

RETRATAÇÃO PARCIAL: Espectroscopia de fotoelétrons por Raios X: Conceitos físicos e os processos experimentais

O Conselho Editorial da Revista Brasileira de Ensino de Física decidiu, após análise, por comprovação de plágio, pela retratação parcial do artigo original:

B.L. Nascimento-Dias e V.C. Anjos, Espectroscopia de fotoelétrons por Raios X: Conceitos físicos e os processos experimentais, Rev. Bras. Ensino Fís. **43**, e20210006 (2021). Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2021-0006>.

A retratação envolve o segundo parágrafo à direita da página 2, a equação (1) e as figuras 1, 2, 3 e 4.

Trata-se de solicitação da autora que não foi referenciada. Lamentamos qualquer mal-entendido causado ao nosso leitor.

Dr. Marcello Ferreira
Editor-chefe

[ARTIGO PARCIALMENTE RETRATADO]

Espectroscopia de fotoelétrons por Raios X: Conceitos físicos e os processos experimentais

[PARTIALLY RETRACTED ARTICLE]

X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Physical concepts and experimental processes

Bruno Leonardo do Nascimento-Dias^{*1}, Virgílio de Carvalho dos Anjos¹

¹Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Física, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.

Recebido em 05 de janeiro de 2021. Revisado em 31 de janeiro de 2021. Aceito em 04 de fevereiro de 2021.
Retratado em 12 de abril de 2026.

A Natureza e os processos que envolvem partículas carregadas, como elétrons e prótons, são bastante estudados por alunos de ensino médio e em cursos de graduação. A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X, por exemplo, é desenvolvida a partir de fenômenos físicos de interação de fótons e a matéria. Esta técnica analítica é cada vez mais utilizada na caracterização de rochas terrestres, em missões espaciais à Marte, tal como em análises de meteoritos. Dessa maneira, o objetivo deste trabalho é apresentar de forma sintetizada e simples os conceitos da Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X. Assim, não faz parte da proposta ter um aprofundamento detalhado da técnica, sendo que para maiores especificidades, os leitores poderão obter através de materiais complementares e com assistências de técnicos mais especializados no equipamento que for de seu interesse. Por fim, será apresentado alguns espectros obtidos através da utilização da técnica em um meteorito marciano e explicado de forma sucinta os resultados. Espera-se com isto, que este venha servir de material inicial e de apoio para estudantes que estejam começando a desenvolver interesses científicos e estejam procurando técnicas alternativas para suas pesquisas, tal como a conexão entre conceitos físicos e sua aplicabilidade.

Palavras-chave: XPS, Efeito fotoelétrico, Meteorito.

Nature and processes involving charged particles, such as electrons and protons, are extensively studied by high school students and in undergraduate courses. The X-Ray Photoelectron Spectroscopy technique, for example, is developed from physical phenomena of photon and matter interaction. This analytical technique is increasingly used in the characterization of terrestrial rocks, in space missions to Mars, as well as in meteorite analysis. Thus, the objective of this work is to present in a synthesized and simple way the concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Thus, it is not part of the proposal to have a detailed deepening of the technique, and for greater specificities, readers will be able to obtain through complementary materials and with the assistance of more specialized technicians in the equipment of interest. Finally, some spectra obtained through the use of the technique on a Martian meteorite will be presented and the results briefly explained. It is hoped that this will serve as initial and support material for students who are beginning to develop scientific interests and are looking for alternative techniques for their research, such as the connection between physical concepts and their applicability.

Keywords: XPS, Photoelectric effect, Meteorite.

1. Introdução

Alunos de ensino médio e de graduação estudam os conceitos fenomenológicos de interação entre partículas carregadas, Lei de Coulomb, Força eletrostática e muitos outros temas, porém, nem sempre percebem suas aplicações. Neste sentido, a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS, sigla em inglês) é um ótimo exemplo de desenvolvimento de conceitos fenomenológicos físicos que são utilizados na prática para obter respostas científicas a partir da interação de fótons e a matéria.

