

O USO SIMULTÂNEO DAS TÉCNICAS "XPS" E "EXAFS" NO ESTUDO DE SUPERFÍCIES

José Eduardo Gonçalves *

Resumo

A compreensão das propriedades físicas e químicas das últimas camadas atômicas dos materiais são fundamentais em vários processos tecnológicos importantes. A espectroscopia "XPS" é a principal técnica utilizada na caracterização de superfície e nos fornecem informações sobre a composição atômica da superfície, natureza e ligação dos átomos. Já a espectroscopia "EXAFS" e "XANES", utilizando radiações síncrotron, são as principais técnicas na caracterização do *bulk* e nos fornecem informações sobre a estrutura local (número de coordenação, distâncias interatômicas). A utilização em conjunto destas técnicas leva a informações precisas sobre a composição da superfície e do *bulk* para um determinado composto, esclarecendo as informações estruturais, bem como suas propriedades.

Abstract

The comprehension of Physics and Chemistry properties of the last atomic layers of the materials are essential in several important technological processes. The "XPS" spectroscopy is the principal technique used in the characterization of the surface and supply us information about the atomic

composition of the surface, nature and connection of the atoms. But the "EXAFS" and "XANES" spectroscopy, using synchrotron radiations, are the principal techniques in the characterization of the "bulk" and supply us information about the local structure (number of coordination, interatomic distances). The use of these techniques as a whole leads to precise information about the composition of the surface and of the bulk for a determined compound, explaining the structural information as well as their attributes.

Introdução

As técnicas que estudam a superfície tem como princípio básico a detecção de espécies secundárias, que deixam a amostra como resultado da excitação da superfície por um feixe incidente de fótons ou partículas¹.

Nos últimos 25 anos, vem ocorrendo um extraordinário progresso das ciências de superfícies, principalmente devido ao advento de sistemas de ultra-alto vácuo ($P \sim 10^{-9}$ Torr). Vários exemplos de processos importantes tecnologicamente, em que a compreensão das propriedades físicas e químicas das últimas camadas atômicas dos materiais são fundamentais, podem ser citados: a segregação

* Docente da UNIPAR. Doutorando em Química.

superficial, a catálise heterogênea, o crescimento de heteroestruturas semicondutoras e a tribologia² (adesão, fricção, corrosão e desgaste).

Atualmente existe um grande número de técnicas de análise de superfícies, que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material analisado. No presente trabalho, daremos ênfase aos processos que utilizam os elétrons como sonda. Tais técnicas são conhecidas como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*XPS*) e espectroscopia de absorção de raios-X (*XAS*), utilizando radiações síncrotron. Para a técnica "*XAS*", iremos tratar mais especificamente da técnica de estrutura fina de absorção de raios-X estendido – "*EXAFS*".

Cada uma dessas técnicas utiliza um tipo particular de fonte de excitação e analisa determinadas espécies secundárias, criando métodos exclusivos para obter informações sobre a amostra.

Elas podem detectar quase todos os elementos químicos presentes em uma vasta variedade de amostras (com exceção dos mais leves H e He). A espectroscopia "*XPS*" é a principal técnica utilizada na caracterização de superfície e nos fornecem informações sobre a composição atômica da superfície, natureza e ligação dos átomos. Já a espectroscopia "*EXAFS*" e "*XANES*" são as principais técnicas na caracterização do *bulk* e nos fornecem informações sobre a estrutura local (número de coordenação, distâncias interatômicas).

Neste texto examinaremos algumas aplicações das espectroscopias "*XPS*" e "*EXAFS*" para alguns materiais selecionados no estudos de superfícies, bem como o tipo de informação que poderemos obter em cada uma das técnicas separadamente e em conjunto. O texto está dividido em duas partes, uma relacionada com os princípios básicos da teoria envolvendo as técnicas "*XPS*" e "*EXAFS*" e a outra com a aplicação das duas técnicas simultaneamente para permitir ou contribuir na caracterização da superfície de um determinado composto.

1. "*XPS*"

Na técnica básica de "*XPS*", um feixe de raios-X moles (de baixa energia), geralmente produzido pela linha $K\alpha$ de um ânodo de alumínio ou magnésio ($h\nu = 1486,6$ eV e $1253,6$ eV, respectivamente) é usado para ejetar os elétrons da amostra. O "*XPS*" é uma poderosa técnica espectroscópica de superfície, devido ao rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações, sendo atualmente empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas), na forma de lâminas, fibras, pó, partículas ou filmes³.

A Figura 1 mostra um diagrama dos níveis de energia do processo de fotoemissão. Os níveis de energia são quantizados e os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Como os termos referentes à função trabalho, Φ , podem ser compensados eletronicamente, a energia cinética do fotoelétron é dada por

$$E_c = h\nu - E_F$$

onde E_F é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de vácuo e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição da superfície.

Em "*XPS*", há que se levar em conta a separação *spin* órbita em dupletos: um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (p, d, f, etc.), o momento angular de *spin*, S , e o momento angular orbital, L , podem combinar-se de várias maneiras, e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron,

