

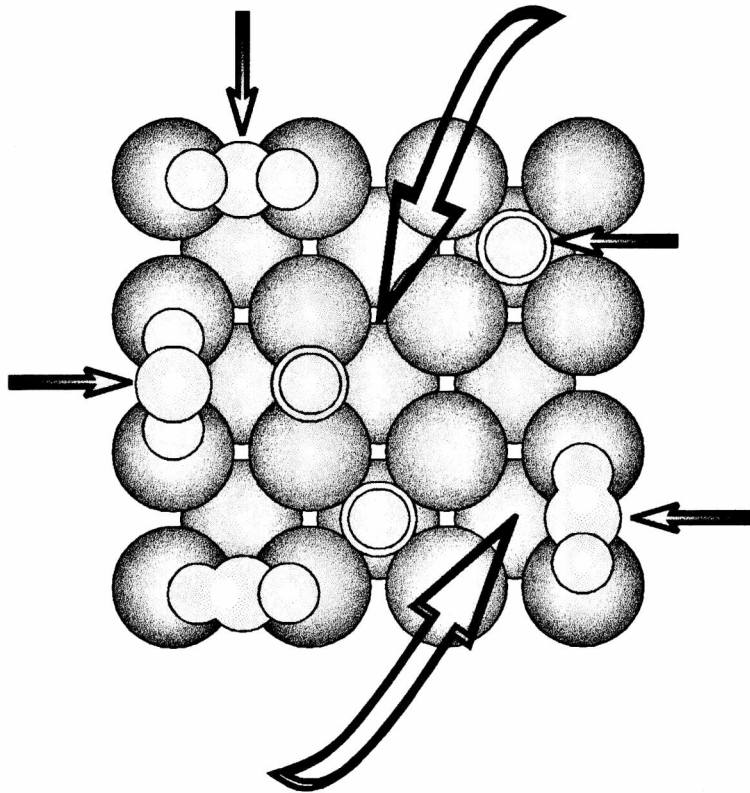
27 JUN 2005

T. 174



FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS  
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO  
DE FISICA

***ESTUDIO DE SUPERFICIES DE MOLIBDENO Y SU  
INTERACCION CON DIOXIDO DE CARBONO Y OXIGENO***



***LUIS DEMETRIO LOPEZ-CARREÑO***

***1997***





**Universidad Nacional de La Plata**  
*Facultad de Ciencias Exactas*

**Estudio de Superficies de Molibdeno y su  
Interacción con Dióxido de Carbono y Oxígeno**

Tesis para optar al título de:

**Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas**

Presentada por:

**Luis Demetrio López-Carreño**

**1997**





Luis Demetrio López-Carreño

**Estudio de Superficies de Molibdeno y su  
Interacción con Dióxido de Carbono y Oxígeno**

**Tesis dirigida por:**

Prof. Dr. José María Heras

*realizada en el:*

**Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas  
Teóricas y Aplicadas, INIFTA**



**A Stella, mi esposa  
y a Juan Camilo, mi hijo**



## ***Agradecimientos***

*Deseo expresar mi agradecimiento a:*

*Prof. Dr. José María Heras, por su valioso y constante apoyo durante el desarrollo de éste trabajo, así como por su actitud siempre crítica*

*Dra. Lidia Viscido, por su confianza y su permanente colaboración en lo académico así como en lo personal.*

*Lic. Guillermo Benitez, 'el experto en Auger', por la horas de trabajo compartidas, por su desinteresada colaboración y por las valiosas discusiones que mantuvimos, generalmente, alrededor de un buen mate.*

*Al Dr. A. Arvía, Director del INIFTA, y en su nombre a los investigadores, al personal de apoyo, administrativos y de servicios, agradezco su amabilidad y generosidad al acogerme en esta institución y hacerme sentir, de algún modo, parte de ella.*

*A las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata*

*A las siguientes instituciones por el apoyo económico:*

*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), de la Argentina.*

*Programa Internacional en Ciencias Físicas (IPPS) de la Universidad de Uppsala, Suecia.*

*Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología 'Francisco José de Caldas' (COLCIENCIAS).*

*y muy especialmente a mi esposa y a mi hijo, por el sacrificio que han realizado, por su comprensión, paciencia y apoyo incondicional, cosas sin las cuales este trabajo no hubiera podido ser realizado.*



# INDICE GENERAL

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.1 GENERALIDADES .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1.2 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS Y CONCEPTOS BÁSICOS.....</b>                  | <b>5</b>  |
| 1.2.1 ADSORCIÓN, DIFUSIÓN, DESORCIÓN.....                                   | 5         |
| 1.2.2 FUNCIÓN TRABAJO.....  | 5         |
| 1.2.3 PROCESOS EN LA SUPERFICIE .....                                       | 10        |
| 1.2.4 NECESIDAD DEL ULTRA ALTO VACÍO (UAV) .....                            | 11        |
| <b>1.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES .....</b>                        | <b>12</b> |
| <b>1.4 ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>                           | <b>14</b> |
| 1.4.1 LA MOLÉCULA DE CO <sub>2</sub> .....                                  | 14        |
| 1.4.2 INTERACCIÓN DEL CO <sub>2</sub> CON SUPERFICIES METÁLICAS.....        | 18        |
| 1.4.2.1 Interacción del CO <sub>2</sub> con el Mo .....                     | 23        |
| 1.4.3 INTERACCIÓN DEL CO CON SUPERFICIES DE METALES DE TRANSICIÓN .....     | 23        |
| 1.4.3.1 Interacción del CO con el Mo .....                                  | 23        |
| 1.4.4 INTERACCIÓN DEL O <sub>2</sub> CON EL MO .....                        | 24        |
| <b>1.5 JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DEL PRESENTE TRABAJO.....</b> | <b>25</b> |
| 1.5.1 JUSTIFICACIÓN .....   | 25        |
| 1.5.2 OBJETIVOS.....  | 26        |
| 1.5.3 METODOLOGÍA .....   | 26        |
| <b>1.6 ORGANIZACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.....</b>                           | <b>27</b> |

## CAPITULO 2

### DESCRIPCION DEL EQUIPO Y LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.1 GENERALIDADES .....</b>                      | <b>31</b> |
| <b>2.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....</b> | <b>31</b> |
| 2.2.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA SUAV-1.....           | 31        |
| 2.2.1.1 Sistema de evacuación de gases.....         | 33        |
| 2.2.1.2 La cámara de tratamiento.....               | 33        |
| 2.2.1.3 El manómetro de ionización .....            | 34        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 2.2.1.4    | El espectrómetro de masa.....                                  | 34        |
| 2.2.1.5    | El cañón de iones.....   | 35        |
| 2.2.1.6    | Sistema de bombeo diferencial del espectrómetro de masa.....   | 37        |
| 2.2.1.7    | Sistema de manipulación de la muestra.....                     | 38        |
| 2.2.1.8    | Sistema de dosificación de gases.....                          | 40        |
| 2.2.1.9    | Sistema de calefacción general del equipo.....                 | 40        |
| 2.2.1.10   | Adquisición automática de datos.....                           | 41        |
| 2.2.2      | DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA SUAV-2.....                            | 42        |
| <b>2.3</b> | <b>DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>         | <b>44</b> |
| 2.3.1      | MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO (WF).....                           | 44        |
| 2.3.1.1    | El método fotoeléctrico.....                                   | 45        |
| 2.3.1.2    | Montaje experimental.....                                      | 47        |
| 2.3.2      | ESPECTROSCOPIA DE DESORCIÓN TÉRMICA (TDS).....                 | 49        |
| 2.3.3      | ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES).....                  | 55        |
| 2.3.3.1    | Mecanismo del proceso Auger.....                               | 57        |
| 2.3.3.2    | Nomenclatura de las transiciones Auger.....                    | 59        |
| 2.3.3.3    | Energía y forma de los picos Auger.....                        | 62        |
| 2.3.3.4    | Efectos químicos sobre los espectros Auger.....                | 63        |
| 2.3.4      | ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS)..... | 64        |

**CAPITULO 3**

**CARACTERIZACION DE LA CHAPA DE MOLIBDENO**

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>3.1</b> | <b>GENERALIDADES.....</b>  | <b>71</b> |
| <b>3.2</b> | <b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....</b>  | <b>72</b> |
| 3.2.1      | INDEXADO DEL ESPECTRO DE DIFRACCIÓN.....   | 72        |
| 3.2.2      | DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED.....  | 74        |
| 3.2.3      | DETERMINACIÓN DE LA ORIENTACIÓN PREFERENCIAL.....  | 79        |
| 3.2.4      | DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS CRISTALES.....   | 81        |
| <b>3.3</b> | <b>ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES).....</b>   | <b>83</b> |
| 3.3.1      | EL ESPECTRO DE LA CHAPA DE MOLIBDENO.....  | 83        |
| 3.3.2      | ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS ESPECTROS AUGER.....  | 88        |
| 3.3.3      | EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN SUPERFICIAL DE LA CHAPA DE Mo DURANTE EL<br>PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA..... | 90        |
| <b>3.4</b> | <b>MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO FOTOELÉCTRICA (WF).....</b>  | <b>96</b> |



|  |            |
|--|------------|
| 3.4.1 CAMBIOS EN LA FUNCIÓN TRABAJO ( $E\phi$ ) DE LA CHAPA DE MO DURANTE EL PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA .....                       | 96         |
| 3.4.2 CORRELACIÓN CUANTITATIVA ENTRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE Y SU FUNCIÓN TRABAJO FOTOELÉCTRICA.....               | 98         |
| <b>3.5 ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS) .....</b>   | <b>105</b> |
| 3.5.1 EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LA CHAPA DE MO DURANTE EL PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA.....                 | 105        |
| 3.5.2 OBTENCIÓN DE LA SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE PÉRDIDA DE ENERGÍA .....                | 108        |
| 3.5.3 EVALUACIÓN DE LA SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA A PARTIR DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA $\varepsilon(K, \omega)$ . ..... | 110        |

## CAPITULO 4

### INTERACCION DEL DIOXIDO DE CARBONO CON LA CHAPA DE MOLIBDENO

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1 GENERALIDADES .....</b>   | <b>119</b> |
| <b>4.2 ESPECTROSCOPIA DE DESORCIÓN TÉRMICA RELÁMPAGO (FTDS).....</b>   | <b>119</b> |
| 4.2.1 DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE FTD.....   | 123        |
| 4.2.2 MODELO ESTADÍSTICO PARA LA ADSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....  | 127        |
| 4.2.3 EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE LOS ESPECTROS DE FTD.....   | 132        |
| 4.2.4 ESQUEMA DE LA INTERACCIÓN DEL CO <sub>2</sub> CON LA CHAPA DE MO A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE FTD.....   | 137        |
| <b>4.3 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES) .....</b>  | <b>137</b> |
| 4.3.1 EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE MOLIBDENO DURANTE LA EXPOSICIÓN AL CO <sub>2</sub> ..... | 138        |
| 4.3.2 CURVAS DE ADSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....   | 146        |
| 4.3.3 CAMBIO DE LA FUNCIÓN TRABAJO DURANTE LA ADSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....                               | 150        |

## CAPITULO 5

### INTERACCION DEL OXIGENO CON LA CHAPA DE MOLIBDENO

|  |            |
|--|------------|
| <b>5.1 GENERALIDADES .....</b>   | <b>157</b> |
| <b>5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....</b>  | <b>158</b> |
| 5.2.1 INDEXADO DEL ESPECTRO Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD. .... | 159        |
| 5.2.2 ESTIMACIÓN DEL ESPESOR DE LA CAPA DE ÓXIDO.....                                  | 161        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>5.3 ESPECTROSCOPIA DE DESORCIÓN TÉRMICA RELÁMPAGO (FTDS)</b> .....  | <b>165</b> |
| <b>5.4 MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO FOTOELÉCTRICA (WF)</b> .....   | <b>168</b> |
| <b>5.5 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)</b> .....  | <b>171</b> |
| 5.5.1 CURVAS DE ADSORCIÓN DE O <sub>2</sub> .....  | 171        |
| 5.5.2 CAMBIO DE LA FUNCIÓN TRABAJO DURANTE LA ADSORCIÓN DE O <sub>2</sub> .....                                    | 172        |
| 5.5.3 CAMBIOS EN LOS ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE MOLIBDENO DEBIDOS A LA<br>INTERACCIÓN CON O <sub>2</sub> ..... | 172        |
| <b>5.6 ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS)</b> .....   | <b>180</b> |
| 5.6.1 EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LA CHAPA DE Mo DURANTE EL<br>PROCESO DE OXIDACIÓN .....  | 180        |
| 5.6.2 EVALUACIÓN DE LA SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA DE LA CHAPA DE<br>MOLIBDENO OXIDADA.....            | 182        |

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

|  |            |
|--|------------|
| <b>6.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CHAPA DE Mo</b> .....                     | <b>187</b> |
| 6.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....                                      | 187        |
| 6.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.....                          | 188        |
| 6.1.3 MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO .....                                 | 189        |
| 6.1.4 ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES.....          | 189        |
| <b>6.2 INTERACCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO CON LA CHAPA DE Mo</b> ..... | <b>190</b> |
| 6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE DESORCIÓN TÉRMICA .....                        | 190        |
| 6.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.....                          | 191        |
| 6.2.3 MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO .....                                 | 193        |
| 6.2.4 ESQUEMA GENERAL DE LA INTERACCIÓN CO <sub>2</sub> -Mo.....       | 193        |
| <b>6.3 INTERACCIÓN DEL OXÍGENO CON LA CHAPA DE Mo</b> .....            | <b>194</b> |
| 6.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....                                      | 194        |
| 6.3.2 ESPECTROSCOPIA DE DESORCIÓN TÉRMICA .....                        | 194        |
| 6.3.3 MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO.....                                  | 196        |
| 6.3.4 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.....                          | 196        |
| 6.3.5 ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES.....          | 197        |
| <b>6.4 PROSPECTIVAS</b> .....  | <b>197</b> |
| <b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b> .....                                       | <b>199</b> |

# Indice de Figuras

## CAPITULO 1

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURA 1.1:</b> DIAGRAMA DE ENERGÍA POTENCIAL PARA LA ADSORCIÓN DE UNA MOLÉCULA SOBRE UNA SUPERFICIE METÁLICA .....         | 7  |
| <b>FIGURA 1.2:</b> PERFIL DE ENERGÍA POTENCIAL DE UN ÁTOMO EN UNA SUPERFICIE METÁLICA .....                                    | 7  |
| <b>FIGURA 1.3:</b> DIAGRAMA DE WALSH PARA LA MOLÉCULA DE CO <sub>2</sub> .....   | 16 |
| <b>FIGURA 1.4:</b> DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA EL ESTADO BASE Y ALGUNOS ESTADOS EXCITADOS DE LA MOLÉCULA DE CO <sub>2</sub> ..... | 17 |

## CAPITULO 2

|   |    |
|---|----|
| <b>FIGURA 2.1:</b> ESQUEMA GENERAL DEL SISTEMA SUAV-1.....  | 32 |
| <b>FIGURA 2.2:</b> ESQUEMA DEL ESPECTRÓMETRO DE MASA TIPO OMEGATRÓN .....   | 36 |
| <b>FIGURA 2.3:</b> ESQUEMA DEL CAÑÓN DE IONES .....   | 36 |
| <b>FIGURA 2.4:</b> ESQUEMA DEL DEWAR PORTA-MUESTRA Y DEL SISTEMA DE BOMBEO DIFERENCIAL DEL OMEGATRÓN .....                          | 39 |
| <b>FIGURA 2.5:</b> ESQUEMA GENERAL DEL SISTEMA SUAV-2.....  | 43 |
| <b>FIGURA 2.6:</b> MEDIDA DE LA FUNCIÓN TRABAJO POR EL MÉTODO DE FOWLER .....   | 46 |
| <b>FIGURA 2.7:</b> MONTAJE EXPERIMENTAL PARA MEDIR LA FUNCIÓN TRABAJO POR EL MÉTODO FOTOELÉCTRICO .....                             | 48 |
| <b>FIGURA 2.8:</b> CURVA UNIVERSAL DEL CAMINO LIBRE MEDIO PARA EL DESPLAZAMIENTO DE ELECTRONES EN UN SÓLIDO.....                    | 56 |
| <b>FIGURA 2.9:</b> REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA DISTRIBUCIÓN N(E) DE ELECTRONES DISPERSADOS Y EMITIDOS POR UNA SUPERFICIE ..... | 56 |
| <b>FIGURA 2.10:</b> PROCESOS DE RELAJACIÓN DE UN ÁTOMO EXCITADO POR LA CREACIÓN DE UNA VACANCIA EN SUS NIVELES INTERNOS.....        | 58 |
| <b>FIGURA 2.11:</b> DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA EN LA MATERIA CONDENSADA.....  | 61 |

## CAPITULO 3

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURA 3.1:</b> DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DE LA CHAPA DE MOLIBDENO ..... | 75 |
| <b>FIGURA 3.2:</b> ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA CHAPA DE MO .....        | 80 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>FIGURA 3.3:</b> ESPECTRO AUGER DE LA CHAPA DE MOLIBDENO .....  | 87  |
| <b>FIGURA 3.4:</b> EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE <b>Mo</b> DURANTE EL<br>PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA .....  | 91  |
| <b>FIGURA 3.5:</b> CAMBIO DE LA DENSIDAD SUPERFICIAL DE ÁTOMOS DE OXÍGENO DURANTE EL<br>PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DE LA CHAPA DE <b>Mo</b> .....                        | 95  |
| <b>FIGURA 3.6:</b> CURVAS EXPERIMENTALES DE FOWLER DE LA CHAPA DE <b>Mo</b> SOMETIDA A DIFERENTES<br>TRATAMIENTOS .....   | 97  |
| <b>FIGURA 3.7:</b> EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE <b>Mo</b> SOMETIDA A<br>NUMEROSOS CICLOS DE CALENTAMIENTO .....                                      | 99  |
| <b>FIGURA 3.8:</b> EJEMPLO DEL AJUSTE DE UNA DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE FOWLER<br>DURANTE LA SEGREGACIÓN DE ÁTOMOS DE <b>Ca</b> A LA SUPERFICIE DE <b>Mo</b> ..... | 103 |
| <b>FIGURA 3.9:</b> ESPECTROS DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS) DE LA CHAPA DE <b>Mo</b><br>SOMETIDA A DIFERENTES TRATAMIENTOS .....                            | 106 |
| <b>FIGURA 3.10:</b> SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA EVALUADA A PARTIR DE LOS<br>ESPECTROS EELS DE FIGURA 3.9 .....  | 109 |
| <b>FIGURA 3.11:</b> AJUSTE DE LA SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA DE LA FIGURA 3.10..  | 113 |
| <b>FIGURA 3.12:</b> FUNCIONES DE PÉRDIDA DEL <b>Mo</b> Y SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA DEL<br><b>Mo</b> EVALUADA TEÓRICAMENTE.....                            | 114 |

#### CAPITULO 4

|   |     |
|---|-----|
| <b>FIGURA 4.1:</b> EVOLUCIÓN DE LA SEÑAL DEL OMEGATRÓN CORRESPONDIENTE A LA RELACIÓN<br>$M/E=44$ , LUEGO DE EXPONER LA CHAPA DE <b>Mo</b> A $\text{CO}_2$ ..... | 121 |
| <b>FIGURA 4.2:</b> ESPECTROS CORREGIDOS DE FTD DE $\text{CO}_2$ Y $\text{CO}$ .....   | 122 |
| <b>FIGURA 4.3:</b> EJEMPLO DE LA DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE FTD DE $\text{CO}_2$ .....   | 125 |
| <b>FIGURA 4.4:</b> EJEMPLO DE LA DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE FTD DE $\text{CO}$ .....   | 126 |
| <b>FIGURA 4.5</b> EVOLUCIÓN DE LA INTENSIDAD INTEGRADA DE CADA UNO DE LOS PICOS DE<br>DESORCIÓN EN FUNCIÓN DE LA EXPOSICIÓN A $\text{CO}_2$ .....               | 128 |
| <b>FIGURA 4.6:</b> VISTA SUPERIOR DEL PLANO (100) DEL <b>Mo</b> Y POSIBLES SITIOS PARA LA ADSORCIÓN<br>DE LA MOLÉCULA DE $\text{CO}_2$ .....                    | 130 |
| <b>FIGURA 4.7:</b> ESPECTROS DE FTD SIMULADOS SUPONIENDO UNA DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA PARA<br>LA ENERGÍA DE DESORCIÓN .....                                       | 136 |
| <b>FIGURA 4.8:</b> ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE <b>Mo</b> DURANTE LA EXPOSICIÓN A $\text{CO}_2$ .....   | 139 |
| <b>FIGURA 4.9:</b> EVOLUCIÓN DEL GRUPO DE TRANSICIONES AUGER $\text{N}_{2,3}\text{VV}$ DEL <b>Mo</b> DURANTE LA<br>EXPOSICIÓN AL $\text{CO}_2$ .....            | 142 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>FIGURA 4.10:</b> EVOLUCIÓN DEL GRUPO DE TRANSICIONES AUGER KVV DEL C DURANTE LA EXPOSICIÓN AL CO <sub>2</sub> .....                                  | 144 |
| <b>FIGURA 4.11:</b> EVOLUCIÓN DEL GRUPO DE TRANSICIONES AUGER N <sub>2,3</sub> VV DEL MO DURANTE LA EXPOSICIÓN DE LA MUESTRA AL HAZ DE ELECTRONES ..... | 145 |
| <b>FIGURA 4.12:</b> CURVAS DE ADSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> SOBRE MO Y CUBRIMIENTO DE CO <sub>2</sub> DURANTE LA ADSORCIÓN A 130 K .....                 | 148 |
| <b>FIGURA 4.13:</b> CURVAS DE LANGMUIR PARA DETERMINAR EL ORDEN DE LA CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> SOBRE MO .....                        | 149 |
| <b>FIGURA 4.14:</b> CAMBIO DE LA FUNCIÓN TRABAJO DE LA CHAPA DE MO DURANTE LA ADSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> .....  | 152 |

## CAPITULO 5

|  |     |
|--|-----|
| <b>FIGURA 5.1:</b> ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA CHAPA DE MO OXIDADA .....  | 160 |
| <b>FIGURA 5.2:</b> A) DISMINUCIÓN EN LA INTENSIDAD RELATIVA DE LA REFLEXIÓN (200) DEL MO DURANTE EL PROCESO DE OXIDACIÓN. B) ESPESOR DE LA CAPA DE OXIDO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN AL O <sub>2</sub> ..... | 164 |
| <b>FIGURA 5.3:</b> ESPECTROS CORREGIDOS DE FTD DE O <sub>2</sub> .....   | 166 |
| <b>FIGURA 5.4:</b> A) CAMBIO DE LA FUNCIÓN TRABAJO DE LA CHAPA DE MO DURANTE LA EXPOSICIÓN AL O <sub>2</sub> . B) CUBRIMIENTO DE O <sub>2</sub> DURANTE LA EXPOSICIÓN A 300 K .....                                  | 170 |
| <b>FIGURA 5.5:</b> EVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE MO DURANTE LA EXPOSICIÓN AL HAZ DE O <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....  | 173 |
| <b>FIGURA 5.6:</b> ESPECTROS AUGER DE LA CHAPA DE MO LUEGO DE SOMETERLA A DIFERENTES TRATAMIENTOS .....  | 175 |
| <b>FIGURA 5.7:</b> EVOLUCIÓN DEL GRUPO DE TRANSICIONES AUGER MNN DEL MO SOMETIDO A DIFERENTES TRATAMIENTOS .....   | 177 |
| <b>FIGURA 5.8:</b> EVOLUCIÓN DEL GRUPO DE TRANSICIONES AUGER KLL DEL O SOMETIDO A DIFERENTES TRATAMIENTOS .....  | 178 |
| <b>FIGURA 5.9:</b> ESPECTROS DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS) DE LA CHAPA DE MO OXIDADA .....  | 181 |
| <b>FIGURA 5.10:</b> SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN INELÁSTICA DE LA CHAPA DE MO OXIDADA .....  | 183 |

# Indice de Tablas

## CAPITULO 1

|  |    |
|--|----|
| <b>TABLA 1.1:</b> TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES.....                       | 13 |
| <b>TABLA 1.2:</b> INTERACCIÓN DEL CO <sub>2</sub> CON SUPERFICIES METÁLICAS..... | 20 |

## CAPITULO 2

|   |    |
|---|----|
| <b>TABLA 2.1:</b> ESTADO FINAL Y CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL GRUPO DE TRANSICIONES AUGER KLL DEL CARBONO..... | 60 |
|---|----|

## CAPITULO 3

|  |     |
|--|-----|
| <b>TABLA 3.1:</b> POSICIÓN ANGULAR E INTENSIDAD RELATIVA DE LOS PICOS EN EL ESPECTRO XRD DE LA CHAPA DE MO ..... | 72  |
| <b>TABLA 3.2:</b> INDEXADO DEL ESPECTRO DE XRD DE LA CHAPA DE MOLIBDENO .....                                    | 73  |
| <b>TABLA 3.3:</b> DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DEL MO.....   | 76  |
| <b>TABLA 3.4:</b> DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DEL MO. MÉTODO DE COHEN.....                                | 78  |
| <b>TABLA 3.5:</b> NIVELES DE ENERGÍA ATÓMICO DEL MOLIBDENO Y EL TECNECIO.....                                    | 85  |
| <b>TABLA 3.6:</b> ENERGÍA DE LAS TRANSICIONES AUGER DEL MO .....   | 86  |
| <b>TABLA 3.7:</b> FACTORES DE SENSIBILIDAD AUGER DEL MO, C, CA Y O.....  | 94  |
| <b>TABLA 3.8:</b> CALCULO DE LA DENSIDAD SUPERFICIAL DE CA.<br>ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER .....          | 98  |
| <b>TABLA 3.9:</b> CÁLCULO DE LA DENSIDAD SUPERFICIAL DE CA.<br>MEDIDAS DE FUNCIÓN TRABAJO .....                  | 105 |
| <b>TABLA 3.10:</b> COEFICIENTES DE LA EXPANSIÓN DE DRUDE-LINDHARD PARA EL MO.....                                | 116 |

---

# 1

## INTRODUCCION

---

### 1.1 Generalidades

### 1.2 Definición de Términos y Conceptos Básicos

- 1.2.1 Adsorción, difusión, desorción
- 1.2.2 Función trabajo
- 1.2.3 Procesos en la superficie
- 1.2.4 Necesidad del Ultra Alto Vacío (UAV)

### 1.3 Técnicas de Análisis de Superficies

### 1.4 Estado Actual de la Investigación

- 1.4.1 La molécula de CO<sub>2</sub>
- 1.4.2 Interacción del CO<sub>2</sub> con superficies metálicas
- 1.4.3 Interacción del CO con superficies de metales de transición
- 1.4.4 Interacción del O<sub>2</sub> con el Mo

### 1.5 Justificación, Objetivos y Metodología del Presente Trabajo

- 1.5.1 Justificación
- 1.5.2 Objetivos
- 1.5.3 Metodología

### 1.6 Organización del Presente Trabajo

---





# 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Generalidades

El estudio de los diferentes procesos que tienen lugar en las superficies sólidas es de importancia fundamental en una extensa variedad de disciplinas. Fenómenos tan diversos como catálisis heterogénea, corrosión, oxidación, pasivación, crecimiento de películas delgadas, fotoemisión etc., dependen críticamente de las *propiedades* de la superficie. El conocimiento detallado de los *fenómenos de superficie*, promueve el desarrollo de *nuevos* materiales y *nuevas* tecnologías de rápida inserción en la industria. A su vez, las investigaciones científicas son a menudo motivadas por las *necesidades* de la industria.

Una *interfase* sólida se define como un limitado número de capas atómicas que separan dos sólidos en contacto íntimo, y en donde las propiedades físicas y químicas difieren significativamente de las de los sólidos que ella separa.

La *superficie* de un sólido es un tipo particular de interfase, en la cual, el sólido está en contacto con su medio ambiente, es decir, la atmósfera o, en el caso ideal, el vacío. En un metal, la superficie se puede visualizar como el resultado del clivaje a lo largo de planos cristalográficos pertenecientes a los cristales que componen al cristal macizo. En esta circunstancia, los átomos de la superficie exhibirán valencias no saturadas y con ello, una fuerte tendencia a minimizar su energía, por ejemplo, formando enlaces químicos con partículas que incidan desde la fase gaseosa.

Usualmente, se consideran dos casos límites a los efectos de describir las propiedades de la *materia tridimensional*: el gas ideal y el sólido ideal. El gas ideal, está compuesto por partículas puntuales las cuales interactúan únicamente por colisiones elásticas. El sólido ideal es concebido como un ordenamiento periódico de *entidades*

(átomos, iones o moléculas) formando una red sin defectos o impurezas, la cual se extiende al infinito en las tres dimensiones. Evidentemente, ninguno de ellos puede ser alcanzado en la práctica, pero estos modelos resultan muy útiles debido a que sus propiedades pueden describirse de una manera relativamente simple. Las leyes del gas ideal se aplican frecuentemente a sistemas reales teniendo en mente sus limitaciones o modificándolas sobre bases semi-empíricas. Esta aproximación puede también ser usada al considerar las propiedades de la superficie sólida. Una superficie sólida ideal se define, por analogía con el sólido ideal, como un ordenamiento bi-dimensional, perfectamente periódico de *entidades*, extendiéndose hasta el infinito en esas direcciones, sin ningún defecto estructural o partículas extrañas.

Una superficie sólida real, y por extensión un sólido real, dista mucho del arreglo estrictamente periódico de la superficie y del sólido ideal, puesto que contienen irregularidades y fallas internas. Las irregularidades más comunes son los defectos y dislocaciones. Por defectos Schottky se entiende la ausencia de entidades en algunos puntos de la red. Se crean así huecos o vacancias en la estructura cristalina. Los defectos Frenkel están constituidos por partículas ubicadas intersticialmente a los puntos normales de la red. Defectos intersticiales se pueden producir por difusión de impurezas ajenas a la naturaleza del cristal desde el exterior del sólido. Aunque en la descripción de los defectos se asume que las celdas elementales individuales conservan un ordenamiento estrictamente paralelo, en los sólidos reales (imperfectos) cabe esperar algún tipo de desviación de este comportamiento. Estas desviaciones son referidas colectivamente como dislocaciones y consisten básicamente de ligeros desplazamientos de una región del cristal con respecto a otra.

En una superficie real, el número de coordinación de un átomo depende de su ubicación en la superficie. Así, los átomos ubicados en un vértice, en la línea de intersección de dos caras o en el centro de alguna cara plana tienen distinto número de vecinos cercanos con los cuales establecer enlaces. En consecuencia, tales átomos dispondrán de distintos números de enlaces para interactuar con agentes externos; por lo tanto, la actividad superficial del átomo dependerá de su posición geométrica.

Dentro de este contexto, el presente trabajo se propone aportar conocimientos básicos sobre el comportamiento de moléculas sencillas,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  sobre una superficie de molibdeno policristalina. Se eligió este sistema por su reconocida importancia

tecnológica. Por un lado el molibdeno interviene en diversos catalizadores, además, sus óxidos tienen una estructura compleja que le confiere gran versatilidad de uso tecnológico. Finalmente, la molécula de  $\text{CO}_2$  constituye un punto de partida de extrema importancia para el desarrollo de compuestos químicos.

En las sucesivas secciones de este capítulo ahondare en la importancia de la temática elegida.

## 1.2. Definición de Términos y Conceptos Básicos

### 1.2.1 Adsorción, Difusión, Desorción

Sean dos fases en contacto, una de ellas sólida mientras que la otra puede ser líquida o gaseosa. La composición en la interfase puede diferir con respecto a las situadas en el seno de las mismas, aún cuando dichas fases se encuentren en equilibrio. El incremento de la concentración en la interfase relativo a la del seno de las mismas se denomina **adsorción**. La fase sólida en cuya superficie se acumulan partículas de la otra se denomina **adsorbente** y la sustancia adsorbida recibe el nombre de **adsorbato**.

La adsorción puede ser física o química, dependiendo de las fuerzas puestas en juego entre el adsorbente y el adsorbato. La **adsorción física** o **fisisorción** involucra interacciones débiles del tipo Van der Waals, mientras que en la **adsorción química** o **quimisorción** se transfieren y/o comparten electrones dando lugar a la formación de enlaces químicos en la superficie. Por **adsorción disociativa** se entiende la quimisorción de la partícula, seguida de su disociación en dos o más componentes. Si la disociación no tiene lugar, el proceso es conocido como **adsorción molecular**.

El término **desorción** se aplica para denotar la ruptura del enlace adsorptivo y consecuentemente la remoción del adsorbato de la superficie del adsorbente. La desorción térmicamente inducida se llama **termodesorción**. El término **desorción asociativa** (recombinativa), hace referencia a la reacción de recombinación en la superficie de dos o más partículas adsorbidas seguida de la desorción del producto.

La interacción más simple entre una partícula de la fase gaseosa y una superficie sólida comienza con la *colisión* de la partícula incidente (átomos, iones o moléculas) con la superficie. Cuando la partícula se acerca a la superficie, experimenta un potencial atractivo cuyo rango e intensidad depende de la estructura atómica y electrónica de la

superficie. La energía potencial varía periódicamente en la dirección paralela a la superficie y los lugares en que es mínima se denomina **sitio de adsorción**. Sólo una fracción de las partículas incidentes serán atrapadas en este *pozo* de potencial atractivo, quedando así adsorbidas.

El **cubrimiento superficial** ( $\theta$ ) se define para adsorción física como el cociente entre la cantidad de sustancia adsorbida y la necesaria para cubrir toda la superficie del adsorbente con una capa completa de partículas perfectamente empaquetadas. El cubrimiento superficial en un instante de tiempo dado depende del **coeficiente de adhesión** (coeficiente *sticking*)  $S$ , definido como la probabilidad que una partícula que incide sobre la superficie, quede adsorbida.

La partícula adsorbida vibra en todas las direcciones y puede desorber si alcanza la energía  $E_d$  necesaria para remontar la barrera de potencial existente en la dirección normal a la superficie. El **tiempo de residencia** ( $\tau$ ) de la partícula adsorbida, definido como el tiempo medio que permanecen las partículas adsorbidas, está dado por:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (1.1)$$

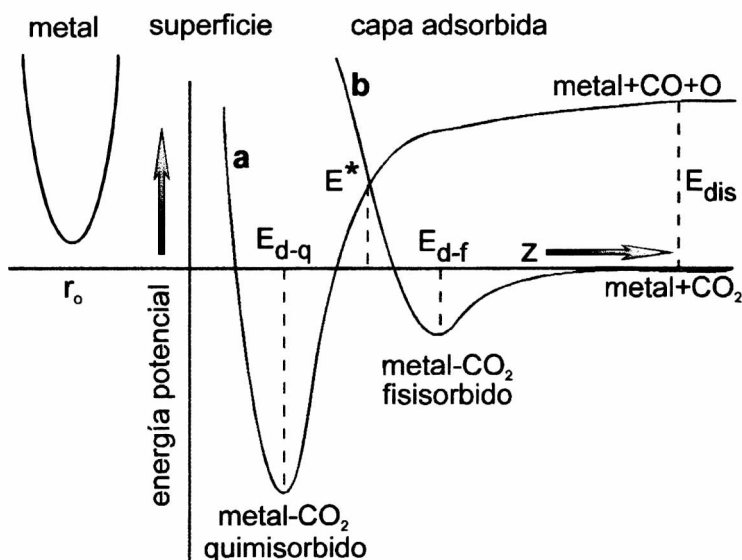
donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Despreciando efectos entrópicos,  $\tau_o$  es una constante del orden de la inversa de la frecuencia de Debye del sólido:  $\approx 10^{-13}$  s. De manera análoga, el tiempo de permanencia de una especie adsorbida en un sitio determinado es:

$$\tau' = \tau'_o \exp\left(\frac{E_{dif}}{kT}\right) \quad (1.2)$$

siendo  $\tau' \ll \tau$ , y  $\tau'_o \neq \tau_o$ . Si  $E_{dif} \geq 10 kT$ , la partícula permanecerá prácticamente inmóvil en un sitio de adsorción particular (**adsorción localizada**). Si  $kT$  excede a  $0.1 E_{dif}$ , la partícula podrá saltar a un sitio vecino. Si  $E_{dif} \leq kT$  la partícula se moverá libremente sobre la superficie formando un *gas bidimensional* (**adsorción no localizada**).

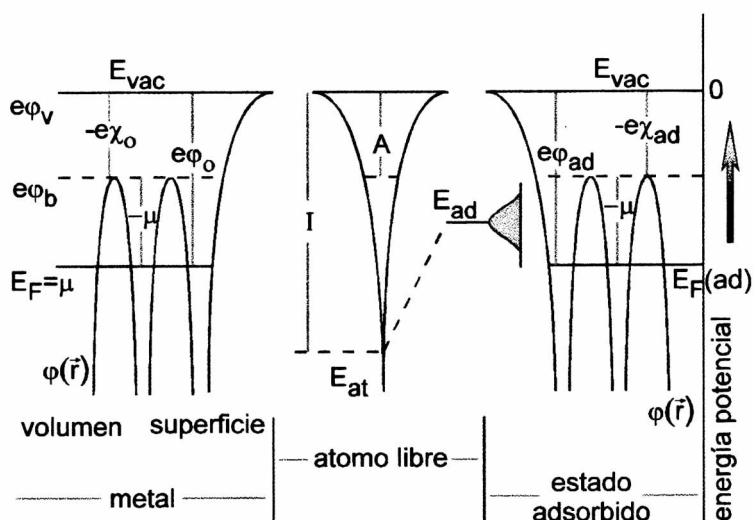
La figura 1.1 muestra un diagrama de la energía potencial de una molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), al aproximarse a una superficie metálica. La curva **a** representa los potenciales que intervienen durante la adsorción química;  $E_{d-q}$  es la energía de desorción desde el estado quimisorbido. La curva **b** es característica de la

adsorción física;  $E_{d-f}$  es la energía de desorción desde el estado fisisorbido. Las curvas **a** y **b**, se entrecruzan a una distancia  $E^*$  por encima del nivel cero de energía que físicamente representa la barrera de potencial que debe ser vencida para que las partículas pasen del estado fisisorbido al quimisorbido.  $E_{dis}$  representa la energía de disociación de la molécula.



**Figura 1.1**

Diagrama de energía potencial asociado a los distintos tipos de adsorción de la molécula de  $\text{CO}_2$  en una superficie metálica. Mas detalles en el texto.



**Figura 1.2**

Perfil de energía potencial de la adsorción de un átomo en una superficie metálica. Los subíndices *ad* y *o* se refieren a las propiedades del metal con y sin adsorbato respectivamente. Detalles en el texto.

## 1.2.2 Función trabajo

La **función trabajo**  $e\phi$  de un metal (WF, por sus siglas en inglés), se define como el mínimo trabajo eléctrico necesario para remover un electrón desde su interior. Puesto que en la práctica sólo es posible medir diferencias de energía, los estados inicial y final, ( $\Psi_o$  y  $\Psi_f$ ) deben estar perfectamente establecidos. Consideremos un metal a  $T \approx 0$  K. Suponemos un estado inicial en el cual un sólido neutro que contiene  $N'$  electrones está en su estado fundamental con una energía  $E_{N'}$ . En el estado final, se ha extraído un electrón del sólido y llevado a una distancia tal que la interacción entre ambos sea despreciable, típicamente  $\approx 10^{-6}$  m. Suponemos que dicho electrón está en reposo con una energía electrostática  $e\phi_v$ . Por su parte, el sólido que ahora contiene  $N' - 1$  electrones es supuesto en su estado fundamental con una energía  $E_{N'-1}$ . De acuerdo con la definición de WF, se tiene que:

$$e\phi = (E_{N'-1} + e\phi_v) - E_{N'} \quad (1.3)$$

Para  $T > 0$  la extracción de un electrón de un metal es considerada, desde el punto de vista de la termodinámica clásica, como un cambio de estado. La diferencia ( $E_{N'} - E_{N'-1}$ ) puede remplazarse por la derivada de la energía libre de Helmholtz ( $F$ ) con respecto al número de electrones ( $N'$ ) a temperatura ( $T$ ) y volumen ( $V$ ) constantes, por lo tanto:

$$(E_{N'} - E_{N'-1}) = \left( \frac{\partial F}{\partial N'} \right)_{T,V} = \mu \quad (1.4)$$

Dicha derivada es el potencial electroquímico  $\mu$  de los electrones y en los metales coincide con el nivel de la energía de Fermi ( $E_F$ ) a  $T=0$  K.

La generalización de la ecuación (1.3) para  $T > 0$  estará dada por:

$$e\phi = e\phi_v - \mu \quad (1.5)$$

Una representación esquemática del potencial electrostático  $\phi(\vec{r})$  en las proximidades de una superficie metálica se muestra en la figura 1.2. En ella se representan las energías que intervienen en la definición de WF.

Tomando  $e\phi_v$  como origen de la escala de energías ( $e\phi_v = 0$ ) es posible distinguir dos contribuciones al valor de WF:

1) Se define el potencial químico ( $\bar{\mu}$ ) de los electrones por la relación:

$$\bar{\mu} = \mu + (e\varphi_v - e\varphi_b) \quad (1.6)$$

donde  $e\varphi_b$  es un nivel de energía característico del potencial electrostático en el interior del metal, y  $\bar{\mu}$  es una propiedad del metal masivo independiente de las condiciones en la superficie.

2) Definimos el potencial de superficie ( $e\chi$ ) por la siguiente expresión:

$$e\chi = (e\varphi_v - e\varphi_b) \quad (1.7)$$

$e\chi$  depende exclusivamente de las características superficiales y aparece como consecuencia de una distribución no-uniforme de la carga eléctrica en dicha región. Combinando las ecuaciones (1.5), (1.6) y (1.7) y recordando la posición del origen en la escala de energías, se tiene:

$$e\varphi = -\bar{\mu} - e\chi \quad (1.8)$$

El potencial  $e\chi$  es una propiedad sensible a la estructura de la superficie. En consecuencia, los diferentes planos cristalográfico de una misma sustancia presentan valores distintos de su WF.

La función trabajo de una muestra policristalina se define como un promedio ponderado de la contribución de los diferentes planos, así:

$$e\bar{\varphi} = \sum_j f_j (e\varphi_j) \quad (1.9)$$

donde  $f_j$  es la fracción de superficie ocupada por el  $j$ -ésimo plano cristalino, cuya función trabajo es  $\varphi_j$ . Cabe destacar que  $e\chi$  y  $\bar{\mu}$  no pueden ser separadas en base a mediciones de  $e\varphi$  solamente.

Si la WF se modifica por un proceso que afecta a la superficie, la adsorción de gases por ejemplo, la magnitud de dicho cambio es igual pero de signo contrario al que sufre el potencial de superficie. En efecto, tomando diferencias en la ecuación (1.8) y teniendo en cuenta que  $\Delta\bar{\mu} = 0$ , resulta que:

$$\Delta(e\varphi) = -\Delta(e\chi) \quad (1.10)$$

La figura 1.2 muestra un esquema del potencial electrostático  $\varphi(\vec{r})$  en las proximidades de una superficie metálica. El nivel de valencia del átomo libre (monovalente) se ubica al

nivel de vacío  $e\phi_v$  de un metal simple con una WF  $e\phi_o$  y una energía de Fermi  $E_F$ . La curva a trazos representa el potencial ión-núcleo para el átomo en el infinito.  $I$ , es la energía de ionización del átomo aislado y  $A$  su afinidad electrónica. El estado *virtual* del átomo adsorbido muestra un corrimiento y un ensanchamiento de su nivel de energía como resultado de la interacción con el sólido, produciendo un cambio tanto en el potencial de superficie  $e\chi$  como en su función trabajo  $e\phi$ . Dichos cambios aportan información importante acerca de la naturaleza de la adsorción y el tipo de unión superficial. Las posiciones relativas de  $I$  del adsorbato con respecto al nivel de Fermi del metal, determinan si los átomos adsorbidos manifiestan una transferencia de carga a/o desde el sólido, o si solo son polarizados por las fuerzas superficiales.

### 1.2.3 Procesos en la superficie

Cualquier reacción química que tenga lugar sobre una superficie sólida involucra diversos procesos, entre los que se puede mencionar esquemáticamente: 1) adsorción sobre la superficie, 2) difusión del adsorbato de un sitio de la superficie a otro, 3) reacciones superficiales, que involucran rompimiento de enlaces, inserción de átomos, reordenamiento atómico, etc. y 4) desorción de los reactivos y/o productos .

Muchas de las reacciones superficiales se estudian a altas presiones (1 a varias atmósferas) para establecer las condiciones de óptimo rendimiento y/o para simular el entorno químico en procesos industriales. En estas circunstancias, la superficie es cubierta rápidamente por al menos una monocapa del adsorbente. Debido a que la energía de activación para la adsorción y la difusión superficial es generalmente pequeña (algunos  $kT$ ) y en muchos casos apreciablemente menor que la energía de activación para la desorción, es posible obtener un equilibrio entre las distintas especies (reactivos, intermediarios, productos) adsorbidas en la superficie. En estas condiciones, la velocidad global del proceso en la superficie puede estar determinado por la velocidad de alguno de los pasos de la reacción y/o de la desorción. En esta circunstancia (pseudo-equilibrio), obtener información sobre la cinética de los distintos procesos resulta muy complicado. Sin embargo, si se reduce la presión, la concentración del adsorbato también se reduce. El adsorbato no satura la superficie (sitios vacíos) y las distintas especies adsorbidas podrían no estar en equilibrio. Continuando con este esquema, la presión puede seguir



reduciéndose hasta el punto en que la velocidad de llegada de los reactivos comience a controlar la reacción en la superficie. En esta situación ideal, los reactivos incidentes pueden “seleccionar” los sitios de adsorción en la superficie. Habrá algunos de ellos más preferidos que otros, por lo que, los efectos de la estructura de la superficie o su composición llegan a ser detectables. Cuando se cambia el cubrimiento superficial, puede cambiar la velocidad relativa de los diferentes pasos elementales de la reacción. En consecuencia, es posible distinguir alguno de los procesos elementales variando la presión y la temperatura para obtener de esta manera una imagen del mecanismo de la reacción.

#### 1.2.4 Necesidad del Ultra Alto Vacío (UAV)

Para estudiar en forma separada la cinética de cada uno de los procesos que tienen lugar en la interfase gas-superficie sólida y determinar la dependencia de los parámetros cinéticos del proceso (orden, energía de activación, factor pre-exponencial, etc.), con la estructura atómica y la composición química de la superficie, es necesario establecer muy cuidadosamente las condiciones experimentales. Es preciso establecer perfectamente la pureza del gas que se estudia así como garantizar una superficie libre de contaminantes y que permanezca así, al menos durante el tiempo necesario para realizar los experimentos. Como ya ha sido mencionado, una superficie sólida limpia es muy reactiva frente a cualquier partícula incidente desde la fase gaseosa. Para mantener las condiciones de pureza superficial es necesario reducir la probabilidad que partículas extrañas colisionen con la muestra. De acuerdo con la teoría cinética del gas ideal, en un recipiente de volumen  $V$  que contiene  $N$  partículas, el número de partículas que inciden sobre una hipotética superficie por unidad de área y en la unidad de tiempo, está dada por:

$$\frac{1}{A} \frac{dN_i}{dt} = \frac{N}{V} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

en donde  $A$  es el área de la superficie,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $m$  la masa de las partículas incidentes. Teniendo en cuenta que, en el marco de la misma teoría:  $pV = NkT$ , con  $p$  la presión del gas, se obtiene finalmente que:

$$\frac{1}{A} \frac{dN_i}{dt} = \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{\frac{1}{2}} p = 2.635 \times 10^{24} \left( \frac{1}{MT} \right)^{\frac{1}{2}} p \quad [\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}] \quad (1.12)$$

con  $p$  la presión del gas en Pascales (Pa) y  $M$  el peso molecular en gramos de las partículas incidentes. Si se supone  $T=300$  K, y que las partículas incidentes son moléculas de CO ( $M=28$ ) se tiene que:  $\frac{1}{A} \frac{dN_i}{dt} = 2.875 \times 10^{22} p$ . Asumiendo un

coeficiente de adhesión  $S$  igual a la unidad (toda partícula incidente es adsorbida), y suponiendo que la formación de una capa adsorbida requiere de  $\approx 3 \times 10^{18}$  partículas  $\text{m}^{-2}$ , el tiempo  $\tau_c$  necesario para la formación de una monocapa de CO será:  $\tau_c \cong \frac{10^{-4}}{p}$  [s].

De esta relación, surge la necesidad de trabajar a presiones  $p < 10^{-8}$  Pa, para garantizar la ausencia de contaminación superficial durante el experimento. El régimen de presiones necesario se denomina ***ultra alto vacío*** (UAV).

El ***Langmuir*** (L) es una unidad de exposición, equivalente a una exposición durante 1 segundo a una presión de  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa.

### 1.3. Técnicas de Análisis de Superficies

A todo estudio de superficies, le es inherente la dificultad de detectar la señal emitida por un pequeño número de átomos de la superficie en un fondo muy intenso originado por los átomos en el volumen del material. Una superficie sólida típica tiene  $\approx 10^{15}$  átomos  $\text{cm}^{-2}$  en comparación con  $\approx 10^{23}$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  en el volumen. El estudio de las propiedades de las superficies con métodos convencionales restringe las muestras que pueden ser estudiadas, a aquellas cuya relación superficie/volumen es grande para que los efectos de superficie lleguen a ser dominantes. El inconveniente natural de este tipo de muestras, radica en que durante la preparación se pierde toda posibilidad de controlar su estructura superficial y su composición, que son factores que juegan un papel importante en las reacciones superficiales. Generalmente, las superficies sólidas con estructuras y composición bien definidas, de interés en ciencia de superficies, tienen un área muy pequeña,  $\approx 1$   $\text{cm}^2$ . Es necesario, entonces, estudiarlas con técnicas *sensibles* a los efectos de superficie.

En general, para estudiar una superficie, se hace incidir sobre ella, en forma controlada, un haz de partículas (electrones, fotones, átomos o iones) y se analiza la distribución de las partículas dispersadas inelásticamente y/o emitidas por la superficie. En este simple contexto, lo que distingue una técnica de otra y su grado de sensibilidad a una determinada propiedad es: a) el tipo y la energía de las partículas incidentes y b) el tipo y el rango de energía de las partículas dispersadas y/o emitidas. En su conjunto, las técnicas de análisis, permiten obtener información importante sobre la superficie, su estructura atómica, su estructura electrónica, composición química, estados de oxidación etc.

En la tabla 1.1 se presenta una síntesis de las técnicas de análisis de superficies más comunes indicadas por el acrónimo en inglés. Las columnas 5 a la 7 hacen referencia a si la técnica permite obtener o no, información relacionada al tipo de enlace químico (EQ), la composición química (CQ) o la estructura electrónica (EE) de la superficie. La columna UAV se refiere a la necesidad de ultra alto vacío para implementar la técnica. El símbolo X hace referencia a la capacidad de la técnica para proporcionar información al respecto y/o necesidad del UAV. Revisiones muy completas sobre el tema pueden ser consultadas en las referencias [1-4].

**Tabla 1.1**  
**Técnicas de Análisis de Superficies**

| <u>Acronimo</u> | <u>Nombre de la técnica</u>                     | <u>Partícula incidente</u> | <u>Partícula dispersada o emitida</u> | <u>EQ</u> | <u>CQ</u> | <u>EE</u> | <u>UAV</u> | <u>Refs.</u> |
|-----------------|---|----------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------------|
| ISS             | Espectroscopia de Dispersión de Iones           | Ion                        | Ion                                   | -         | X         | -         | X          | [5]          |
| MEIS<br>HEIS    | Espectroscopia de Iones de Media y Alta Energía | Ion                        | Ion                                   | X         | X         | -         | X          | [5,6]        |
| SIMS            | Espectrometría de Masa de Iones Secundarios     | Ion                        | Ion                                   | -         | X         | -         | X          | [7]          |
| FIM             | Microscopía de Campo de Iones                   | Campo Eléctrico            | Ion                                   | -         | -         | -         | X          | [8,9]        |
| ESDIAD          | Desorción Estimulada de Iones                   | Electrón                   | Ion                                   | X         | X         | -         | X          | [10]         |
| INS             | Espectroscopia de Neutralización de Iones       | Ion                        | Átomo                                 | -         | X         | X         | X          | [11,12]      |
| TDS             | Espectroscopia de Desorción Térmica             | Calor                      | Átomo Molécula                        | -         | X         | -         | X          | [13-16]      |

|        |   |                 |          |   |   |   |   |         |
|--------|---|-----------------|----------|---|---|---|---|---------|
| TEM    | Microscopía Electrónica de Transmisión  | Electrón        | Electrón | - | X | - | X | [17,18] |
| STM    | Microscopía de Efecto Túnel   | Campo Eléctrico | Electrón | - | - | X | X | [19-22] |
| EELS   | Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones                            | Electrón        | Electrón | - | X | - | X | [23]    |
| HREELS | Espectroscopia de Alta Resolución de Pérdida de Energía de Electrones         | Electrón        | Electrón | X | X | - | X | [24,25] |
| WF     | Función Trabajo   | Fotón           | Electrón | - | - | X | X | [26,27] |
| AES    | Espectroscopia de Electrones Auger  | Electrón        | Electrón | - | X | X | X | [28,29] |
| XPS    | Espectroscopia de Fotoelectrones Producidos por Rayos X                       | Fotón           | Electrón | - | X | X | X | [30]    |
| UPS    | Espectroscopia de Fotoelectrones Producidos por Radiación Ultravioleta        | Fotón           | Electrón | - | X | X | X | [31]    |
| SEXAFS | Determinación de la Estructura Fina de la Superficie por Absorción de Rayos X | Fotón           | Electrón | X | X | - | X | [32,33] |
| IRAS   | Espectroscopia por Absorción-Reflexión de Radiación Infrarroja                | Fotón           | Fotón    | X | X | X | - | [34]    |
| LEED   | Difracción de Electrones de Baja Energía                                      | Electrón        | Electrón | X | - | - | X | [35]    |

## 1.4. Estado Actual de la Investigación

Me referiré ahora a los antecedentes bibliográficos de los distintos componentes del sistema a estudiar propuesto:

### 1.4.1 La molécula de $CO_2$

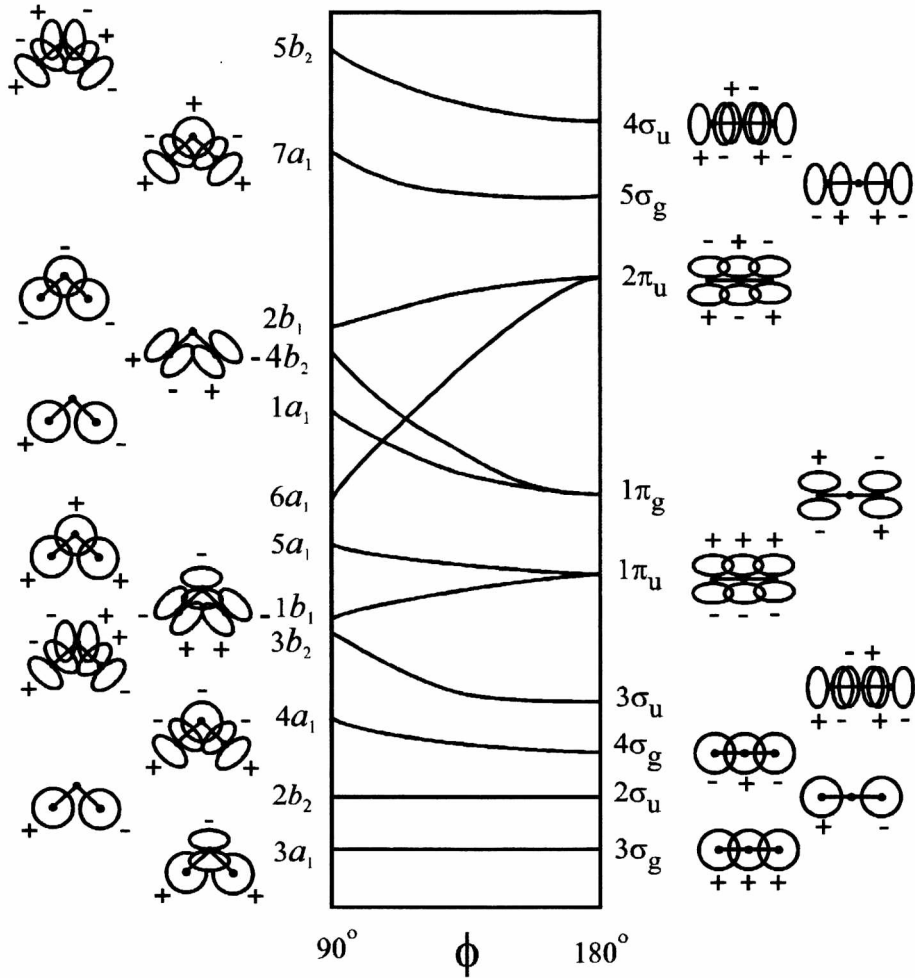
La figura 1.3 muestra el diagrama de Walsh para la molécula de  $CO_2$  [36,39]. En este diagrama se establece la correlación cualitativa de la energía de los orbitales moleculares en función de la separación angular  $\phi$ , de los dos átomos de oxígeno en la molécula de  $CO_2$ . El extremo derecho de la figura corresponde a la molécula lineal

( $\phi=180^\circ$ ), mientras que el extremo izquierdo corresponde a la molécula no lineal ( $\phi=90^\circ$ ). Completa el diagrama de Walsh un esquema de la forma de los orbitales moleculares.

En la molécula lineal de  $\text{CO}_2$ , los tres orbitales atómicos 1s se modifican muy levemente y dan origen a los orbitales moleculares  $1\sigma_g$ ,  $2\sigma_g$  y  $1\sigma_u$ . La combinación de los orbitales atómicos del C y del O, 2s y  $2p_z$  (en la dirección del eje molecular) originan seis orbitales moleculares  $\sigma$ :  $3\sigma_g$ ,  $4\sigma_g$ ,  $5\sigma_g$  y  $2\sigma_u$ ,  $3\sigma_u$ ,  $4\sigma_u$ . El orbital  $\sigma_g$  proveniente del orbital 2s del C interactúa fuertemente con el orbital  $\sigma_g$  proveniente de la combinación lineal de los orbitales 2s de los dos átomos de oxígeno, formando los orbitales moleculares  $3\sigma_g$  y  $4\sigma_g$ . De manera similar, el orbital  $\sigma_u$  proveniente del orbital  $2p_z$  del C interactúa con el orbital  $\sigma_u$  proveniente de la combinación lineal de los orbitales  $2p_z$  de los átomos de oxígeno, formando los orbitales moleculares  $3\sigma_u$  y  $4\sigma_u$ . Los orbitales moleculares  $5\sigma_g$  y  $2\sigma_u$  se forman a partir de la interacción de los orbitales  $\sigma_g$  y  $\sigma_u$  producto de la combinación lineal de los orbitales  $2p_z$  y 2s de los átomos de oxígeno, respectivamente. Finalmente, los orbitales atómicos  $2p_x$  y  $2p_y$  del O y el orbital 2p del C, originan los orbitales moleculares  $1\pi_g$ ,  $1\pi_u$ , y  $2\pi_u$ . Los orbitales  $\pi_u$  provenientes del orbital 2p del C y de la combinación lineal de los orbitales 2p del O forman los orbitales moleculares  $1\pi_u$ , y  $2\pi_u$ . El orbital molecular  $1\pi_g$  es producto de la combinación lineal de los orbitales atómicos 2p del O.

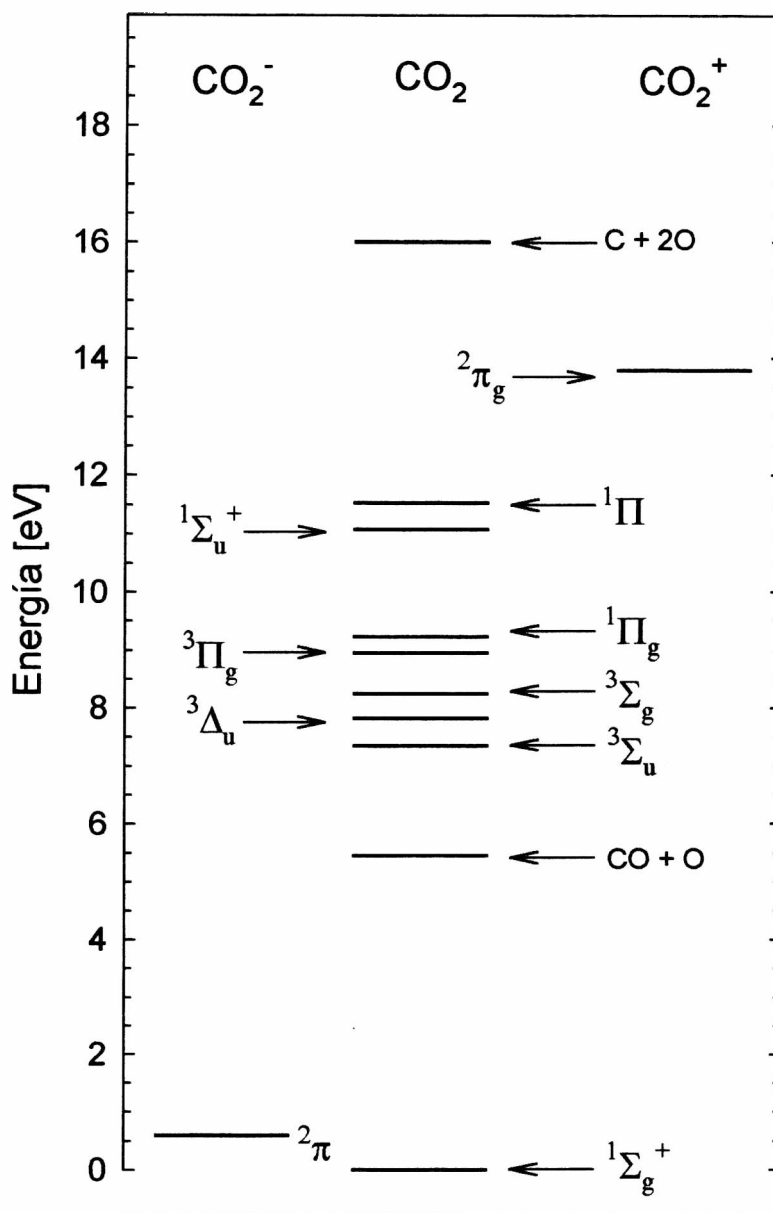
Los orbitales moleculares  $\sigma_g$  y  $\sigma_u$  de la molécula lineal se corresponden con los orbitales  $a_1$  y  $b_2$  en la molécula no lineal, mientras que los orbitales  $\pi_u$  y  $\pi_g$  se dividen en los orbitales  $a_1$ ,  $b_1$  y  $a_2$ ,  $b_2$ , respectivamente. En esta circunstancia, el orbital  $a_1(\pi_u)$  puede ahora interactuar con el orbital  $4a_1(\pi_u)$  y puede formar un orbital no-enlazante. Así, hay 6 en lugar de 8 electrones enlazantes y en una aproximación bastante gruesa, se puede decir que esta es la razón por la que la molécula de  $\text{CO}_2$  es lineal.

La molécula de  $\text{CO}_2$  contiene 22 electrones de los cuales 6 ocupan los orbitales 1s:  $(1\sigma_g)^2$ ,  $(2\sigma_g)^2$  y  $(1\sigma_u)^2$ . Los 16 electrones restantes, están distribuidos en los 4 orbitales  $\sigma$ :  $(3\sigma_g)^2$ ,  $(2\sigma_u)^2$ ,  $(4\sigma_g)^2$  y  $(3\sigma_u)^2$ , y en los dos orbitales  $\pi$ :  $(1\pi_u)^4$  y  $(1\pi_g)^4$ .



**Figura 1.3**

Diagrama de Walsh para la molécula de CO<sub>2</sub>. Derecha: Molécula lineal. Izquierda: Molécula no lineal. Acompaña el diagrama una representación esquemática de los orbitales moleculares. Mas detalles en el texto.



**Figura 1.4**

Diagrama de energía del estado base y algunos estados excitados de la molécula de  $\text{CO}_2$ . Izquierda: anión,  $\text{CO}_2^-$ . Centro: molécula neutra. Derecha: catión,  $\text{CO}_2^+$ . Se indica también la energía de disociación de la molécula neutra en  $\text{CO} + \text{O}$  y en  $\text{C} + 2\text{O}$ . Mas detalles en el texto.