Os processos que deram origem à técnica de XPS foram observados pela primeira vez em 1894, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen [1, 2]. Através dos raios catódicos, Roentgen observou experimentalmente a

geração de uma radiação, que por conta de sua natureza desconhecida foi chamada de “raios X” [1]. Pouco tempo depois, outro fenômeno bastante relevante foi descoberto próximo a esta época, o efeito fotoelétrico. Em 1905, Albert Einstein formulou através dos conceitos modernos a concepção de que energia poderia ser concentrada em pacotes (fótons), ao invés da previsão clássica em ondas, além da possibilidade de um elétron poder ser ejetado de uma dada superfície [2].

Estes princípios apresentados regem, de maneira geral, a técnica de XPS. Esta técnica analítica, inclusive, tem sido cada vez mais utilizada na caracterização de rochas terrestres por diversos cientistas (físicos, químicos, geólogos e engenheiros), por empresas e até agências espaciais como a NASA em missões espaciais à Marte, tal como também em análises de meteoritos que caem na Terra [3-5]. No entanto, os materiais em português são bastante escassos para iniciantes, tais como alunos de

* Endereço de correspondência: bruno.astrobio@gmail.com

graduação ou de pós-graduação que estejam utilizando XPS como técnica complementar e alternativa em suas pesquisas.

Dessa forma, se torna cada vez mais imprescindível informações sobre a técnica de XPS e o que ela pode proporcionar. Vale salientar que a Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X é uma técnica não destrutiva e sendo assim poderia ser utilizada como análise preliminar para certos tipos de amostras que precisam ser examinadas mais de uma vez e por mais de uma técnica [6–10]. Por fim, a proposta deste artigo é apresentar uma revisão breve dos conceitos da técnica de XPS, assim como um exemplo de aplicação a partir de um espectro gerado pela superfície de um meteorito.

2. A Relação Entre o Efeito Fotoelétron e a XPS

De modo geral, quando um material é exposto a uma radiação eletromagnética (uma fonte de luz), pode acontecer de os elétrons serem ejetados de sua superfície. Este processo é caracterizado como efeito fotoelétrico e somente ocorre quando a energia incidente atinge ou excede uma frequência limite. Em outras palavras, a radiação incidente precisa ter uma certa energia para que um elétron possa ser arrancado da superfície do material. Ao contrário, abaixo desse limite, nenhum elétron será emitido, independentemente da intensidade da luz ou do tempo de exposição à fonte de luz.

Em geral, os equipamentos baseados nos princípios do efeito fotoelétrico possuem duas placas com diferença de potencial, as quais são iluminadas e alocadas a uma determinada distância [6, 11]. Basicamente, todo o processo interno ocorre por meio da excitação de uma placa negativamente carregada por uma fonte de radiação eletromagnética. Posteriormente a este momento, os fotoelétrons são gerados e percorrem o vácuo atraídos pela outra placa carregada positivamente (Figura 1). Deste processo é produzida uma corrente fotoelétrica ou fotocorrente. Quando se inverte a polaridade da tensão, a corrente não cessa automaticamente, pois os fotoelétrons possuem uma energia máxima, que é a soma da energia potencial com a energia cinética do fotoelétron.

FIGURA RETRATADA

Figura 1: Representação esquemática do efeito fotoelétrico.

Tendo o conhecimento deste processo, a fotocorrente ou corrente fotoelétrica pode ser calculada através de um modelo de três passos do processo de fotoemissão [12]:

PARÁGRAFO RETRATADO

EQUAÇÃO RETRATADA

(1)

Nesta equação, C é uma constante que depende das condições de contorno do problema. A função delta de Kronecker δ_K , representa a conservação de energia. A variável m_{fi} é expressa por primeiro termo matricial ($\langle \varphi_f | r | \varphi_i \rangle$) é que representa a matriz de transição.