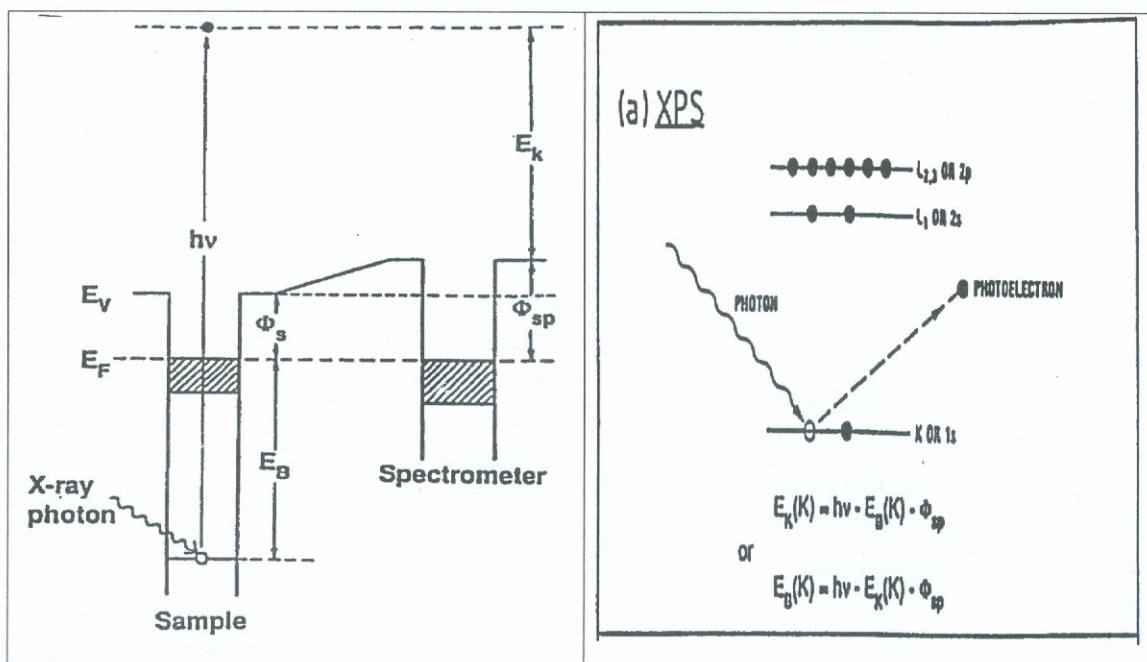


Figura 1: Diagrama esquemático do processo de fotoemissão.

J , dado por: $J = |L \pm S|$, onde $L = 0, 1, 2, \dots$; $S = 1/2$; $J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$. As degenerescências desses estados são $2J + 1$ e as intensidades relativas desses picos são dadas pela razão das degenerescências.

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc) que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Esses deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofrida pelos elétrons de caroço, quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos⁴. Considerando-se o mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias dos fotoelétrons medidos, como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função trabalho, e ainda não há uma única teoria que explica completamente os deslocamentos

químicos³, de forma que a interpretação desses deslocamentos é feita comparando-se as energias de ligação do material analisado com padrões. A oxidação na maioria dos metais, por exemplo, muda seus picos para energias de ligação mais altas⁵.

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um fundo (*background*) de elétrons secundários e a presença de um buraco de caroço após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação dos picos e o surgimento de picos satélites³. Após a fotoionização, há sempre uma probabilidade finita de que o íon resultante permaneça em um estado excitado, poucos elétrons volts acima do fundamental. O fotoelétron resultante sofre assim uma perda em energia cinética, correspondendo à diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento, no espectro, de uma linha satélite a uma energia de ligação um pouco maior que aquela do pico principal. As linhas fantasmas resultam dos raios-X de outros elementos que não o da fonte excitadora. As linhas de perda de plásmons surgem devido à interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície do

material analisado. As perdas de plásmos resultam em uma série de linhas no espectro espaçadas igualmente. Todas essas estruturas de estado final em "XPS" podem fornecer valiosas informações sobre a superfície do material analisado. Além dos picos fotoelétricos e satélites, o espectro pode ainda conter os elétrons de Auger excitados pelo feixe incidente de raios-X.

2. "EXAFS"

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) é apresentada como uma técnica que permite sondar ambientes atômicos e eletrônicos que circunvizinham um dado tipo de átomo em termos do número de vizinhos e distâncias⁶.

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis de caroço atômico (níveis 1s ou p) através da absorção de raios-X. Transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação E_F só ocorrerão quando o átomo absorvedor possuir estados localizados não ocupados. Essa faixa de energia caracteriza a região de baixa absorção, denominada pré-borda ($E < 12,65$ keV).

Observa-se um aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor; esse aumento é denominado borda de absorção do enxofre

($E \sim 12,65$ keV). Pela absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrem transições para estados do contínuo, não localizados no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética E_c .

Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave, como mostrado na Figura 2.

As modulações no coeficiente de absorção aparecem ao considerarmos a molécula diatômica AB. O fotoelétron emitido por A é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre; e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Ao atingir o potencial do átomo vizinho B, a onda é espalhada em todas as direções, com uma amplitude $f(\alpha, k)$, que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retro-espalhada ($\alpha = \pi$) retorna ao átomo absorvedor A, com uma diferença de fase total dada pelo caminho ótico percorrido até B (ida e volta), mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central A⁷.

As oscilações $\chi(k)$ produzidas por diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. A expressão geral, válida para a excitação de estados de simetria "s" (isto é, borda K de absorção) e para sistemas orientados randomicamente no espaço, é a seguinte:

$$\chi(k) = \frac{\Delta\mu}{\mu_o} = -\sum_i \frac{N_i}{kr_i^2} |f(\pi, k)| \sin(2kr_i + 2\delta'(k) + \theta_i(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2r_i}{\lambda_i(k)}}$$

onde N_i é o número de vizinhos do tipo i na camada a uma distância radial r_i , o fator λ_i é o caminho médio livre do fotoelétron (o qual depende da energia cinética, pois leva em conta perdas por colisões inelásticas) e a exponencial $e^{-2\sigma_i^2 k^2}$ é um fator tipo Debye-Waller, no qual σ_i^2 é a variação quadrática média da posição relativa entre o átomo central e o retro-espalhamento. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas)⁶.

As oscilações $\chi(k)$ carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação e distância aos vizinhos nas camadas atômicas mais próximas. A derivação da equação acima baseia-se em duas hipóteses principais: i) o raio atômico central é pequeno o suficiente para que a curvatura da onda emitida seja desprezível, e assim tenha validade a aproximação por ondas planas; ii) o fotoelétron sofre

um único retro-espalhamento por átomos vizinhos, isto é, o efeito de espalhamento múltiplo pode ser desconsiderado.

Essa aproximação descreve bem a região de "EXAFS" (que se estende de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção) onde o caminho médio livre do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis. A região que se estende, desde a borda de absorção até 50 eV, é denominada "XANES".

O sinal de "EXAFS" $c(k)$, ao ser transformado para o espaço real através de transformadas de Fourier (FT), dá lugar a uma função de distribuição radial (RDF). A FT de $c(k)$ corresponde na verdade a uma pseudo RDF, pois apresenta picos que estão associados às camadas atômicas ao redor do átomo

absorvedor, porém a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência em energia da mudança de fase), e a altura do pico não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada.

A contribuição de uma determinada camada atômica ao sinal total "EXAFS" pode ser filtrada, isolando-se o pico correspondente na RDF e calculando-se a transformada inversa de Fourier desse pico. Informações quantitativas como número de vizinhos na camada, comprimento da ligação atômica, tipos de átomos envolvidos, quantidade de desordem e caminho médio livre efetivo do fotoelétron podem ser extraídas ajustando-se a função $c(k)$ ao sinal filtrado, tomando N_i , r_i , s_i^2 e l_i como parâmetros de ajuste⁸.