En el estado base, el orbital  $2\pi_u$  de la molécula de  $\text{CO}_2$ , es el primer orbital (en orden creciente de energía) que se encuentra desocupado. Este orbital se divide en los orbitales  $6a_1$  y  $2b_1$  (ver figura 1.3). Por esta razón, la ocupación del orbital molecular  $2\pi_u$ - $6a_1$ , es particularmente importante en la determinación del ángulo  $\phi$  de la molécula puesto que éste es el único orbital en el que la disposición no lineal de la molécula se ve fuertemente favorecida. En consecuencia: 1) si se produce la transferencia de un electrón desde el sustrato hacia la molécula de  $\text{CO}_2$ , cabe esperarse, de acuerdo con el diagrama de Walsh, que en equilibrio el anión  $\text{CO}_2^{\delta-}$  así formado adquiera una estructura no lineal. 2) si la transferencia de carga se produce en la dirección opuesta, es decir, desde la molécula hacia el sustrato, debe esperarse que el catión  $\text{CO}_2^{\delta+}$  en equilibrio conserve la estructura lineal.

En la figura 1.4 se muestra en un diagrama la energía del estado base y algunos estados excitados de la molécula neutra de  $\text{CO}_2$ , el anión  $\text{CO}_2^{\delta-}$  y el catión  $\text{CO}_2^{\delta+}$ . La formación de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$  requiere de una energía de  $\approx 0.6$  eV, mientras que la formación del catión  $\text{CO}_2^{\delta+}$  requiere de  $\approx 13.8$  eV. La energía de disociación de la molécula neutra  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO} + \text{O}$  es de  $\approx 5.45$  eV, mientras que la disociación del  $\text{CO}_2$  en  $\text{C} + \text{O}_2$  requiere de  $\approx 13.8$  eV. Teniendo en cuenta que la afinidad electrónica del oxígeno es  $\approx 1.46$  eV y la del  $\text{CO}_2$  es  $\approx 0.6$  eV, entonces, la disociación de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$  en  $\text{CO} + \text{O}^-$  requiere de  $\approx 3.4$  eV [40]. El espectro vibracional de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$  es conocido [37] por lo cual puede ser claramente identificada en experimentos de HREELS.

### ***1.4.2 Interacción del $\text{CO}_2$ con superficies metálicas***

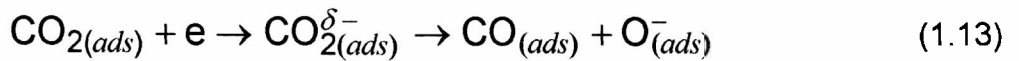
El estudio de la interacción del  $\text{CO}_2$  con superficies de metales de transición, ha sido el objeto de numerosas investigaciones. Solymosi [38] y más recientemente, Freund *et al* [39] presentaron una revisión muy completa sobre el tema. La tabla 1.2 resume algunos de estos resultados.

Como se desprende de la tabla 1.2, en el estudio de la interacción de la molécula de  $\text{CO}_2$  con una superficie metálica deben tenerse en cuenta los siguientes factores: 1) adsorción física de la molécula lineal de  $\text{CO}_2$ , 2) quimisorción de la molécula NO lineal

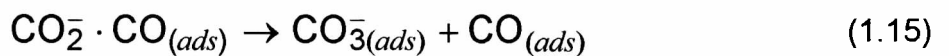
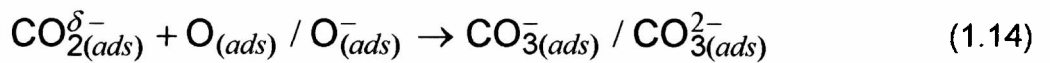


$\text{CO}_2^{\delta-}$ , 3) disociación de la molécula de  $\text{CO}_2$ , 4) la formación de la especie química  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato) y 5) la formación de la especie química  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (oxalato).

Freund [40] estudió teóricamente, la interacción de la molécula de  $\text{CO}_2$  con superficies metálicas. A partir de consideraciones energéticas, se obtiene que la disociación de la molécula debería seguir el siguiente mecanismo:



en donde el símbolo (*ads*) hace referencia a que la partícula se encuentra adsorbida. Si termodinámicamente la disociación de la molécula no es favorable, entonces, puede ocurrir la oxidación de la molécula, así:



finalmente, la especie química  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  puede formarse a según el siguiente mecanismo:



De la literatura se observa que, en general, la molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe físicamente sobre diversos tipos de sustratos, cuando la temperatura de la muestra es de  $\approx 80$  K durante la exposición a  $\text{CO}_2$  [39]. La especie fisisorbida desorbe en el rango de temperatura 110-240 K dependiendo del sustrato. Por el contrario, la especie quimisorbida solo ha sido observada en aquellos casos en los que la superficie satisface condiciones muy específicas: 1) la superficie en cuestión exhibe una gran rugosidad, razón por la cual contiene una elevada densidad de defectos que permiten estabilizar la especie quimisorbida o 2) las propiedades de la superficie hayan sido modificadas mediante la pre-adsorción de metales alcalinos, usualmente, potasio (K), cesio (Cs) o sodio (Na). La especie quimisorbida ha sido relacionada con la especie química  $\text{CO}_2^{\delta-}$  originada por la transferencia de carga del metal a la molécula de  $\text{CO}_2$ . Por esta circunstancia, la función trabajo de la superficie cumple un papel determinante, en el sentido que en una superficie con un valor bajo de la función trabajo, como es el caso de la modificación con metales alcalinos, se favorece la transferencia de carga electrónica del metal hacia el adsorbato y por lo tanto, la formación de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$ .

**Tabla 1.2**  
**Interacción del CO<sub>2</sub> con Superficies Metálicas**

| Sustrato                    | $\epsilon\phi$<br>[eV] | CO <sub>2</sub><br>Fisisorbido | CO <sub>2</sub> <sup><math>\delta^-</math></sup><br>Quimisorbido | Disociación | Formación<br>de<br>carbonatos | Formación<br>de<br>oxalatos |
|-----------------------------|------------------------|--------------------------------|--|-------------|-------------------------------|-----------------------------|
| <b>Plata</b>                |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Ag(110)                     |                        | X                              |  |             |                               |                             |
| Ag(110)+O                   | 4.52                   | X                              |  |             | X                             |                             |
| Ag(polvo)+O                 |                        | X                              |  |             | X                             |                             |
| <b>Aluminio</b>             |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Al(chapa)                   | 4.28                   | X                              |  | X           | X                             |                             |
| Al(100)+Na                  | 4.41                   | X                              |  |             | X                             | X                           |
| <b>Oro</b>                  |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Au(poli.)                   | 5.1                    | X                              |  |             |                               |                             |
| Au(100)                     | 5.47                   | X                              |  |             |                               |                             |
| Au(poli.)+Na                |                        | X                              |  |             | X                             |                             |
| <b>Cobre</b>                |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Cu(películas)               | 4.65                   | X                              | X  |             |                               |                             |
| Cu(poli.)                   |                        | X                              | X  | X           |                               |                             |
| Cu(polvo)                   |                        | X                              |  | X           |                               |                             |
| Cu(100)                     | 4.59                   | X                              |  |             |                               |                             |
| Cu(211)                     | 4.53                   | X                              | X  | X           | X                             |                             |
| Cu(110)                     | 4.48                   |                                |  |             |                               |                             |
| Cu(110)+O                   |                        | X                              | X  |             |                               |                             |
| Cu(110)+Cs                  |                        | X                              | X  | X           | X                             |                             |
| Cu(110)+K                   |                        | X                              | X  | X           | X                             | X                           |
| <b>Hierro</b>               |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Fe(película)                | 4.50                   |                                |  |             |                               |                             |
| Fe (película) +<br>recocido |                        | X                              | X  |             |                               |                             |
| Fe(película)+O              |                        | X                              |  |             |                               |                             |
| Fe(100)                     | 4.67                   | X                              | X  |             |                               |                             |
| Fe(110)                     |                        | X                              |  | X           |                               |                             |
| Fe(111)                     | 4.89                   | X                              | X  | X           |                               |                             |
| Fe(100)+K                   |                        | X                              | X  | X           | X                             | X                           |
| Fe(110)+K                   |                        | X                              | X  | X           | X                             | X                           |
| <b>Niquel</b>               |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Ni(100)                     | 5.22                   | X                              |  | X           |                               |                             |
| Ni(110)                     | 5.04                   | X                              | X  | X           |                               |                             |
| Ni(111)                     | 5.35                   | X                              |  |             |                               |                             |
| Ni(100)+O                   |                        | X                              |  |             | X                             |                             |
| Ni(110)+O                   |                        | X                              |  |             | X                             |                             |
| Ni(111)<br>oxidada          |                        | X                              | X  | X           | X                             |                             |
| <b>Paladio</b>              |                        |                                |  |             |                               |                             |
| Pd(100)                     |                        | X                              |  |             |                               |                             |
| Pd(111)                     | 5.60                   | X                              |  |             |                               |                             |
| Pd(100)+K                   |                        | X                              | X  | X           | X                             |                             |
| Pd(111)+Na                  |                        | X                              |  | X           | X                             |                             |
| Pd(111)+K                   |                        | X                              | X  | X           | X                             |                             |

Experimentos con XPS han permitido establecer que el ión molecular  $\text{CO}_2^{\delta-}$  actúa como un estado precursor para la disociación de la molécula de  $\text{CO}_2$  [74]. Se ha encontrado que la interacción del  $\text{CO}_2$  con los siguientes sustratos se reduce a la adsorción física de la molécula: películas de rodio (Rh), Rh policristalino y Rh(111) [64,65], paladio (Pd) [67,68], platino (Pt) [70,71], oro (Au) policristalino [41], y plata (Ag) [94,95]. Por otro lado, existe evidencia experimental de la disociación de la molécula de  $\text{CO}_2$  sobre: aluminio (Al) [93], Ni(100) [72], Ni(100) [72-74], Cu(100) [42,91], Cu(311) [43], Cu(332) [44], Fe(110) [87] y Fe(111) [45,83-86]. La pre-adsorción de metales alcalinos sobre diversos sustratos tiene los siguientes efectos, en relación a la interacción con el  $\text{CO}_2$ : 1) incrementa la velocidad de adsorción, 2) induce la quimisorción (formación de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$ ) y 3) promueve la disociación de la molécula de  $\text{CO}_2$ . Estos efectos han sido claramente observados en: Rh(111)+K [46,66], Pd(100)+K [68], Pd(111)+K [69], Fe(100)+K [47], Fe(110)+K [81,82], Cu(100)+K [89], Cu(110)+Cs [92], Cu(110)+K [88,90].

La interacción del  $\text{CO}_2$  con superficies de Ni [69-71, 73-80] y de Fe [48,81-86] han sido ampliamente estudiadas. Estudios con XPS, UPS, HREELS, NEXAFS, LEED, TDS y medidas de función trabajo han permitido elaborar, con el transcurso de los años, una descripción detallada referente a la naturaleza de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , la estructura de la molécula adsorbida y del mecanismo de las reacciones que tienen lugar. En el Ni(110) y en el Fe(111) a baja temperatura  $\approx 80$  K, se ha observado para bajos cubrimientos de  $\text{CO}_2$ , un incremento de la función trabajo de la superficie. Dependiendo de la temperatura del sustrato, el valor de la función trabajo pasa por un máximo relativo a medida que aumenta el cubrimiento. Si la temperatura del sustrato es un poco mayor  $\approx 140-160$  K, la función trabajo alcanza un valor de saturación y este no decrece. Estos resultados sugieren la presencia en la superficie de al menos dos especies diferentes. Una de ellas produce un incremento en la función trabajo y una segunda, que se adsorbe a altas exposiciones, que origina una disminución en la función trabajo. Los espectros de XPS y HREELS de estos sistemas, permitieron establecer que la especie química  $\text{CO}_2^{\delta-}$  origina el incremento en la función trabajo, mientras que la fisorción de la molécula lineal de  $\text{CO}_2$  ocasiona la disminución de la función trabajo. Los experimentos mostraron que la molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe físicamente sobre el Ni(110) de manera que el eje de la

molécula está ligeramente inclinado con respecto al plano de la superficie, mientras que en el Fe(111) el eje de la molécula fisisorbida es perpendicular a la superficie. La especie quimisorbida es estable en el rango de  $\approx 100$ - $150$  K, por encima de esta temperatura la molécula es altamente reactiva. Dependiendo del tipo de sustrato, cabe esperar que la molécula  $\text{CO}_2^{\delta-}$  reaccione de acuerdo a alguno de los mecanismo propuestos en la ecuaciones (1.13) a la (1.16). En este sentido, es muy ilustrativo el sistema  $\text{CO}_2/(\text{Fe}(110)+\text{K})$ . A partir de medidas de UPS y XPS, Meyer *et al* [82] propusieron un modelo para la reacción del  $\text{CO}_2$  sobre este sustrato. Haseneder *et al* [48] completaron este esquema mediante experimentos de desorción térmica. Los resultados permiten dividir el sistema en dos regímenes: **a)  $\theta_K < 0.15$** . 1) para  $T \approx 80$  K, solo están presentes en la superficie las especies  $\text{CO}_2$  (fisisorbida) y  $\text{CO}_2^{\delta-}$  (quimisorbida). 2) A  $T \approx 150$  K, desorción de la especie fisisorbida y oxidación de la molécula de  $\text{CO}_2$  dando origen a la formación de las especies  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{CO}$  3) A  $T \approx 280$  K, descomposición de la especie  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{CO}_2 + \text{O}$ , y desorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$ . 4) disociación de parte del  $\text{CO}$  en  $\text{C}+\text{O}$  y desorción del  $\text{CO}$  a  $T \approx 400$  K y 5) recombinación de  $\text{C}$  y el  $\text{O}$  en  $\text{CO}$  con posterior desorción de la molécula de  $\text{CO}$  a  $T \approx 700$  K. **b)  $\theta_K > 0.15$** . 1) para  $T \approx 80$  K, solo están presentes en la superficie las especies  $\text{CO}_2$  (fisisorbida) y  $\text{CO}_2^{\delta-}$  (quimisorbida). 2) A  $T \approx 150$  K, desorción de la especie fisisorbida y oxidación de la molécula de  $\text{CO}_2$  dando origen a la formación de las especies  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{CO}$  y a la especie  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . 3) descomposición a  $T \approx 340$  K de la especie  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  en: a)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}$ , y desorción de una parte de las moléculas de  $\text{CO}$  y b)  $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}$ , y desorción de una parte de las moléculas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ . 4) disociación de parte del  $\text{CO}$  en  $\text{C}+\text{O}$  y desorción del  $\text{CO}$  a  $T \approx 400$  K. 5) descomposición a  $T \approx 600$  K, de la especie  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{CO}_2 + \text{O}$ , y desorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  y 6) recombinación de  $\text{C}$  y el  $\text{O}$  en  $\text{CO}$  con posterior desorción de la molécula de  $\text{CO}$  a  $T \approx 700$  K.

### 1.4.2.1 Interacción del CO<sub>2</sub> con el Mo

Como es evidente de la sección anterior, y en contraste con la adsorción de CO, poco se ha hecho en el sistema CO<sub>2</sub>/Mo. Brennan y Hayward [49] midieron el calor de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre películas policristalinas de Mo a temperatura ambiente. El valor encontrado fue de  $\approx 448 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 4.64 \text{ eV}$ ). Dawson [50], estudio la co-adsorción de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre molibdeno policristalino a 300 K, usando AES y SIMS. Se encontró que la adsorción de CO<sub>2</sub> es inhibida parcialmente por la presencia de oxígeno fuertemente ligado a la superficie. El bloqueo ocurre como consecuencia ya sea de exponer previamente la superficie de Mo al O<sub>2</sub>, o de la exposición misma al CO<sub>2</sub> por la presencia del oxígeno adsorbido producto de la disociación. La cinética de la adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente fue explicada siguiendo un modelo de adsorción de dos sitios. El modelo supone la adsorción disociativa del CO<sub>2</sub> a 300 K y la equivalencia de sitios de adsorción para el C y el O.

### 1.4.3 Interacción del CO con superficies de metales de transición

La interacción de CO con metales de transición tiene la peculiaridad que la molécula se puede adsorber tanto manteniendo su estructura molecular (adsorción asociativa) como disociativamente (C + O), dependiendo del tipo de sustrato y su temperatura. En el caso de la adsorción molecular, la energía de activación para la disociación cambia de un metal a otro y varía con la orientación cristalográfica para el mismo metal a la misma temperatura. Obviamente, el modo de adsorción del CO (molecular o disociativa) es crucial en la discusión del mecanismo de la reacción de hidrogenación del CO (síntesis de Fischer-Tropsch). Se ha observado una variación sistemática de la energía de activación para disociación de la molécula con la posición del sustrato metálico en la tabla periódica. A medida que la electronegatividad de los elementos disminuye, se incrementa la probabilidad de la disociación del CO. Campuzano [51] y Bonzel y Krebs [52] presentan revisiones muy completas de la interacción de CO con superficies de metales de transición.

#### 1.4.3.1 Interacción del CO con el Mo

Felter *et al* [53] estudiaron el sistema CO/Mo(100) usando TDS, ESD, LEED, AES y medidas de WF. Se concluyó que el CO adsorbe disociativamente. Desorbe siguiendo

una cinética de segundo orden con una energía de activación en el rango 167-364 kJ mol<sup>-1</sup> ( $\approx 1.73$ - $3.78$  eV). Los espectros de desorción de CO muestran dos picos en  $\approx 1000$  K y  $\approx 1300$  K. Yates *et al* [54,55] y Viswanath *et al* [56], reportaron la desorción asociativa del CO desde tres estados a temperaturas de  $\approx 1100$ ,  $\approx 1450$  y  $\approx 1650$  K (estados  $\beta$ ). Adicionalmente, para exposiciones de CO a 300 K se detectó en los espectros de TD, la desorción a  $\approx 500$  K de CO molecularmente adsorbido (estado  $\alpha$ ). En estos estudios, la discriminación de los diferentes estados a partir de los cuales la molécula de CO desorbe, se logró luego de un cuidadoso análisis de la forma del grupo de transiciones Auger *KLL* del carbono. En un estudio posterior, Ko y Madix [57,58] mostraron que la presencia de oxígeno o carbón sobre la superficie de Mo(100) inhibe severamente la disociación de CO. Semancik y Estrup [59] estudiaron el sistema CO/Mo(100) usando UPS y XPS. Obtuvieron resultados similares a los encontrados para Mo policristalino, pudiendo distinguir la adsorción de CO en los estados  $\alpha$  y  $\beta$  descritos previamente. Teniendo en cuenta la dependencia funcional entre la energía de disociación y el cubrimiento superficial, Semancik *et al* [60] mostraron que la disociación del CO molecularmente adsorbido, no obedece una cinética simple de primer orden.

Gillet *et al* [61-63], estudiaron extensamente la adsorción de CO sobre Mo(110) usando TDS, LEED y AES. Reportaron la presencia de dos picos en los espectros de desorción: en  $\approx 1000$  K y 1150 K. De acuerdo con los patrones LEED, a temperatura ambiente, no se observó la formación de ninguna estructura ordenada sobre la superficie.

#### ***1.4.4 Interacción del O<sub>2</sub> con el Mo***

La interacción de oxígeno con superficies de molibdeno ha sido el objeto de numerosas investigaciones [96-101]. En particular, el sistema O<sub>2</sub>/Mo(100) ha sido estudiado mediante LEED [102,103], EELS [104], ESD [105] y SIMS [106]. La interacción de O<sub>2</sub> con superficies de Mo(110) en sus primeros estadios ha sido estudiada con LEED [102,103,107,108], medidas de función trabajo [102] y UPS [109]. La interacción con la superficie de Mo(111) ha sido menos estudiada, se destaca el estudio con LEED y AES [100,110]. Las tres superficies fueron estudiadas con RHEED [107]. La comparación de los resultados experimentales, sugieren que las superficies de Mo(100) y Mo(110) se comportan de manera muy similar frente al O<sub>2</sub>, no así la superficie de Mo(111). A bajas

exposiciones de oxígeno, se observan diversas estructuras perfectamente ordenadas de  $O_2$  quimisorbido sobre Mo(100) y Mo(110) en un amplio rango de temperatura y de exposiciones. Sobre Mo(111) solo se observan algunas de ellas. A muy altas exposiciones de  $O_2$  y sobre todos los planos cristalográficos crece una fase ordenada de  $MoO_2$ . Se ha reportado también, la formación de la fase  $MoO_3$  y de otros óxidos intermedios .

## **1.5. Justificación, Objetivos y Metodología del Presente Trabajo**

### ***1.5.1 Justificación***

Por lo expuesto en la sección anterior, es evidente el interés de una parte de la comunidad científica, por develar las propiedades Fisicoquímicas del sistema genérico: óxidos de carbono/metales de transición. Teniendo en cuenta que en general, las investigaciones científicas son motivadas por las necesidades de la industria, se infiere la gran importancia tecnológica de este sistema. La motivación principal radica, en la posibilidad de sintetizar moléculas de hidrocarburos livianos a partir de moléculas pequeñas de fácil disponibilidad: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), hidrógeno ( $H_2$ ) y agua ( $H_2O$ ) [38,39].

La interacción del CO con superficies de metales de transición ha sido ampliamente estudiada. A parte de su importancia tecnológica (Síntesis de Fischer-Tropsch), la quimisorción de CO sobre metales de transición forma parte del núcleo básico de conocimientos en el área de la fisicoquímica de superficies. Probablemente ningún otro adsorbato ha sido tan bien estudiado como el CO, debido posiblemente a la simplicidad de la molécula, entre otros factores [51].

Si bien en los últimos años se ha incrementado considerablemente el interés por el estudio de la transformación catalítica del  $CO_2$  en especies más apreciadas en la industria (monóxido de carbono, metanol, formiato, oxalato, diversos ácidos orgánicos, metano y otros hidrocarburos livianos), la información sobre la interacción del  $CO_2$  con substratos metálicos es mucho menor que la disponible sobre el CO. Este hecho resulta muy evidente con el Mo. En este caso, el conocimiento de la interacción con el  $CO_2$  es muy escaso inclusive si es comparado con otros metales de transición.

Por otro lado, los investigadores han intensificado la búsqueda de alternativas para los procesos de consumo intensivo de energía en forma de vapor. En este contexto, el estudio de la oxidación parcial de metano a formaldehído y metanol ha recibido gran atención. En esta búsqueda se han examinado diversas alternativas, resultando ser los óxidos de los metales de transición los catalizadores más adecuados. En particular, el  $\text{MoO}_3$  es de gran interés por su actividad y selectividad en la oxidación del metano y por su uso comercial en la conversión catalítica del metanol a formaldehído [208,215,217,218].

### ***1.5.2 Objetivos***

Este trabajo se encuadra dentro del objetivo general del laboratorio: estudio de la interacción de la radiación electromagnética y/o la materia con superficies metálicas. Con el panorama sucintamente expuesto en las secciones anteriores y para delimitar el tema se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- 1) Caracterizar chapas de Mo policristalino mediante AES, WF y EELS. Estudiar el efecto de contaminantes
- 2) Estudiar el proceso de Adsorción-Desorción de la molécula de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de Mo policristalino, utilizando para este efecto diversas técnicas: FTDS, AES y medidas de WF. Cinética, Disociación.
- 2) Estudiar la interacción de  $\text{O}_2$  con una chapa de Mo policristalino, mediante FTDS, AES, EELS, XRD y medidas de WF.
- 3) Seleccionar o desarrollar los modelos más apropiados para la descripción e interpretación de los procesos y/o reacciones involucradas.
- 4) Aportar información básica en el área de la fisicoquímica de superficies.

### ***1.5.3 Metodología***

Para la concreción de los objetivos específicos se requiere de:

- 1) El estudio de las técnicas de ultra alto vacío.
- 2) El diseño y montaje de un sistema de UAV con diferentes técnicas de análisis de superficies.
- 3) La implementación de un sistema de adquisición automática de datos.
- 4) El estudio de las técnicas de análisis de superficies.



Los procedimientos experimentales para llevar a cabo este trabajo, involucran:

- a) Difracción de Rayos X (XRD), para determinar la estructura cristalográfica de la chapa de Mo y de los óxidos de Mo.
- b) Espectroscopía de Electrones Auger (AES), para determinar la composición química de la superficie. Con esta técnica es posible seguir la evolución de la composición química de la superficie durante el proceso de limpieza de la chapa de Mo, así como durante la exposición a CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, con una resolución de ≈5 átomos por ciento.
- c) Espectroscopía de Desorción Térmica Relámpago (FTDS), para obtener información sobre los parámetros cinéticos del proceso de desorción.
- d) Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS), para obtener información sobre la respuesta del sustrato hacia el movimiento de electrones en términos de la transferencia de energía y del momentum hacia los electrones del sustrato.
- e) Emisión de Fotoelectrones y medidas de Función Trabajo (WF), realizadas con instrumental convencional pero de gran precisión y sensibilidad. Estas medidas permiten el seguimiento cinético de procesos superficiales.
- f) Espectrometría de masa 'in situ' de alta resolución y sensibilidad que permite hacer el seguimiento de las especies químicas en la fase gaseosa. De esta manera es posible identificar contaminantes y sus concentraciones. Esta técnica, permite además estudiar los procesos de desorción térmica relámpago.

## 1.6. Organización del Trabajo

La presentación del contenido de este trabajo se dividió, por conveniencia, en seis capítulos así:

En el capítulo 1, Introducción, se hace: a) una presentación general del tema, b) una definición de algunos términos y conceptos básicos que serán utilizados en el desarrollo del trabajo sin necesidad de aclaraciones adicionales, c) una descripción de las técnicas de análisis de superficies mas comunes, d) una descripción sucinta del estado actual de la investigación y e) la presentación de la justificación, objetivos y metodología del trabajo.

En el capítulo 2, se describe detalladamente los dos sistemas de UAV usados para el desarrollo del presente trabajo, y se hace una breve descripción de los principios, alcances y limitaciones de las técnicas experimentales que fueron utilizadas.

En el capítulo 3, se detalla la caracterización de la muestra por medio de XRD, AES, EELS y medidas de WF. Se muestra la evolución de los espectros AES y EELS de la chapa de Mo durante el proceso de limpieza y se establece una correlación cuantitativa entre la composición química de la superficie y las medidas de WF. Se obtiene la sección eficaz de dispersión inelástica para electrones ( $\approx 250$  eV de energía cinética), a partir de los espectros de EELS y se compara con aquella calculada teóricamente.

En el capítulo 4, se presentan los resultados del estudio de la interacción de la molécula de CO<sub>2</sub> con la chapa de Mo. Se describe un modelo estadístico que explica los resultados obtenidos de los experimentos de FTDS. Los espectros de FTD se analizan cuantitativamente a partir de un modelo que supone la existencia de una distribución continua para la energía de desorción de las moléculas de CO<sub>2</sub>. A partir del análisis de los espectros Auger, se infieren algunos cambios en la banda de valencia del Mo como consecuencia de la exposición al CO<sub>2</sub>. A partir de estos experimentos se estima el coeficiente de adhesión inicial del CO<sub>2</sub> sobre la chapa de Mo.

En el capítulo 5, se exponen los resultados del estudio de la interacción del oxígeno con la chapa de Mo. Se presenta la caracterización de la chapa de Mo oxidada de acuerdo a procedimientos convencionales. Se muestran los espectros de FTDS de O<sub>2</sub>, los mismos fueron analizados cuantitativamente de acuerdo al modelo descrito en el capítulo 4. Se muestra la evolución de los espectros Auger y de pérdida de energía durante la exposición de la chapa a iones de oxígeno o luego de calentarla en atmósfera de O<sub>2</sub>. Se estima el coeficiente de adhesión inicial del O<sub>2</sub> sobre la chapa de Mo.

En el capítulo 6, se presentan las conclusiones del trabajo y las perspectivas del mismo.

---

# 2

## DESCRIPCION DEL EQUIPO Y LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

---

### 2.1 Generalidades

### 2.2 Descripción del Equipo Experimental

2.2.1 Descripción del sistema sUAV-1

2.2.2 Descripción del sistema sUAV-2

### 2.3 Descripción de las Técnicas Experimentales

2.3.1 Medidas de función trabajo (WF)

2.3.2 Espectroscopía de desorción térmica (TDS)

2.3.3 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

2.3.4 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

---



# 2

## DESCRIPCION DEL EQUIPO Y LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1. Generalidades

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo anterior, el cumplimiento del objetivo central de este trabajo impone la necesidad de trabajar en condiciones de ultra alto vacío (UAV,  $p < 10^{-7}$  Pa). Para caracterizar la superficie de Mo policristalino (AES, EELS y WF) y estudiar su interacción con moléculas de  $O_2$  y  $CO_2$  (TDS, AES, WF), se utilizaron dos (2) equipos diferentes:

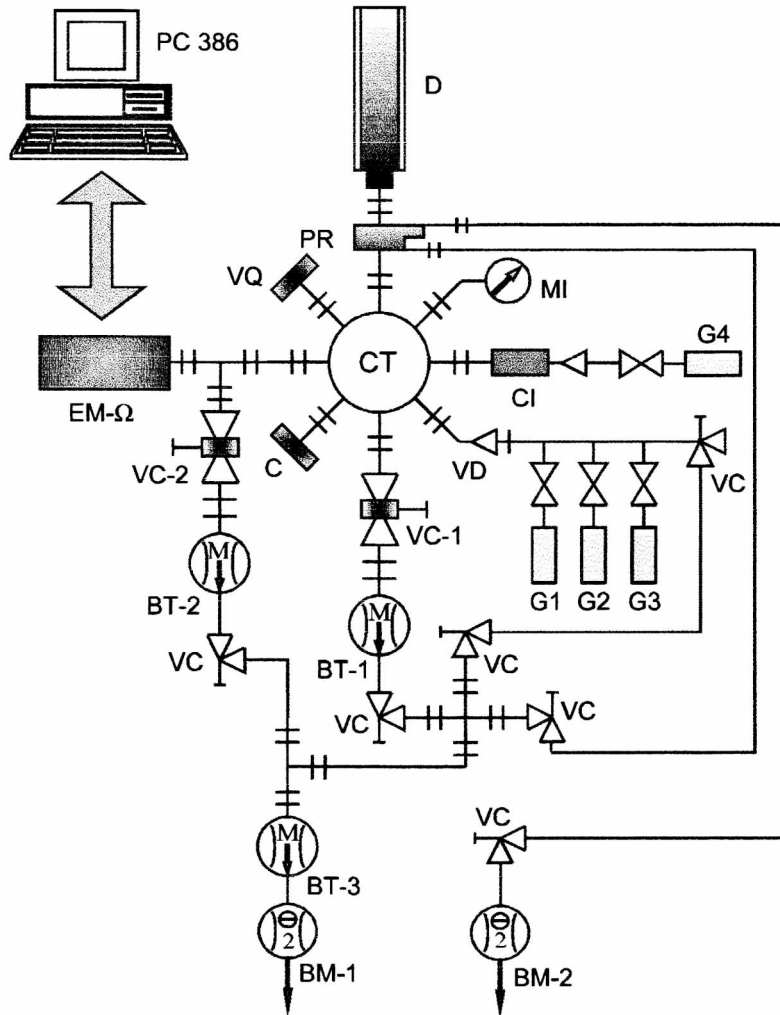
a) Los experimentos de TDS y medidas de función trabajo se llevaron a cabo en un sistema de UAV diseñado y ensamblado especialmente para este trabajo. Este equipo en lo sucesivo será llamado **sUAV-1**.

b) Los experimentos de AES y EELS, se desarrollaron en otro sistema de UAV, de características similares al anterior y al que en adelante se hará referencia como **sUAV-2**. Este sistema se encontraba en operación al momento de encarar este trabajo.

### 2.2. Descripción del Equipo Experimental

#### 2.2.1 *Descripción del sistema sUAV-1*

El equipo sUAV-1 es un sistema simple, diseñado específicamente para estudiar procesos de adsorción-desorción de moléculas pequeñas sobre superficies metálicas. Aún cuando los componentes del sUAV-1 son comunes a todos los sistemas de UAV comerciales, el costo del equipo en su conjunto es significativamente menor.



**Figura 2.1**

Esquema general del sistema sUAV-1. cámara de tratamiento (CT), espectrómetro de Masa (EM-Ω), manómetro de ionización (MI), cañón de iones (CI), ventana de cuarzo (VQ), colector de fotoelectrones (C), bombas turbomoleculares (BT), bombas mecánicas (BM), Dewar (D), valvulas de compuerta (VC), gases de dosificación (G1,G2...), valvula de dosificación (VD), plataforma rotante (PR). El símbolo  $\#$  significa una brida normalizada de UAV con *Flat* (16 CF, 35 CF, 63 CF, 100 CF). Más detalles en el texto.

El sUAV-1 está constituido por: 1) un sistema de evacuación de gases, 2) una cámara de tratamiento, 3) un sistema para la manipulación de la muestra y 4) un sistema de dosificación de gases. La figura 2.1 muestra un diagrama general del sistema de UAV.

### 2.2.1.1 Sistema de evacuación de gases

El propósito de las bombas de vacío es *reducir* la densidad de partículas en un recipiente y de este modo la presión en él. En general, las bombas de vacío, operan de acuerdo a alguno de estos dos principios: 1) la remoción física de las partículas del gas en el interior del recipiente (bombas: mecánica, difusora, turbomolecular etc.) o 2) la condensación de las partículas del gas en una superficie sólida dentro del recipiente (bombas: crioscópica, de sublimación, iónica etc.). La elección de la(s) bomba(s) para el sistema de vacío de un equipo determinado, depende en gran parte de la *presión final* y de la *composición del gas residual* que se desea obtener [112].

En el sUAV-1, el sistema de evacuación de gases está conformado por dos bombas mecánicas (*BM-1*, *BM-2*) y tres bombas turbomoléculares (*BT-1*, *BT-2*, *BT-3*). La bomba turbomolecular *BT-1* (Balzers, TPU 170,  $170 \text{ l s}^{-1}$ ) está conectada a la cámara principal (*CT*) a través de la válvula de compuerta *VC-1* (MDC, modelo 4000M). La bomba *BT-2* (Balzers, TPU 060,  $60 \text{ l s}^{-1}$ ) está conectada por medio de otra válvula de compuerta *VC-2* (MDC, modelo 2500M) a una 'T' 35-CF sobre la que está montado el espectrómetro de masa, y efectúa el bombeo diferencial del mismo. Una bomba mecánica, *BM-1* (Leybold-Heraeus, Trivac D4A) y la bomba turbomolecular *BT-3* (Balzers, TPU 062,  $60 \text{ l s}^{-1}$ ) conectadas en serie, proveen el prevacío a las otras dos bombas turbomoleculares. La bomba *BM-2* y la bomba *BT-3* evacúan por separado, las etapas de bajo y alto vacío de la plataforma rotante (*PR*) respectivamente. Detalles acerca de la construcción y el principio de funcionamiento de las bombas de vacío pueden encontrarse en la referencia [122].

### 2.2.1.2 La cámara de tratamiento

La cámara de tratamiento (*CT*) es de acero inoxidable, de forma cilíndrica. En sus dos extremos, tiene dos bridas 100 CF. La cámara cuenta con seis bridas 35 CF uniformemente distribuidas en dirección radial y adosadas a la cámara a la mitad de su altura mediante caños de acero inoxidable de 35 mm de diámetro. En estas bocas

laterales, se instaló: 1) un manómetro de ionización ( $MI$ ), 2) un espectrómetro de masa tipo Omegatrón ( $EM-\Omega$ ), 3) un cañón de iones ( $CI$ ), 4) una válvula de dosificación de gases ( $VD$ ), 5) una ventana de cuarzo ( $VO$ ) y 6) un colector de fotoelectrones ( $C$ ). Vease figura 2.1.

### 2.2.1.3 El manómetro de ionización

La presión total en el sistema se mide con un manómetro de cátodo caliente, del tipo de Bayard-Alpert [113]. El principio de operación de este tipo de manómetros se basa en la ionización por impacto electrónico de las moléculas de la fase gaseosa y la subsecuente recolección por un colector de iones. La corriente de iones así medida es proporcional a la presión si todos los otros parámetros, inclusive la temperatura se mantienen constantes. El número de iones formados es en realidad proporcional a la densidad de partículas y no a la presión; en consecuencia, el manómetro de ionización no mide estrictamente la presión, sino la densidad de partículas. Detalles de la construcción y el principio de funcionamiento pueden consultarse en la ref. [122].

### 2.2.1.4 El espectrómetro de masa

El estudio en condiciones de UAV de los procesos que tienen lugar en la superficie de un sólido, exige conocer además de la presión total en el sistema, la composición del gas residual. La medida de las presiones parciales en un sistema de UAV se hace por medio de espectrómetros de masa. Estos instrumentos son capaces de separar partículas ionizadas de acuerdo a su relación carga electrónica-masa ( $q/m$ ) y medir las respectivas corrientes de iones. Todos los espectrómetros de masa consisten funcionalmente de tres partes: 1) una cámara de ionización, 2) un analizador y 3) un sistema de detección. Lo que diferencia un espectrómetro de otro es principalmente el analizador, el cual emplea diferentes métodos para separar los iones. Los sistemas de ionización y detección son en general independientes del tipo de analizador utilizado. La literatura alrededor de las diferentes técnicas de separación de iones es muy extensa. McDowell [114] hace una revisión muy completa sobre el tema. En esta sección se describirá con algún detalle el principio de operación del Omegatrón, que es el espectrómetro de masa instalado en el sUAV-1.

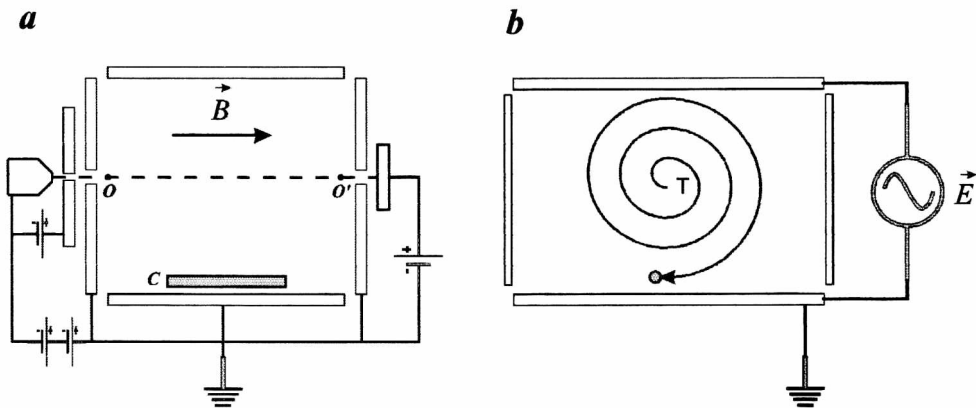
El Omegatrón fue desarrollado por Sommer, Thomas y Hipple [115], se caracteriza por ser un instrumento compacto y relativamente simple de construir. El Omegatrón que



se instaló en este equipo fue diseñado y construido por Gentsch [116], quien introdujo modificaciones importantes en el diseño. La figura 2.2 muestra un esquema del Omegatrón. Se dirige un haz de electrones en la dirección del campo magnético  $\vec{B}$ . Los iones formados en el haz se mueven bajo la acción combinada del campo magnético y un campo eléctrico de radio-frecuencia ( $r-f$ ),  $|\vec{E}| = E_0 \text{sen}(\omega t)$ , mutuamente perpendiculares. El voltaje de  $r-f$  se aplica entre dos electrodos planos. La velocidad angular  $\omega_c$  de los iones, en radianes por segundo, puede expresarse como:  $\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{eB}{m}$ , donde  $\omega_c$  es conocida como la frecuencia de ciclotrón, depende de  $m$ ,  $e$ , y  $B$  pero no de la velocidad tangencial  $v$  del ion o del radio  $r$  de la órbita. Si  $\omega = \omega_c$ , la trayectoria de un ion inicialmente en reposo es una espiral que se expande continuamente en un plano normal a la dirección del campo magnético. Si  $\omega \neq \omega_c$ , la trayectoria es una espiral cuyo radio oscila entre cero y un valor máximo. Un ion resonante finalmente alcanzará el colector ( $C$ ), así como eventualmente lo haga un ion no-resonante que alcance una trayectoria lo suficientemente grande. El tratamiento matemático de la trayectoria de un ion en el Omegatrón fue desarrollado por Berry [117] y extendido por Brubaker y Perkins [118]. De estos trabajos, se infiere que la resolución en masa ( $M/\Delta M$ ) del Omegatrón es inversamente proporcional a la masa de los iones. Es por esta circunstancia que el Omegatrón es particularmente útil para estudiar los procesos de adsorción-desorción de moléculas pequeñas sobre superficies metálicas. (Para  $H_2$ ,  $M/\Delta M \approx 60.000$ ).

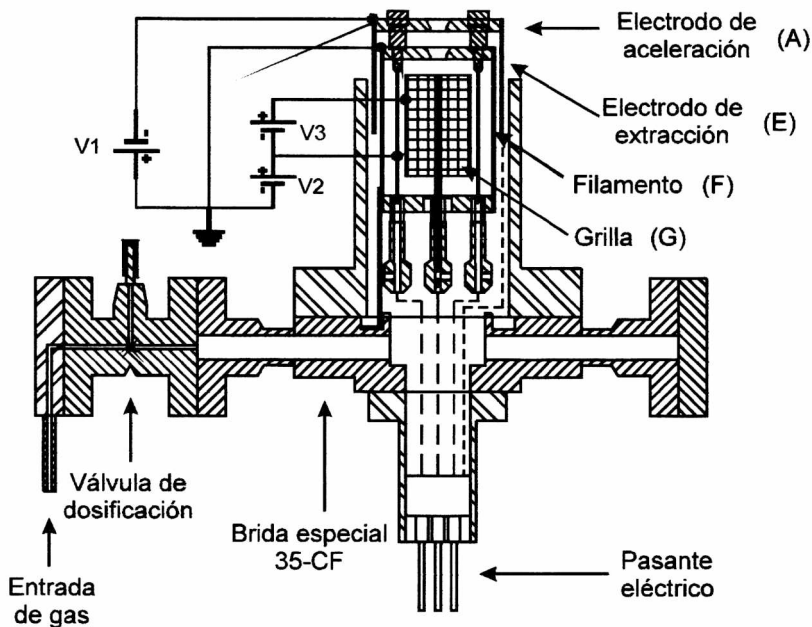
### 2.2.1.5 El cañón de iones

El procedimiento standard para obtener una superficie libre de impurezas y contaminantes, involucra ciclos sucesivos de bombardeo de la superficie con iones (pulverización catódica) seguido de un recocido de la muestra a una temperatura determinada para reducir la perturbación superficial introducida [119]. Un cañón de iones comercial, junto con la fuente de potencia apropiada, son una fracción importante del costo de un equipo simple para estudios en Ciencia de Superficies. En consecuencia, se encaró el diseño y la construcción de un cañón de iones de baja energía, simple y de bajo costo [120,121]. La figura 2.3 muestra un esquema del cañón. El dispositivo tiene geometría cilíndrica, está montado sobre un pasante eléctrico (8 patas), adosado a una



**Figura 2.2**

Esquema del espectrómetro de masa tipo Omegatrón. *a*) Vista lateral. La dirección del haz de electrones  $O-O'$ , coincide con la del campo magnético  $\vec{B}$ . *b*) Vista frontal. Se muestra la trayectoria (T) de un ion resonante. C es el colector de iones. La dirección del campo eléctrico  $\vec{E}$  de  $r-f$  es perpendicular a la del campo magnético. Más detalles en el texto.



**Figura 2.3**

Esquema del cañón de iones. Está constituido por un filamento (F) de tungsteno, una grilla (G) cilíndrica que define la cámara de ionización, un electrodo de extracción (E) y uno de aceleración (A). Está montado sobre una brida especial 35-CF que permite introducir el gas directamente en la cámara de ionización.  $V_1$  es un potencial variable (0-1000 V),  $V_2 \approx +40$  V y  $V_3 \approx +180$  V.

brida especial 35 CF. El filamento ( $F$ ) es de tungsteno ( $\phi=0.2$  mm). Un circuito externo permite calentar el filamento a  $T\approx 2000$  K, los electrones emitidos son acelerados hacia una malla de acero inoxidable (grilla,  $G$ ), polarizada a +180 V con respecto del filamento. La grilla define la cámara de ionización (cilíndrica,  $h=20$  mm y  $\phi=8$  mm). Los iones formados por impacto electrónico se extraen de la cámara por la acción de un primer electrodo ( $E$ ) de Al ( $\phi=28$  mm,  $h=3$  mm y con un agujero central de  $\phi=4$  mm), el cual se encuentra polarizado a  $\approx -140$  V con respecto a la grilla. Un segundo electrodo ( $A$ ), también de Al ( $\phi=32$  mm,  $h=3$  mm, y un agujero central de  $\phi=4$  mm), polarizado con una tensión variable 0-1000 V, permite acelerar los iones y dirigirlos hacia la muestra. Todo el conjunto está encerrado en un cilindro de acero inoxidable ( $\phi=32$  mm,  $h=60$  mm) que se encuentra adosado a la brida 35 CF. La entrada del gas (Ar) al cañón se hace a través de una válvula de dosificación. El montaje de las piezas del cañón es bastante complicado, debido por una parte al espacio disponible (un cilindro de 35 mm de diámetro) así como al requerimiento que todas las piezas conserven la simetría axial del diseño, si esto no sucede, se crean campos eléctricos extraños que impiden el normal funcionamiento del cañón. Es importante anotar que todas las piezas del cañón fueron elaboradas en el taller mecánico del INIFTA.

### 2.2.1.6 Sistema de bombeo diferencial del espectrómetro de masa

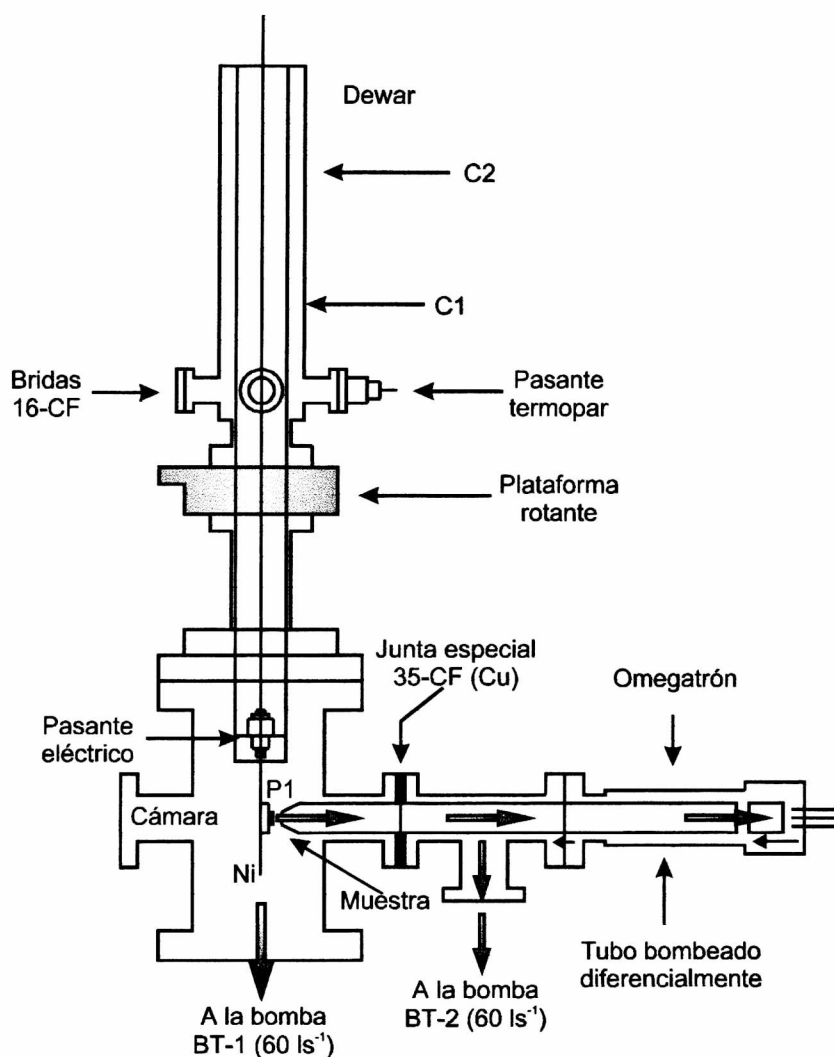
Se diseñó e implementó un sistema de bombeo diferencial de gases, el cual garantiza que un alto porcentaje de las partículas que desorben de la muestra durante un experimento de desorción térmica, sean detectadas por el espectrometro de masa. El sistema permite además conocer con exactitud la composición de los gases que desorben de la superficie de la muestra. Como se ilustra en la figura 2.4, el sistema está compuesto por una junta especial de cobre (35-CF), un caño de acero inoxidable ( $\phi=20$  mm,  $l=300$  mm) y una *boquilla* cónica de aluminio, con un orificio de  $\phi=4$  mm en su extremo, el cual está localizado a  $\approx 10$  mm de la muestra. Cuando se cierra la válvula de compuerta  $VC-1$  y se mantiene abierta la  $VC-2$  (véase figura 2.1), se crea un gradiente de presión entre la cámara principal y el espectrómetro de masa, que obliga a que todas las partículas colectadas por la boquilla, fluyan a través del caño hasta la cámara de ionización del Omegatrón. Se mide así la composición del gas residual. Con las válvulas

*VC-1* y *VC-2* abiertas, las partículas colectadas por la boquilla durante el calentamiento de la muestra permite la toma del espectro de termodesorción.

### 2.2.1.7 Sistema de manipulación de la muestra

El empleo de la Espectroscopía de Desorción Térmica Relámpago (FTDS) como técnica de análisis, exige que la muestra sea sometida a un ciclo térmico característico del sistema y del proceso que se estudia. La temperatura de la muestra pueda variar en un amplio rango: 80 K a 1500 K o más, razón por la cual se encaró el diseño y construcción de un Dewar porta-muestra. En la figura 2.4 se muestra un esquema del Dewar. El Dewar (*D*) fue construido totalmente en acero inoxidable. Dos caños *C1* ( $\phi = 32$  mm,  $l \approx 425$  mm) y *C2* ( $\phi = 55$  mm,  $l \approx 217$  mm), están adosados entre sí en la parte superior mediante un anillo circular (*A*). En el extremo inferior del caño *C1*, se soldaron dos pasantes (*PE-1*, *PE-2*) de Ni ( $\phi = 4$  mm) aislados eléctricamente entre sí y del Dewar. En el caño *C2*, y a  $\approx 30$  mm de su extremo inferior, se soldaron cuatro bridas 16-CF, distribuidas uniformemente en dirección radial. Una brida especial 35-CF soldada en el extremo inferior del caño *C2*, permite acoplar el Dewar al resto del equipo. A  $\approx 100$  mm del extremo inferior del caño *C1* y sobre los barrotes de Ni se soldó (soldadura de punto) dos perchas (*P1*, *P2*) de Mo ( $\phi = 1.5$  mm,  $l \approx 40$  mm), una sobre cada barrote. Las perchas están vinculadas a través de dos alambres de Ta ( $\phi = 0.5$  mm,  $l \approx 15$  mm) soldados en la parte exterior de las perchas y separados entre sí  $\approx 12$  mm. La muestra bajo estudio debe soldarse (soldadura de punto) sobre estos alambres de Ta.

Debido a la alta conductividad térmica de los alambres sobre los que está soportada la muestra, la temperatura de la muestra se puede bajar a  $\approx 77$  K simplemente llenando el Dewar (interior del caño *C1*) con nitrógeno líquido. La temperatura de la muestra se puede elevar a  $\approx 1500$  K con velocidades de hasta  $150 \text{ K s}^{-1}$  por efecto Joule, es decir, haciendo circular una corriente DC a través de los pasantes eléctricos (*PE-1*, *PE-2*). Para este efecto se utiliza una fuente de potencia constante (Rohde-Schwarz: 0-6 V, 0-60 A). La temperatura de la muestra se mide con un termopar tipo *K* (Ni-NiCr) fijado mediante soldadura por punto en su parte posterior. Los alambres del termopar están recubiertos con tubos de cerámica que los aíslan eléctricamente de las paredes del



**Figura 2.4**

Esquema del Dewar porta-muestra y del sistema de bombeo diferencial del Omegatrón. El Dewar permite enfriar la muestra a  $\approx 80$  K y calentarla de manera controlada hasta  $\approx 1500$  K con velocidades de hasta  $\approx 150$   $\text{Ks}^{-1}$ . Está montado sobre una plataforma rotante. Durante los experimentos de FTD, las moléculas que desorben de la muestra son colectadas por un tubo bombeado diferencialmente y dirigidas hacia el espectrómetro de masa.

Dewar. Las cerámicas se fijaron al caño *CI* con una abrazadera de acero inoxidable para evitar daños durante la rotación del Dewar. El pasante eléctrico del termopar, que permite leer la diferencia de potencial generada en él, se instaló en una de las cuatro bridas 16-CF del Dewar.

El Dewar está montado sobre una plataforma rotante (*PR*) de UAV, y el conjunto está vinculado a la cámara a través de una brida de reducción 35-CF a 63-CF. La plataforma rotante cuenta con dos anillos de teflón pretensado los cuales crean en el espacio comprendido entre ellos secciones que deben ser evacuadas en forma independiente para crear un gradiente de presión que va desde la atmosférica en el exterior hasta  $10^{-7}$  Pa en el interior de la cámara. Este sistema permite por rotación, enfrentar la muestra a cada una de las seis bocas laterales de la cámara, sin interrupción del UAV. Como se aprecia en la figura 2.1, las bombas *BM-2* y *BT-3* efectúan el bombeo diferencial de la plataforma rotante.

### 2.2.1.8 Sistema de dosificación de gases

El sistema de dosificación de gases, según se muestra en la figura 2.1, consiste de una válvula de dosificación (*VD*), una derivación *estrella* que permite trabajar hasta con tres tipos de gases, una válvula de cierre (*VC*) de UAV y un sistema de bombeo diferencial. La válvula de dosificación está fijada a una las bocas 35-CF de la cámara principal. Los gases de alta pureza ( $>99.99\%$ , *G1, G2, ...*) con los que usualmente se trabaja, son provistos por la firma Messer-Griesheim (Alemania), en garrafas de Al a una presión inicial de  $\approx 10$  atmósferas. Para introducir alguno de ellos en la cámara de tratamiento, se expande el gas de la garrafa en el volumen comprendido entre la *VD* (cerrada) y la *VC* (cerrada), y se abre la válvula de dosificación hasta alcanzar, en la cámara, la presión parcial deseada. Para cambiar el gas que se desea dosificar, se cierra la *VD*, se abre la *VC* y se evacua la *estrella*, con el sistema de bombeo diferencial, que permite mantener durante este proceso, las condiciones de UAV en la cámara principal.

### 2.2.1.9 Sistema de calefacción general del equipo

La presión final a la que puede llegar un sistema de UAV es proporcional al número de moléculas en su interior [122]. Luego que las bombas entran en operación, la presión total desciende rápidamente hasta alcanzar un *punto de equilibrio*, en el cual el

descenso en la presión total está limitado por la velocidad de desorción molecular de las paredes del equipo, un incremento en la temperatura de las paredes durante un cierto tiempo, tiene el efecto de desplazar el punto de equilibrio hacia una presión más baja [123], por lo tanto, se acondicionó un conjunto de resistencias eléctricas que permiten calentar en forma controlada a  $T \approx 480$  K, todos los componentes metálicos del sUAV-1. La presión de equilibrio sin desgasificar el equipo es  $\approx 1.33 \times 10^{-5}$  Pa., fundamentalmente  $e/m=18$  ( $H_2O$ ). La presión final es  $< 5 \times 10^{-7}$  Pa., en su mayor parte,  $e/m=2$  ( $H_2$ ) y  $e/m=28$  ( $CO$ ).

### 2.2.1.10 Adquisición automática de datos

Para adquirir en forma automática los datos generados en un experimento de Desorción Térmica y/o determinación de la Función Trabajo, se instaló en una computadora PC 386 una tarjeta adquisidora de 12 bits (Computer Boards, CIO-DAS08-PGH). La tarjeta cuenta con 8 canales para entradas analógicas de rango y ganancia completamente programables, así como con dos entradas y cuatro salidas digitales. El tiempo de conversión es de  $\approx 15$   $\mu s$ . Adicionalmente se instaló un módulo de aislación (Burr-Brown, SCM5B30), que toma la señal generada por el termopar ( $-10$  mV a  $\approx 50$  mV), la amplifica (0-5 V) y la aísla eléctricamente de la PC. Para la adquisición automática de los datos, se desarrolló un programa en lenguaje Quick BASIC v-4.5, el cual permite leer en forma secuencial un rango determinado de entradas analógicas y realiza un número determinado de conversiones (A/D) analógico-digitales. Los datos pueden ser presentados en una pantalla gráfica en tiempo real y/o pueden ser transferidos y almacenados en un archivo ASCII. Estos archivos pueden ser leídos con *software* comercial para su análisis posterior. En particular, este programa se utilizó en la adquisición de espectros de masa y para seguir la evolución temporal de la presión parcial de un determinado compuesto en el sistema de UAV. En el primer caso, en uno de los canales se toma la señal analógica de tensión asociada a la frecuencia  $\omega$  del campo eléctrico aplicada al espectrómetro mediante un generador de señales (Hewlett Packard 3325A), y en otro la salida analógica de un electrómetro (Keitley 642) que mide la corriente de iones colectados por el Omegatrón. En el segundo caso, la frecuencia  $\omega$  del campo eléctrico aplicado es constante, y solo se lee la corriente de iones en el espectrómetro. El programa utiliza una salida analógica del generador de funciones, junto

con las entradas y salidas digitales de la tarjeta para sincronizar la toma de datos con el espectrómetro de masa.

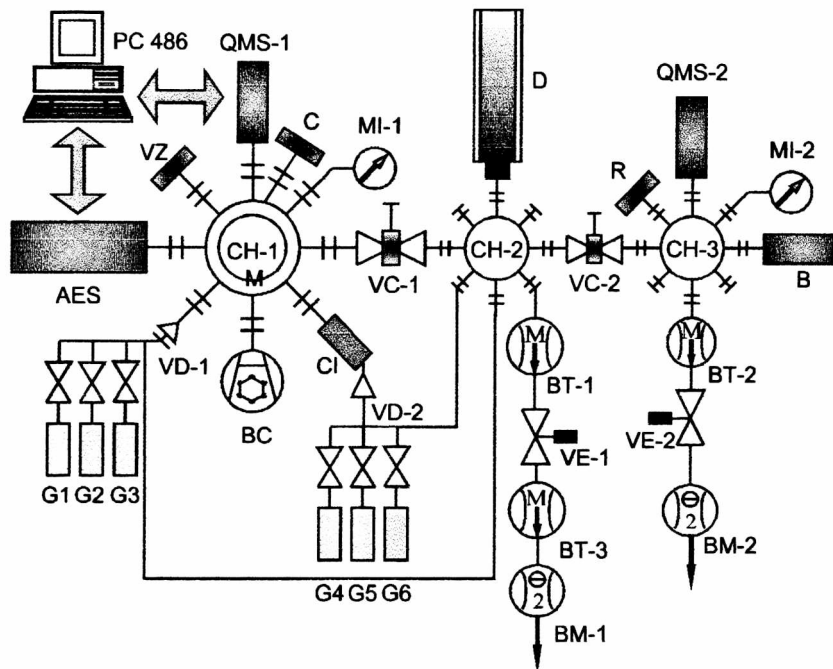
### 2.2.2 Descripción del sistema sUAV-2

La figura 2.5 muestra un esquema general del equipo sUAV-2. Este sistema también está construido totalmente en acero inoxidable.

La cámara principal (*CH-1*) tiene instalado: 1) un manómetro de ionización tipo extractor (*MI-1*), (Leybold-Heraeus, Ionivac IM-514), 2) un espectrómetro de masa tipo cuadrupolo con multiplicador de electrones (*QMS-1*), (Leybold-Heraeus, Quadruvac QM-200), 3) un cañón de iones (*CI*), (AG2 de VG Microtech), 4) un espectrómetro de electrones Auger (AES) con analizador de energía de espejo cilíndrico (CMA) (Perkin-Elmers), 6) una ventana de zafiro (*VZ*) y 7) un colector de fotoelectrones (*C*). En la parte superior está montado un manipulador (*M*), el cual permite el desplazamiento de la muestra en las direcciones *X, Y, Z* y además la rotación para enfrentarla a cada una de las bocas de la *CH-1*, manteniendo siempre las condiciones de UHV. En la parte superior de una segunda cámara (*CH-2*) se encuentra instalado un Dewar (*D*), ( $\phi=63$  mm,  $l\approx 500$  mm). La cámara *CH-2* se comunica por uno de sus extremos con la cámara *CH-1* a través de una válvula de compuerta (*VC-1*) (MDC, GV-4000M) y a una cámara pequeña de tratamiento (*CH-3*) a través de una segunda válvula de compuerta (*VC-2*) (MDC, GV-1500M). La cámara *CH-3* tiene instalado un manómetro de ionización (*MI-2*) tipo Bayard-Alpert (Leybold-Heraeus, IE-20), un espectrómetro de masa tipo cuadrupolo (*QMS-2*) (Leybold-Heraeus, Quadruvac Q-200) y una resistencia para calefacción (*R*). En la brida de esta cámara que está alineada con la cámara *CH-1* se encuentra fijada una barra de transferencia (*B*).

El sistema de vacío consta de: 1) dos bombas mecánicas (*BM-1*, *BM-2*), 2) tres bombas turbomoleculares (*BT-1*, *BT-2* y *BT-3*) y 3) una bomba crioscópica (*BC*). La bomba *BC* (Leybold-Heraeus, cabezal RG-210, compresor de He RW2) y las bombas turbomoleculares *BT-1* (Balzers, TPU 330,  $330 \text{ l s}^{-1}$ ) y *BT-2* (Balzers, TPU 050,  $50 \text{ l s}^{-1}$ ) se encuentran instaladas en las cámaras *CH-1*, *CH-2* y *CH-3* respectivamente.





**Figura 2.5**

Esquema general del sistema sUAV-2. cámara de tratamiento (CH-1), espectrómetros de masa (QMS), manómetro de ionización (MI), cañón de iones (CI), ventana de zafiro (VZ), colector de fotoelectrones (C), bomba crioscópica (BC), bombas turbomoleculares (BT), bombas mecánicas (BM), Dewar (D), barra de transferencia (B), válvulas de compuerta (VC), válvulas electro neumáticas (VE), válvulas de dosificación (VD), gases de dosificación (G1,G2...). El símbolo  $\parallel$  representa una brida normalizada. Mas detalles en el texto.

La bomba turbomolecular *BT-3* (Balzers, TPU 062,  $60 \text{ l s}^{-1}$ ) y la bomba mecánica *BM-1* (Leybold-Heraeus, Trivac D4A) están conectadas en serie con la *BT-1* a través de una válvula electromagnética (*VE-1*) y proveen el pre-vacío a la *BT-1*. La segunda bomba mecánica *BM-2* (Leybold-Heraeus, Trivac D4A) está conectada a la *BT-2* a través de una válvula electroneumática (*VE-2*) y hace el pre-vacío requerido por la *BT-2*. La presión de equilibrio, luego de desgasificar el equipo y los filamentos es  $\approx 1 \times 10^{-7}$  Pa; con el Dewar lleno con aire o nitrógeno líquido, la presión baja a  $\approx 5 \times 10^{-8}$  Pa y con la *BC* en operación la presión final en el sistema es  $< 1 \times 10^{-8}$  Pa.

La admisión de gases en el equipo, se hace por medio de dos válvulas de dosificación (Balzers, UDV 035): una, *VD-1* para el Ar (cañón de iones) y otra, *VD-2* para el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  o  $\text{D}_2$ . Las dos líneas de admisión de gases, cuentan con una derivación en estrella para tres gases y una válvula (*VC*) de cierre de UAV (Balzers, UHV 016). Ambas líneas son bombeadas en forma independiente y diferencial por la *BT-2*.

Todos los datos generados en este equipo (espectros Auger, de masa, etc.) son adquiridos automáticamente. El sistema tiene instalada una tarjeta adquisidora de 12 bits de resolución y velocidad nominal de 30 kHz (PC Lab Card, PCL 812). Los datos se obtienen a través de una computadora PC 486. Los programas de adquisición fueron escritos en su totalidad por el Lic. G. Benitez. Mayores detalles pueden consultarse en la ref.[124]

## 2.3. Descripción de las Técnicas Experimentales

### 2.3.1 Medidas de función trabajo (*WF*)

Los métodos para medir la función trabajo se pueden dividir en dos grupos: 1) métodos absolutos y 2) métodos relativos. Los métodos absolutos necesitan de una fuente perfectamente controlable que estimule la emisión de electrones: (emisión termoiónica, emisión de campo, emisión fotoeléctrica). De los métodos relativos, el principal opera midiendo la diferencia de potencial de contacto (CDP) originado como consecuencia del alineamiento de los niveles de Fermi cuando dos conductores se ponen en contacto óhmico. Estos métodos son muy apropiados para seguir los cambios rápidos en la función trabajo.