$$m_{fi} = \langle \varphi_f | r | \varphi_i \rangle^2 A(k, E) \quad (2)$$

O termo relacionado a probabilidade da transição entre o estado inicial $|\varphi_i\rangle$, para o final $\langle \varphi_f|$, é expressado por $|\rho|^2$. A soma de todas as probabilidades resulta na função espectral, segundo termo da equação (3), que é ilustrado por:

$$A(\mathbf{k}, E) = \sum |\rho|^2 \quad (3)$$

No experimento de XPS a função espectral é a quantidade mensurada. Para sistemas de elétrons não interagentes, temos:

$$nA^\circ(\mathbf{k}, E) = \delta_D(E - E^\circ(\mathbf{k}))n \div \pi \quad (4)$$

em que a delta de Dirac δ_D , exige que a energia detectada E , seja igual a energia de um elétron livre ($E^\circ(k) = \hbar^2 k^2 / (2m)$). A equação 4 equivale a energia de ligação de Koopman, que diz que a energia de ligação é igual a energia negativa do estado do qual o elétron foi ejetado, isto é [12–14].

$$E_B \cong -\varepsilon \quad (5)$$

O segundo momento a ser calculado é após o elétron absorver o fóton. Ele percorre a rede cristalina até chegar à superfície. Os elétrons que chegarem à superfície sofrendo apenas colisões elásticas irão contribuir para o pico, a probabilidade de um elétron chegar à superfície sem perder energia é proporcional ao livre caminho médio, ou seja,

$$Y \cong \lambda(\mathbf{k}, E) \quad (6)$$

O comportamento do livre caminho médio em função da energia cinética demonstra a sensibilidade de superfície de medidas da técnica de XPS [12, 13]. A equação

de Lambert-Beer (equação 7) relaciona a intensidade de luz (I_0) incidida, com o livre caminho médio λ , de uma amostra com espessura d , da seguinte forma

$$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cos \theta)} \quad (7)$$

em que I se refere a intensidade em uma amostra com espessura. Com a geometria do experimento excitando elétrons em uma incidência normal ou uma incidência normal à superfície o ângulo (refração) teta é zero. Na incidência rasante o ângulo teta será menor ou aproximadamente igual a 90° , nesse caso os fotoelétrons percorrem um caminho maior, $d/\lambda \cos \theta$. Uma medida com geometria de incidência rasante é mais sensível à superfície e a intensidade dos picos no espectro é reduzida [14].

Por fim, o terceiro processo está relacionado com a ejeção do fotoelétron do material. Unindo os resultados dos três passos, a fotocorrente será expressa por:

$$I(E, k) \cong \sum m_{fi} Y \delta k(E_f - E_i - h\omega) \delta D(E - E_f(k)) x F(E_i) T(k_{\parallel}, E) \delta k(k' - k - g) \quad (8)$$

em que $F(E_i)$ é a função de Fermi, que garante que o estado inicial esteja ocupado. $T(k_{\parallel}, E)$ é a taxa de transmissão dos fotoelétrons. $E \delta D$ é a mesma delta de Dirac do passo 1 (equação 4). Com base na teoria do processo de fotoemissão apresentada, é possível serem obtidas informações e interpretações na prática através do espectro de fotoemissão oriundo de todo esse processo. As informações sobre os átomos presentes na amostra são obtidas através da análise da energia de ligação dos fotoelétrons gerados durante o processo de fotoemissão. Essa análise pode ser feita através da equação do efeito fotoelétrico ou através da aproximação de Koopman.

Na Figura 2 são apresentados os níveis de energia de um sólido que foram interpretados por um espectrômetro como um espectro de fotoemissão. Vale ressaltar que no



Figura 2: Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita).

espectro de XPS, os picos se referem aos fotoelétrons que saíram de uma camada, e de um átomo, específico.

2.1. A técnica de XPS e as concepções experimentais

O equipamento de XPS é baseado em processos físicos vinculados ao efeito fotoelétrico, que são detectados elétrons emitidos por uma amostra após esta ter sido exposta a uma radiação eletromagnética. Sendo assim, a informação obtida é proveniente das camadas mais superficiais da amostra [12–15].