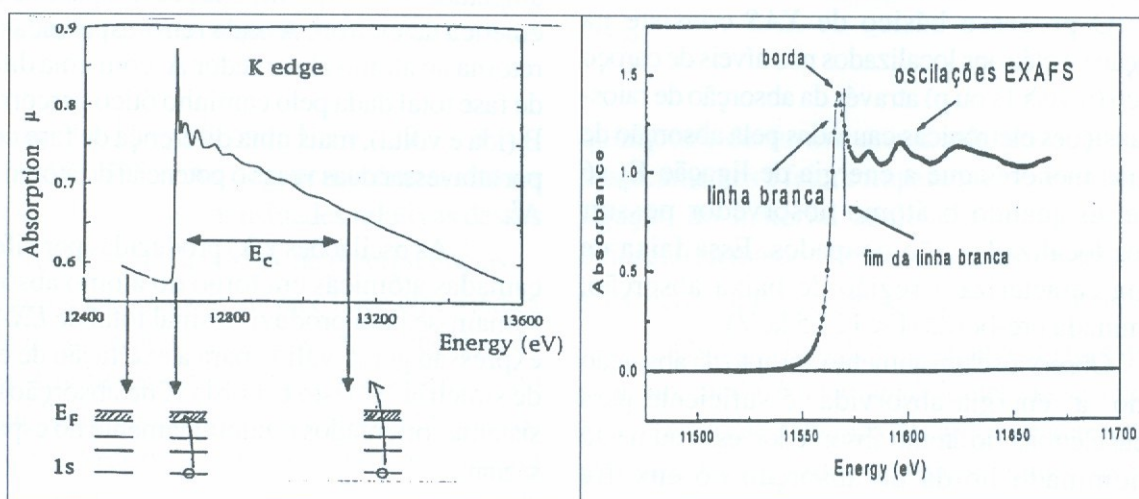


Figura 2: Espectro de absorção de raios - X.

3. Caracterização de Superfícies

3.1. Silicalitos de Titânio

Nos últimos anos, os silicalitos de titânio apresentam-se como uma das áreas de alto desenvolvimento da ciência de zeolitas. Eles combinam as vantagens de alta habilidade de coordenação de íons titânio (IV) com a hidrofobicidade da estrutura do silicalito, seletividade espacial, e geometria local específica dos sítios ativos. O estudo de coordenação

e a distribuição da esfera de simetria de coordenação de íons titânio estão discutidos em termos das técnicas "XPS" e "EXAFS".

Para os silicalitos de titânio, o "XPS" relacionou as transições de fotoelétron de Ti(2p), Si(2p) e Al(2p). Usando a posição do sinal máximo do Ti 2p_{3/2} no espectro, podemos observar que todo o titânio presente no silicalito está como Ti⁴⁺. Esse fato é confirmado pela ausência da banda com energia de ligação em 457,4 eV (característica de íons Ti³⁺) e pelo aparecimento de duas bandas, uma com energia

de ligação em aproximadamente 458 eV (coordenação octaédrica do íon titânio) e a outra em ~ 460 eV (possível indicação de coordenação tetraédrica)⁹.

Blasco e colaboradores¹⁰ relataram que a banda do espectro de "XPS" com energia de ligação de 460 eV dos mesmos silicalitos de titânio natural tinha espécies TiO_6 com alta população de Si na segunda esfera de coordenação, mostrando assim que essa banda não é uma evidência direta da incorporação de Ti(IV) em uma posição estrutural tetraédrica.

A Figura 3 mostra os espectros de "XPS" dos silicalitos de titânio para TS-1, TS-2 e Al,Ti-beta de amostras de zeolitas. Para os espectros, TS-1 (9,1% e Ti) e Al, Ti-beta, Figuras 3a e 3c, observamos duas bandas na posição de máximo de energia de ligação em 458,3 e em 460,6 eV. O primeiro pico de $Ti(2p_{3/2})$ de energia de ligação de 458,3 eV refere-se

ao titânio coordenado a sítios octaédricos. A segunda contribuição em energia de ligação mais alta (aproximadamente 460 eV) aparecem em compostos que apresentam uma pequena proporção de titânio; e essa mudança, observada na energia de ligação, está associada a mudanças diferenciais de fase do óxido de titânio e é relatada na literatura¹¹ para o $Ti(2p)$ coordenado em sítios tetraédricos (Figura 3b).

Para os óxidos de titânio (rutilo, anatase), o espectro de "XPS" aparece como um duplete com pico máximo de energia de ligação em aproximadamente 458 eV, característico de titânio coordenado em sítios octaédricos¹².

No espectro da zeolita Ti-beta, preparado a partir da zeolita Al-beta, estão presentes os picos de $Ti(2p_{3/2})$ com energias de ligação em ~458 e ~460 eV. Para esse caso, a contribuição tetraédrica é maior, mas uma pequena contribuição de íons coordenados octaedricamente está presente¹³.

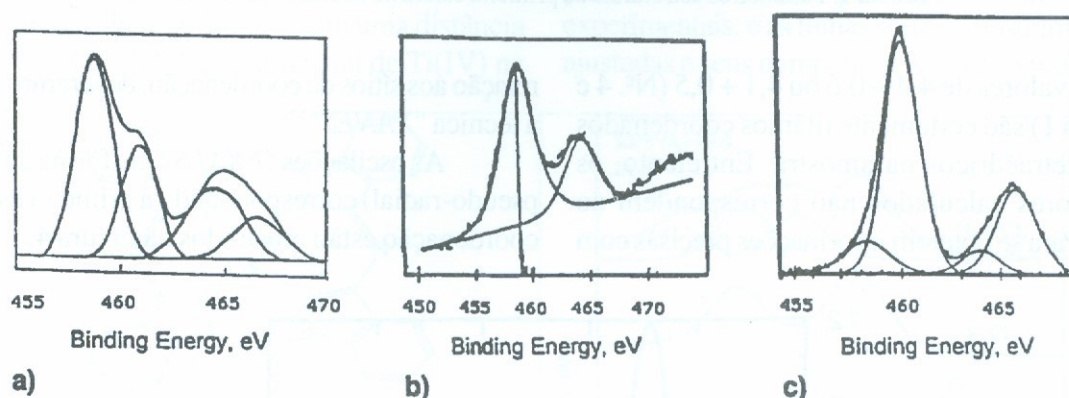


Figura 3: Espectro de XPS para os silicalitos de titânio. (a) TS-1; (b) TS-2; (c) Al, Ti-beta.