### 2.3.1.1 El método fotoeléctrico

La emisión de un electrón del gas de electrones de un metal como consecuencia de la absorción de la energía ( $h\nu$ ) de un fotón, es conocido como efecto fotoeléctrico. La energía cinética máxima ( $E_{K,max}$ ) del electrón emitido será:

$$E_{K,max} = h\nu - e\varphi \quad (2.1)$$

donde  $e\varphi$ , representa la función trabajo, definida en la sección 1.2.2. De acuerdo con la ecuación (2.1), el valor de  $e\varphi$  se obtiene cuando  $E_{K,max}=0$ , en tal circunstancia  $e\varphi=h\nu_0$ , siendo  $\nu_0$  la frecuencia umbral para el efecto fotoeléctrico. Una curva de la fotocorriente de electrones emitidos por la muestra en función de la frecuencia de la radiación incidente permite obtener el valor de  $e\varphi$ , si se extrapola la curva a corriente cero. El punto de intersección de esta curva con el eje de la abscisa está bien definido para una temperatura  $T= 0$  K, pero sólo es posible obtener un valor aproximado de la frecuencia umbral cuando  $T > 0$  K. Sin embargo, para  $T > 0$ , Fowler [125] obtuvo una expresión teórica que vincula la energía del fotón con el rendimiento cuántico ( $J_o$ ) de la muestra, definido como el número de electrones emitidos por la muestra por cada fotón absorbido:

$$J_o = \alpha AT^2 f(\delta) \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  representa la probabilidad de emisión de un electrón que ha adquirido la energía de un fotón,  $A$  es la constante de Richardson-Dushman y  $f(\delta)$  se define como:

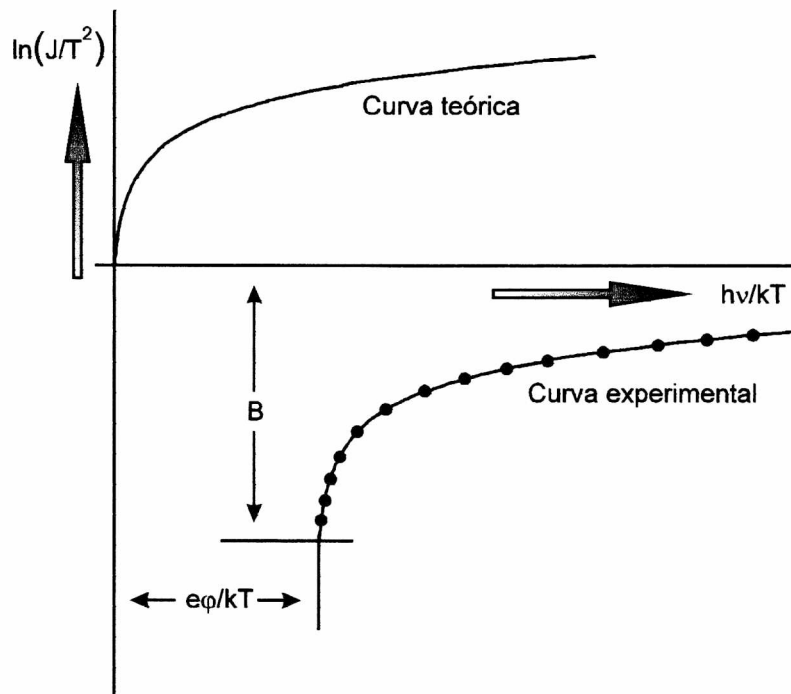
1) si  $h\nu \leq e\varphi$

$$f(\delta) = e^\delta - \left(\frac{e^{2\delta}}{2^2}\right) + \left(\frac{e^{3\delta}}{3^2}\right) - \dots \quad (2.3 a)$$

2) si  $h\nu \geq e\varphi$

$$f(\delta) = \left(\frac{\pi^2}{6}\right) + \left(\frac{\delta^2}{2}\right) - e^{-\delta} - \left(\frac{e^{-2\delta}}{2^2}\right) + \left(\frac{e^{-3\delta}}{3^2}\right) - \dots \quad (2.3 b)$$

en donde  $\delta = \frac{h\nu - e\varphi}{kT}$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann. En la práctica,  $J_o$  se reemplaza por  $J$  (electrones emitidos por fotón incidente) y  $\alpha$  por una constante  $B$  a ser determinada, teniendo en cuenta que no todos los fotones que inciden sobre la muestra



**Figura 2.6.**

Medida de la función trabajo por el método de Fowler. La superposición de la curva experimental con la curva teórica requiere de un corrimiento del origen de coordenadas. El corrimiento en la ordenada B es una medida de la probabilidad de emisión. El corrimiento en la abscisa es proporcional  $e\phi$ , la función trabajo de la superficie.

son absorbidos. Introduciendo estos conceptos en la ecuación (2.2) y tomando logaritmo se tiene:

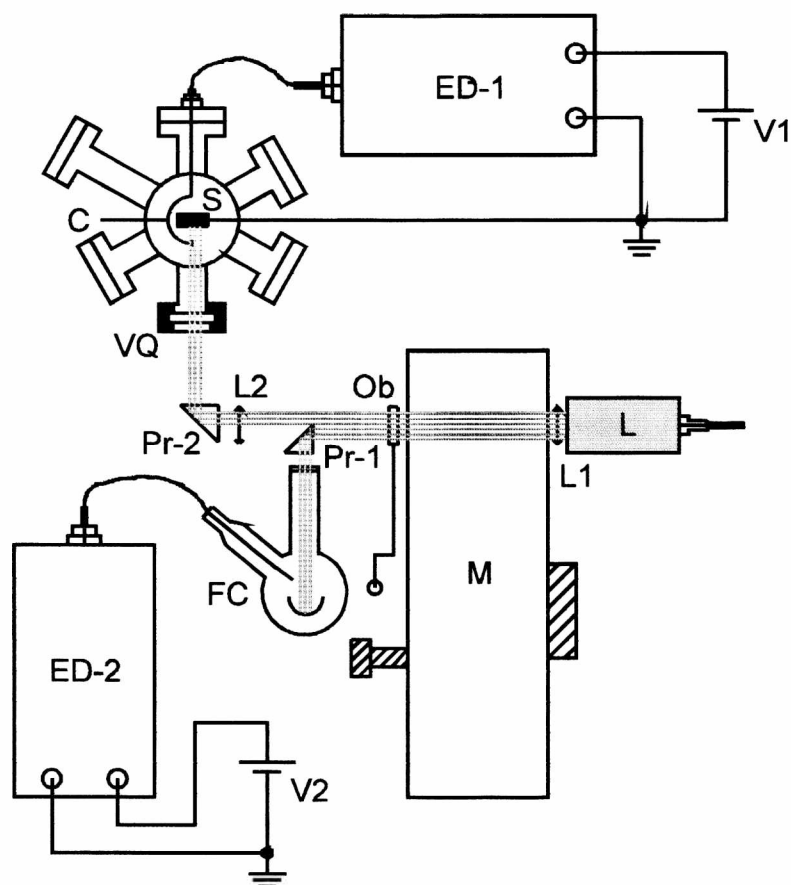
$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = B + \ln[f(\delta)] \quad (2.4)$$

la función  $F(\delta) = \ln[f(\delta)]$  se encuentra tabulada para valores positivos y negativos de  $\delta$  [126]. La gráfica  $\ln\left(\frac{J}{T^2}\right)$  vs.  $\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$  es llamada curva experimental de Fowler. La superposición de esta curva con la curva teórica  $F(\delta)$  vs.  $\delta$ , requiere de un desplazamiento del origen de coordenadas. El desplazamiento en la ordenada es  $B$  y en la abcisa es  $\frac{e\phi}{kT}$  como se muestra en la figura 2.6. La precisión del método de Fowler para determinar la función trabajo es del orden de  $\pm 0.01$  eV, depende sin embargo del equipo experimental y de la calibración de la fotocelda de referencia.

### 2.3.1.1.1 Montaje experimental

La evaluación de  $e\phi$  por medio del método de Fowler requiere determinar con gran precisión y a temperatura constante el rendimiento cuántico de la muestra en función de la frecuencia  $\nu$ . Teniendo esto en cuenta, se implementó el montaje óptico que se muestra en la figura 2.7. El sistema consta de una lámpara de deuterio ( $L$ ), un monocromador ( $M$ ) con prisma de cuarzo sintético (Zeiss, MQ3), una fotocelda calibrada de referencia ( $FC$ ), dos lentes convergentes ( $L1$ ,  $L2$ ), dos prismas de reflexión total ( $Pr-1$ ,  $Pr-2$ ), una ventana de cuarzo ( $VQ$ ), un colector de fotoelectrones ( $C$ ), dos electrómetros digitales ( $ED-1$ ,  $ED-2$ ) (Keithley 616) y dos fuentes de tensión continua ( $V1$ ,  $V2$ ) para polarización de la muestra y de la fotocelda. Toda la óptica es de cuarzo sintético de elevada transparencia en el ultravioleta (calidad suprasil I, de Heraeus, Alemania). La fotocelda de referencia es de respuesta instantánea, sensible en el ultravioleta. Detalles sobre la construcción y calibración de la  $FC$  pueden consultarse en la referencia [127].

El haz de radiación ultravioleta emitido por la lámpara de deuterio pasa por la lente condensadora ( $L1$ ) e ingresa al monocromador ( $M$ ), en el que se selecciona la



**Figura 2.7**

Montaje experimental para medir la función trabajo por el método Fotoeléctrico. El haz de luz ultravioleta emitido por la lampara (L) de Deuterio es monocromatizado y dividido en dos partes: 1) un haz de referencia que incide sobre el cátodo de una fotocelda (FC) calibrada y 2) un haz de excitación que es guiado a través de una ventana de cuarzo (VQ) y que incide sobre la muestra (S). Los fotoelectrones emitidos son colectados por el colector (C), polarizado a V2 y medidos por un electrómetro digital (ED).

frecuencia  $\nu$  del haz. Una fracción del haz emergente incide sobre el prisma ( $Pr-1$ ) y es dirigida hacia la fotocelda de referencia ( $FC$ ). El resto del haz se dirige y enfoca sobre la muestra mediante el prisma ( $Pr-2$ ) y la lente ( $L2$ ). Los fotoelectrones emitidos tanto por la muestra como por el cátodo de la  $FC$  son acelerados mediante los potenciales  $V1$  y  $V2$  hacia los respectivos colectores. Las corrientes se miden con los electrómetros  $ED-1$  y  $ED-2$ . El rendimiento cuántico  $J_m$  de la muestra se calcula según la expresión:

$$J_m = J_{fc} \left( \frac{I_m}{I_{fc}} \right) \left( \frac{T_{fc}}{T_m} \right) \quad (2.5)$$

en donde  $J_{fc}$  es el rendimiento cuántico de la  $FC$ ,  $I_m$  e  $I_{fc}$  representan la corriente de fotoelectrones medida en la muestra y en la  $FC$ .  $T_m$  y  $T_{fc}$  son las funciones de transparencia de la ventana de la muestra y la  $FC$  respectivamente.

La evaluación de la función trabajo por el método de Fowler es en sí, un proceso lento y tedioso. Sin embargo, a partir de la ecuación (2.2), Anderson ha derivado un método alternativo, más simple y rápido aunque menos preciso. Cuando  $h\nu \gg e\phi$ , la ecuación (2.2) se reduce a [128,129]:

$$J = \left( \frac{\alpha A}{2k^2} \right) (h\nu - e\phi)^2 \quad (2.6)$$

una gráfica de  $(J)^{\frac{1}{2}}$  vs.  $h\nu$  da una línea recta que intercepta el eje de la abcisa en  $e\phi$ . La constante de emisión se obtiene de la pendiente de la recta. Aunque este método ha sido ampliamente utilizado [130,131], para no perder precisión se desarrolló un programa de cómputo y una rutina gráfica que permite en forma ágil y precisa evaluar la función trabajo por el método de Fowler.

### 2.3.2 Espectroscopía de desorción térmica (TDS)

Gran parte del conocimiento acerca de los procesos de adsorción y de las reacciones químicas en la superficie ha sido obtenido a partir de experimentos de desorción. Todas las técnicas de desorción tienen en común, que se parte de una superficie limpia en UAV, que ha sido expuesta a un gas (o un haz molecular) de composición perfectamente determinada. La desorción de el (los) adsorbato(s) resultante(s), es consecuencia ya sea del aumento progresivo de la temperatura de la

superficie (TDS) o del bombardeo de la superficie con un haz de fotones (PD, fotodesorción) o de partículas: iones (IID) o electrones (ESD).

En un experimento de Desorción Térmica, es necesario establecer la dependencia funcional entre la presión ( $P$ ), total o parcial en el sistema y la temperatura ( $T$ ) de la muestra. El sistema tiene un volumen constante  $V$  ( $\text{cm}^3$ ), es evacuado a una velocidad  $S$  ( $\text{ls}^{-1}$ ) y existe un flujo  $F$  (partículas  $\text{s}^{-1}$ ) hacia el volumen del sistema, debido entre otros factores, al flujo controlado del gas dosificado, a eventuales pérdidas o a procesos de adsorción-desorción en las paredes del equipo. El absorbente de área  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) se encuentra en el interior del sistema con  $N^j$  partículas del tipo  $j$  adsorbidas. Al comienzo del experimento, el sistema está en equilibrio, por lo tanto:  $P=P_o$  y  $F_o=S_o$ . El sistema, así como también el gas que fluye hacia su interior a velocidad  $F$ , contiene además del adsorbato (indexado  $j$ ), partículas de gases 'inertes' (indexadas  $i$ ). De manera que:

$F(t) = F^j(t) + \sum_{i \neq j} F^i(t)$ . La presión total en el sistema es la suma de las presiones

parciales:  $P(t) = P^j(t) + \sum_{i \neq j} P^i(t)$ . Se asume además que  $P^j(t)$  es esencialmente la

misma en todo el sistema de volumen  $V$ , lo cual implica que la velocidad de difusión de las partículas desorbidas excede por ordenes de magnitud la velocidad de bombeo así como también la máxima velocidad de desorción.

En el sistema definido previamente y para todo instante de tiempo posterior, se debe satisfacer, de acuerdo con la ley de conservación del número de partículas la siguiente relación:

$$N^j = N_a^j(t) + N_{d \rightarrow g}^j(t) + N_{d \rightarrow p}^j(t) + N_{d \rightarrow r}^j(t) + N_{d \rightarrow e}^j(t) \quad (2.7)$$

donde:  $N_a^j(t)$ = número de partículas (tipo  $j$ ), que permanecen adsorbidas en el instante  $t$ ;  $N_{d \rightarrow g}^j(t)$ = número de partículas que desorbieron de la superficie y que se encuentran en el instante  $t$  en la fase gaseosa;  $N_{d \rightarrow p}^j(t)$  es el número de partículas que desorbieron de la superficie y que se encuentran adsorbidas en las paredes del equipo;  $N_{d \rightarrow r}^j(t)$  es el número de partículas que se readsorbieron en el sustrato y finalmente



$N_{d \rightarrow e}^j(t)$  representa el número de partículas que desorbieron de la superficie del sustrato y fueron evacuadas del sistema. Si la velocidad de bombeo del sistema es grande y si el ciclo de desorción es corto, es válido despreciar los términos  $N_{d \rightarrow p}^j(t)$  y  $N_{d \rightarrow r}^j(t)$  en la ecuación (2.7) [13]. Diferenciando la ecuación (2.7) se tiene:

$$\frac{dN_d^j(t)}{dt} = - \left( \frac{dN_{d \rightarrow g}^j(t)}{dt} + \frac{dN_{d \rightarrow e}^j(t)}{dt} \right) = - \frac{dN_d^j(t)}{dt} \quad (2.8)$$

El número de partículas  $N_g^j(t)$  en la fase gaseosa, en un instante de tiempo  $t$  será:

$$N_g^j(t) = N_o^j + N_{d \rightarrow g}^j(t) + s^j F t \quad (2.9)$$

en donde  $N_o^j$  es el número inicial ( $t=0$ ) de partículas y  $s^j F t$  representa el número neto de partículas que han ingresado al sistema. Asumiendo que los gases en el sistema obedecen la ley del gas ideal, se establece entre  $N_g^j(t)$  y la presión  $P(t)$  la relación:

$$P(t) = \frac{kT}{V} N_g^j(t) = \frac{kT}{V} \left( N_o^j + N_{d \rightarrow g}^j(t) + s^j F t \right) \quad (2.10)$$

Derivando la ecuación (2.10) y reagrupando se tiene:

$$\frac{dN_{d \rightarrow g}^j(t)}{dt} = \frac{V}{kT} \left( \frac{dP(t)}{dt} \right) - s^j F \quad (2.11)$$

La variación de la presión en función del tiempo en un sistema bajo evacuación está dada por [132]:

$$\frac{dP(t)}{dt} = - \frac{1}{\tau} (P(t) - P_o) \quad (2.12)$$

siendo  $\tau = \frac{V}{S}$  el tiempo característico de bombeo y  $P_o$  la presión mínima que se puede alcanzar en el sistema luego de un tiempo suficientemente largo de evacuación. En el presente caso  $P_o$  es varios ordenes de magnitud menor que las presiones registradas durante las termodesorciones, motivo por el cual es lícito despreciarlo, así como el término  $s^j F$  en la ecuación (2.11). De acuerdo con la ley del gas ideal, la

evacuación de  $dN_{g \rightarrow e}^j$  partículas ocasionará una disminución ( $-dP$ ) en la presión dada por:

$$-dP = \frac{kT}{V} \left( dN_{d \rightarrow e}^j \right) \quad (2.13)$$

reemplazando la ecuación (2.13) en la (2.12) con  $P_0 = 0$ , se tiene:

$$\frac{dN_{d \rightarrow e}^j(t)}{dt} = \left( \frac{V}{kT} \right) \frac{P(t)}{\tau} \quad (2.14)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.11) y (2.14) en la ecuación (2.8) resulta:

$$\frac{dN_a^j(t)}{dt} = -\frac{dN_d^j(t)}{dt} = -\frac{V}{kT} \left( \frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} \right) \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) vincula la velocidad de desorción con las presiones parciales, fue obtenida por Redhead [13] y ha sido ampliamente utilizada en la evaluación de espectros de desorción térmica [13,15,133,134]. En la ecuación anterior, se pueden considerar dos casos extremos: 1) velocidad de bombeo baja ( $S \rightarrow 0, \tau \rightarrow \infty$ ), por consiguiente la velocidad de desorción es proporcional a la derivada primera de la presión con respecto al tiempo, 2) velocidad de bombeo alta ( $S \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$ ), entonces, la velocidad de desorción es proporcional a la presión

La interpretación de los espectros de FTD se suele hacer conforme al modelo de Polanyi-Wigner [13,15,133-141]. En este modelo la velocidad de desorción de una especie está dada por:

$$-\frac{d\theta_j}{dt} = [\gamma(\theta)]^n (\theta_j)^n \exp\left(-\frac{E_d(\theta)}{kT}\right) \quad (2.16)$$

en donde  $\theta_j$  representa el cubrimiento superficial definido como la relación entre el número de partículas adsorbidas y el número de sitios disponibles;  $\theta_j = \frac{N_a^j}{N_s}$ ;  $n$  es el orden de la reacción,  $\gamma$  es el factor pre-exponencial del coeficiente de velocidad (factor de frecuencia),  $E_d$  es la energía de desorción y  $T$  es la temperatura del sustrato. El modelo de Polanyi-Wigner supone que el proceso de desorción ocurre a través de un mecanismo que involucra un solo paso o en su defecto uno de ellos es determinante de la velocidad.

Dentro del modelo de Polanyi-Wigner, se han desarrollado diversos procedimientos para obtener a partir de los espectros de FTD, información sobre los valores de  $\gamma$ ,  $E_d$  y  $n$ . El método más directo y más elaborado consiste en aplicar directamente la ecuación (2.16) a una familia de espectros de FTD, cada uno de ellos tomados con diferente valor del cubrimiento inicial ( $\theta_o$ ). Se integran los espectros a fin de construir una gráfica de  $\theta$  vs.  $T$ . Para cada  $\theta_i$  seleccionado, se obtienen las correspondientes velocidades y temperaturas de los espectros de FTD en los cuales  $\theta_o > \theta_i$ . Una gráfica de Arrhenius de  $\ln\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_i$  vs.  $\frac{1}{T(\theta_i)}$  es una línea recta de pendiente  $-\frac{E(\theta)}{k}$  que intercepta el eje de la abscisa en:  $\ln \gamma(\theta_i) + n \ln \theta_i$ . Es necesario conocer o suponer el valor de  $n$  para obtener el valor de  $\gamma$ . Este método es usualmente llamado como de *análisis completo*, y ha sido descrito ampliamente por King [15], Bauer *et al* [142] y Habenschaden y Küppers [143]. La interpretación de los espectros de FTD con este método es algo complicado, por lo que se emplean métodos más simples. En el método de Redhead [13], se puede estimar  $E_d$  a partir de la temperatura  $T_m$  para la cual la velocidad de desorción es máxima:

1) para  $n=1$

$$\frac{E_d}{k(T_m)^2} = \left(\frac{\gamma}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT_m}\right) \quad (2.17 a)$$

2) para  $n=2$

$$\frac{E_d}{k(T_m)^2} = \left(\frac{\gamma \theta_o}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT_m}\right) \quad (2.17 b)$$

en donde  $\beta = \frac{dT}{dt}$  es la velocidad de calentamiento. En este método es necesario suponer el valor de  $\gamma$ , usualmente  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  aún cuando en la literatura [142,144-146] se han reportado valores entre  $10^{10}$  y  $10^{20} \text{ s}^{-1}$ . En este aspecto el método propuesto por Chan *et al* [16], tiene la ventaja de que la evaluación de  $E_d$  no requiere de una selección particular de  $\gamma$ .  $E_d$ , y  $\gamma$  se pueden estimar de acuerdo con:

$$E_d = kT_m \left[ -1 + \frac{\sqrt{Y^2 + 5.832}}{Y} \right] \quad (2.18 \text{ a})$$

$$\gamma = \frac{\beta E_d}{kT_m} \exp\left(\frac{E_d}{kT_m}\right) \quad (2.18 \text{ b})$$

Donde  $Y$  es un parámetro definido como la relación entre el ancho del pico de desorción a la mitad de su altura máxima y  $T_m$ . La desventaja de estos dos métodos es que los parámetros  $E_d$  y  $\gamma$  se estiman en función de  $\theta_o$  y no del cubrimiento real, instantáneo. Cuando  $E_d$  y  $\gamma$  son independientes del cubrimiento, las ecuaciones (2.17) y (2.18) podrían dar valores correctos. Desafortunadamente, en muchos sistemas,  $E_d$  y  $\gamma$  dependen del cubrimiento. Dentro del modelo de Polanyi-Wigner, las interacciones laterales entre partículas adsorbidas se manifiestan en la dependencia de  $E_d$  con el cubrimiento. En el caso de las interacciones laterales de a pares,  $E_d$  varía linealmente con el cubrimiento  $\theta$  [147]:

$$E_d = E_o + \Delta E(\theta) = E_o - W\theta \quad (2.19)$$

en donde  $W$  es la energía de interacción.  $W < 0$  si las interacciones son atractivas y  $W > 0$  si las interacciones son repulsivas. Golze *et al* [148], combinaron las ecuaciones (2.16) y (2.19) para simular el efecto de las interacciones laterales sobre la forma de los espectros de FTD. Encontraron que las interacciones atractivas desplazan el pico de desorción hacia la zona de mayor temperatura, mientras que las interacciones repulsivas lo desplazan hacia menores temperaturas. Estos cálculos se basaron en la suposición que el factor pre-exponencial es constante y no varía con el cubrimiento. Esta suposición, sin embargo, no se ajusta a la realidad. Espectros de FTD de muchos sistemas indican que en general, tanto  $E_d$  como  $\gamma$  dependen de  $\theta$  [149-152]. A menudo, se relaciona la dependencia de  $E_d$  y  $\gamma$  con el cubrimiento, con el llamado *efecto de compensación* como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma(\theta) = \ln(\gamma_o) + \frac{\Delta E(\theta)}{kT_c} \quad (2.20)$$

La magnitud del efecto de compensación está determinado por el término  $\frac{1}{kT_c}$ , en el cual  $T_c$  es un parámetro característico con la dimensión de una temperatura [153]. Puede apreciarse entonces que, por un lado, la selección de un factor pre-exponencial constante no es realista. Por otro lado, la existencia de una relación entre  $E_d(\theta)$  y  $\gamma(\theta)$  implica que la ecuación (2.16) sin especificar  $E_d(\theta)$  y  $\gamma(\theta)$  es demasiado general. Si se combinan las ecuaciones (2.16), (2.19) y (2.20) se obtiene una ecuación que tiene en cuenta las interacciones laterales entre partículas adsorbidas y trabaja con un factor pre-exponencial no constante [154]:

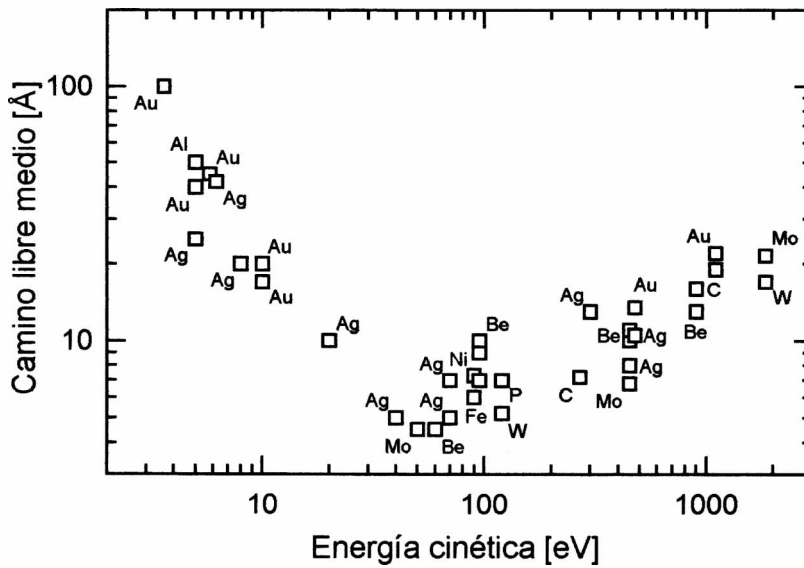
$$-\frac{d\theta}{dt} = \gamma_o \theta^n \exp\left(-\frac{E_o}{kT}\right) \exp\left[-\Delta E(\theta)\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_c}\right)\right] \quad (2.21)$$

Aunque la expresión anterior es empírica, con la selección adecuada de  $E_d(\theta)$  se han descrito con precisión algunos experimentos de FTD [146].

Desde otro ángulo, el método de simulación Monte Carlo permite atacar con éxito muchos problemas relacionados con la ciencia de superficies, y en particular ha sido ampliamente utilizado para estudiar procesos de desorción térmica [155-157]. En efecto, el método Monte Carlo conduce a la formulación de un modelo [158-160] para las interacciones gas-sólido que tiene en cuenta, entre otros, factores como la heterogeneidad energética de una superficie real, las interacciones laterales entre partículas adsorbidas, la imposibilidad física de mantener toda la superficie a la misma temperatura en un experimento de FTD, o la existencia de una o mas fases pre-adsorbidas en la superficie.

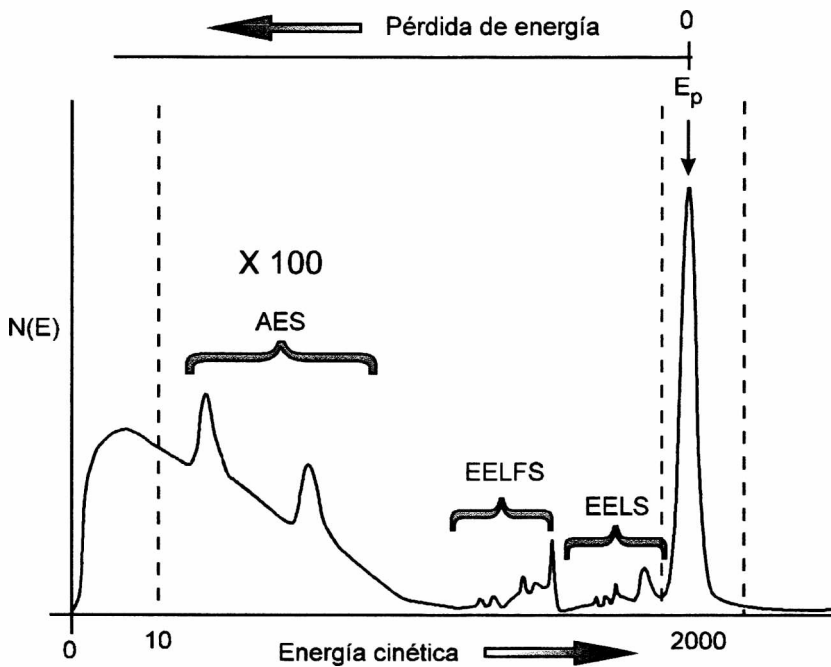
### 2.3.3 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

En las llamadas espectroscopías electrónicas se utilizan fotones o electrones para excitar electrones que escapan del sólido con energías bien definidas. La sensibilidad superficial de estas espectroscopías radica en el hecho que electrones de baja energía cinética (10-1000 eV) tienen en el sólido un camino libre medio, equivalente a unas pocas capas atómicas. La figura 2.8 muestra la dependencia de esta propiedad con la energía de los electrones. La curva presenta un mínimo en energías de 40-100 eV. Para



**Figura 2.8**

Curva universal del camino libre medio para el desplazamiento de electrones en un sólido, en función de su energía cinética. Más detalles en el texto.



**Figura 2.9**

Representación esquemática de la distribución  $N(E)$  de electrones dispersados y emitidos por una superficie en función de su energía cinética.  $E_p$  es la energía del haz primario.

$E < 40$  eV la curva se incrementa abruptamente, pero para  $E > 100$  eV, el incremento es mas suave.

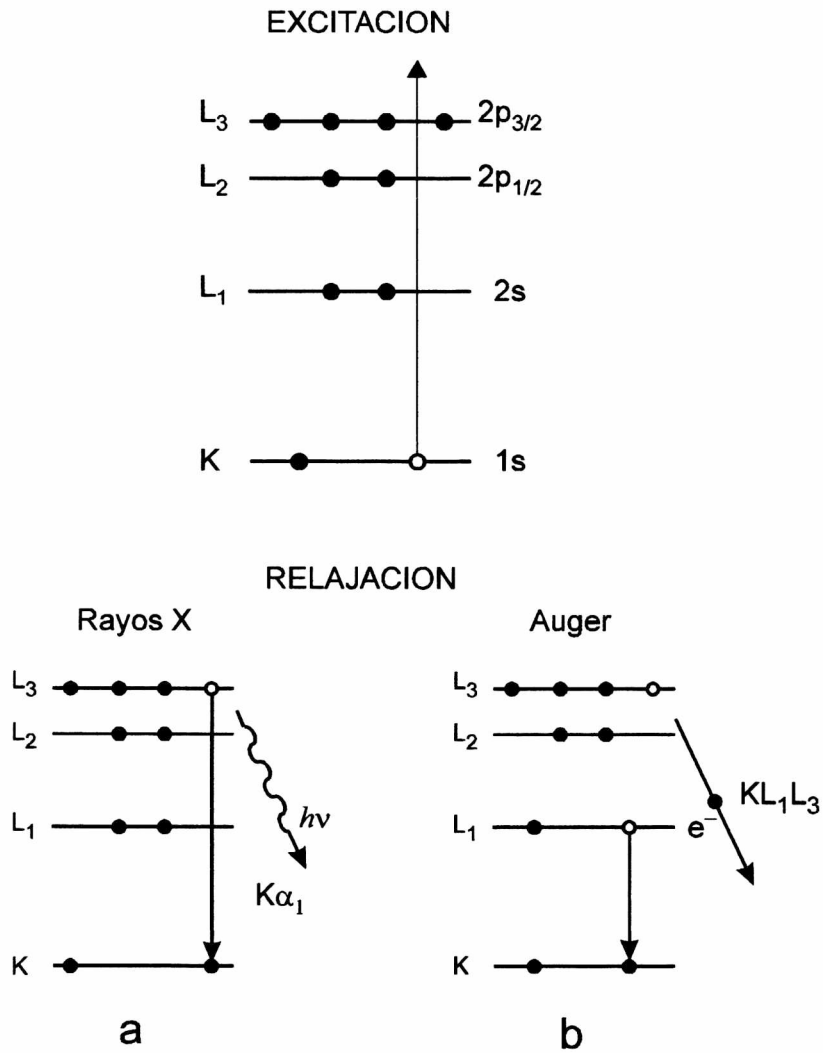
Cuando un haz de electrones de energía cinética ( $E_p$ ) incide sobre una superficie, una parte es retrodispersada y otra da origen a la aparición de electrones: retrodispersados y emitidos (electrones secundarios) cuya distribución energética se muestra esquemáticamente en la figura 2.9. Esta distribución puede dividirse en tres grupos:

- a) La región de los electrones secundarios verdaderos, localizada a muy bajas energías. Estos electrones son resultado de colisiones inelásticas en las cuales solo se transfiere una relativamente pequeña cantidad de energía, de manera que un electrón del haz primario puede crear muchos electrones secundarios.
- b) La región de energía media se caracteriza por la presencia de un fondo suave sobre el que se superponen alguno picos pequeños. Estos picos son debidos a la emisión de electrones Auger (AES) y a electrones retrodispersados inelásticamente (EELFS y EELS).
- c) Una fracción de los electrones primarios son dispersados elásticamente por la superficie. En la práctica el ancho de este pico (pico elástico) está determinado por la dispersión de energía de los electrones primarios y por el límite de resolución del analizador de energía.

La implementación experimental de la espectroscopía de electrones Auger, así como de cualquier otra del mismo tipo, requiere, en un esquema simple, de una fuente de excitación (usualmente un cañón de electrones), un analizador de energía y un sistema de detección. Una discusión detallada de la construcción y de las propiedades de los diferentes tipos de analizadores se puede consultar en la ref. [161]. Como se mencionó en la sección 2.1.2, en el espectrómetro Auger del equipo sUAV-2, el analizador de energía es uno de espejo cilíndrico (CMA) de un paso [128].

### 2.3.3.1 Mecanismo del proceso Auger

En la etapa de excitación, la partícula incidente (fotón o electrón), remueve un electrón de las capas internas de un átomo, creando de esta manera una vacancia. En la etapa de relajación, el átomo retorna a su estado fundamental vía uno de los siguientes procesos: un electrón de un nivel energéticamente superior ocupa la vacancia creada, y



**Figura 2.10**

Procesos de relajación de un átomo excitado por creación de una vacancia en sus niveles internos. a) emisión de un fotón X, b) emisión de un electrón Auger.

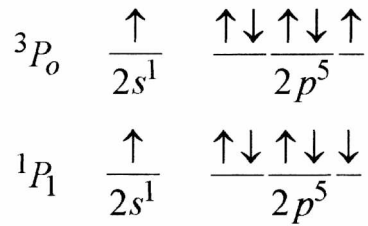


la energía liberada en el proceso: 1) se emite como un fotón de radiación X de energía característica, 2) es transmitida a un segundo electrón (en un proceso sin radiación), el cual puede escapar del átomo con una energía cinética característica de los niveles de energía involucrados. Este segundo proceso es el llamado **efecto Auger**. La figura 2.10 ilustra el mecanismo.

### 2.3.3.2 Nomenclatura de las transiciones Auger

Los electrones Auger se clasifican según los niveles energéticos involucrados en su producción. En general, una hipotética transición  $W_oX_pY_q$  debe interpretarse como: 1) el átomo es ionizado debido a la remoción de un electrón del nivel  $W_o$ , 2) el electrón que ocupa la vacancia electrónica inicial proviene del nivel  $X_p$ , 3) el electrón Auger, se emite desde el nivel  $Y_q$ . La transición representada esquemáticamente en la figura 2.10 es entonces la  $KL_1L_3$ . Hay otro tipo de transiciones, genéricamente se las designa como  $W_pW_qX_r$  son las llamadas transiciones Coster-Kronig en donde la energía es transferida entre dos niveles con el mismo número cuántico principal. Estos procesos son muy rápidos y conforme al principio de incertidumbre de Heisenberg  $\Delta E \Delta t > 2\pi\hbar$ , contribuyen considerablemente a la dispersión energética de los electrones emitidos.

El diagrama de niveles de energía de la figura 2.10, muestra la relación entre la notación para transiciones Auger y el concepto de número cuántico en espectroscopía de rayos X. De acuerdo con el diagrama el grupo de transiciones Auger  $KLL$  (que significa una ionización primaria de una capa  $K$  y un estado final con dos vacantes en la capa  $L$ ) está compuesto por seis transiciones diferentes:  $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_2$ ,  $KL_1L_3$ ,  $KL_2L_2$ ,  $KL_2L_3$  y  $KL_3L_3$ , sin embargo, experimentalmente se han observado nueve de ellas. La razón es que la notación de niveles de energía para rayos X se mantiene estrictamente sólo si hay una fuerte interacción *spin-orbita* entre los electrones (acoplamiento  $j-j$ ). Para el rango de energías de interés en AES, la interacción coulombica entre los electrones es mucho más fuerte que la interacción *spin-orbita*, conduciendo a un acoplamiento  $L-S$  (Russell-Saunders), así que los dos estados finales  $2s^1p^5$  posibles para el átomo doblemente ionizado de una transición  $KL_1L_2$  son:



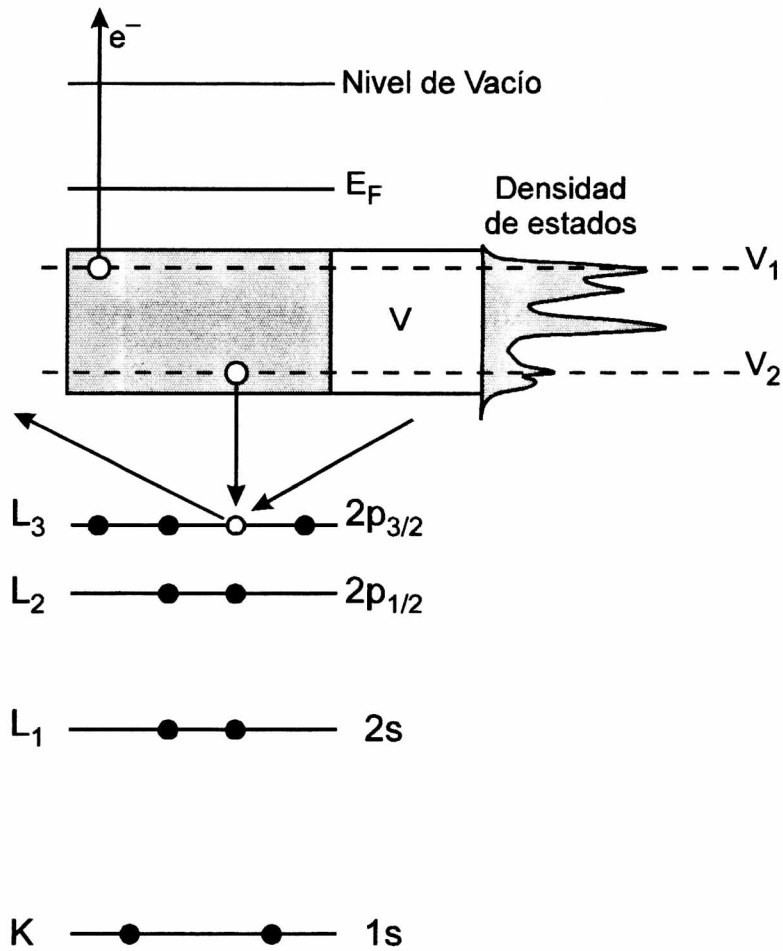
Los estados finales y la configuración electrónica para todas las transiciones Auger *KLL* se muestran en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1**

**Estado final y configuración electrónica del grupo de transiciones Auger *KLL* del carbono**

| Transición Auger               | Estado Final  | Configuración Electrónica       |
|--------------------------------|---|---------------------------------|
| KL <sub>1</sub> L <sub>1</sub> | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>                               | 2s <sup>0</sup> 2p <sup>6</sup> |
| KL <sub>1</sub> L <sub>2</sub> | <sup>1</sup> P <sub>1</sub> , <sup>3</sup> P <sub>0</sub> | 2s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup> |
| KL <sub>1</sub> L <sub>3</sub> | <sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>3</sup> P <sub>2</sub> | 2s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup> |
| KL <sub>2</sub> L <sub>2</sub> | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>                               | 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> |
| KL <sub>2</sub> L <sub>3</sub> | <sup>1</sup> D <sub>2</sub>                               | 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> |
| KL <sub>3</sub> L <sub>3</sub> | <sup>3</sup> P <sub>0</sub> , <sup>3</sup> P <sub>2</sub> | 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> |

Hasta ahora se discutió la emisión de electrones Auger por átomos aislados. Con la materia condensada surge una complicación adicional por el hecho que los niveles de valencia existen como bandas de energía con estados electrónicos más o menos deslocalizados y ancho de energía finito. En la figura 2.11 se muestra esquemáticamente el proceso de emisión de electrones Auger *LVV*. El espectro *LMM* se ha reemplazado por las transiciones *LVV* en un elemento en el que el nivel *M* forma la banda de valencia. Después de la ionización de la capa *L*, la vacancia es llenada por un electrón de la banda de valencia y otro electrón de la misma banda es emitido. En esta circunstancia, se debe considerar que: 1) la energía cinética inicial de los electrones disminuye por la función trabajo del material sólido, 2) la forma de la distribución de energía de los electrones Auger estará influenciada por la distribución de energía del estado final, es decir, por la estructura de la banda.



**Figura 2.11**

Diagrama de niveles de energía. Se ilustra la transición Auger  $L_3V_2V_1$ . Más detalles en el texto.

### 2.3.3.3 Energía y forma de los picos Auger

La energía de un electrón Auger  $W_oX_pY_q$  está dada por:

$$E(W_oX_pY_q) = E(W_o) - E(X_p) - E(Y_q, X_p) \quad (2.22)$$

donde  $E(W_oX_pY_q)$  es la energía cinética del electrón Auger, el cual, después de una ionización primaria de  $W_o$  y la subsecuente transición del electrón desde  $X_p$  a  $W_o$ , es emitido desde el estado  $Y_q$ .  $E(W_o)$  es la energía de enlace del electrón en el nivel  $W_o$  del átomo neutro,  $E(X_p)$  es la energía de enlace del electrón en el nivel  $X_p$ , y  $E(Y_q, X_p)$  es la energía de un electrón en el estado  $Y_q$  pero moviéndose en un potencial de carga positiva creciente, puesto que otro electrón en el estado  $X_p$  desaparece. Este término de energía puede ser aproximado al correspondiente a un átomo cuya carga nuclear es  $\Delta Z$  unidades más grande. Larkins [162] propuso un método para calcular la energía cinética de los electrones Auger a partir de métodos semi-empíricos.

Si los estados electrónicos involucrados en un proceso Auger particular se encuentran en los niveles internos, la situación con una muestra sólida será muy similar a la de los átomos libres, dado que estos estados no son muy afectados por los enlaces químicos entre electrones de la banda de valencia, solo tiene que incluirse una corrección debida a la función trabajo. Si los electrones Auger son emitidos desde la banda de valencia de un sólido, la ecuación (2.22) debe modificarse. La energía Auger con respecto al nivel de vacío  $E_{vac}$  de la muestra es:

$$E(SVV) = E_s - E_1 - (E_2 - e\phi) \quad (2.23)$$

donde  $e\phi$  es la función trabajo de la muestra. La probabilidad de la participación de un cierto nivel de energía  $E$  depende de la densidad de estados electrónicos  $N(E)$ , y en consecuencia, la forma de los picos Auger es función de  $N(E)$ .

En los espectros Auger tomados en forma derivada  $\frac{dN(E)}{dE}$ , la energía de una transición Auger está definida por convención, como el mínimo en el costado de energía alta de los picos. Para un electrón Auger emitido desde un átomo aislado, la dispersión de energía depende de los niveles atómicos involucrados y del tiempo de vida del estado excitado. Para electrones Auger originados en sólidos, hay un ensanchamiento del doble

del ancho de la banda de valencia y además pérdidas de energía sufridas por los electrones emitidos. Estas pérdidas usualmente dan origen a una cola característica en el lado de baja energía del pico integrado. Por supuesto, la dispersión de energía del espectro medido es afectada también por factores instrumentales, (resolución limitada del analizador de energía, amplitud del voltaje de modulación en el caso de detección con un amplificador Lock-in).

### 2.3.3.4 Efectos químicos sobre los espectros Auger

Muchos de los elementos pesados exhiben grupos de transiciones Auger en varios rangos de energía; aquellos de baja energía ( $\leq 50$  eV) involucran la emisión de un electrón de la banda de valencia o el decaimiento de un plasmón, mientras que una transición en el rango de alta energía usualmente involucra la emisión de un electrón de un nivel interno. En consecuencia, un cambio en la composición química en el entorno del átomo emisor, puede tener un efecto muy marcado en el espectro Auger de baja energía, reflejado en un *cambio en la intensidad relativa* de un grupo de líneas Auger con respecto a otras [163,164]. La quimisorción de un gas electronegativo, oxígeno por ejemplo, sobre una superficie metálica limpia, induce un cambio en la densidad electrónica en el entorno del átomo emisor debido a la transferencia de carga desde los átomos del metal hacia los átomos del gas adsorbido. En este caso se puede esperar un *corrimiento* hacia mayores valores en la energía a la cual aparecen las líneas Auger [165]. Adicionalmente se pueden encontrar cambios en la *forma* de un grupo de transiciones Auger. Este caso se ilustra mejor considerando el grupo de transiciones Auger *KLL* del carbono, el cual experimentalmente consiste de la superposición de 4 o 5 líneas Auger. Los electrones de la capa L del carbono son los electrones de valencia (estados  $2s$  y  $2p$ ) y en consecuencia las funciones de onda que representan el *estado* de estos electrones pueden ser muy diferentes dependiendo del tipo de enlace en que intervenga el átomo de carbono [163,166,167]. El elemento de matriz de una transición Auger está dada por:

$$W_a = \frac{1}{\hbar} \sum_{i,f} \left| \iint \Psi_f^*(r_1) \Psi_f^*(r_2) V(r_1 - r_2) \Psi_i^*(r_1) \Psi_i^*(r_2) dr_1 dr_2 \right|^2 \quad (2.24)$$

donde el término  $V(r_1 - r_2) = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$  representa la energía de interacción,  $\Psi_i^*(r_1)$  y  $\Psi_f^*(r_1)$  son las funciones de onda para el electrón '1' en su estado inicial y final respectivamente, con una definición similar para  $\Psi_i^*(r_2)$  y  $\Psi_f^*(r_2)$ . Para obtener una predicción teórica de la distribución de energías de los electrones Auger, este elemento de matriz, debe multiplicarse por una función que represente la densidad de estados e integrarse sobre las bandas de energía involucradas, y finalmente, debe multiplicarse por una función que dé la *probabilidad de escape*. Si esta última función (probabilidad de escape) varía suavemente, como es de esperarse, entonces, los cambios en el espectro Auger, deben reflejar principalmente cambios en el tipo de enlace de los átomos involucrados.

### 2.3.4 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

En EELS, se hace incidir un haz de electrones (monocromático, de energía  $E_p$ ) sobre la superficie y se registra la distribución energética de los electrones emitidos en cercanías al pico elástico,  $(E_p - \Delta E, E_p)$ . El espectro así obtenido, se denomina espectro de pérdida de energía de electrones. Los electrones que perdieron parte de su energía en colisiones inelásticas pueden distinguirse de otros en una curva de distribución de energías usando la energía del haz primario como referencia. Los picos de pérdida de energía tienen una diferencia de energía constante con respecto a  $E_p$ , de manera que una variación de  $\Delta E$  en  $E_p$  desplaza el pico de pérdida en una cantidad  $\Delta E$ . En un espectro de pérdida de energía es posible observar rasgos característicos asociados con:

- 1) *la excitación de electrones de niveles internos*. En este proceso, el electrón primario suministra a un electrón de un nivel interno, la cantidad de energía suficiente para ionizar el átomo. Las magnitudes de las pérdidas están determinadas por las energías de ionización de los electrones en los niveles internos y por lo tanto están en el mismo rango de energía de los electrones Auger.
- 2) *la excitación de un electrón en la banda de valencia*. Este electrón puede ser excitado a un nivel energético más alto de la misma banda (transición intrabanda) o a otra banda de energía (transición interbanda); las pérdidas de energías asociadas con estos procesos son típicamente del orden de 3-20 eV.
- 3) *la excitación colectiva de los electrones de valencia (plasmones)*. Las pérdidas de

energía asociadas están en el rango 5-30 eV. 4) *la excitación de los modos vibracionales*, con pérdidas asociadas del orden de  $\approx 100$  meV

El *plasmón* está asociado a las oscilaciones colectivas de los electrones en la banda de valencia. La teoría de plasmones fue desarrollada por Bohm y Pines [168,169]. La teoría exacta de excitación de plasmones es bastante compleja y está basada en una descripción de las fluctuaciones del gas de electrones. Desde el punto de vista clásico, el plasmón es una cuasi-partícula, caracterizada por su energía  $E$  y momentum  $\vec{k}$ . La *frecuencia de plasma*  $\omega_p$ , está determinada por la *frecuencia* de las oscilaciones de los electrones de valencia en el metal con respecto a los núcleos cargados positivamente:

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

en donde  $n$  representa el número de electrones por unidad de volumen y  $m$  la masa del electrón.

El momentum  $\vec{k}$  del plasmón permite hacer una diferenciación entre: 1) *plasmón de volumen*, el cual tiene un momentum  $\vec{k}$  con una componente normal a la superficie, 2) *plasmon de superficie*, para los que el momentum  $\vec{k}$  no tiene una componente normal a la superficie. La teoría de los plasmones de superficie fue establecida por Ritchie [170], quien demostró que la frecuencia de un plasmón de superficie  $\omega_s$  depende de la constante dieléctrica  $\epsilon'$  del medio fuera del sólido:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon'}} \quad (2.26)$$

Si la superficie no está cubierta por una capa adsorbida, entonces  $\epsilon' = 1$  y  $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ . En conformidad con lo anterior, la presencia de por ejemplo, una capa de óxido sobre la superficie disminuye la frecuencia de los plasmones de superficie, puesto que  $\epsilon' > 1$  [171]. Las ecuaciones (2.25) y (2.26) para  $\omega_p$  y  $\omega_s$  son estrictamente válidas para un gas de electrones libres, modelo que sólo es ajustado por unos pocos metales (Al, Be o Mg).

Las propiedades ópticas de los sólidos en la región del visible y ultravioleta, están determinadas por la absorción de fotones debido a la excitación de plasmones y a transiciones electrónicas entre bandas, por lo tanto cabe esperar que exista una

correlación entre la constante dieléctrica y los espectros de pérdida de energía en sólidos. La conexión entre la constante dieléctrica compleja de un medio,  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , y su espectro de pérdida de energía puede establecerse en términos de la energía y del momentum. De acuerdo con Avery [172], la energía de los electrones dispersados están dadas por:

$$E_o = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_o|^2 \quad E_s = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_s|^2 \quad (2.27)$$

en donde  $\vec{k}_o$  y  $\vec{k}_s$  denotan los vectores de onda de los electrones incidentes y dispersados respectivamente. De las leyes de conservación de la energía y del momentum, se tiene:

$$E_o = E_s + \Delta E \quad \vec{k}_o = \vec{k}_s + \vec{k} \quad (2.28)$$

La pérdida de energía  $\Delta E = \hbar\omega$  es medida por el espectrómetro;  $\vec{k}$  está determinado por el ángulo de dispersión  $\Delta\Theta$ .

$$|\vec{k}| = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( 2E_o - \Delta E - 2E_o \left( 1 - \frac{\Delta E}{E_o} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \Delta\Theta \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

De acuerdo con la electrodinámica clásica, la probabilidad de que un electrón pierda la energía  $\Delta E$  y sea dispersado a un ángulo medio  $\Delta\Theta$  en un ángulo sólido  $d\Omega$  es, para pérdidas de energía pequeñas:

$$P(\Delta E, \Delta\Theta) d\Omega d\Delta E \propto |\vec{k}|^{-2} \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(|\vec{k}|, \omega)} \right) d\Omega d\Delta E \quad (2.30)$$

y en el límite cuando  $|\vec{k}| \rightarrow 0$

$$P(\Delta E, \Delta\Theta) d\Omega d\Delta E \propto \Delta E^{-2} \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right) d\Omega d\Delta E \quad (2.31)$$

Aquí,  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  es la constante dieléctrica compleja, y  $\text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon} \right) = \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}$  es la

función de pérdida de energía en el volumen. En el límite  $|\vec{k}| \rightarrow 0$ , la función de pérdida de energía puede estimarse a partir de las constantes dieléctricas ópticas. Las ecuaciones (2.30) y (2.31) sugieren que los rasgos característicos en los espectros de



pérdida de energía están determinados por los máximos en  $\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right)$ . De esta manera, a partir del análisis cuantitativo de los espectros de pérdida de energía, es posible evaluar la función dieléctrica de sólidos. Recientemente se ha hecho este tipo de análisis en algunos sistemas (Si, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, entre otros) [173-175].



## CARACTERIZACION DE LA CHAPA DE MOLIBDENO

---

### 3.1 Generalidades

### 3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

- 3.2.1 Indexado del espectro de difracción
- 3.2.2 Determinación del parámetro de red
- 3.2.3 Determinación de la orientación preferencial
- 3.2.4 Determinación del tamaño de los cristales

### 3.3 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

- 3.3.1 El espectro de la chapa de molibdeno
- 3.3.2 Análisis cuantitativo de los espectros Auger
- 3.3.3 Evolución de la composición superficial de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza

### 3.4 Medidas de Función Trabajo Fotoeléctrica (WF)

- 3.4.1 Cambios en la función trabajo ( $e\phi$ ) de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza
- 3.4.2 Correlación cuantitativa entre la composición química de la superficie y su función trabajo fotoeléctrica
- 3.4.3 Evolución de la composición superficial de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza

### 3.5 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

- 3.5.1 Evolución de los espectros de pérdida de energía de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza
  - 3.5.2 Obtención de la sección eficaz de dispersión inelástica a partir de los espectros de pérdida de energía
  - 3.5.3 Evaluación de la sección eficaz de dispersión inelástica a partir de la función dieléctrica  $\epsilon(k, \omega)$ .
-



# 3

## CARACTERIZACION DE LA CHAPA DE MOLIBDENO

### 3.1. Generalidades

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó como muestra una chapa de molibdeno (Mo) policristalino. La chapa de Mo tiene una pureza nominal de 99.9% y fue provista por la firma Goodfellow Metals (Gran Bretaña). El espesor de la chapa es de 0.05 mm. El tamaño de la muestra depende del experimento y de la geometría del equipo a utilizarse. En particular, en los sistemas sUAV-1 y sUAV-2 se montó una chapa de 10x10x0.05 mm<sup>3</sup>. En el estudio de la muestra mediante difracción de rayos-X se utilizó una chapa de 20x20x0.05 mm<sup>3</sup> de pureza y características similares a las montadas en los sistemas sUAV.

La caracterización de la chapa de Mo se hizo mediante difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de electrones Auger (AES), espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) y medidas de función trabajo fotoeléctrica (WF). Durante el proceso de limpieza de la chapa se estudió la evolución del estado de la superficie con las técnicas sensibles a ella: AES, EELS y WF. El procedimiento *standard* para obtener una superficie libre de impurezas y contaminantes involucra ciclos sucesivos de bombardeo de la superficie con iones, seguido de un recocido de la muestra a una temperatura determinada [119]. Con el bombardeo iónico se remueven las primeras capas atómicas de la superficie (eliminado así cualquier tipo de impureza) y con ello se crean defectos estructurales. Con el recocido posterior se recobra la estructura de la superficie. En el caso particular de la chapa de Mo, para el bombardeo se utilizaron iones de Argón (Ar<sup>+</sup>). La energía cinética de los iones Ar en el sUAV-1 varió de 0.5-1 keV, mientras que en el

sUAV-2 se utilizaron iones de 2-3 keV. La energía de los iones está limitada por la geometría y las características del cañón. El recocido de la chapa de Mo se hizo en ciclos de  $\approx 1$  s (calentamiento relámpago) a una temperatura máxima de  $\approx 1500$  K [102].

### 3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización de la chapa de Mo por difracción de rayos X es necesaria para estimar su policristalinidad así como la posible distribución de planos en la superficie. Los espectros de XRD se tomaron en el Laboratorio Nacional de Difracción, LANADI (CONICET-UNLP) en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata. El tubo de rayos X fue operado a 40 kV, 30 mA. El ánodo de cobre (Cu) genera fotones X de longitud de onda ( $\lambda$ ): a)  $K_{\alpha 1} = 1.54060$  Å y b)  $K_{\alpha 2} = 1.54439$  Å. El barrido angular ( $2\theta$ ) fue de  $30.00^\circ$ - $120.00^\circ$ , con un paso  $\Delta\theta = 0.02^\circ$ . La tabla 3.1 resume los resultados entregados por el software (PC-APD) del difractómetro. En la tabla se presenta también el cálculo de la distancia interplanar  $d_{hkl}$ , (columnas 2 y 3) calculada de acuerdo con la ecuación de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \tag{3.1}$$

#### 3.2.1 Indexado del espectro de difracción

Asumiendo que no se conoce el parámetro de red ( $a_0$ ) del Mo, se indexó (asignación de índices de Miller a cada una de las reflexiones) el espectro de difracción

**Tabla 3.1**

**Posición e intensidad relativa de los picos en el espectro de XRD de la chapa de Mo**

| Angulo<br>[ $2\theta$ ] | $d_{hkl}, K_{\alpha 1}$<br>[Å] | $d_{hkl}, K_{\alpha 2}$<br>[Å] | Ancho del pico<br>[ $2\theta$ ] | Intensidad del pico<br>[cuentas] | Intensidad relativa<br>[%] |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 40.705                  | 2.2245                         | 2.2300                         | 0.240                           | 5                                | 0.0                        |
| 58.585                  | 1.5744                         | 1.5783                         | 0.080                           | 17902                            | 100.0                      |
| 58.755                  | 1.5702                         | 1.5741                         | 0.080                           | 9158                             | 51.2                       |
| 73.645                  | 1.2853                         | 1.2884                         | 0.100                           | 56                               | 0.3                        |
| 101.415                 | 0.9953                         | 0.9978                         | 0.100                           | 45                               | 0.3                        |
| 115.965                 | 0.9085                         | 0.9107                         | 0.160                           | 906                              | 5.1                        |
| 116.400                 | 0.9063                         | 0.9086                         | 0.100                           | 462                              | 2.6                        |

mediante el método de tanteo, haciendo uso de la relación entre los  $\text{sen}^2 \theta$  [176,177].

En un sistema cúbico, que es el caso del Mo, la relación entre la distancia interplanar y el parámetro de red, está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \tag{3.2}$$

De acuerdo con la ecuación de Bragg y la ecuación (3.2), dos reflexiones,  $h_1k_1l_1$  y  $h_2k_2l_2$  satisfacen las ecuaciones:

$$\text{sen}^2 \theta_1 = \frac{\lambda^2}{4a_o^2} (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \tag{3.3}$$

$$\text{sen}^2 \theta_2 = \frac{\lambda^2}{4a_o^2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)$$

En las ecuaciones anteriores, el orden  $n$  de la reflexión se ha combinado con los índices de Miller. Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones (3.3) se obtiene:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_1}{\text{sen}^2 \theta_2} = \frac{m_1}{m_2} \tag{3.4}$$

en donde  $m_1$  y  $m_2$  son números enteros, iguales a la suma de los cuadrados de los respectivos índices de Miller. La tabla 3.2 muestra los resultados: Para elaborar esta tabla, se uso como valor de referencia el correspondiente a la línea 2 (intensidad relativa

**Tabla 3.2**  
**Indexación del espectro de difracción de la chapa de Mo**

| Línea | Angulo<br>[°2θ] | sen θ  | sen <sup>2</sup> θ | Relación de<br>enteros<br>I | Relación de<br>enteros<br>II | m  | hkl |
|-------|-----------------|--------|--------------------|-----------------------------|------------------------------|----|-----|
| 1     | 40.520          | 0.3463 | 0.1199             | 1.00                        | 2.00                         | 2  | 110 |
| 2     | 58.585          | 0.4893 | 0.2394             | (2.00)                      | (4.00)                       | 4  | 200 |
| 3     | 58.755          | 0.4906 | 0.2406             | 2.01                        | 4.02                         | 4  | 200 |
| 4     | 73.645          | 0.5993 | 0.3592             | 3.00                        | 6.00                         | 6  | 211 |
| 5     | 101.415         | 0.7739 | 0.5989             | 5.00                        | 10.00                        | 10 | 310 |
| 6     | 115.965         | 0.8479 | 0.7189             | 6.00                        | 12.00                        | 12 | 222 |
| 7     | 116.400         | 0.8499 | 0.7223             | 6.03                        | 12.06                        | 12 | 222 |

100%). La relación de enteros  $\mathbf{I}$  se descartó porque ninguna de las tres redes de Bravais del sistema cúbico satisface dicha relación. De la tabla 3.2 y teniendo en cuenta las ausencias sistemáticas, se infiere que la celda unitaria del Mo es cúbica centrada en el cuerpo.

### 3.2.2 Determinación del parámetro de red

El parámetro de red en un sistema cúbico se puede determinar a partir de los valores observados del  $\text{sen}\theta$  de cualquier línea del espectro de difracción, según la ecuación:

$$a_o = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 \text{sen } \theta} = \frac{\lambda \sqrt{m}}{2 \text{sen } \theta} \quad (3.5)$$

En la tabla 3.3 se muestran los resultados. Como se desprende de esta tabla, el valor calculado del parámetro de red varía de una reflexión a otra. Estas variaciones son debido a errores sistemáticos y aleatorios. Los errores aleatorios decrecen en magnitud al incrementarse el ángulo  $\theta$ . En consecuencia, su efecto es despreciable cuando  $\theta \rightarrow 90^\circ$ . Los errores sistemáticos manifiestan una dependencia definida con  $\theta$  y también tienden a un mínimo cuando  $\theta \rightarrow 90^\circ$  [4]. Derivando la ecuación (3.5) con respecto a  $\theta$ , se tiene que el error relativo ( $\Delta a_o/a_o$ ) en la determinación del parámetro de red es:

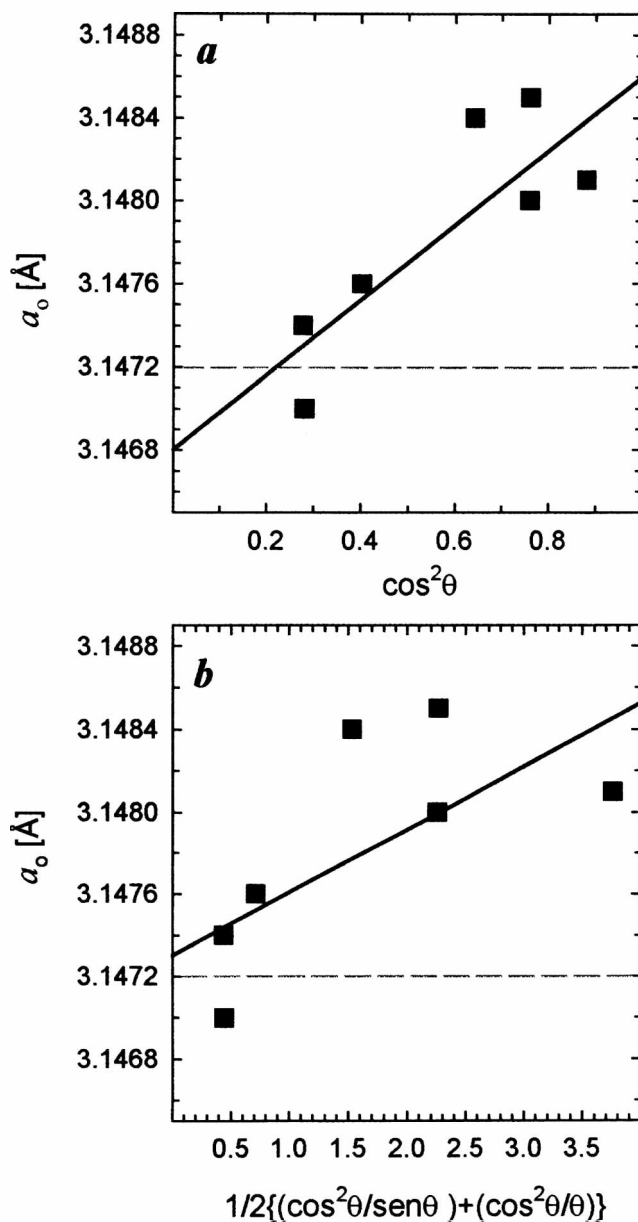
$$\frac{\Delta a_o}{a_o} = -(\cot \theta) \Delta \theta \quad (3.6)$$

Esta ecuación muestra que para una precisión  $\Delta \theta$  en la medida del ángulo de difracción, la precisión con la que se determina el valor de  $a_o$  es proporcional a la cotangente del ángulo  $\theta$ . Diversos métodos matemáticos se han empleado a fin de obtener el mejor valor de  $a_o$ . El valor de  $a_o$  se puede obtener a partir de una gráfica de: a)  $a_o(hkl)$  vs.  $\cos^2 \theta_{hkl}$ ,

(extrapolación de Bradley y Jay) o b)  $a_o(hkl)$  vs.  $\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta_{hkl}}{\text{sen } \theta_{hkl}} + \frac{\cos^2 \theta_{hkl}}{\theta_{hkl}} \right)$ , (extrapolación

de Taylor y Sinclair). En los dos casos se ajustan los puntos experimentales con una recta; el valor de  $a_o$  se obtiene extrapolando la recta hasta el eje de la ordenada. La figura 3.1 ilustra estos dos casos. El valor obtenido mediante la extrapolación de Bradley





**Figura 3.1**

Determinación del parámetro de red de la chapa de molibdeno. *a*) extrapolación de Bradley y Jay, *b*) extrapolación de Taylor y Sinclair. Los cuadrados (■) representan los puntos experimentales. La línea continua, el resultado del ajuste. La intersección de la línea punteada con el eje de la ordenada es el valor publicado del parámetro de red del Mo. Detalles en el texto.