Em geral, a técnica de XPS funciona através de um equipamento composto por três câmaras: Introdução de amostras (*Load Lock*), preparação e análise. Especificamente, a XPS é processada na câmara de análise, em que nela estão presentes duas fontes de raios X, o analisador e o detector de elétrons [15].

É de extrema importância enfatizar que esta técnica necessita de vácuo para poder operar, pois o livre caminho médio dos elétrons, em pressão ambiente, é muito curto devido às colisões que ocorrem com moléculas presentes no ar. Desse modo, durante a aquisição de dados é necessário ter um regime nomeado de ultra alto vácuo (UHV). Em alguns equipamentos o nível de vácuo pode chegar até 10^{-10} mbar.

2.1.1. A fonte de raios X

A fonte de raios X é um dos componentes da câmara de análises, sendo composta por um filamento (chamado de cátodo), em que por diferença de potencial aplicado são gerados elétrons. Estes elétrons são acelerados contra um alvo (denominado ânodo), com voltagem de aceleração na ordem de 14 kV. Neste processo parte dos elétrons guiados para o ânodo são desacelerados durante a colisão e isto produz fótons de raios X contínuo de menor intensidade e de raios X característico do material do ânodo.

Para a análise de amostras, linhas específicas do espectro de raios X característicos podem ser selecionadas através do monocromador. Este processo melhora a resolução dos espectros, pois reduz significativamente a largura de linhas no espectro de fotoemissão direcionada à amostra. A Tabela 1 ilustra a energia, a largura e a meia altura para três exemplos de ânodos que podem ser utilizados em equipamentos de XPS.

Por vezes nos espectros obtidos pode ocorrer a sobreposição de picos, ou seja, dois picos que estão próximos

Tabela 1: Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura.

Ânodo (linha)	Energia (eV)	Largura de linha (eV)
<i>MgKα</i>	1253	0,7
<i>AlKα</i>	1486	0,7
<i>AgKα</i>	2984	2,6

FIGURA RETRATADA

Figura 3: Representação ilustrativa do HSA.

um do outro podem aparecer como apenas um ou com uma espécie de “ombro” mal definido. Em geral, isto pode acontecer entre os picos Auger-Meitner com os picos de interesse. Todavia, como os picos de Auger-Meitner sofrem deslocamentos de energia, mudando e sendo feita análise com diferentes ânodos, por exemplo, de $MgK\alpha$ para $AlK\alpha$, tal problema pode ser minimizado ou até resolvido.

2.1.2. Analisador

Outro componente do equipamento que precisa ser mencionado neste artigo é o analisador. Geralmente, o analisador do XPS é de deflexão esférica (HSA – Hemispherical Spherical Analyser), isso quer dizer que faz uso desta deflexão para realizar uma retardação prévia por meio de lentes eletrostáticas antes dos elétrons entrarem. Na Figura 3 é apresentado um esquema ilustrativo interno de um analisador HSA.

O analisador serve como selecionador de elétrons, em que aqueles que possuem a energia escolhida irão chegar até o outro lado, caso contrário serão desviados. Para que esse processo possa ocorrer o analisador é composto por duas metades de cascas esféricas com cargas opostas e concêntricas. Esta arquitetura estrutural faz com que seja possível separar e selecionar os elétrons pela energia cinética, a partir do controle dos potenciais das cascas esféricas.

Resumidamente, o processo dar-se-á iniciado com a radiação eletromagnética oriunda da fonte de raios X atingindo a superfície da amostra, ocasionando em seguida a ejeção de fotoelétrons, os quais são selecionados por faixa de energia através do analisador, que por final chegam ao detector. Na Figura 4, mostra ilustrativamente uma representação de todos esses processos descritos durante a realização da técnica de XPS. Assim, os espectros são gerados pelo aparelho por meio desses procedimentos técnicos e processos físicos descritos.

3. Resultados e Discussão

Apesar da simplicidade abordada aqui, estudos mostram que essa técnica quando usada em sua plenitude, fornece

FIGURA RETRATADA

Figura 4: Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton, depois o caminho do fotoelétron pelo analisador até ser detectado.