Os resultados obtidos pelo XPS transmitiram-nos informações precisas quanto ao estado de oxidação do titânio presente nos silicalito, e mostraram indicações (qualitativas) quanto aos sítios de coordenação do titânio. Analisando os compostos por EXAFS, podemos obter informações quanto ao número de átomos na primeira camada de coordenação de titânio, a distância entre o Ti(IV) e átomos de oxigênio nessa esfera de coordenação e o tipo de átomo e distâncias entre o íon titânio e os íons

na segunda esfera de coordenação que puderam auxiliar na completa identificação do titânio na superfície¹⁴.

Para interpretação desses parâmetros, foram medidos todos os tipos de coordenação de titânio na amostra. Contudo, a derivação dos valores dos parâmetros exatos para o espectro experimental apresentou certa dificuldade para os silicalitos de titânio; assim, o número de átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação teve caráter qualitativo

e foi utilizado em comparação com amostras similares¹⁵ (Tabela 1).

O número de átomos na primeira camada esférica está relacionado com a simetria dos sítios de

titânio e é usualmente considerado como uma confirmação das conclusões do espectro da pré-borda de absorção¹⁶.

No.	Sample	Ti/(Si + Ti) (%)	N ^a	R ^a (Å)	$\sigma^2 \times 10^3$ ^a (Å ²)	Ref.
1	TS-1		5-6	1.85		100
2	[Ti]-ZSM-5		5-6	1.85		100
3	[Li,Ti] Y		6.4	1.95		100
4	TS-1, <i>dh</i>	1.5	4.1 ± 0.5	1.80 ± 0.01	2.6 ± 1	101
5	TS-1	1.47	5.3 ± 0.6	1.81 ± 0.01	9 ± 2	24, 25
6	TS-1, <i>dh</i>	1.47	4.4 ± 0.6	1.81 ± 0.01	4 ± 2	24, 25
7	TS-1, <i>dh</i>	2.4	5.7	1.80 ± 0.01		107
8	Ti-beta, <i>dh</i>	2.4	6.7	1.80 ± 0.01		107
9	ETS-10, <i>dh</i>	17	5.5	2.00 ± 0.01		107
10	TiO ₂ -SiO ₂		2.7	1.82 ± 0.02		111
11	TiO ₂ -SiO ₂ , <i>dh</i>		2.5	1.82 ± 0.02		111
12	Ba ₂ TiO ₄			1.81 ± 0.07		107
13	Anatase		4	1.93		100
			2	1.98		100
14	Rutile		4	1.95		100
			2	1.99		100

^aN—coordination number; R—Ti—O bond length; σ^2 —Debye—Waller factor.

Tabela 1: Parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação do Ti(IV).

Os valores de 4,4 + 0,6 ou 4,1 + 0,5 (N^o. 4 e 6 na Tabela 1) são certamente titânios coordenados em sítios tetraédricos na amostra. Entretanto, os outros valores calculados não correspondem ao esperado. Para se obterem informações precisas com

relação aos sítios de coordenação, deveremos utilizar a técnica "XANES"¹⁷.

As oscilações "EXAFS" (na forma de função pseudo-radial) correspondendo à primeira esfera de coordenação estão mostrados na Figura 4.

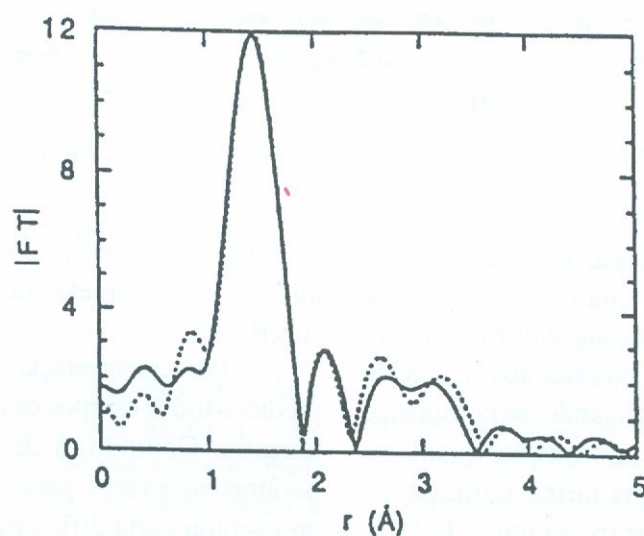


Figura 4: Espectro "EXAFS" do silicalito de titânio. A linha sólida representa o espectro experimental e a linha pontilhada os resultados simulados.

A distância média Ti – O para o titânio em diferentes estados de coordenação é em geral, 1,85 – 1,96 Å para titânio hexacoordenado; 1,90 – 1,92 Å para titânio pentacoordenado e 1,79 – 1,81 Å para titânio tetracoordenado¹⁸. Os valores calculados para TS-1 e Ti-beta, 1,80 – 1,81 Å, ficam no grupo de materiais com titânio tetracoordenado, o que apresenta coerência com os dados obtidos por XPS. A grande distância obtida por Schultz e colaboradores¹⁹ para TS-1 pode ser influenciada pela presença de titânio extra-estrutural, levando a um aumento da distância Ti – O para 1,87 Å.

Nenhuma informação sobre a segunda esfera de coordenação de titânio foi encontrada, exceto pelo valor em 2,4 Å da distância Ti – Si, relatado por Pei, e colaboradores²⁰ e 2,8 Å, relatado por Schultz²¹. Contudo, eles explicaram como um artefato da FT para contribuições de altas esferas de coordenação e alegaram que nenhum átomo nessa distância do titânio pode ser esperado. Assim, eles deduziram que a segunda esfera de coordenação consiste de átomos de oxigênio ou silício, ou ambos, em uma distância entre 3,1 a 3,8 Å. A falta de um sinal de Ti(IV) na

segunda esfera de coordenação é uma boa indicação da ausência de óxido de titânio extra-estrutural.

3.2. Ftalocianina de Platina

O estudo da estrutura eletrônica da ftalocianina metálica é interessante pelas diversas aplicações como catalisadores e semi-condutores de transferências eletrônicas. As ftalocianinas são análogos sintéticos da porfirina e apresentam estrutura similar com a hemoglobina e clorofila²². Nesse exemplo, utilizaremos as técnicas de XPS e EXFAS para ver as mudanças na distribuição eletrônica e estrutural da ftalocianina de platina (PtPc).

A mudança da distribuição da valência eletrônica dos derivados PtPc (onde R = n-heptiloxil, PtPc1 e R = 2-etilhexiloxil, PtPc2) foram estudados²³ por XPS.

A Figura 5, mostra os espectros do nível de caroço da Pt(4f) para as amostras PtPc e as amostras padrões. As linhas pontilhadas são os dados experimentais; e as linhas sólidas mostram as curvas ajustadas e seus componentes de deconvolução.

