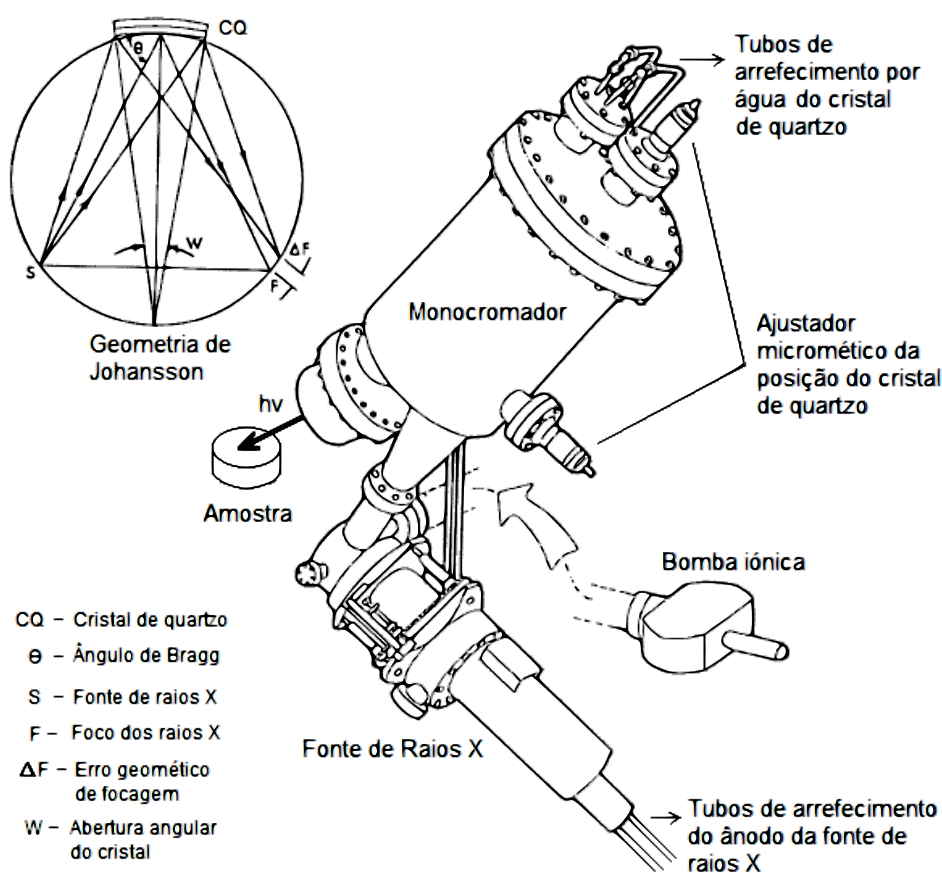


Figura 3.7: Imagem ilustrativa da fonte de raios X monocromada do Kratos XSAM 800. Fonte: Adaptado de [11].

3.5 Analisador de energia de electrões e sistema de detecção

O analisador de energia de electrões do Kratos XSAM 800 é um analisador do tipo hemisférico com um raio médio de 127 milímetros, que permite trabalhar quer com electrões, quer com iões. Trata-se de um analisador que combina alta resolução com alta transmissão, tendo por base um sistema de seis lentes electrostáticas de entrada cilíndricas

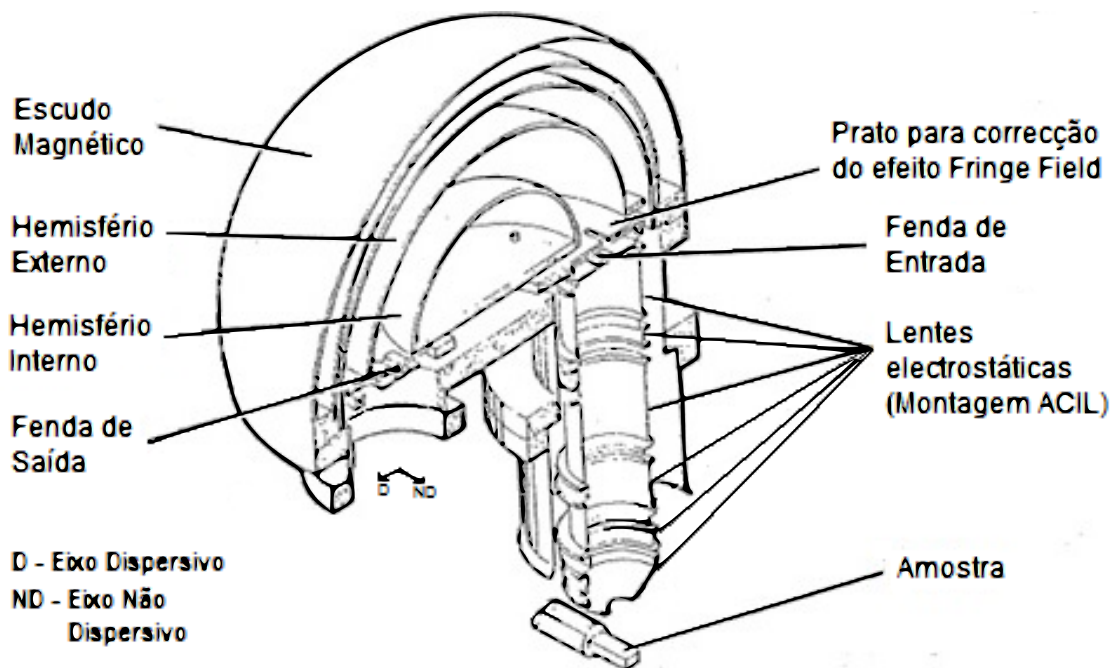


Figura 3.8: Imagem ilustrativa do analisador de energia do Kratos XSAM 800. Fonte: Adaptado de [11].

com compensação de aberrações (ACIL - *Aberration Compensated Input Lens*), um prato para correcção de deformações nas linhas equipotenciais à entrada e saída do analisador (efeito *fringing field*) e dois hemisférios concêntricos (figura 3.8). À entrada e à saída da parte hemisférica do analisador encontram-se as fendas de entrada e de saída, funcionando ambas como dois eléctrodos. A largura da fenda é controlada manualmente por um parafuso micrométrico. Larguras mais estreitas implicam melhor resolução, sendo por exemplo usado quando se estuda pequenos desvios na posição de uma linha devido a mudanças no estado químico. Já larguras maiores implicam uma maior sensibilidade com resolução reduzida. Em resultado das lentes electrostáticas, existem os modos de baixa e elevada ampliação. Em modo de baixa ampliação, as lentes de entrada do analisador aceitam apenas os electrões emitidos com pequenos ângulos, embora provenientes de uma área mais ampla da amostra. Este modo é geralmente usado para análises XPS uma vez que retira máximo proveito de uma ampla área irradiada por raios-X, fornecendo alta resolução e boa sensibilidade. No modo de elevada ampliação, as lentes de entrada do analisador aceitam apenas os electrões emitidos com ângulos maiores, provenientes apenas de uma área reduzida da amostra. Este modo é mais comum nas análises AES/SAM ou ainda quando se analisa pequenas áreas em XPS (SAXPS - *Small Area XPS*).

O analisador de energia do Kratos opera apenas em modo FAT. A partir da unidade de controlo do espectrómetro é possível escolher as energias de passagem de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 eV no analisador de energia hemisférico.

As partículas são colectadas por um sistema de detecção que opera em modo pulsado, composto por três *channeltrons*, montados próximos à abertura da fenda de saída segundo



Figura 3.9: Fotografia da flange de UAV com os três detectores do tipo channeltron do sistema Kratos XSAM 800.

o eixo dispersivo. A diferença de potencial aplicada entre as extremidades dos detectores é um pouco abaixo da tensão limiar de saturação.

Quando uma partícula carregada bate nos *channeltrons* ocorre a emissão em cascata de outras partículas carregadas, produzindo um impulso com duração aproximada de 20 ns, que é posteriormente isolado, amplificado e discriminado. Os três detectores encontram-se suportados numa flange para ultra-alto vácuo (ver figura 3.9). Possuem a forma em tubular-espiral, com uma entrada rectangular de 18 mm de comprimento 6 mm de largura e espaçadas entre si 8 mm [16].

3.6 Unidade de controlo e sistema de aquisição de dados

A electrónica de XPS do Kratos XSAM 800 é constituída pelas seguintes unidades que, com a excepção do primeiro item, encontram-se todos montados no painel central de controlo:

1. Pré-amplificador com discriminador associado - mais próximo do detector para diminuir o ruído proveniente dos demais componentes electrónicos do equipamento;
2. Fonte de alta tensão dos channeltrons;
3. Unidade de alta tensão – contém uma fonte de alta tensão programável para cada lente electrostática da coluna óptica do analisador;
4. Unidade de controlo do analisador hemisférico – constituído por uma fonte de alta tensão que alimenta os eléctrodos do analisador de energia hemisférico. Possui uma

rede de resistências de precisão e relés associados que permitem escolher a energia de passagem;

5. Unidade de controlo de varrimento – composto por uma placa de aquisição de dados controlada por uma computador. É responsável pela comunicação entre o utilizador/computador e o espectrómetro;
6. Estabilizador de emissão de raios-X – fornece uma corrente de emissão estável para os filamentos da fonte de raios-X.
7. Fonte de alta tensão EHT para as fontes de raios-X – admite uma potência máxima de 450 W;
8. Unidade de baixa tensão – composto por um fontes DC estáveis que alimentam a unidade de alta tensão, a unidade de controlo das lentes do analisador hemisférico, o pré-amplificador do espectrómetro e fonte de alta tensão dos channeltrons.

Com o passar do tempo, aumenta a probabilidade de avaria, quer por parte do computador, quer por parte das placas de controlo. Se não houver possibilidade de substituir estes componentes, corre-se o risco de todo o sistema ficar imobilizado. Para responder ao avanço da tecnologia, e dos sistemas informáticos, foi necessário modificar o sistema controlo e aquisição de dados do Kratos XSAM 800.

O controlo e a aquisição de dados do espectrómetro era assegurada inicialmente por um computador PDP-11, onde a interface entre a instrumentação do espectrómetro e a unidade de controlo era feita através de um barramento *Q-Bus*. O barramento *Q-Bus* foi introduzido pela *Digital Equipment Corporation* nos anos 70 do século XX, tendo ficado obsoleto no final do mesmo século, não sendo portanto comercializado actualmente, nem havendo suporte técnico por parte do fabricante. Para eliminar a dependência da arquitectura *Q-Bus*, e de

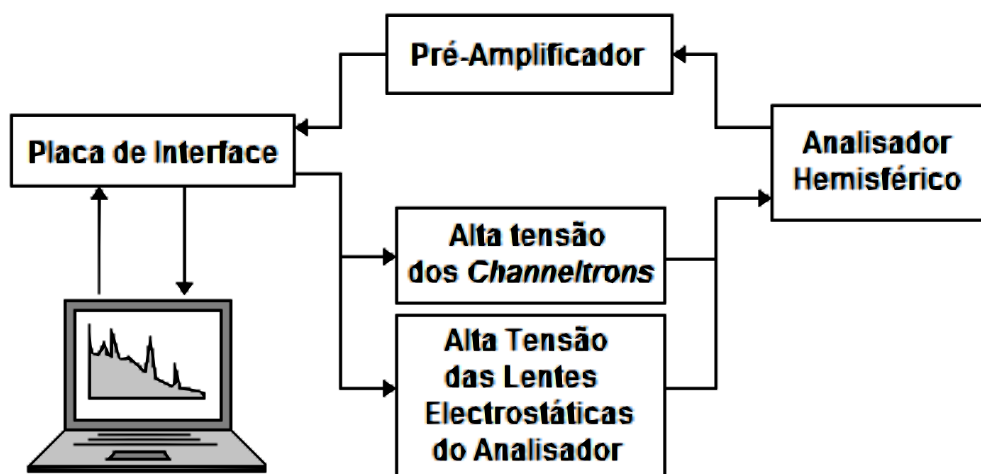


Figura 3.10: Imagem ilustrativa das ligações do analisador de energia ao sistema de controlo e aquisição.

modo a permitir uma maior liberdade na actualização do computador de controlo do Kratos XSAM800 foi feita, anteriormente a este trabalho, a substituição do PDP-11 por um computador moderno (sistema operativo Windows 64-bits). A aquisição de dados passou a ser feita através de uma placa de aquisição de dados genérica com um barramento PCI Express - a placa de aquisição NI PCIe-6323.

Esta placa dispõe de 4 saídas analógicas (DAC AO) de 16-bits, 32 entradas analógicas (ADC AI) de 16-bits e 48 entradas e saídas digitais. Devido a este grande número de canais de entrada e saída, ela possibilita uma maior flexibilidade nas opções de controlo e aquisição. A partir dos seus quatro contadores internos de 32-bits e a um clock interno de 100 MHz, é possível controlar, por *hardware*, os tempos do processo de aquisição.

A figura (3.10) ilustra a configuração actual da unidade de controlo e aquisição do sistema Kratos XSAM 800 para se realizar XPS. Resumidamente, o computador envia as instruções para a placa de aquisição, que por sua vez está ligada às unidades de controlo das altas tensões do analisador e dos detectores. Estas últimas, por sua vez, aplicam as tensões nos respectivos eléctrodos. O sinal medido é posteriormente isolado, amplificado, discriminado e exibido no ecrã do computador.

REQUALIFICAÇÃO DO ESPECTRÓMETRO KRATOS XSAM 800

4.1 Sistema de controlo e aquisição de dados

O desenvolvimento de *software* de controlo e aquisição para o Kratos XSAM 800 é uma tarefa de grande importância. A possibilidade de utilizar um programa especializado poderá ser essencial para a realização de uma experiência. Para se realizar XPS é necessário ter controlo sobre os componentes necessários para a sua realização, como a alta-tensão do analisador de energia, a alta-tensão dos detectores, assim como outros parâmetros de análise como o tempo de aquisição, as energias analisadas e resolução entre elas, a energia de passagem, entre outros.

O processo de desenvolvimento do *software* de controlo e aquisição de dados para o sistema Kratos teve o seu início anterior a este trabalho. O sistema Kratos é um equipamento de investigação que tem vindo a ser melhorado, sendo recorrente a introdução de novos componentes ao sistema para a realização de diferentes tipos de experiências. Assim, os programas que o controlam também têm de ser constantemente desenvolvidos. Entre os vários programas desenvolvidos para o Kratos, alguns podem ser considerados como finalizados no sentido de estarem perfeitamente operacionais, mas ao mesmo tempo podem facilmente evoluir para acrescentar novas funcionalidades.

No seu doutoramento, *H. Marques*[17] desenvolveu a aplicação *AES3* recorrendo a linguagem de programação gráfica *LabVIEWTM* para controlo e aquisição de dados do sistema Multitécnicas, existente no mesmo laboratório.

Desse modo, adoptou-se o modelo dessa aplicação para o controlo e aquisição de dados no sistema Kratos XSAM 800, ao qual foram introduzidas algumas modificações de forma a adaptar-se à instrumentação do Kratos. Enquanto que no sistema multitécnica foram configuradas duas placas genéricas de aquisição, no Kratos apenas foi configurada

a placa NI PCIe-6323, recorrendo a linguagem de programação gráfica *LabVIEW*.

4.1.1 Configuração da placa de aquisição NI PCIe-6323

Um dos contadores da placa de aquisição (CTR3) está configurado para gerar a janela de temporização entre eventos, de acordo com o tempo definido pelo utilizador. A saída desse contador é redireccionada para os quatro canais de saídas analógicas (AO 0-3) e para os outros três contadores (CTR 0-2).

As saídas analógicas (AO 0-3) estão configuradas para controlarem as tensões do analisador hemisférico e da coluna óptica e os três contadores (CTR 0-2) para contarem os impulsos provenientes dos três detectores em cada ponto de análise. Dentro da janela de temporização definida pelo CTR3 entre cada ponto, as saídas analógicas estão programadas para escreverem as tensões correspondentes aos pontos da janela de energia, quando recebe um flanco ascendente do CTR3. Os contadores (CTR 0-2) estão programados para contarem o número de impulsos recebidos entre dois flancos consecutivos de CTR3.

Dos oito canais de saída digital configurados, seis estão reservados para controlar os relés responsáveis pela definição das energias de passagem no analisador e dois para controlar os relés responsáveis pela alimentação da alta tensão dos *channeltrons*.

Foram ainda configuradas três canais de entrada analógicos para ler as posições XY do feixe de iões na amostra e a corrente nela induzida. A tabela (4.1) resume a configuração

Tabela 4.1: Configuração da placa de aquisição NI PCIe-6323.