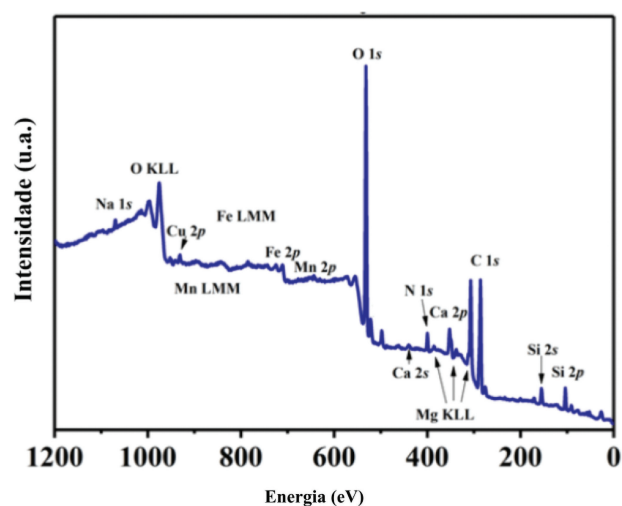


Figura 5: Espectro XPS do meteorito Zagami.

subsídios para caracterização detalhada de inúmeros materiais, principalmente para filmes e nanoestruturas [16–19]. Para a demonstração de aplicabilidade da técnica de XPS foram realizadas medidas em um meteorito marciano Zagami [20, 21].

Na Figura 5 é apresentado um espectro do meteorito marciano obtido pela técnica de XPS e indicando a presença de picos de Fe 2p, Cu 2p, Mg KLL, Ca 2p, Si 2p, C 1s e O 1s. Para averiguar a confiabilidade e precisão dos dados, inicialmente foi realizada uma análise de calibração dos dados. O pico de referência utilizado foi o de 284,8 eV para C 1s. Em seguida, os elementos foram identificados e rotulados.

Com base nos dados do espectro obtido é possível realizar o processo de subtração do fundo em relação ao pico mais intenso de cada elemento presente no gráfico. Assim, é possível obter a posição, largura total na metade do máximo, área corrigida, massa e concentração atômica relativa. Esses detalhes são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Pico mais intenso de cada elemento presente, massa e concentração atômica relativa.

Nome	Posição	FWHM	Area	% Massa	% Atm
O 1s	530.80	3.041	13136.3	37.466	36.496
C 1s	284.80	3.305	17960.5	38.456	49.899
Si 2p	102.80	2.477	2887.61	14.457	8.023
Cu 2p	929.80	4.179	139.538	1.581	0.388
Na 1s	1067.80	2.761	173.948	0.713	0.483
N 1s	398.80	2.684	1280.99	3.198	3.559
Fe 2p	708	5.947	414.753	4.129	1.152

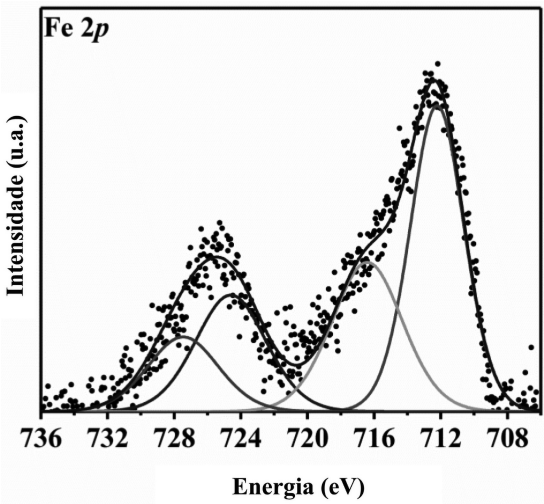


Figura 6: Espectro de Ferro de XPS com sobreposição de picos do meteorito Zagami.