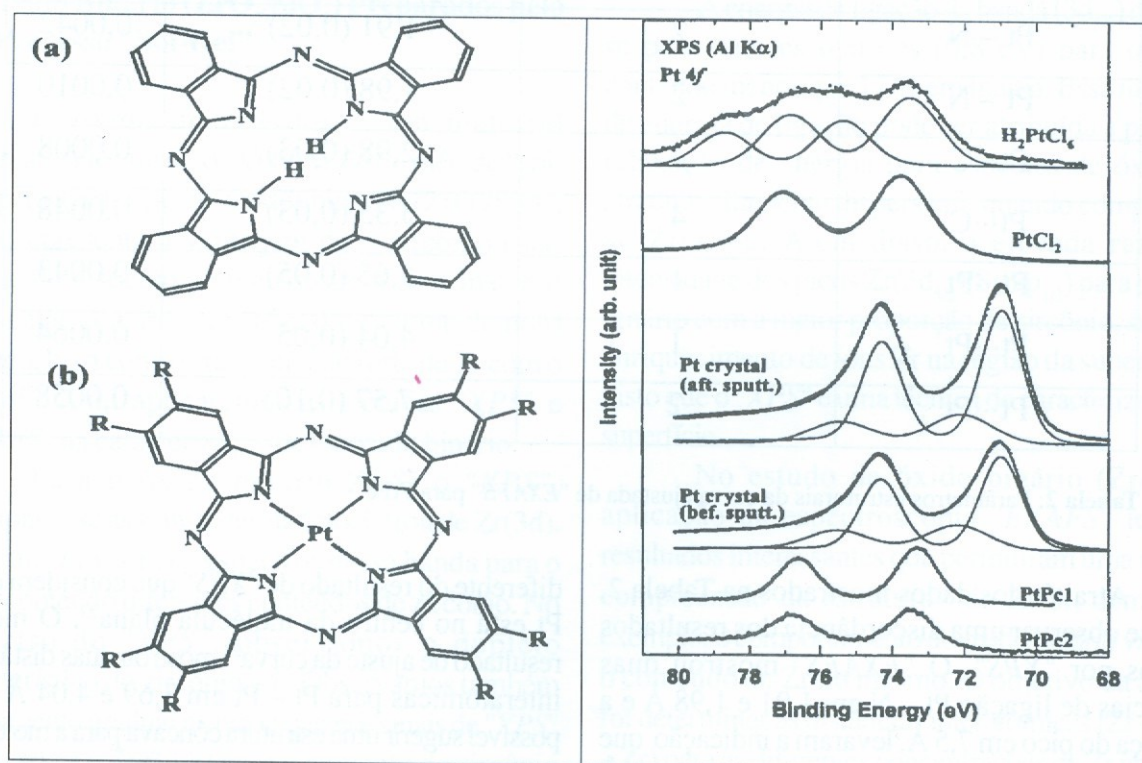


Figura 5: Espectro de XPS da Pt(4f) para as amostras e padrões. (radiação $K\alpha$ Al).

O espectro do nível de caroço da Pt 4f para a PtPc1 e PtPc2 foram ajustados por um componente²⁴. As energias de ligação da Pt(4f_{7/2}) para as amostras foram 73,30 e 73,46 eV, respectivamente.

Para os padrões, foi medida a platina metálica que apresentou uma energia de ligação Pt(4f_{7/2}) de 70,96 eV. Na PtCl₂ (II), um componente individual do nível de caroço da Pt(4f_{7/2}) foi observado em energia de ligação de 73,74 eV. No caso do H₂PtCl₆ (IV), dois componentes de Pt(4f_{7/2}) com energia de ligação em 73,52 e 75,39 eV foram resolvidos²⁵. O componente de energia de ligação maior é devido ao estado de oxidação +4 da Pt e o componente de energia de ligação menor é devido às espécies reduzidas pela umidade, tal como PtCl₂ (II).

Comparando-se os resultados das amostras PtPc1 e PtPc2 com os dados obtidos para os padrões, pode-se concluir que o estado de oxidação

da platina²⁶ nas amostras foi +2.

As energias de ligação do N(1s) foram determinadas e o pico do N(1s) consistia de um componente individual, apresentando energia de ligação de 399,3 399,5 eV para PtPc1 e PtPc2, respectivamente. Os valores de energias de ligação do N(1s) são os mesmos que de outras ftalocianinas metálicas²⁴. Isto indica que o estado eletrônico de todos os nitrogênios no anel pirrólico são equivalentes, compartilhando os elétrons com o átomo central da Pt. Pt...C.

A espectroscopia "EXAFS" foi aplicada com bons resultados no estudo das ftalocianinas de platina com o objetivo de conhecer a configuração das moléculas. A Figura 6 mostra as oscilações de EXAFS e sua transformada de Fourier inversa para obter o função filtrada, e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 2.

nível	nº de coordenação	distância de ligação (Å)	σ_i^{2c} (Å ²)
Pt – N	2	1,91 (0,02)	0,0042
Pt – N	2	1,98 (0,02)	0,0010
Pt...C	4	2,98 (0,03)	0,0008
Pt...C	4	3,35 (0,03)	0,0048
Pt...Pt	1	3,65 (0,05)	0,0043
Pt...Pt	1	4,04 (0,05)	0,0064
Pt...Pt	2	7,57 (0,10)	0,0058

Tabela 2: Parâmetros estruturais da curva ajustada de "EXAFS" para PtPc.

Através dos dados mostrados na Tabela 2, pode-se observar uma discordância dos resultados obtidos por "XPS". O "EXAFS" mostrou duas distâncias de ligação Pt – N em 1,91 e 1,98 Å e a presença do pico em 7,5 Å, levaram a indicação que o átomo de Pt está localizado no eixo central 0,15 Å acima do plano médio dos 4 átomos de N iso-indol,

diferente do resultado de "XPS" que considera que a Pt está no centro da molécula plana²⁷. O melhor resultado de ajuste da curva²⁸ mostrou duas distâncias interatômicas para Pt – Pt em 3,69 e 4,04 Å e foi possível sugerir uma estrutura côncava para a molécula, atribuindo a essa estrutura não planar um *overlap* atrativo de orbitais d_{z²} da Pt²⁷.