Sub-Sistema	Canal	Aplicação
Saída Analógica	0	Alta tensão V9
	1	Alta tensão V3+4
	2	Alta tensão V5
	3	Alta tensão HT (V6, V7, V8, IC, OC)
Saída Digital	P0.2 P0.3 P0.4 P0.5 P0.6 P0.7	Energias de Passagem (Relés 2-7)
	P0.8 P0.9	Alimentação dos Channeltrons
Contadores	CTR0 /PFI 8 CTR1 /PFI 3 CTR2 /PFI 0 CTR3 /PFI 5	Contagens Channeltron 3 Contagens Channeltron 2 Contagens Channeltron 1 Janela de Temporização
Entrada Analógica	0	Posição XX do feixe de iões (Imagem)
	1	Posição YY do feixe de iões (Imagem)
	2	Corrente Induzida na Amostra

da placa de aquisição NI PCIe-6323.

4.1.2 Programa XPS Kratos

A figura (4.1) mostra o painel frontal actualizado, em ambiente *LabVIEW*, do resultado das alterações feitas à aplicação *AES3*, o *XPS Kratos*. O painel de controlo é dominado pelo gráfico onde são representados os espectros adquiridos. Para se realizar XPS, as opções de aquisição são definidas pressionando o botão “Setup”, onde é possível definir uma ou mais regiões de um espectro, com parâmetros de aquisição independentes: o tempo de contagem em cada ponto, o intervalo de energia entre cada ponto, a fonte de raios-X utilizada, a energia de passagem e o modo de ampliação das lentes electrostáticas.

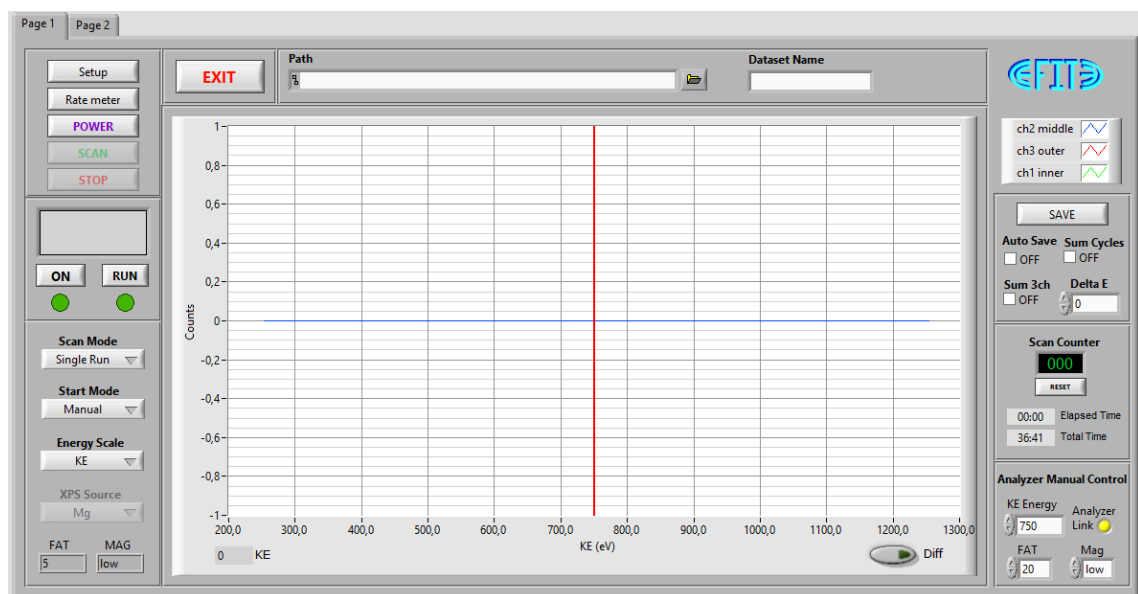


Figura 4.1: Painel frontal actualizado em ambiente LabVIEW do programa *AES Kratos*.

Os espectros obtidos pelo sistema Kratos XSAM 800 são processados e guardados, de forma automática ou recorrendo a intervenção do utilizador, recorrendo ao formato de ficheiro de dados VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards), descrito pela norma ISO 14976:1998. A especificação VAMAS é muito geral e permite guardar espectros, mapas de composição, perfis de profundidade ou outras sequências de dados resultantes de outras técnicas de análise de superfícies. No entanto, por ser uma norma internacional, os programas de análise de superfícies existentes no mercado (por exemplo o CasaXPS¹) abrem directamente estes ficheiros sem necessitarem de conversões de dados adicionais.

O programa permite ainda fazer aquisições únicas ou em séries e definir um modo de início de aquisição manual ou automático e a funcionalidade de ver o sinal individual de cada contador ou a sua soma.

¹CasaXPS, Neal Farley, <http://www.casaxps.com>

4.1.3 Programa *Kratos Imaging*

Um programa de imagem é um elemento de grande utilidade para a operação do Kratos XSAM 800. Permite fazer o varrimento da posição de feixe de partículas carregadas na superfície da amostra. O facto de se conseguir varrer a amostra com um feixe de iões constitui uma ferramenta fundamental para analisar a superfície de materiais, além de permitir a limpeza da amostra através de pulverização iónica. Assim sendo, desenvolveu-se de raiz um programa de imagem, o *Kratos Imaging*, cujo painel frontal actual em ambiente LabVIEW encontra-se na figura (4.2).

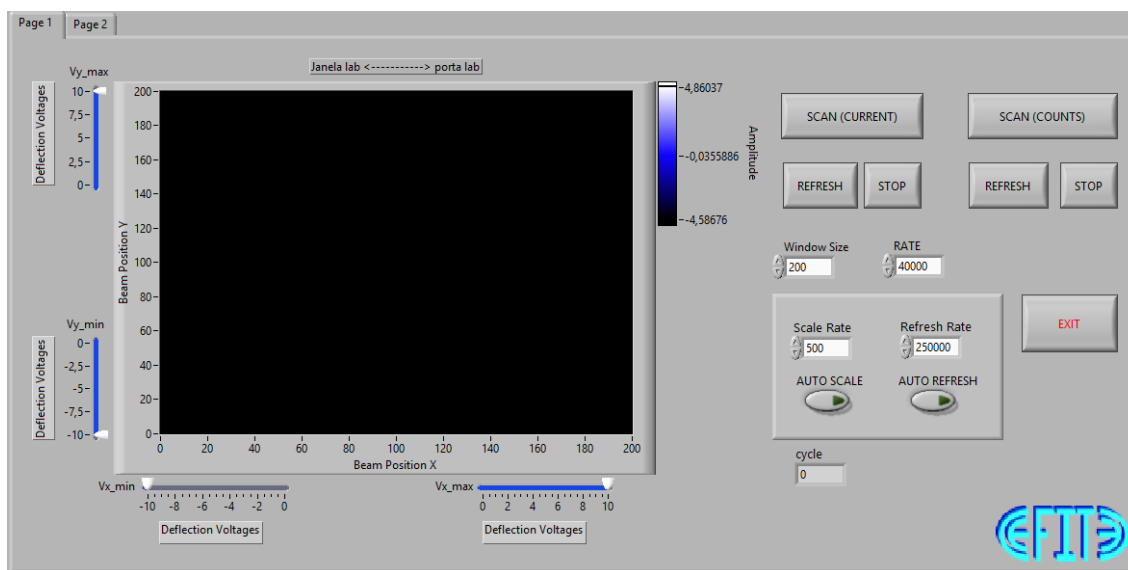


Figura 4.2: Painel frontal em ambiente LabVIEW do programa *Kratos Imaging*.

Para adquirir uma imagem usando o *Kratos Imaging*, o feixe de excitação é deflectido pela unidade de controlo da fonte de iões, não sendo possível controlá-la por computador. A posição do feixe numa matriz XY é lida pelo programa simultaneamente com a corrente induzida na amostra ou com a contagem dos electrões secundários recorrendo ao analisador de energia.

4.2 Estudo da linearidade da resposta do sistema de detecção

Antes de se proceder à determinação da função de transmissão, é necessário fazer-se um estudo à linearidade da resposta do sistema de detecção. Se o sinal proveniente do sistema de detecção não apresentar uma resposta linear com o fluxo real dos electrões incidentes no detector, isso poderá causar efeitos indesejáveis na intensidade do sinal medido, caso isso não seja tido em consideração.

Mannela e seus colaboradores [18], bem como Seah *et. al* [19, 20], demonstraram procedimentos quantitativos para correcção de efeitos não-lineares em sistemas de detecção. Mais recentemente Wicks e seus colaboradores [21] estudaram o comportamento da resposta de um sistema de detecção através da medição da intensidade do sinal medido por

segundo numa amostra de ouro em função da fotocorrente total nela induzida, para uma dada energia cinética.

Aplicando a metodologia adoptada por [21], foi efectuado neste trabalho um estudo da linearidade do sistema de detecção do Kratos XSAM 800. Usando a fonte raios-X não monocromada ($Mg\ k\alpha$), operando a 10 kV e correntes de emissão entre 1-16 mA, mediu-se a intensidade do pico mais intenso de uma amostra de prata ($Ag_{111}3d$) com um grau de pureza de 99.999% em função da corrente total nela induzida, medida através de um electrómetro digital. A alta tensão dos *channeltrons* foi colocada a aproximadamente 3 kV, um pouco abaixo do limiar de saturação.

Visto que se usou a fonte de raios-X para induzir a corrente na amostra, deve-se verificar a relação de proporcionalidade entre essa corrente e a potência do raio-X, e quantificá-la. A figura (4.3) mostra a relação entre a corrente total em função da potência do raio-X. Para o cálculo da potência, subtraiu-se a corrente de fuga. O gráfico apresentado mostra uma relação bastante linear entre as duas grandezas. Desse modo, qualquer desvio do comportamento linear da resposta em intensidade será atribuída ao sistema de detecção.

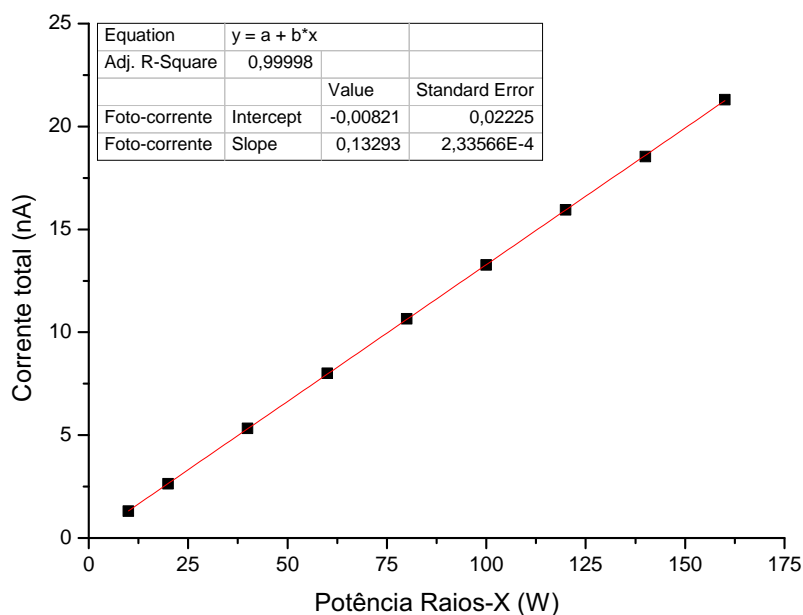


Figura 4.3: Relação entre a corrente total em função da potência do raio-X.

O estudo da linearidade foi feita no modo de transmissão constante e uma energia de passagem de 160 eV. Tal como feito por [21], assumiu-se que para intensidades mais baixas o sistema de detecção tem um comportamento linear. A não se verificar essa suposição, isso conduzirá a sobre-estimação da não linearidade para as intensidades mais elevadas. Os gráficos da figura (4.4) mostram que, quando normalizados em relação ao espectro de menor intensidade, a resposta do sistema de detecção para intensidades mais baixas,

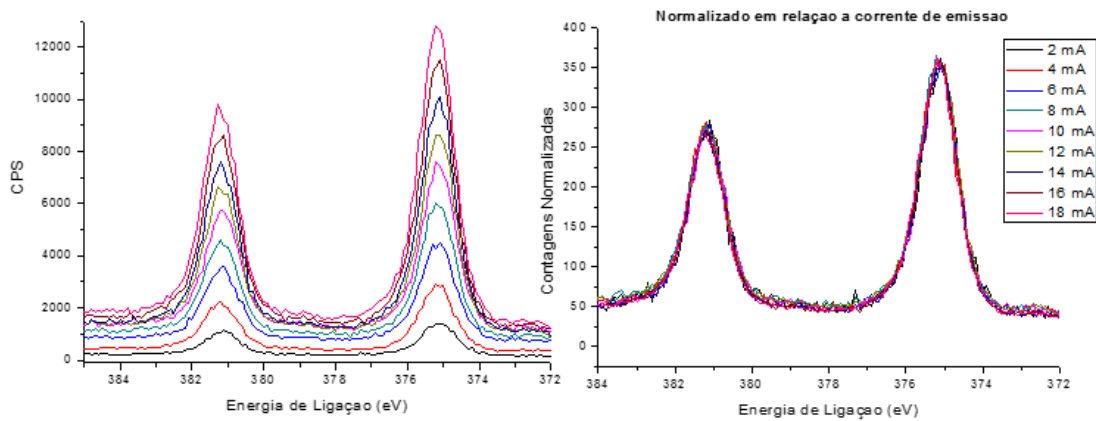


Figura 4.4: Estudo da linearidade do sistema de detecção para intensidade mais baixas usando a linha 3d da prata, para a energia de passagem de 40 eV.

usando a energia de passagem de 40 eV é bastante linear. Assim sendo, para intensidades até aproximadamente 12000 contagens por segundo (CPS) a suposição feita anteriormente não deve introduzir um erro significativo ao estudo.

A figura (4.5) apresenta os resultados obtidos para o desvio sistemático à linearidade

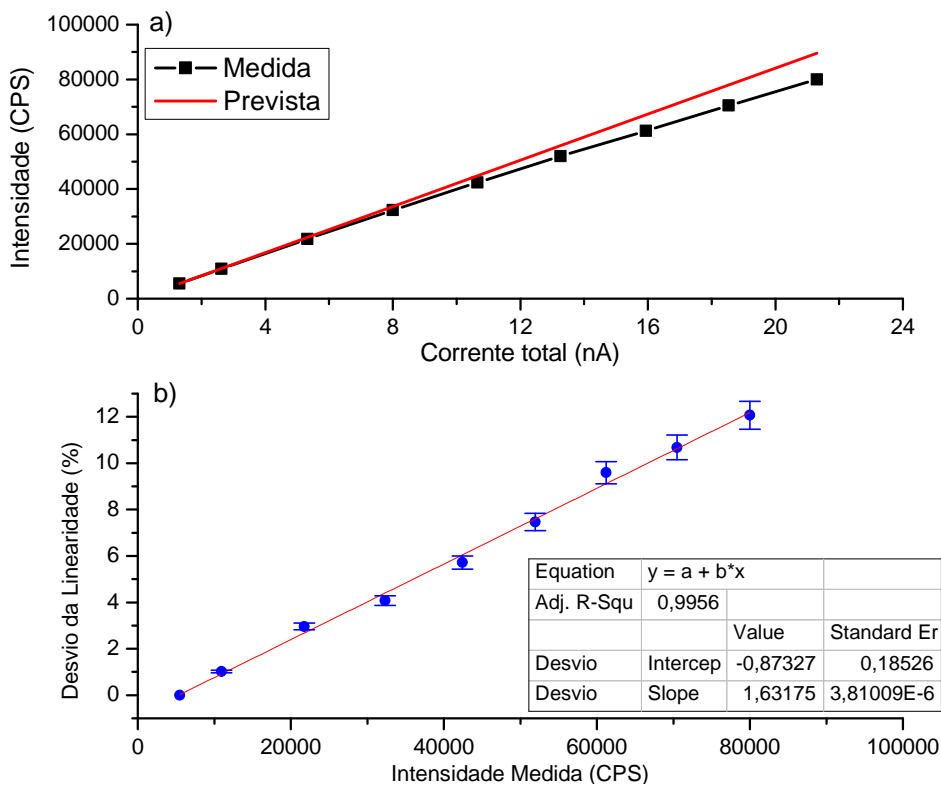


Figura 4.5: Estudo da linearidade do sistema de detecção usando a linha 3d da prata, para a energia de passagem de 160 eV (as barras de erro representam a variabilidade dos dados num intervalo de confiança de 95%).

da resposta do sistema de detecção. Assumindo a linearidade para baixas contagens interpôs-se uma recta prevista para a linearidade (a intensidade real), que foi entretanto comparada com a intensidade do sinal medido (figura 4.5.(a)). A figura (4.5.(b)) mostra que, para intensidades medidas até cerca 10000 CPS, o desvio da resposta linear do sistema de detecção é inferior a 1%. Este valor atinge os 5% para intensidades superiores a 40000 CPS, chegando mesmo a ultrapassar os 10% para intensidades superiores a 70000 CPS. Este comportamento da resposta do sistema de detecção já era expectável, uma vez que ele opera em modo pulsado. Para altas taxas de contagem os impulsos começam a sobrepor-se e por isso alguns desses impulsos não são contados, ocorrendo assim a saturação do sinal. Estes dados serão usados para a correcção da não linearidade do sistema de detecção antes de se proceder à determinação da função de transmissão.