**Tabla 3.3**  
**Determinación del parámetro de red del Mo**

| Línea | Angulo<br>[°2θ] | sen θ  | m  | hkl | Radiación       | m <sup>1/2</sup> | a <sub>0</sub><br>[Å] |
|-------|-----------------|--------|----|-----|-----------------|------------------|-----------------------|
| 1     | 40.520          | 0.3463 | 2  | 110 | K <sub>α1</sub> | 1.4142           | 3.1457                |
| 2     | 58.585          | 0.4893 | 4  | 200 | K <sub>α1</sub> | 2                | 3.1485                |
| 3     | 58.755          | 0.4906 | 4  | 200 | K <sub>α2</sub> | 2                | 3.1480                |
| 4     | 73.645          | 0.5993 | 6  | 211 | K <sub>α1</sub> | 2.4495           | 3.1484                |
| 5     | 101.415         | 0.7739 | 10 | 310 | K <sub>α1</sub> | 3.1623           | 3.1476                |
| 6     | 115.965         | 0.8479 | 12 | 222 | K <sub>α1</sub> | 3.4641           | 3.1470                |
| 7     | 116.400         | 0.8499 | 12 | 222 | K <sub>α2</sub> | 3.4641           | 3.1474                |

y Jay es: **a<sub>0</sub> = 3.1468 Å**, mientras que mediante la extrapolación de Taylor y Sinclair **a<sub>0</sub> = 3.1473 Å**.

El método de mínimos cuadrados de Cohen, es un método analítico, equivalente a los métodos gráficos ya expuestos, que se basa en la hipótesis de que la dependencia angular de los errores sistemáticos se puede expresar mediante una función matemática simple. En este método se supone que el efecto de los errores sistemáticos es proporcional al  $\cos^2 \theta$ .

$$\frac{\Delta d}{d} \propto \cos^2 \theta \tag{3.7}$$

Elevando al cuadrado los dos miembros de la ecuación de Bragg (ecuación (3.1)) y tomando logaritmos se tiene:

$$2 \log(d) = -\log(\sin^2 \theta) + 2 \log\left(n \frac{\lambda}{2}\right) \tag{3.8}$$

derivando la ecuación (3.8):

$$2 \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} + 2 \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \tag{3.9}$$

asumiendo que  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0$  e igualando las ecuaciones (3.7) y (3.9), se tiene que:

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \propto \cos^2 \theta \tag{3.10a}$$

o lo que es equivalente:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta \propto \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta \quad (3.10b)$$

de donde:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta = D \text{sen}^2(2\theta) \quad (3.11)$$

La ecuación (3.11) debe interpretarse como que: el valor observado para el  $\text{sen}^2 \theta$  para una línea (pico) dado, tendrá un error del orden de  $D \text{sen}^2(2\theta)$  como resultado de la acción combinada de los errores sistemáticos. Lo anterior puede expresarse matemáticamente adicionando un término de error,  $D \text{sen}^2(2\theta)$  a la ecuación de Bragg en su forma cuadrática. Para el sistema cúbico se tiene:

$$\frac{\lambda^2}{4a_o} (h^2 + k^2 + l^2)_i + D \text{sen}^2(2\theta_i) = \text{sen}^2 \theta_i \quad (3.12)$$

o expresado de otra manera:

$$A_o \alpha_i + D \delta_i = \text{sen}^2 \theta_i \quad (3.13)$$

en donde:  $A_o = \frac{\lambda^2}{4a_o^2}$ ,  $\alpha_i = (h^2 + k^2 + l^2)_i$ , y  $\delta_i = \text{sen}^2(2\theta_i)$ . El subíndice  $i$  indica que

hay una ecuación por cada pico en el espectro de difracción. Las variables  $A_o$  y  $D$  pueden determinarse solucionando simultáneamente un par de ecuaciones (3.13) para dos picos cualquiera del espectro. Sin embargo, el mejor procedimiento para evaluar  $a_o$  consiste en aplicar el principio de mínimos cuadrados para minimizar el efecto de los errores aleatorios. Como resultado de tales errores, la ecuación (3.13) podría no ser exacta para una reflexión particular y el término:  $A_o \alpha_i + D \delta_i - \text{sen}^2 \theta_i$  podría diferir de cero en una pequeña cantidad  $v_i$ :

$$A_o \alpha_i + D \delta_i - \text{sen}^2 \theta_i = v_i \quad (3.14)$$

De acuerdo con el método de mínimos cuadrados, el mejor valor de los coeficientes  $A_o$  y  $D$  serán aquellos para los cuales la suma de los cuadrados de los errores aleatorios sea un mínimo:

$$\frac{\partial}{\partial A_o} \left( \sum_i v_i^2 \right) = \sum_i \alpha_i (A_o \alpha_i + D \delta_i - \text{sen}^2 \theta_i) = 0 \quad (3.15a)$$

y,

$$\frac{\partial}{\partial D} \left( \sum_i v_i^2 \right) = \sum_i \delta_i (A_o \alpha_i + D \delta_i - \text{sen}^2 \theta_i) = 0 \tag{3.15b}$$

De las ecuaciones (3.15a y b) se obtiene un par de ecuaciones:

$$A_o \sum_i (\alpha_i)^2 + D \sum_i (\alpha_i \delta_i) = \sum_i (\alpha_i \text{sen}^2 \theta_i) \tag{3.16}$$

$$A_o \sum_i (\alpha_i \delta_i) + D \sum_i (\delta_i)^2 = \sum_i (\delta_i \text{sen}^2 \theta_i)$$

Para aplicar este método al caso del Mo, es necesario evaluar los coeficientes:  $\sum \alpha_i^2$ ,  $\sum \alpha_i \delta_i$ ,  $\sum \alpha_i \text{sen}^2 \theta_i$ ,  $\sum \delta_i^2$ , y  $\sum \delta_i \text{sen}^2 \theta_i$ , sustituirlos en el conjunto de ecuaciones (3.16) y solucionar el sistema simultáneamente para  $A_o$ . El valor de  $a_o$  se obtiene de la relación:

$a_o = \frac{\lambda}{2\sqrt{A_o}}$ . La tabla 3.4 resume los resultados. De acuerdo con ella se obtiene:

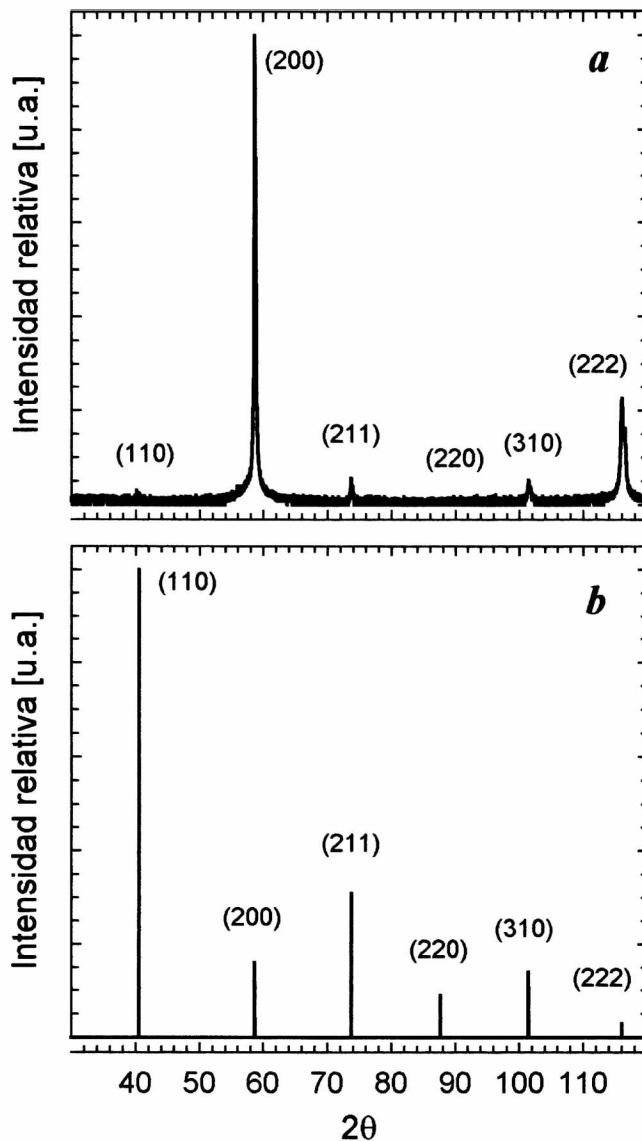
$\sum \alpha_i^2 = 460$ ,  $\sum \alpha_i \delta_i = 41.14$ ,  $\sum \alpha_i \text{sen}^2 \theta_i = 27.59$ ,  $\sum \delta_i^2 = 4.31$  y  $\sum \delta_i \text{sen}^2 \theta_i = 2.47$ . Con estos coeficientes y solucionando las ecuaciones (3.16) se obtiene:  $A_o = 0.06$  y en consecuencia, el parámetro de red:  $a_o = 3.1471 \text{ \AA}$ , en muy buena concordancia con el valor publicado  $a_o = 3.1472 \text{ \AA}$  [5].

**Tabla 3.4**  
**Determinación del parámetro de red del Mo**  
**Método de Cohen**

| Pico | hkl | $\alpha_i$ | $\theta_i$ | $\text{sen}^2 \theta_i$ | $\delta_i$ |
|------|-----|------------|------------|-------------------------|------------|
| 1    | 110 | 2          | 20.260     | 0.1199                  | 0.4221     |
| 2    | 200 | 4          | 29.293     | 0.2394                  | 0.7283     |
| 3    | 200 | 4          | 29.378     | 0.2406                  | 0.7309     |
| 4    | 211 | 6          | 36.823     | 0.3592                  | 0.9207     |
| 5    | 310 | 10         | 50.708     | 0.5989                  | 0.9608     |
| 6    | 222 | 12         | 57.983     | 0.7189                  | 0.8083     |
| 7    | 222 | 12         | 58.200     | 0.7223                  | 0.8023     |

### 3.2.3 Determinación de la orientación preferencial

La figura 3.2 muestra el espectro de difracción de la chapa de Mo (curva *a*) y se compara con el espectro teórico (curva *b*), calculado a partir de la información sobre la posición y la intensidad relativa de los picos de difracción contenida en la ficha 42-1120 de la *American Society for Testing Materials* (ASTM). Este espectro fue tomado sobre una muestra de Mo en polvo provisto por la firma Johnson Matthey. En una muestra en polvo, los cristales que lo conforman están (por la forma de preparación de la muestra) orientados aleatoriamente de manera que el espectro de difracción está compuesto por picos de intensidad determinada únicamente por el factor de estructura. Cuando la muestra es una chapa metálica, como en este caso en particular, el espectro de difracción presenta picos cuya intensidad no concuerda con el de una muestra aleatoria y evidencia una *orientación preferencial* de los cristales de la muestra. El proceso de laminado de una chapa metálica implica la deformación plástica del metal debido al movimiento relativo de los cristales del metal a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas. Estos deslizamientos ocurren a lo largo de aquellos planos cristalográficos más densamente empaquetados. En metales del sistema cúbico, centrado en las caras como el aluminio y el cobre, el deslizamiento ocurre a lo largo de los planos  $\{111\}$ ; mientras en metales como el hierro y el molibdeno, pertenecientes al sistema cúbico centrado en el cuerpo, dicho deslizamiento ocurre a lo largo de los planos  $\{110\}$  o  $\{112\}$ . En el proceso de laminado suele presentarse orientación preferencial de dos tipos: a) alineación de algunas direcciones cristalográficas paralela a la dirección del laminado y b) orientación de un conjunto de planos cristalinos paralelos a la superficie de la lámina. Las direcciones y los planos así orientados son característicos del metal y el grado de orientación depende del modo en que se condujo el proceso en sí. La orientación preferencial del laminado se suele representar:  $(h_1k_1l_1)[h_2k_2l_2]$ , que significa que los planos  $(h_1k_1l_1)$  son paralelos a la superficie de la chapa y la dirección  $[h_2k_2l_2]$  es paralela a la dirección del laminado. En el caso particular del molibdeno (así como la del hierro), la dirección del laminado es la  $[110]$  y los planos paralelos a la superficie de la chapa son los  $(100)$  [177]. En el espectro de difracción de la chapa de Mo es evidente el efecto de orientación preferencial. La reflexión en los planos  $(100)$  no se observa debido a las ausencias sistemáticas de este tipo de red de Bravais, pero si es muy notoria la



**Figura 3.2**

Espectros de difracción de rayos X. *a*) espectro de difracción de la chapa de Mo, *b*) espectro de difracción del Mo calculado según datos publicados para muestras en polvo. Detalles en el texto.

reflexión de 2° orden (200). Debe tenerse en cuenta que la intensidad de un pico en un espectro de difracción de rayos X es proporcional, entre otros factores, al número de cristales orientados en esa dirección particular. No se profundizó más en este aspecto por no tener acceso a un goniómetro de textura.

### 3.2.4 Determinación del tamaño de los cristales

P. Scherrer en 1918 demostró que el tamaño promedio,  $D$ , de los cristales que conforman una muestra en polvo está relacionado con el ancho de los picos en un espectro de XRD mediante la expresión:

$$D = \frac{K \lambda}{w_{1/2} \cos \theta} \quad (3.17)$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente;  $w_{1/2}$  es el ancho del pico en el espectro de difracción *puro*, medido a la mitad de su altura máxima,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $K$  es una constante  $\approx 1$ , relacionada con la forma de los cristales y usualmente llamada *factor de forma*. El término  $w_{1/2}$  se puede estimar a partir del pico en el espectro de difracción *medido experimentalmente*, si se tiene en cuenta que el espectro medido  $h(\varepsilon)$ , es el resultado de la convolución del espectro puro  $f(\varepsilon)$ , originado por la muestra y una función de peso, propia del difractómetro,  $g(\varepsilon)$ . Esta característica se puede expresar matemáticamente por la ecuación:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) g(\varepsilon - \xi) d\xi \quad (3.18)$$

La función  $g(\varepsilon)$  se puede obtener en muy buena aproximación, del pico de difracción de una muestra en la cual el tamaño de los cristales exceda los  $10^3$  Å. Conocidos  $h(\varepsilon)$  y  $g(\varepsilon)$ , el espectro puro  $f(\varepsilon)$  se puede obtener haciendo uso de las transformadas de Fourier: Las funciones  $f(\varepsilon)$ ,  $g(\varepsilon)$  y  $h(\varepsilon)$  se pueden expresar de la forma:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\xi) e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\xi) e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi \quad (3.19)$$

$$h(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H(\xi) e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi$$

en estas ecuaciones, los coeficientes  $F(\xi)$ ,  $G(\xi)$ , y  $H(\xi)$  son respectivamente, las transformadas de Fourier de  $f(\varepsilon)$ ,  $g(\varepsilon)$  y  $h(\varepsilon)$  y tienen la forma:

$$F(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) e^{2\pi i \varepsilon \xi} d\varepsilon \quad (3.20)$$

etc. Substituyendo las expresiones de  $f(\varepsilon)$ ,  $g(\varepsilon)$  y  $h(\varepsilon)$  del conjunto de ecuaciones (3.19) en la ecuación (3.18) se obtiene:

$$F(\xi) = \frac{H(\xi)}{G(\xi)} \quad (3.21)$$

llevando la ecuación (3.21) a la primera ecuación (3.19) resulta:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\xi)}{G(\xi)} e^{-2\pi i \varepsilon \xi} d\xi \quad (3.22)$$

la ecuación indica que el pico de difracción puro, se puede estimar a partir de las transformadas de Fourier de los espectros obtenidos experimentalmente.

En consecuencia, en nuestro caso, a los efectos de estimar el tamaño de los cristales en la chapa de Mo, se utilizó como función  $h(\varepsilon)$  el pico de difracción en  $\approx 58.6^\circ$  correspondiente a las reflexiones (200), (ver figura 3.2). Para obtener la función  $g(\varepsilon)$ , se tomó un espectro de difracción de un monocristal (100) de Mo (no mostrado). El pico de difracción puro  $f(\varepsilon)$  se obtuvo integrando numéricamente la ecuación (3.22). El ancho de éste pico resultó ser de  $\Delta\theta_2 \approx 0.16^\circ$  ( $\approx 2.8 \times 10^{-3}$  radianes). Asumiendo un valor de  $K \approx 0.95$  se obtiene que el tamaño medio de los cristales, calculado según la ecuación (3.17) es  $D \approx 60$  nm.



### 3.3. Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

La caracterización de la superficie de la chapa de Mo mediante espectroscopía de electrones Auger se hizo en el equipo sUAV-2. Los espectros fueron obtenidos en forma derivada:  $\left(\frac{dEN(E)}{dE} \text{ vs. } E\right)$ . Como fuente de excitación primaria se utilizó un haz de electrones de  $\approx 1$  mA de intensidad y 2-3 keV de energía cinética. El haz de electrones se hizo incidir en la dirección normal a la superficie de la muestra. La corriente de electrones medida en la muestra (no polarizada) varió entre 0.5-2  $\mu\text{A}$  dependiendo del estado de limpieza de la superficie.

#### 3.3.1 El espectro Auger de la chapa de molibdeno

El correcto indexado de las transiciones Auger es de gran importancia por varias razones: a) cualquier estimación teórica de la probabilidad de emisión de un electrón Auger, requiere de la evaluación de los elementos de matriz representados en la ecuación (2.24). Evidentemente, este cálculo requiere del conocimiento de los estados electrónicos involucrados. b) el uso de la espectroscopía Auger para estudiar los *efectos químicos* requiere, nuevamente del conocimiento acerca de que *electrones* están involucrados y c) en algunos casos los picos Auger de un elemento se solapan con los de otro y es importante *dar cuenta* de *todas* las transiciones observadas. Para indexar un espectro es necesario estimar con algún grado de exactitud la energía cinética de un determinado electrón Auger. A partir de métodos semi-empíricos, Larkins [179] derivó una expresión para estimar la energía de una transición Auger para ciertos elementos ( $10 \leq Z \leq 100$ ):

$$E(W_o'X_pY_q, {}^{2S+1}L_J) = E(W_oX_pY_q, {}^{2S+1}L_J) + \mathcal{E}_{W_o'}(Z) - \mathcal{E}_{W_o}(Z) \quad (3.23)$$

en la ecuación anterior, el término  ${}^{2S+1}L_J$  representa el estado final del átomo emisor,  $\mathcal{E}_{W_o'}(Z)$  y  $\mathcal{E}_{W_o}(Z)$  representan la energía de los niveles  $W_o'$  y  $W_o$  del átomo de número atómico  $Z$ . Los valores de  $E(W_oX_pY_q, {}^{2S+1}L_J)$  se encuentran tabulados [179]. De acuerdo con Briggs *et al* [180], se puede estimar la energía de una transición Auger por medio de la siguiente relación:

$$E(W_oX_pY_q) = \varepsilon_{W_o}(Z) - \frac{1}{2}(\varepsilon_{X_p}(Z) + \varepsilon_{X_p}(Z+1)) - \frac{1}{2}(\varepsilon_{Y_q}(Z) + \varepsilon_{Y_q}(Z+1)) \quad (3.24)$$

en donde los términos del tipo  $\varepsilon_{W_o}(Z)$  tienen el mismo significado que en el caso inmediatamente anterior. De acuerdo con Lurie y Wilson [166] y Haas *et al* [181] la expresión que proporciona la energía de una transición con mayor precisión es la propuesta por Bergstrom-Hill:

$$E(W_oX_pY_q) = \varepsilon_{W_o}(Z) - \varepsilon_{X_p}(Z) - \varepsilon_{Y_q}(Z) - \Delta Z(\varepsilon_{Y_q}(Z+1) - \varepsilon_{Y_q}(Z)) \quad (3.25)$$

en donde  $\Delta Z$  es un parámetro de ajuste. Para valores de  $Z$  altos,  $\Delta Z \approx 0.7$ . Un cambio en  $\Delta Z$  de 0.7 a 1, induce un cambio de  $\approx 1$  eV en la energía cinética del electrón Auger.

En la tabla 3.5 se muestra la energía de los electrones en cada uno de los niveles atómicos para el Mo ( $Z=42$ ) y el Tc ( $Z=43$ ). Con los datos de la tabla anterior y usando las ecuaciones (3.23), (3.24) y (3.25) se puede estimar la energía de los diferentes grupos de transiciones Auger observados experimentalmente. Los electrones de los niveles  $N_4$  y  $N_5$  del Mo pertenecen a la banda de valencia. Los valores así calculados se muestran en la tabla 3.6. En esta tabla, los valores de la columna 3 fueron calculados por el método propuesto por Larkins, en este caso, acompaña al valor de energía la correspondiente configuración del estado final del átomo emisor.

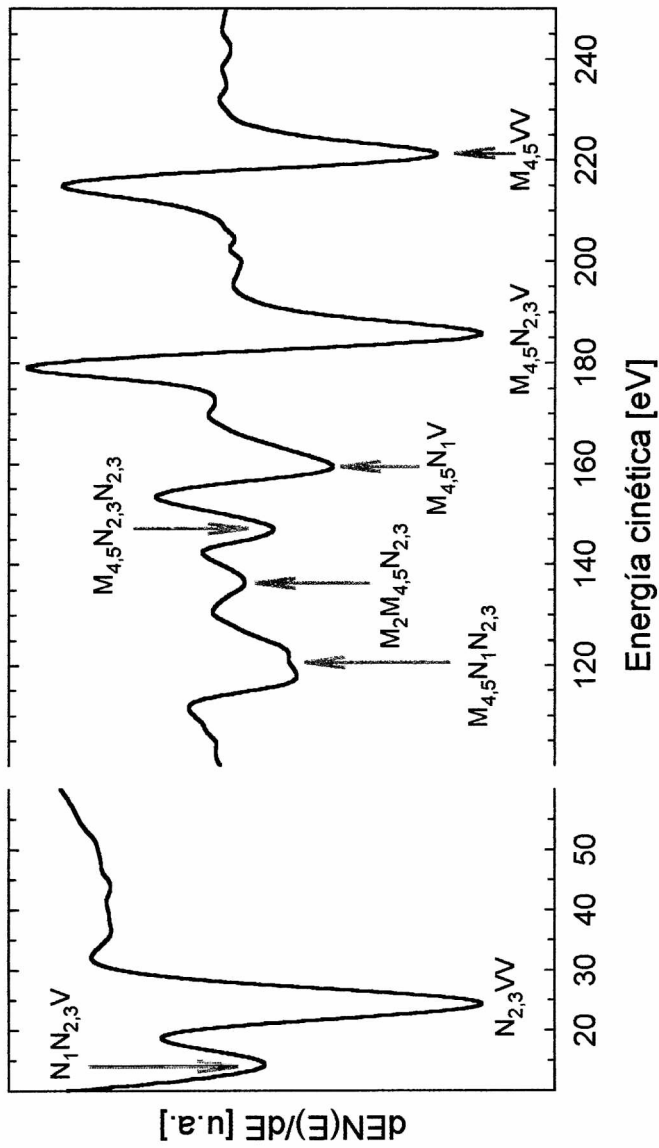
La figura 3.3 muestra el espectro Auger de la chapa de Mo libre de impurezas y contaminantes. La chapa limpia se obtuvo según el procedimiento descrito en la sección 3.1. Las condiciones en las que se tomó el espectro fueron: a) energía del haz de electrones: 3 keV, b) amplitud de modulación: 4 eV<sub>p-p</sub>, c) sensibilidad 25  $\mu$ V y d) constante de tiempo: 0.1 s. Para obtener el espectro se hicieron tres barridos en el rango de energía 10-600 eV. En consecuencia, cada punto en el espectro es el promedio aritmético de tres puntos cada uno de ellos obtenido promediando 100 lecturas. En esta figura, la asignación de las transiciones Auger se hizo por comparación con los valores mostrados en la tabla 3.6. Para mantener la muestra siempre en la misma posición con respecto al espectrómetro Auger durante el desarrollo del presente trabajo, en el espectro Auger de la chapa de Mo tal como es montada en el sistema de UAV, el pico *KLL* de C se ubicó en  $\approx 272$  eV. Por esta circunstancia, en la figura 3.3 el espectro Auger se encuentra desplazado en su conjunto  $\approx 5-6$  eV hacia menores energías.

**Tabla 3.5**  
**Niveles de Energía Atómico**  
**Molibdeno y Tecnecio**

| capa | n | l  | m         | s         | j                 | nivel             |     | Mo<br>[eV] | Tc<br>[eV] |
|------|---|----|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-----|------------|------------|
| K    | 1 | 0  | 0         | $\pm 1/2$ | 1/2               | 1s <sub>1/2</sub> | K   | 19999.5    | 21044.0    |
| L    | 2 | 0  | 0         | $\pm 1/2$ | 1/2               | 2s <sub>1/2</sub> | L1  | 2865.5     | 3042.5     |
|      | 2 | 1  | 1         | $\pm 1/2$ | 1/2               | 2p <sub>1/2</sub> | L2  | 2625.1     | 2793.2     |
| M    | 2 | 1  | 0         | $\pm 1/2$ | 3/2               | 2p <sub>3/2</sub> | L3  | 2520.2     | 2676.9     |
|      | 2 | 1  | -1        | $\pm 1/2$ | 1/2               | 3s <sub>1/2</sub> | M1  | 504.6      | 544.0      |
|      | 3 | 0  | 0         | $\pm 1/2$ | 1/2               | 3p <sub>1/2</sub> | M2  | 409.7      | 444.9      |
|      | 3 | 1  | 1         | $\pm 1/2$ | 3/2               | 3p <sub>3/2</sub> | M3  | 392.3      | 425.0      |
|      | 3 | 1  | -1        | $\pm 1/2$ | 3/2               | 3d <sub>3/2</sub> | M4  | 230.3      | 256.4      |
|      | 3 | 2  | 2         | $\pm 1/2$ | 5/2               | 3d <sub>5/2</sub> | M5  | 227.0      | 252.9      |
|      | 3 | 2  | 1         | $\pm 1/2$ | 3/2               | 4s <sub>1/2</sub> | N1  | 61.8       | 68.0       |
|      | 3 | 2  | -1        | $\pm 1/2$ | 1/2               | 4p <sub>1/2</sub> | N2  | 34.8       | 38.9       |
| N    | 3 | 2  | -2        | $\pm 1/2$ | 3/2               | 4p <sub>3/2</sub> | N3  | 34.8       | 38.9       |
|      | 4 | 0  | 0         | $\pm 1/2$ | 3/2               | 4d <sub>3/2</sub> | N4  | 1.8        | 2.0        |
|      | 4 | 1  | 1         | $\pm 1/2$ | 5/2               | 4d <sub>5/2</sub> | N5  | 1.8        | 2.0        |
|      | 4 | 1  | 0         | $\pm 1/2$ | 3/2               | 4d <sub>3/2</sub> | N4  | 1.8        | 2.0        |
|      | 4 | 2  | 2         | $\pm 1/2$ | 5/2               | 4d <sub>5/2</sub> | N5  | 1.8        | 2.0        |
|      | 4 | 2  | 1         | $\pm 1/2$ | 3/2               | 4d <sub>3/2</sub> | N4  | 1.8        | 2.0        |
|      | 4 | 2  | 0         | $\pm 1/2$ | 5/2               | 4d <sub>5/2</sub> | N5  | 1.8        | 2.0        |
|      | 4 | 2  | -1        | $\pm 1/2$ | 3/2               | 4d <sub>3/2</sub> | N4  | 1.8        | 2.0        |
| 4    | 2 | -2 | $\pm 1/2$ | 5/2       | 4d <sub>5/2</sub> | N5                | 1.8 | 2.0        |            |

**Tabla 3.6**  
**Energía de las transiciones Auger del Molibdeno**

|  |  |   | Energía [eV]<br>Ec. (3.23) | Energía [eV]<br>Ec. (3.24) | Energía [eV]<br>Ec. (3.25) |
|--|--|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| N <sub>1</sub> N <sub>2,3</sub> V                  | N <sub>1</sub> N <sub>2,3</sub> N <sub>4,5</sub>   | <sup>3</sup> P, <sup>3</sup> D                            | 28.8                       | 23.1                       | 25.1                       |
|  |  | <sup>3</sup> F  | 30.8                       |                            |                            |
| N <sub>2,3</sub> VV                                | N <sub>2,3</sub> N <sub>4,5</sub> N <sub>4,5</sub> | <sup>3</sup> P, <sup>1</sup> G                            | 35.8                       | 31.0                       | 31.1                       |
|  |  | <sup>3</sup> F, <sup>1</sup> D                            | 36.8                       |                            |                            |
| M <sub>4,5</sub> N <sub>1</sub> N <sub>2,3</sub>   | M <sub>4</sub> N <sub>1</sub> N <sub>2,3</sub>     | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> | 131.4                      | 128.6                      | 130.8                      |
|  | M <sub>5</sub> N <sub>1</sub> N <sub>2,3</sub>     | <sup>1</sup> P <sub>1</sub>                               | 120.1                      | 125.3                      | 127.5                      |
|  |  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> | 128.1                      |                            |                            |
| M <sub>2</sub> M <sub>4,5</sub> N <sub>2,3</sub>   | M <sub>2</sub> M <sub>4</sub> N <sub>2,3</sub>     | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>                               | 128.1                      | 140.5                      | 141.7                      |
|  |  | <sup>3</sup> F <sub>2</sub> , <sup>1</sup> F <sub>3</sub> | 135.5                      |                            |                            |
|  | M <sub>2</sub> M <sub>5</sub> N <sub>2,3</sub>     | <sup>3</sup> D <sub>2</sub>                               | 136.2                      | 143.8                      | 143.0                      |
|  |  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> , <sup>3</sup> F <sub>3</sub> | 138.8                      |                            |                            |
| M <sub>4,5</sub> N <sub>2,3</sub> N <sub>2,3</sub> | M <sub>4</sub> N <sub>2,3</sub> N <sub>2,3</sub>   | <sup>1</sup> D <sub>2</sub>                               | 140.2                      | 156.6                      | 157.8                      |
|  |  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>3</sup> P <sub>2</sub> | 156.8                      |                            |                            |
|  | M <sub>5</sub> N <sub>2,3</sub> N <sub>2,3</sub>   | <sup>1</sup> D <sub>2</sub>                               | 154.4                      | 153.3                      | 154.5                      |
|  |  | <sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>3</sup> P <sub>2</sub> | 153.5                      |                            |                            |
| M <sub>4,5</sub> N <sub>1</sub> V                  | M <sub>4</sub> N <sub>1</sub> N <sub>4,5</sub>     | <sup>1</sup> D <sub>2</sub>                               | 151.1                      | 163.5                      | 166.6                      |
|  |  | <sup>3</sup> D  | 168.3                      |                            |                            |
|  | M <sub>5</sub> N <sub>1</sub> N <sub>4,5</sub>     | <sup>1</sup> D  | 167.3                      | 160.2                      | 163.3                      |
|  |  | <sup>3</sup> D  | 165.0                      |                            |                            |
| M <sub>4,5</sub> N <sub>2,3</sub> V                | M <sub>4</sub> N <sub>2,3</sub> N <sub>4,5</sub>   | <sup>1</sup> D  | 164.0                      | 191.6                      | 193.6                      |
|  |  | <sup>1</sup> P  | 193.3                      |                            |                            |
|  | M <sub>5</sub> N <sub>2,3</sub> N <sub>4,5</sub>   | <sup>1</sup> F  | 192.3                      | 188.3                      | 190.3                      |
|  |  | <sup>3</sup> P, <sup>3</sup> D                            | 192.0                      |                            |                            |
| M <sub>4,5</sub> VV                                | M <sub>4</sub> N <sub>4,5</sub> N <sub>4,5</sub>   | <sup>1</sup> D  | 189.0                      | 226.5                      | 226.6                      |
|  |  | <sup>3</sup> P, <sup>1</sup> G                            | 231.3                      |                            |                            |
|  | M <sub>5</sub> N <sub>4,5</sub> N <sub>4,5</sub>   | <sup>3</sup> P, <sup>1</sup> G                            | 228.0                      | 223.2                      | 223.3                      |
|  |  | <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> F                            | 229.0                      |                            |                            |



**Figura 3.3**

Espectro Auger de la chapa limpia de Molibdeno. Izquierda: Transiciones de baja energía (10-60 eV). Derecha: Grupo de transiciones Auger MNV (100-250 eV). Mas detalles en el texto y tabla 3.6.

### 3.3.2 Análisis cuantitativo de los espectros Auger

La intensidad de la transición Auger ( $wxy$ ) de un elemento arbitrario  $i$ ,  $I_{i(wxy)}$  está dada por la expresión: [182]

$$I_{i(wxy)} = AI_p X_i \rho DB \phi \psi RT \quad (3.26)$$

en donde  $A$  representa el área [ $\text{cm}^2$ ] de la muestra irradiada por el haz de electrones;  $I_p$  la intensidad del haz primario [ $\text{A cm}^{-2}$ ];  $X_i$  la concentración del elemento  $i$  ( $0 \leq X_i \leq 1 = 100\%$ );  $\rho$  la densidad atómica [ $\text{átomos cm}^{-3}$ ];  $D$  la profundidad de escape de los electrones Auger [ $\text{cm}$ ];  $B$  el factor de retrodispersión;  $\phi$  la sección eficaz de ionización [ $\text{cm}^2$ ];  $\psi$  la probabilidad de la transición Auger;  $R$  es un factor que tiene en cuenta la rugosidad de la superficie: la probabilidad que un electrón escape de una superficie es inversamente proporcional a su rugosidad y  $T$  es el factor de transmisión del sistema de detección. El producto de los factores en la ecuación (3.26) es solo simbólico ya que estos factores no son independientes entre sí. Cada factor es una función complicada de muchas variables. En el caso de un elemento puro, la intensidad de una transición Auger es:

$$I_i^o = b_i D_i(E_i) \quad (3.27)$$

en donde el superíndice  $^o$  denota el elemento puro,  $b_i$  es un término que da cuenta de los demás factores en la ecuación (3.26) y  $E_i$  es la energía de la transición  $wxy$  del elemento  $i$ .  $D_i$  denota la profundidad de escape de los electrones con energía  $E_i$  a través de la superficie del elemento  $i$ . Si la superficie es una mezcla homogénea de  $m$  elementos, la intensidad de la transición Auger  $wxy$  del  $i$ -ésimo elemento esta dada por:

$$I_i = b_i' X_i D_p(E_i) \quad (3.28)$$

Puesto que en el volumen muestreado hay átomos de los  $m$  elementos (efecto matriz), entonces, el término  $D_p(E_i)$  puede asociarse con la profundidad de escape promedio de los electrones Auger emitidos con energía  $E_i$ . Este término se define mediante la relación:

$$\frac{1}{D_p(E_i)} = \sum_{j=1}^m \frac{X_j}{D_j(E_i)} \quad (3.29)$$

en donde la suma se extiende sobre todos y cada uno de los  $m$  elementos presentes en la mezcla. El término  $D_j(E_i)$  representa la profundidad de escape de electrones con energía  $E_i$  moviéndose en una matriz del elemento  $j$ . Combinando las ecuaciones (3.27) y (3.28) se tiene que:

$$X_i = \frac{I_i}{b'_i D_p(E_i)} \frac{b_i D_i(E_i)}{I_i^o} \quad (3.30)$$

Asumiendo que  $b_i \approx b'_i$  e introduciendo: a) un factor inverso de sensibilidad Auger,  $\alpha_i$  y b) el factor  $\eta_{sj}$  definidos mediante las relaciones:

$$\alpha_i I_i^o = I_s^o \quad (3.31a)$$

$$D_j(E_i) = \eta_{sj} D_s(E_i) \quad (3.31b)$$

en donde el subíndice  $s$  denota un elemento *standard*, usualmente la plata (Ag), la ecuación (3.30) toma la forma:

$$X_i = \frac{\alpha_i \eta_{si}}{I_s^o} I_i \sum_{j=1}^m \frac{X_j}{\eta_{sj}} \quad (3.32)$$

puesto que la suma de las concentraciones  $X_j$  extendida a los  $m$  elementos presentes en la mezcla es igual a 1, y teniendo en cuenta la ecuación (3.32) se obtiene:

$$\sum_{j=1}^m X_j = \sum_{j=1}^m \left( \frac{\alpha_j \eta_{sj}}{I_s^o} I_j \sum_{k=1}^m \frac{X_k}{\eta_{sk}} \right) = 1 \quad (3.33)$$

Dividiendo el término de la derecha en la ecuación (3.32) por la ecuación (3.33), la concentración  $X_j$  del  $j$ -ésimo elemento de la mezcla se puede escribir finalmente como:

$$X_i = \frac{\alpha_i \eta_{si} I_i}{\sum_{j=1}^m \alpha_j \eta_{sj} I_j} \quad (3.34)$$

La ecuación anterior vincula la concentración  $X_j$  del  $j$ -ésimo elemento de una mezcla homogénea con las intensidades  $I_i$  ( $i=1$  hasta  $m$ , incluyendo  $j$ ) de las transiciones Auger asociadas a cada elemento. El número  $N_i$  de átomos del elemento y en el volumen muestreado será:

$$N_i = X_i \rho_i A D_p(E_i) \quad (3.34a)$$

y en consecuencia, el número de átomos  $\sigma_i$  en la capa más externa viene dado por:

$$\sigma_i = \frac{X_i \rho_i A}{D_p(E_i)} \quad (3.34b)$$

En la práctica, el término  $D_j(E_i)$  que depende tanto del elemento  $j$  y de la energía  $E_i$  puede evaluarse según la expresión [183]:

$$D_j(E_i) = \frac{2170}{E_i^2} + 0.72 \left[ \left( \frac{M_j}{\rho_j n_j N_A} \times 10^{24} \right)^{\frac{1}{3}} E_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

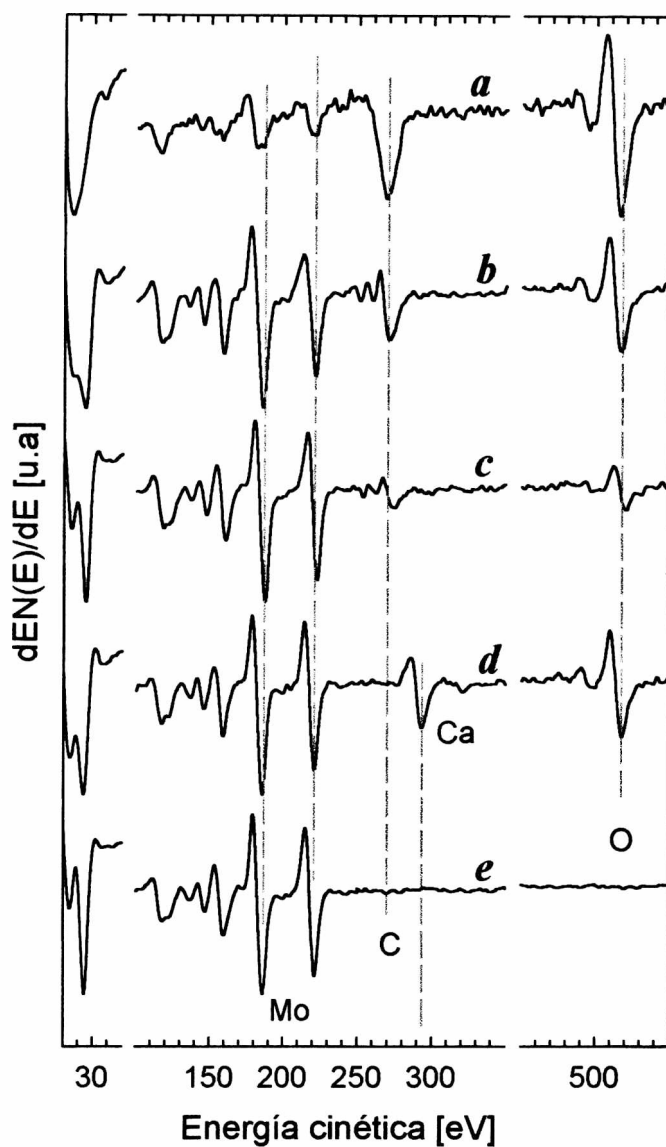
en donde  $E_i$  es la energía de la transición Auger del elemento  $i$  y  $M_j$  es el peso molecular del elemento  $j$  en  $\text{gr mol}^{-1}$ ,  $\rho_j$  es la densidad del elemento  $j$  en  $\text{kg m}^{-3}$ ,  $n_j$  es el número de átomos en la molécula del elemento  $j$  y  $N_A$  es el número de Avogadro.

### 3.3.3 Evolución de la composición superficial de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza

Como ya ha sido mencionado, el procedimiento *standard* para la limpieza de una superficie involucra el bombardeo de la superficie de la muestra con iones de gases nobles, seguida de ciclos de recocido. A fin de observar el efecto del bombardeo con  $\text{Ar}^+$  y del calentamiento de la muestra sobre la composición química de la superficie, se tomaron espectros Auger durante los diferentes estados de limpieza.

Como se mencionó en la sección 2.2.3, el grupo de transiciones Auger *KLL* del carbono (C) está constituido por nueve transiciones de las cuales generalmente, solo cuatro se observan experimentalmente [163]:  $KL_1L_1$  ( $\approx 254$  eV),  $KL_1L_2$  ( $\approx 262$  eV),  $KL_1L_3$  ( $\approx 272$  eV) y  $KL_2L_2$ ,  $KL_2L_3$  y  $KL_3L_3$  ( $\approx 275$  eV). En el átomo de carbono, así como en el de oxígeno (O), los electrones de la capa *L* son también los electrones de valencia. Por esta circunstancia, en estos dos casos, el grupo de transiciones Auger *KLL* son muy sensibles al entorno químico del átomo emisor. El argumento expuesto es aplicable a las transiciones Auger del Mo que involucran la emisión de un electrón de la banda de valencia. La resolución finita ( $\approx 0.006E$ ) del espectrómetro Auger instalado en el sUAV-2, impone una limitación a los cambios que pueden observarse en la forma del pico en estas transiciones. En el rango de energía de interés en este trabajo (10-600 eV), la





**Figura 3.4**

Evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza. *a*) la muestra tal como es montada en el sUAV-2, *b*) y *c*) luego de varios ciclos de bombardeo con iones de Ar, *d*) luego de los primeros ciclos de calentamiento a  $T > 1300$  K, y *e*) la chapa de Mo limpia.

resolución del espectrómetro varía de  $\approx 0.1-0.2$  eV en la región las transiciones  $N_1N_{2,3}V$  y  $N_{2,3}VV$  del Mo hasta  $\approx 3$  eV en la región de las transiciones  $KLL$  del oxígeno. La resolución del espectrómetro en la zona de las transiciones  $KLL$  del C es  $\approx 1.5$  eV. En la figura 3.4 se resumen los resultados obtenidos:

1) el espectro **a** fue tomado con la muestra en el estado en que es montada en los sistemas de UAV. El pico ancho, localizado en  $\approx 272$  eV, corresponde al grupo de transiciones  $KLL$  del carbono. La forma del pico Auger del C indica la presencia de una capa de carbono con una estructura similar a la del grafito [166]. La estructura grafitica del carbono en la superficie de la chapa de Mo sugiere que la contaminación con carbono y oxígeno proviene de la descomposición en la superficie de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) durante el almacenamiento de la chapa de Mo en el sistema de UAV. En consecuencia, se observa una atenuación considerable de los picos Auger  $N_1N_{2,3}V$  y  $N_{2,3}VV$  del Mo. La forma de las transiciones  $M_{4,5}N_{2,3}V$  ( $\approx 186$  eV) y  $M_{4,5}VV$  ( $\approx 221$  eV) del Mo, indican que la chapa se encuentra parcialmente oxidada. La oxidación de la chapa de Mo se discutirá en detalle en el capítulo 5.

2) los espectros **b** y **c** fueron tomados luego de bombardear la superficie con iones  $Ar^+$  de 3 keV. La densidad de corriente de iones no fue la misma durante los diferentes ciclos de bombardeo, pero asumiendo una densidad de corriente de  $\approx 10 \mu A cm^{-2}$ , los espectros **b** y **c** muestran el efecto acumulado del bombardeo con iones durante  $\approx 0.8$  h y  $\approx 8.9$  h respectivamente. Como consecuencia de la remoción de átomos de los contaminantes, la intensidad de las transiciones Auger  $KLL$  del C y del O disminuyen considerablemente y las transiciones  $N_1N_{2,3}V$  y  $N_{2,3}VV$  del Mo comienzan a resolverse. De la forma de las transiciones Auger del carbono se infiere la presencia en esta etapa de limpieza de carbono ligado, con la estructura asociada al carburo de molibdeno Mo<sub>2</sub>C [181,163]. En el espectro **c**, la relación de intensidades (altura pico a pico) de las transiciones Auger del O ( $\approx 510$  eV) y el Mo ( $\approx 186$  eV),  $I_{O(510)}/I_{Mo(186)}$  ha llegado a un estado estacionario. Esto indica que no es posible, al menos en un tiempo razonable, eliminar completamente los contaminantes de la chapa de Mo únicamente mediante el bombardeo con  $Ar^+$ .

3) en el espectro *d* puede observarse el efecto del recocido de la muestra sobre la composición química de la superficie. Luego de elevar la temperatura de la muestra a  $T \approx 1400$  K por periodos de  $\approx 5$  s (calentamiento relámpago), el pico Auger del C se reduce substancialmente debido posiblemente a la disolución o descomposición del  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Como consecuencia de este tratamiento, aparecen en el espectro dos nuevos picos Auger localizados en  $\approx 291$  eV y  $\approx 320$  eV, los cuales corresponden a las transiciones *KLL* del calcio (Ca). La aparición de estos picos se debe a la segregación de átomos de Ca desde el interior de la chapa de Mo, (Goodfellow Metals, 99.9% de pureza) que contiene, según lo especifica la firma proveedora,  $\approx 20$  ppm de Ca como impureza. Los átomos de Ca son removidos de la superficie mediante bombardeo con  $\text{Ar}^+$ .

4) la acción combinada del bombardeo con iones de Ar y el recocido de la muestra a  $\approx 1500$  K permite despues de pocos ciclos eliminar completamente el Ca y finalmente, luego de un bombardeo durante  $\approx 20$  h ( $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), obtener una superficie libre de impurezas y contaminantes, como se muestra en el espectro *e*. Partiendo de una superficie contaminada con C y O y realizando únicamente ciclos de calentamiento a una temperatura  $T < 1000$  K, la composición química de la superficie evoluciona de forma similar a cuando esta es tratada únicamente con  $\text{Ar}^+$  (espectros *a-c*, figura 3.4).

El método expuesto en la sección 3.3.2 para analizar cuantitativamente los espectros Auger, se empleó para obtener información sobre la eficiencia del bombardeo con  $\text{Ar}^+$  para remover el oxígeno de la superficie durante el proceso de limpieza, es decir, para evaluar el número de átomos de oxígeno removidos por cada ion de Ar que incide sobre la superficie.

Los factores de sensibilidad  $\alpha_i$  definidos según la ecuación (3.31a) se calcularon en base a la plata como el elemento standard. Las intensidades  $I_i^o$  e  $I_s^o$  del elemento *i* puro y de la plata se corresponden a la altura pico a pico tomadas del *Manual de espectros Auger standard* [184]. Los factores de proporcionalidad  $\eta_{sj}$  se calcularon a partir de la ecuación (3.31b) y evaluando los términos  $D_j(E_i)$  según la ecuación (3.35), encontrándose que toman un valor constante en el rango de energía de interés en este trabajo. Como transiciones de referencia en este análisis y los posteriores se utilizaron: a) para el Mo, la transición  $M_{4,5}N_{2,3}V$  en  $\approx 186$  eV, b) para el carbono la transición *KLL* en

≈272 eV, c) para el Ca la transición *KLL* en ≈291 eV y d) para el oxígeno la transición *KLL* en ≈510 eV. En la tabla 3.7 se resumen estos resultados. Con estos valores y las intensidades  $I_{O(510)}$  y  $I_{M\alpha(186)}$  medidas en los espectros Auger (algunos de los cuales se muestran en la figura 3.4), se calculó por medio de la ecuación (3.34) la concentración  $X$  del oxígeno durante el proceso de limpieza de la chapa de Mo. En la figura 3.5 se muestran los resultados. En la ordenada se presenta la densidad superficial aparente de átomos de oxígeno y en la abcisa el tiempo equivalente de bombardeo asumiendo una densidad de iones constante de  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ . La curva de la izquierda (■) representa la reducción en la densidad del oxígeno mediante el bombardeo con  $\text{Ar}^+$ , mientras que a la derecha (●) se presenta la reducción en la densidad del oxígeno debido a la acción combinada del bombardeo con  $\text{Ar}^+$  y el recocido de la muestra. Las líneas continuas son el resultado del ajuste de los puntos experimentales asumiendo una ley de decaimiento exponencial de la forma:

$$X(t) = X_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{3.36}$$

En el caso particular del proceso de pulverización catódica (sputtering), el parámetro básico para la descripción cuantitativa es el rendimiento  $Y$ , definido por la relación entre el número de partículas removidas por partícula incidente.

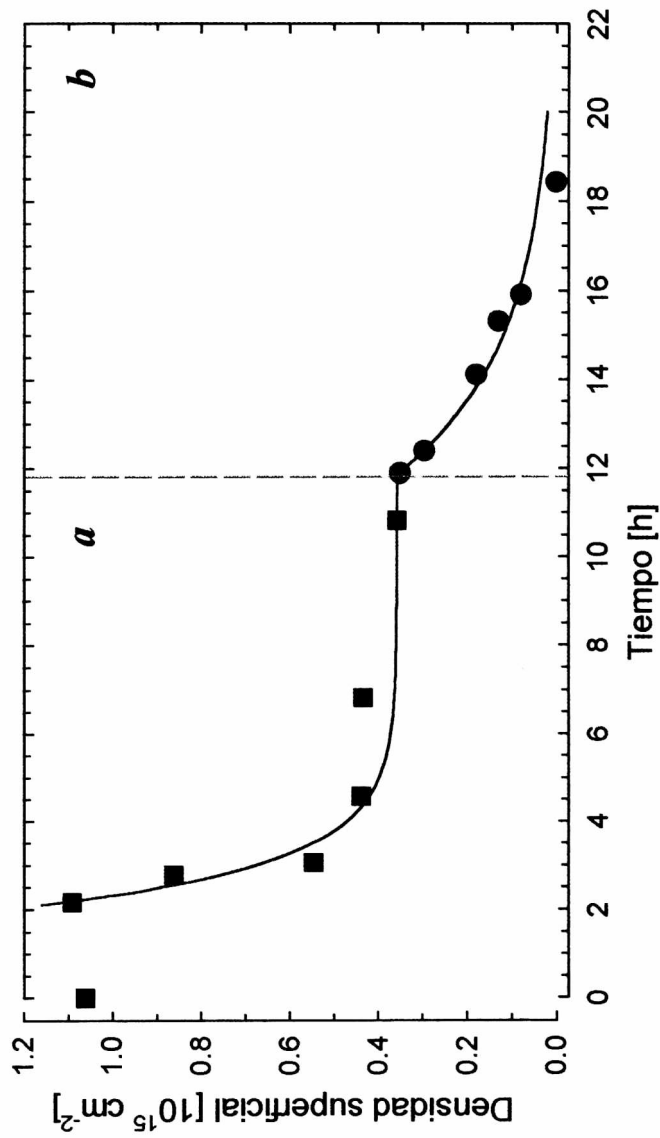
En consecuencia, el parámetro  $\tau$  toma la forma:

$$\tau = \frac{e\sigma_o}{YJ_i} \tag{3.37}$$

donde  $e$  es la carga electrónica y  $J_i=eF$  la densidad de partícula incidentes. Para la curva **a**, se encontró que  $\tau = 0.81$  h, y  $Y \approx 5$ , mientras que para la curva **b**, se encontró que  $\tau = 2.88$  h y  $Y \approx 0.7$ .

**Tabla 3.7**  
**Factores de sensibilidad Auger**

|             | Mo   | C    | Ca   | O    |
|-------------|------|------|------|------|
| $\alpha_i$  | 4.32 | 9.67 | 2.34 | 2.04 |
| $\eta_{si}$ | 0.99 | 0.90 | 1.17 | 0.94 |



**Figura 3.5**

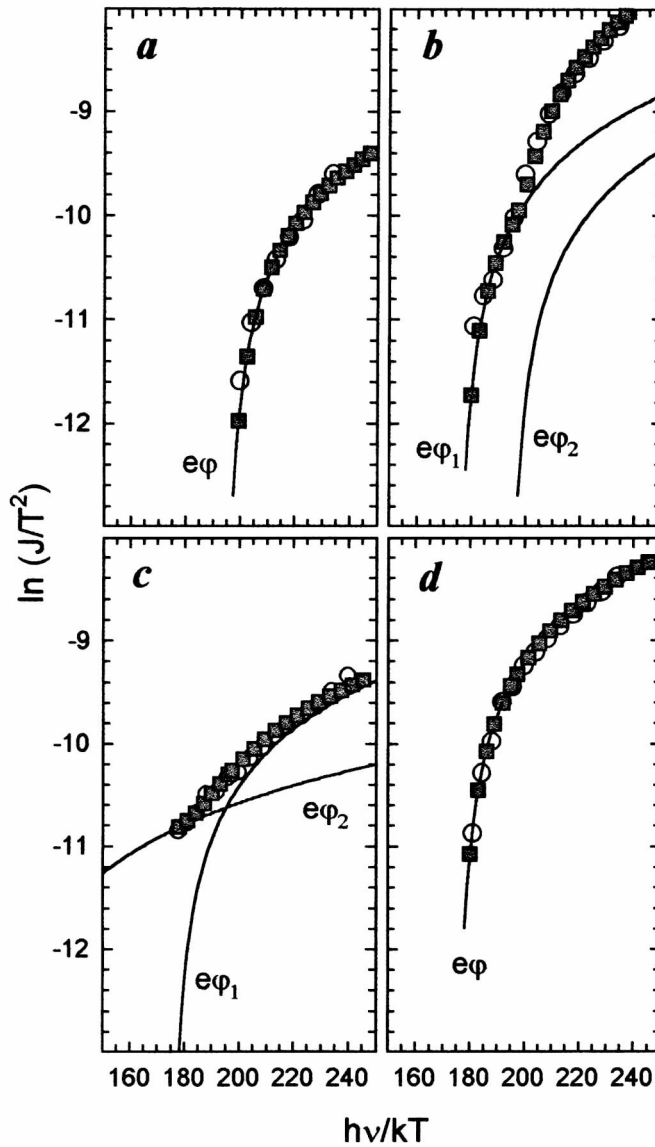
Cambio de la densidad superficial de átomos de oxígeno durante el procedimiento de limpieza de la chapa de molibdeno. *a)* efecto del bombardeo con iones de Ar. *b)* efecto de la acción combinada de bombardeo y del recocido de la muestra. Mas detalles en el texto.

### 3.4. Medidas de Función Trabajo Fotoeléctrica (WF)

#### 3.4.1 Cambios en la función trabajo ( $e\phi$ ) de la chapa de Mo durante el proceso de limpieza

Con el objeto de establecer una relación cualitativa entre la composición química de la superficie de la chapa de Mo y su función trabajo, se midió ésta durante el proceso de limpieza. La evolución de la composición química de la superficie se siguió con AES y se describió en la sección 3.3.3. El valor absoluto de la función trabajo ( $e\phi$ ), se determinó usando el método de Fowler, descrito en la sección 2.2.1. Durante el proceso de limpieza, la chapa de Mo fue sometida a diferentes tratamientos, después de los cuales, se tomó un espectro Auger y se midió la función trabajo. Los espectros Auger a los que se hace referencia en la presente discusión son aquellos presentados en la figura 3.4.

La figura 3.6 muestra las curvas experimentales ( $a-d$ ) de Fowler de la chapa de Mo luego de ser sometida a los tratamientos ya explicados. Los círculos ( $\circ$ ) representan los puntos experimentales, la línea continua corresponde a la curva de Fowler, mientras que los cuadrados ( $\blacksquare$ ) son el resultado del ajuste. Al estado de contaminación de la superficie con C y O mostrado en el espectro Auger  $a$  le corresponde un único valor de función trabajo  $e\phi = 5.10$  eV (curva  $a$ ), mientras que a la superficie de Mo libre de impurezas y contaminantes según lo muestra el espectro Auger  $e$ , le corresponde un valor también único  $e\phi = 4.61$  eV (curva  $d$ ); en excelente acuerdo con el valor reportado para la función trabajo fotoeléctrica del Mo policristalino,  $e\phi = 4.60$  eV [130]. En los dos casos anteriores, los datos experimentales (círculos blancos) pudieron ser ajustados por una sola curva teórica de Fowler. Sin embargo, los puntos experimentales en las curvas  $b$  y  $c$  muestran una desviación de la curva teórica en la zona en la que la energía de los fotones incidentes  $h\nu$  es mucho mayor que la función trabajo  $e\phi$ . Este tipo de desviaciones han sido encontradas especialmente en superficies contaminadas de muestras policristalinas. Los valores experimentales del rendimiento cuántico  $J_m$  de la muestra pueden explicarse si se supone la presencia de *parches* o *islas* de átomos en la superficie caracterizados por valores diferentes en su función trabajo. Cuando la frecuencia  $\nu$  de la radiación incidente se acerca a la frecuencia umbral  $\nu_0$  de un segundo



**Figura 3.6**

Curvas experimentales de Folwer de la chapa de Mo sometida a diferentes tratamientos. *a*) la muestra tal como es montada en el sUAV-2, *b*) luego de varios ciclos de bombardeo con iones de Ar, *c*) luego de los primeros ciclos de calentamiento a  $T > 1300$  K, y *d*) la chapa de Mo limpia. Los círculos representan los puntos experimentales. Los cuadrados el resultado del ajuste. Las líneas continuas las curvas teóricas asociadas con cada centro emisor.

emisor, este comienza a contribuir a  $J_m$  y esta emisión adicional puede ser ajustada por una segunda curva de Fowler. De acuerdo con lo anterior, de las curvas **b** y **c** se puede inferir la presencia de por lo menos dos centros emisores en la superficie. En ellas, el valor de la función trabajo del segundo centro emisor es  $e\phi_2= 5.10$  eV, mientras que al primer centro emisor le corresponden los valores de  $e\phi_1= 4.61$  eV y  $e\phi_1= 2.8$  eV respectivamente. Evidentemente, la existencia del segundo centro emisor está asociado a la presencia de carbono y oxígeno mientras que el primero corresponde al Mo y al Ca respectivamente.

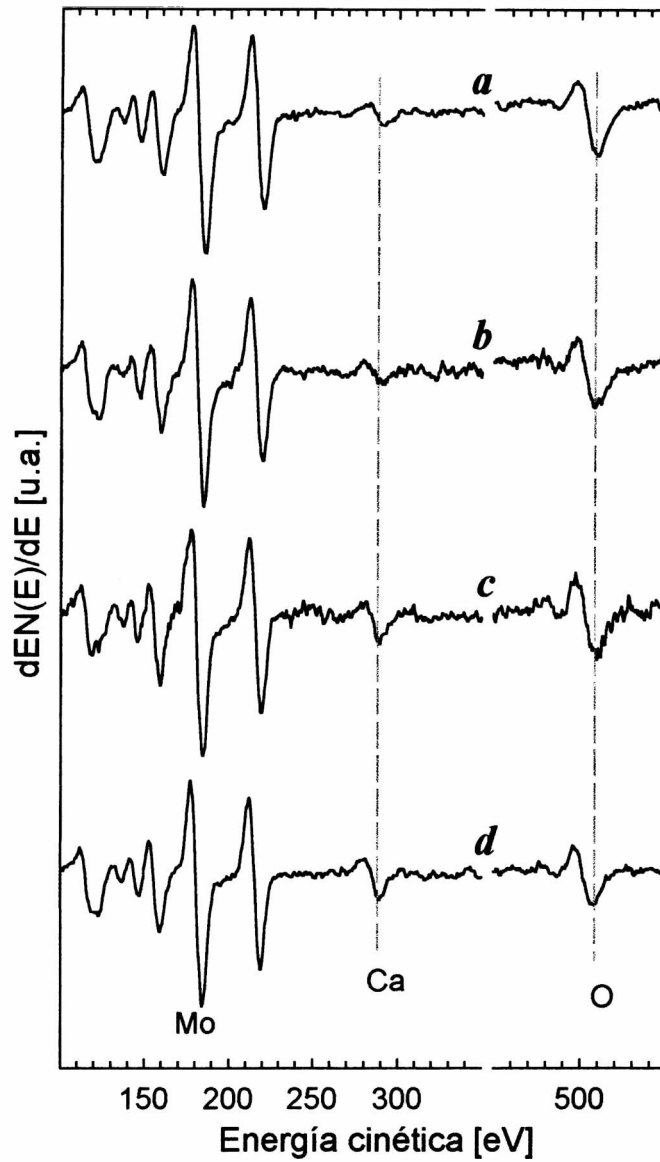
### 3.4.2 Correlación cuantitativa entre la composición química de la superficie y su función trabajo fotoeléctrica

Se llevaron a cabo experimentos tendientes a establecer una relación cuantitativa entre la composición química de la superficie (AES) y su función trabajo (WF). El desarrollo que se presenta a continuación se fundamenta en la siguiente hipótesis: el desplazamiento relativo en la ordenada de las curvas de Fowler necesario para ajustar los puntos experimentales, es proporcional a la concentración relativa de los centros emisores. Como se mencionó en la sección 3.3.3, la chapa de Mo contiene  $\approx 20$  ppm de calcio como impureza de volumen. Para este propósito en particular, la muestra fue sometida a numerosos ciclos de calentamiento a  $T \approx 1400$  K para favorecer la segregación de átomos de Ca hacia la superficie. Este procedimiento permitió variar la composición química de la superficie. Para cada uno de estos diferentes estados de la superficie, se tomó un espectro Auger y se midió la función trabajo fotoeléctrica. La figura 3.7 muestra 4 espectros Auger (**a-d**) en los cuales la intensidad de la transición *KLL* del Ca en  $\approx 291$  eV

**Tabla 3.8**  
**Cálculo de la densidad superficial de Ca**  
**Espectroscopia de electrones Auger**

| Espectro | $I_{Ca}$ | $I_{Mo}$ | $X_{Mo}/X_{Ca}$ |
|----------|----------|----------|-----------------|
| <b>1</b> | 0.8      | 8.7      | 16.6            |
| <b>2</b> | 1.1      | 8.9      | 13.5            |
| <b>3</b> | 1.5      | 9.1      | 9.9             |
| <b>4</b> | 2.2      | 9.7      | 7.0             |





**Figura 3.7**

Evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo sometida a numerosos ciclos de calentamiento a  $T > 1300$  K.

(y por consiguiente su concentración superficial  $\sigma_{Ca}$ ) se incrementó con respecto a la intensidad de la transición  $M_{4,5}N_{2,3}V$  del Mo ( $\approx 186$  eV). El análisis cuantitativo de los espectros Auger se hizo según el procedimiento descrito en la sección 3.3.2. La tabla 3.8 resume los resultados.