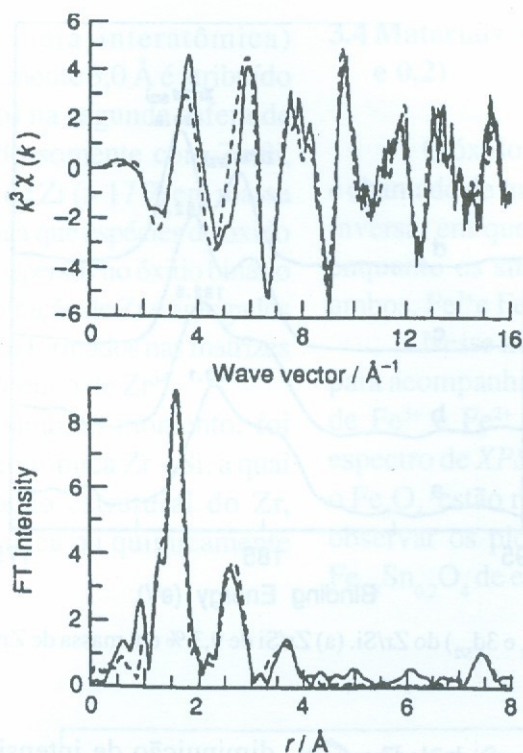


Figura 6: Espectro "EXAFS" da borda K – Pt para a ftalocianina de platina.

3.3 Óxido Binário (ZrO_2/SiO_2) Preparados pelo Processo "Sol-Gel"

O óxido de zircônio é um material extremamente utilizado. A utilização do método "sol-gel" para a obtenção de óxidos binários (ZrO_2/SiO_2 ; Zr/Si) apresenta a vantagem de o zircônio estar altamente disperso na matriz, além de o material apresentar alta área superficial e volume de poro elevado, bem como uma interação forte de Zr com o silício²⁹. Aqui aplicaremos as técnicas "XPS" e "EXAFS" na caracterização desse óxido binário.

Para o óxido binário Zr/Si o "XPS", relacionou-se as transições de fotoelétron de Zr(3d). A Figura 7 mostra os espectros dessa banda para o Zr/Si contendo diferentes conteúdos de zircônio. No espectro de "XPS", observamos o duplete característico do zircônio +4. Observamos também um aumento gradual na resolução nos sinais de "XPS" do Zr($3d_{3/2}$) e Zr($3d_{5/2}$) com o aumento de zircônio no óxido binário.

A energia de ligação da banda ($3d_{5/2}$) deslocou-se para valores maiores (0,8 eV) para o Zr/Si, contendo menos que 17 % em massa. Essa mudança de energia de ligação pode ser atribuída à pequena relaxação de energia para espécies de óxido de zircônio altamente dispersos³⁰, quando comparados ao ZrO_2 pó. Além disso, a elevada razão da intensidade dos picos Zr($3d_{5/2}$)/Si($2p_{1/2}$) para o óxido binário com a maior proporção de zircônio, sugere o enriquecimento de íons Zr na região da superfície³¹, visto que o "XPS" é uma técnica de caracterização de superfície.

No estudo de óxido binário (Zr/Si), a aplicação da espectroscopia "EXAFS" levou a resultados interessantes que permitiram uma melhor compreensão da estrutura³² do Zr/Si, como, por exemplo, o comportamento do óxido binário variando o conteúdo de Zr no mesmo. O objetivo da análise foi determinar as distâncias interatômicas (Zr – O, Zr – Zr) para as diferentes concentrações de Zr no óxido binário.

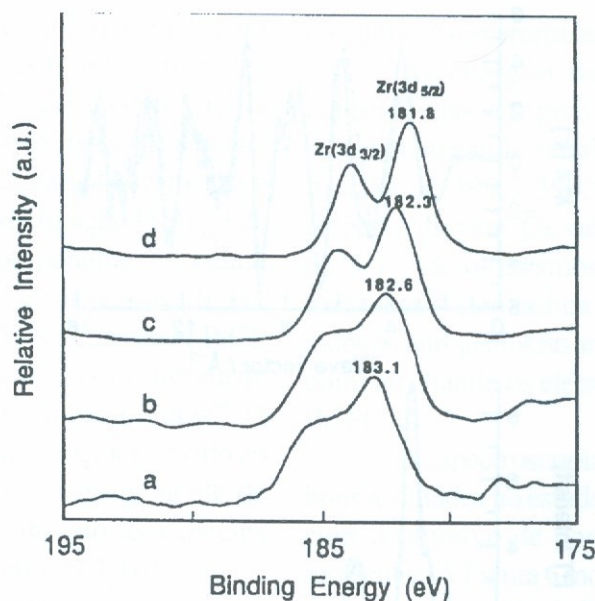


Figura 7: Espectro de "XPS" do Zr ($3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$) do Zr/Si. (a) Zr/Si de 9,3 % em massa de ZrO_2 ; (b) 17 % em massa; (c) 55,2 % em massa; (d) ZrO_2 pó.

A Figura 8 mostra a transformada de Fourier para o espectro "EXAFS", para Zr/Si e para o ZrO_2 pó como referência. Nessa figura, observamos um pico em aproximadamente $1,6 \text{ \AA}$ referente aos átomos vizinhos de oxigênio, localizados na primeira esfera de coordenação (Zr – O). Esse pico apresenta uma

diminuição de intensidade com a diminuição do conteúdo de Zr nos óxidos binários, indicando que os sítios não saturados coordenadamente são formados nas espécies do óxido de zircônio. Assim, o número de coordenação do óxido determinado pela análise muda de 7 para 5 com a diminuição de Zr nos óxidos³³.

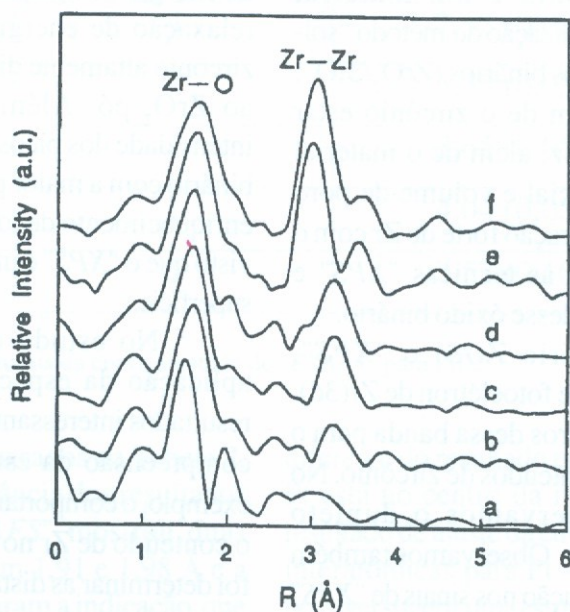


Figura 8: Transformada de Fourier do espectro de "EXAFS". (a) Zr/Si de 3,9 % em massa como ZrO_2 ; (b) 17,0 % em massa; (c) 45,1 % em massa; (d) 55,2 % em massa; (e) 67,2 % em massa; e (f) ZrO_2 pó.