4.3 Função de transmissão

O uso da equação dos princípios básicos de XPS (2.3) para análise quantitativa requer o conhecimento da função de transmissão do analisador. Em ambos os métodos de quantificação apresentados, a determinação da transmissão e a sua dependência com energia são de extrema importância, pois ela representa a capacidade de um analisador focar e discriminar electrões em função da sua energia [7]. Segundo Weng *et. al* [22], uma das razões pelos quais diferentes laboratórios não obtêm resultados consistentes reside no facto da função de transmissão usada não ser a apropriada para o espectrómetro. A análise quantitativa em XPS é uma medida relativa da concentração dos elementos presentes numa dada amostra, pelo que é mais adequado trabalhar com valores relativos da função de transmissão do que com o seu valor absoluto. Determinar o valor absoluto da função de transmissão não é uma tarefa simples, uma vez que requer o conhecimento de características de análise difíceis de determinar com precisão, como por exemplo a área pelo qual o analisador vê a amostra (área de aceitação de electrões), o ângulo de entrada do feixe de electrões no analisador de energias e as dispersões inelásticas no analisador hemisférico.

A distinção entre a função de transmissão do analisador e a função de transmissão do espectrómetro deve ser feita. A primeira corresponde, na equação (2.3), ao parâmetro T enquanto que a segunda corresponde ao produto TD . Em XPS, a influência do parâmetro D é muito menor que a influência de T [22]. A função de transmissão do analisador, por seu turno, é dividida num produto de duas funções: (1) a função de transmissão do analisador de energia hemisférico T_H e (2) função de transmissão da coluna óptica (lentes electrostáticas) T_L . A primeira é referida na literatura como sendo proporcional à energia de passagem E_p do analisador, no modo *FAT - Fixed Analyzer Transmission* [7, 23, 24]. A função de transmissão da coluna óptica é um parâmetro único para cada analisador e que afecta directamente a análise quantitativa, ou mais propriamente, a intensidade do sinal medido. Ela é referida na literatura [7, 21, 22, 24] como sendo dependente da energia cinética E_k através da equação (4.1), onde o expoente n é uma constante ou uma função

dependente da energia [7, 22, 24].

$$T_L \propto (E_p / E_k)^n \quad (4.1)$$

Assim sendo, a função de transmissão do analisador é traduzida pela equação (4.2).

$$T \propto T_H \cdot T_L \propto E_p (E_p / E_k)^n \quad (4.2)$$

A função de transmissão pode ser determinada teórica ou experimentalmente. Cálculos e simulações teóricos da função de transmissão de um analisador são de difícil aplicação por não se conhecer com precisão a configuração do analisador (geometria das lentes, ângulo de aceitação do analisador, etc). Contudo, o seu estudo teórico [8, 25, 26, 27] ajuda a prever a função de transmissão do analisador.

Para determinação experimental da função de transmissão de analisadores de energia de partículas carregadas, no modo de operação *FAT*, alguns métodos usados na literatura foram propostos.

O primeiro método, designado aqui por **método I**, baseia-se no modelo da equação dos princípios básicos (2.3). Para uma amostra homogênea sem contaminantes na sua superfície e uma dada energia de passagem E_p , a referida equação pode ser reescrita como,

$$T \propto I_A / (n_A \sigma_A \lambda_A L(\gamma, \beta)) \quad (4.3)$$

A partir dos valores de σ_A , λ_A e β obtidos na literatura [28], [29] e [30], respectivamente, é possível determinar a dependência relativa da transmissão com a energia cinética dos fotoelectrões, se a concentração n_A for conhecida para cada pico de XPS usado. Por se tratar de uma medida relativa, convém que a amostra ou o conjunto delas tenham um número de picos de XPS numa vasta gama de energias cinéticas. Os valores de β apresentados por [30] dão uma boa correlação com os dados para gases. Segundo Jablonski [31], para materiais sólidos e homogêneos, a dispersão elástica dos electrões reduz o efeito de β com o aumento do número atômico.

O segundo método, **método II**, baseia-se na comparação de espectros obtidos a partir do espectrómetro cuja função de transmissão é caso de estudo com espectros obtidos por um espectrómetro referência cuja função de transmissão seja conhecida (T/T^{ref}), para a mesma amostra e nas mesmas condições de análise. Com este método é possível, em princípio, determinar a função de transmissão de um espectrómetro sob quaisquer condições [22].

No **método III**, ou método *Bias*, a amostra é colocada a um potencial variável E_{bias} em relação à terra. Isso faz com que um pico com energia E no espectro se desloque $E \pm E_{bias}$. Segundo este método, a partir da intensidade do sinal medido $I(E)$ de uma amostra colocada a um potencial E_b (*bias*) em relação à terra é possível determinar a transmissão do analisador em função da energia dos fotoelectrões. No estudo da função de transmissão por este método, as literaturas [32, 33] assumiram que o efeito do campo eléctrico adicional devido ao *bias* na trajectória dos electrões é desprezável. Contudo, essa suposição pode introduzir um erro nos resultados obtidos.

O **método IV**, ou método directo [34, 35], propõe que a função de transmissão pode ser determinada experimentalmente pela razão entre a intensidade corrente dos electrões que são colectados na fenda de saída do hemisfério e a intensidade da corrente dos electrões que entram no analisador de energias.

4.4 Função de transmissão da coluna óptica do sistema Kratos XSAM 800

Para o estudo experimental da função de transmissão do analisador do Kratos XSAM 800 foram adoptados os métodos **I** e **III**. Esta escolha recaiu no facto dos recursos a disposição serem adequadas para tal, aliado ao facto de que o uso dos dois métodos ajudaria a complementar o estudo da função de transmissão e confirmar os resultados obtidos. A montagem experimental necessária para aplicar o **método IV** é incompatível com o sistema Kratos XSAM 800.

4.4.1 Abordagem do problema pelo Método por Princípios Básicos

A vantagem deste método é não necessitar do recurso a outros equipamentos para complementar a instrumentação do espectrómetro. Por outro lado, apenas amostras limpas e com estequiometria conhecida podem ser usadas, além do facto de que T depende fortemente dos valores de σ_A , λ e L usados para as diferentes amostras. Este último é apresentado na literatura [22] pela equação (4.4),

$$L = [1 + \beta/2 (3/2 \sin^2(\gamma) - 1)] \quad \gamma \approx 69^\circ \pm 2^\circ \quad (4.4)$$

A estratégia usada para aplicar este método no cálculo da função de transmissão do analisador passa por assumir a existência de dois picos do mesmo elemento, A e B, com

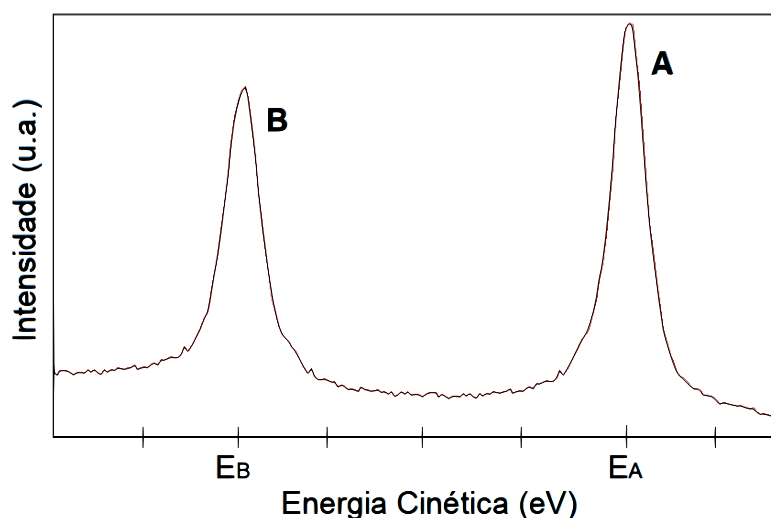


Figura 4.6: Imagem ilustrativa de dois picos de XPS (A e B), com energias cinéticas E_A e E_B .

áreas I_A e I_B e energias E_A e E_B , respectivamente (figura 4.6). A razão entre as suas áreas é,

$$\frac{I_B(E_B)}{I_A(E_A)} = \left(\frac{\sigma_B \lambda(E_B) L_B}{\sigma_A \lambda(E_A) L_A} \right) \cdot \left(\frac{T(E_B)}{T(E_A)} \right) \quad (4.5)$$

O uso de apenas uma amostra pode não ser suficiente para se fazer o estudo da função de transmissão por este método, pois é necessário determiná-la para toda a gama de energias cinéticas usadas em XPS. Pode ocorrer o caso de se ter disponível uma amostra com uma composição química variada, cujos picos cobrem boa parte do espectro mas a estequiometria não ser conhecida com precisão. A solução passa pelo uso de um conjunto de amostras limpas e com estequiometria conhecida. As intensidades dos picos de cada amostra são posteriormente comparadas em relação a uma única energia, no mesmo gráfico. Desta forma, a função de transmissão relativa $T(E_i)/T(E_A)$ pode ser determinada para algumas energias bem definidas e depois interpolada para toda a escala da energia.

4.4.2 Abordagem do problema pelo Método *Bias*

A principal vantagem deste método é que requer o uso de apenas uma amostra. A área do pico I_A da figura (4.6) pode ser determinado em função da tensão de *bias* da amostra. Desta forma, o mesmo pico desloca-se ao longo do eixo da energia, sendo que ao mesmo tempo se mede a sua área em cada ponto. Contudo, este procedimento poderá introduzir um erro devido à presença do campo eléctrico na região entre a amostra e a coluna óptica.

O erro será estimado da seguinte forma: voltando à suposição feita no método anterior, se se aplicar uma tensão de *bias* na amostra tal que o pico A apareça na energia E_B , induz-se um erro ($\zeta(E_{bias})$) e pode-se então verificar a razão entre as áreas

$$\frac{I_A(E_B)}{I_A(E_A)} = \left(\frac{\sigma_A \lambda(E_A) L_A}{\sigma_A \lambda(E_A) L_A} \right) \cdot \left(\frac{T(E_B)}{T(E_A)} \right) \cdot \zeta(E_{bias}) \quad (4.6)$$

com $E_{bias} = (E_A - E_B)$ e compará-lo com a razão da equação (4.5) determinada anteriormente. Da equação (4.5) obtém-se $T(E_A)/T(E_B)$, sendo que a diferença entre esta razão e o resultado da equação (4.6) é devido ao erro ($\zeta(E_{bias})$) acima mencionado, isto é,

$$\frac{I_A(E_B)}{I_A(E_A)} = \frac{I_B(E_B)}{I_A(E_A)} \cdot \zeta(E_{bias}) \quad (4.7)$$

Sabendo a descrição analítica do erro para vários pontos, esta abordagem pode ser usada para determinar experimentalmente $T(E_i = E_A + E_{bias})$ relativamente a $T(E_A)$ para qualquer energia.

$$\frac{T(E_i)}{T(E_A)} = \left(\frac{I_A(E_i)}{I_A(E_A)} \right) \cdot \zeta(E_{bias}) \quad (4.8)$$

4.4.3 Materiais e procedimento experimental

Todas as medições foram efectuadas no modo *FAT* e com as lentes electrostáticas da coluna óptica em modo de baixa ampliação. A fenda de entrada do analisador foi aberta totalmente. A fonte de raios-X não monocromático (linhas de Mg $K\alpha$ e Al $K\alpha$) foi

utilizado a 11,5 kV e uma corrente de emissão dos filamentos de 10 mA. A pressão de trabalho na câmara de análise foi sempre $< 7 \times 10^{-9}$ mbar. As amostras foram dispostas perpendicularmente à entrada do analisador ($\cos(\theta) = 1$) e a altura mantida constante.

Os critérios usados na escolha das amostras basearam-se na selecção de amostras condutoras cujos espectros não revelaram a presença de impurezas nas suas superfícies. As amostras deveriam ainda possuir picos de XPS (intensos o suficiente) que cobrissem boa parte da gama de energias e que não fossem facilmente contamináveis. Para tal, foram usadas uma folha metálica de Ouro, um monocristal de Prata com orientação cristalográfica (111), um folha de metal de Níquel e sistema de multi-amostras composto por um suporte de amostras feita de Cobre com uma folha metálica de Zinco incrustada. A tabela (4.2) contem a listagem das amostras usadas em cada um dos métodos, bem como os picos de XPS usados e respectivas energias cinéticas.

As amostras foram previamente polidas com lixa de grão super-fina (SiC) humedecida em água destilada durante alguns minutos e depois limpas com isopropanol. O processo de limpeza das amostras passou ainda por um banho de ultra-sons numa solução de acetona e colocadas no forno a 120°C durante algumas horas.

Tabela 4.2: Lista dos picos usados para cada amostra em cada um dos métodos e respectivas energias cinéticas. Os valores entre parêntesis são as energias usando a linha AlK_{α} .

Método	Amostra	Pico Analisado	Energia (eV)
Modelo dos Princípios Básicos	Ouro	<i>Au 4f</i>	1168 (1401)
		<i>Au 4d</i>	909 (1142)
		<i>Au 4p_{3/2}</i>	707 (940)
		<i>Au 4p_{1/2}</i>	611 (844)
		<i>Au 4s</i>	492 (725)
	Prata	<i>Ag 3d</i>	883
		<i>Ag 3p_{3/2}</i>	681
		<i>Ag 3p_{1/2}</i>	650
	Níquel	<i>Ni 3p</i>	1184
		<i>Ni 3s</i>	1140
		<i>Ni 2p_{3/2}</i>	398
		<i>Ni 2p_{1/2}</i>	381
	Cobre	<i>Cu 3p</i>	1179
		<i>Cu 3s</i>	1133
		<i>Cu 2p_{3/2}</i>	322
		<i>Cu 2p_{1/2}</i>	303
	Zinco	<i>Zn 3d</i>	1244
		<i>Zn 3p</i>	1164
		<i>Zn 3s</i>	1115
		<i>Zn 2p_{3/2}</i>	232
<i>Zn 2p_{1/2}</i>		209	
Bias	Ouro	<i>Au 4f, Au 4d, Au 4p, Au 4s</i>	

Na câmara de análise, as amostras foram pulverizadas com iões de Argon monoenergéticos (2.5 – 3 kV) até que a contribuição dos elementos indesejáveis (particularmente o carbono e o oxigénio) fosse o mínimo possível.

4.4.4 Método por Princípios Básicos - Resultados

Os espectros de XPS obtidos no sistema Kratos XSAM 800 foram analisados recorrendo ao *software* de processamento de espectros e imagens *CasaXPS*. A área dos picos de XPS foram determinados depois da adequada subtracção do sinal de fundo no espectro. Um dos métodos mais aplicados para a determinação do sinal de fundo é o método introduzido por Shirley [36], cujo algoritmo já se encontra implementado no *CasaXPS*.

As figuras (4.7), (4.8) e (4.9) mostram a dependência da transmissão com a energia cinética dos fotoelectrões emitidos para três energias de passagem diferentes (20, 40 e 80 eV, respectivamente), no modo *FAT*, pelo modelo dos princípios básicos. Os diferentes gráficos T vs E_k foram normalizados em relação a um valor fixo de E_k de modo a formar uma função contínua.

Os resultados mostram que, para as três energias de passagem, a dependência relativa da transmissão com a energia cinética dos fotoelectrões pode ser aproximada por $T \propto E_k^{-n}$, tal como previsto pela equação (4.1). Para a energia de passagem de 80 eV, o comportamento da transmissão para energias superiores a aproximadamente 1000 eV, aparenta ser diferente para a mesma região nos gráficos das energias de passagem de

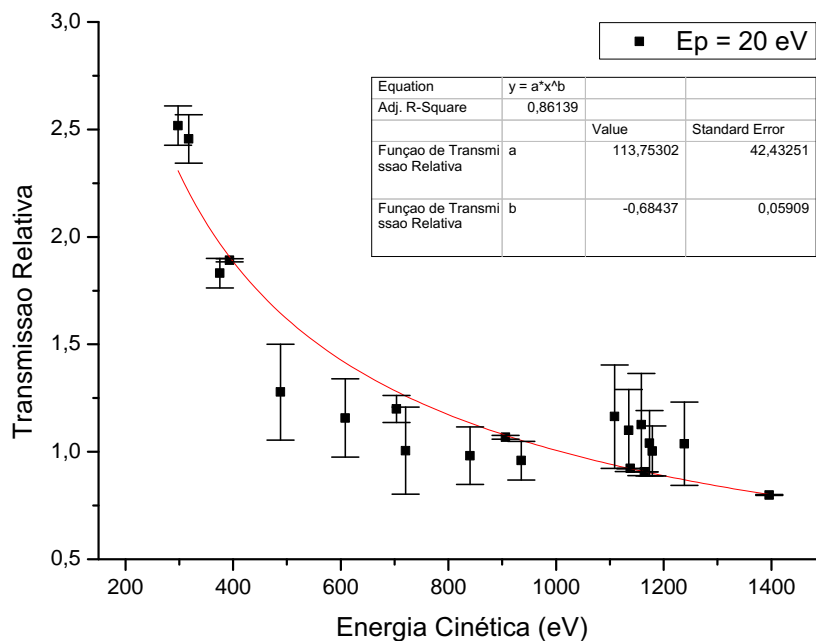


Figura 4.7: Gráfico da função de transmissão relativa para a energia de passagem de 20 eV.