El cambio en la concentración relativa de Ca en la superficie, trae aparejado un cambio en la función trabajo. Como se desprende de la sección anterior, los datos experimentales no se pueden ajustar por una sola curva Fowler. En consecuencia, se planteó un modelo, en el cual el proceso de segregación se considera como constituido por dos etapas: 1) una etapa inicial en la que los átomos que han segregado se encuentran distribuidos uniformemente en la superficie como *entes aislados*, y 2) teniendo en cuenta la difusión superficial de los *átomos aislados* y dado que existe una probabilidad no nula de que en un mismo sitio segregue más de un átomo, la segunda etapa en el proceso de segregación está caracterizada por la formación de *parches* o *islas* de átomos. Evidentemente, las medidas de función trabajo serán afectadas de manera diferente en cada una de las dos etapas del proceso. Luego de un primer calentamiento a  $T \approx 1400$  K, la función trabajo de la chapa de Mo disminuyó en  $\approx 0.2$  eV. El espectro Auger correspondiente (no mostrado) no indicó la presencia de Ca. En esta etapa, el cambio de función trabajo podría interpretarse de acuerdo con los modelos propuestos por *Helmholtz y/o Topping* [26], en los cuales, los átomos de Ca son considerados como dipólos eléctricos puntuales y polarizables. El cambio de función trabajo será proporcional al momento dipolar del dipolo local (átomos aislados) y al número de dipolos locales (concentración relativa).

Como se mencionó en la sección 2.2.1, el número de fotones que inciden por unidad de área sobre la muestra se calcula a partir del rendimiento cuántico de una fotocelda de referencia previamente calibrada. Si  $F$  representa la densidad de fotones (número de fotones por unidad de área, por unidad de tiempo) que inciden sobre la muestra  $m$  y la fotocelda de referencia  $fc$ , la corriente de electrones emitidos tanto por la muestra  $I_m$ , así como por la fotocelda,  $I_{fc}$ , se pueden expresar en términos del área iluminada así:

$$I_m = Fa_m J_m \quad (3.38a)$$

$$I_{fc} = Fa_{fc} J_{fc} \quad (3.38b)$$

en donde  $a_m$  y  $a_{fc}$  representan el área iluminada de la muestra y la fotocelda respectivamente,  $J_m$  y  $J_{fc}$  el rendimiento cuántico de la muestra y la fotocelda. A partir de las ecuaciones (3.38),  $J_m$  se evalúa de acuerdo con la ecuación:

$$J_m = \frac{I_m a_{fc}}{I_{fc} a_m} J_{fc} \quad (3.39)$$

De acuerdo con el método de Fowler, el rendimiento cuántico de la muestra está determinado por la ecuación:

$$J_m = T^2 \alpha_m A f(\delta) \quad (3.40)$$

en donde  $T$  es la temperatura absoluta de la muestra,  $\alpha_m$  es la probabilidad de emisión de un electrón por fotón absorbido,  $A$  es la constante de Richardson-Dushman y  $f(\delta)$  es una función universal definida en las ecuaciones (2.3). De las ecuaciones (2.5), (3.39) y (3.40) el rendimiento cuántico  $J'_m$  es el medido experimentalmente y está dado por la expresión:

$$J'_m = T^2 \alpha_m A \left( \frac{a_m}{a_{fc}} \right) f(\delta) \quad (3.41)$$

tomando el logaritmo se tiene:

$$\ln \left( \frac{J'_m}{T^2} \right) = \ln \left( \alpha_m A \left( \frac{a_m}{a_{fc}} \right) \right) + \ln (f(\delta)) \quad (3.42)$$

comparando la ecuación (3.42) con la ecuación (2.4), se tiene que el desplazamiento vertical  $B$  de la curva teórica requerido para ajustar la curva experimental esta dado por:

$$B = \ln \left( \alpha_m A \left( \frac{a_m}{a_{fc}} \right) \right) \quad (3.43)$$

Si  $\sigma_m$  representa la densidad superficial de átomos en la muestra, por definición se tiene que  $\sigma_m = N_m / a_m$ , en donde  $N_m$  es el número de átomos en la superficie, con lo cual el coeficiente  $B$  se puede expresar como:

$$B = \ln \left( \frac{\alpha_m A}{a_{fc}} a_m \right) = \ln (k_m a_m) \quad (3.44)$$

Si en un conjunto de medidas, la disposición experimental no cambia, es decir, si el área iluminada de la fotocelda se mantiene constante, entonces  $k_m$  es una constante que depende del tipo de material. Si en la superficie bajo estudio se tienen dos centros emisores  $i$  y  $j$ ,  $a_i$  y  $a_j$  representan, en este caso, la fracción del área iluminada, *cubierta* con átomos tipo  $i$  y  $j$  respectivamente. Por definición las  $a_i$  y  $a_j$  son equivalentes a las fracciones atómicas  $X_i$  y  $X_j$  definidas en la ecuación (3.34). La diferencia en el valor del parámetro  $B$ , requeridos para ajustar los puntos experimentales, es proporcional al logaritmo de la concentración relativa de átomos:

$$\Delta B = \ln(k_i a_i) - \ln(k_j a_j) = \ln\left(\frac{k_i a_i}{k_j a_j}\right) \quad (3.45)$$

Con las consideraciones anteriores se tiene que:

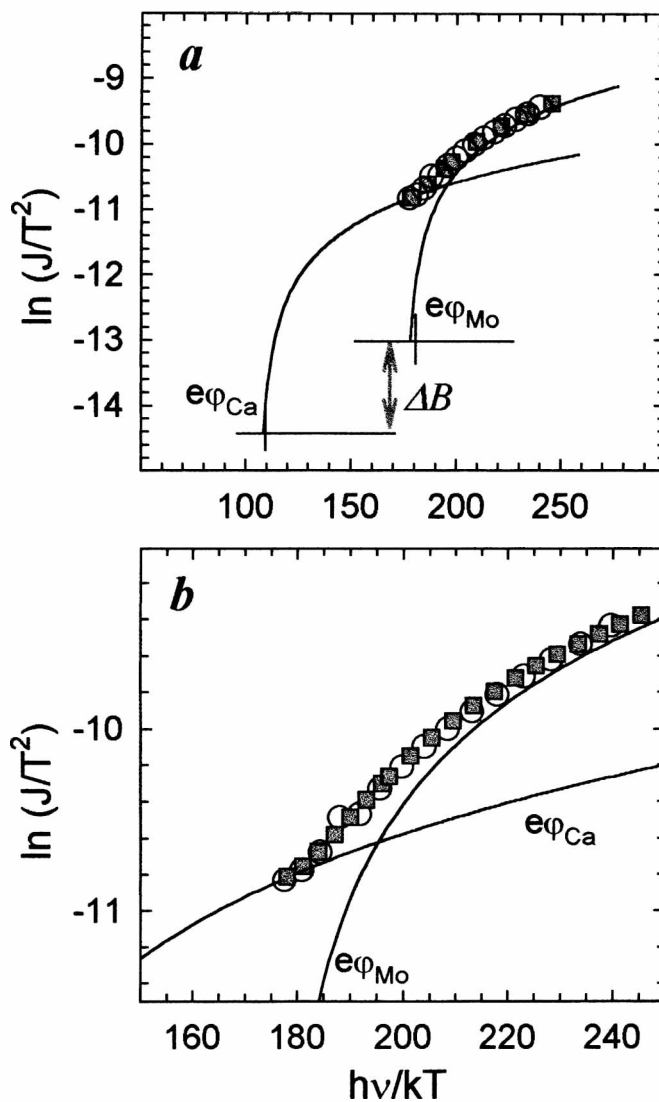
$$\Delta B = \ln\left(\frac{\alpha_i a_i}{\alpha_j a_j}\right) = \ln\left(\beta \frac{a_i}{a_j}\right) = \ln\left(\beta \frac{X_i}{X_j}\right) \quad (3.46)$$

$\beta$  es entonces una constante que depende de los materiales de los dos centros emisores y que involucra las probabilidades de fotoemisión. Despejando la relación entre las fracciones atómicas, se tiene:

$$\frac{X_i}{X_j} = \frac{\exp(\Delta B)}{\beta} \quad (3.47)$$

En consecuencia, la ecuación (3.47) vincula la relación entre las fracciones atómicas, derivada a partir del análisis cuantitativo de los espectros Auger y las medidas de función trabajo.

La curva **a**, de la figura 3.8 muestra el ajuste de una de las curvas experimentales, correspondiente al espectro Auger **d** de la figura 3.7. La curva experimental es ajustada suponiendo la existencia de parches o islas de átomos de Ca y Mo. Esta hipótesis está justificada por la existencia de estos elementos en los espectros Auger de la figura 3.7. Los círculos blancos (○) representan los puntos experimentales. Las líneas continuas, representan las curvas teóricas asociadas con el Ca ( $e\phi/kT=108.6$ ) y el Mo ( $e\phi/kT\approx 178.3$ ). Se tomó un valor de  $e\phi=2.8$  eV para la función trabajo del Ca [185] y de  $e\phi=4.6$  eV para el Mo [130]. En el procedimiento de ajuste de los puntos experimentales, se fija el desplazamiento horizontal ( $e\phi/kT$ ) de cada una de las curvas



**Figura 3.8**

Ejemplo del ajuste de una de las curvas experimentales de Fowler obtenida durante la segregación de átomos de Ca a la superficie de Mo. *a*) El ajuste se logra con dos curvas teóricas, asociadas al Ca y al Mo. *b*) Detalle del ajuste de la curva *a*. Los círculos representan los puntos experimentales. Los cuadrados son el resultado del ajuste. Las líneas continuas son las curvas teóricas. Mas detalles en el texto.

teóricas definido por el valor de función trabajo correspondiente, y se varía el desplazamiento vertical  $B$  de cada una de ellas. Solo una única disposición de las curvas de Fowler reproduce los puntos experimentales. Los cuadrados (■) en el gráfico ampliado  $b$  de la figura 3.8 representan el resultado del ajuste de la curva experimental obtenido según el procedimiento descrito. En la tabla 3.9 se presentan los resultados del ajuste de las curvas experimentales. Para estimar el valor de la constante  $\beta$ , se requiere de acuerdo con la ecuación (3.46), calcular el valor de  $\alpha$ , (probabilidad de emisión de un electrón por fotón absorbido), para el Ca y el Mo, el cual está relacionado con la *sección eficaz* para el efecto fotoeléctrico. El cálculo de la *sección eficaz* es un problema bastante complejo [186], y no será abordado en este trabajo. Existen tablas en las que se ha tabulado la *sección eficaz* en función de la energía de la radiación incidente en el rango: 1 keV a 1000 MeV [185]. Estos valores de energía son por lo menos 200 veces mayor que la energía de los fotones utilizados en las medidas de función trabajo ( $\approx 5$  eV). Sin embargo, para comparar los valores de  $X_{Mo}/X_{Ca}$  obtenidos a partir de las medidas de función trabajo (tabla 3.9) y del análisis cuantitativo de los espectros Auger (tabla 3.8), no es indispensable (aunque si deseable) conocer el valor de la constante  $\beta$  puesto que se puede comparar el incremento relativo en  $X_{Ca}/X_{Mo}$  al pasar de un estadio (espectro) a otro. Así por ejemplo, al pasar del estadio-1 (espectro  $a$ , figura 3.7) al estadio-4 (espectro  $d$ , figura 3.7), el valor de  $X_{Ca}/X_{Mo}$  se incrementó en  $\approx 240\%$  de acuerdo con la tabla 3.8, mientras que según la tabla 3.9, el incremento fue de  $\approx 220\%$ . Al pasar del estadio-2 (espectro  $b$ ) al estadio-3 (espectro  $c$ ), los incrementos en el valor de  $X_{Ca}/X_{Mo}$  fueron de  $\approx 137\%$  y  $\approx 136\%$  según las tablas 3.9 y 3.8 respectivamente. En la columna 3 de la tabla 3.9, se muestra en consecuencia el valor que *debería* tomar la constante  $\beta$  para que el valor de la concentración relativa, obtenido a partir de las medidas de función trabajo, coincida con el encontrado a partir del análisis de los espectros Auger (tabla 3.8). La bondad del modelo se puede evaluar a partir de la poca dispersión de los valores de  $\beta$  ( $\approx 0.36 \pm 0.01$ ). A manera de resumen se puede mencionar que el *ajuste* de los datos experimentales, en las medidas de función trabajo fotoeléctrica, durante la segregación de Ca a la superficie de Mo, requiere de un modelo en el cual la segregación es un proceso que se desarrolla en dos etapas: una inicial, caracterizada por la presencia de

**Tabla 3.9**  
**Cálculo de la densidad superficial de Ca**  
**Medidas de función trabajo**

| Espectro | $\Delta B$ | $X_{Mo}/X_{Ca}$ | $\beta$ |
|----------|------------|-----------------|---------|
| 1        | 1.76       | $5.81/\beta$    | 0.35    |
| 2        | 1.59       | $4.90/\beta$    | 0.36    |
| 3        | 1.27       | $3.56/\beta$    | 0.36    |
| 4        | 0.98       | $2.66/\beta$    | 0.38    |

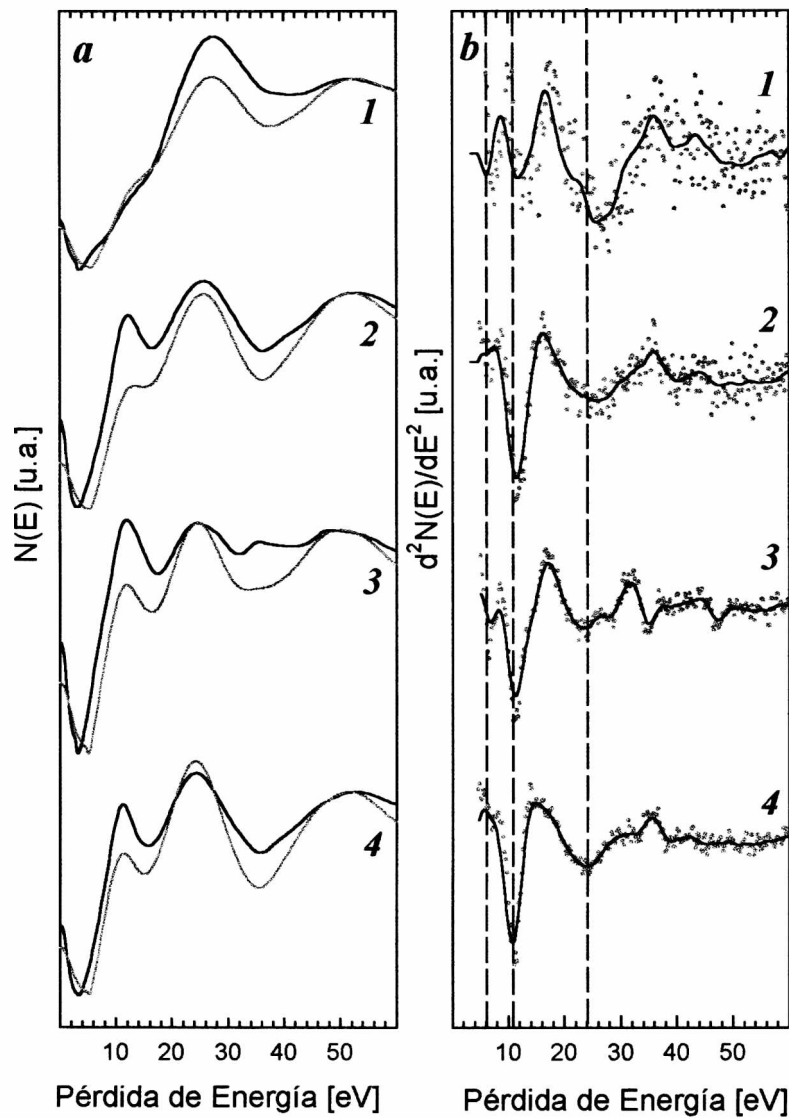
átomos aislados distribuidos uniformemente por la superficie y una final, caracterizada por la aglomeración de *parches* o *islas* de átomos. La presencia de *parches* en la superficie, con diferente función trabajo, produce una desviación de los puntos experimentales con respecto a la curva de teórica de Fowler. La diferencia en el desplazamiento vertical de las curvas de Fowler necesarias para *ajustar* las curvas experimentales, es proporcional a la concentración relativa de los *parches*. La concentración así obtenida, es comparable con la que se obtiene a partir del análisis cuantitativo de los espectros Auger.

### 3.5. Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

Para tomar los espectros de pérdida de energía se utilizó el cañón de electrones y el analizador cilíndrico de energía (CMA) del espectrómetro de electrones Auger. El haz de electrones se hizo incidir en la dirección normal a la superficie. La energía del haz incidente utilizada fué de  $\approx 250$  eV y  $\approx 500$  eV.

#### 3.5.1 Evolución de los espectros de pérdida de energía de la chapa de Mo durante el proceso de limpieza

La figura 3.9 muestran los espectros de pérdida de energía conforme se avanza en la limpieza de la chapa de Mo. Los espectros Auger *a*, *c*, *d* y *e* de la figura 3.4 indican el estado de la superficie al momento de tomar los espectros de pérdida 1-4. En particular, los espectros 1 se corresponden con la chapa de Mo tal como es montada en el sUAV-2, la superficie se encuentra altamente contaminada con C y O. En los espectros



**Figura 3.9**

*a*) espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) de la chapa de Mo sometida a diferentes tratamientos. Energía del haz primario  $\approx 250$  eV (línea en negro) y  $\approx 500$  eV (línea en gris), *b*) derivada segunda de los espectros de pérdida mostrados en *a*. Los puntos son el resultado de la derivación, la línea continua es el suavizado de los puntos. 1) sin ningún tratamiento, 2) luego del bombardeo de la superficie con iones de Ar, 3) luego de varios ciclos de calentamiento a  $T > 1300$  K y 4) la chapa de Mo limpia. Más detalles en el texto.



2, la contaminación con C y O ha disminuido significativamente. En los espectros 3, la superficie se encuentra contaminada con Ca y O. Los espectros 4 corresponden a la chapa de Mo limpia. Los espectros se tomaron en forma derivada,  $\left(\frac{dEN(E)}{dE} \text{ vs. } E\right)$  y fueron integrados numéricamente con ayuda de *software* comercial. Para excitar la muestra se utilizó un haz de electrones (incidencia normal a la superficie) de  $\approx 250$  eV (línea continua en negro, figura. 3.9a) y  $\approx 250$  eV de energía cinética (línea continua en gris, figura 3.9a). La figura 3.9b muestra la derivada segunda de los espectros de pérdida de la figura 3.9a. Los puntos representan el resultado del proceso de derivación mientras que las líneas continuas se obtuvieron luego de un suavizado de los puntos utilizando para ello el algoritmo de Savitzky-Golay (13 puntos). El espectro de pérdida del Mo limpio presenta picos bien definidos localizados en  $\approx 10.3$ ,  $\approx 23.8$ ,  $\approx 32.9$  y  $\approx 39.1$  eV y un pico bastante ancho en  $\approx 50$  eV el cual es debido a la superposición de al menos dos picos claramente observados en la primera derivada del espectro de pérdida (no mostrados).

Aplicando el modelo de *metal de electrones libres* al Mo, se encuentra que el pico de pérdida en  $\approx 23.8$  eV puede asociarse, en primera aproximación, a las oscilaciones de

los 6 electrones de valencia del Mo ( $4d^5$ ,  $5s^1$ ). Aplicando la ecuación:  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$

con  $n=6$ , se obtiene una frecuencia de plasma de  $\omega_p=3.5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  y una energía  $\hbar\omega_p$  de  $\approx 23$  eV. Por lo tanto este pico puede relacionarse con los plasmones de volumen. El pico de pérdida en  $\approx 10.3$  eV es atribuido a la excitación de plasmones de superficie, aunque de acuerdo con este modelo (metal de electrones libres), este debería encontrarse a una energía de  $\approx 16$  eV. La razón para esta discrepancia es simple, el Mo no se comporta como un metal de electrones libres. La asignación anterior está de acuerdo con los trabajos de Ballu *et al* [104] y Schubert *et al* [187]. Otras razones sustentan dicha asignación: a) la variación de la intensidad relativa de estos picos con la energía del haz incidente; en efecto, la relación de intensidades (pico en  $\approx 10.3$  eV a pico en  $\approx 23.8$  eV) decrece cuando la energía del haz primario se incrementa de  $\approx 250$  eV a  $\approx 500$  eV. b) el pico de pérdida en  $\approx 10.3$  eV es muy sensible a la contaminación de la superficie y c) como se mencionó en la sección 2.2.4, la probabilidad de excitación de un plasmón de

superficie es proporcional a  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega) + 1}\right)$  en donde  $\varepsilon(k, \omega) = \varepsilon_1(k, \omega) + i\varepsilon_2(k, \omega)$

es la constante dieléctrica compleja. Como se discutirá más adelante, esta curva tiene un máximo cercano a  $\approx 10$  eV, lo cual está de acuerdo con el valor experimental de  $\approx 10.3$  eV.

El origen de los picos localizados en  $\approx 7, \approx 32.9, \approx 39.1$  y  $\approx 50$  eV en los espectros de pérdida se discutirá más adelante.

### 3.5.2 Obtención de la sección eficaz de dispersión inelástica a partir de los espectros de pérdida de energía

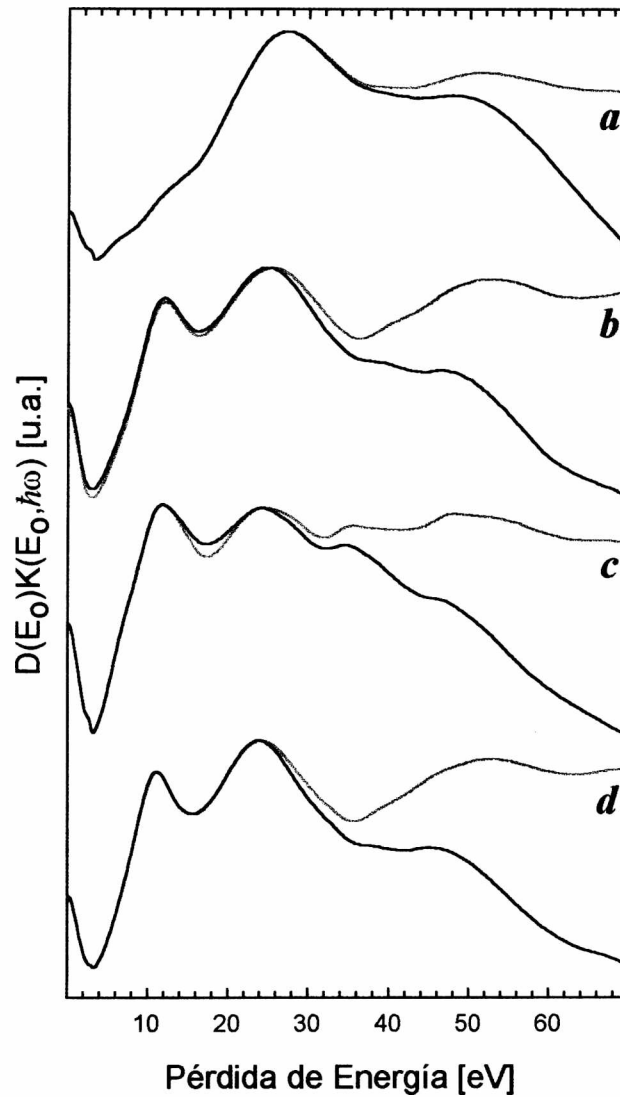
Como ha sido mencionado, en EELS se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones de energía  $E_o$  y se registra la distribución energética  $N(E)$  de los electrones retrodispersados. Si se supone que la muestra es un medio homogéneo, es decir que para un electrón que se mueve en el interior del sólido, la probabilidad  $K(E_o, E_o - E)$  que un electrón de energía  $E_o$  pierda la energía  $E_o - E$  por unidad de longitud de trayectoria recorrida en el sólido y por unidad de pérdida de energía, es solo función de  $(E_o - E)$ , entonces, de acuerdo con Tougaard y Chorkendorff [188], la sección eficaz de dispersión inelástica se puede obtener mediante la relación:

$$D(E_o)K(E_o, E_o - E) = \frac{N(E) - \int_E^{E_o} D(E_o)K(E_o, E' - E)N(E')dE'}{\int_{E_o^-}^{E_o^+} N(E')dE'} \quad (3.48)$$

donde  $D(E_o)$  representa la profundidad de escape para electrones de energía  $E_o$ , y la integral en el denominador representa la intensidad integrada del pico elástico. Para el tratamiento numérico, el espectro de pérdida de energía se divide en  $q$  intervalos de ancho  $\Delta E$ . La ecuación (3.48) se reduce a:

$$D(E_o)K(E_o, E_o - E) = \frac{\left( N(E_i) - \sum_{m=1}^{i-1} D(E_o)K(E_o, E_m - E_i)N(E_m)\Delta E \right)}{N(E_o)\Delta E} \quad (3.49)$$

La ecuación anterior es una formula de recurrencia en el sentido que para evaluar  $D(E_o)K(E_o, \hbar\omega)$  para un valor dado de  $\hbar\omega = E_o - E$ , el rango de valores  $D(E_o)K(E_o, E_m - E_i)$  necesarios en el lado derecho de la ecuación (3.49) está limitado a  $E_m - E_i < \hbar\omega$ . Para



**Figura 3.10**

Sección eficaz de dispersión inelástica (líneas en negro) evaluada a partir de los espectros de pérdida de energía de la figura 3.9a (líneas en gris). *a*) sin ningún tratamiento, *b*) luego del bombardeo de la superficie con iones de Ar, *c*) luego de varios ciclos de calentamiento a  $T > 1300$  K y *d*) la chapa de Mo limpia. Más detalles en el texto.

evaluar  $DK(E_o, \hbar\omega)$  se empieza con  $\hbar\omega=0$ , siendo  $K(E_o, 0)=0$  y se obtiene  $K(E_o, \hbar\omega)$  sucesivamente para todos los valores de  $\hbar\omega$ . Con este método, se obtiene la sección eficaz de dispersión inelástica sin el uso de ningún parámetro de ajuste.

La figura 3.10 muestra los espectros de pérdida de energía  $N(E)$  (línea en gris) y la sección eficaz de dispersión  $D(E_o)K(E_o, \hbar\omega)$  (línea en negro) evaluada según la ecuación 3.49. El tratamiento de los espectros de pérdida según el procedimiento descrito permite eliminar de los espectros  $N(E)$  los efectos debidos a dispersión múltiple. Las curvas así obtenidas muestran una estructura de tres picos, de los cuales los dos primeros están asociados con los plasmones de superficie y de volumen respectivamente.

### 3.5.3 Evaluación de la sección eficaz de dispersión inelástica a partir de la función dieléctrica $\varepsilon(k, \omega)$ .

La probabilidad que un electrón de energía  $E_o$  pierda la energía  $\hbar\omega$  por unidad de longitud de trayectoria recorrida en el sólido y por unidad de pérdida de energía se puede evaluar mediante la ecuación:

$$K(E, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi E a_o} \int_{k^-}^{k^+} \frac{1}{k} \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} \right) dk \quad (3.50)$$

en donde  $a_o$  es el radio de Bohr,  $k^\pm$  está definido como:

$$k^\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega}) \quad (3.51)$$

y  $\varepsilon(k, \omega)$  es la función dieléctrica compleja, la cual describe la respuesta del sólido hacia el movimiento de electrones en términos de la transferencia de energía y de momentum hacia los electrones del sólido. Como se mencionó en la sección 2.2.4, la parte final del argumento en la integral de la ecuación (3.50) representa la función de pérdida de energía en el volumen del sólido. En el rango de energías de interés en EELS, las pérdidas de energía en el sólido son debidas principalmente a la excitación de plasmones y a las transiciones entre bandas. Desde el punto de vista matemático, en un modelo simple es válido remplazar las oscilaciones colectivas de los electrones en la banda de valencia y las transiciones electrónicas entre bandas por osciladores armónicos

amortiguados. En este contexto, la función de pérdida de energía en el volumen se puede expandir en términos de las llamadas funciones de Drude-Lindhard [189]:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right) = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \hbar \omega}{\left[\left(\hbar \omega_{oi} + \frac{(\hbar k)^2}{2m}\right)^2 - (\hbar \omega)^2\right] + (\gamma_i \hbar \omega)^2} \quad (3.52)$$

en donde  $A_i$ ,  $\gamma_i$  y  $\hbar \omega_{oi}$  son respectivamente la amplitud de oscilador, el coeficiente de amortiguamiento y el nivel de energía base del  $i$ -ésimo oscilador, asociados con la  $i$ -ésima oscilación o transición.

La sección eficaz de dispersión inelástica puede calcularse teóricamente a partir de la ecuación (3.50) sólo si se conoce la relación de dispersión (función dieléctrica)  $\varepsilon(k, \omega)$  de la muestra bajo estudio. Desafortunadamente, la ecuación (3.50) no puede ser

invertida para obtener  $\varepsilon(k, \omega)$  o  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  como función de la sección eficaz

$K(E, \hbar \omega)$ . Sin embargo, la función  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  puede evaluarse mediante un

procedimiento de prueba y error, en el cual se intenta reproducir la sección eficaz determinada experimentalmente (véase ecuación (3.49) y figura 3.10), variando los parámetros  $A_i$ ,  $\gamma_i$  y  $\hbar \omega_{oi}$  de  $n$ -osciladores (ecuación (3.52)) y evaluando numéricamente la integral (3.50). La sección eficaz de dispersión determinada experimentalmente es usada para estimar en forma aproximada el número y la posición en energía (energía base) de los osciladores. En la figura 3.11a se compara la sección eficaz determinada experimentalmente (línea continua) y la sección eficaz calculada teóricamente (círculos) a partir de la ecuación (3.50) y evaluada de acuerdo al procedimiento previamente descrito. Los espectros corresponden a: 1) la muestra tal y como es montada en el sistema de UAV, 2) la chapa contaminada con Ca y 3) la chapa de Mo limpia. Los espectros se ajustaron usando 7, 8 y 8 osciladores respectivamente. Con los parámetros  $A_i$ ,  $\gamma_i$  y  $\hbar \omega_{oi}$  usados en el ajuste de cada espectro, se puede construir la función de pérdida

$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  según la ecuación (3.52). La figura 3.11b muestra estos resultados. De

estas curvas, y usando las relaciones de Kramers-Krönig se puede obtener:

$\text{Re}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$ ,  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ , y por lo tanto el índice de refracción complejo. La diferencia en la

forma de estas curvas implica comportamientos diferentes de la misma muestra ante la excitación con fotones en el rango de energía estudiado. Teniendo en cuenta que la muestra fue siempre la misma (chapa de Mo), se infiere la sensibilidad de las propiedades ópticas ante el grado de contaminación de la superficie.

A partir de datos publicados sobre el índice de refracción complejo ( $N=n+ik$ ) del Mo [190] en función de la longitud de onda de la radiación incidente, se puede obtener la función dieléctrica del Mo de acuerdo con:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (2nk) + i(n^2 - k^2) \quad (3.53)$$

La función de pérdida de energía en el volumen está dada por:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right) = \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} = \frac{(n^2 - k^2)}{\left((2nk)^2 + (n^2 - k^2)^2\right)} \quad (3.54)$$

y la función de pérdida en la superficie:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega) + 1}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\left[(\varepsilon_1 + 1)^2 + \varepsilon_2^2\right]} = \frac{(n^2 - k^2)}{\left[(2nk + 1)^2 + (n^2 - k^2)^2\right]} \quad (3.55)$$

En la gráfica 3.12a se muestra la función de pérdida en el volumen (línea continua en gris) y la función de pérdida en la superficie (línea punteada en gris) calculadas según las

ecuaciones (3.54) y (3.55) respectivamente. La función  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  presenta máximos

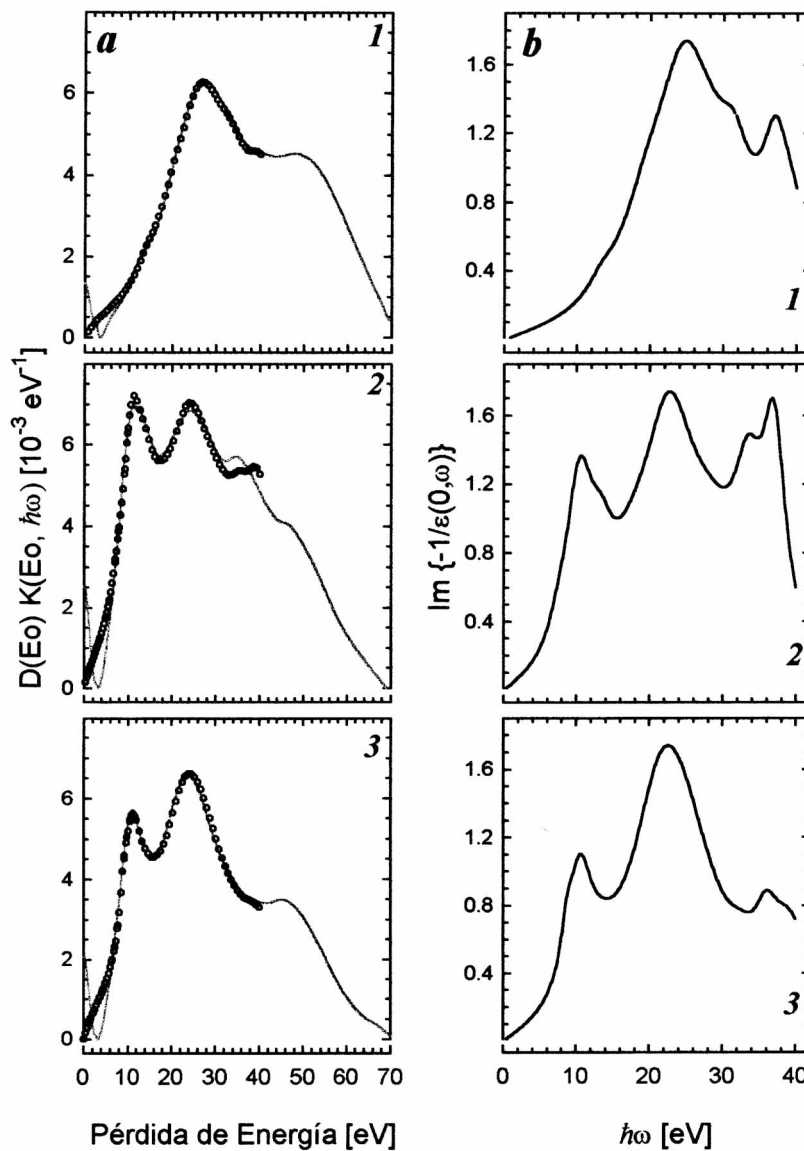
relativos en  $\approx 7$  eV,  $\approx 10.6$  eV,  $\approx 15$  eV,  $\approx 24.6$  eV,  $\approx 33$  eV y  $\approx 38$  eV, mientras que la función

$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega) + 1}\right)$  presenta máximos en  $\approx 7$  eV,  $\approx 9.6$  eV,  $\approx 14.4$  eV,  $\approx 20$  eV,  $\approx 33$  eV y  $\approx 35$

eV. De acuerdo con Weaver *et al* [191], los picos en  $\approx 10.6$  eV y  $\approx 24.6$  eV en la función

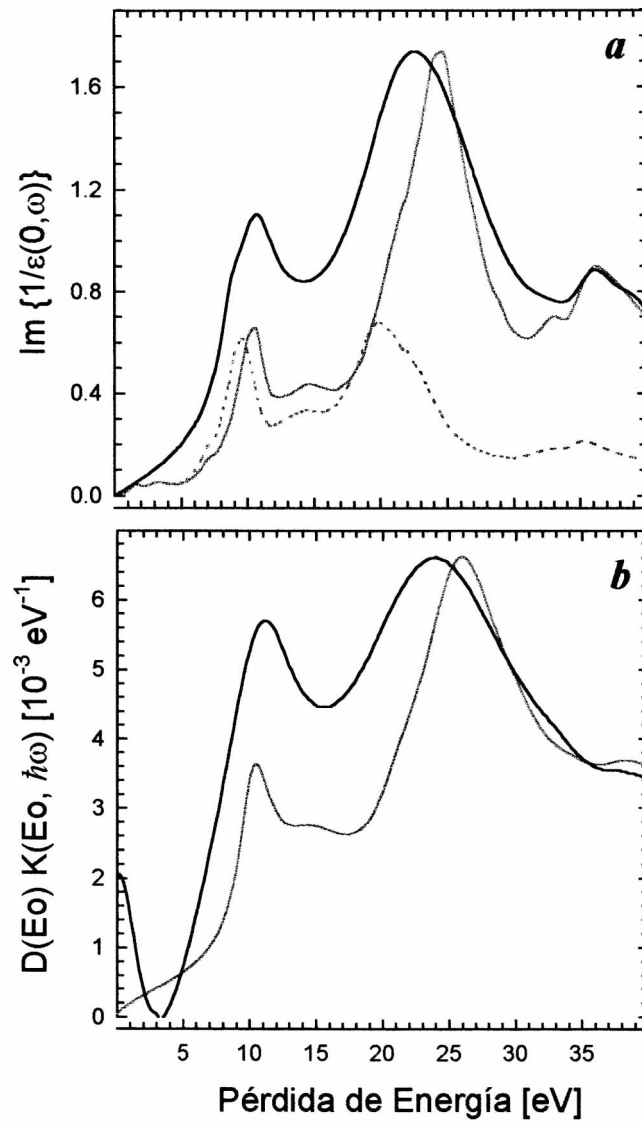
$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$ , y los picos localizados en  $\approx 9.6$  eV y  $\approx 14.4$  eV en la función

$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega) + 1}\right)$ , pueden asignarse inequívocamente a la excitación de plasmones de



**Figura 3.11**

*a*) Ajuste (círculos) de la sección eficaz de dispersión inelástica (líneas en negro) evaluada a partir de los espectros de pérdida de energía de la figura 3.9*a*. *b*) función de pérdida de energía en el volumen con la cual se logra el ajuste de los espectros en *a*. 1) sin ningún tratamiento, 2) luego de varios ciclos de calentamiento a  $T > 1300 \text{ K}$  y 3) la chapa de Mo limpia. Más detalles del procedimiento de ajuste en el texto.



**Figura 3.12**

*a)* función de pérdida en el volumen (línea continua en gris) y en la superficie (línea punteada en gris), calculadas a partir de datos publicados del índice de refracción complejo del Mo. La línea en negro representa la función de pérdida en el volumen obtenida a partir de los espectros de pérdida (figura 3.11). *b)* sección eficaz de dispersión evaluada teóricamente (línea en gris) y obtenida experimentalmente de los espectros de pérdida de energía (línea en negro).



volumen y de superficie respectivamente. Con las consideraciones anteriores, los picos en  $\approx 7$  eV,  $\approx 32.9$  eV y  $\approx 39.1$  eV en los espectros de pérdida de energía de la figura 3.9, que coinciden con los máximos relativos en la función de pérdida en el volumen, pueden ser asignados a transiciones entre bandas en el volumen del sólido. En particular, el pico de pérdida en  $\approx 38$  eV está relacionado con la excitación de los electrones del nivel 4p por encima del nivel de Fermi. Sin embargo, de acuerdo con Bera *et al* [192], debido a la interacción de los huecos en el nivel 3p y del nivel 4d no saturado, se produce un desdoblamiento del estado excitado y este pico de pérdida debido a una transición quasi-atómica p-d. Este fenómeno ha sido observado en otros metales de transición. La función

$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k,\omega)}\right)$  obtenida a partir de valores publicados del índice de refracción puede

ajustarse de acuerdo con la ecuación (3.52) con 8 osciladores. Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla 3.10. Con la función de pérdida en el volumen así obtenida, se puede calcular la sección eficaz de dispersión inelástica evaluando la integral de la ecuación (3.50). En la figura 3.12**b** se muestra la sección eficaz calculada teóricamente (línea en gris) y se compara con la sección eficaz evaluada experimentalmente (línea en negro). En ambos casos se observa claramente una estructura con dos picos bien definidos. La discrepancia en el ancho de los picos puede ser atribuida a la resolución del espectrómetro. En EELS, es conveniente trabajar en condiciones que permitan obtener un pico elástico con un ancho de  $\approx 1$  eV. En los experimentos detallados en este trabajo, el ancho del pico elástico fue de  $\approx 2.5$  eV en el rango de energía utilizado. La discrepancia en la intensidad relativa tiene su origen en la hipótesis del modelo utilizado para evaluar la sección eficaz de dispersión: se asumió que la probabilidad  $K(E_o, E_o-E)$  que un electrón de energía  $E_o$  pierda la energía  $E_o-E$  por unidad de longitud de trayectoria recorrida en el sólido y por unidad de pérdida de energía, es solo función de  $(E_o-E)$  e independiente de la distancia a la superficie (profundidad). Sin embargo, es claro que la probabilidad para excitar un plasmón de superficie decrece y que la probabilidad de excitar un plasmón de volumen aumenta con la profundidad que penetren los electrones en el sólido. Un modelo más realista, pero menos simple, es sin duda aquel que supone una función de pérdida *efectiva* en la que se tiene en cuenta el efecto combinado de las pérdidas de energía en la superficie y en el volumen de la muestra.

**Tabla 3.10**  
**Coefficientes de la Expansión de Drude-Lindhard**  
**Ajuste de la Función  $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k},\omega)+1}\right)$  del Mo**

| i | $\hbar\omega_{oi}$<br>[eV] | $A_i$<br>[eV <sup>2</sup> ] | $\gamma_i$<br>[eV] |
|---|----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1 | 10.0                       | 13.7                        | 2.3                |
| 2 | 14.3                       | 25.0                        | 6.0                |
| 3 | 20.5                       | 22.0                        | 3.5                |
| 4 | 24.5                       | 280.0                       | 6.0                |
| 5 | 28.7                       | 6.5                         | 2.0                |
| 6 | 32.5                       | 43.0                        | 4.5                |
| 7 | 36.0                       | 75.0                        | 4.2                |
| 8 | 39.5                       | 190.0                       | 7.5                |

---

# 4

## INTERACCION DEL DIOXIDO DE CARBONO CON LA CHAPA DE MOLIBDENO

---

### 4.1 Generalidades

### 4.2 Espectroscopía de Desorción Térmica Relámpago (FTDS)

4.2.1 Deconvolución de los espectros de FTD

4.2.2 Modelo estadístico para la adsorción de CO<sub>2</sub>

4.2.3 Evaluación cuantitativa de los espectros de FTD

4.2.4 Esquema de la interacción del CO<sub>2</sub> con la chapa de Mo a partir de los espectros de FTD

### 4.3 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

4.3.1 Evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo durante la exposición al CO<sub>2</sub>

4.3.2 Curvas de adsorción de CO<sub>2</sub>

4.3.3 Cambio de la función trabajo durante la adsorción de CO<sub>2</sub>

---



# 4

## **INTERACCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO CON LA CHAPA DE MOLIBDENO**

### **4.1. Generalidades**

La interacción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) con la chapa de Mo policristalino se estudió mediante espectroscopia de desorción térmica relámpago (FTDS), espectroscopia de electrones Auger (AES) y cambios de función trabajo ( $\Delta e\phi$ ).

Los experimentos de FTD se realizaron en el sistema sUAV-1, mientras que los experimentos de AES y las medidas de  $\Delta e\phi$  se llevaron a cabo en el sistema sUAV-2. En los dos sistemas se montó una chapa de Mo (Goodfellows Metals 99.9% de pureza) de  $10 \times 10 \times 0.05 \text{ mm}^3$  según se describió en las secciones 2.1.1 y 2.1.2, y se utilizó  $\text{CO}_2$  99.995% de pureza nominal, provisto por la firma Messer-Griessheim de Alemania.

Antes de cada exposición al  $\text{CO}_2$ , la chapa de Mo se limpió de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo 3. El estado de limpieza de la superficie se controló con medidas de función trabajo fotoeléctrica en el sUAV-1 y mediante AES en el sUAV-2.

### **4.2. Espectroscopía de Desorción Térmica Relámpago (FTDS)**

Durante los experimentos de FTD, la temperatura de la chapa y la de las perchas de Mo sobre las que la muestra se encuentra montada se midió con termopares tipo K. Las moléculas que desorben de la superficie de la chapa son colectadas por un tubo bombeado diferencialmente y llevadas directamente a la cámara de ionización del Omegatrón tal como se describió en la sección 2.1.1.

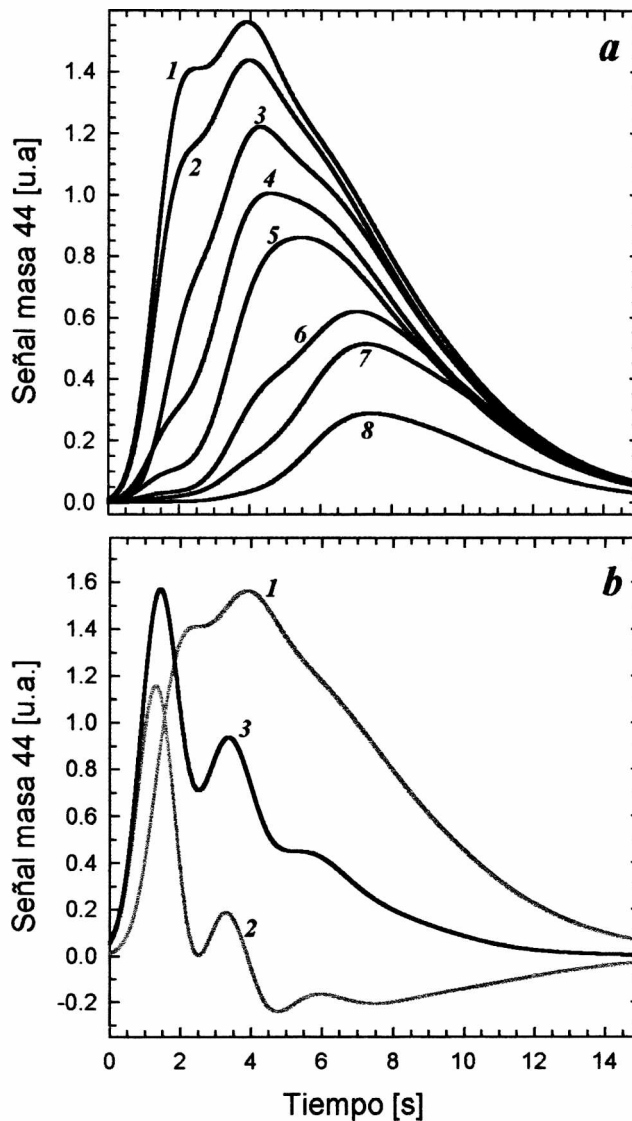
La chapa de Mo fue sometida a exposiciones de CO<sub>2</sub> comprendidas entre 1 y 20 Langmuir (1 Langmuir, L  $\equiv$  1.33x10<sup>-4</sup> Pa s<sup>-1</sup>) a una presión de  $\approx$ 2.67x10<sup>-6</sup> Pa. Durante la exposición al CO<sub>2</sub> la temperatura de la muestra fue de  $\approx$ 80 K y se incrementó linealmente hasta  $\approx$ 1300 K a una velocidad de  $\approx$ 110 K s<sup>-1</sup> durante el proceso de desorción. En los ciclos de desorción se siguieron las señales  $m/e = 44$  (CO<sub>2</sub>),  $m/e = 32$  (O<sub>2</sub>) y  $m/e = 28$  (CO) con el espectrómetro de masa.

La figura 4.1a muestra la evolución temporal de la señal  $m/e = 44$  del Omegatrón durante los experimentos de FTD. En todos los casos, el ciclo de calentamiento tuvo una duración de  $\approx$ 12 s. A partir de ese instante se desconectó la fuente de tensión y se continuó registrando la señal del espectrómetro hasta que esta alcanzó un valor estacionario. Dado que al momento de desconectar la fuente de tensión no se observa ningún cambio brusco en la pendiente de la señal, se puede inferir que para esa temperatura ( $\approx$ 1300 K) la desorción de moléculas de CO<sub>2</sub> desde la superficie de la chapa había cesado. Teniendo en cuenta que la temperatura máxima que alcanzan las perchas durante el calentamiento de la muestra es de  $\approx$ 120 K, es válido suponer que la cola de los espectros en la zona de alta temperatura (10-15 s) esté originada en la velocidad finita del bombeo diferencial del espectrómetro de masa y no en la desorción de CO<sub>2</sub> desde otros componentes del sistema, diferentes a la chapa misma. Si se acepta esta hipótesis, los espectros de FTD de la figura 4.1a se pueden corregir de acuerdo a un modelo que tiene en cuenta la velocidad finita de bombeo así: En la sección 2.2.2, se derivó una expresión que permite vincular la velocidad de desorción de partículas tipo- $j$  con la presión parcial,  $P_j(t)$ :

$$\frac{dP_j(t)}{dt} + \frac{P_j(t)}{\tau} = \left(\frac{kT}{V}\right) \frac{dN_d^j}{dt} = G_j(t) \quad (4.1)$$

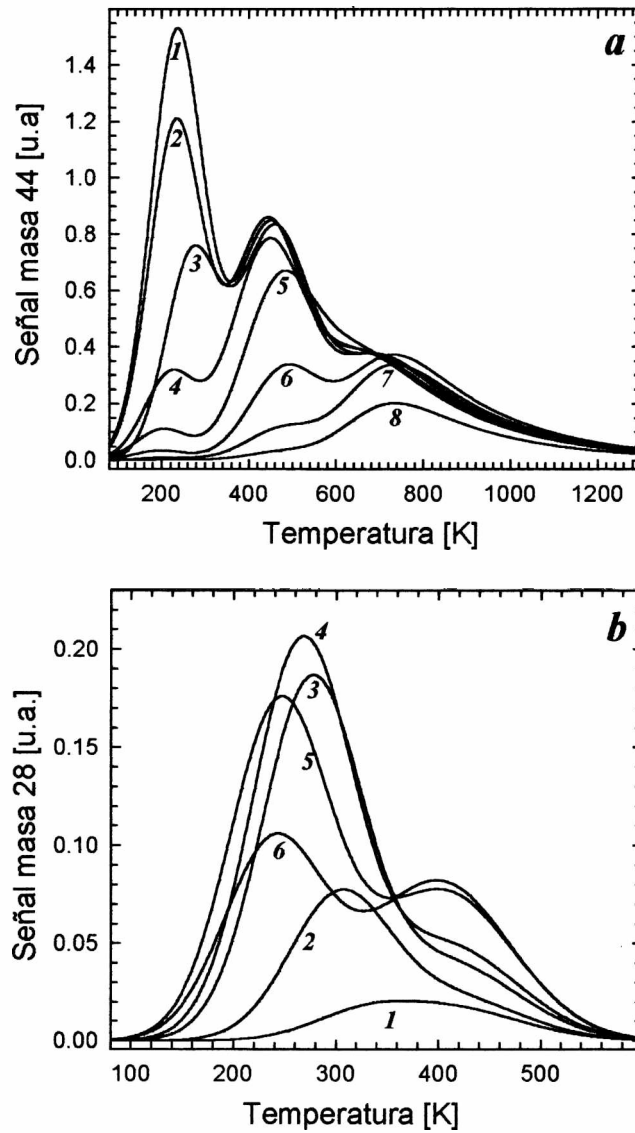
en donde  $\tau = \frac{V}{S}$  es el tiempo característico de bombeo,  $V$  el volumen del sistema y  $S$  la velocidad de bombeo. Teniendo presente que la evolución temporal de la presión en un sistema bajo evacuación está dada por:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} [P(t) - P_o] \quad (4.2)$$



**Figura 4.1**

**a)** Evolución de la señal del Omegatrón correspondiente a la relación  $m/e=44$ , luego de exponer la chapa de Mo a  $\text{CO}_2$ . 1) 20 L, 2) 17.5 L, 3) 15 L, 4) 12.5 L, 5) 10 L, 6) 7.5 L, 7) 5 L y 8) 2.5 L. **b)** Ejemplo de la corrección de los espectros de desorción de la figura **a**, de acuerdo con un modelo de velocidad finita de bombeo. 1)  $P(t)$ , espectro original, 2)  $dP(t)/dt$ , 3)  $G(t)$ , velocidad de desorción. Mas detalles en el texto.



**Figura 4.2**

**a)** Espectros corregidos de FTD de  $\text{CO}_2$ . 1) 20 L, 2) 17.5 L, 3) 15 L, 4) 12.5 L, 5) 10 L, 6) 7.5 L, 7) 5 L y 8) 2.5 L. **b)** Espectros corregidos de FTD de CO luego de exponer la chapa de Mo a  $\text{CO}_2$ . 1) 1 L, 2) 2 L, 3) 4 L, 4) 5 L, 5) 10 L, 6) 15 L.



en donde  $P_o$  está definido por la relación:  $P_o = P(t)|_{t \rightarrow \infty}$ . Por lo tanto, el valor de  $\tau$  se puede obtener a partir de los espectros experimentales de la figura 4.1a, ajustando la parte final (15-20 s) de los espectros con la curva solución de la ecuación diferencial (4.2). De esta manera se obtiene un valor de  $\tau \approx 2$  s. Con este valor y usando la ecuación (4.1) se obtiene la velocidad de desorción  $G_j(t)$  para cada una de las exposiciones a CO<sub>2</sub>. El procedimiento se muestra esquemáticamente en la figura 4.1b. La línea en gris (1) representa el espectro medido  $P(t)$ , la línea continua en gris (2) representa la derivada  $\frac{dP(t)}{dt}$ , mientras que la línea continua en negro (3) representa la velocidad de desorción  $G_j(t)$ .

Los espectros de FTD corregidos según el procedimiento descrito se muestran en la figura 4.2. La figura muestra la evolución de las señales  $m/e=44$  (figura 4.2a) y  $m/e=28$  (figura 4.2b), luego de exponer la muestra al CO<sub>2</sub>. Los ejes correspondientes a la ordenada tienen las mismas unidades arbitrarias. Teniendo en cuenta que una fracción  $x$  de las moléculas de CO<sub>2</sub> detectadas por el Omegatrón se disocian por impacto electrónico en CO y O en el interior de la cámara de ionización del espectrómetro de masa, en cada experimento de FTD, a la señal original de  $m/e=28$ , se le restó el 12% (valor de  $x$ ) de la señal correspondiente a la relación  $m/e=44$ . El valor de  $x$  se evaluó a partir del espectro de masa del CO<sub>2</sub> tomado con el Omegatrón, mediante la expresión:

$$x = \frac{I_{CO_2}}{I_{CO}},$$

en donde  $I_{CO_2}$  e  $I_{CO}$  representan la intensidad integrada de los picos en

$m/e=44$  y  $m/e=28$  respectivamente. Los espectros de desorción de CO así obtenidos fueron corregidos según el modelo de velocidad finita de bombeo descrito previamente. En todos los experimentos de FTD no se detectó desorción de O<sub>2</sub> ( $m/e=32$ ).

### 4.2.1 Deconvolución de los espectros de FTD

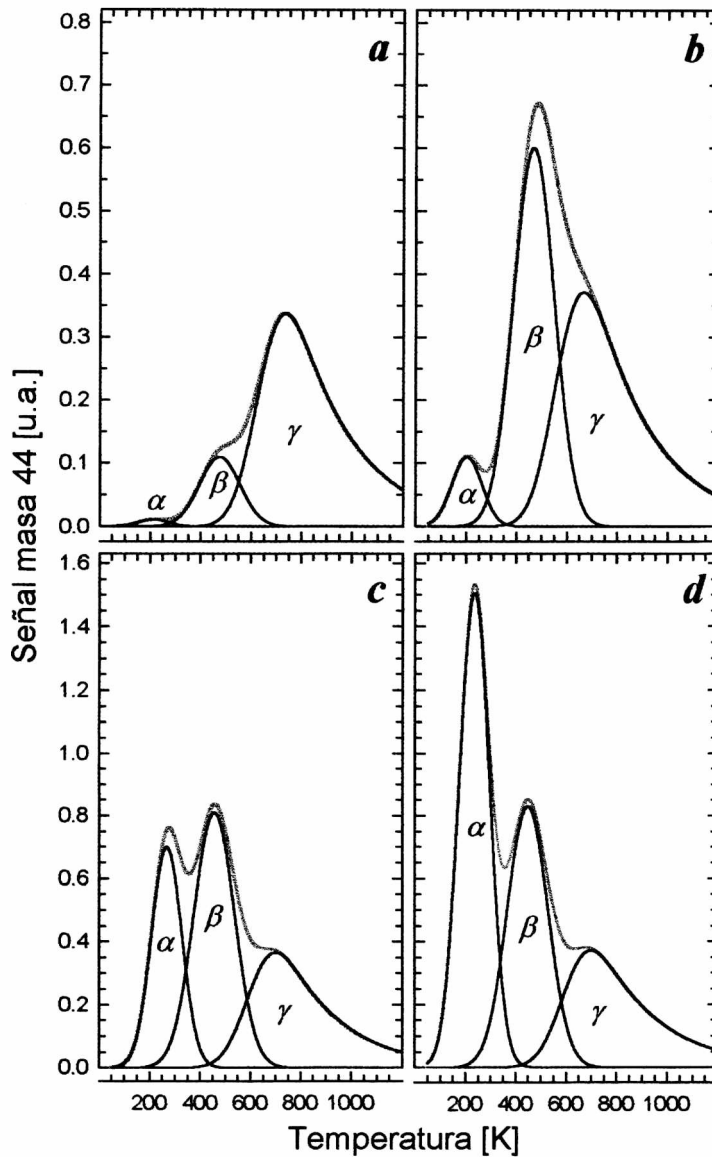
El análisis de un espectro de desorción térmica desde un sustrato policristalino es un problema complejo. La complejidad se debe principalmente a: 1) la existencia de más de un tipo de *sitio* de adsorción y 2) la existencia de una *distribución* para la energía de desorción en cada sitio. Para cuantificar la contribución de cada uno de estos sitios, se

hizo una *seudo-deconvolución* de los espectros de FTD en curvas gaussianas usando el algoritmo de Marquard-Levenberg [193]. Este algoritmo permite variar simultáneamente la altura, la posición y el ancho de cada una de las gaussianas. La deconvolución de los espectros se hizo con la ayuda de *software* comercial. La simple inspección de los espectros de la figura 4.2a sugiere la existencia de al menos tres tipos de sitios a partir de los cuales las moléculas de CO<sub>2</sub> desorben, razón por la cual cada espectro de desorción fue ajustado con solo tres curvas gaussianas. Durante el proceso de deconvolución se permitió variar la altura y la posición de cada gaussiana y se fijó el ancho de las curvas bajo el supuesto que éste es función de la distribución de la energía de desorción y por lo tanto depende solamente de las características de la superficie del sustrato que es igual en todos los experimentos. En todos los casos, el ajuste del espectro se consideró satisfactorio cuando el coeficiente de regresión  $r^2$ , cumplió la relación:  $r^2 \geq 0.999$ . La figura 4.3 muestra un ejemplo del proceso de deconvolución de los espectros de FTD de CO<sub>2</sub> para exposiciones de **a)** 5 L, **b)** 10 L, **c)** 15 L y **d)** 20 L de CO<sub>2</sub>. Las líneas en negro representan las curvas con las cuales se hace el ajuste y la línea en gris es el resultado del ajuste. Las curvas con las cuales se ajustaron los espectros tienen la forma:

$$y = a_o \exp\left(-0.5\left(\frac{a_1 - x}{a_2}\right)^2\right) \quad (4.3a)$$

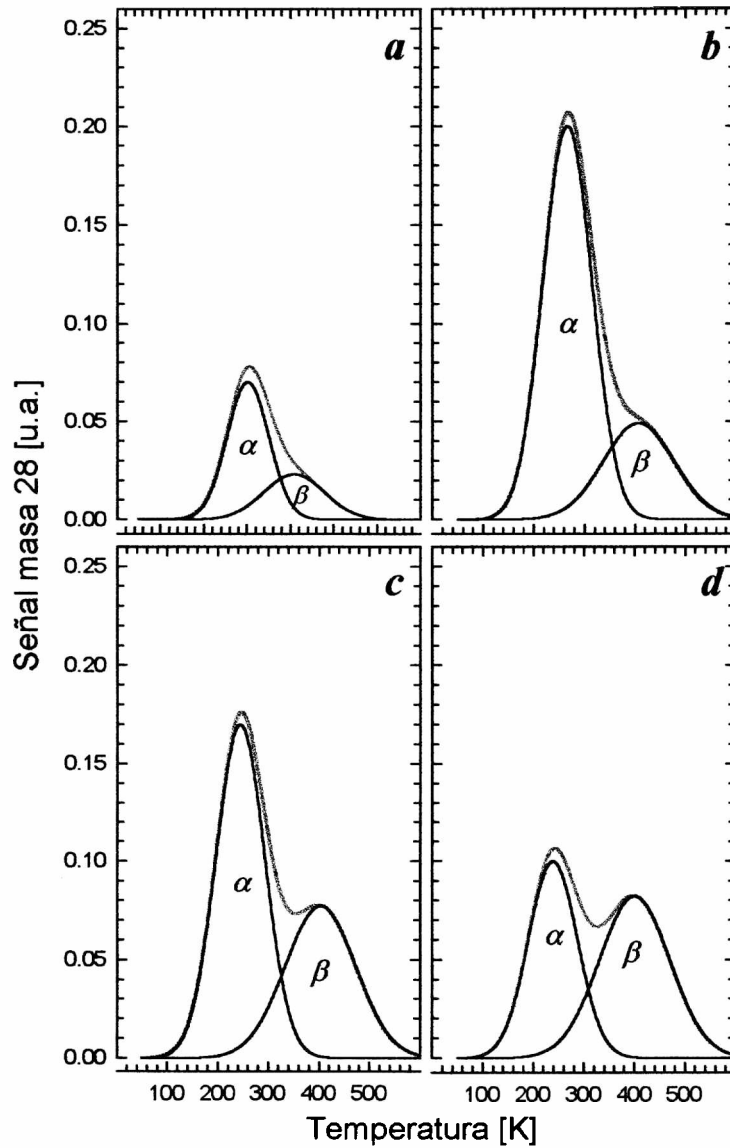
$$y = a_o \exp\left(\frac{a_2^2}{2a_3^2} - \frac{a_1 - x}{a_3}\right) \left\{1 + \operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\frac{x - a_1}{a_2} - \frac{a_2}{a_3}\right)\right]\right\} \quad (4.3b)$$

La ecuación (4.3a) representa una curva gaussiana mientras que la ecuación (4.3b) representa una curva gaussiana modificada exponencialmente. En estas ecuaciones, los parámetros:  $a_o$ ,  $a_1$  y  $a_2$  son respectivamente, la altura, el centro y el ancho de cada gaussiana. El parámetro  $a_3$  en la ecuación (4.3b) determina la caída exponencial de la gaussiana. En la figura 4.3 los picos de desorción localizados en  $T \approx 215$  K y  $T \approx 480$  K son curvas gaussianas, mientras que el tercer pico de desorción, localizado en  $T \approx 680$  K es una gaussiana modificada exponencialmente. Evidentemente el uso de una curva de este tipo, permite obtener un mejor ajuste del espectro. Su utilización será justificada más adelante. A partir del análisis de la evolución de la intensidad integrada (área) de cada



**Figura 4.3**

Ejemplo de la deconvolución de los espectros de FTD de  $\text{CO}_2$  de la figura 4.2a usando el algoritmo de Marquard-Levenberg *a)* 5 L, *b)* 10 L, *c)* 15 L, *d)* 20 L. Nótese el cambio de escala en la ordenada al pasar de 10 L a 15 L. Las líneas en gris representan los espectros de FTD. Los picos detectados (líneas en negro) fueron marcados como:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Detalles en el texto.