Outro pico (distância interatômica) aparecendo em aproximadamente 3,0 Å é atribuído para átomos de Zr (vizinho) na segunda esfera de coordenação, e é observado somente com Zr/Si, contendo elevado conteúdo de Zr (> 17 % em massa de ZrO_2). Esse resultado indica que espécies de óxido de zircônio estão altamente dispersos no óxido binário Zr/Si, tendo reduzida concentração de Zr e agregados de partículas finas de ZrO_2 são formados nas matrizes SiO_2 com o aumento do conteúdo de Zr³⁴.

Nesse estudo, em nenhum momento, foi mencionada a distância interatômica Zr – Si, a qual poderia fornecer informação estrutural do Zr, esclarecendo se o Zr está física ou quimicamente ligado na matriz.

3.4 Materiais de composição $Fe_{3-x}Sn_xO_4$ ($x = 0,1$ e $0,2$)

O óxido de ferro de composição Fe_3O_4 , que é chamado de magnetita, adota a estrutura espinélio inversa, em que Fe^{3+} ocupa os sítios tetraédricos, enquanto os sítios octaédricos são ocupados por ambos, Fe^{3+} e Fe^{2+} .

Nesse material, a técnica "XPS" foi utilizada para acompanhar o desenvolvimento das espécies de Fe^{3+} e Fe^{2+} na incorporação de estanho³⁵. O espectro de XPS do Fe(2p) para as amostras e para o Fe_3O_4 estão representados na Figura 9. Pode-se observar os picos Fe($2p_{3/2}$) para o $Fe_{2,9}Sn_{0,1}O_4$ e $Fe_{2,8}Sn_{0,2}O_4$ de energia de ligação em 710,4 e 710,0

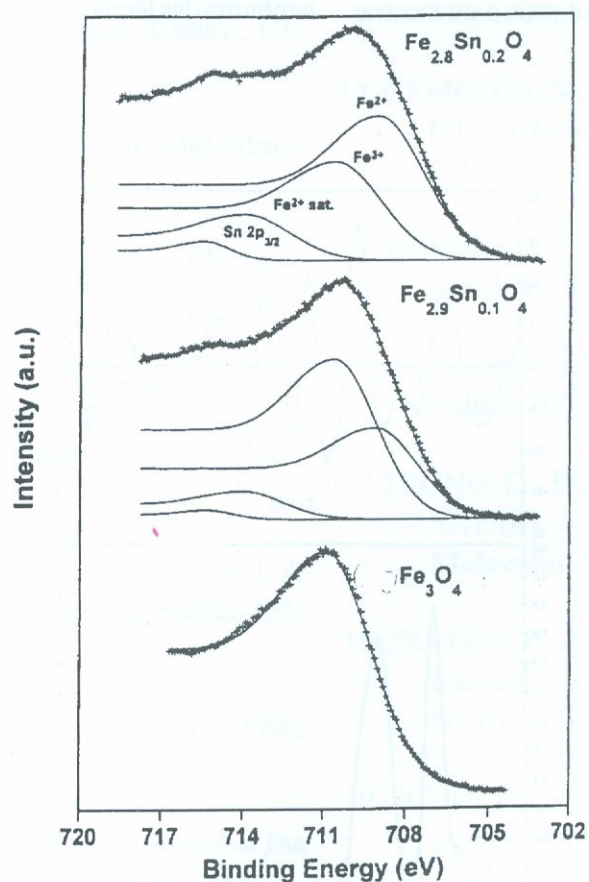


Figura 9: Espectro de "XPS" do Fe(2p).

eV, respectivamente, que são similares ao pico Fe_3O_4 de energia de ligação em 710,9 eV³⁶.

A mudança para energia de ligação menor do nível $\text{Fe}(2p_{3/2})$, o alargamento do pico $\text{Fe}(2p)$ e o desenvolvimento da estrutura satélite (com o aumento da incorporação de estanho) são indicativos³⁷ do aumento do conteúdo de Fe^{2+} com o aumento da quantidade de estanho que são incorporados na estrutura do Fe_3O_4 . Isso pode ser demonstrado pelo fato de o pico em $\text{Fe}(2p_{3/2})$ do Fe_3O_4 ser característico de Fe^{3+} ; contudo, o Fe_3O_4 contém Fe^{3+} e Fe^{2+} , sendo que a superfície é oxidada e aparece somente a contribuição do Fe^{3+} .

No espectro de "XPS" foi observado também o pico em 715,4 eV correspondendo à energia de ligação do nível de caroço para $\text{Sn}(2p_{3/2})$. Esse pico foi visível nas duas amostras preparadas com estanho³⁵.

A técnica "EXAFS" foi utilizada para mostrar

o comportamento do estanho, quando é incorporado no composto Fe_3O_4 . A Figura 10 mostra o espectro de EXAFS da borda K do estanho e sua transformada de Fourier para o composto $\text{Fe}_{2,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_4$.

Os resultados mostraram que o estanho pode ser coordenado por 6 átomos de oxigênio em uma distância de 2,037 Å. O átomo de estanho no composto $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$, adota o sítio de coordenação octaédrico. A distância Sn – O iguala-se bem ao que foi observado³⁸ em dióxido de estanho em 2,041 Å.

Pelo resultado das duas técnicas, a troca de Fe^{3+} por Sn^{4+} no composto Fe_3O_4 é alcançada pela substituição nos sítios octaédricos da estrutura espinélio inversa e é acompanhada³⁵ pela redução parcial de Fe^{3+} para Fe^{2+} . A possível presença de outro estado de oxidação do estanho não foi investigada por nenhuma das técnicas.