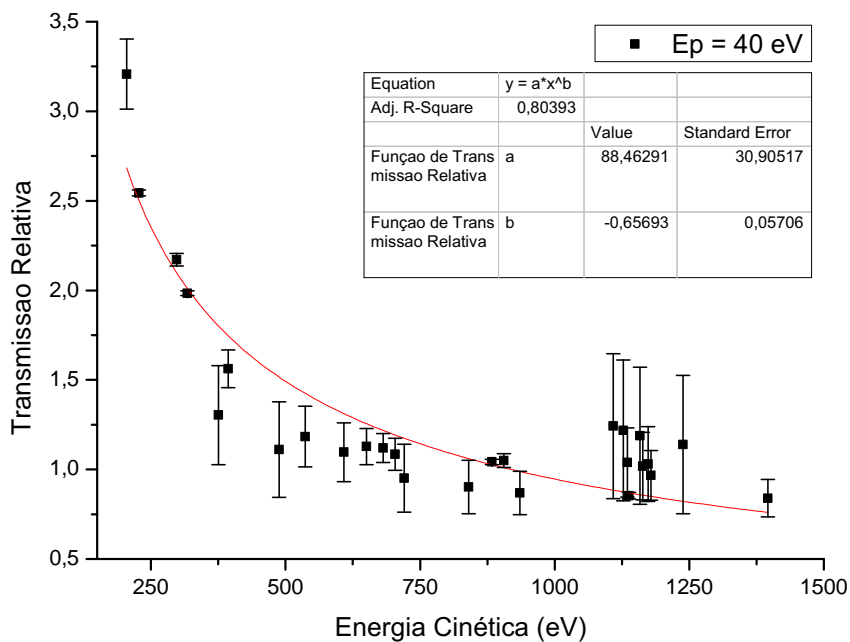


Figura 4.8: Gráfico da função de transmissão relativa para a energia de passagem de 40 eV.

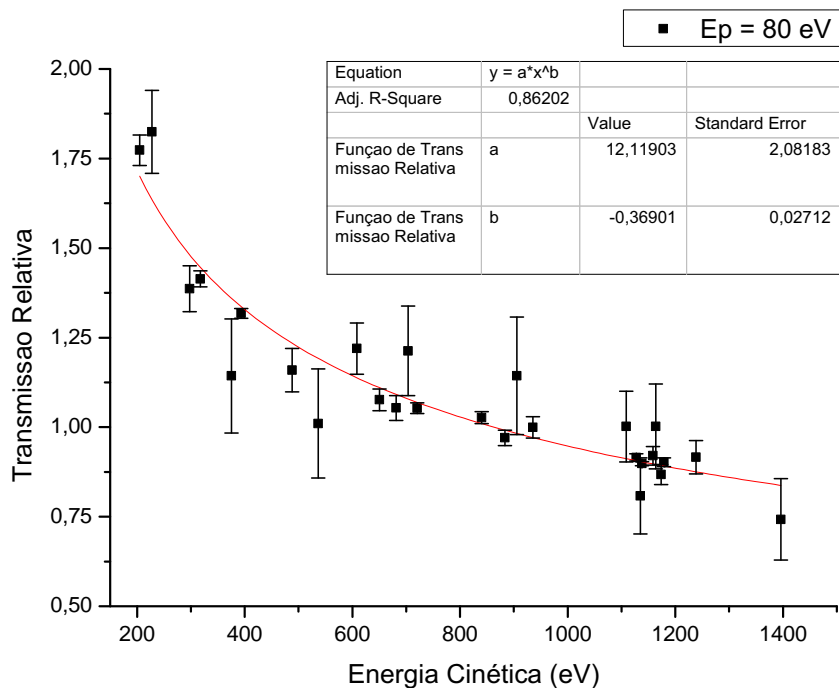


Figura 4.9: Gráfico da função de transmissão relativa para a energia de passagem de 80 eV.

Tabela 4.3: Dependência da transmissão da coluna óptica com a energia cinética para diferentes valores de E_p .

Energia de Passagem E_p (eV)	Função de Transmissão Relativa (Ajuste)
20	$\sim 114 \cdot E_k^{-0,69}$
40	$\sim 89 \cdot E_k^{-0,66}$
80	$\sim 12 \cdot E_k^{-0,37}$

20 e 40 eV. Isso poderá deve-se ao facto das tensões aplicadas as lentes electrostáticas para essa energia de passagem não serem as tensões optimizadas. Antes da substituição do PDP-11 pelo computador actual, foram retiradas desse computador os ficheiros com os potenciais aplicados aos eléctrodos do analisador (ver anexo A.2.1). Alguns desses potenciais apresentam sinais de adulteração, sendo a energia de passagem de 80 eV uma das afectadas.

A comparação da função de transmissão entre energias de passagem diferentes mostra que há uma aparente diminuição da função de transmissão para a energia de passagem de 80 eV. Na verdade, os valores da função de transmissão não são comparáveis entre as diferentes energias de passagem visto que não se trata de uma função de transmissão absoluta. Cada gráfico é normalizado em relação a mesma energia de referência. Porém, as intensidades desse pico referência para as diferentes energias de passagem não é a mesma. A intensidade do mesmo pico para energia de passagem de 40 eV é cerca de quatro vezes maior em relação a energia de passagem de 20 eV. O mesmo acontece para a energia de passagem de 80 eV, em que a intensidade do pico quadruplica em relação a energia de passagem de 40 eV. Assim sendo, para comparar os valores dos gráficos seria necessário introduzir um factor de correcção entre eles, embora isso não tenha grande utilidade na quantificação das amostras visto que não é comum a comparação de espectros feitos para energias de passagem diferentes.

A tabela (4.3) contém os valores dos ajustes aplicados as curvas obtidas para as três energias de passagem. Os resultados obtidos revelam uma possível diminuição do valor absoluto do expoente n com o aumento da energia de passagem. Assim sendo, estes resultados parecem estar em acordo com os resultados obtidos por Hemminger *et. al* [24], Weng *et. al* [22] e Jiricek [34], do ponto de vista qualitativo. O facto da transmissão da coluna óptica aumentar com a diminuição da energia cinética, para a mesma energia de passagem, pode estar associada a relação de Helmholtz-Lagrange na óptica de partículas carregadas que, para pequenos ângulos, pode ser descrita pela equação (4.9) [12].

$$x_1 \theta_1 \sqrt{\zeta_1(E)} = x_2 \theta_2 \sqrt{\zeta_2(E)} \quad (4.9)$$

Onde x é o raio de um cone de electrões de semi-ângulo θ e ζ é uma função que depende da energia E . Os índices 1 e 2 aplicam-se na amostra e no analisador de energia, respectivamente. Segundo esta relação, a intensidade I_1 dos electrões emitidos de uma amostra com energia E_1 e provenientes de um cone de raio x_1 e semi-ângulo θ_1 em relação a intensidade

dos mesmos electrões quando entram no analisador I_2 com energia E_2 , com um cone de raio x_2 e semi-ângulo θ_2 é dado pela equação (4.10) [12].

$$\frac{I_1}{x_1^2 \theta_1^2 E_1^n} = \frac{I_2}{x_2^2 \theta_2^2 E_2^n} \quad (4.10)$$

$$\frac{I_2}{I_1} \propto r_1^{-2} \theta_1^{-2} E_1^{-n} \quad (4.11)$$

Os eléctrodos do analisador determinam x_2 e θ_2 e a energia de passagem é constante no analisador E_2 , pelo que todo o termo à direita na equação (4.9) é constante. Deste modo, a razão entre as intensidades I_1 e I_2 é traduzida pela equação (4.11).

4.4.5 Método Bias - Resultados

Para complementar o estudo da função de transmissão pelo modelo dos princípios básicos foi feito o mesmo estudo usando o método do *Bias*, previamente introduzido. Para tal, foi escolhida uma amostra de ouro por possuir picos que cobrem mais de metade do espectro de energias, quando excitada com a linha de Magnésio (MgK_{α}). Isso será relevante para o cálculo do erro associado à aplicação da tensão de bias na amostra. A tabela (4.2) mostra os picos de XPS usados para o cálculo do erro.

As figuras (4.10), (4.11) e (4.12) mostram os resultados obtidos para o cálculo do erro associado a aplicação da tensão de *bias* na amostra até aproximadamente 700 V, para

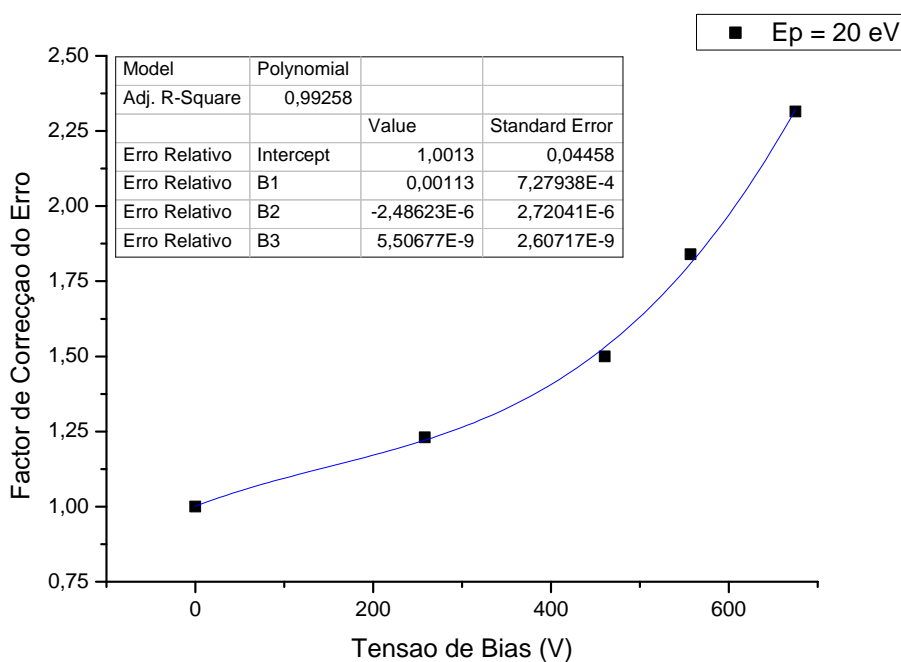


Figura 4.10: Cálculo do erro associado à aplicação da tensão de *bias* na amostra, para a energia de passagem de 20 eV.

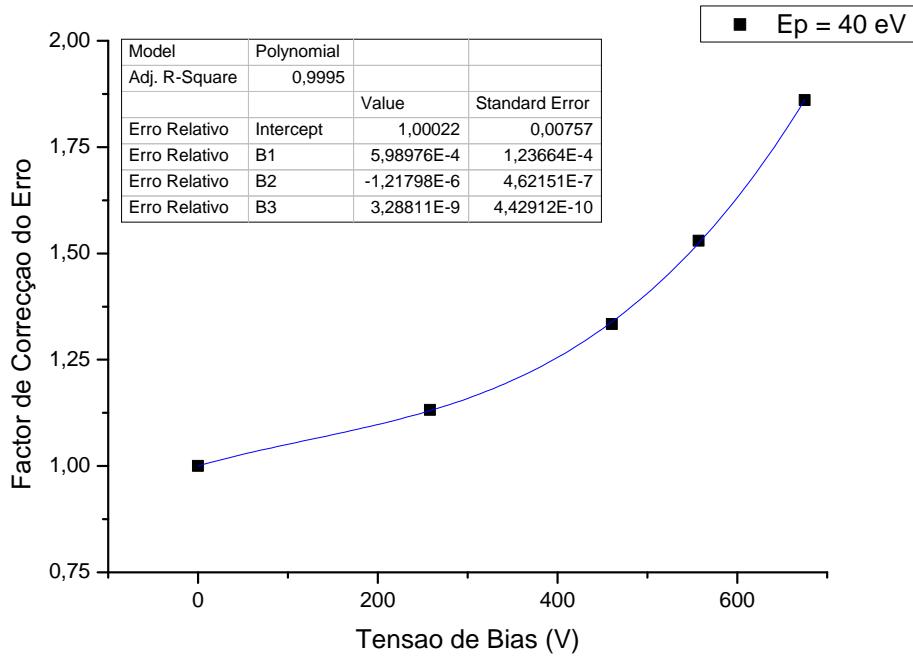


Figura 4.11: Cálculo do erro associado à aplicação da tensão de *bias* na amostra, para a energia de passagem de 40 eV.

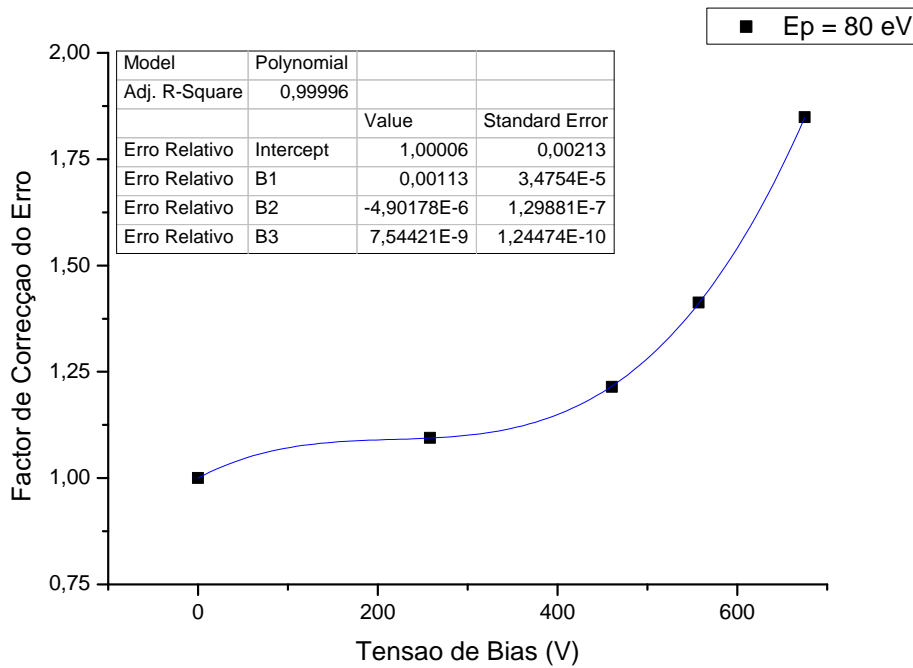


Figura 4.12: Cálculo do erro associado à aplicação da tensão de *bias* na amostra, para a energia de passagem de 80 eV.

Tabela 4.4: Erro introduzido pela aplicação do potencial de bias positivo na amostra para as energias de 20, 40 e 80 eV.

Energia de Passagem E_p (eV)	Erro
20	$\xi(E_{bias}) = 5,51 \times 10^{-9} E_{bias}^3 - 2,49 \times 10^{-6} E_{bias}^2 + 1,13 \times 10^{-3} E_{bias} + 1,00$
40	$\xi(E_{bias}) = 3,29 \times 10^{-9} E_{bias}^3 - 1,22 \times 10^{-6} E_{bias}^2 + 5,99 \times 10^{-4} E_{bias} + 1,00$
80	$\xi(E_{bias}) = 7,54 \times 10^{-9} E_{bias}^3 - 4,90 \times 10^{-6} E_{bias}^2 + 1,13 \times 10^{-3} E_{bias} + 1,00$

as três energias de passagem (20, 40 e 80 eV, respectivamente). De acordo com estes resultados, apresentados analiticamente na tabela (4.4), o erro introduzido aumenta com o aumento da tensão de bias positivo aplicada na amostra, tal como esperado. Foram aplicados ajustes polinomiais de terceira ordem aos pontos dos três gráficos, sendo que estes ajustes revelaram-se os melhores a ajustarem a esses pontos, comparativamente aos ajustes lineares e de segunda ordem. Estes resultados serão posteriormente usados como factor de correcção na determinação da função de transmissão do analisador do sistema Kratos XSAM 800.