**Figura 4.4**

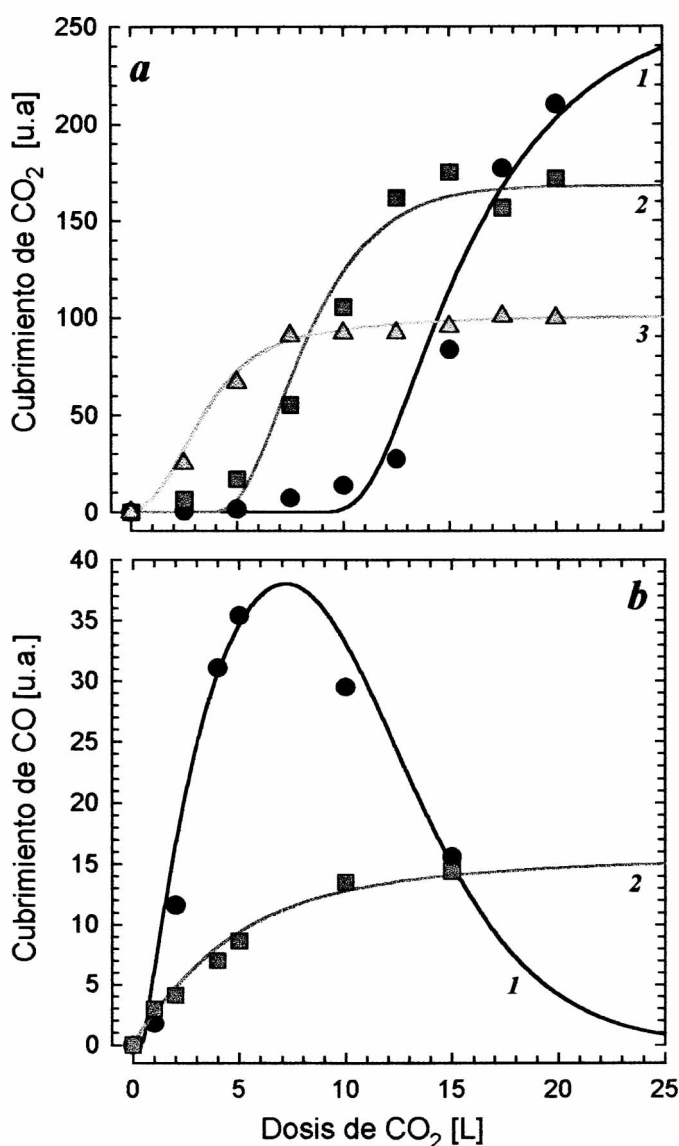
Ejemplo de la deconvolución de los espectros de FTD de CO de la figura 4.2**b** usando el algoritmo de Marquard-Levenberg *a*) 2 L, *b*) 4 L, *c*) 5 L, *d*) 15 L. Las líneas en gris representan los espectros de FTD. Los picos detectados (líneas en negro) fueron marcados como:  $\alpha$  y  $\beta$ . Detalles en el texto.

pico con la exposición a  $\text{CO}_2$  y de la temperatura a la cual el pico alcanza un máximo relativo (temperatura del pico) se sacaron las siguientes conclusiones: 1) el pico de baja temperatura ( $T \approx 215$  K), usualmente llamado pico  $\alpha$ , se observa a partir de una exposición de  $\approx 2$  L y tiene la menor contribución al área total hasta exposiciones  $\approx 17$  L. No se observa un corrimiento neto en la temperatura del pico, el cual no se satura aún a una exposición de 20 L, la máxima estudiada. 2) el pico  $\beta$ , que para bajas exposiciones desorbe a  $T \approx 480$  K, a medida que se incrementa la exposición se desplaza ligeramente hacia la zona de bajas temperaturas ( $T \approx 450$  K a 20 L). Este pico se satura a una exposición de  $\approx 12.5$  L. 3) el pico  $\gamma$  que desorbe a  $T \approx 680$  K, tiene un comportamiento similar al pico  $\beta$ , muestra un corrimiento a la zona de bajas temperaturas. Este pico se satura a una exposición de  $\approx 10$  L.

Evidentemente, una fracción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  quimisorbidas se disocian en la superficie. El CO así formado desorbe en el rango de 200-600 K, tal como se muestra en la figura 4.2b. Aplicando a los espectros de desorción de CO el mismo procedimiento de deconvolución descrito para el caso de la desorción de  $\text{CO}_2$ , solo se requieren dos curvas gaussianas para ajustarlos. La figura 4.4 muestra un ejemplo del proceso de deconvolución de los espectros de desorción de CO para exposiciones de **a)** 2 L, **b)** 4 L, **c)** 5 L y **d)** 15 L de  $\text{CO}_2$ . Las líneas en negro representan las curvas con las cuales se hace el ajuste y la línea en gris el resultado del ajuste. Tanto el pico de baja temperatura (pico  $\alpha$ ), así como el de alta temperatura (pico  $\beta$ ) muestran un significativo corrimiento de la temperatura del pico hacia la zona de baja temperatura cuando la intensidad integrada (área del pico) alcanza un máximo en  $\approx 5$  L y  $\approx 10$  L, respectivamente. A mayores exposiciones de  $\text{CO}_2$ , la intensidad integrada del pico  $\alpha$  de desorción de CO decrece a muy bajos valores, siendo el pico  $\beta$  el que más contribuye al área total.

#### 4.2.2 Modelo estadístico para la adsorción de $\text{CO}_2$

La figura 4.5 muestra la evolución de la intensidad integrada (proporcional al cubrimiento  $\theta$ ) de cada uno de los picos de desorción de  $\text{CO}_2$  (figura 4.5a) y CO (figura 4.5b) en función de la exposición a  $\text{CO}_2$ . En esta figura, los círculos (●) están asociados



**Figura 4.5**

Evolución de la intensidad integrada de cada uno de los picos de desorción en función de la exposición a CO<sub>2</sub>. *a*) espectros de desorción de CO<sub>2</sub>: pico  $\alpha$ , ●; pico  $\beta$ , ■; pico  $\gamma$ , ▲. *b*) espectros de desorción de CO: pico  $\alpha$ , ●; pico  $\beta$ , ■. Las líneas continuas representan el resultado del ajuste según el modelo propuesto en la sección 4.2.2. Nótese el cambio de escala en la ordenada al pasar de la gráfica *a*, a la *b*.

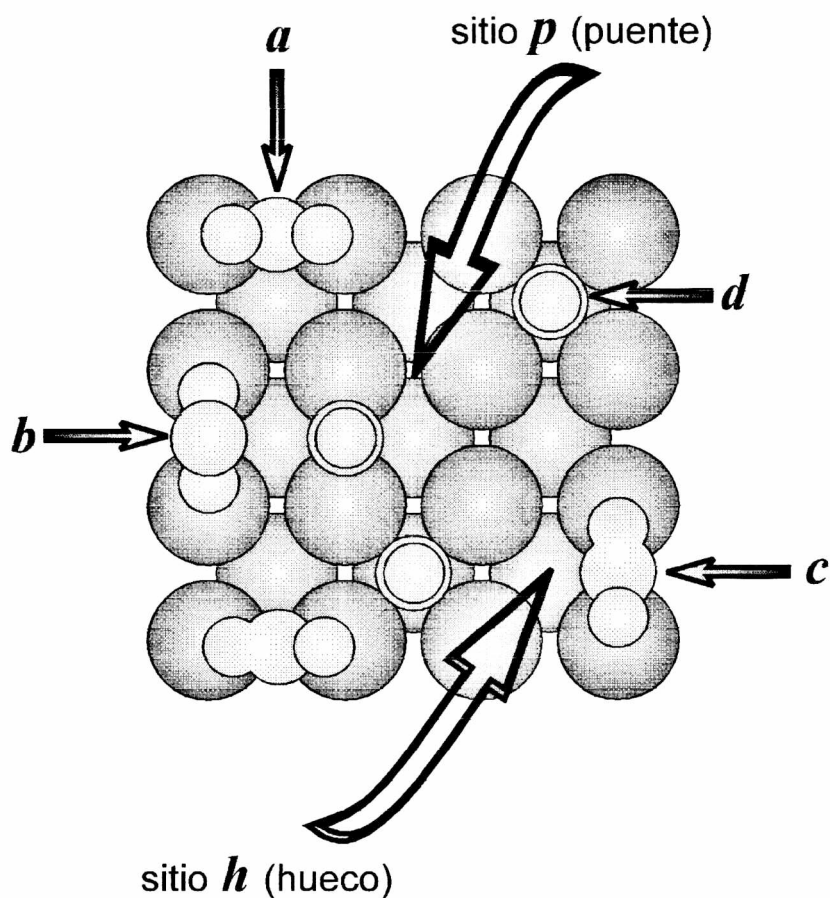
al pico  $\alpha$ , los cuadrados ( $\blacksquare$ ) al pico  $\beta$  y los triángulos ( $\blacktriangle$ ) al pico  $\gamma$ . Además de los resultados presentados en el párrafo anterior, se puede observar que la relación de los valores en saturación de la intensidad integrada de los picos  $\beta$  y  $\gamma$  de desorción de  $\text{CO}_2$  es  $\approx 2$ . A partir de esta relación se planteó un modelo estadístico con la única pretensión de explicar los resultados experimentales presentados en la figura 4.5. En el modelo se consideran dos tipos de sitios en los cuales la molécula de  $\text{CO}_2$  se puede adsorber. Los dos tipos de sitios deben satisfacer la condición que la relación entre el número de cada uno de ellos sea  $\approx 2$ . Los sitios  $p$  (tipo *punte*) y sitios  $h$  (tipo *hueco*) del plano (100) de un cristal cúbico centrado en el cuerpo (como la chapa de Mo), tal como se muestra en la figura 4.6, satisfacen esta condición. El modelo aquí propuesto se basa en un conjunto de supuestos simples: 1) La molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorberá preferencialmente en un sitio *hueco* ( $h$ ). 2) El pico  $\alpha$  en los espectros de FTD de  $\text{CO}_2$  es debido a la desorción del  $\text{CO}_2$  adsorbido en multicapas, mientras que los picos  $\beta$  y  $\gamma$  son originados por la desorción de  $\text{CO}_2$  desde los sitios  $p$  y  $h$ , respectivamente. 3) La molécula de  $\text{CO}_2$  puede disociarse solo si está adsorbida en un sitio *hueco*. Si al momento de la disociación, existe un sitio tipo  $p$  vacío en posición de primeros vecinos, la molécula formada de CO se adsorberá en ese sitio. En caso contrario, la molécula de CO permanecerá adsorbida en el sitio tipo  $h$ . 4) El pico  $\alpha$  en los espectros de FTD de CO está originado en la desorción de CO desde los sitios tipo  $p$ , mientras que el pico  $\beta$  se debe a la desorción de CO desde los sitios tipo  $h$ . En concordancia con estos supuestos, se plantea el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\theta_{\gamma}^{\text{CO}_2}}{d\varepsilon} = k_1 \left[ \frac{1}{3}(1 - \theta_{\gamma}^{\text{CO}_2}) + \frac{2}{3}(1 - \theta_{\beta}^{\text{CO}_2}) \left( 1 - (\theta_{\gamma}^{\text{CO}_2})^2 \right) \right] \quad (4.4a)$$

$$\frac{d\theta_{\beta}^{\text{CO}_2}}{d\varepsilon} = k_2 \left[ \frac{2}{3}(1 - \theta_{\beta}^{\text{CO}_2}) (\theta_{\gamma}^{\text{CO}_2})^2 \right] \quad (4.4b)$$

las ecuaciones anteriores representan la variación del cubrimiento (intensidad integrada) de los picos de desorción  $\gamma$  y  $\beta$  de  $\text{CO}_2$  en función de la exposición  $\varepsilon$ , respectivamente.

Puesto que  $\theta_{\gamma}^{\text{CO}_2}$  y  $\theta_{\beta}^{\text{CO}_2}$  representan el cubrimiento de los sitios  $h$  y  $p$  con moléculas de



**Figura 4.6**

Vista superior del plano (100) del molibdeno (cúbico centrado en el cuerpo). Se indican los sitios en los que se considera la adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub>: tipo puente (*p*) y tipo hueco (*h*). Molécula de CO<sub>2</sub>: *a*) simetría C<sub>2v</sub>, ligada por el átomo de C. *b*) simetría C<sub>2v</sub>, ligada por los átomos de O. *c*) simetría C<sub>s</sub>, ligada por los átomos de C y O. *d*) simetría D<sub>∞h</sub>, lineal. Más detalles en el texto.



CO<sub>2</sub>, entonces,  $(1 - \theta_\gamma^{CO_2})$  y  $(1 - \theta_\beta^{CO_2})$  representan la probabilidad de encontrar un sitio  $h$  o  $p$  vacío.  $(\theta_\gamma^{CO_2})^2$  es la probabilidad que los sitios  $h$  vecinos a un sitio  $p$  estén ocupados. El término  $\frac{1}{3}(1 - \theta_\gamma^{CO_2})$  indica la probabilidad que una molécula de CO<sub>2</sub> incida sobre un sitio  $h$  y que dicho sitio se encuentre vacío. El término  $\frac{2}{3}(1 - \theta_\beta^{CO_2})(1 - (\theta_\gamma^{CO_2})^2)$  es la probabilidad que una molécula de CO<sub>2</sub> incida sobre un sitio  $p$  y que un sitio  $h$  en posición de primeros vecinos se encuentre vacío. En consecuencia, el término del lado derecho de la ecuación (4.4b) representa la probabilidad que una molécula incida sobre un sitio  $p$  y que los dos sitios  $h$  adyacentes se encuentren ocupados.  $k_1$  y  $k_2$  son constantes de proporcionalidad. De acuerdo con las hipótesis del modelo, las funciones  $\theta_\alpha^{CO_2}(\varepsilon)$ ,  $\theta_\alpha^{CO}(\varepsilon)$ , y  $\theta_\beta^{CO}(\varepsilon)$  se pueden evaluar mediante las siguientes relaciones:

$$\theta_\alpha^{CO_2}(\varepsilon) = k_3 [\theta_\beta^{CO_2}(\varepsilon)]^4 [\theta_\gamma^{CO_2}(\varepsilon)]^4 \quad (4.5a)$$

$$\theta_\alpha^{CO}(\varepsilon) = k_4 (\theta_\gamma^{CO_2}(\varepsilon)) \left[ 1 - (\theta_\beta^{CO_2}(\varepsilon))^2 \right] \quad (4.5b)$$

$$\theta_\beta^{CO}(\varepsilon) = k_5 [\theta_\gamma^{CO_2}(\varepsilon)] \quad (4.5c)$$

el término del lado derecho de la ecuación (4.5a) representa la probabilidad que todos los sitios  $p$  y  $h$  se encuentren ocupados (condición para la adsorción en multicapas). En la ecuación (4.5b) se expresa la condición que las moléculas de CO<sub>2</sub> se disocian sólo en los sitios  $h$  y que la intensidad integrada del pico  $\alpha$  de desorción de CO depende de la disponibilidad de sitios  $h$ , en los cuales la molécula de CO quede adsorbida. Las  $k$ 's son constantes de proporcionalidad.

El sistema de ecuaciones diferenciales (4.4) se solucionó numéricamente utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, a fin de obtener las funciones:  $\theta_\beta^{CO_2}(\varepsilon)$  y  $\theta_\gamma^{CO_2}(\varepsilon)$ . Con estas funciones y haciendo uso del conjunto de ecuaciones (4.5) se obtuvieron  $\theta_\alpha^{CO_2}(\varepsilon)$ ,  $\theta_\alpha^{CO}(\varepsilon)$ , y  $\theta_\beta^{CO}(\varepsilon)$ . Los resultados se muestran en la figura 4.5 (líneas continuas). Las constantes  $k$ 's se usaron como parámetros de ajuste.

Evidentemente el acuerdo entre los puntos experimentales y los resultados del modelo es satisfactorio dentro de las limitaciones de este último.

### 4.2.3 Evaluación cuantitativa de los espectros de FTD

El análisis cuantitativo de un espectro de desorción implica la determinación del orden ( $n$ ) de la desorción, la energía de activación ( $E_d$ ) del proceso y del factor pre-exponencial ( $\nu$ ) del coeficiente de velocidad. Con este objetivo y dentro del modelo de Polanyi-Wigner se han desarrollado numerosos procedimientos para obtener esta información. En la sección 2.2.2 se presentó una revisión detallada de estos métodos, los cuales se basan en el estudio de la forma del pico de desorción. Esta característica limita su aplicabilidad a sistemas que presentan un único tipo de sitio, con una energía  $E_d$  bien definida a partir del cual las partículas desorben, o a sistemas con varios tipos de sitios en los cuales los respectivos picos de desorción están bien separados en temperatura para que la forma de un pico en particular no se modifique por la presencia de los otros. En un sistema en el cual el sustrato es una superficie policristalina, las condiciones anteriores no se cumplen, por lo cual los espectros de FTD se caracterizan por la presencia de picos de desorción cuyo ancho a la mitad de su altura máxima es del orden de 100-200 K, que es el caso en este trabajo. Recientemente Tomkova [141] presentó un método iterativo el cual permite obtener simultáneamente  $E_d$  y  $\nu$  a partir del espectro experimental, si el proceso de desorción es de orden  $n=1$ . El análisis de los picos de desorción de la figura 4.2 con este método conduce a valores de  $\nu$  demasiado pequeños ( $\approx 10^2$ - $10^3$  s<sup>-1</sup>) que no han sido reportados en ningún otro sistema. El origen de esto se debe sin duda al ancho de los picos. En consecuencia, para analizar cuantitativamente los espectros de desorción de la figura 4.2, se planteó un modelo en el cual se supone la existencia de una distribución continua  $f(\varepsilon)$  de la energía de desorción para cada tipo de sitio. La existencia de esta distribución queda justificada por las características del sustrato: diferentes entornos para un mismo tipo de sitio. Esta función de distribución debe satisfacer la condición de normalización:

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (4.6)$$

Si  $N_s$  representa el número total de sitios de un mismo tipo disponibles para la adsorción y  $N_a$  el número de partículas adsorbidas inicialmente ( $t=0$ ), se puede definir el cubrimiento *global*  $\Theta$  para sitios de un mismo tipo, como  $\Theta = \frac{N_a}{N_s}$ . Del total de sitios  $N_s$ , una porción de ellos,  $n_{si}$  definido como  $n_{si} = f(\varepsilon_i)N_s$  representa el número de sitios (de un mismo tipo) en los cuales las moléculas allí adsorbidas tienen una energía de desorción comprendidas entre  $\varepsilon_i$  y  $\varepsilon_i+d\varepsilon$ . Teniendo en cuenta ello, es posible definir un cubrimiento *local*  $\theta_{\varepsilon_i}$  como  $\theta_{\varepsilon_i} = \frac{n_{ai}}{n_{si}}$ , en donde  $n_{ai}$  representa el número de moléculas adsorbidas en los  $n_{si}$  sitios. Si se supone además que el proceso de desorción desde un estado caracterizado por una energía de desorción  $\varepsilon$  ocurre independientemente de los otros estados, es decir si no se admite la posibilidad de difusión de moléculas de un estado  $\varepsilon$  a un estado  $\varepsilon'$ , justificado por la elevada velocidad de calentamiento  $\approx 110 \text{ K s}^{-1}$ , entonces, la velocidad *local* de desorción puede expresarse según el modelo de Polanyi-Wigner de la forma:

$$-\frac{d\theta_{\varepsilon}}{dt} = v^n \theta_{\varepsilon}^n \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (4.7)$$

mientras que la velocidad global de desorción estará dada por:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = v^n \Theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (4.8)$$

Teniendo en cuenta que:

$$N_a = \int_0^{\infty} n_{ai} d\varepsilon_i = N_s \int_0^{\infty} \theta_{\varepsilon_i} f(\varepsilon_i) d\varepsilon_i \quad (4.9)$$

es posible obtener la relación entre el cubrimiento *global*  $\Theta$  y el cubrimiento *local*  $\theta_{\varepsilon}$ :

$$\Theta = \int_0^{\infty} \theta_{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.10)$$

y en consecuencia, la ecuación (4.8) se puede expresar como:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \int_0^{\infty} v^n \theta_{\varepsilon}^n f(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (4.11)$$

De las ecuaciones (4.7) y (4.11) se infiere que el término  $\theta_{\varepsilon}$  gobierna la velocidad *local* de desorción mientras que la velocidad global de desorción desde un mismo tipo de sitio

está gobernada por el término  $\theta_\varepsilon f(\varepsilon)$ . Si durante el proceso de desorción la temperatura de la muestra se incrementa linealmente a una velocidad  $\beta$ , entonces, la ecuación (4.11) tomará la forma:

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \int_0^\infty \frac{1}{\beta} v^n \theta_\varepsilon^n f(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (4.12)$$

La ecuación anterior plantea dos problemas: a) el problema directo, en el cual a partir de una función de distribución  $f(\varepsilon)$  determinada se debe evaluar la velocidad *global* de desorción  $-\frac{d\Theta}{dT}$ . b) el problema inverso, en el cual a partir de una velocidad *global* de desorción  $-\frac{d\Theta}{dT}$  dada, se debe obtener la función de distribución  $f(\varepsilon)$  correspondiente. La solución del problema directo es simple. Requiere de la integración de la ecuación (4.12). Para solucionar el problema inverso se siguió el procedimiento descrito por Seebauer [194], quien propuso como función de distribución  $f(\varepsilon)$ :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\Theta_o} \left( \frac{T}{\varepsilon(T)} \right) \frac{d\Theta}{dT} \quad (4.13)$$

en donde  $\Theta_o$ , el cubrimiento inicial y  $\frac{d\Theta}{dT}$  se obtienen directamente del pico de desorción como la intensidad integrada del pico y la velocidad *global* de desorción, respectivamente. La dependencia de  $\varepsilon$  con la temperatura  $T$  se obtuvo a partir de la relación propuesta por Redhead [13]:

$$\frac{\varepsilon}{kT^2} = \left( \frac{v}{\beta} \right) (\theta_\varepsilon^o)^{(n-1)} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (4.14)$$

A los efectos de probar este método de análisis, se supuso una función de distribución  $f(\varepsilon)$  de tipo gaussiana:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - E_{do})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.15)$$

en la cual  $\sigma$  representa la desviación standard de una hipotética distribución con centro en  $E_{do}$ . La ecuación (4.15) satisface la condición de normalización impuesta en la ecuación (4.6). Con la función  $f(\varepsilon)$  así definida se integró numéricamente la ecuación

(4.12) a fin de obtener la velocidad de desorción  $-\frac{d\Theta}{dT}$ , (problema directo). El espectro de desorción  $\left(-\frac{d\Theta}{dT} \text{ vs. } T\right)$  así obtenido se utilizó para obtener la función  $f(\varepsilon)$  mediante las ecuaciones (4.13) y (4.14), (problema inverso). Para cada valor de  $T$  en la ecuación (4.13), es necesario resolver la ecuación (4.14), lo cual se hizo usando el método de aproximaciones sucesivas de Newton.

Los resultados se muestran en la figura 4.7. Se tomó como punto de partida una función de distribución  $f(\varepsilon)$  centrada en 2 eV y para  $\sigma$  dos valores:  $\sigma = 0.15$  eV y  $\sigma = 0.25$  eV, los puntos  $\circ$  y  $\square$  en las figuras 4.7b y 4.7d, respectivamente. A partir de ellos se calcularon los espectros de desorción que se muestran en las figuras 4.7a y 4.7c, respectivamente. La línea en gris corresponde a  $\sigma = 0.15$  eV mientras que la línea en negro a  $\sigma = 0.25$  eV. En la figura 4.7a se supuso una cinética de primer orden ( $n=1$ ); mientras que en la figura 4.7c, una cinética de segundo orden ( $n=2$ ). Para solucionar el problema inverso se tomó como espectros de partida los espectros de desorción de las figuras 4.7a y 4.7c. Mediante el procedimiento descrito se obtuvo las funciones de distribución que se muestran como líneas continuas en las figuras 4.7b y 4.7d. El acuerdo entre las funciones de distribución originales ( $\circ$ ,  $\square$ ) y calculadas (líneas) es excelente. Este resultado avala el método de análisis propuesto. En consecuencia, éste método fue utilizado para evaluar los espectros de desorción de  $\text{CO}_2$  (figura 4.3) y  $\text{CO}$  (figura 4.4).

Suponiendo un valor de  $\frac{V}{\beta} \approx 10^{13} \text{ K}^{-1}$ , se obtienen los siguientes resultados:

### 1) Espectros de desorción de $\text{CO}_2$ :

Pico  $\alpha$ :  $E_{do} \approx 60.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.63$  eV);  $\sigma \approx 16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.17$  eV).

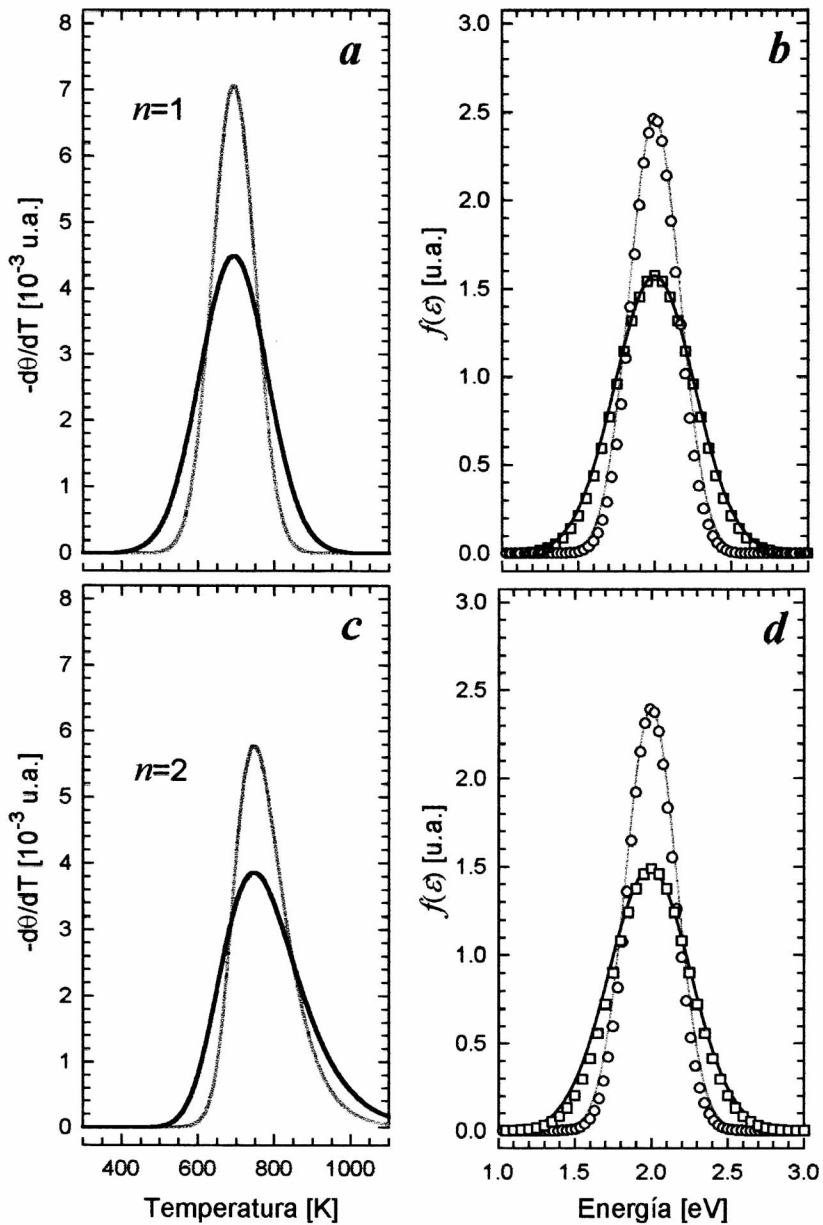
Pico  $\beta$ :  $E_{do} \approx 126.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 1.32$  eV);  $\sigma \approx 23.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.24$  eV).

Pico  $\gamma$ :  $E_{do} \approx 158.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 1.65$  eV);  $\sigma \approx 33.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.35$  eV).

### 2) Espectros de desorción de $\text{CO}$ :

Pico  $\alpha$ :  $E_{do} \approx 73.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.76$  eV);  $\sigma \approx 13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.14$  eV).

Pico  $\beta$ :  $E_{do} \approx 110.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 1.15$  eV);  $\sigma \approx 20.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.21$  eV).



**Figura 4.7**

a) y c) Espectros de desorción térmica simulados suponiendo una distribución gaussiana para la energía de desorción, representadas por  $\circ$  y  $\square$  en las figuras b) y d), respectivamente. Las líneas continuas en las gráficas b) y d) se obtuvieron a partir de los espectros de las figuras a) y c), solucionando el problema inverso. Más detalles en el texto.

#### ***4.2.4 Esquema de la interacción de CO<sub>2</sub> con la chapa de Mo a partir de los espectros de FTD***

Evidentemente, la elaboración de un esquema como el que se propone requiere de estudios complementarios del sistema CO<sub>2</sub>/Mo, con otras técnicas: XPS, UPS y HREELS. Sin embargo, la información previa indica que: 1) sobre diversas superficies metálicas existe evidencia experimental de la co-existencia de moléculas de CO<sub>2</sub> fisisorbidas y quimisorbidas, cuando la temperatura del sustrato es de  $\approx 80-110$  K. 2) la especie fisisorbida ha sido asociada con la molécula lineal de CO<sub>2</sub>, mientras que la quimisorbida ha sido relacionada con una especie altamente reactiva, la molécula no lineal CO<sub>2</sub> <sup>$\delta^-$</sup> . 3) en general, las especies fisisorbidas desorben en el rango de temperatura 110-240 K, dependiendo del sustrato. 4) por encima de los 200 K, la especie quimisorbida CO<sub>2</sub> <sup>$\delta^-$</sup>  se disocia en CO y O permaneciendo ambas especies adsorbidas en la superficie. 4) en los estudios del sistema CO/metales de transición mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), se ha observado dos bandas de absorción que han sido asociadas con la adsorción de moléculas de CO en dos tipos de sitios. En consecuencia, de acuerdo con los resultados del presente trabajo, los espectros de FTD de la figura 4.2 se pueden interpretar de la siguiente manera: 1) El pico  $\alpha$  a  $T \approx 215$  K está asociado a la desorción de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas físicamente. 2) Una fracción de la especie quimisorbida (CO<sub>2</sub> <sup>$\delta^-$</sup> ) se disocia en CO y O por encima de los  $\approx 200$  K. 3) el pico  $\beta$  a  $T \approx 480$  K está asociado a la desorción de la especie quimisorbida CO<sub>2</sub> <sup>$\delta^-$</sup> . 4) El pico  $\gamma$  es debido a la desorción del CO<sub>2</sub> previamente reconstituido. 5) parte del CO producto de la disociación del CO<sub>2</sub> desorbe en el rango de temperatura 200-600 K. La existencia de dos picos de desorción de CO sugiere la existencia de dos tipos de sitios en los cuales el CO puede estar ligado. El modelo estadístico de adsorción sobre sitios puente y hueco es una pieza mas que avala el esquema propuesto.

### **4.3. Espectroscopía de Electrones Auger (AES)**

Para estudiar la interacción entre el CO<sub>2</sub> y la chapa de Mo mediante espectroscopía de electrones Auger, la chapa de Mo se sometió a exposiciones de CO<sub>2</sub>

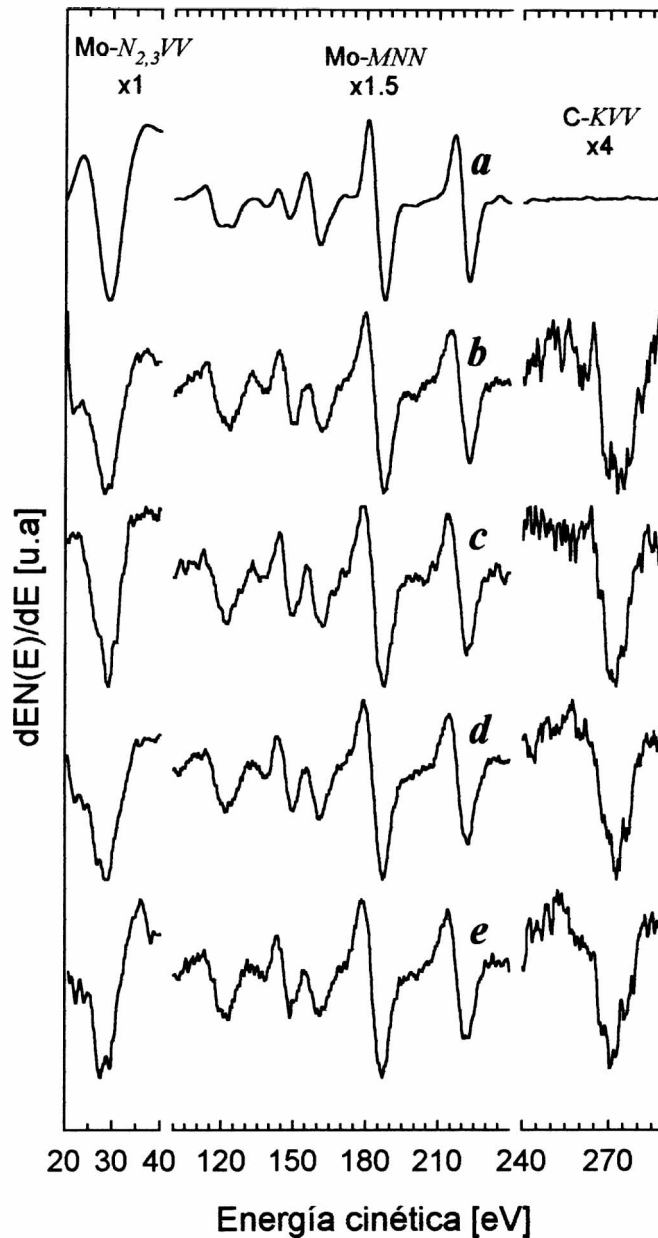
comprendidas entre 1 y  $\approx 10^4$  L a una presión de  $\approx 2.67 \times 10^{-6}$  Pa. Durante la exposición al  $\text{CO}_2$  la chapa se mantuvo a una temperatura de  $\approx 130$  K. Los espectros Auger se tomaron en forma derivada haciendo incidir sobre la muestra un haz de electrones de  $\approx 1$  mA de intensidad y 2 keV de energía cinética.

### 4.3.1 Evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo durante la exposición a $\text{CO}_2$

La figura 4.8 muestra la evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo con la exposición al  $\text{CO}_2$ . El grupo de transiciones  $N_{2,3}VV$  del Mo (en  $\approx 29$  eV) cambia notablemente a altas exposiciones. A una exposición de  $\approx 10^3$  L (espectro **b**), se insinúa un hombro en  $\approx 31$  eV el cual se desvanece a exposiciones mayores, mientras que aparece otro en  $\approx 26$  eV (espectros **c-d**), el cual se acentúa a medida que la exposición aumenta. Por el contrario, en el grupo de transiciones Auger  $M_{4,5}NN$  (100-230 eV) la exposición al  $\text{CO}_2$  solo produce pequeños cambios (corrimientos y ensanchamientos). En particular, es notorio el ensanchamiento en la zona de baja energía de las transiciones  $M_{4,5}N_{2,3}V$  (en  $\approx 186$  eV) y  $M_{4,5}VV$  (en  $\approx 221$  eV) del Mo; de  $\approx 6$  eV en el espectro **a** hasta  $\approx 12$  eV en el espectro **e**. La figura 4.8 muestra también la evolución del grupo de transiciones  $KLL$  del carbono. A partir de una exposición de  $\approx 10^3$  L, los espectros muestran un hombro que se desarrolla en  $\approx 277$  eV (ver en la figura 4.10 con más detalle). A esta exposición, la forma del pico del carbono es semejante a la reportada para el caso de CO adsorbido sobre Mo (110) [163], lo cual sugiere la disociación de la molécula de  $\text{CO}_2$ . A medida que la exposición al  $\text{CO}_2$  aumenta, la forma del espectro Auger  $KLL$  del carbono resulta muy similar a la del grafito. Según Haas *et al* [164], esto se debe a la descomposición de parte del  $\text{CO}_2$  en sus constituyentes.

De lo expuesto se desprende que las transiciones Auger que involucran la emisión de dos electrones de la banda de valencia, en particular las transiciones  $N_{2,3}VV$  del Mo y  $KVV$  del C son las que presentan cambios significativos a medida que aumenta la exposición de la chapa de Mo al  $\text{CO}_2$ . Los cambios en las intensidades relativas en estos grupos de transiciones se deben a que la densidad de estados en la banda de valencia se modifica como consecuencia del cambio de la composición química en el entorno de





**Figura 4.8**

Espectros Auger de la chapa de Mo durante la exposición a  $\text{CO}_2$ . Temperatura de la muestra: 130 K. Izquierda: Transiciones  $N_{2,3}VV$  del Mo. Centro: Transiciones  $MNN$  del Mo. Derecha: Transiciones  $KLL$  del C. *a*) superficie limpia, *b*)  $\approx 10^3$  L, *c*)  $\approx 2 \times 10^3$  L, *d*)  $\approx 4 \times 10^3$  L y *e*)  $\approx 8 \times 10^3$  L.

los átomos emisores. En consecuencia la explicación de los cambios observados (figura 4.8) en las transiciones  $N_{2,3}VV$  del Mo y  $KVV$  del C debe encontrarse en el estudio de la estructura electrónica de la banda de valencia. Si bien las técnicas más comunes para este tipo de estudio son la espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) y por radiación ultravioleta (UPS), algunos trabajos han demostrado que es posible estudiar la banda de valencia a partir del análisis de las transiciones Auger que involucran dos electrones de esta banda en el proceso de emisión [166,195,196]. Esta aproximación parte del hecho que cualquier análisis basado en el estudio del espectro Auger tomado en forma derivada se ve afectado principalmente por dos problemas: a) imprecisión en la determinación de la posición de los picos y b) una pobre estimación de las intensidades relativas de las diferentes contribuciones. Como consecuencia, resulta difícil identificar claramente las distintas estructuras. Puesto que la posición en energía de los mínimos relativos que presenta la segunda derivada de los espectros Auger  $\left(\frac{d^2EN(E)}{dE^2} \text{ vs. } E\right)$  corresponden, en una primera aproximación, a la posición de los

máximos relativos en el espectro integrado  $(N(E) \text{ vs. } E)$ , el análisis basado en el estudio de la segunda derivada de los espectros minimiza las dificultades mencionadas dando una mejor estimación de las intensidades de las transiciones. En la figura 4.9 se muestra la evolución con la exposición al  $\text{CO}_2$  de la primera (**a**) y segunda derivada (**b**) del grupo de transiciones  $N_{2,3}VV$  del Mo. Los círculos en la figura 4.9**a** son una selección de los puntos experimentales, mientras que la línea continua es el resultado del suavizado de la totalidad de los puntos experimentales mediante un algoritmo de *splines* [197]. En la figura 4.9**b**, los círculos representan la derivada de los espectros experimentales y las líneas continuas la derivada de los espectros suavizados de la figura 4.9**a**. En los espectros de la figura 4.9**b** se observan máximos relativos en  $\approx 31.5$ ,  $\approx 29$  y  $\approx 26.5$  eV. De acuerdo con Lurie *et al* [166] y Weissmann *et al* [198], la energía de la transición Auger  $W_oX_pV_j$ , que involucra un sólo electrón de valencia  $V_j$ , está dada por:

$$E(W_oX_pV_j) = \mathcal{E}_{W_o}(Z) - \frac{1}{2} [\mathcal{E}_{X_p}(Z+1) + \mathcal{E}_{X_p}(Z)] - V_j \quad (4.16)$$

mientras que si la transición es de la forma  $W_oV_iV_j$ , es decir, si involucra dos electrones de valencia, la energía de los electrones Auger será:

$$E(W_0V_iV_j) = \mathcal{E}_{W_0}(Z) - V_i - V_j \quad (4.17)$$

en donde el término  $\mathcal{E}_X(Z)$  representa la energía del nivel  $X$  del átomo de número atómico  $Z$  y  $V_j$  representa la energía (referida al nivel de Fermi) del  $j$ -ésimo *máximo* de la densidad de estados en la banda de valencia del material. De la ecuación (4.17) se obtiene:

$$V_j = \frac{[\mathcal{E}_{W_0}(Z) - E(W_0V_jV_j)]}{2} \quad (4.18)$$

De la figura 4.9b, se infiere que la banda de valencia de la chapa de Mo presenta tres máximos. De acuerdo con la ecuación (4.18) se puede definir la escala superior indicada en dicha figura y por lo tanto los máximos mencionados están localizados en:

$$V_1 \approx \frac{(34.8 - 31.5)}{2} = 1.7 \text{ eV}, V_2 \approx \frac{(34.8 - 29)}{2} = 2.9 \text{ eV} \text{ y } V_3 \approx \frac{(34.8 - 26.5)}{2} = 4.2 \text{ eV}.$$

Esta asignación está perfectamente de acuerdo con los valores reportados por Petroff *et al* [199] quienes evaluaron teóricamente la densidad de estados del Mo. En este contexto, los picos localizados en  $\approx 23.8$  y  $\approx 22$  eV que no están representados en la figura 4.9b, corresponden a las transiciones  $N_1N_{2,3}V_1$  (en  $\approx 23.3$  eV) y  $N_1N_{2,3}V_2$  (en  $\approx 22.1$  eV). En general, la *forma*  $N(E_{W_0VV})$  de la transición Auger de energía  $E_{W_0VV}$  está dada por la ecuación [198]:

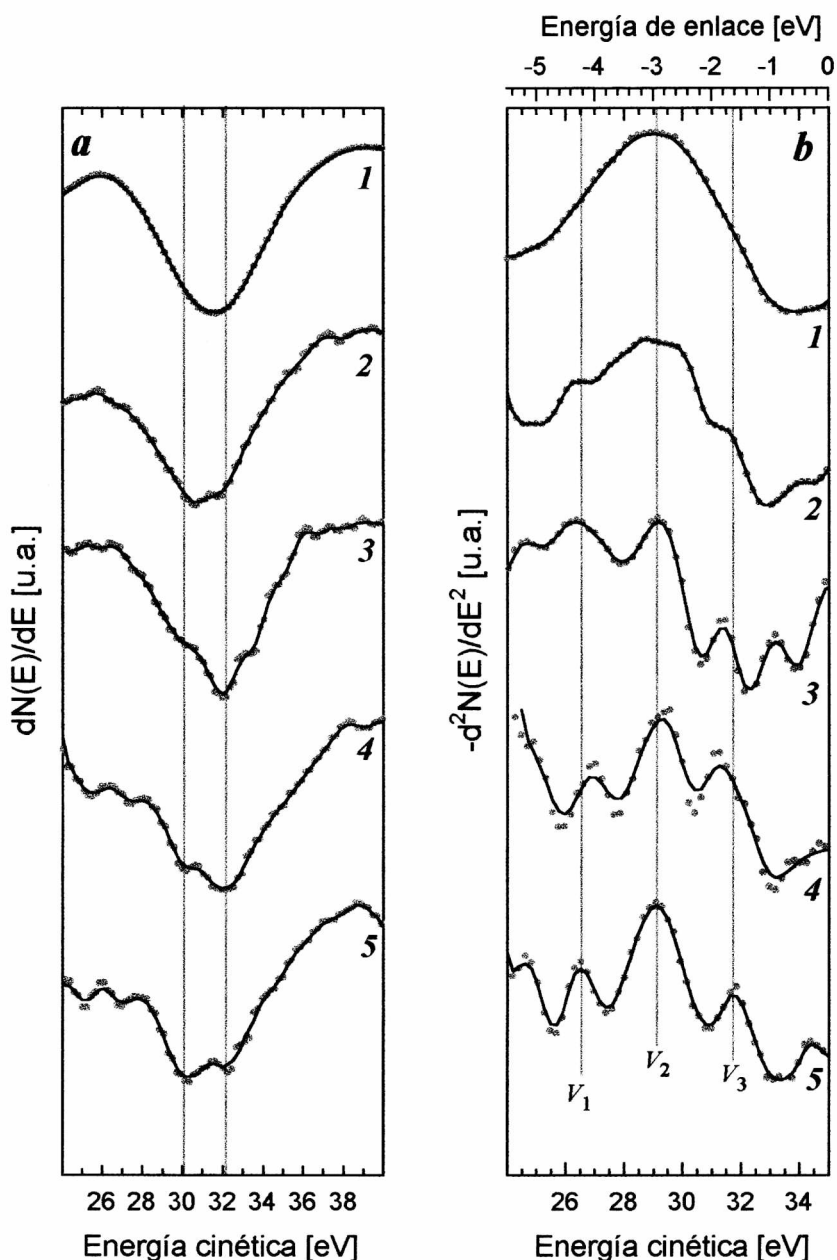
$$N(E_{W_0VV}) \approx \int_0^\ell D(V - \xi)D(V + \xi) d\xi \quad (4.19)$$

en donde  $\xi$  es un índice de suma,  $D(V)$  representa la función densidad de estados en la banda de valencia y  $\ell$  el límite de integración definido según:

$$\ell = V - E_1 \quad \text{si} \quad V \leq \frac{(E_1 + E_2)}{2} \quad (4.20a)$$

$$\ell = E_2 - V \quad \text{si} \quad V \geq \frac{(E_1 + E_2)}{2} \quad (4.20b)$$

en donde  $E_1$  y  $E_2$  representan los valores en energía de los toques superior e inferior de la banda de valencia, respectivamente. Evidentemente esta ecuación vincula la densidad de estados en la banda de valencia del sustrato con la forma de las transiciones Auger  $W_0VV$ . En consecuencia, los máximos relativos que se observan en la figura 4.9b,

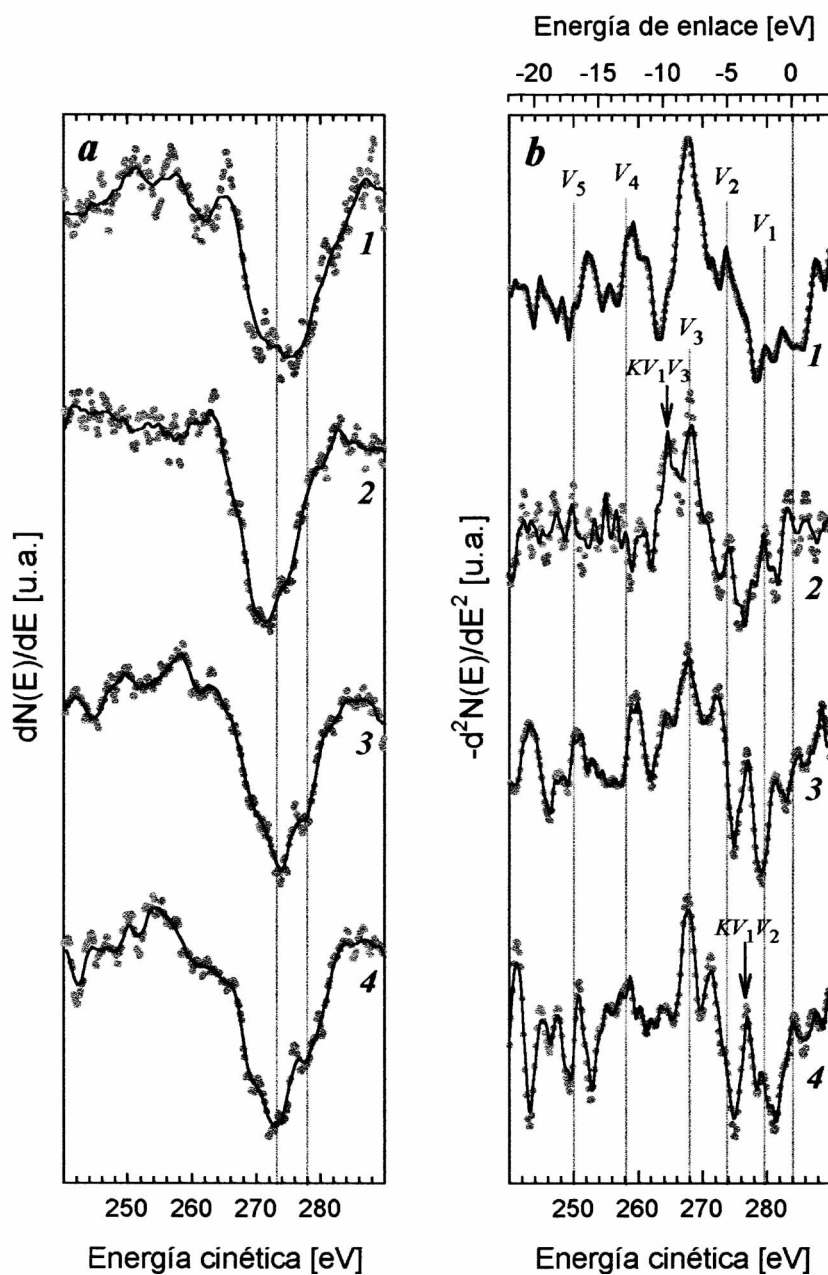


**Figura 4.9**

Evolución del grupo de transiciones Auger  $N_{2,3}VV$  del Mo durante la exposición a  $CO_2$ . *a)* y *b)*, primera y segunda derivada de los espectros, respectivamente. *1)* superficie limpia, *2)*  $\approx 10^3$  L, *3)*  $\approx 2 \times 10^3$  L, *4)*  $\approx 4 \times 10^3$  L y *5)*  $\approx 8 \times 10^3$  L. Detalles en el texto.

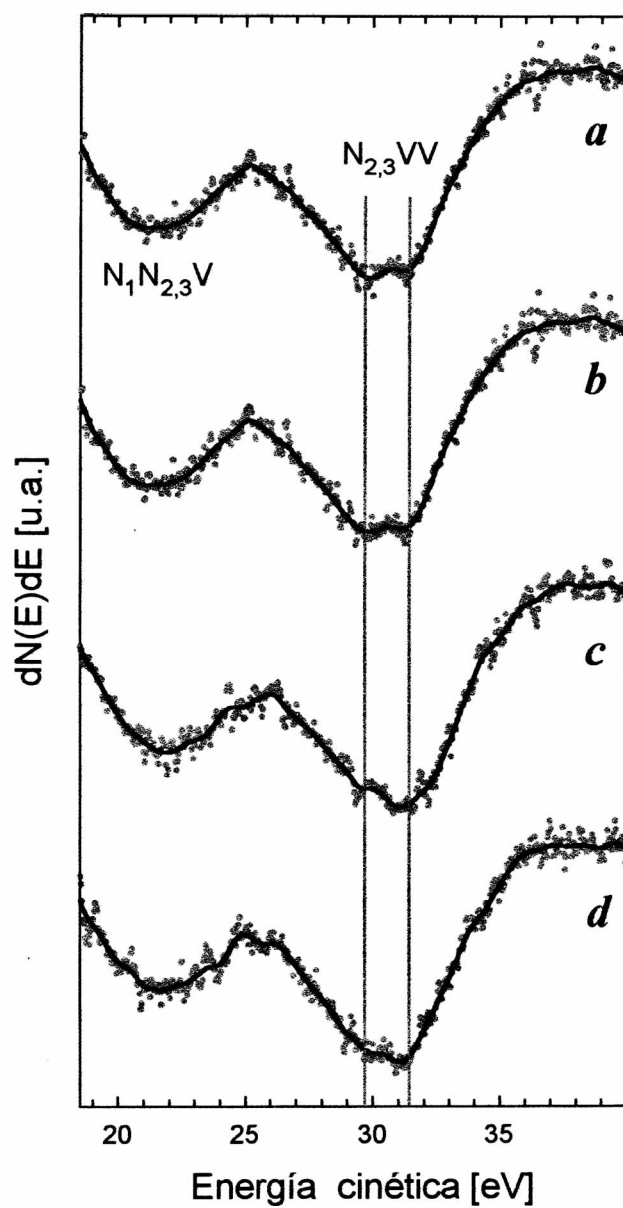
asociados con transiciones Auger del tipo  $W_0V_1V_1$  son, de acuerdo con la ecuación (4.19), proporcionales a los cuadrados de los máximos relativos de la función densidad de estados  $D(V)$ . Por esta razón, es razonable considerar que la segunda derivada del espectro Auger  $W_0VV$  refleja en primera aproximación la forma de la densidad de estados en la banda de valencia. Midiendo la altura de los picos en la banda de valencia del Mo calculada teóricamente por Petroff *et al*, y suponiendo que ésta es proporcional a su intensidad, se encuentra que la intensidad de los picos  $V_1$ ,  $V_2$ , y  $V_3$  satisfacen la relación: 0.6:1:0.9. En el espectro **2** ( $\approx 10^3$  L de  $\text{CO}_2$ ) de la figura 4.9**b**, esta relación es:  $\approx 0.4:1:0.7$ , mientras que para el espectro **5** ( $\approx 8 \times 10^3$  L de  $\text{CO}_2$ ) de la misma figura la relación es:  $\approx 0.5:1:0.4$ . Se infiere, por lo tanto que la exposición de la chapa de Mo al  $\text{CO}_2$  modifica substancialmente la estructura de la banda de valencia. En particular es notorio el incremento en la intensidad del pico  $V_1$  (en  $\approx 1.7$  eV) con respecto al pico  $V_3$  (en  $\approx 4.2$  eV).

Un análisis completamente similar al anterior se realizó para el caso de las transiciones  $KLL$  del carbono. En la figura 4.10 se muestra la evolución con la exposición a  $\text{CO}_2$  de la primera (**a**) y segunda derivada (**b**) del grupo de transiciones  $KVV$ . Los círculos y las líneas tienen el mismo significado que en la figura anterior. En la figura 4.10**b** se pueden observar máximos relativos en  $\approx 280$ ,  $\approx 277$ ,  $\approx 272$ ,  $\approx 268$ ,  $\approx 265$ ,  $\approx 258$  y  $\approx 250$  eV. Estos espectros son muy similares a los espectros del grafito reportados por Lascovich *et al* [196]. Por esta razón, la identificación de los picos en los espectros de la figura 4.10**b** se hizo a partir de la estructura de la banda de valencia del grafito. De acuerdo con Willis *et al* [200] la banda de valencia del grafito presenta máximos relativos localizados en:  $V_1 \approx 2$ ,  $V_2 \approx 5$ ,  $V_3 \approx 8$ ,  $V_4 \approx 13$  y  $V_5 \approx 17$  eV (escala superior en la figura 4.10**b**). Con estos valores y utilizando la ecuación (4.18) los picos en los espectros de la figura 4.10**b** corresponden a las transiciones:  $KV_1V_1$  (en  $\approx 280$  eV),  $KV_2V_2$  (en  $\approx 272$  eV),  $KV_3V_3$  (en  $\approx 268$  eV),  $KV_4V_4$  (en  $\approx 258$  eV) y  $KV_5V_5$  (en  $\approx 250$  eV). Los picos en  $\approx 277$  eV y  $\approx 265$  eV pueden estar asociados con la transiciones  $KV_1V_2$  y  $KV_3V_4$  respectivamente. De acuerdo con Lascovich, la transición  $KV_3V_4$  en el espectro del grafito podía eliminarse por bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$ , por esta razón, ésta transición fue atribuida a carbono ligado al oxígeno dado que éste estaba presente en el gas residual. En nuestro caso, la intensidad de esta transición alcanza un máximo luego de una exposición de  $\approx 2 \times 10^3$  L de



**Figura 4.10**

Evolución del grupo de transiciones Auger  $KVV$  del C durante la exposición a  $CO_2$ . *a*) y *b*), primera y segunda derivada de los espectros, respectivamente. 1)  $\approx 10^3$  L, 2)  $\approx 2 \times 10^3$  L, 3)  $4 \times 10^3$  L y 4)  $8 \times 10^3$  L. Más detalles en el texto.



**Figura 4.11**

Evolución del grupo de transiciones Auger  $N_{2,3}VV$  del Mo durante la exposición de la muestra al haz de electrones (2 keV,  $\approx 1\mu\text{A}$ ). *a*)  $\approx 6 \times 10^3$  L de  $\text{CO}_2$ , *b*) después de  $\approx 5$  min., *c*) después de  $\approx 10$  min. y *d*) después de  $\approx 25$  min de exposición al haz de electrones. Más detalles en el texto.

CO<sub>2</sub> y podría indicar la presencia de CO proveniente de la descomposición de la molécula de CO<sub>2</sub> al comienzo de la exposición (ver sección 4.2.1). Puesto que la intensidad de la transición  $KV_1V_2$  se incrementa con la exposición (espectros **1-4**), es posible atribuir este hecho a la adsorción en multicapas de CO<sub>2</sub> sin disociar.

Es bien conocido que un haz de electrones de características similares al usado en nuestros experimentos puede interactuar fuertemente con las especies adsorbidas sobre un sustrato determinado. Como resultado de esta interacción, el adsorbato puede disociarse dando origen a una gran variedad de especies (neutras o cargadas) las cuales pueden desorber o permanecer adsorbidas en la superficie. En particular, el haz de electrones disocia las moléculas de CO adsorbidas sobre una superficie de Mo dando origen a la formación de una capa de carbono adsorbido con una estructura de tipo grafitico [164,167]. La figura 4.11 muestra el efecto del haz de electrones (espectros **b-d**) sobre la transición  $N_{2,3}VV$  del Mo luego de ser expuesta a  $\approx 6 \times 10^3$  L de CO<sub>2</sub> (espectro **a**). La energía del haz fue de  $\approx 2$  keV. La corriente de electrones medida en la muestra fue de  $\approx 1 \mu\text{A}$ . Luego de 5 minutos de bombardeo (espectro **b**) no se observa ningún cambio significativo en este grupo de transiciones. Lo contrario ocurre después de 15 y 25 minutos de bombardeo con el haz de electrones (espectros **c** y **d**). En particular, nótese la disminución en la intensidad relativa de los picos en  $\approx 30$  eV y en  $\approx 32$  eV con el tiempo de exposición al haz de electrones. Puesto que la intensidad relativa de estos picos aumenta durante la exposición al CO<sub>2</sub> (ver figura 4.9a), se puede concluir que el haz de electrones favorece la desorción de las moléculas de CO<sub>2</sub> desde la superficie de Mo policristalino. Este efecto es notable solo después de una exposición al haz de electrones superior a  $\approx 3 \times 10^{-4}$  C ( $\approx 5 \mu\text{A min}$ ). Es importante notar que este efecto del haz de electrones está ausente en nuestros espectros Auger, debido a que estos fueron tomados a alta velocidad de barrido.

### 4.3.2 Curvas de adsorción de CO<sub>2</sub>

La adsorción de CO<sub>2</sub> fue monitoreada siguiendo las señales Auger:  $KLL$  del oxígeno ( $\approx 510$  eV),  $KLL$  del carbono (en  $\approx 271$  eV) y  $M_{4,5}N_{2,3}V$  del Mo (en  $\approx 186$  eV). Durante la exposición al CO<sub>2</sub>, se tomó un espectro Auger completo (10-600 eV) cada 2 L ( $\approx 100$  s) hasta una exposición máxima de 150 L. Para minimizar el efecto del haz de



electrones sobre el sistema CO<sub>2</sub>/Mo, y para reducir la diferencia en exposición entre la detección de los picos Auger del Mo y el O, cada espectro Auger se adquirió en forma automática en ≈20 s. En el tiempo entre espectros (≈80 s) el haz de electrones fue obturado mecánicamente. Los espectros se tomaron en forma derivada, usando un haz de electrones de 2 keV de energía, de incidencia normal a la muestra, una amplitud de modulación de 2 eV<sub>p-p</sub> y una constante de tiempo de 10 ms. La corriente de electrones medida en la muestra fue de ≈1 μA. La figura 4.12a muestra las curvas de adsorción, es decir, la relación entre la altura pico a pico de las señales Auger: O<sub>510</sub>/Mo<sub>186</sub> (●) y C<sub>272</sub>/Mo<sub>186</sub> (⊖) en función de la exposición a CO<sub>2</sub>. De la curva de adsorción, suponiendo un factor de sensibilidad relativa de ≈0.45 entre el C y el Mo (véase tabla 3.7) y corrigiendo la señal Auger del Mo para tener en cuenta únicamente la capa superficial (ver sección 3.3.2), se calculó el cubrimiento  $\theta$  de CO<sub>2</sub>, definido por la relación entre el número de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas y el número de átomos de Mo en la capa más externa. Los puntos así obtenidos se muestran en la figura 4.12b (⊕). La cinética de la adsorción, se determinó siguiendo el procedimiento descrito por Yates *et al* [201] en el cual, la velocidad de adsorción se puede expresar, dentro del modelo de Langmuir, por la expresión:

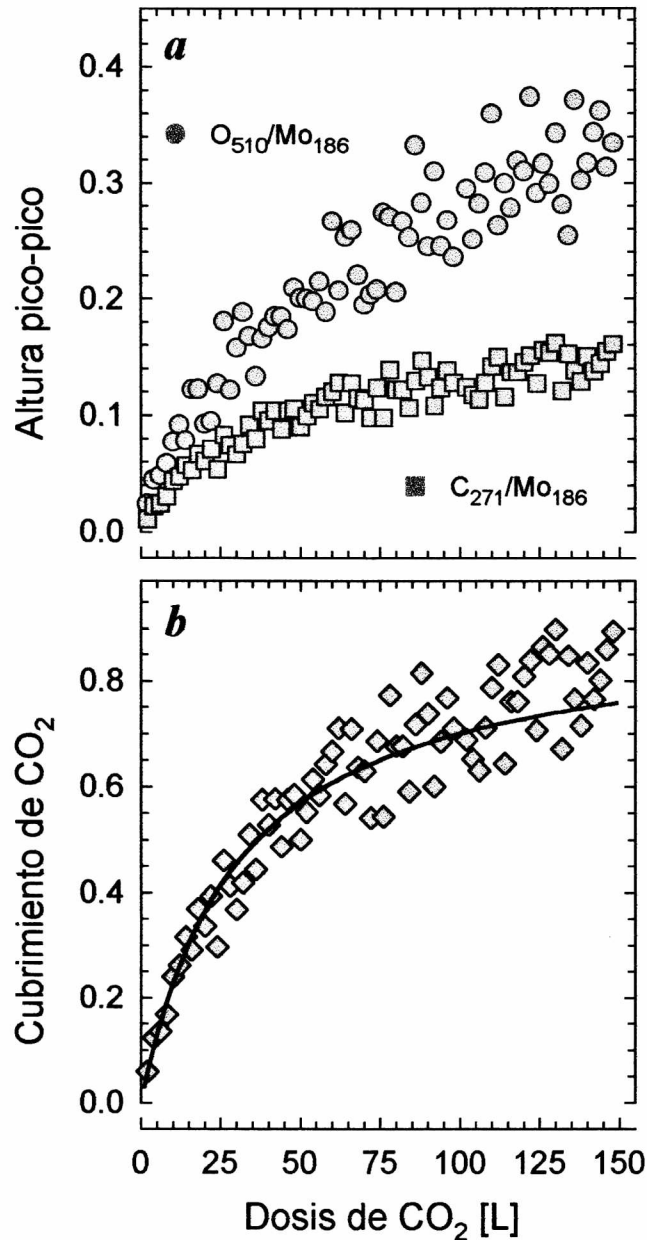
$$\frac{d\theta}{d\varepsilon} = \frac{2^{(2-m)} S_o (1-\theta)^m}{N_S} \quad (4.21)$$

en donde  $(1-\theta)$  representa la fracción de sitios disponibles (vacíos),  $S_o$  es el coeficiente de adhesión inicial (ver sección 1.2.1) de la molécula de CO<sub>2</sub> sobre un sitio vacío,  $\varepsilon$  representa la exposición,  $N_S$  la densidad superficial de átomos de Mo y  $m$  es un parámetro que indica el número de sitios adyacentes (libres) necesarios para que la molécula incidente pueda adsorberse. El valor de  $m$  se puede estimar a partir del

cubrimiento  $\theta$ . Si la gráfica de  $-\ln(1-\theta)$  vs.  $\left(\frac{2\varepsilon}{N_S}\right)$  es una línea recta,  $m=1$ . Si la gráfica

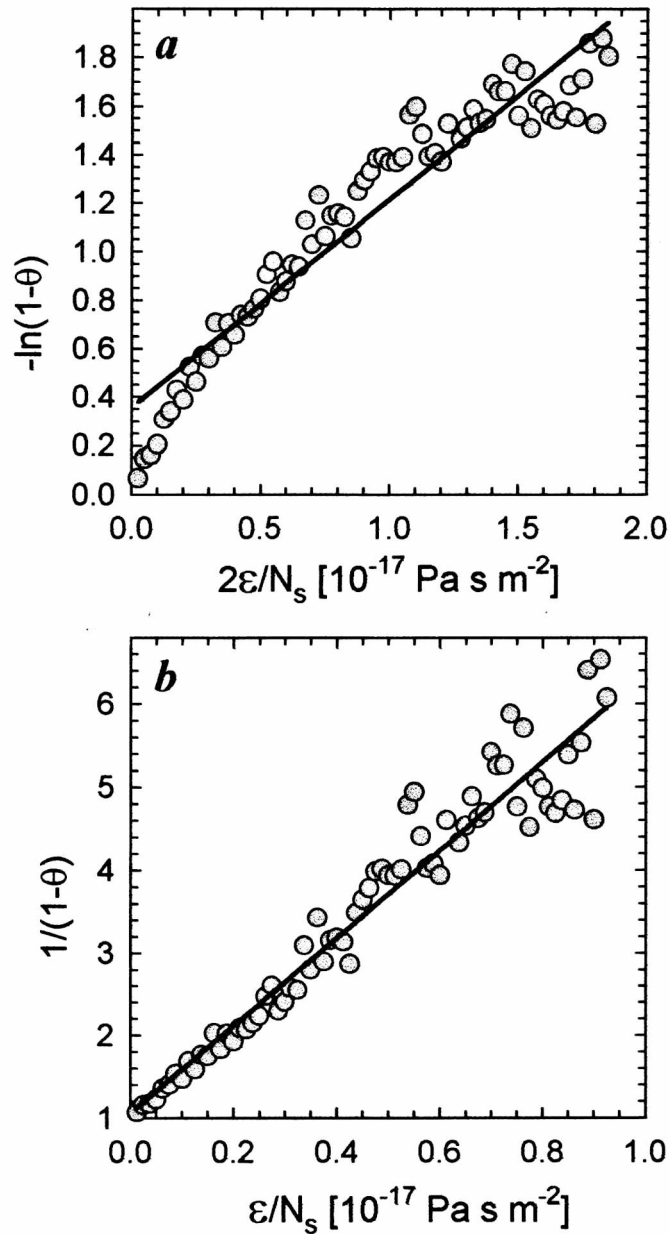
de  $\frac{1}{(1-\theta)}$  vs.  $\left(\frac{\varepsilon}{N_S}\right)$  es una línea recta, entonces,  $m=2$ . En la figura 4.13 se ilustran los

dos casos. Los símbolos representan los puntos experimentales mientras que las líneas



**Figura 4.12**

*a)* Curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Mo obtenidas a partir de los espectros Auger. Los círculos (●) representan la relación O<sub>510</sub>/Mo<sub>186</sub>. Los cuadrados (■) la relación C<sub>271</sub>/Mo<sub>186</sub>. *b)* Cubrimiento de CO<sub>2</sub> durante la adsorción a 130 K. Los rombos (◆) representan los puntos experimentales, la línea continua fue obtenida de un modelo para la cinética de la adsorción. Detalles en el texto.