De modo resumido, é possível observar que a técnica de XPS fornece a composição multielementar de átomos presentes na amostra. Nem todo espectro possui essa característica de fácil aquisição, podem haver casos em que exista sobreposição de picos presentes na amostra (Figura 6). Nesses casos, a experiência da pessoa que está manuseando os dados e a sensibilidade do instrumento utilizado são de extrema relevância para obtenção de uma conclusão bem-sucedida.

4. Considerações Finais

Espera-se que este artigo possa ser utilizado como referência para alunos de graduação e Pós-graduação, principalmente, por aqueles que estejam mexendo pela primeira vez com esta técnica analítica para essas finalidades. Os conceitos teóricos sobre a XPS foram desenvolvidos da maneira mais geral possível, buscando não estender demais, como tão pouco ser superficial a ponto de não possuir requisitos físicos mínimos para quem está iniciando. A parte experimental foi apresentado um resultado de um espectro coletado de um meteorito marciano, com o intuito de representar de maneira menos abstrata aos jovens que estejam buscando técnicas alternativas para complementarem seus dados e dessa

maneira saber o que pode ser obtido através de espectros de XPS.

REFERÊNCIAS

[1] H. Saitovitch, Revista Brasileira de Ensino de Física **17**, 203 (1995).

[2] B.L. Nascimento-Dias, D.F. Oliveira e M.J. Anjos, Revista Brasileira de Ensino de Física **39**, e4308 (2017).

[3] A.G. Fairén, E. Mateo-Martí, L. Gago-Duport, E. Losa-Adams, V. Chevrier e C. Gil-Lozano, em *Fourth International Conference on Early Mars* (Flagstaff, 2017).

[4] L. Wan, R. Wendner e G. Cusatis, Construction and Building Materials **120**, 222 (2016).

[5] C.P. McKay, F.J. Grunthaler, A.L. Lane, M. Herring, R.K. Bartman, A. Ksendzov, C.M. Manning, J.L. Lamb, R.M. Williams, A.J. Ricco et al., Planetary and Space Science **46**, 769 (1998).

[6] M. Fantauzzi e A. Rossi, em: *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, editado por S.L.L. Varela (John Wiley & Sons, Hoboken, 2018).

[7] A.V. Lubenchenko, A.A. Batrakov, I.V. Shurkaeva, A.B. Pavolotsky, S. Krause, D.A. Ivanov e O.I. Lubenchenko, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **12**, 692 (2018).

[8] M. Van Order, S. Sinha, H. Wang, R. Wu, K. Gaskell e A. Flatau, Advanced Theory and Simulations **2**, 1800043 (2019).

[9] M. Sinha e M.H. Modi, Applied Surface Science **419**, 311 (2017).

[10] S. Tougaard, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **178**, 128 (2010).

[11] C.S. Fadley, em: *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*, editado por C.R. Brundle e A.D. Baker (Academic Press, New York, 1978), v. 2.

[12] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films* (Springer, Berlin, 2001), v. 4.

[13] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* (Springer, Berlin, 2013).

[14] S. Hüfner (ed), *Very high resolution photoelectron spectroscopy* (Springer, Berlin, 2007).

[15] J.F. Watts e J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES* (John Wiley & Sons, Chichester, 2003).

[16] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour e M.A. Atieh, Ceramics International **45**, 14439 (2019).

[17] A.G. Shard, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **38**, 041201 (2020).

[18] Q. Feng, S. Wen, J. Deng e W. Zhao, Applied Surface Science **425**, 8 (2017).

[19] M. Varga, T. Izak, V. Vretenar, H. Kozak, J. Holovsky, A. Artemenko, M. Hulman, V. Skakalova, D.S. Lee e A. Kromka, Carbon **111**, 54 (2017).

[20] M.E. Zucolotto, A.C. Fonseca e L.L. Antonello, *Decifrando os meteoritos* (Museu Nacional, Rio de Janeiro, 2013).

[21] B.L. Nascimento-Dias, M.E. Zucolotto, H.C. Belgo, T.V.F. Silva e V.C. Anjos, International Journal of Astrobiology **19**, 438 (2020).