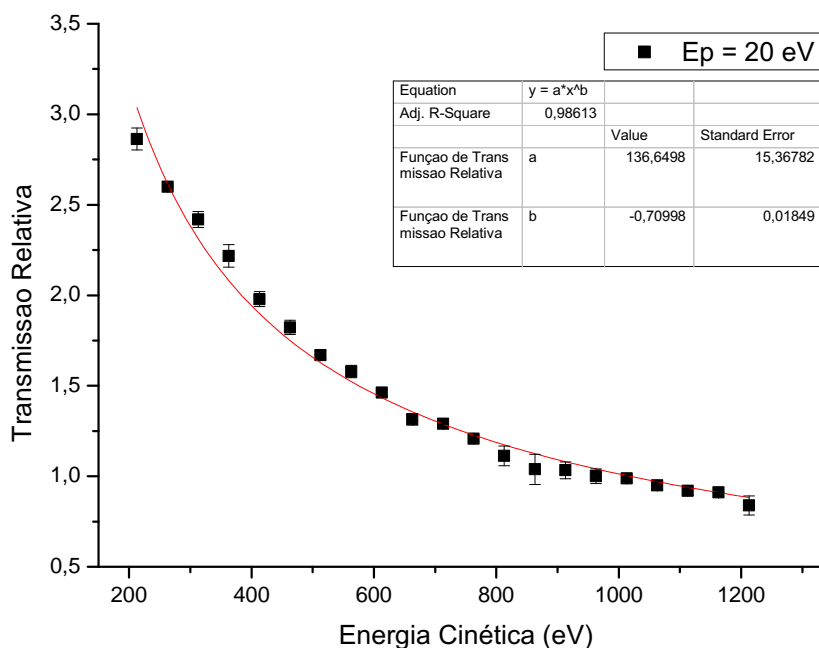


Figura 4.13: Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 20 eV.

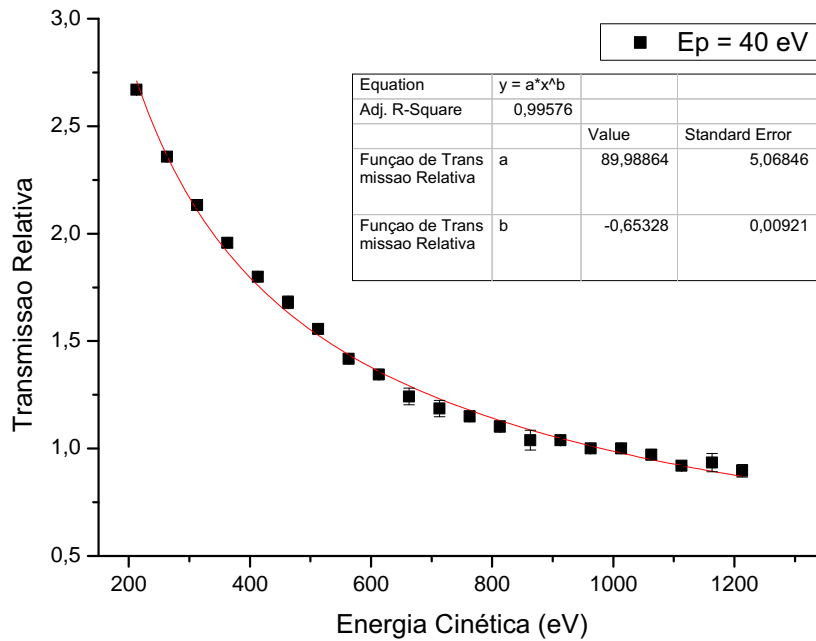


Figura 4.14: Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 40 eV.

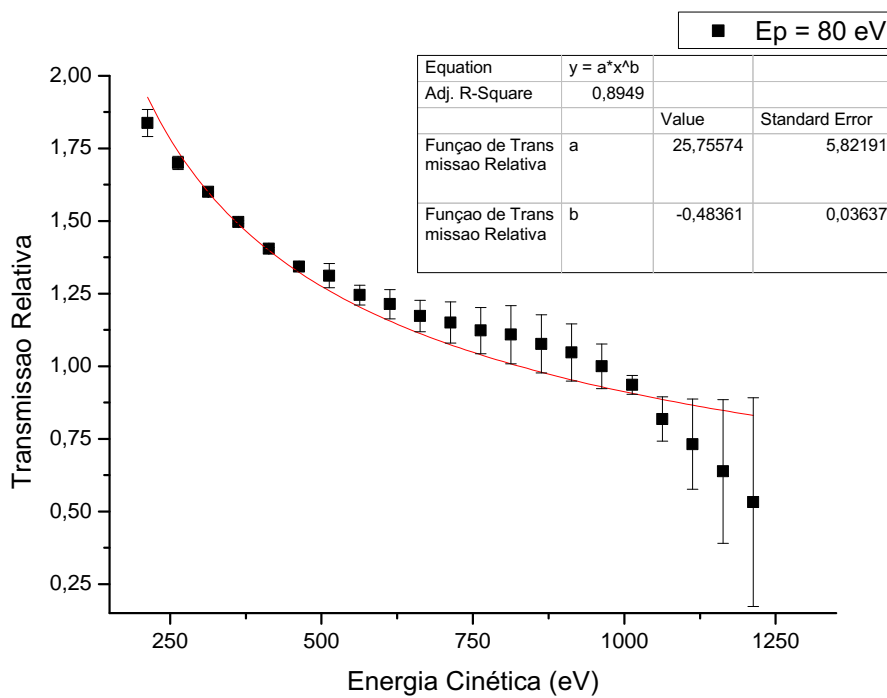


Figura 4.15: Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 80 eV.

Para a determinação da função de transmissão da coluna óptica foi aplicada na amostra uma tensão de bias em intervalos de 50 Volts até 950 V, e mediu-se a área do pico $Au\ 4f$ numa gama de energias entre aproximadamente 200 – 1200 eV. Os gráficos das figuras (4.13), (4.14) e (4.15) apresentam a dependência da transmissão com a energia cinética dos fotoelectrões emitidos para três energias de passagem diferentes (20, 40 e 80 eV, respectivamente), pelo método do *Bias*.

Do ponto de vista qualitativo, estes resultados apresentam o mesmo comportamento quando comparados aos resultados obtidos pelo primeiro método. Por este método foi possível confirmar a alteração do comportamento do gráfico para a energia de passagem de 80 eV, verificada no método anterior. Do ponto de vista quantitativo, comparando os valores da tabela (4.5) com os valores apresentados na tabela (4.3) observa-se uma ligeira diferença entre os resultados obtidos por ambos os métodos, para as três energias de passagem. Essa diferença pode dever-se a factores alheios aos próprios métodos, isso considerando apropriada a forma como o problema foi abordado para ambos. Um possível factor pode ser o grau de limpeza das amostras. Algumas monocamadas remanescentes de material contaminante podem atenuar a intensidade do sinal medido, o que ao acontecer, teria maior incidência nos electrões de mais baixa energia cinética. O ruído proveniente da electrónica (principalmente da fonte de alta tensão do raio-X) pode aumentar o sinal de fundo, perdendo-se ligeiramente o sinal dos picos de XPS. No caso mais extremo e por isso menos provável, pode ser que a limpeza das amostras tenha sido muito destrutiva, criando rugosidade excessiva na amostra. Isso traria consequências no que diz respeito a alteração do ângulo de foto-emissão.

Tabela 4.5: Dependência da função de transmissão da coluna óptica para diferentes valores de E_p , pelo método do *Bias*.

Energia de Passagem E_p (eV)	Função de Transmissão Relativa (Ajuste)
20	$\sim 137 \cdot E_k^{-0,71}$
40	$\sim 90 \cdot E_k^{-0,65}$
80	$\sim 26 \cdot E_k^{-0,48}$

A determinação da função de transmissão por meio de dois métodos distintos veio beneficiar este trabalho do ponto de vista qualitativo. Do ponto de vista quantitativo torna-se difícil falar em valores quando existem pequenas diferenças entre os resultados obtidos. Contudo, face a natureza dos mesmos resultados, optou-se por fazer a média dos expoentes para as energias de passagem de 20 e 40 eV. Desta forma a transmissão relativa da coluna óptica em função da energia cinética, para ambas as energias de passagem, iguais a $E_k^{-0,70}$ e $E_k^{-0,66}$, respectivamente. Em relação a energia de passagem de 80 eV, será feita a optimização das tensões aplicadas as lentes electrostáticas e recalculer a função de transmissão.

4.5 Optimização da função de transmissão da coluna óptica do sistema Kratos XSAM 800

Um dos objectivos definidos para este trabalho era a optimização da função de transmissão da coluna óptica do analisador no sistema Kratos XSAM 800. A partir equação (4.3), sabe-se que a intensidade do sinal medido é proporcional a função de transmissão. Assim sendo, a forma adoptada para a optimização da transmissão do sistema foi através da optimização da intensidade do sinal dos picos de XPS.

A optimização global de funções é por vezes necessário em várias áreas da engenharia. A busca de soluções para problemas matemáticos, o desenvolvimento de modelos de simulação dinâmicos para estudar e descrever o comportamento de um determinado sistema físico são alguns exemplos de aplicação. Contudo, vários desses problemas práticos de optimização são funções reais não diferenciáveis, não contínuas, não lineares, multidimensionais ou com vários máximos ou mínimos locais. Esses problemas são difíceis, ou mesmo impossíveis, de serem resolvidos analiticamente.

Existem vários métodos para optimização de funções, sendo que cada uma delas abordam problemas diferentes. Existem métodos clássicos para os sistemas determinísticos, onde cada estado futuro do sistema é determinado pelo estado prévio, e outros métodos mais complexos onde o comportamento do sistema é determinado quer por acções previsíveis como por acções aleatórias. Um desses métodos é a evolução diferencial, e será usado para a optimização da função de transmissão. Trata-se de um método com um algoritmo não muito complexo e adequado para o problema em causa. O conceito do método e a sua aplicação neste trabalho serão abordados nas secções (4.5.1) e (4.5.2), respectivamente.

4.5.1 Evolução Diferencial

A evolução diferencial é um método de optimização introduzido por Storn e Price [37], usado para resolver funções reais multidimensionais. Trata-se de um método de optimização iterativo que tem como ponto de partida um vector de tamanho n , gerada aleatoriamente ou pré-definido pelo utilizador, contendo a população inicial dos possíveis candidatos a solução do problema.

Através de um processo de mutação é criado um novo vector (vector mutante) com o tamanho da população inicial. Para cada elemento na população inicial é gerado aleatoriamente um novo elemento no vector mutante. Os parâmetros do vector mutante são depois misturados com os parâmetros do vector inicial, num processo designado por cruzamento, formando um vector teste. Se as soluções resultantes do vector teste forem melhores que as soluções do vector inicial, este último é substituído pelo vector teste na próxima iteração. Este processo é designado por selecção.

O algoritmo básico da evolução diferencial parte do pressuposto que existe uma população (NP) de candidatos a solução ($x \in R^n$, onde n é a dimensão do problema a ser optimizado) de uma função $f : R^n \rightarrow R$ a ser optimizado. Todos os agentes x na população

são gerados aleatoriamente ou pré-definidos pelo utilizador no espaço de optimização. Até que o critério de paragem seja encontrado (isto é, o número de iterações feitas ou a solução pretendida seja alcançada), o algoritmo pressupõe ainda:

- Para cada agente $x = [x_1, \dots, x_n]$ na população:
 - Escolher aleatoriamente três agentes a , b e c na população, distintos uns dos outros bem como do agente x ;
 - Escolher um índice $R \in \{1, \dots, n\}$;
 - Para a geração do agente mutante $y = [y_1, \dots, y_n]$:
 - * Para cada $i \in \{1, \dots, n\}$, escolher um número aleatório $r_i \sim U(0, 1)$ de distribuição uniforme;
 - * Se r_i for inferior à probabilidade de cruzamento CR ou igual a R então $y_i = a_i + F \times (b_i - c_i)$, onde F controla a amplitude da optimização. Caso contrário $y_i = x_i$;
 - Se $f(y) > f(x)$ deve-se substituir o agente x pelo agente y na população.

A escolha dos parâmetros F , CR e NP pode ter grande impacto no desempenho da optimização. A optimização destes parâmetros tem sido objecto de estudo em algumas investigações [38, 39].

4.5.2 Implementação do algoritmo da evolução diferencial em LabVIEW

Para a optimização da função de transmissão da coluna óptica do analisador de energias foi implementado o algoritmo da evolução diferencial usando a linguagem de programação gráfica *LabVIEWTM* com o objectivo de optimizar as tensões de quatro lentes electrostáticas que compõe a coluna óptica do analisador, no modo de baixa ampliação das lentes, procurando assim melhorar as contagens por segundo do sinal medido.

A figura (4.16) mostra a configuração dos diferentes eléctrodos no analisador do sistema Kratos. As quatro lentes em causa correspondem na figura aos eléctrodos V_3 , V_4 , V_5 e V_9 . Elas são responsáveis pelo transporte, focagem e retardamento do feixe de electrões até a entrada do analisador, por definir e controlar a área da amostra pelo qual os electrões emitidos entram no analisador e definir o semi-ângulo de entrada no hemisfério, importante para determinar a sua resolução, bem como a transmissão do espectrómetro. Os eléctrodos V_3 e V_4 encontram-se curto-circuitados (V_{3+4}), pelo que o problema passa a três dimensões. As tensões V_c e V_2 são nulas no modo de baixa ampliação. Os eléctrodos V_6 , V_7 e V_8 correspondem aos eléctrodos da fenda de entrada, do hemisfério interno e do hemisfério externo, respectivamente. Estes três últimos eléctrodos não foram objecto da optimização na medida em que elas são responsáveis pela definição da energia de passagem constante no analisador hemisférico.

Com base na interface entre o LabVIEW, a placa de aquisição NI PCIe-6323 e a fonte de alta tensão é possível fazer a optimização das tensões das lentes do analisador. A

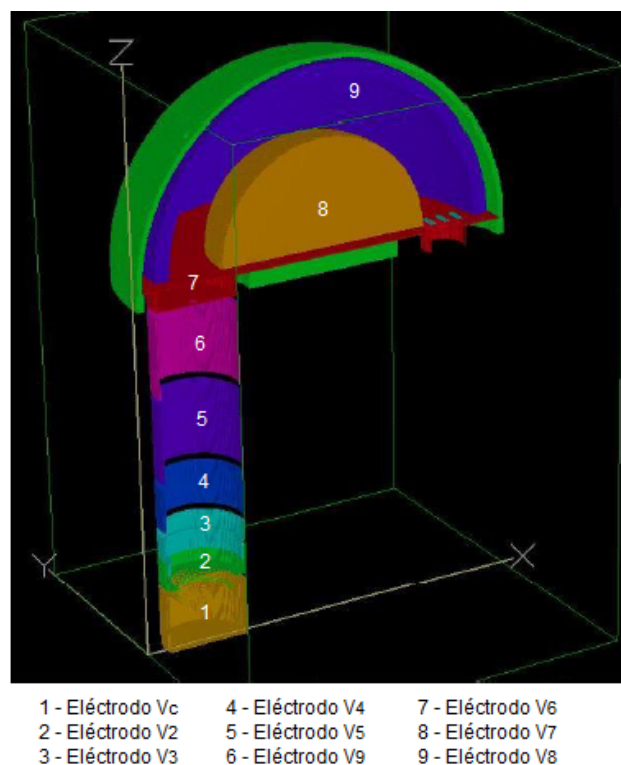


Figura 4.16: Imagem ilustrativa 3D (em corte) do analisador de energia do sistema Kratos XSAM 800, desenhado no simulador SIMION.

placa recebe um sinal digital dado a partir do LabVIEW, que por sua vez envia uma sinal analógico para a fonte de alta tensão. A figura (4.17) mostra o painel frontal em ambiente LabVIEW do programa contendo o algoritmo evolutivo diferencial implementado.

O programa começa por receber os parâmetros de inicialização NP , CR e F (obtidos na literatura [39]) e as condições de fronteira, isto é, os valores máximos e mínimos das tensões que ele deve avaliar para cada eléctrodo. Após a selecção da energia e da taxa de contagem, dá-se início ao varrimento das tensões. A cada iteração, o programa compara a intensidade do sinal no pico com o sinal de fundo no espectro. O resultado é a diferença entre os dois sinais, ou seja, a área do pico. Numa primeira abordagem da optimização, apenas foram optimizadas as contagens dos picos, sem se preocupar com o sinal de fundo no espectro. Isso acabou por induzir a erro na medida em que o sinal de fundo acaba também por ser optimizado, sendo que em alguns casos o aumento do sinal de fundo foi maior que a optimização do próprio sinal do pico.

A optimização abrangeu uma vasta gama de energias (aproximadamente 200 – 1400 eV). Para tal, utilizou-se um conjunto de amostras cujos picos de XPS e respectivas energias cinéticas se encontram apresentados na tabela (4.6). Algumas dessas amostras não constam na tabela (4.2), visto que não foi possível fazer-se uma limpeza criteriosa as mesmas. Ambas as linhas características MgK_{α} e AlK_{α} foram usadas durante a optimização.

O critério de paragem das iterações foi a convergência para um conjunto de soluções.