**Figura 4.13**

Curvas de Langmuir para determinar el orden  $n$  de la cinética de la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre Mo. Los puntos experimentales de la figura 4.12b se han graficado en términos de las expresiones cinéticas para la adsorción en: *a*) un sitio y *b*) dos sitios. Mas detalles en el texto.

en negro son el resultado de la regresión lineal correspondiente. Para la elaboración de estas gráficas, se tomó un valor de  $N_S=1.6 \times 10^{19}$  átomos/m<sup>2</sup>, calculado a partir de la densidad del Mo. De esta figura se infiere que  $m=2$  para la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre la chapa de Mo. En consecuencia, los puntos experimentales (⊕) en la figura 4.12b se ajustaron (línea en negro), integrando numéricamente la ecuación (4.21) por el método de Runge-Kutta (paso 10<sup>-2</sup> L). A partir del ajuste se estimó un coeficiente de adhesión inicial para el CO<sub>2</sub> sobre la chapa de Mo a  $T \approx 130$  K de:  $S_o \approx 0.18$ , en concordancia con el valor publicado para el CO<sub>2</sub> sobre Mo policristalino a  $T \approx 300$  K,  $S_o \approx 0.6$  [50].

### 4.3.3 Cambio de la función trabajo durante la adsorción de CO<sub>2</sub>

El cambio de la función trabajo ( $\Delta e\phi$ ) durante la adsorción de CO<sub>2</sub> se midió con el analizador cilíndrico de energía (CMA) del espectrómetro de electrones Auger. En este método, se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie y se registra la distribución de electrones secundarios verdaderos  $N(E)$  emitidos por la muestra en un entorno de  $\approx 5$  eV [202-204]. El valor de energía en el que se produce el despegue de la curva es proporcional a la función trabajo de la superficie en la zona irradiada por el haz primario. En general, si desde una muestra de función trabajo  $e\phi_m$  se emite un electrón con una energía cinética  $E_k$ , este será detectado por el analizador (CMA) con una energía cinética  $E'_k$  dada por:

$$E'_k = E_k + e\phi_m - e\phi_a \quad (4.22)$$

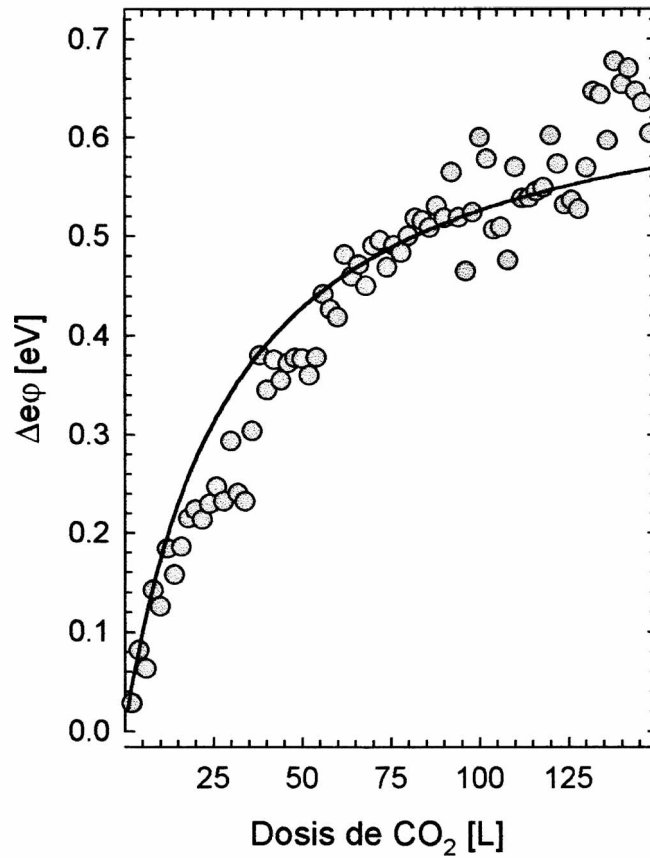
en donde  $e\phi_a$  representa la función trabajo del analizador. Los electrones emitidos por la muestra con una energía  $E_k=0$  eV, serán detectados por el analizador a una energía de  $E'_k = e\phi_m - e\phi_a$ , lo que representa la diferencia en la función trabajo entre la muestra y el analizador. Para evitar la detección de electrones a energías negativas, es decir, cuando  $e\phi_a > e\phi_m$  se aplica una diferencia de potencial  $V_g$  entre el analizador y la muestra. En la práctica se polariza la muestra a  $-V_g$ . Este potencial de aceleración desplaza la distribución de electrones secundarios a una región más adecuada para el analizador. El despegue de la curva aparecerá en:

$$E'_k = e\phi_m - e\phi_a + eV_g \quad (4.23)$$

Debido a la resolución finita del analizador de energía,  $\Delta E = 0.6\% E$  a una energía  $E$ , el despegue de la curva de electrones secundarios no es abrupto. Por esta razón, experimentalmente, la diferencia de función trabajo se determina extrapolando la máxima pendiente de la curva  $N(E)$  hasta la línea de base [205]. La figura 4.14 (■) muestra los resultados. La muestra se polarizó a -27 V. Durante la exposición a  $\text{CO}_2$ , se tomó un espectro (26-32 eV) cada 2 L ( $\approx 100$  s) hasta una exposición máxima de 150 L. Cada espectro fue adquirido en forma automática en  $\approx 4$  s. Como siempre, en el intervalo entre espectros se obturó el haz de electrones para reducir las perturbaciones.

Los estudios sobre la interacción de  $\text{CO}_2$  con diversos metales de transición con diferentes orientaciones cristalográficas [39], muestran un incremento en la función trabajo del metal para bajas exposiciones de  $\text{CO}_2$ . Dependiendo de la temperatura del sustrato ( $T < 100$  K), la función trabajo pasa por un máximo relativo antes de alcanzar un valor de saturación a altas exposiciones. Si la temperatura del sustrato es de  $T \approx 140$  K, la función trabajo solo alcanza un valor de saturación y no decrece con el incremento en la exposición. Estas observaciones sugieren la coexistencia (al menos a bajas temperaturas) de por lo menos dos especies químicas diferentes, una de las cuales incrementa la función trabajo y una segunda que a altas exposiciones produce una disminución en dicho valor. Estudios llevados a cabo principalmente con XPS y HREELS han mostrado que la molécula lineal de  $\text{CO}_2$  adsorbida físicamente es la responsable de la disminución en la función trabajo, mientras que la quimisorción de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$  incrementa la función trabajo de la superficie. En la figura 4.14 se observa un incremento de  $\approx +0.6$  eV en el valor de la función trabajo de la chapa de Mo luego de una exposición de 150 L de  $\text{CO}_2$ . Este valor es comparable al reportado para la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre películas de Fe ( $\approx +0.5$  eV) [206] y sobre Ni(110) ( $\approx +0.6$  eV) [207]. Por extensión, el incremento en la función trabajo de la chapa de Mo puede ser atribuido a la quimisorción de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$ , hecho que avala la hipótesis sobre la interacción del  $\text{CO}_2$  con la chapa de Mo propuesto en la sección 4.2.4.

En términos generales, el cambio en la función trabajo de un metal en función del cubrimiento de partículas adsorbidas presenta dos características bien definidas [26]: 1) un cambio  $\Delta e\phi$  casi lineal para bajos cubrimientos, lo cual es indicativo de la interacción adsorbato-sustrato y 2) una marcada desviación de la linealidad que aumenta con el



**Figura 4.14**

Cambio en la función trabajo de la chapa de Mo durante la adsorción de CO<sub>2</sub>. Los círculos (●) representan los puntos experimentales. La línea continua representa el resultado del ajuste con un modelo tipo Helmholtz. Mas detalles en el texto.

incremento del cubrimiento como consecuencia de la interacción adsorbato-adsorbato. Se han desarrollado modelos más o menos complejos para interpretar los cambios ( $\Delta e\phi$ ) en la función trabajo. El modelo más sencillo consiste en considerar la formación de una capa dipolar continua en la superficie debido a la presencia de la fase adsorbida. En este modelo  $\Delta e\phi$  está dado por la ecuación de Helmholtz (condensador de placas paralelas):

$$\Delta e\phi = \pm \frac{eN_a\mu_n}{\epsilon_o} \quad (4.24)$$

donde,  $e$  es la carga del electrón,  $N_a$  es el número de partículas adsorbidas (en este caso independientemente del tipo de sitio),  $\epsilon_o$  es la permitividad eléctrica del vacío y  $\mu_n$  es la componente perpendicular a la superficie del momento dipolar de la partícula adsorbida.

Teniendo en cuenta que el cubrimiento  $\theta$  se define como  $\theta = \frac{N_a}{N_s}$  con  $N_s$  el número total de sitios, entonces la ecuación (4.24) se puede expresar como:

$$\Delta e\phi = \pm \left( \frac{eN_s\mu_n}{\epsilon_o} \right) \theta = \pm K\theta \quad (4.25)$$

La ecuación anterior relaciona directamente el cambio de función trabajo y el cubrimiento. De esta manera, los puntos experimentales (⊕) de la figura 4.14 se ajustaron con la función  $\theta(\epsilon)$ , línea continua en la figura 4.12b. Se obtiene así un valor para la constante de proporcionalidad de  $K \approx 0.75$ . suponiendo un valor de  $N_s = 1.6 \times 10^{19}$  sitios/m<sup>2</sup>, se obtiene un valor de  $\mu_n \approx 4.15 \times 10^{-31}$  C m = 0.12 D. La línea en negro en la figura 4.14 es el resultado del ajuste así obtenido. Se puede observar que dentro de las limitaciones del modelo el ajuste es bastante satisfactorio. A partir de éste valor y suponiendo que la molécula de CO<sub>2</sub> se adsorbe sobre la chapa de Mo con una simetría C<sub>2v</sub> (ver figura 4.6), el ángulo O-C-O es de  $\approx 120^\circ$ . De acuerdo con Freund [40], para esta configuración, el ángulo O-C-O estimado a partir de calculos teóricos es de  $\approx 133^\circ$ .





---

# 5

## INTERACCION DEL OXIGENO CON LA CHAPA DE MOLIBDENO

---

### 5.1 Generalidades

### 5.2 Difracción de Rayos X (XRD)

5.2.1 Indexado del espectro y determinación de los parámetros de la celda unidad

5.2.2 Estimación del espesor de la capa de óxido

### 5.3 Espectroscopía de Desorción Térmica Relámpago (FTDS)

### 5.4 Medidas de Función Trabajo Fotoeléctrica (WF)

### 5.5 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

5.5.1 Curvas de adsorción de O<sub>2</sub>

5.5.2 Cambio de la función trabajo durante la adsorción de O<sub>2</sub>

5.5.3 Cambios en los espectros Auger de la chapa de Mo debidos a la interacción con O<sub>2</sub>

### 5.6 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

5.6.1 Evolución de los espectros de pérdida de energía de la chapa de Mo durante el proceso de oxidación

5.5.2 Evaluación de la sección eficaz de dispersión inelástica de la chapa de Mo oxidada

---



# 5

## INTERACCIÓN DEL OXÍGENO CON LA CHAPA DE MOLIBDENO

### 5.1. Generalidades

El interés por el estudio de la interacción del oxígeno con superficies de metales de transición está dado no solamente por su importancia en procesos catalíticos sino también por que la adsorción del oxígeno se considera la primera etapa en el proceso de oxidación de la superficie.

La interacción del oxígeno ( $O_2$ ) con la chapa de Mo se estudió mediante espectroscopia de desorción térmica relámpago (FTDS), medidas de función trabajo fotoeléctrica (WF), espectroscopia de electrones Auger (AES), cambios de función trabajo ( $\Delta e\phi$ ), espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) y difracción de rayos X (XRD).

Los experimentos de FTD y medidas de función trabajo fotoeléctrica (WF) se realizaron en el sistema sUAV-1, mientras que los experimentos de AES, EELS y  $\Delta e\phi$  se llevaron a cabo en el sistema sUAV-2. En los dos sistemas se utilizó  $O_2$  99.998% de pureza nominal, provisto por la firma Messer-Griessheim de Alemania.

Antes de cada exposición a  $O_2$ , la chapa de Mo se limpió de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo 3. El estado de limpieza de la superficie se controló con medidas de función trabajo fotoeléctrica en el sUAV-1 y mediante AES en el sUAV-2.

Los espectros de XRD se tomaron en el Laboratorio Nacional de Difracción, LANADI (CONICET-UNLP) en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata.

## 5.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Los óxidos de molibdeno, así como los de Cr, V, W etc., presentan una gran variedad estructural. Sin embargo, solo dos de ellos son estables inclusive a temperaturas por encima de los  $\approx 1000$  K. El  $\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo}^{6+}$ , óxido  $\alpha$ ) y el  $\text{MoO}_2$  ( $\text{Mo}^{4+}$ , óxido  $\delta$ ). La reducción sucesiva del  $\text{MoO}_3$  da origen a compuestos con valencias intermedias como:  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  y  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  entre otros [208]. Con el ánimo de obtener de la chapa de Mo oxidada espectros *patrón* de AES, EELS y XPS, que permitieran, por comparación, establecer el estado de la superficie durante la exposición de la chapa de Mo al oxígeno, que es uno de los objetivos de este trabajo, se oxidaron sendos trozos de la chapa de Mo según el procedimiento descrito por Hauffe [209] y Fromhold [210]. Para este efecto se construyó un dispositivo en vidrio (cuarzo y *pyrex*) que permite calentar en forma controlada la chapa de Mo en un flujo permanente de oxígeno a una atmósfera de presión. La chapa de Mo que se empleó tenía las mismas características y pureza a las empleadas en los demás experimentos. La temperatura del tubo de cuarzo sobre el cual se encuentra la chapa, se midió con un termopar tipo K. Durante el proceso de oxidación, la muestra se mantuvo a  $T \approx 700$  K. Con tiempos de exposición de  $\approx 6.48 \times 10^4$ ,  $\approx 1.44 \times 10^5$  y  $\approx 3.6 \times 10^5$  s ( $\approx 18$ , 40 y 100 horas) se obtuvieron muestras con capas de óxido de diferentes espesores. Adicionalmente una de las muestras se pulverizó por oxidación total según el procedimiento descrito. Para establecer la estructura de la capa de óxido, las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X. El tubo de rayos X (ánodo de Cu,  $K_{\alpha 1} = 1.54060$  Å) fue operado a  $\approx 40$  kV y  $\approx 30$  mA. El barrido angular ( $2\theta$ ) fue de  $10.00^\circ$  a  $70.00^\circ$ , con un paso  $\Delta\theta = 0.02^\circ$ . Los espectros obtenidos se muestran en la figura 5.1. El espectro de XRD 5.1*a*, corresponde a la muestra en polvo, mientras que en las figuras 5.1*b* y 5.1*c* se muestran los espectros de XRD del  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ , simulados a partir de la información sobre la posición e intensidades relativas de los picos de difracción contenidas en las fichas 35-609 y 32-671 de la base de datos JCPDS-ICDD (1995). Comparando los espectros *a* y *b* de la figura 5.1 se puede concluir que el procedimiento de oxidación anteriormente descrito promueve la formación de la especie  $\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo}^{6+}$ , óxido  $\alpha$ ). Los espectros de XRD de las chapas de Mo expuestas al flujo de  $\text{O}_2$  a una presión de  $\approx 1 \times 10^5$  Pa y a

$T \approx 700$  K, indican la formación del mismo tipo de óxido ( $\text{MoO}_3$ ). En estos espectros (no mostrados) se observa además el pico de difracción en  $\approx 58.58^\circ$ , asociado a las reflexiones en los planos (200) del molibdeno (ver figura 3.2). La intensidad de este pico disminuye con el tiempo de exposición, es decir con el espesor de la capa de óxido formada.

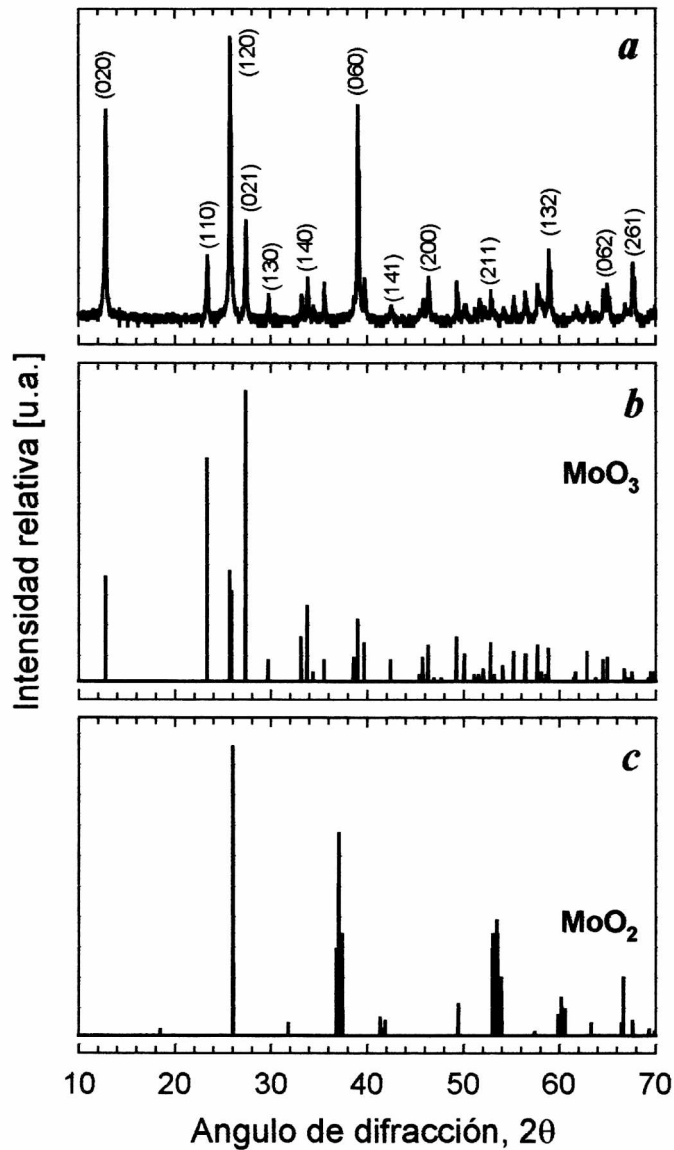
Se conoce de la literatura que el  $\text{MoO}_3$  cristaliza en el grupo espacial  $Pbnm-2h$  con cuatro unidades de  $\text{MoO}_3$  en la celda unidad. La fase  $\alpha$ , la misma que fue detectada en nuestro caso, tiene una celda unidad ortorrómbica de dimensiones  $a_o = 3.963$  Å,  $b_o = 13.855$  Å y  $c_o = 3.696$  Å [208]. La estructura geométrica del  $\text{MoO}_3$  tal como fue establecida por Kihlberg [211], muestra que los átomos de Mo están rodeados por cuatro átomos de oxígeno localizados a una distancia de 1.94, 1.95, 1.73 y 1.67 Å y dos átomos más de oxígeno ubicados a una distancia considerablemente mayor: 2.25 y 2.33 Å. Este hecho indica claramente, al menos desde el punto de vista geométrico, la existencia de tres tipos de átomos de oxígeno en la esfera de coordinación de los átomos de Mo. Los cuatro átomos de oxígeno más cercanos al del Mo tienden a formar un arreglo tetraédrico con ángulos O-Mo-O de  $143^\circ$ ,  $104^\circ$  y  $98^\circ$  que difieren significativamente de los correspondientes a un arreglo octahédrico ( $180^\circ$  y  $90^\circ$ ). En consecuencia, la fase  $\alpha$  del  $\text{MoO}_3$  puede pensarse como formada por tetraedros de  $\text{MoO}_4$  compartiendo esquinas con átomos de oxígeno y formando cadenas en la dirección del eje  $c$ . Con interacciones adicionales entre estas cadenas se construyen cadenas bi-dimensionales.

### 5.2.1 Indexado del espectro y determinación de los parámetros de la celda unidad

El indexado del espectro de difracción **a** de la figura 5.1 se hizo por comparación directa con el espectro patrón (espectro **b**). Una vez indexado el espectro de XRD, es posible estimar los parámetros de red de la celda unidad a partir de ecuación de Bragg en forma cuadrática [177]:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \left( \frac{\lambda}{2a_o} \right)^2 h^2 + \left( \frac{\lambda}{2b_o} \right)^2 k^2 + \left( \frac{\lambda}{2c_o} \right)^2 l^2 = x_1 h^2 + x_2 k^2 + x_3 l^2 \quad (5.1)$$

en donde  $a_o$ ,  $b_o$  y  $c_o$  representan los parámetros de la celda unitaria (ortorrómbica),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $h$ ,  $k$  y  $l$  los índices de Miller de la familia de



**Figura 5.1**

Espectros de difracción de rayos X. ( $\text{Cu}$ ,  $K_{\alpha 1}=1.54 \text{ \AA}$ ) *a*) muestra en polvo, *b*) espectro de difracción del  $\text{MoO}_3$  (fase  $\alpha$ ) y *c*) espectro de difracción del  $\text{MoO}_2$  (fase  $\delta$ ). Los espectros *b* y *c* fueron calculados según datos publicados para muestras en polvo. Mas detalles en el texto.

planos que originan la reflexión. Para evaluar  $a_o$ ,  $b_o$  y  $c_o$ , es necesario solucionar un sistema de tres ecuaciones, cada una de ellas con la forma de la (5.1) y asociada con una de las reflexiones mostradas en el espectro 5.1a. Este sistema de ecuaciones se puede expresar en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{sen}^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} \\ \text{sen}^2 \theta_{h_2 k_2 l_2} \\ \text{sen}^2 \theta_{h_3 k_3 l_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

el sistema de ecuaciones (5.2) tiene una única solución si el determinante  $D_C$  de los coeficientes satisface la condición:

$$D_C = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 \end{vmatrix} \neq 0 \quad (5.3)$$

usando el método de Cramer [212], la solución del sistema de ecuaciones (5.2) esta dada por:

$$x_1 = \frac{D_1}{D_C}, \quad x_2 = \frac{D_2}{D_C}, \quad x_3 = \frac{D_3}{D_C} \quad (5.4)$$

en donde los términos de la forma  $D_j$  representan el valor del determinante obtenido al remplazar los elementos de la  $j$ -ésima columna en  $D_C$  (ecuación 5.3) por los elementos del vector columna  $\vec{b}$ , definido en la ecuación (5.2). Los valores así obtenidos son:  $a_o=3.953$  Å,  $b_o= 13.756$  Å y  $c_o=3.690$  Å, en muy buena concordancia con los valores publicados:  $a_o=3.963$  Å,  $b_o= 13.855$  Å y  $c_o=3.696$  Å [208].

### 5.2.2 Estimación del espesor de la capa de óxido

Los espectros de XRD de la chapa de Mo oxidada, muestran que la intensidad de la reflexión (200) del Mo disminuye a medida que se incrementa el tiempo de exposición a O<sub>2</sub>, tal como se muestra en la figura 5.2a. Utilizando este hecho, es posible estimar el espesor de la capa de óxido: La atenuación de la intensidad  $I_o$  de un haz de fotones que recorre una distancia  $x$  en el seno de un material caracterizado por un coeficiente de absorción lineal  $\mu$  se puede evaluar a partir de la ecuación:

$$I(x) = I_o e^{-(\mu x)} \quad (5.5)$$

en donde  $I(x)$  representa la intensidad del haz luego de recorrer una distancia  $x$ . Es común expresar la ecuación (5.5) en términos del coeficiente de absorción másico  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$  así:

$$I(x) = I_o e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (5.6)$$

en donde  $\rho$  es la densidad del material. En consecuencia, en nuestro caso, el espesor  $d_{ox}$  de la capa de óxido formado estará dada por:

$$d_{ox} = \frac{\ln\left(\frac{I_{(200)}}{I_{(200)}^o}\right)}{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{MoO}_3} \rho(\text{MoO}_3)} \quad (5.7)$$

en donde  $I_{(200)}^o$  e  $I_{(200)}$  representan la intensidad integrada del pico asociado a las reflexiones (200) en el espectro de XRD de la chapa de Mo limpia y en la oxidada, respectivamente.  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{MoO}_3}$  representa el coeficiente de absorción másico del  $\text{MoO}_3$ .

Este término se puede evaluar a partir de los valores tabulados de los coeficientes de absorción másico del Mo,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Mo}} = 164 \text{ cm}^2 \text{ gr}^{-1}$  y del O,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{O}} = 12.7 \text{ cm}^2 \text{ gr}^{-1}$ , para

radiación de longitud de onda  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  (Cu,  $K_\alpha$ ) [177]. El valor así calculado es:

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{MoO}_3} = 113.45 \text{ cm}^2 \text{ gr}^{-1}$ . De la ecuación (5.7) y con  $\rho(\text{MoO}_3) = 4.5 \text{ gr cm}^3$  [178], se

encuentra que los espesores de la capa de  $\text{MoO}_3$  son:  $\approx 380 \text{ nm}$ ,  $\approx 530 \text{ nm}$  y  $\approx 1450 \text{ nm}$  para tiempos de exposición de 18, 40 y 100 horas, respectivamente.

Bajo el supuesto que la cinética del crecimiento de la capa de óxido es un proceso controlado por la difusión, el espesor  $d_{ox}$  de la capa debe satisfacer una ley de crecimiento de tipo parabólico [213]:



$$(d_{ox})^2 = 2kt \quad (5.8)$$

en donde  $t$  es el tiempo y  $k$  es la constante de velocidad del proceso. En esta circunstancia una gráfica de  $(d_{ox})^2$  vs.  $t$  será una línea recta, como se muestra en la figura 5.2b. Los círculos (●) representan los puntos experimentales y la línea continua en negro, el resultado de una regresión lineal. El valor de la constante de velocidad, calculada a partir de la pendiente de la recta es  $k \approx 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Puesto que esta ley de crecimiento se satisface por lo menos hasta un tiempo  $t \approx 1.44 \times 10^5 \text{ s}$  ( $\approx 40$  horas), confirma la hipótesis que, al menos en esta etapa, el crecimiento de la capa de óxido está controlado por un proceso difusivo. Si se supone además, que durante todo el proceso de oxidación de la chapa de Mo, la concentración  $C$  de oxígeno en la superficie ( $x=0$ ) de la chapa es:  $C(0,t) = C(x,t)|_{x=0} = 1$ , se puede estimar el coeficiente de difusión del oxígeno en la matriz de Mo para una temperatura  $T \approx 700 \text{ K}$ , solucionando la ecuación de difusión, que en el caso uni-dimensional toma la forma:

$$\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (5.9)$$

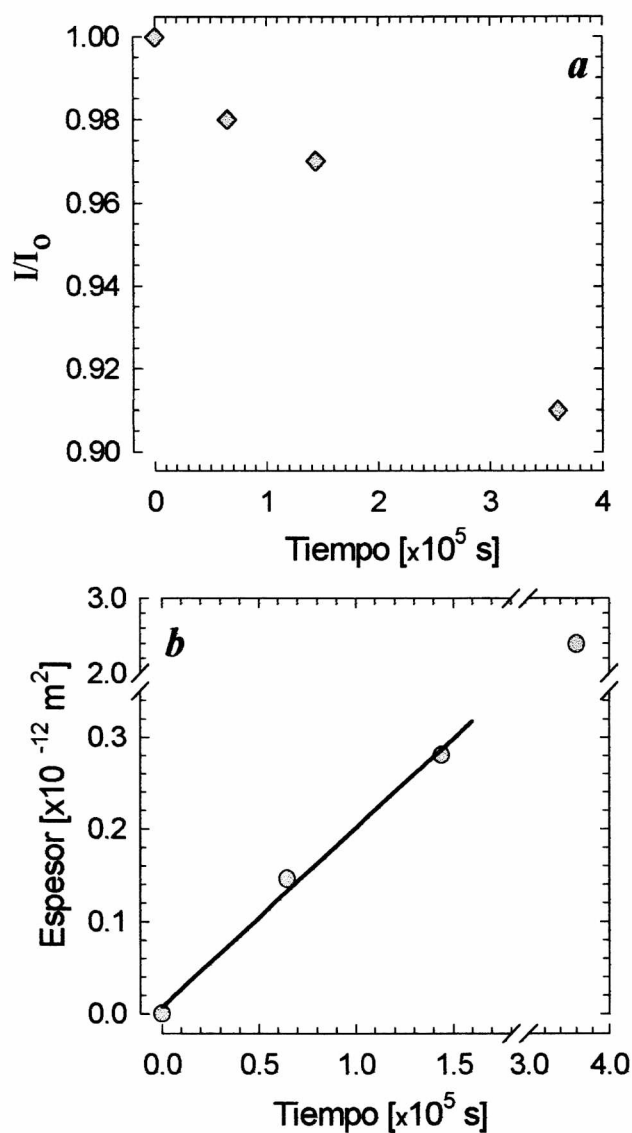
en donde  $D$  representa el coeficiente de difusión. La ecuación (5.9) tiene como solución:

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^2t}\right) \quad (5.10)$$

si se supone que para cualquier instante de tiempo  $t > 0$ , el espesor  $d_{ox}$  de la capa de óxido está determinado por la distancia  $x$  en la cual la concentración satisface la relación:

$C(x,t) = \frac{1}{2} C(0,t)$ , entonces, reemplazando los valores de  $d_{ox}$  y  $t$  de la figura 5.2b por los

valores de  $x$  y  $t$  en la ecuación (5.10), respectivamente, se obtiene un valor para el coeficiente de difusión de  $D \approx 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . El orden de magnitud de este valor concuerda con los reportados para el coeficiente de difusión del oxígeno sobre otros metales, por ejemplo, con el coeficiente de difusión del oxígeno en una matriz de Fe (fase  $\alpha$ ) a  $T \approx 1100 \text{ K}$ ,  $D \approx 7.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [209].



**Figura 5.2**

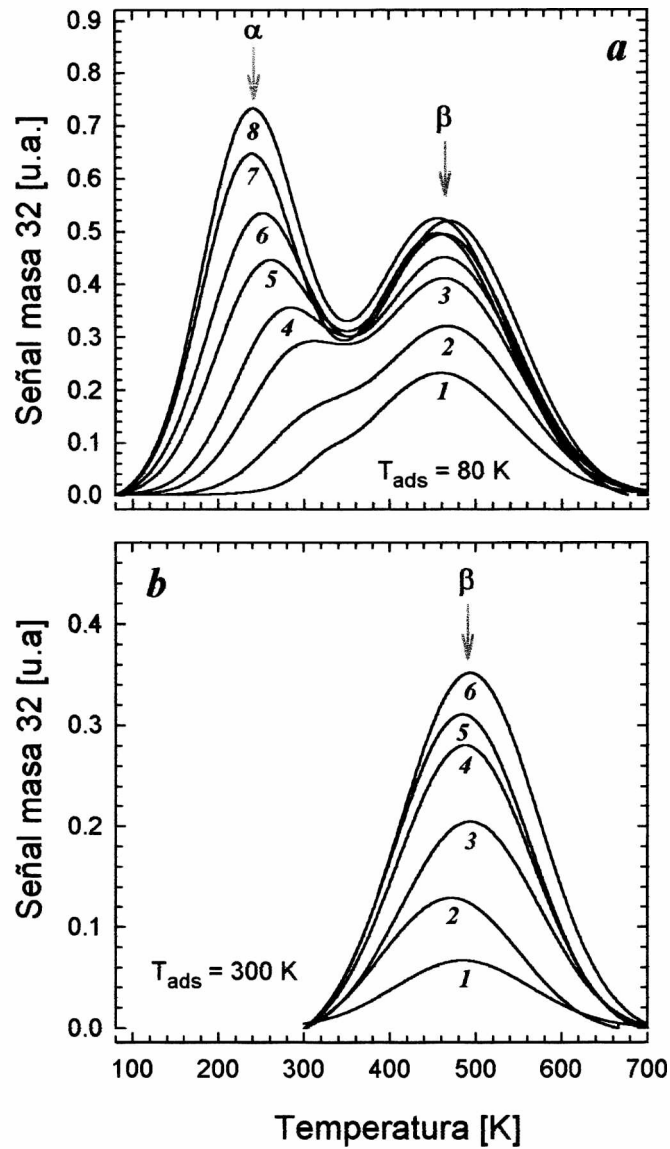
*a*) Disminución en la intensidad relativa de la reflexión (200) de la chapa de Mo en función del tiempo de interacción con  $\approx 1x10^5$  Pa de  $O_2$  a  $T \approx 700$  K, *b*) El cuadrado del espesor de la capa de óxido, evaluada a partir de la atenuación de la reflexión (200) del Mo, en función del tiempo de exposición al  $O_2$ . Mas detalles en el texto.

### 5.3. Espectroscopía de Desorción Térmica Relámpago (FTDS)

La chapa de Mo limpia fue sometida a exposiciones de O<sub>2</sub> comprendidas entre 5 y ≈330 L a una presión de ≈6.6x10<sup>-6</sup> Pa. Se llevaron a cabo dos conjuntos de medidas en las que la muestra se mantuvo a una temperatura de ≈80 K y ≈300 K durante la exposición a O<sub>2</sub>. En los experimentos de FTDS, la temperatura de la muestra se incrementó linealmente hasta ≈1100 K a una velocidad de ≈110 K s<sup>-1</sup>. En los ciclos de desorción se siguieron las señales  $m/e = 32$  (O<sub>2</sub>) y  $m/e = 16$  (O) con el espectrómetro de masa.

La figura 5.3 muestra la evolución de la señal  $m/e = 32$  del Omegatrón durante los experimentos de FTD. En **a**, la temperatura de la muestra durante la exposición a O<sub>2</sub> fue de ≈80 K mientras que en **b**, la temperatura fue de ≈300 K. En los dos conjuntos de espectros, los ejes correspondientes a la ordenada tienen las mismas unidades arbitrarias. En los experimentos de FTD no se detectó desorción de oxígeno atómico (O,  $m/e = 16$ ). Los espectros de FTD de la figura 5.3 se corrigieron según el modelo de *velocidad finita de bombeo* descrito por la ecuación (4.1). El valor de  $\tau$  (≈3) se obtuvo ajustando la parte final de los espectros originales (no mostrados) con la curva solución de la ecuación diferencial (4.2).

Usando el mismo procedimiento de deconvolución descrito en el capítulo anterior para el caso del CO<sub>2</sub> y el CO, los espectros de desorción de O<sub>2</sub> de la figura 5.3 fueron ajustados con curvas gaussianas. Dos curvas gaussianas fueron suficientes para ajustar los espectros **a**, mientras que con sólo una curva se reproducen los espectros **b**. En la figura 5.3**a**, el pico de baja temperatura, llamado pico  $\alpha$  que para bajas exposiciones desorbe a  $T \approx 320$  K, se desplaza hacia la zona de bajas temperaturas a medida que se incrementa la exposición ( $T \approx 250$  K a 330 L). Este pico no se satura aún para una exposición de ≈330 L, la máxima estudiada. El pico  $\beta$  que desorbe a  $T \approx 465$  K, se desplaza ligeramente hacia la zona de baja temperatura con el incremento de la exposición ( $T \approx 450$  K a 330 L). Este pico se satura a una exposición de ≈170 L. En el caso de adsorción a  $T \approx 300$  K, el pico  $\beta$  en la figura 5.3**b**, desorbe a bajas exposiciones a una



**Figura 5.3**

Espectros corregidos de FTD de  $O_2$ . Velocidad de calentamiento  $\beta \approx 110 K s^{-1}$ . *a)* Temperatura de adsorción  $\approx 80 K$ , 1) 5 L, 2) 10 L, 3) 30 L, 4) 50 L, 5) 75 L, 6) 170 L, 7) 250 L, 8) 330 L. *b)* Temperatura de adsorción  $\approx 300 K$ , 1) 50 L, 2) 100 L, 3) 150 L, 4) 200 L, 5) 250 L, 6) 300 L. Detalles en el texto.

temperatura  $T \approx 470$  K, presenta un leve corrimiento en la temperatura al incrementarse la exposición ( $T \approx 450$  K a 300 L) pero no se satura aún a una exposición de  $\approx 300$  L.

Puesto que la policristalinidad del sustrato justifica la existencia de una distribución continua para la energía de desorción, el análisis cuantitativo de los picos de desorción de  $O_2$  se hizo de acuerdo al modelo descrito ampliamente en la sección 4.2.3.

Suponiendo un valor de  $\frac{V}{\beta} \approx 10^{13} \text{ K}^{-1}$  en la ecuación (4.14), se obtiene solucionando la ecuación (4.15) el siguiente conjunto de resultados:

### **Espectros de desorción de $O_2$**

#### **1) Temperatura de adsorción: $\approx 80$ K:**

pico  $\alpha$ :

$$E_{do} \approx 82.7-63.5 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.86-0.66 \text{ eV})$$

$$\sigma \approx 15.4 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.16 \text{ eV})$$

pico  $\beta$ :

$$E_{do} \approx 126.9 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 1.32 \text{ eV})$$

$$\sigma \approx 23.1 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.24 \text{ eV})$$

#### **2) Temperatura de adsorción: $\approx 300$ K:**

pico  $\beta$ :

$$E_{do} \approx 130.8 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 1.36 \text{ eV})$$

$$\sigma \approx 22.1 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.23 \text{ eV})$$

La adsorción de oxígeno sobre diversas superficies de metales de transición ha sido ampliamente estudiada [214]. Se ha encontrado que en general, la quimisorción de la molécula de  $O_2$  puede ser asociativa si el enlace oxígeno-oxígeno no se rompe o disociativa en caso contrario. Sobre metales como hierro (Fe), tungsteno (W), plata (Ag), oro (Au) entre otros, se ha encontrado que la adsorción del  $O_2$  es disociativa y reversible, es decir, que desde el punto de vista termodinámico es favorable la desorción de  $O_2$  formado a partir de la recombinación del oxígeno atómico. Con esto en consideración, el pico  $\alpha$  en los espectros de FTD de la figura 5.3a, puede asociarse a la desorción de oxígeno adsorbido molecularmente mientras que el pico  $\beta$  puede relacionarse a la

desorción de  $O_2$  previamente reconstituido:  $O+O \rightarrow O_2$ . La figura 5.3b, indica que el estado asociado a la fisorción de  $O_2$  no se presenta cuando la temperatura del sustrato durante la exposición es de  $\approx 300$  K. En este caso, el pico  $\beta$  también puede relacionarse a la desorción asociativa de  $O_2$ . La temperatura de desorción del pico  $\beta$  ( $T \approx 460$  K) en nuestros experimentos de FTD es ligeramente menor a la reportada para otros sustratos [214]:  $T \approx 500-600$  K para la Ag y  $T \approx 650$  K para el Au.

## 5.4. Medidas de Función Trabajo Fotoeléctrica (WF)

Como se mostró en la sección 4.3.1, el valor absoluto de la función trabajo de la chapa de Mo limpia es  $e\phi = 4.61$  eV. Luego de exponer la muestra a  $O_2$  y antes de tomar cada espectro de desorción de la figura 5.3, se midió la función trabajo de la chapa de Mo, usando el método de Fowler. En todos los casos se obtuvo un valor de  $e\phi \approx 5.2$  eV, lo que indica que la función trabajo de la chapa de Mo se incrementa con la exposición a  $O_2$  y alcanza un valor de saturación a una exposición de  $\approx 5$  L cuando la muestra está a 80 K. Como se mencionó en la sección 2.2.1, por cuestiones de velocidad, el método de Fowler no es el más apropiado para seguir el cambio de la función trabajo  $\Delta e\phi$  de la muestra durante la exposición al  $O_2$ . El método de Anderson (ecuación 2.6) permite evaluar la función trabajo de una manera más simple y rápida. En este método, una gráfica de  $(J_m)^{\frac{1}{2}}$  vs.  $h\nu$ , con  $J_m$  el rendimiento cuántico de la muestra, es llamada curva de Anderson. Esta curva es una línea recta que intercepta el eje de la abscisa en  $e\phi$  y

cuya pendiente  $M$  está dada por:  $M = \left( \frac{\alpha A}{2k^2} \right)$ . Se observó que las curvas de Anderson

correspondientes a cada una de las medidas de WF de la chapa de Mo luego de exponer la muestra a  $O_2$  e inclusive la correspondiente a la chapa de Mo limpia, tienen muy aproximadamente la misma pendiente. Por lo tanto, es posible suponer que para exposiciones de  $O_2$  entre 0 y 5 L, las curvas de Anderson de la chapa de Mo sean líneas rectas, todas con la misma pendiente y que su intersección con el eje de la abscisa varía con la exposición. Aceptando este supuesto, se estimó el cambio en la función trabajo de la chapa de Mo en función de la exposición a  $O_2$ , midiendo el cambio en la corriente de

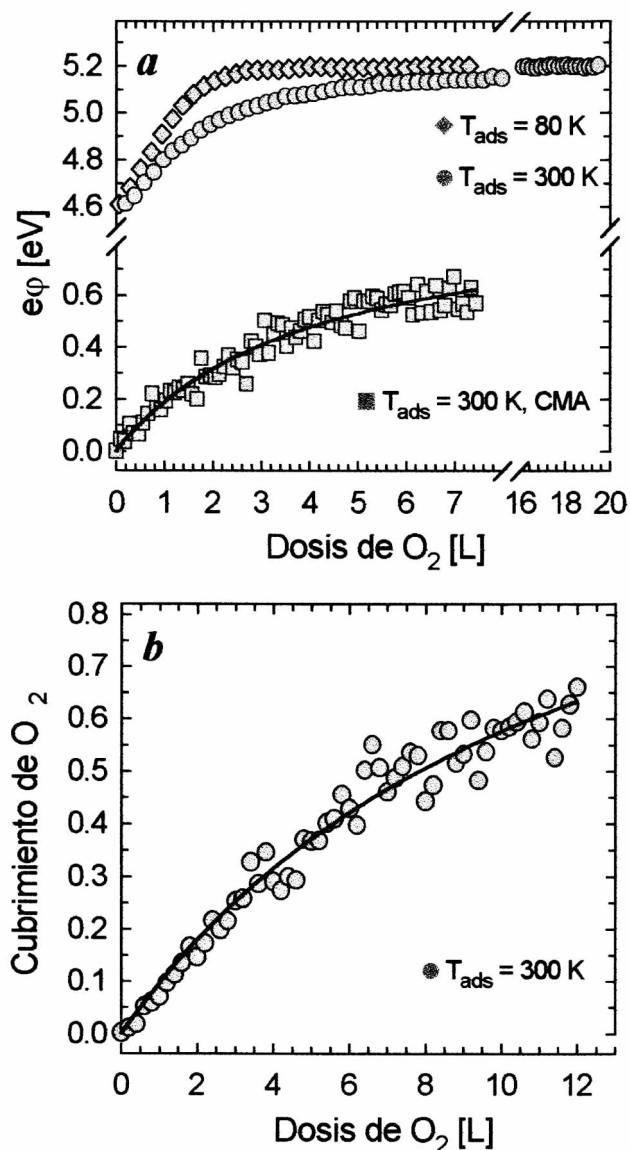
fotoceldas emitidos por la muestra  $I_m$ , cuando un haz de radiación ultravioleta (UV) de energía  $h\nu$  bien definida, incide sobre ella. El método de medida propuesto requiere además que tanto el área iluminada de la fotocelda así como la intensidad del haz no cambien durante todo el experimento y que en consecuencia, la corriente de fotoceldas emitidos por la fotocelda comparadora,  $I_{fc}$  se mantenga constante. Con los valores de  $I_m$  e  $I_{fc}$ , se calcula el rendimiento cuántico de la muestra  $J_m$ , de acuerdo con la ecuación (2.5). El valor de la función trabajo de la chapa de Mo esta dada por:

$$e\phi = h\nu - \left(\frac{J_m}{M}\right)^2 \quad (5.11)$$

en donde el término  $M = \left(\frac{\alpha A}{2k^2}\right)$  se ha evaluado previamente, de la pendiente de las curvas de Anderson correspondientes a la chapa de molibdeno luego de someterla a exposiciones de  $O_2 > 5$  L. Con  $M \approx 9.2 \times 10^{-3}$  y utilizando un haz UV de longitud de onda  $\lambda = 230$  nm ( $h\nu \approx 5.39$  eV), se obtienen los resultados que se muestran en la figura 5.4a. Los rombos ( $\blacklozenge$ ) y los círculos ( $\bullet$ ) representan el cambio de la WF cuando la exposición a  $O_2$  se hace con la muestra a  $T \approx 80$  K y  $T \approx 300$  K, respectivamente. De la figura se observa que la WF se satura a una exposición de  $\approx 4$  L y  $\approx 16$  L para  $T_{ads} \approx 80$  K y  $\approx 300$  K, respectivamente. A partir de estas curvas se puede estimar el coeficiente de adhesión inicial  $S_o$ , si se supone que un cubrimiento de una monocapa produce una saturación  $e\phi_s$  en el valor de la función trabajo [102]:

$$S_o = \frac{1}{e\phi_s} \left(\frac{N_s}{N_i}\right) \left(\frac{\Delta e\phi}{\Delta \varepsilon}\right)_{\varepsilon \rightarrow 0} \quad (5.12)$$

en donde  $N_s$  representa el número de sitios de adsorción por unidad de área,  $\varepsilon$  la exposición y  $N_i$  el número de impactos por unidad de área y por unidad de exposición. De la pendiente inicial de las curvas ( $\blacklozenge$  y  $\bullet$ ) de la figura 5.3a, suponiendo  $N_s \approx 1.6 \times 10^{19}$  sitios  $m^{-2}$  (plano 100) y tomando como  $e\phi_s \approx 0.6$  eV, se encuentra mediante la ecuación (5.12) que el coeficiente de adhesión inicial del  $O_2$  sobre la chapa de Mo cuando la temperatura del sustrato es de  $\approx 80$  K y  $\approx 300$  K es de  $S_o \approx 1$  y  $S_o \approx 0.7$  respectivamente, en concordancia con los valores publicados,  $S_o \approx 1$  para  $T \approx 80$  K [102].



**Figura 5.4**

a) Cambio de función trabajo de la chapa de Mo durante la exposición a  $O_2$ . Parte superior: Método Fotoeléctrico: ( $\blacklozenge$ )  $T_{ads} \approx 80$  K. ( $\bullet$ )  $T_{ads} \approx 300$  K. Parte inferior: Medida con el CMA. ( $\blacksquare$ )  $T_{ads} \approx 300$  K. *b*) Cubrimiento de  $O_2$  durante la exposición a  $\approx 300$  K. Los círculos ( $\bullet$ ) representan los puntos experimentales, la línea continua fue obtenida de un modelo para la cinética de la adsorción. Mas detalles en el texto.



## 5.5. Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

### 5.5.1 Curvas de adsorción de O<sub>2</sub>

La adsorción de O<sub>2</sub> sobre la chapa de Mo a  $T \approx 300$  K, fue monitoreada siguiendo las señales Auger:  $KLL$  del oxígeno ( $\approx 510$  eV) y  $M_{4,5}N_{2,3}V$  del Mo ( $\approx 186$  eV). Durante la exposición a O<sub>2</sub>, se tomó un espectro Auger completo (100-600 eV) cada 0.15 L ( $\approx 100$  s) hasta una exposición máxima de 15 L a una presión de  $\approx 2.66 \times 10^{-7}$  Pa. Para minimizar el efecto del haz de electrones sobre el sistema O<sub>2</sub>/Mo, y para reducir la diferencia en exposición entre la detección de los picos Auger del Mo y el O, cada espectro Auger se adquirió en forma automática en  $\approx 17$  s. Durante el tiempo entre espectros ( $\approx 83$  s) el haz de electrones fue obturado mecánicamente. Los espectros se tomaron en forma derivada, usando un haz de electrones de 2 keV de energía, de incidencia normal a la muestra, una amplitud de modulación de 2 eV<sub>p-p</sub> y una constante de tiempo de 10 ms. La corriente de electrones medida en la muestra fue de  $\approx 0.7$   $\mu$ A. A partir de la curva de adsorción (no mostrada), es decir, de la relación de las señales Auger O<sub>510</sub>/Mo<sub>186</sub> en función de la exposición a O<sub>2</sub>, suponiendo un factor de sensibilidad relativa de  $\approx 2.11$  entre el O y el Mo (ver tabla 3.7) y corrigiendo la señal Auger del Mo para tener en cuenta únicamente la capa superficial (ver sección 3.3.2), se calculó el cubrimiento  $\theta$  de O<sub>2</sub>, definido por la relación entre el número de átomos de oxígeno adsorbidos y el número de átomos de Mo en la capa más externa. La curva así obtenida se muestra en la figura 5.4b (⊕). La cinética de la adsorción, se determinó, como en el caso del CO<sub>2</sub>, siguiendo el procedimiento descrito por Yates *et al* [201] en el cual, la velocidad de adsorción se puede expresar por la ecuación (4.21). Los espectros de FTD de la figura 5.3 mostraron que la quimisorción del oxígeno sobre la superficie del Mo es disociativa, por lo tanto, el número de sitios adyacentes libres, necesarios para la adsorción de la molécula es  $m=2$ . Los puntos experimentales (⊕) en la figura 5.4b se ajustaron (línea en negro), integrando numéricamente la ecuación (4.21) por el método de Runge-Kutta (paso  $7.5 \times 10^{-4}$  L). A partir del ajuste se estimó un coeficiente de adhesión inicial para el O<sub>2</sub> sobre Mo (a  $T \approx 300$  K) de:  $S_o \approx 0.54$ .

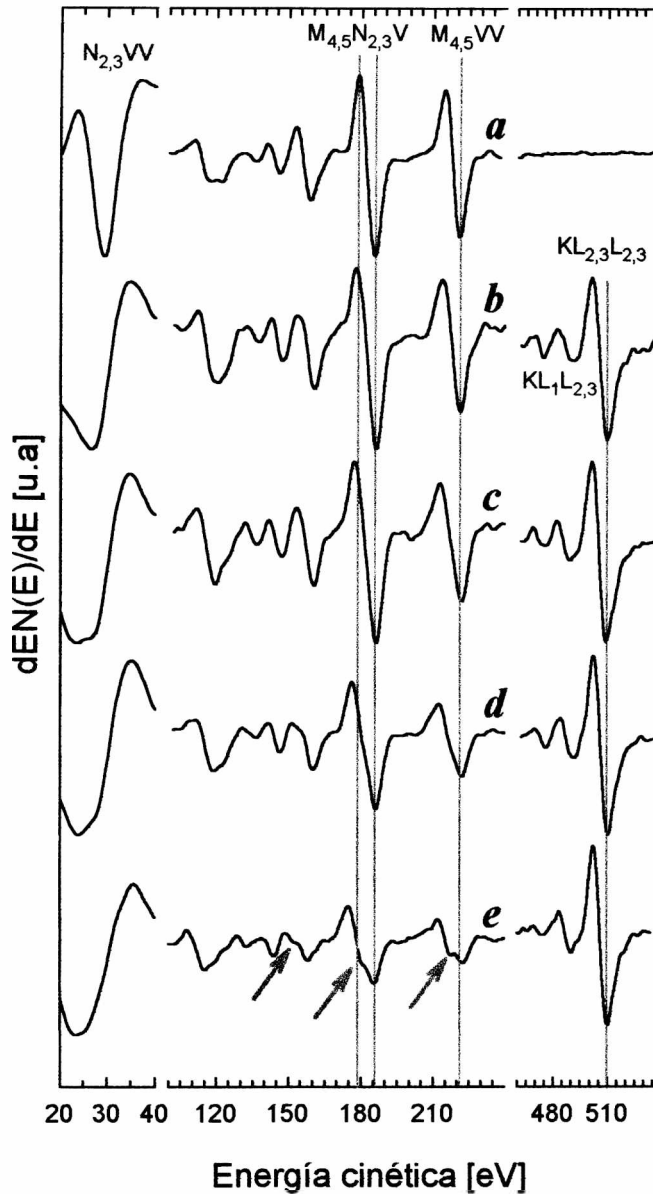
### 5.5.2 Cambio de la función trabajo durante la adsorción de $O_2$

El cambio de la función trabajo ( $\Delta e\phi$ ) de la chapa de Mo a  $T \approx 300$  K durante exposición a  $O_2$ , se midió también con el analizador cilíndrico de energía (CMA) del espectrómetro de electrones Auger, según el procedimiento descrito en la sección 4.3.3. En la parte inferior de la figura 5.4a (■) se muestran los resultados. La muestra se polarizó a -27 V. Durante la exposición a  $O_2$ , se tomó un espectro (barrido de 26 a 32 eV) cada 0.15 L ( $\approx 100$  s) hasta una exposición máxima de  $\approx 7$  L. Cada espectro fue adquirido en forma automática en  $\approx 4$  s. A partir de esta gráfica y usando la ecuación (5.12) se estimó el coeficiente de adhesión inicial del  $O_2$  sobre la chapa de Mo. El valor encontrado fue  $S_o \approx 0.74$ , en buena concordancia con el valor estimado a partir de las medidas de función trabajo fotoeléctrica ( $S_o \approx 0.7$ ).

### 5.5.3 Cambios en los espectros Auger de la chapa de Mo debidos a la interacción con $O_2$

Como se mencionó en la sección 2.2.3, un cambio en la composición química en el entorno del átomo emisor puede afectar considerablemente el espectro de electrones Auger. En general, cabe esperar *cambios en la intensidad relativa* de un grupo de líneas Auger con respecto a otras, *corrimientos en la energía* a la cual aparecen las transiciones o *cambios en la forma* de un grupo de transiciones. Sin embargo, los espectros Auger (no mostrados) de la chapa de Mo luego de someterla a exposiciones de  $O_2$  de hasta  $\approx 10^3$  L, con la muestra a 300 K, no muestran ninguno de los efectos mencionados. Este resultado indica que para observar cambios significativos en los espectros Auger de la chapa de Mo son necesarias exposiciones al  $O_2$  mucho más altas o que la interacción se lleve a cabo con especies mucho más reactivas, como se indica a continuación.

Para estudiar la interacción de la chapa de Mo con la molécula  $O_2^+$ , se hizo incidir en la dirección normal a la superficie un haz de iones  $O_2^+$  de 3 keV de energía. La corriente de iones medida en la muestra fue de  $\approx 1.2$   $\mu$ A. Se tomó un espectro Auger (20-600 eV) a intervalos regulares de tiempo. La figura 5.5 resume los resultados. Como se mostró en la sección 3.3.1, el espectro Auger de la chapa de Mo limpia (espectro **a**) se caracteriza por la separación de las transiciones de baja energía  $N_1N_{2,3}V$  (en  $\approx 19$  eV y



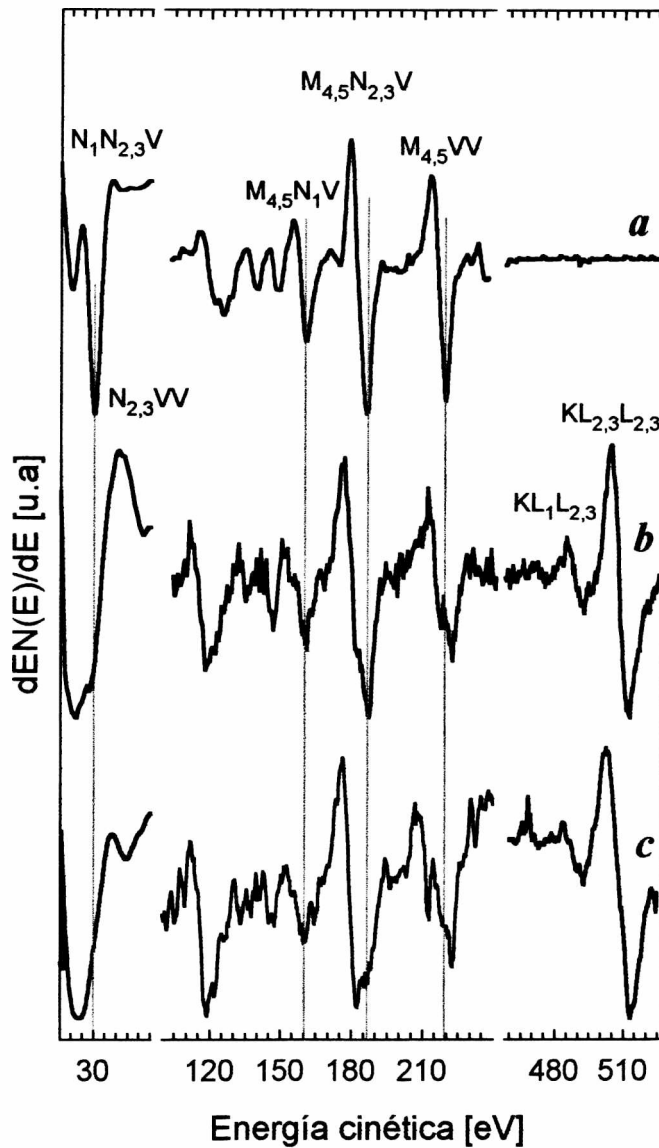
**Figura 5.5**

Evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo durante la exposición al haz de  $O_2^+$ . Izquierda: Transición  $N_{2,3}VV$  del Mo. Centro: Transiciones  $MNN$  del Mo. Derecha: Transiciones  $KLL$  del O. *a*) superficie limpia, *b*) luego de  $\approx 10$  min, *c*)  $\approx 20$  min, *d*)  $\approx 50$  min, *e*)  $\approx 120$  min. Detalles en el texto.

$N_{2,3}VV$  (en  $\approx 29$  eV). La figura 5.5 muestra que la exposición de la chapa de Mo a los iones de oxígeno provoca un ensanchamiento de la transición Auger  $N_{2,3}VV$  del Mo debido, posiblemente, a un cambio drástico en las intensidades relativas de las transiciones  $N_1N_{2,3}V$  y  $N_{2,3}VV$ . Por el contrario, en el grupo de transiciones Auger  $M_{4,5}NN$  del Mo (100-250 eV) solo se observan pequeños cambios: 1) el desarrollo de tres nuevos picos localizados  $\approx 5$  eV por debajo de la energía a la cual aparecen las transiciones  $M_{4,5}N_1V$  ( $\approx 160$  eV),  $M_{4,5}N_{2,3}V$  ( $\approx 186$  eV) y  $M_{4,5}VV$  ( $\approx 221$  eV). Este hecho es muy evidente en el espectro *e* de la figura 5.5, luego de  $\approx 120$  min de bombardeo. 2) un ensanchamiento del pico  $M_{4,5}N_{2,3}V$  (de  $\approx 6.9$  eV en el espectro *a* pasa a  $\approx 11.3$  eV en el espectro *e*), medido como la separación en energía entre el máximo y el mínimo del pico y 3) disminución en la intensidad relativa, desde  $\approx 0.81$  hasta  $\approx 0.5$  y un corrimiento hacia mayores valores de la transición  $M_{4,5}VV$  con respecto a la  $M_{4,5}N_{2,3}V$  ( $\approx 2$  eV en el espectro *e*). De acuerdo con la literatura [100,111,215], los cambios observados en nuestros espectros Auger son clara evidencia de la oxidación de la chapa de Mo.

La figura 5.6 muestra los espectros Auger de: *a*) la chapa de Mo limpia, *b*) la chapa de Mo oxidada por bombardeo con  $O_2^+$ , según se describió en el párrafo anterior y *c*) la chapa de Mo oxidada por calentamiento a  $T \approx 700$  K en un flujo de oxígeno, según se describió en la sección 5.2. Las diferencias que se observan entre los espectros Auger de la chapa de Mo limpia y oxidada por bombardeo con  $O_2^+$  (espectros *a* y *b*) se describieron detalladamente en el párrafo anterior. Estas diferencias también se observan al comparar el espectro de la chapa de Mo limpia y el de la chapa de Mo oxidada por calentamiento en atmósfera de  $O_2$  (espectros *a* y *c*). Al comparar los espectros Auger 5.6*b* y 5.6*c* de la superficie oxidada, se observa que la intensidad de los nuevos picos en relación a las transiciones  $M_{4,5}N_{2,3}V$  (en  $\approx 186$  eV) y  $M_{4,5}VV$  ( $\approx 221$  eV) es mayor para la muestra oxidada por calentamiento en atmósfera de  $O_2$  (espectro *c*) que la correspondiente a la muestra oxidada por bombardeo con  $O_2^+$  (espectro *b*).

En forma paralela, la oxidación de la chapa de Mo por distintos procedimientos se estudió mediante espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) en colaboración con el grupo del Prof. Dr. A.R. Gonzalez-Elipse en el Instituto de Ciencias de Materiales (ICM) en Sevilla, España [216].



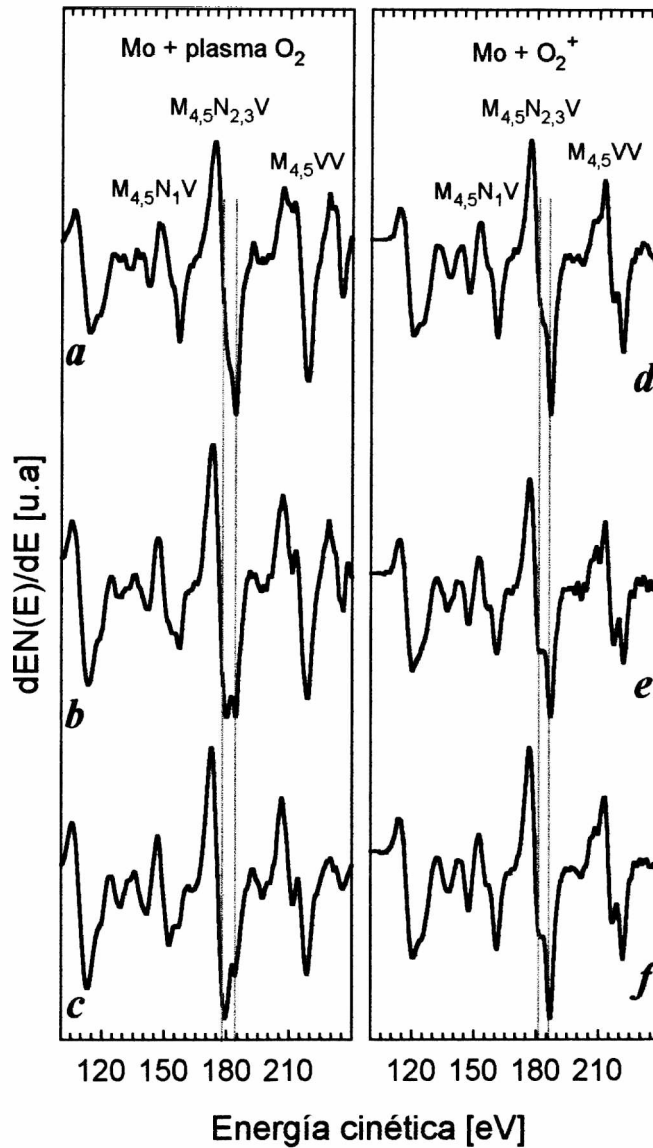
**Figura 5.6**

Espectros Auger de la chapa de Mo luego de someterla a diferentes tratamientos. Izquierda: Transiciones  $NNN$  del Mo. Centro: Transiciones  $MNN$  del Mo. Derecha: Transiciones  $KLL$  del O. *a*) superficie limpia, *b*) luego de exponerla a un haz de  $O_2^+$  durante  $\approx 120$  min, *c*) luego de calentarla a  $T \approx 700$  K a una presión de  $\approx 1 \times 10^5$  Pa durante  $\approx 100$  horas. Detalles en el texto.

Los espectros XPS de la chapa de Mo luego de ser bombardeada con  $O_2^+$  sugieren principalmente la formación de una nueva especie química, que fue asociada con el  $MoO_2$  ( $Mo^{4+}$ ). En los mismos espectros es posible observar la formación, aunque en menor proporción de la especie  $MoO_3$  ( $Mo^{6+}$ ). Por el contrario, los espectros XPS de la chapa de Mo luego de ser expuesta a un plasma de  $O_2$  muestran, la formación de la especie  $MoO_3$  ( $Mo^{6+}$ ) y en menor proporción la especie  $MoO_2$  ( $Mo^{2+}$ ). La comparación de los espectros Auger de la chapa oxidada, tomados en el ICM y en nuestro laboratorio, permitió establecer la equivalencia de los procesos de oxidación del Mo mediante la exposición de la muestra a un plasma de  $O_2$  y el calentamiento de la muestra a  $T \approx 700$  K en un flujo de oxígeno.