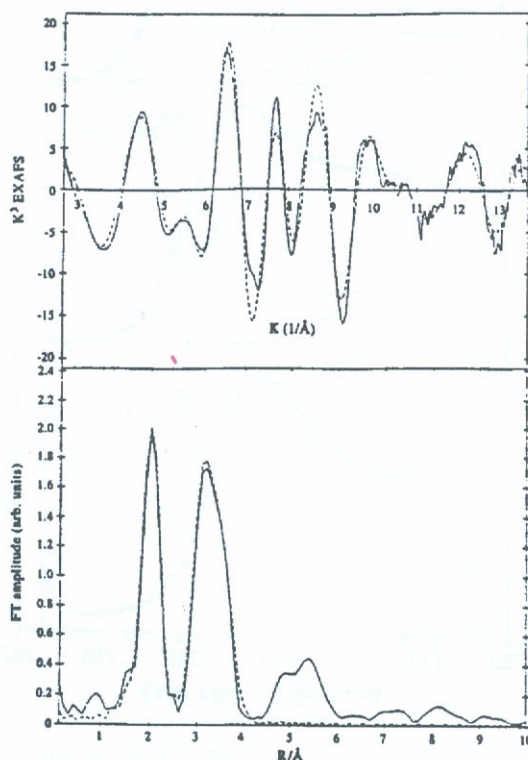


Figura 10: Espectro de "EXAFS" e sua transformada de Fourier.

Conclusão

A utilização das técnicas "XPS" e "EXAFS" na caracterização de superfícies pode nos trazer informações estruturais a respeito da geometria, estado de oxidação, composição e impurezas dos materiais trabalhados.

O uso simultâneo é uma importante ferramenta no estudo de superfícies de materiais, mas somente deve ser utilizado como última medida, uma vez que se torna necessário conhecer melhor as propriedades do composto com que se está trabalhando.

Bibliografia

01. McGUIRE, G. E.; SWANSON, M. L.; PARIKH, N. R.; SIMKO, S.; WEISS, P. S.; FERRIS, J. H.; NEMANICH, R. J.; CHOPRA, D. R.; CHOURASIA, A. R. *Anal. Chem.*, 67, 1995, 199R.
02. MARTIN, J. M.; BELIN, M. *Thin Solid Films*. 236, 1993, 173.
03. SNITH, G. C. *Surface Analysis by Electron Spectroscopy*. New York: Plenum, 1994.
04. LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORGIGA, S.; ZECCHINA, A. *Catalysis Today*. 34, 1997, 307.
05. MUKHOPADHYAY, S. M.; GAROFALINI, S. H. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 126, 1990, 202.
06. TRAVERSE, A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 7(3), 1996, 199.
07. MIYANAGA, T; FUJIKAWA, T. *Journal of the Physical of Japan* 63(10), 1994, 3683.
08. FUJIKAWA, T. MIYANAGA, T. *Journal of the Physical of Japan*. 62(11), 1993, 4108.
09. VAYSSILOV, G. N. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 39(3), 1997, 209
10. BLASCO, T.; CAMBLOR, M. A.; FIERRO, J. L. G.; PARIENTE, J. P., *Microporous Mat.*, 3, 1994, 259.
11. DAVIS, R. J.; LIU, Z. *Chem. Mater.* 9, 1997, 2311.
12. CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; MARTINEZ, A.; PARIENTE, P. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 589.
13. BLASCO, T.; CAMBLOR, M. A.; FIERRO, J. L.G.; PARIENTE, J. P., *J. Am. Chem Soc.* 115, 1993, 11806.
14. CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; PARIENTE, P. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1557.
15. BEHRENS, P.; FELSCHE, J.; NIEMAN, W., *Catal. Today*. 8, 1991, 479
16. FARGES, F. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 204, 1996, 53.
17. TRONG, D.; BONNEVIOT, L.; BITTAR, A.,; SAYARI, A.; KALIAGUINE, S. *Journal of Molecular Catalysis*. 74, 1992, 233.
18. FARGES, F.; BROWN, G. E. Jr.; REHR, J. J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(16), 1996, 3023.
19. SCHULTZ, E.; FERRINI, C.; PRINS, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 1993, 490.
20. PIE, S.; ZAJAK, W.; KADUCK, J. A.; FABER, J.; BOYNOV, B. I.; DUCK, D.; FAZZINI,

- D.; MORRISON, T. I.; YANG, D. S. *Catal. Lett.* 21, 1993, 333.
21. SCHULTZ, E.; FERRINI, C.; PRINS, R. *Catal. Lett.* 14, 1992, 221.
22. BIOUL, A.; COOWAR, F.; CONTAMIN, A.; SCARBECK, G.; SAVY, M.; HAN, D. V. D.; RIGA, J.; VERBIST, J. J., *J. Electroanal. Chem.* 350, 1993, 189.
23. _____. *J. Electroanal. Chem.* 335, 1992, 163.
24. KIM, J. W.; LEE, H. G.; KIM, S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 85, 1997, 35.
25. CARNIATO, S.; DUFOUR, G.; ROCHET, F.; CHAQUIN, P.; GIESSNER-PRETTRE, C. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 67, 1994, 189.
26. YANG, J. C.; KIM, Y. C.; SHUL, Y. G.; SHIN, C. H.; LEE, T. K. *Applied Surface Science.* 121/122, 1997, 525.
27. CHANG, Y. H.; CHOI, K. H.; FORD, W.; CHO, S. J.; RYOO, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 786.
28. MIGUEL, S. R.; SCELZA, O. A.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; LECEA, C. S.-M.; CAZOLA-ARMORÓS, D; LINARES-SOLANO, A. *Applied Catalysis A: General.* 170, 1998, 93.
29. SHISHIODO, T.; TANAKA, T; HATTORI, H. *Journal of Catalysis.* 172, 1997, 24.
30. MOO, S.C.; FUJINO, M.; YAMASHITA, H.; ANPO, M., *J. Phys. Chem. B.* 101, 1997, 369.
31. TANAKA, T.; YOSHIDA, H.; NAKATSUKA, K.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88, 1992, 2297.
32. BOSMAN, H. J. M.; KRUISSINK, E. C.; SPOEL, van der J.; BRINK, vanden F., *J. Catal.* 148, 1994, 660.
33. MILLER, J. B.; KO, E. I., *Journal of Catalysis.* 159, 1996, 58.
34. DURAUD, J. P.; JOLLET, F.; THROMAT, N.; GAUTIER, M.; MAIRE, P.; GRESSUS, C.; DARTYGE, E., *J. Am. Ceram. Soc.* 73(8), 1990, 2467.
35. BERRY, F. J.; SKINNER, S. J.; HELGASON, O.; BILSBORROW, R.; MARCO, J. F. *Polyhedron.* 17(1), 1998, 149.
36. WELSH, I. D.; SHERWOOD, P. M. A. *Phys. Rev. B.* 40, 1989, 6386.
37. KUIVILA, C. S.; BUTT, J. D.; SATIR, P. C. *Appl. Surf. Sci.*, 32, 1988, 99.
38. BERRY, F. J.; HELGASON, O.; JONSON, K.; SKINNER, J. *Solid State Chem.* 122, 1996, 353.