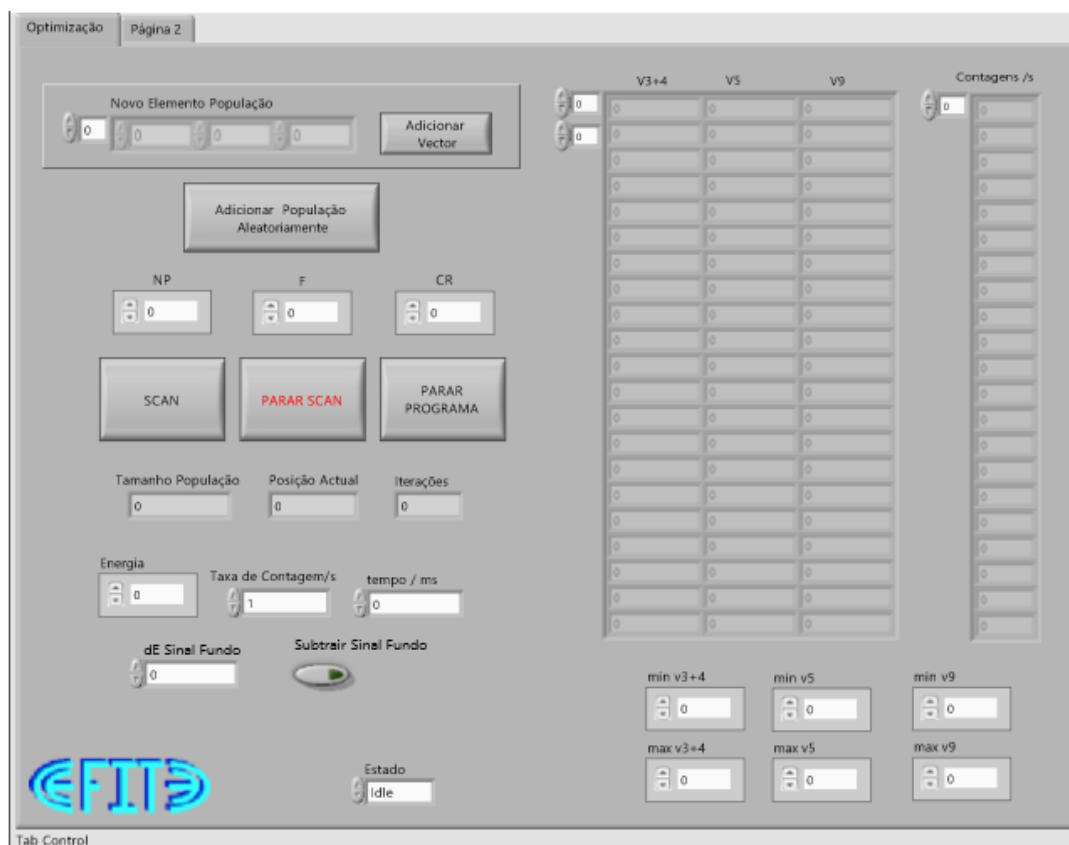


Figura 4.17: Painel frontal do programa usado para a optimização da função de transmissão do analisador do sistema Kratos XSAM 800.

Essas soluções foram posteriormente testadas uma a uma e, por fim, fez-se uma interpolação com os valores das tensões em função da energia. As tabelas nos anexos (A.2.1) e (A.2.2) apresentam os potenciais aplicados aos eléctrodos V_{3+4} , V_5 e V_9 antes e depois da optimização, respectivamente. Antes da optimização, os potenciais encontravam-se distribuídos por ramos ao longo do eixo das energias, sendo mais significativa no eléctrodo V_5 . Este eléctrodo, por se encontrar no meio das outras duas, desempenha uma função muito importante de focagem do feixe e de garantir pequenos ângulos de entrada do feixe de partículas carregadas no analisador hemisférico.

Durante a optimização, para a mesma energia de passagem notou-se a tendência do potencial V_5 convergir sempre para o mesmo valor. Infelizmente o valor do potencial (constante) adoptado para esse eléctrodo é na verdade um máximo local, uma vez que existem mais pontos nas proximidades que apresentam o mesmo factor de optimização. Assim sendo, fixou-se o potencial V_5 e procedeu-se ao varrimento de V_{3+4} e V_9 . Os potenciais encontrados revelaram-se bastante lineares com a energia.

As figuras (4.18), (4.19) e (4.20) mostram graficamente os resultados da optimização das lentes electrostáticas para as energias de passagem 20, 40 e 80 eV, respectivamente, em função da energia cinética. A gama de energias usadas encontra-se entre os 200 a 1250 eV, para a fonte de Magnésio. Para a energia de passagem de 20 eV verifica-se um

Tabela 4.6: Lista dos picos usados para cada amostra e respectivas energias. Os valores entre parêntesis são as energias usando a linha AlK_{α} .

Amostra	Pico Analisado	Energia Cinética (eV)
Ouro	Au $4f_{7/2}$	1170 (1403)
Tântalo	Ta $4f$	1227
Molibdênio	Mo $3d_{5/2}$	1026
Carbono	C $1s$	969
Prata	Ag $3d_{5/2}$	886
	Ag $3p_{3/2}$	681
	Ag $3p_{1/2}$	650
Índio	In $3d_{5/2}$	810
	In $3p_{3/2}$	589
TiO _x	Ti $2p_{3/2}$	795
	O $1s$	724
Cobalto	Co $2p_{3/2}$	476
Níquel	Ni $2p_{3/2}$	402
Cobre	Cu $2p_{3/2}$	322
	Cu $2p_{1/2}$	303
Zinco	Zn $2p_{3/2}$	232
	Zn $2p_{1/2}$	209

aumento acentuado da intensidade do sinal usando as tensões otimizadas, em relação à intensidade do sinal usando as tensões originais, à medida que a energia cinética diminui. A otimização varia entre 115% a 165% dentro da gama de energias escolhida.

Quanto a energia de passagem de 40 eV, verificam-se algumas flutuações na otimização (entre 110% a 120%) para energias compreendidas entre 750 eV a 1250 eV, não havendo uma tendência clara para a otimização. A partir de 750 eV até aos 200 eV observou-se um aumento da otimização até aos 130%.

Em relação à energia de passagem de 80 eV, a otimização é descrita por uma curva com a concavidade voltada para cima. Nos extremos do gráfico, a otimização chegou a exceder os 200%, registando-se um mínimo da função entre aproximadamente 750–800 eV (cerca de 110%).

A otimização das tensões das lentes electrostáticas da coluna óptica do analisador de energias resulta na alteração da geometria de análise. A área de aceitação de fotoelectrões pelo analisador é a característica mais afectada. Se ela for muito pequena, a intensidade do sinal é baixo. Se ela for muito grande, perde-se a resolução em energia, uma vez que ela depende do semi-ângulo de entrada dos fotoelectrões no analisador. Como seria de esperar, a resolução em energia (largura à meia altura) de alguns picos sofreu pequenas alterações. Essas alterações tanto melhoraram como pioraram ligeiramente a resolução dos picos. Contudo, a média das oscilações não excede os 5%.

4.5. OPTIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE TRANSMISSÃO DA COLUNA ÓPTICA DO SISTEMA KRATOS XSAM 800

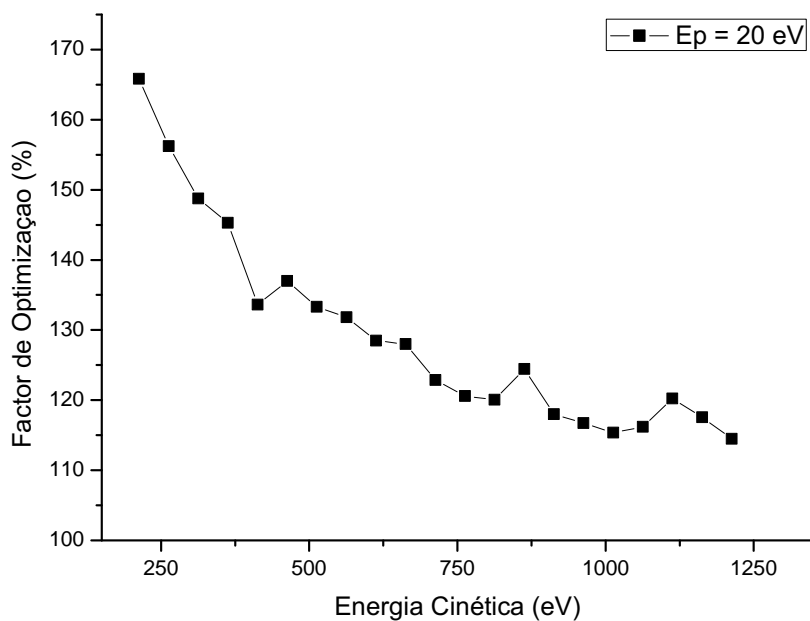


Figura 4.18: Gráfico da otimização das lentes electrostáticas do analisador do sistema Kratos XSAM 800 em função da energia cinética, para as energias de passagem de 20 eV.

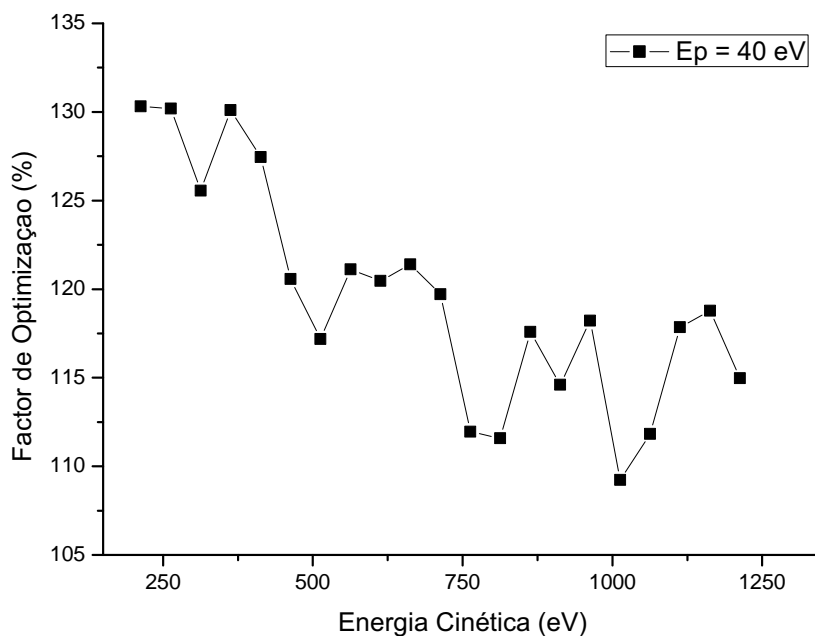


Figura 4.19: Gráfico da otimização das lentes electrostáticas do analisador do sistema Kratos XSAM 800 em função da energia cinética, para as energias de passagem de 40 eV.

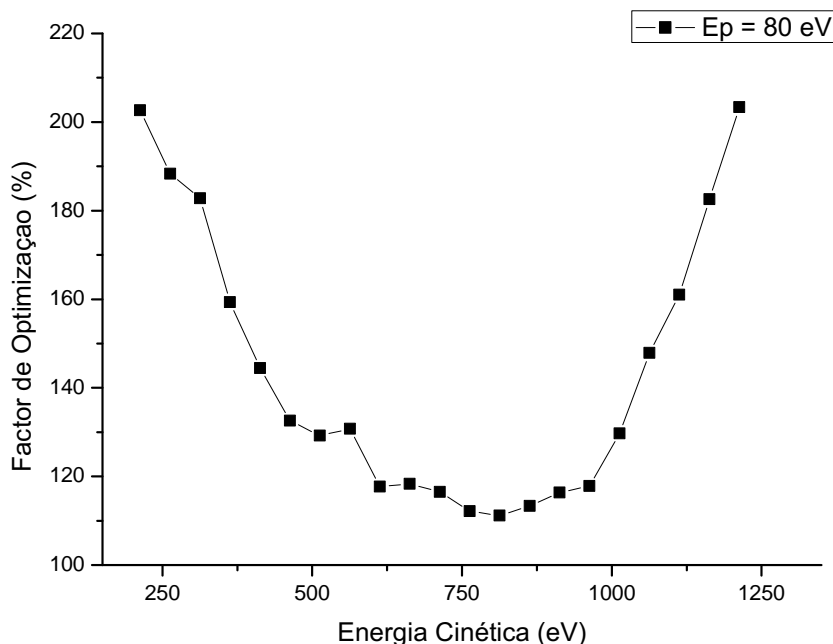


Figura 4.20: Gráfico da optimização das lentes electrostáticas do analisador do sistema Kratos XSAM 800 em função da energia cinética, para as energias de passagem de 80 eV.

4.5.3 Optimização da função de transmissão - Resultados

Com as novas tensões em uso, torna-se necessário recalculer a função de transmissão da coluna óptica do analisador. Pela equação dos princípios básicos de XPS (2.3) sabe-se que a intensidade do sinal é proporcional a função de transmissão. Assim sendo, para recalculer a função de transmissão relativa basta, para cada energia de passagem, multiplicar a função de transmissão obtida na secção (4.4) pelo respectivo factor de optimização e normalizar a curva obtida.

As figuras (4.21), (4.22) e (4.23) apresentam as novas funções de transmissão em função da energia cinética, para três energias de passagem. Do ponto de vista qualitativo, a função de transmissão apresenta o mesmo comportamento quando comparada com a função de transmissão calculada na secção anterior, com excepção para a energia de passagem de 80 eV. Com a optimização feita, verificou-se a correcção do comportamento anómalo

Tabela 4.7: Dependência da função de transmissão com a energia cinética para diferentes valores de E_p .

Energia de Passagem E_p (eV)	Função de Transmissão Relativa (Ajuste)
20	$\sim 616 \times E_k^{-0,93}$
40	$\sim 158 \times E_k^{-0,74}$
80	$\sim 152 \times E_k^{-0,73}$

4.5. OPTIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE TRANSMISSÃO DA COLUNA ÓPTICA DO SISTEMA KRATOS XSAM 800

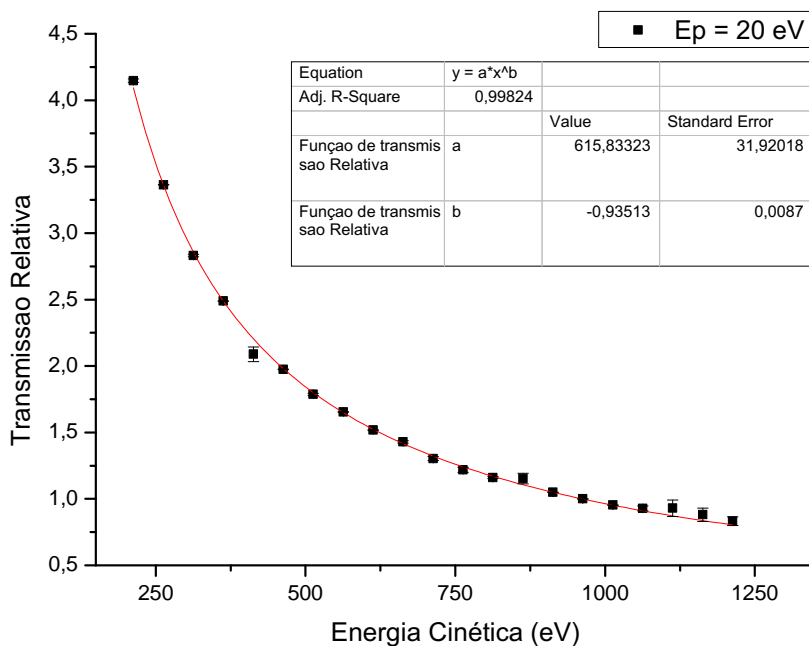


Figura 4.21: Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 20 eV.

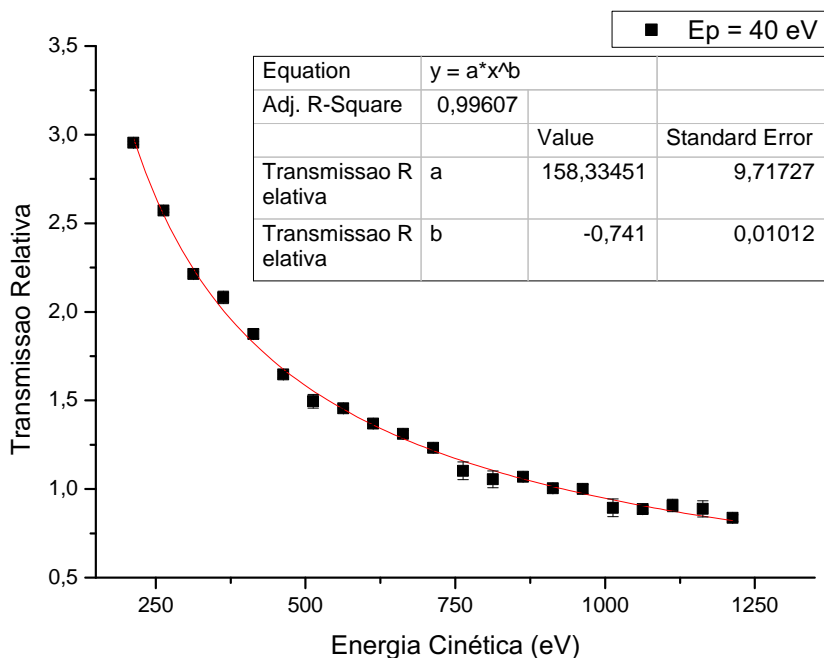


Figura 4.22: Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 40 eV.

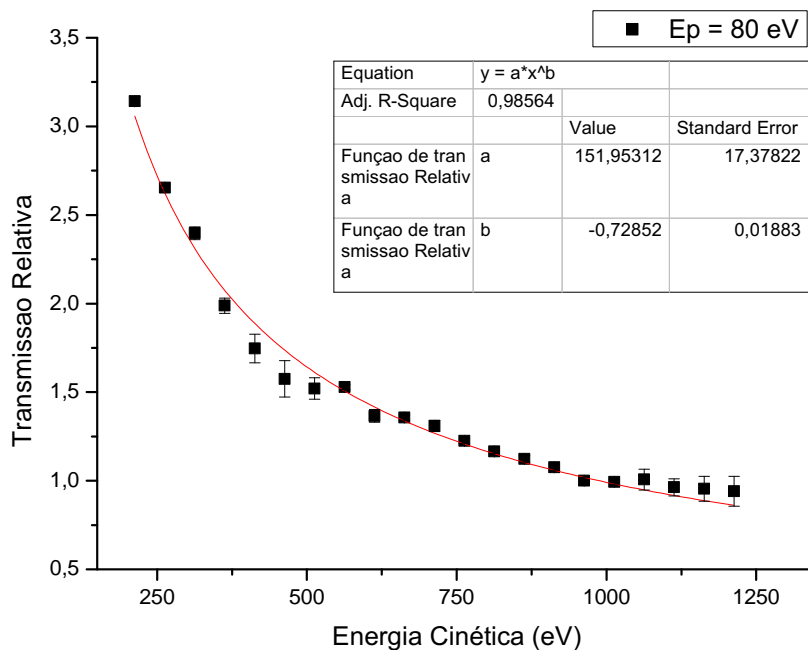


Figura 4.23: Gráfico da função de transmissão relativa da coluna óptica para a energia de passagem de 80 eV.

da transmissão para energias superiores a 1000 eV, evidenciado antes da optimização. A tabela (4.7) apresenta analiticamente os resultados obtidos. Com a optimização das lentes electrostáticas V_{3+4} , V_5 e V_9 é provável que se tenha alterado a área de aceitação de electrões no analisador. Se assim for o caso, a optimização da função de transmissão é na verdade a optimização do produto $A \cdot T(E_k)$, onde A é a área de aceitação.

CONCLUSÕES

A requalificação de um sistema Kratos XSAM 800 para espectroscopia de fotoelectroões de Raios-X foi o principal objectivo delineado para este trabalho. Esta requalificação consistia na recuperação de equipamento com um valor científico inestimável. A procura pelos serviços das técnicas de análise de superfícies, tem vindo a aumentar progressivamente acompanhando, por exemplo, o ritmo do desenvolvimento na área da ciência dos materiais nos últimos anos.

O sistema de controlo e aquisição de dados do equipamento era controlado por equipamentos que se tornaram obsoletos, não sendo portanto comercializados e nem recebem suporte técnico. O equipamento corria o risco de ficar inoperável. Foi feita a substituição do sistema de controlo e aquisição de dados por outro mais moderno, dando assim a garantia de funcionamento durante mais alguns anos.

Algumas funcionalidades básicas para se fazer XPS não estava a disposição do utilizador do equipamento. Foram feitas alterações ao modelo da aplicação *AES3*, usando a linguagem de programação *LabVIEW*, de forma a adaptar-se a instrumentação do Kratos. O *XPS Kratos*, permite de entre outras funcionalidades, definir e aplicar as tensões no analisador, escolher os intervalos de energia a analisar, os tempos de aquisição e os modos de análise e ampliação das lentes electrostáticas. Foi também desenvolvida de raiz uma aplicação em *LabVIEW* para obtenção de imagem das amostras, quer usando a medida da corrente induzida na amostra, quer recorrendo ao analisador de energia.

O estudo sobre a linearidade da resposta do sistema de detecção revelou um comportamento praticamente linear para taxas de contagens inferiores a 10000 contagens por segundo. Para taxas de contagem mais altas verifica-se um aumento da não linearidade da resposta do sistema de detecção, chegando aos 10% para aproximadamente 70000 CPS.

A transmissão relativa da coluna óptica em função da energia foi determinada por

dois métodos distintos. Os resultados obtidos por ambos os métodos revelaram-se consistentes e qualitativamente de acordo com os resultados obtidos por outros na literatura. O comportamento da função de transmissão para as energias de passagem de 20, 40 e 80 eV é uma função do tipo E^{-n} . Para a energia de passagem de 80 eV as tensões das lentes electrostáticas da coluna óptica do analisador de energias revelaram estar mal optimizadas.

Para a optimização da função de transmissão foi implementado um algoritmo evolutivo diferencial em *LabVIEW* com o objectivo de optimizar as tensões de quatro lentes electrostáticas que compõem a coluna óptica do analisador para as três energias de passagem. Os resultados mostraram uma optimização entre 115% a 165% para a energia de passagem de 20 eV, entre 110% a 130% para 40 eV. Para a energia de passagem de 80 eV foi possível exceder os 200% na optimização.

Apesar de todos os problemas enfrentados durante a realização desta dissertação, pode-se concluir que o objectivo da requalificação do equipamento foi conseguido. Mais, conhecendo o comportamento da transmissão com a energia cinética dos electrões é possível agora usar o equipamento para se realizar análise quantitativa por XPS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. Vickerman e I. S. Gilmore. *Surface Analysis – The Principal Techniques, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [2] D. Briggs e M. Seah. *Practical Surface Analysis, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 1996.
- [3] H. Bubert e H. Jenett. *Surface and Thin Film Analysis - A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, 1st Edition*. Wiley-VCH, 2001.
- [4] J. F. Watts e J. Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, 1st Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [5] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davies, J. F. Moulder e G. E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
- [6] R. Smart, S. McIntyre, M. Bancroft e I. Bello. *X - ray Photoelectron Spectroscopy*. Rel. téc. City Univerity of Hong Kong, 2011, p. 86.
- [7] J. Carrazza e V. León. «A General and Simple Approach for the Determination of Energy Analyser Transmission Functions». Em: *Surface and Interface Analysis* 17 (1991), pp. 225–229.
- [8] M. P. Seah. «The Quantitative Analysis of Surfaces by XPS : A Review». Em: *Surface and Interface Analysis* 2.6 (1980), pp. 222–239.
- [9] E. M. L. Northern Arizona University. Acessado em: Setembro de 2015. URL: <http://nau.edu/cefns/labs/electron-microprobe/glg-510-class-notes/instrumentation/>.
- [10] U. curricular de Tecnologia de Vácuo e Partículas Carregadas. *Medição de vácuo*. 2013.
- [11] Kratos Analytical. *XSAM 800 Operators Handbook Vol. 1 - Basic Instrument*. Rel. téc. 1980.
- [12] J. H. Moore, C. C. Davis e M. A. Coplan. *Building Scientific Apparatus: a practical guide to design and construction*. Ed. por C. U. Press. Fourth. New York, USA, 2009, pp. 1–663. ISBN: 9780201131895.
- [13] U. Acesso em: Setembro de 2015. *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*. March, 2010. URL: <http://www.slideshare.net/cynon/xps-3529469>.

- [14] M. P. Seah e W. A. Dench. «Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids». Em: *Surface and Interface Analysis* 1.1 (1979), pp. 2–11. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.740010103. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.740010103>.
- [15] C. Hatton. *Users Manual LUND XSAM 800*. 1988.
- [16] J. T. Santos. *Caracterização do analisador de energia do sistema Kratos XSAM 800*. Rel. téc. Lisboa: FCT-UNL, 2012.
- [17] H. E. P. Marques. *Caracterização do crescimento de filmes ultra-finos e nano-estruturas em superfícies*. PhD Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.
- [18] N. Mannella, S. Marchesini, A. Kay, A. Nambu, T. Gresch, S.-H. Yang, B. Mun, J. Bussat, A. Rosenhahn e C. Fadley. *Correction of non-linearity effects in detectors for electron spectroscopy*. Vol. 141. *Journal of Electron Spectroscopy e Related Phenomena*, 2004, pp. 45–59. DOI: 10.1016/j.elspec.2004.03.009.
- [19] M. P. Seah. *Effective dead time in pulse counting systems*. Vol. 23. *Surface e Interface Analysis*, 1995, pp. 729–732. DOI: 10.1002/sia.740231013.
- [20] M. P. Seah, I. S. Gilmore e S. J. Spencer. *Signal linearity in XPS counting systems*. Vol. 104. *Journal of Electron Spectroscopy e Related Phenomena*, 1999, pp. 73–89.
- [21] R. C. Wicks e N. J. C. Ingle. *Characterizing the detection system nonlinearity, internal inelastic background, and transmission function of an electron spectrometer for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Vol. 80. *The Review of Scientific Instruments*, 2009. DOI: 10.1063/1.3131631.
- [22] L. T. Weng, G Verrecke, M. J. Genet, P Bertrand, P. I. Stone, W E En Function of Two Different Spectrometers A Critical Assessment of Various Methods e E. Introducedt. *Quantitative XPS . Part I : Experimental Determination of the Relative Analyser Transmission Function of Two Different Spectrometers A Critical Assessment of Various Methods , Parameters Involved and Errors Introduced*. Vol. 20. September 1992. *Surface e Interface Analysis*, 1993, pp. 179–192.
- [23] Y. M. Cross e J. E. Castle. «The relationship between transmission efficiencies in the FRR and FAT modes of an electron spectrometer». Em: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 22 (1981), pp. 53–60. ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/0368-2048(81)85004-9.
- [24] C. S. Hemminger, T. A. Land, A. Christie e J. C. Hemminger. *An Empirical Electron Spectrometer Transmission Function for Applications in Quantitative XPS*. Vol. 1. *Surface e Interface Analysis*, 1990, pp. 323–327.
- [25] M Kato e T Sekine. *Calculations of a CHA Transmission Function for Quantitative Analysis in the Constant Pass Energy Mode*. Vol. 21. *Surface e Interface Analysis*, 1994, pp. 606–614.

- [26] M. P. Seah e G. C. Smith. «Quantitative AES and XPS : Determination of the Electron Spectrometer Transmission Function and the Detector Sensitivity Energy Dependencies for the Production of True Electron Emission Spectra in AES and XPS». Em: *Surface and Interface Analysis* 15 (1990), pp. 751–766.
- [27] A. E. Hughes e C. C. Phillips. «An Experimental and Theoretical Study of the Transmission Function of a Commercial Hemispherical Electron Energy Analyser». Em: *Surface and Interface Analysis* 4.5 (1982), pp. 220–226.
- [28] J. H. Scofield. «Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV». Em: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976), pp. 129–137.
- [29] S. Tanuma, C. J. Powell e D. R. Penn. «Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range». Em: *Surface and Interface Analysis* 43 (2011), pp. 689–713. ISSN: 01422421. DOI: 10.1002/sia.3522. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.3522>.
- [30] I. M. Band, Y. I. Kharitonov e M. B. Trzhaskovskaya. «Photoionization Cross Sections and Photoelectron Angular Distributions for X-ray Line Energies in the Range 0.132–4.509 keV». Em: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 23.5 (1979), pp. 443–505.
- [31] A. Jablonski. «Elastic scattering and quantification in AES and XPS». Em: *Surface and interface analysis* 14 (1989), pp. 659–685. ISSN: 01422421. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.740141102/abstract>.
- [32] H Ebel, G Zuba e M. F. Ebel. *A Modified Bias-method for the Determination of Spectrometer Function*. Vol. 31. *Journal of Electron Spectroscopy e Related Phenomena*, 1983, pp. 123–130.
- [33] L Zommer. *Determination of the spectrometer transmission function for XPS quantitative analysis*. Vol. 46. *Vacuum*, 1995, pp. 617–620. DOI: 10.1016/0042-207X(94)00143-X.
- [34] P. Jiricek. *Measurement of the Transmission Function of the Hemispherical Energy Analyser of ADES 400 Electron Spectrometer*. Vol. 44. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1994, pp. 21–24.
- [35] A Alkafri, Y Ichikawa, R Shimizu e K Goto. *Transmission Measurement of the Absolute CMA ; Simulation and Experiments*. Vol. 14. *Journal of Surface Analysis*, 2007, pp. 2–8.
- [36] D. A. Shirley. «High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold». Em: *Physical Review B* 5.12 (1972), pp. 4709–4714. ISSN: 01631829. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [37] R. Storn e K. Price. «Differential evolution – A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces». Em: *Journal of global optimization* 11 (1997), pp. 341–359. ISSN: 0925-5001. DOI: 10.1023/A:1008202821328. URL: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1008202821328>.

- [38] M. E. H. Pedersen. «Tuning and Simplifying Heuristical Optimization». Tese de doutoramento. 2010, pp. 1–204. URL: <http://www.hvass-labs.org/people/magnus/thesis/pedersen08thesis.pdf>.
- [39] M. E. H. Pedersen. *Good Parameters for Differential Evolution*. Rel. téc. 2010, pp. 1–10. URL: <http://www.hvass-labs.org/people/magnus/publications/pedersen10good-de.pdf>.



ANEXOS

A.1 Bombas de vácuo do sistema Kratos XSAM 800

A.1.1 Bomba de Palhetas Rotativas com Vedação a Óleo

Tabela A.1: Especificações do fabricante para bomba de palhetas rotativas com vedação a óleo.

Fabricante	Edwards
Modelo	E2M5 Duplo Estágio
Velocidade Máxima de Bombeamento	5 m ³ /h, 50 Hz
Deslocamento Máximo	5.6 m ³ /h, 60 Hz
Pressão Última	1 × 10 ⁻³ mbar
Máxima Pressão de Admissão de Vapor de Água	15 mbar
Gama de Temperaturas de Operação	12 - 40 °C
Capacidade Máxima de Óleo	0.55 L
Tipo de Óleo Recomendado	Ultragrade 19
Alimentação Eléctrica	220-240 V, 50 Hz, Motor Trifásico
Peso	19.6 kg

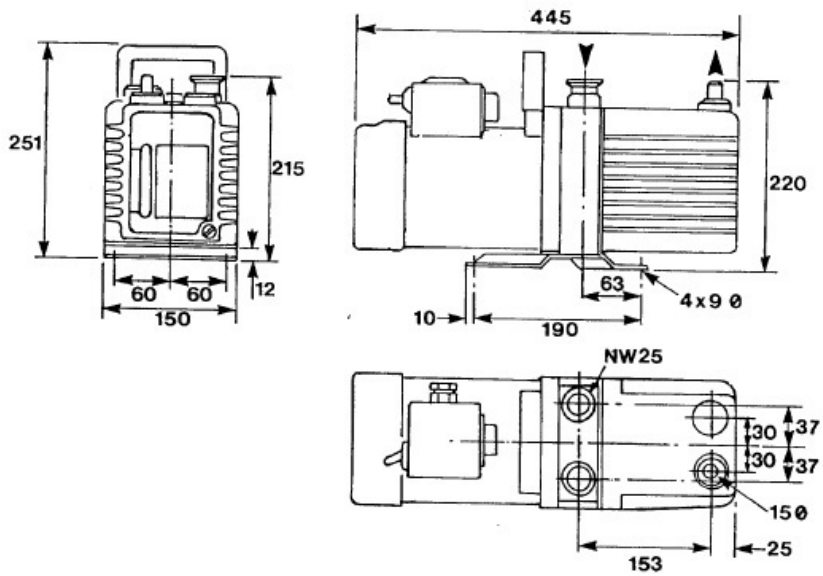


Figura A.1: Bomba de palhetas rotativas com vedação a óleo modelo E2M5 da Edwards.

A.1.2 Bomba de diafragma

Tabela A.2: Especificações do fabricante para bomba de diafragma.

Fabricante	Pfeiffer-Vacuum
Modelo	MVP 015 - Duplo Estágio
Velocidade Máxima de Bombeamento	0.9 m ³ /h, 50 Hz
Pressão Última	3.5 mbar
Gama de Temperaturas de Operação	12 - 40 °C
Arrefecimento	Ar
Alimentação Eléctrica	90-127 V, 50 Hz
Peso	6.5 kg

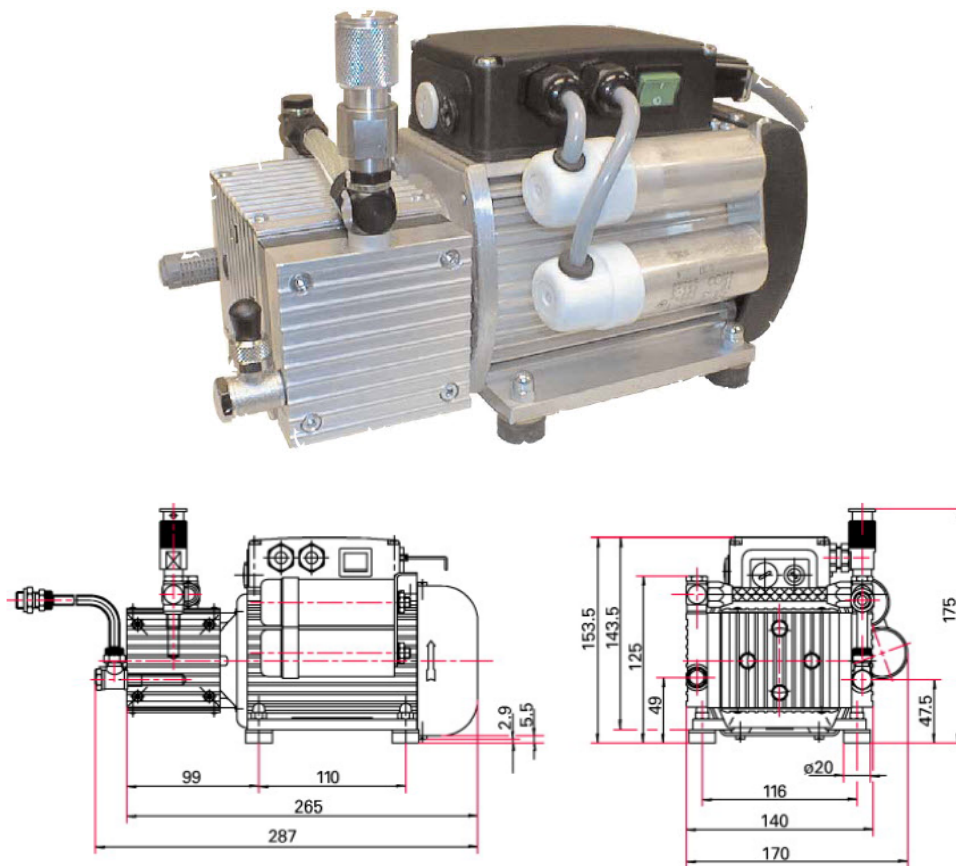


Figura A.2: Bomba de diafragma modelo MVP 015-2 da Pfeiffer-Vacuum.

A.1.3 Bombas Turbomoleculares

Tabela A.3: Especificações do fabricante para a bomba turbomolecular da *STC*.

Fabricante	Pfeiffer-Vacuum
Modelo	TMU-521-P DN100 CF-F
Unidade de Controlo Electrónico	TC 600
Velocidade Máxima de Bombeamento	300 L/s (N ₂), 260 l/s (Argon)
Velocidade Nominal de Rotação	50000 rpm (833 Hz)
Pressão Última (com bomba rotativa)	5×10^{-10} mbar (com baking)
Temperatura da Água para Arrefecimento	5 - 25 °C (circuito fechado)
Alimentação Eléctrica	72±5% VDC, 230 W
Peso	14.8 kg

Tabela A.4: Especificações do fabricante para a bomba turbomolecular da *DIL*.

Fabricante	Pfeiffer-Vacuum
Modelo	TMU-071-P DN63 CF-F
Unidade de Controlo Electrónico	TC 100
Velocidade Máxima de Bombeamento	60 L/s (N ₂)
Velocidade Nominal de Rotação	90000 rpm (1500 Hz)
Pressão Última (com bomba de disfragma)	1×10^{-8} mbar (com baking)
Arrefecimento	Ar
Alimentação Eléctrica	24±5% VDC, 100 W
Peso	4.2 kg

A.1. BOMBAS DE VÁCUO DO SISTEMA KRATOS XSAM 800

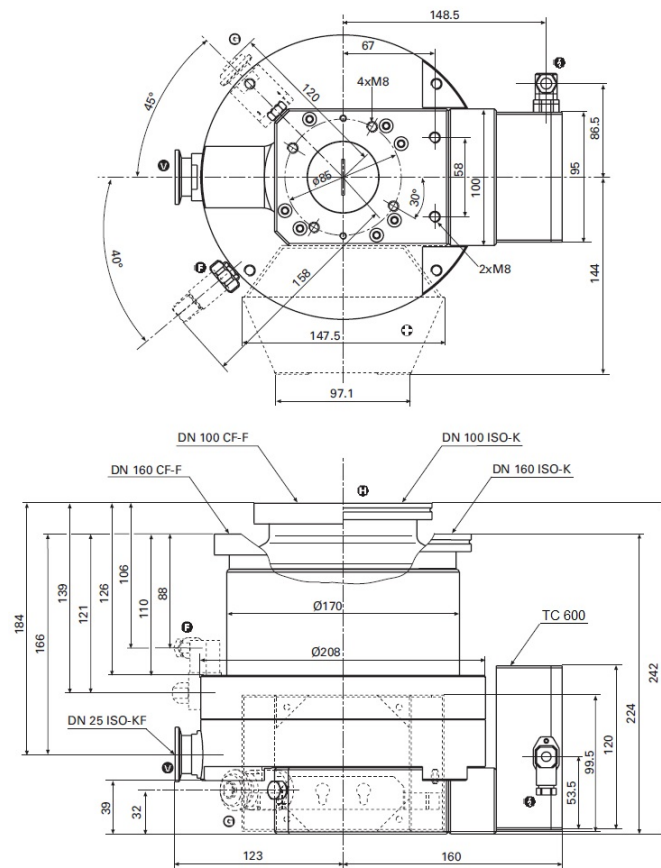


Figura A.3: Bomba turbomolecular modelo TMU-521-P DN100 CF-F da Pfeiffer-Vacuum.

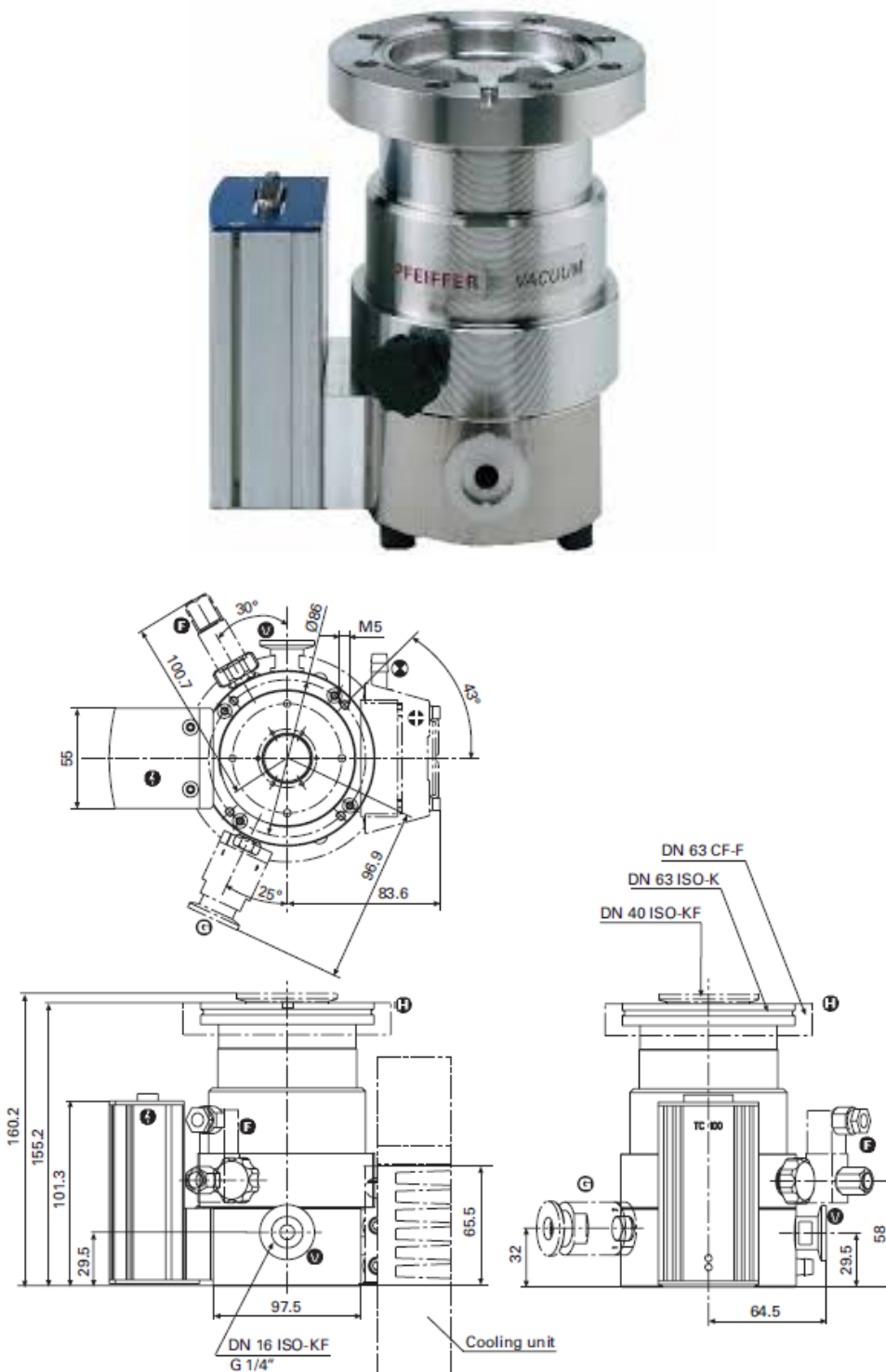


Figura A.4: Bomba turbomolecular modelo TMU-071-P DN63 CF-F da Pfeiffer-Vacuum.

A.1.4 Bombas Iônicas

Tabela A.5: Especificações do fabricante para a bomba iônica da câmara de análise

Fabricante	Perkin Elmer
Modelo	220/270 L/s Conventional Ion Pump, single 8"(203 mm) O.D. CF flange
Velocidade Máxima de Bombeamento	220 L/s à 10^{-6} mbar (para o ar)
Tempo Médio de Operação	400,000 horas a 10^{-7} mbar
Pressão Última	1×10^{-10} mbar (aproximadamente)
Volume Interno	15.55 L
Arrefecimento	Ar
Tensão Máxima de Operação	7 kV
Peso	110 kg

Tabela A.6: Especificações do fabricante para a bomba iônica para as fontes de raios-X

Fabricante	Varian, Inc
Modelo	8 L/s Vaclon (Diode)
Velocidade Máxima de Bombeamento	8 L/s (N ₂)
Tempo Médio de Operação	40,000 horas a 10^{-6} mbar
Materias	Corpo da bomba: Aço Inox 304, Magneto: Ferrite
Pressão Última	1×10^{-11} mbar (aproximadamente)
Volume Interno	0.4 L
Temperaturas Limite	Bomba: 400 °C, Magneto: 300 °C
Tensão Máxima de Operação	3300±10% VDC
Peso	4 kg

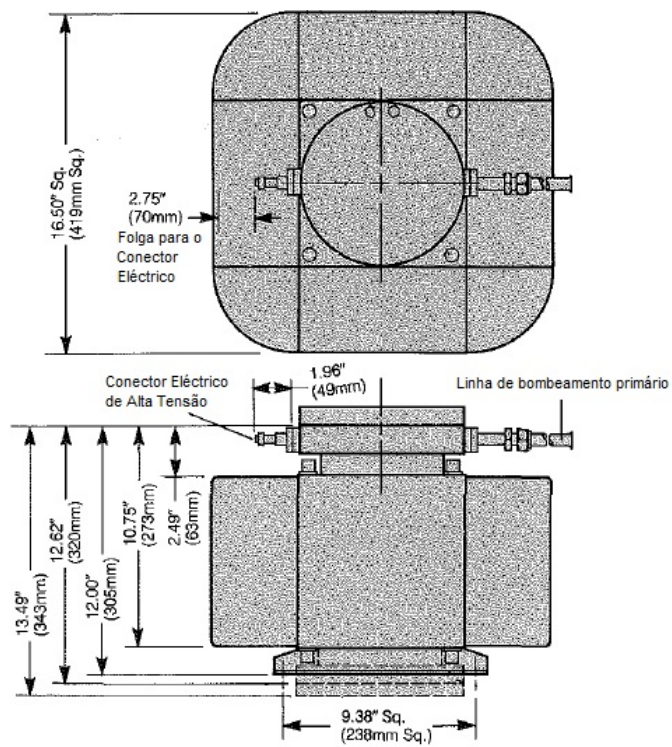


Figura A.5: Bomba iónica de 220 L/s da Perkin Elmer.

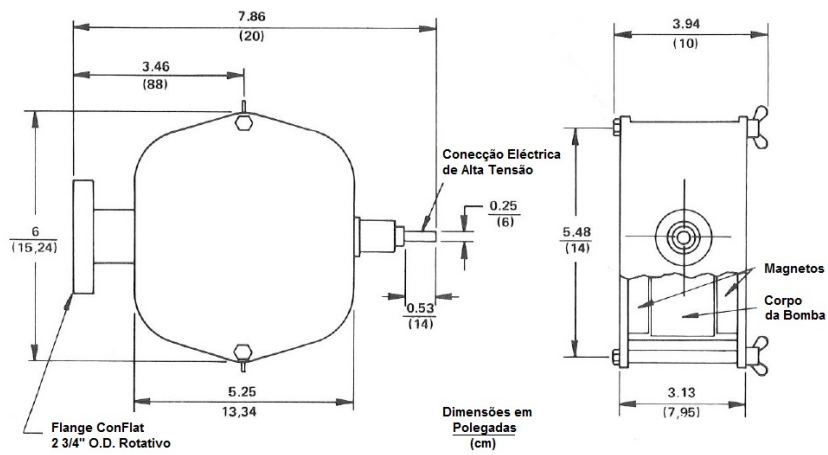


Figura A.6: Bomba iónica de 8 L/s da Varian.

A.2 Potenciais dos eléctrodos da coluna óptica do analisador no modo de baixa ampliação (*LOW MAG*)

A.2.1 Potenciais originais

 Tabela A.7: Potenciais originais do eléctrodo V_{3+4} .

Energia de Passagem (eV)	Potencial Aplicado (V)	Gama de Energias (eV)
20	$V = -0.64E_k$	$E_k \in [0, 5000]$
40	$V = 0$ $V = -0.61E_k - 61.22$	$E_k \in [0, 100[$ $E_k \in [100, 5000[$
80	$V = 0$ $V = -0.61E_k - 61.22$	$E_k \in [0, 100[$ $E_k \in [100, 5000[$

 Tabela A.8: Potenciais originais do eléctrodo V_5 .

Energia de Passagem (eV)	Potencial Aplicado (V)	Gama de Energias (eV)
20	$V = -7E_k$ $V = -280$ $V = 0,49E_k - 358,04$ $V = 1,10E_k - 1039,80$	$E_k \in [0, 40[$ $E_k \in [40, 160[$ $E_k \in [160, 1115,44[$ $E_k \in [1115,44, 5000]$
40	$V = -7E_k$ $V = -560$ $V = 0,875E_k - 840$	$E_k \in [0, 80[$ $E_k \in [80, 320[$ $E_k \in [320, 5000]$
80	$V = -6,78E_k - 6,32$ $V = -2,18 \times 10^{-2}E_k - 1238,3$ $V = -0,91E_k - 1657,1$ $V = -0,92E_k - 1703,3$	$E_k \in [0, 183[$ $E_k \in [183,408,63[$ $E_k \in [408,63,634,25[$ $E_k \in [634,25,5000]$

 Tabela A.9: Potenciais originais do eléctrodo V_9 .

Energia de Passagem (eV)	Potencial Aplicado (V)	Gama de Energias (eV)
20	$V = 0$ $V = E_k - 70,44$	$E_k \in [0, 40[$ $E_k \in [40, 5000[$
40	$V = 0$ $V = E_k - 87,36$	$E_k \in [0, 80[$ $E_k \in [80, 5000[$
80	$V = 0$ $V = 0,82E_k - 131,9$	$E_k \in [0, 160[$ $E_k \in [160, 5000]$

A.2.2 Potenciais otimizados

Tabela A.10: Potenciais otimizados do eléctrodo V_{3+4} .

Energia de Passagem (eV)	Potencial Aplicado (V)	Gama de Energias (eV)
20	$V = 0,9365E_k - 24,846$	$E_k \in [0, 5000]$
40	$V = 0,9485E_k - 40,294$	$E_k \in [0, 5000]$
80	$V = 0,9591E_k - 67,762$	$E_k \in [0, 5000]$

Tabela A.11: Potenciais otimizados do eléctrodo V_5 .

Energia de Passagem (eV)	Potencial Aplicado (V)	Gama de Energias (eV)
20	$V = -1313,31$	$E_k \in [0, 5000]$
40	$V = -1910,54$	$E_k \in [0, 5000]$
80	$V = -1969,61$	$E_k \in [0, 5000]$

Tabela A.12: Potenciais otimizados do eléctrodo V_9 .

Energia de Passagem (eV)	Potencial Aplicado (V)	Gama de Energias (eV)
20	$V = 0,9185E_k - 7,286$	$E_k \in [0, 5000]$
40	$V = 0,9251E_k - 17,035$	$E_k \in [0, 5000]$
80	$V = 0,9436E_k - 15,365$	$E_k \in [0, 5000]$