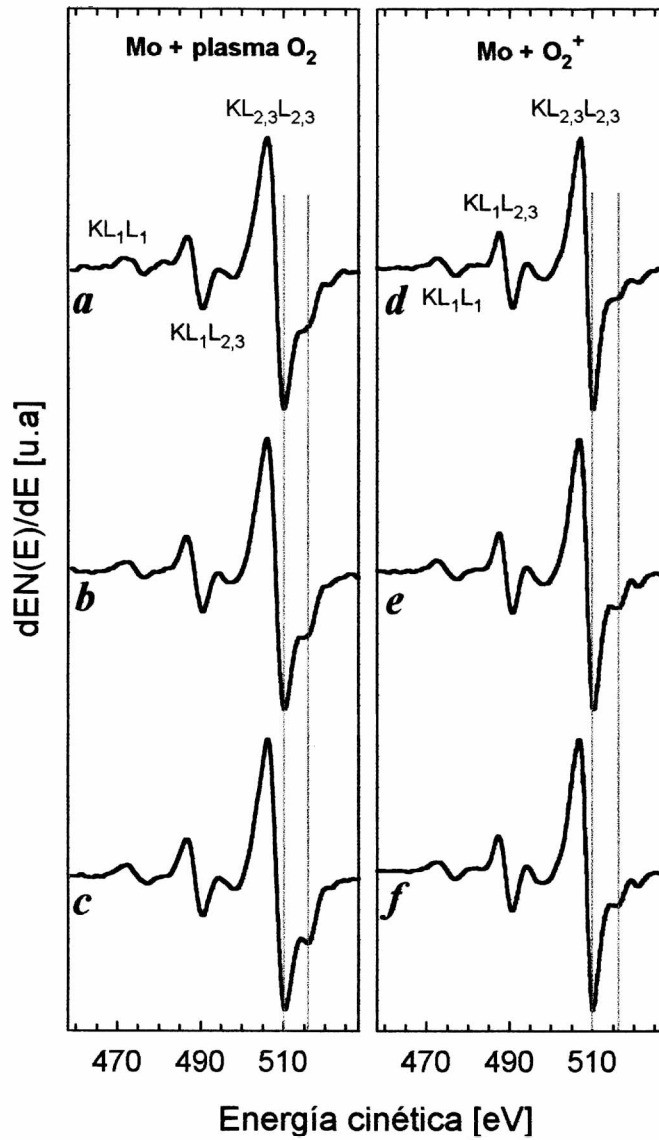
Se estudió también, el efecto de un haz tanto de iones de Ar como de electrones sobre una superficie de  $MoO_3$ . Para ello se utilizó una muestra en polvo de  $MoO_3$ , preparada en nuestro laboratorio según se describió en la sección 5.2. Estos experimentos mostraron que en los dos casos, la especie química  $MoO_3$  ( $Mo^{6+}$ ) se reduce a  $MoO_2$  ( $Mo^{4+}$ ) y a Mo ( $Mo^0$ ).

Las figuras 5.7 y 5.8 muestran la evolución de los grupos de transiciones Auger  $MNN$  ( $\approx 100$ - $240$  eV) del Mo y  $KLL$  del oxígeno ( $\approx 460$ - $530$  eV), respectivamente durante la exposición al plasma de  $O_2$  (espectros *a-c*) y durante el bombardeo con  $O_2^+$  (espectros *d-f*). En la figura 5.7 es notorio el cambio en la intensidad de los picos en  $\approx 153$  eV y  $\approx 181$  eV con respecto a los picos en  $\approx 160$  eV ( $M_{4,5}N_{1V}$ ) y  $\approx 186$  eV ( $M_{4,5}N_{2,3V}$ ) a medida que se incrementa el tiempo de exposición al plasma de  $O_2$ , es decir, con el incremento del espesor de la capa de óxido así formada. Por el contrario, esta relación de intensidades en los espectros de la chapa oxidada por bombardeo con  $O_2^+$ , prácticamente no cambia con el tiempo de exposición al haz de iones. Es importante notar que en las primeras etapas de la formación de los óxidos, resulta difícil establecer una diferencia entre ellos mediante la simple inspección de la transición  $M_{4,5}N_{2,3V}$  del Mo en los espectros Auger correspondientes (espectros *a* y *d* de la figura 5.7). Por el contrario, las transiciones Auger  $KLL$  del oxígeno permiten establecer claramente una diferencia entre el  $MoO_3$  y  $MoO_2$ , según se muestra en la figura 5.8. En esta figura es notorio el pico Auger que se



**Figura 5.7**

Evolución del grupo de transiciones Auger  $MNN$  del Mo sometido a diferentes tratamientos. Izquierda: Exposición a un plasma de  $O_2$ . Derecha: Exposición a un haz de  $O_2^+$ . *a*)  $\approx 1$  min, *b*)  $\approx 4$  min, *c*)  $\approx 11$  min, *d*)  $\approx 6$  min, *e*)  $\approx 26$  min, *f*)  $\approx 86$  min. Detalles en el texto [216].



**Figura 5.8**

Evolución del grupo de transiciones Auger *KLL* del O.  
Izquierda: Exposición de la chapa de Mo a un plasma de  $O_2$ .  
Derecha: Exposición de la chapa de Mo a un haz de  $O_2^+$ . *a)*  $\approx 1$  min, *b)*  $\approx 4$  min, *c)*  $\approx 11$  min, *d)*  $\approx 6$  min, *e)*  $\approx 26$  min, *f)*  $\approx 86$  min. Detalles en el texto [216].



desarrolla aún a bajos tiempos de tratamiento, a  $\approx 6-7$  eV por encima de la energía a la cual aparece la transición  $KL_{2,3}L_{2,3}$ .

En general, la interpretación de los cambios en los espectros Auger es complicada por el hecho que las transiciones involucran electrones de varios niveles atómicos. Sin embargo, en relación a la aparición de nuevos picos en las transiciones  $M_{4,5}N_1V$ ,  $M_{4,5}N_{2,3}V$  y  $M_{4,5}VV$  en los espectros de la chapa de Mo oxidada, debe tenerse en cuenta que este desdoblamiento no se presenta en las transiciones  $M_{4,5}NN$  ( $\approx 120-150$  eV). Por esta razón debe descartarse como hipótesis, que la aparición de estos nuevos picos se origine en la excitación de electrones en los niveles  $M_4$  y  $M_5$  del Mo que se encuentran separados en energía en  $\approx 3$  eV (ver tabla 3.5). Puesto que este desdoblamiento se observa sólo en los espectros Auger de la chapa oxidada, en aquellos picos que involucran electrones de la banda de valencia, se puede suponer que este hecho se debe principalmente a las diferencias existentes entre la función densidad de estados en la banda de valencia del Mo limpio y el Mo oxidado. En consecuencia, el desarrollo de nuevos picos localizados en  $\approx 5$  eV por debajo de las transiciones  $M_{4,5}N_1V$ ,  $M_{4,5}N_{2,3}V$  y  $M_{4,5}VV$  sugiere la existencia de por lo menos dos estructuras bien definidas en la banda de valencia del Mo oxidado, separadas  $\approx 5$  eV. Como ha sido reportado en la literatura [215] y verificado durante este estudio, la presencia de estas nuevas transiciones en los espectros Auger de la chapa de Mo oxidada están relacionadas con la formación de nuevas especies químicas en la superficie de la muestra. Teniendo en cuenta que la transición Auger  $M_{4,5}N_{2,3}V$  del Mo es la más intensa, y que la transición  $M_{4,5}VV$  involucra dos electrones de la banda de valencia y por lo tanto es muy sensible a los cambios en ella, resulta adecuado seleccionar la transición  $M_{4,5}N_{2,3}V$  para establecer una diferencia entre los espectros Auger del  $\text{MoO}_2$  y del  $\text{MoO}_3$ . De la evolución de la transición  $M_{4,5}N_{2,3}V$  durante la exposición de la chapa al plasma de  $\text{O}_2$  y al bombardeo con  $\text{O}_2^+$ , espectros *a-c* y *d-f* en la figura 5.7, es posible relacionar los picos en  $\approx 181$  eV y en  $\approx 186$  eV con la formación de las especies  $\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo}^{6+}$ ) y  $\text{MoO}_2$  ( $\text{Mo}^{4+}$ ) respectivamente. En consecuencia, en los espectros Auger de la chapa de Mo oxidada por bombardeo con  $\text{O}_2^+$  (figura 5.7, espectros *d-f*), la presencia del hombro en  $\approx 181$  eV asociado a la especie  $\text{MoO}_3$ , está de acuerdo con los resultados de XPS, los que indicaron la presencia de

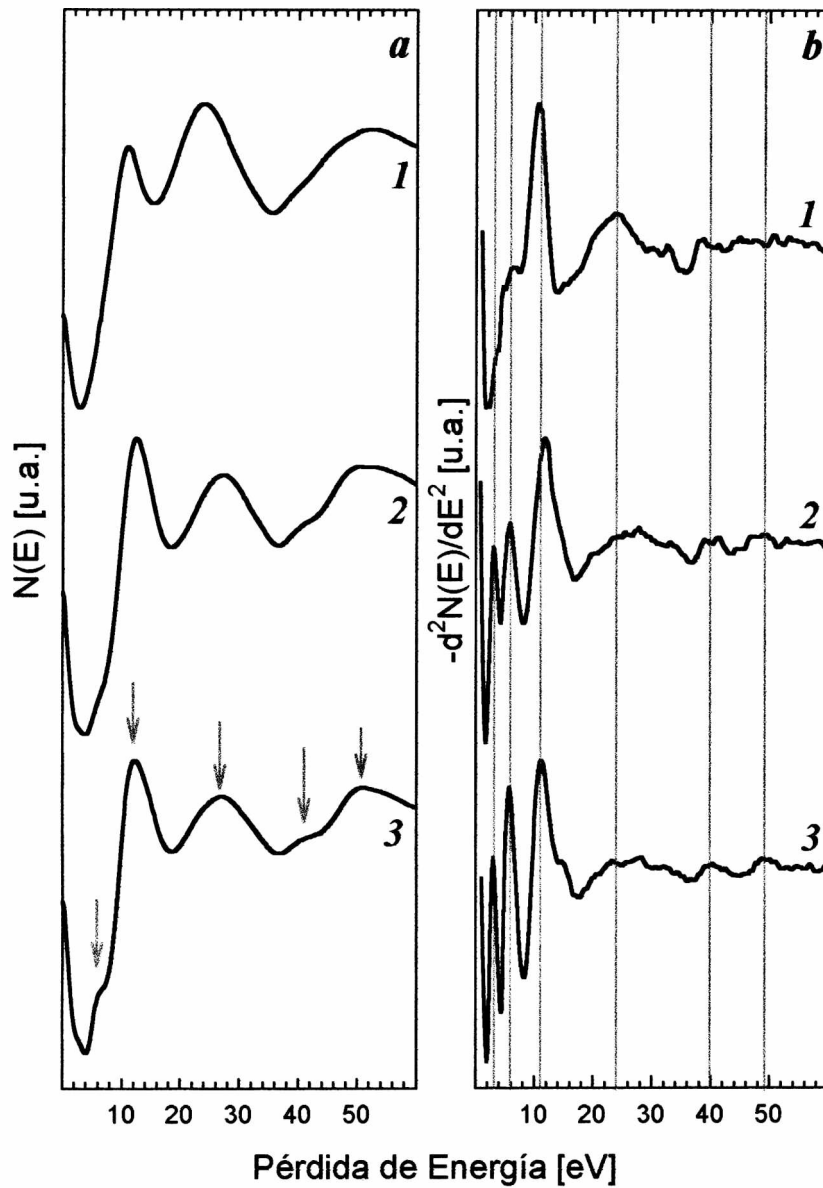
pequeñas cantidades de esta especie durante la oxidación del Mo por bombardeo con  $O_2^+$ . De acuerdo con Lin *et al* [215], en este caso, la presencia de pequeñas cantidades de  $MoO_3$  puede ser atribuido a la oxidación de la superficie de  $MoO_2$ . Por otro lado, la presencia del pico en  $\approx 186$  eV en los espectros Auger de la chapa de Mo oxidada mediante el plasma de oxígeno (figura 5.7, espectros *a-c*), puede estar originado en la reducción parcial del  $MoO_3$  a  $MoO_2$  debido a la exposición de la superficie al haz de electrones durante la adquisición del espectro Auger. Como ya ha sido mencionado, la reducción del  $MoO_3$  a  $MoO_2$  debido a la exposición de la muestra a un haz de electrones se comprobó mediante XPS.

## 5.6. Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

Para tomar los espectros de pérdida de energía se hizo incidir en la dirección normal a la superficie un haz de electrones de  $\approx 250$  eV de energía cinética y se registró la distribución de electrones retrodispersados con energía en el rango 170-270 eV. En el rango de energía:  $\approx 247$ - $\approx 253$  eV (pico elástico), se cambió la sensibilidad del amplificador lockin para evitar que éste se saturara. La corriente de electrones medida en la muestra fue de  $\approx 0.7$   $\mu A$ . Para minimizar el efecto del haz de electrones sobre el sistema bajo estudio, cada espectro se tomó automáticamente en  $\approx 60$  s.

### 5.6.1 Evolución de los espectros de pérdida de energía de la chapa de Mo durante el proceso de oxidación

La figura 5.9a muestra los espectros de pérdida de la chapa de Mo limpia (espectro 1) y de las chapas oxidadas (espectros 2 y 3). La figura 5.9b muestra la segunda derivada de los espectros de pérdida de la figura 5.9a. Como se mencionó en la sección 3.5.1, el espectro de pérdida del Mo limpio presenta picos bien definidos en  $\approx 10.5$  y  $\approx 23.8$  eV asociados a la excitación de plasmones de superficie y de volumen respectivamente [191]. El pico de pérdida que alcanza a detectarse en  $\approx 38$  eV (espectro *b,1*) ha sido relacionado con la excitación de los electrones del nivel 4p por encima del nivel de Fermi, o según Bera *et al* [192], está asociado a una transición quasi-atómica p-d (ver sección 3.5.3). En los espectros de pérdida de la chapa oxidada



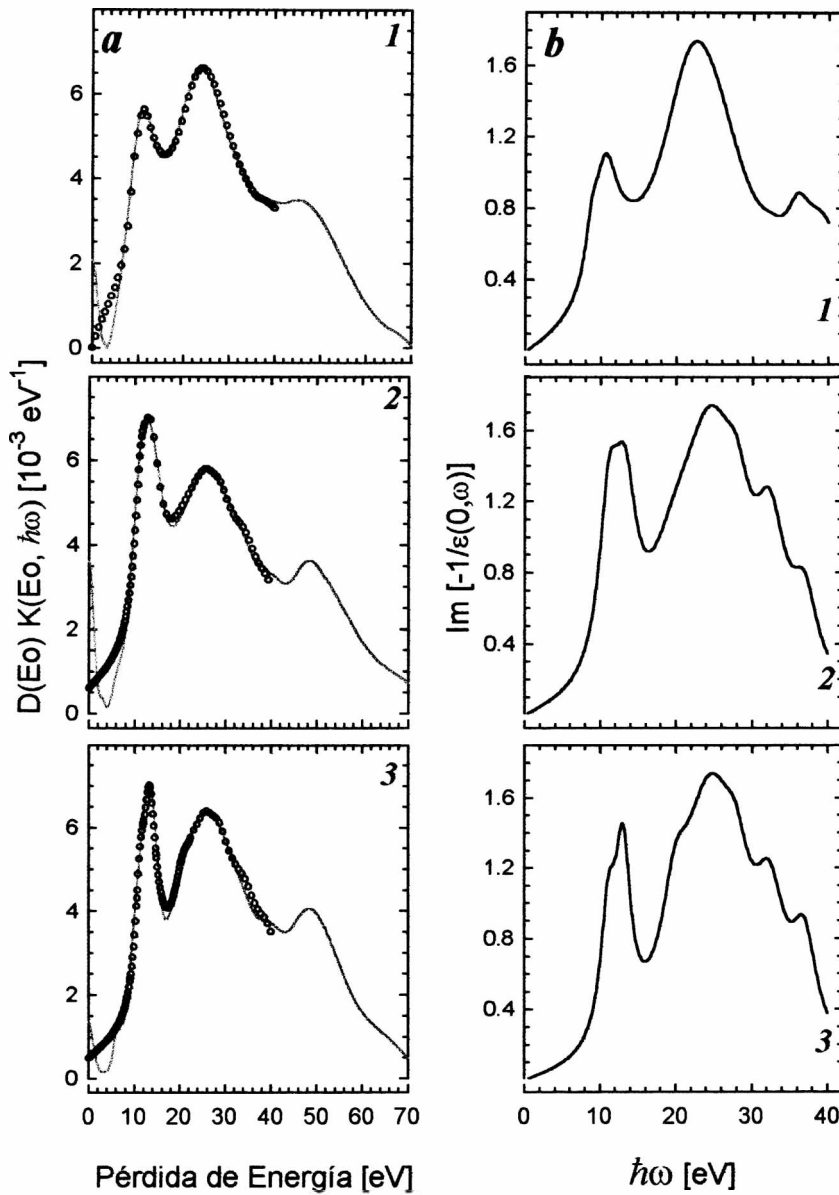
**Figura 5.9**

**a)** Espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) de la chapa de Mo. Energía del haz primario:  $\approx 250$  eV. **b)** Derivada segunda de los espectros de pérdida mostrados en **a**. 1) superficie limpia, 2)  $\text{MoO}_2$  y 3)  $\text{MoO}_3$ . Mas detalles en el texto.

ya sea por bombardeo con  $O_2^+$ , para obtener  $MoO_2$  (espectro 2) o por calentamiento de la chapa de Mo a  $T \approx 800$  K en atmósfera de oxígeno, para obtener  $MoO_3$  (espectro 3), los picos asociados a la excitación de los plasmones de superficie y de volumen están desplazados  $\approx 1$  eV hacia mayores energías. Una situación similar fue observada por Ballu *et al* [104] estudiando la adsorción de oxígeno sobre una superficie de Mo(100). El corrimiento de estos picos puede asociarse con la formación del óxido en la superficie. Es notorio también el cambio en la intensidad relativa de estos dos picos. Este hecho permite establecer desde el punto de vista de EELS, una diferencia entre el Mo limpio y el Mo oxidado. Por otro lado, la sensibilidad del pico en  $\approx 12$  eV al estado de la superficie, soporta la asignación de este pico a la excitación de los plasmones de superficie. El análisis de los espectros 2 ( $MoO_2$ ) y 3 ( $MoO_3$ ) muestra que la diferencia entre ellos se establece en un pico que se desarrolla en  $\approx 6$  eV, el cual se insinúa en el espectro integrado pero que es muy notorio en el derivado.

### 5.6.2 Evaluación de la sección eficaz de dispersión inelástica de la chapa de Mo oxidada

La figura 5.10a muestra la sección eficaz de dispersión inelástica  $K(E_o, E_o-E)$ , (líneas en gris), calculada a partir de los espectros de pérdida de la figura 5.9a por medio de la ecuación (3.46), siguiendo el procedimiento propuesto por Tougaard y Chorkendorff [188] y descrito en la sección 5.3.2. Como ya ha sido mencionado, la sección eficaz de dispersión  $K(E_o, E_o-E)$ , es decir, la probabilidad que un electrón con una energía  $E_o$ , pierda la energía  $E_o-E$  por unidad de longitud de trayectoria recorrida en el sólido y por unidad de pérdida de energía, se puede evaluar a partir de la función dieléctrica compleja  $\varepsilon(k, \omega)$ , según la ecuación (3.47). En esta ecuación, el argumento  $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  de la integral, representa la función de pérdida de energía en el volumen del material. Evidentemente, para integrar la ecuación (3.47) es necesario conocer la función  $\varepsilon(k, \omega)$ . Para el Molibdeno esta función se puede evaluar a partir de los valores publicados del índice de refracción complejo. En este caso es posible comparar la sección eficaz evaluada teóricamente (ecuación 3.47) y la obtenida a partir de los espectros de pérdida (ecuación 3.46), tal como se hizo en la sección 3.5.3. (figura 3.12).



**Figura 5.10**

**a)** Ajuste (círculos) de la sección eficaz de dispersión inelástica (líneas en gris) evaluada a partir de los espectros de la figura 5.9a. **b)** Funciones de pérdida de energía en el volumen con la cuales se logró el ajuste de los espectros en a. 1) superficie limpia, 2) MoO<sub>2</sub> y 3) MoO<sub>3</sub>. Mas detalles en el texto.

Para los óxidos de Mo no se encontró información tabulada a partir de la cual evaluar la relación de dispersión  $\varepsilon(k, \omega)$ . En esta circunstancia, es necesario suponer la forma de la función de pérdida  $Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  que permita reproducir, mediante un procedimiento de prueba y error, la sección eficaz de dispersión evaluada a partir de los espectros experimentales. Para esto es necesario expresar la función de pérdida en términos de las funciones de Drude-Lindhard [189]. Los círculos en figura 5.8a, representan la sección eficaz evaluada teóricamente. El acuerdo con la sección eficaz evaluada a partir de los espectros de pérdida de energía (líneas en gris) es satisfactorio. La discrepancia en la zona de baja energía (0-6 eV), puede estar originada por un lado, en el hecho que el modelo a partir del cual se evalúa la sección eficaz de dispersión (ver sección 3.5.3) no tiene en cuenta el efecto combinado de las pérdidas de energía en la superficie y en el volumen, y a que en los espectros de pérdida de energía de la figura 5.9, la zona de 0-6 eV está muy afectada por el ancho del pico elástico,  $\approx 2.5$  eV. La figura 5.10b muestra las funciones de pérdida de energía que en cada caso permiten reproducir la sección eficaz de dispersión de la figura 5.9a. Puesto que la *forma* de los espectros de pérdida de energía está determinada por la *forma* de las funciones de pérdida, la comparación entre los espectros de pérdida de energía de la chapa de Mo limpia y oxidada que se realizó en el párrafo anterior, es completamente válida para las funciones de pérdida de energía.

---

# 6

## CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

---

6.1 Caracterización de la Chapa de Mo

6.2 Interacción del Dióxido de Carbono con la Chapa de Mo

6.3 Interacción del Oxígeno con la Chapa de Mo

6.4 Prospectivas

---





# 6

## CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

Como conclusión general del presente trabajo puede decirse que se ha hecho un aporte para un mejor entendimiento del comportamiento de superficies policristalinas de Mo frente a gases como el CO<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub>. A continuación se detalla las conclusiones logradas según las distintas técnicas de estudio empleadas, tanto para la superficie limpia como expuesta a dichos gases.

### **6.1. Caracterización de la Chapa de Mo**

#### ***6.1.1 Difracción de rayos X***

A partir del estudio de las ausencias sistemáticas en el espectro de difracción de rayos X de la chapa de Mo se pudo inferir que la celda unitaria del Mo mantiene en la chapa la estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Para minimizar el efecto de los errores sistemáticos en la determinación del parámetro de la celda unidad del Mo, éste se evaluó utilizando el método de mínimos cuadrados propuesto por Cohen. Se encontró que el parámetro de red de la chapa de Mo es  $a_p=3.1471 \text{ \AA}$ , en muy buena concordancia con el valor publicado  $a_p=3.1472 \text{ \AA}$ .

La comparación directa del espectro de XRD de la chapa de Mo con el correspondiente a una muestra de Mo en polvo simulado a partir de valores tabulados, permitió establecer que los cristales en la chapa de Mo están orientados preferencialmente en la dirección [100]. Este efecto de orientación preferencial es debido al proceso de laminado.

Se estimó el tamaño de los cristales orientados en la dirección [100] en la chapa de Mo. Se utilizó para este efecto, el ancho medio del pico en  $\approx 58.6^\circ$  correspondiente a

las reflexiones (200) en los espectros de XRD. Se encontró que el tamaño medio de los cristales es de  $\approx 60$  nm.

### 6.1.2 Espectroscopía de electrones Auger

El espectro Auger de la chapa de Mo, tomado en forma derivada, muestra ocho grupos de transiciones en la zona de baja energía  $\approx 10$ -250 eV:  $N_1N_{2,3}V$  ( $\approx 19$  eV);  $N_{2,3}VV$  ( $\approx 30$  eV);  $M_{4,5}N_1N_{2,3}$  ( $\approx 120$  eV);  $M_2M_{4,5}N_{2,3}$  ( $\approx 135$  eV);  $M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$  ( $\approx 146$  eV);  $M_{4,5}N_1V$  ( $\approx 160$  eV);  $M_{4,5}N_{2,3}V$  ( $\approx 186$  eV) y  $M_{4,5}VV$  ( $\approx 221$  eV).

El espectro Auger de la chapa de Mo en el estado en que es montada en los sistemas de UAV muestra que el carbono y oxígeno son los elementos contaminantes de la superficie de la chapa. La forma de las transiciones  $KVV$  ( $\approx 250$ -280 eV) del C indican la presencia en la superficie de una capa con una estructura similar a la del grafito.

La estructura gráfica del C en la superficie sugiere que la contaminación con carbono y oxígeno proviene de la descomposición en la superficie de CO y CO<sub>2</sub> durante el almacenamiento de la chapa en el sistema de UAV.

El estudio de la evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza permitió establecer que no es posible, al menos en un tiempo razonable, eliminar completamente los contaminantes de la superficie únicamente mediante el bombardeo con Ar<sup>+</sup>.

El calentamiento de la chapa de Mo a  $\approx 1400$  K reduce substancialmente la contaminación con C pero favorece la segregación de átomos de Ca desde el interior de la chapa. Según lo especifica la firma proveedora, la chapa de Mo (Goodfellow Metals, 99.9% de pureza) tiene  $\approx 20$  ppm de Ca como impureza.

Sólo la acción combinada del bombardeo con iones de Ar y el recocido de la chapa a  $\approx 1500$  K permite, después de pocos ciclos, obtener una superficie libre de impurezas y contaminates.

### 6.1.3 Medidas de función trabajo

El valor absoluto de la función trabajo de la chapa de Mo limpia se determinó, usando el método de Fowler. El valor obtenido fue  $e\phi = 4.61$  eV, en concordancia con el valor publicado,  $e\phi = 4.60$  eV.

Se midió la función trabajo (método de Fowler) de la chapa de Mo durante el procedimiento de limpieza. Los valores experimentales del rendimiento cuántico  $J_m$  de la chapa mostraron una desviación de la curva teórica en la zona en la que la energía de los fotones incidentes  $h\nu$  es mucho mayor que la función trabajo  $e\phi$ . Este comportamiento fue explicado suponiendo la presencia de parches o islas de átomos en la superficie caracterizados por valores diferentes en su función trabajo.

Suponiendo la presencia en la superficie de al menos dos centros emisores con valores diferentes en su función trabajo, se planteó un modelo que permitió establecer una correlación cuantitativa entre la composición química de la superficie y su función trabajo fotoeléctrica. El modelo se fundamentó en la hipótesis de que el desplazamiento relativo en la ordenada de las curvas de Fowler necesario para ajustar los puntos experimentales, es proporcional a la concentración relativa de los centros emisores.

### 6.1.4 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

El espectro EELS de la chapa de Mo presenta picos bien definidos localizados en  $\approx 10.3$ ,  $\approx 23.8$ ,  $\approx 32.9$  y  $\approx 39$  eV. Los picos en  $\approx 10.3$  y  $23.8$  eV fueron atribuidos a la excitación de los plasmones de superficie y de volumen, respectivamente. Los picos de pérdida en  $\approx 32.9$  y  $\approx 39$  eV coinciden con máximos relativos en la función de pérdida

$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right)$  y por lo tanto fueron atribuidos a transiciones entre bandas en el volumen del sólido.

El estudio de la evolución de los espectros EELS durante el procedimiento de limpieza de la chapa de Mo, mostró que el pico en  $\approx 10.3$  eV es muy sensible a la composición química de la superficie. En consecuencia, una vez caracterizada la superficie, esta técnica puede ser usada para controlar el estado de limpieza de la superficie.

A partir de los espectros experimentales de EELS y utilizando el procedimiento propuesto por Tougaard y Chorkendorff, se obtuvo la sección eficaz de dispersión inelástica de la chapa de Mo limpia. En forma paralela, ésta se evaluó a partir de la función dieléctrica  $\varepsilon(k, \omega)$ . Dentro de las limitaciones del modelo en el que se basaron los cálculos, el acuerdo entre las funciones así obtenidas es aceptable.

## 6.2. Interacción del Dióxido de Carbono con la Chapa de Mo

### 6.2.1 Espectroscopía de desorción térmica

Se estudió la interacción del CO<sub>2</sub> con la chapa de Mo mediante espectroscopía de desorción térmica. La exposición al CO<sub>2</sub> se hizo con la muestra a  $\approx 80$  K. Durante los experimentos de FTD la temperatura de la muestra se incrementó linealmente a una velocidad  $\beta \approx 110$  Ks<sup>-1</sup> y se siguió con el Omegatrón la evolución temporal de las señales  $m/e=44$  (CO<sub>2</sub>),  $m/e=28$  (CO) y  $m/e=32$  (O<sub>2</sub>).

En los experimentos de FTD, no se detectó desorción de O<sub>2</sub> ( $m/e=32$ ).

Los espectros de FTD de CO<sub>2</sub>, luego de un procedimiento de deconvolución utilizando el algoritmo de Marquard-Levenberg, mostraron tres picos de desorción localizados en  $T \approx 215$  K (pico  $\alpha$ );  $T \approx 480$  K (pico  $\beta$ ) y  $T \approx 680$  K (pico  $\gamma$ ).

El pico  $\alpha$ , se observó a partir de una exposición de  $\approx 2$  L y tiene la menor contribución al área total hasta exposiciones  $\approx 17$  L. No se observó un corrimiento neto en la temperatura de este pico y no se satura aún a una exposición de  $\approx 20$  L. El pico  $\beta$  se desplaza ligeramente hacia la zona de bajas temperaturas ( $T \approx 450$  K a  $\approx 20$  L), con el incremento de la exposición al CO<sub>2</sub>. Este pico se satura a una exposición de  $\approx 12.5$  L. El pico  $\gamma$  tiene un comportamiento similar al pico  $\beta$ . Este pico se satura a una exposición de  $\approx 10$  L.

Una fracción de las moléculas de CO<sub>2</sub> quimisorbidas se disocian en la superficie. El CO así formado desorbe en el rango de 200-600 K.

Aplicando a los espectros de desorción de CO el mismo procedimiento de deconvolución utilizado en el caso del CO<sub>2</sub>, se detectaron dos picos de desorción de CO luego de exponer la chapa al CO<sub>2</sub>.

Los dos picos de desorción de CO (picos  $\alpha$  y  $\beta$ ) mostraron un significativo corrimiento de la temperatura del pico hacia la zona de baja temperatura cuando la intensidad integrada de los picos alcanza un máximo en  $\approx 5$  L y  $\approx 10$  L, respectivamente.

Se planteó un modelo estadístico que dio cuenta de la evolución con la exposición al CO<sub>2</sub>, de la intensidad integrada de cada uno de los picos en los espectros de desorción de CO<sub>2</sub> y CO. En el modelo se consideran dos tipos de sitios en los cuales la molécula de CO<sub>2</sub> se puede adsorber.

Se planteó un modelo que permitió analizar cuantitativamente los espectros de desorción de CO<sub>2</sub> y CO. En el modelo se supone la existencia de una distribución continua de la energía de desorción para cada tipo de sitio. Se encontró que estas funciones de distribución se pueden ajustar con curvas gaussianas con centro en  $E_{do}$  y un ancho medio  $\sigma$  (desviación standard de la distribución). Suponiendo un valor de

$\frac{V}{\beta} \approx 10^{13} \text{ K}^{-1}$ , se obtuvieron los siguientes resultados:

#### **Espectros de desorción de CO<sub>2</sub>**

pico  $\alpha$ :  $E_{do} \approx 60.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.63 \text{ eV}$ );  $\sigma \approx 16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.17 \text{ eV}$ )

pico  $\beta$ :  $E_{do} \approx 126.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 1.32 \text{ eV}$ );  $\sigma \approx 23.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.24 \text{ eV}$ )

pico  $\gamma$ :  $E_{do} \approx 158.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 1.65 \text{ eV}$ );  $\sigma \approx 33.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.35 \text{ eV}$ )

#### **Espectros de desorción de CO**

pico  $\alpha$ :  $E_{do} \approx 73.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.76 \text{ eV}$ );  $\sigma \approx 13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.14 \text{ eV}$ )

pico  $\beta$ :  $E_{do} \approx 110.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 1.15 \text{ eV}$ );  $\sigma \approx 20.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0.21 \text{ eV}$ )

### **6.2.2 Espectroscopía de electrones Auger**

Se siguió la evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo durante la exposición al CO<sub>2</sub>. Se observó que el grupo de transiciones  $N_{2,3}VV$  ( $\approx 29 \text{ eV}$ ) del Mo cambia notablemente a altas exposiciones. Por el contrario, en el grupo de transiciones

Auger  $M_{4,5}NN$  (100-250 eV) la exposición al  $CO_2$  sólo produce pequeños cambios: corrimientos y ensanchamientos.

A una exposición de  $\approx 10^3$  L de  $CO_2$ , la forma del grupo de transiciones  $KVV$  ( $\approx 250$ -280 eV) del carbono sugiere la disociación de la molécula de  $CO_2$ . A medida que la exposición al  $CO_2$  aumenta, la forma del espectro Auger  $KVV$  del C resulta muy similar a la del grafito, debido posiblemente, a la descomposición de parte del  $CO_2$  en sus constituyentes.

Se logró establecer una correlación cualitativa entre la derivada segunda de las transiciones Auger  $N_{2,3}VV$  del molibdeno y la estructura de la banda de valencia del material. A partir del análisis de los espectros Auger se observó que la función densidad de estados en la banda de valencia del Mo presenta tres máximos relativos, localizados en:  $V_1 \approx 1.7$  eV,  $V_2 \approx 2.9$  eV y  $V_3 \approx 4.2$  eV con respecto al nivel de Fermi. La localización de estos máximos, así como su intensidad relativa, concuerdan con los valores publicados, obtenidos a partir de cálculos teóricos.

La exposición de la chapa de Mo al  $CO_2$ , con la chapa a  $T \approx 130$  K, modifica substancialmente la estructura de la banda de la banda de valencia. En particular, es notorio el incremento en la intensidad del pico  $V_1$  con respecto al pico  $V_3$ , de  $\approx 0.6$  en el Mo limpio a  $\approx 1$  luego de una exposición de  $\approx 8 \times 10^3$  L.

La presencia de máximos relativos en la segunda derivada del espectro Auger  $KVV$  del C luego de exponer la chapa de Mo al  $CO_2$ , fueron explicados en base a la estructura de la banda de valencia del grafito. La transición  $KV_3V_4$  cuya intensidad alcanza un máximo luego de una exposición de  $\approx 2 \times 10^3$  L de  $CO_2$  sugiere la presencia de CO proveniente de la descomposición de la molécula de  $CO_2$ . Puesto que la intensidad de la transición  $KV_1V_2$  se incrementa con la exposición al  $CO_2$ , se relacionó esta transición con la adsorción en multicapas de  $CO_2$  sin disociar.

Se estudió el efecto de un haz de electrones sobre el sistema  $CO_2/Mo$ . Siguiendo la evolución de la transición  $N_{2,3}VV$  del Mo, se encontró que la exposición al haz de electrones favorece la desorción de la molécula de  $CO_2$ . Este efecto es notable sólo después de una exposición al haz de electrones superior a  $\approx 3 \times 10^{-4}$  C ( $\approx 5 \mu A$  min).

Se estudió la adsorción de  $\text{CO}_2$  siguiendo las señales Auger:  $KVV$  del oxígeno,  $KVV$  del carbono y  $M_{4,5}N_{2,3}V$  del Mo. Se encontró que el cubrimiento  $\theta$  de  $\text{CO}_2$  en función de la exposición puede ajustarse si se supone una cinética de dos sitios para la adsorción. A partir de este ajuste se estimó un coeficiente de adhesión inicial para el  $\text{CO}_2$  sobre la chapa de Mo a  $T \approx 130$  K de  $S_0 \approx 0.18$ .

### 6.2.3 Medidas de función trabajo

Se midió el cambio de la función trabajo de la chapa de Mo durante la exposición al  $\text{CO}_2$ . Se observó un incremento de  $\approx +0.6$  eV en el valor de la función trabajo luego de una exposición de  $\approx 150$  L de  $\text{CO}_2$ . Este incremento puede ser atribuido a la quimisorción de la especie  $\text{CO}_2^{\delta-}$ .

El cambio de la función trabajo de la chapa de Mo durante la exposición al  $\text{CO}_2$  se ajustó por medio de la ecuación de Helmholtz (condensador de placas paralelas). Se encontró que la componente normal a la superficie del momento dipolar de la molécula de  $\text{CO}_2$  adsorbida es  $\mu_n \approx 4.15 \times 10^{-31}$  C m = 0.12 D. A partir de éste valor, se puede suponer que la molécula de  $\text{CO}_2$  adsorbe sobre la chapa de Mo con una simetría  $C_{2v}$ , ligada al metal por el átomo de carbono. El ángulo O-C-O es de  $\approx 120^\circ$ .

### 6.2.4 Esquema general de la interacción $\text{CO}_2$ -Mo

Se planteó que la interacción del  $\text{CO}_2$  con la chapa de Mo podría seguir el siguiente esquema: 1) Coexistencia de moléculas de  $\text{CO}_2$  fisisorbidas y quimisorbidas cuando la temperatura de la chapa es de 80-130 K. 2) Disociación en  $\text{CO} + \text{O}$  de una fracción de la especie quimisorbida,  $\text{CO}_2^{\delta-}$  por encima de los  $\approx 200$  K. 3) El pico  $\alpha$  a  $T \approx 215$  K en los espectros de desorción de  $\text{CO}_2$  está asociado a la desorción de moléculas de  $\text{CO}_2$  fisisorbidas. 4) El pico  $\beta$  a  $T \approx 480$  K está asociado a la desorción de la especie quimisorbida  $\text{CO}_2^{\delta-}$ . 5) El pico  $\gamma$  es debido a la desorción del  $\text{CO}_2$  previamente reconstituido. 6) Parte del  $\text{CO}$  producto de la disociación del  $\text{CO}_2$  desorbe en el rango de temperatura 200-600 K.

## 6.3. Interacción del Oxígeno con la Chapa de Mo

### 6.3.1 Difracción de rayos X

De acuerdo con los espectros de XRD, el calentamiento de la chapa de Mo a  $T \approx 700$  K en un flujo permanente de oxígeno favorece la oxidación de la chapa. El óxido así formado tiene la estructura del  $\text{MoO}_3$  (fase  $\alpha$ ); cristaliza en el grupo espacial  $Pbnm-2h$  y tiene una celda unidad ortorrómbica de dimensiones:  $a_o = 3.953$  Å,  $b_o = 13.756$  Å y  $c_o = 3.690$  Å.

La cinética del crecimiento de la capa de óxido es un proceso controlado por la difusión. El espesor de la capa de óxido obedece una ley de tipo parabólico, con una constante de velocidad  $k \approx 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para  $T \approx 700$  K. En esta circunstancia, se estimó el coeficiente de difusión del oxígeno en  $D \approx 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 6.3.2 Espectroscopía de desorción térmica

Se estudió la interacción del  $\text{O}_2$  con la chapa de Mo mediante espectroscopía de desorción térmica. La exposición al  $\text{O}_2$  se hizo con la muestra a  $T \approx 80$  K y a  $T \approx 300$  K. Durante los experimentos de FTD la temperatura de la muestra se incrementó linealmente a una velocidad  $\beta \approx 110 \text{ K s}^{-1}$  y se siguió con el Omegatrón la evolución temporal de las señales  $m/e=32$  ( $\text{O}_2$ ) y  $m/e=16$  (O).

En los experimentos de FTD, no se detectó desorción de oxígeno atómico, O ( $m/e=16$ ).

Los espectros de FTD de  $\text{O}_2$ , luego de un procedimiento de deconvolución utilizando el algoritmo de Marquard-Levenberg, mostraron: 1) dos picos de desorción localizados en  $T \approx 300$  K (pico  $\alpha$ ) y  $T \approx 460$  K (pico  $\beta$ ) cuando la temperatura de adsorción fue de  $T \approx 80$  K. El pico  $\alpha$  se desplaza hacia la zona de bajas temperaturas a medida que se incrementa la exposición ( $T \approx 250$  K a  $\approx 330$  L). Este pico no se satura aún para exposiciones de  $\approx 330$  L. El pico  $\beta$  se desplaza ligeramente hacia la zona de baja temperatura con el incremento de la exposición ( $T \approx 450$  K a 330 L). Este pico se satura a



una exposición de  $\approx 170$  L. 2) un pico de desorción en  $T \approx 470$  K (pico  $\beta$ ) cuando la temperatura de adsorción fue de  $T \approx 300$  K. Este pico presenta un leve corrimiento en la temperatura al incrementarse la exposición ( $T \approx 450$  K a  $\approx 300$  L). No se satura aún a una exposición de  $\approx 300$  L.

De manera similar al caso del  $\text{CO}_2$  y el  $\text{CO}$ , se encontró que los espectros experimentales de FTD se pueden ajustar suponiendo la existencia de una distribución gaussiana (centro en  $E_{do}$  y desviación standard  $\sigma$ ) para la energía de desorción.

Suponiendo un valor de  $\frac{V}{\beta} \approx 10^{13} \text{ K}^{-1}$ , se obtuvieron los siguientes resultados:

### Espectros de desorción de $\text{O}_2$

#### Temperatura de adsorción: $\approx 80$ K

pico  $\alpha$ :

$$E_{do} \approx 82.7-63.5 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.86-0.66 \text{ eV})$$

$$\sigma \approx 15.4 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.16 \text{ eV})$$

pico  $\beta$ :

$$E_{do} \approx 126.9 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 1.32 \text{ eV})$$

$$\sigma \approx 23.1 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.24 \text{ eV})$$

#### Temperatura de adsorción: $\approx 300$ K

pico  $\beta$ :

$$E_{do} \approx 130.8 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 1.36 \text{ eV})$$

$$\sigma \approx 22.1 \text{ kJ mol}^{-1} (\approx 0.23 \text{ eV})$$

El pico  $\alpha$  en los espectros de desorción de  $\text{O}_2$  puede asociarse a la desorción de oxígeno adsorbido molecularmente mientras que el pico  $\beta$  puede relacionarse a la desorción de  $\text{O}_2$  previamente reconstituido:  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ .

### 6.3.3 Medidas de función trabajo

La exposición de la chapa de Mo al O<sub>2</sub> incrementa el valor de la función trabajo en  $\approx 0.6$  eV. Este valor de saturación se alcanza luego de una exposición de  $\approx 4$  L y  $\approx 16$  L cuando la temperatura de adsorción es de  $T \approx 80$  K y  $T \approx 300$  K, respectivamente.

A partir del cambio de la función trabajo de la chapa de Mo durante la exposición al O<sub>2</sub>, se estimó el coeficiente de adhesión inicial del O<sub>2</sub> sobre la chapa de Mo en  $S_0 \approx 1$  y  $S_0 \approx 0.7$  cuando la temperatura del sustrato es de  $T \approx 80$  K y  $T \approx 300$  K, respectivamente.

### 6.3.4 Espectroscopía de electrones Auger

La exposición del Mo al O<sub>2</sub> con la chapa a  $T \approx 300$  K, no produce cambios significativos en los espectros Auger, aún después de una exposición de  $\approx 10^3$  L. Por el contrario, la exposición de la chapa a un haz de O<sub>2</sub><sup>+</sup> o el calentamiento de la chapa a  $T \approx 700$  K en un flujo de oxígeno a una atmósfera de presión, provoca un ensanchamiento de la transición Auger  $N_{2,3}VV$  ( $\approx 29$  eV) del Mo, así como el desarrollo de tres nuevos picos localizados  $\approx 5$  eV por debajo de la energía a la cual aparecen las transiciones Auger  $M_{4,5}N_1V$  ( $\approx 160$  eV),  $M_{4,5}N_{2,3}V$  ( $\approx 186$  eV) y  $M_{4,5}VV$  ( $\approx 221$  eV).

La oxidación de la chapa de Mo mediante el bombardeo con O<sub>2</sub><sup>+</sup> conduce a la formación, en mayor proporción, de la especie MoO<sub>2</sub> (Mo<sup>4+</sup>). La oxidación de la chapa de Mo por calentamiento a  $T \approx 700$  K en una atmósfera de oxígeno, favorece la formación de la especie MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>).

La forma del grupo de transiciones Auger  $M_{4,5}N_{2,3}V$  permite diferenciar el MoO<sub>2</sub> del MoO<sub>3</sub>. La intensidad relativa de los picos en  $\approx 181$  eV y en  $\approx 186$  eV es  $>1$  en el MoO<sub>3</sub> y  $<1$  en el MoO<sub>2</sub>.

La exposición de la superficie de MoO<sub>3</sub> a un haz de Ar<sup>+</sup> o a un haz de electrones conduce a la reducción del MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub>.

### 6.3.5 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

En el espectro EELS de la chapa de Mo oxidada los picos asociados a la excitación de los plasmones de superficie y de volumen se encuentran desplazados  $\approx 1$  eV hacia la zona de mayor energía, con respecto a los correspondientes a la chapa de Mo limpio. La intensidad relativa del pico asociado al plasmón de superficie con respecto al pico asociado al plasmón de volumen es  $>1$  en el espectro de la chapa oxidada y  $<1$  en el espectro de la chapa de Mo.

La intensidad relativa del pico en  $\approx 6$  eV en los espectros EELS del  $\text{MoO}_3$  es mayor que en los espectros del  $\text{MoO}_2$ , permitiendo establecer una diferencia desde el punto de vista de EELS entre las dos especies.

## 6.4. Prospectivas

Evidentemente este trabajo de tesis no agota, de manera alguna, el tema de investigación. Constituye solo una prospección en el complejo capítulo del desarrollo de materiales catalíticos. Describir detalladamente las acciones a seguir a los efectos de completar este trabajo, resultaría en consecuencia, muy extenso y escapa al objetivo de esta sección. Sin embargo, a grandes rasgos se propone:

Estudiar el efecto del recocido de la muestra sobre la estructura de la chapa de Mo mediante XRD, microscopía electrónica de barrido (SEM) y eventualmente, por medio de microscopía de efecto túnel (STM).

Caracterizar la chapa de Mo mediante HREELS.

Estudiar la interacción del  $\text{CO}_2$  con la chapa de molibdeno a  $T \approx 80$  K mediante espectroscopías de fotoemisión (XPS y UPS) y HREELS. Seguir la evolución de los espectros de XPS y HREELS a medida que se incrementa la temperatura de la chapa. Este conjunto de experimentos permitiría completar el esquema propuesto en este trabajo en relación a la interacción del  $\text{CO}_2$  con la chapa de Mo.

Estudiar la reacción  $\text{H}_2(\text{D}_2) + \text{CO}_2$  sobre la chapa de Mo.

Estudiar en forma sistemática la cinética del crecimiento de la capa de óxido mediante XRD o elipsometría.

Caracterizar la chapa de Mo oxidada por diferentes procedimientos mediante SEM y HREELS.

Obtener la función de dispersión  $\varepsilon(k, \omega)$  por medios ópticos, de la chapa de Mo oxidada por diferentes tratamientos.

Estudiar la interacción de hidrocarburos livianos con una superficie de MoO<sub>3</sub>.

Obviamente, el desarrollo de las acciones sucintamente expuestas implicaría el desarrollo de más de una tesis de doctorado.

---

## **BIBLIOGRAFIA**

---



## BIBLIOGRAFIA

- 
- [1] B. Feuerbacher y B. Fitten, *Photoemission Spectroscopy*, en: *Electron Spectroscopy*. Ed. H. Ibach. Springer Verlag, Berlín, 1977.
- [2] E.G. McRae y H.D. Hagstrum, *Surface Structure Experimental Methods*, en: *Treatise on Solid State Chemistry*, Ed. N.B. Hannay. Plenum Press, New York, 1976.
- [3] R.L. Park, *Introduction to Surface Spectroscopies*, en: *Experimental Methods in Catalytic Research*, Vol. III. Ed. R.B. Anderson y P.T. Dawson. Academic Press, New York, 1976.
- [4] L.C. Feldman y J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, 1886.
- [5] W. Heiland y E. Taglauer, *Surf. Sci.*, **68** (1977) 96.
- [6] L.C. Feldman, R.L. Kauffman, P.J. Silverman, R.A. Zuhr y J.H. Barrett, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 38.
- [7] A. Benninghoven, *Surf. Sci.*, **35** (1973) 427.
- [8] G. Ehrlich, *Surf. Sci.*, **63** (1977) 422.
- [9] T.T. Tsong y R. Casanova, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981) 113.
- [10] T.E. Madey y J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **76** (1978) 397.
- [11] G.E. Becker y H.D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** (1973) 31.
- [12] H.D. Hagstrum y G.E. Becker, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977) 369.
- [13] P.A. Redhead, *Vacuum*, **12** (1962) 203.
- [14] L.A. Petermann, en: *Progress in Surface Science*, Vol. 3, ed. S.G. Davison, Pergamon, Oxford 1972.
- [15] D.A. King, *Surf. Sci.*, **47** (1975) 384.
- [16] C.-M. Chan, R. Aris y W.H. Weinberg, *Appl. Surf. Sci.*, **1** (1978) 360.

- 
- [17] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J. Whelan, en: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworths, Londres 1969.
- [18] L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 1000.
- [19] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 178.
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 57.
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Surf. Sci.*, **131** (1983) L397.
- [22] J. Tersoff y D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1998.
- [23] H. Ibach y D.L. Mills, en: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York 1982.
- [24] W.H. Weinberg, en: *Methods of Experimental Surface Physics*, ed. por R.L.Park y M.G. Lagally, Academic Press, New York 1983.
- [25] C. H. Li, S.Y. Tong y D.L. Mills, *Phys. Rev.*, *B* **21** (1980) 3057.
- [26] J. Hölzl y F.K. Schulte, *Work Function of Metals*, en: *Solid State Physics*, Springer Tracts Mod. Phys., Vol. 85, Springer-Verlag, Berlin, Heilderberg 1979.
- [27] N.D. Lang y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1215.
- [28] T.A. Carlson, en: *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1975.
- [29] J.W. Gadzuk, *Surf. Sci.*, **60** (1976) 76.
- [30] C.R. Brundle y A.D. Baker (eds.) en: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Academic Press, Londres 1978.
- [31] E.W. Plummer, en: *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, ed. por B. Feuerbacher, B. Fitton y R.F. Willis, Wiley, Londres, 1982.
- [32] L.I. Johansson y J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979) 1882.
- [33] J. Stöhr, R. Jaeger y S. Brennan, *Surf. Sci.*, **117** (1982) 503.
- [34] M.L. Hair, en: *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1967.
- [35] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg y C.-M. Chan, en: *Low-Energy Electron Diffraction. Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. G. Ertl y R. Gomer (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [36] G. Herzberg, en: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Vol. III: *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Co. New York, 1966.
- [37] M.E. Jacox y W.E. Thompson, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 1410.



- 
- [38] F. Solymosi, *Journal of Molecular Catalysis*, **65** (1991) 337.
- [39] H.-J. Freund y M.W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.*, **25** (1996) 225.
- [40] H.-J. Freund, *Surf. Sci.*, **172** (1986) 1.
- [41] V.M. Browne, A.F. Carley, R.G. Copperthwaite, P.R. Davis, E.M. Moser y M.W. Roberts, *Appl. Surf. Sci.*, **47** (1991) 375.
- [42] P.B. Rasmussen, M.Kazuta y I. Chorkendorff, *Surf. Sci.*, **318** (1994) 267.
- [43] S.S. Fu y G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **262** (1992) 68.
- [44] I. Bönicke, W. Kirstein y F. Thieme, *Surf. Sci.*, **307** (1994) 177.
- [45] G. Hess, H. Froitzheim y Ch. Baumgartner, *Surf. Sci.*, **331-333** (1995) 138.
- [46] F. Solymosi y G. Klivényi, *Surf. Sci.*, **315** (1994) 255.
- [47] J. Paul, *Surf. Sci.*, **224** (1989) 348.
- [48] R. Haseneder, D. Borgmann y G. Wedler, *Zeits. Phys. Chem.*, **198** (1997) 157.
- [49] D. Brennan y D.O. Hayward, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **A258** (1965) 375.
- [50] P.H. Dawson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1) (1979) 1.
- [51] J.C. Campuzano, *The Adsorption of Carbon Monoxide by the Transition Metals*, en: *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*. D.A. King y D.P. Woodruff (Eds.). Vol. 3: Chemisorption Systems, Part A. Elsevier, 1990.
- [52] H.P. Bonzel y H.J. Krebs, *Surf. Sci.*, **117** (1982) 639.
- [53] T.W. Felter y P.J. Estrup, *Surf. Sci.*, **76** (1978) 464.
- [54] J.T. Yates y D.A. King, *Surf. Sci.*, **30** (1972) 601.
- [55] J.T. Yates y D.A. King, *Surf. Sci.*, **32** (1972) 479.
- [56] Y. Viswanath y L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) 4184.
- [57] E.I. Ko y R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **100** (1980) L505.
- [58] E.I. Ko y R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **109** (1981) 221.
- [59] S. Semancik y P.J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980) 233.
- [60] S. Semancik y P.J. Estrup, *Surf. Sci.*, **104** (1981) 26.
- [61] E. Gillet, J.C. Chiarena y M. Gillet, *Surf. Sci.*, **66** (1977) 596.
- [62] E. Gillet, J.C. Chiarena y M. Gillet, *Surf. Sci.*, **66** (1977) 613.
- [63] E. Gillet, J.C. Chiarena y M. Gillet, *Surf. Sci.*, **66** (1977) 622.
- [64] F. Solymosi y J. Kiss, *Surf. Sci.*, **149** (1985) 17.
- [65] F. Solymosi y J. Kiss, *Chem. Phys. Lett.*, **110** (1984) 639.

- 
- [66] J. Kiss, K. Révész y F. Solymosi, *Appl. Surf. Sci.*, **37** (1989) 95.
- [67] T. Engel y G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) 1267.
- [68] A. Berkó y F. Solymosi, *Surf. Sci.*, **171** (1986) L489.
- [69] T. Schlathölder y W. Heiland, *Surf. Sci.*, **331-333** (1995) 311.
- [70] P.R. Norton, *Surf. Sci.*, **44** (1974) 624.
- [71] P.R. Norton y P.J. Richards, *Surf. Sci.*, **49** (1975) 567.
- [72] J.B. Benzinger y R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **79** (1979) 394.
- [73] M.P. D'Evelyn, A.V. Hamza, G.E. Gidowski y R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **167** (1986) 451.
- [74] B. Bartos, H.J. Freund, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, H. Linder y K. Müller, *Surf. Sci.*, **59** (1987) 179.
- [75] H.J. Freund, H. Kossmann y V. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, **123** (1986) 463.
- [76] H.J. Freund y R.P. Messmer, *Surf. Sci.*, **172** (1986) 1.
- [77] G. Illing, D. Heskett, E.W. Plummer, H.J. Freund, J. Somers, Th. Linder, A.M. Bradshaw, U. Buskotte, M. Neumann, U. Starke, K. Heinz, P.L. de Andres, D. Saldin y J.B. Pendry, *Surf. Sci.*, **206** (1988) 1.
- [78] K. Heinz, D.K. Saldin y J.B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 231.
- [79] R.J. Behm y C.R. Brundle, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (1983) 1223.
- [80] J. Wamback, G. Illing y H.J. Freund, *Chem. Phys. Lett.*, **184** (1991) 239.
- [81] G. Meyer, E. Reinhart, D. Borgmann y G. Wedler, *Surf. Sci.*, **320** (1994) 110.
- [82] G. Meyer, D. Borgmann y G. Wedler, *Surf. Sci.*, **320** (1994) 123.
- [83] R. Dziembaj y G. Wedler, *Surf. Sci.*, **134** (1983) 283.
- [84] H. Behner, W. Spess, G. Wedler y D. Borgmann, *Surf. Sci.*, **175** (1986) 276.
- [85] R. Bauer, H. Behner, D. Borgmann, M. Pirner, W. Spess y G. Wedler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5** (1987) 1110.
- [86] H.J. Freund, H. Behner, B. Bartos, G. Wedler, H. Kuhlenbeck y M. Neumann, *Surf. Sci.*, **180** (1987) 550.
- [87] R. Yoshida y G. Somorjai, *Surf. Sci.*, **75** (1978) 46.
- [88] J. Krause, D. Borgmann y G. Wedler, *Surf. Sci.*, **347** (1996) 1.
- [89] J. Onsgaard, J. Storm, S.V. Christensen, J. Nerlov, P.J. Godowski, P. Morgen y D.R. Batchelor, *Surf. Sci.*, **336** (1995) 101.
- [90] E.V. Thomsen, B. Jorgensen y J. Onsgaard, *Surf. Sci.*, **304** (1994) 85.

- 
- [91] P.B. Rasmussen, P.A. Taylor y I. Chorkendorff, *Surf. Sci.*, **269/270** (1992) 352.
- [92] J.A. Rodriguez, W.D. Clendering y T. Campbell, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 5238.
- [93] A.F. Carley, B.E. Gallagher y M.W. Roberts, *Surf. Sci.*, **183** (1987) L263.
- [94] T.H. Ellis, G. Scales, U. Valbusa, H. Johnson y J.H. Weare, *Surf. Sci.*, **155** (1985) 492.
- [95] M. Bowker, M.A. Barteau y R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **92** (1980) 528.
- [96] G.H. Smudde Jr. y P.C. Stair, *Surf. Sci.*, **317** (1994) 65.
- [97] E. Bauer y H. Poppa, *Surf. Sci.*, **88** (1979) 31.
- [98] R. Riwan, C. Guillot y J. Paigne, *Surf. Sci.*, **47** (1973) 183.
- [99] E. Minni y F. Werfel, *Surf. Interface Anal.*, **12** (1988) 385.
- [100] C. Zhang, M.A. van Hove y G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **149** (1985) 326.
- [101] T.B. Fryberger y P.C. Stair, *Chem. Phys. Lett.*, **93** (1982) 151.
- [102] K. Hayek, H.E. Farnsworth y R.L. Park, *Surf. Sci.*, **10** (1968) 429.
- [103] G.J. Dooley III y J.W. Haas, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 461.
- [104] Y. Ballu, J. Lecante y H. Rousseau, *Phys. Rev.*, **B 14** (8) (1976) 3201.
- [105] T.E. Felter y P.J. Estrup, *Appl. Surf. Sci.*, **1** (1977) 120.
- [106] M.L. Yu, *Phys. Rev.*, **B 19** (1979) 5995.
- [107] H.M. Kennett y A.E. Lee, *Surf. Sci.*, **48** (1975) 591, 606, 617, 624.
- [108] T.W. Haas y A.G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 2921.
- [109] C. Boizian, C. Garot, R. Nuvolone y J. Roussel, *Surf. Sci.*, **91** (1980) 313.
- [110] R.M. Lambert, J.W. Linnett y J.A. Schwarz, *Surf. Sci.*, **26** (1971) 572.
- [111] N. Floquet y O. Bertrand, *Surf. Sci.*, **251/252** (1991) 1044.
- [112] G.F. Weston, *Ultra High Vacuum Practice*, Butterworths, Cambridge, 1985.
- [113] R.T. Bayard y D.A. Alpert, *Rev. Sci. Instrum.*, **21** (1950) 571.
- [114] C.A. McDowell, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [115] H. Sommer, M.A. Thomas y J.A. Hipple, *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1144.
- [116] Gentsch, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6** (1969) 23.
- [117] C.E. Berry, *J. Appl. Phys.*, **25** (1954) 28.
- [118] W.M. Brubaker y G.D. Perkins, *Rev. Sci. Instr.*, **27** (1956) 720.
- [119] R. Glang, R.A. Holmwood and J.A. Kurtz, *High Vacuum Technology*, en: *Handbook of Thin Film Technology*. Eds. L.I. Maissel y R. Glang. Mac Graw-Hill, New York, 1970.
- [120] V.M. Bermudez y R.E. Thomas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 1**(3) (1983) 1557.

- 
- [121] T. McCabe, J. Somers, M.E. Bridge y D.R. Lloyd, *J.Vac. Sci. Technol. A*, **5**(1) (1987)
- [122] Leybold-Heraeus, “*Vacuum Technology its Foundation, Formulae and Tables*”. hv 152 section H-B.
- [123] G.L. Weisler, R.W. Carlson, en: *Method of Experimental Physics*, Vol. 14: *Vacuum Physics and Technology*, Academic Press-New York, 1979.
- [124] G. Benitez. *Tesis de Doctorado*, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata (Argentina) 1997.
- [125] R.H. Fowler, *Phys. Rev.*, **38** (1931) 45.
- [126] H. Simon y R. Suhrmann, *Der Lichtelektrische Effekt und Seine Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- [127] J.M. Heras, J. Borrajo y E.E. Mola, *Anales Soc. Cient. Argentina*, **191** (1971) 179.
- [128] G. Ertl y J. Küppers, en: *Low Energy Electrons and Surfaces Chemistry*, Ed. H.F. Ebel, Verlag Chemie. Weinheim, 1974.
- [129] G. Wedler, en: *Chemisorption: An Experimental Approach*, Butterworths, London, 1976.
- [130] D.E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B2** (1970) 1.
- [131] W.M.H. Sachtler, G.J.H. Dorgelo y A.A. Holscher, *Surf. Sci.*, **5** (1966) 221.
- [132] S. Dushman, en: *Vacuum Technique*, Ed. John Wiley and Sons Inc. Londres, 1949.
- [133] C.-M. Chan y W.H. Weinberg, *Appl. Surf. Sci.*, **1** (1978) 377.
- [134] P.T. Dawson y P.C. Walker, *Desorption Methods*, en: *Experimental Methods in Catalytic Research Vol. III*, Eds. R.B. Anderson y P.T. Dawson. Academic-Press, New York, 1976.
- [135] J. Pavlicek, *Appl. Surf. Sci.*, **8** (1981) 412.
- [136] J.T. Yates Jr., *The Thermal Desorption of Adsorbed Species*, en: *Methods of Experimental Physics, Vol. 22*. Academic-Press, New York 1985.
- [137] G. Ehrlich, *Adv. Catal.*, **14** (1963) 255.
- [138] R.J. Cvetanovic y Y Amenomiya, *Catal. Rev.* **6** (1) (1972) 21.
- [139] A.W. Czanderna, J.R. Biegen y W. Kollen, *J. Coll. and Interface Sci.*, **34** (3) (1970) 406.
- [140] M.C. Ma, T.C. Brown y B.S. Haynes, *Surf. Sci.*, **297** (1993) 312.
- [141] E. Tomková, *Surf. Sci.*, **351** (1996) 309.
- [142] E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa y G. Todd, *Surf. Sci.*, **53** (1975) 87.
- [143] E. Habenschaden y J. Küppers, *Surf. Sci.*, **138** (1984) L149.
- [144] H. Ibach, W. Erley y H. Wagner, *Surf. Sci.*, **92** (1980) 29.

- 
- [145] H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt y D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.*, **59** (1978) 481.
- [146] J. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert y K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5** (1987) 875.
- [147] D.L. Adams, *Surf. Sci.*, **42** (1974) 12.
- [148] M. Golze, M. Grunze y W. Hirschwald, *Vacuum*, **31** (1981) 697.
- [149] F. Bonczek, T. Engel y E. Bauer, *Surf. Sci.*, **97** (1980) 595.
- [150] C. Pisani, G. Rabino y F. Ricca, *Surf. Sci.*, **41** (1974) 277.
- [151] P.A. Thiel, E.D. Williams, J.T. Yates y W.H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **84** (1979) 54.
- [152] P.A. Thiel, J.T. Yates y W.H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **82** (1979) 22.
- [153] A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic-Press, New York, 1970.
- [154] J. Niemantsverdriet y K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (3) (1988) 757.
- [155] M. Silverberg y A. Ben-Shaul, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 3178.
- [156] E.S. Hood, B.H. Toby y W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **25** (1991) 1090.
- [157] J.M. Heras, A.P. Velasco, L. Viscido y G. Zgrablich, *Langmuir*, **7**(6) (1991) 1124.
- [158] J.L. Sales y G. Zgrablich, *Surf. Sci.*, **187** (1987) 1.
- [159] J.L. Sales y G. Zgrablich, *Surf. Sci.*, **209** (1989) 208.
- [160] D. Gupta y C.S. Hirtzel, *Surf. Sci.*, **210** (1989) 322.
- [161] D. Roy y J.D. Carette, *Design of Electron Spectrometers for Surface Analysis*, en: *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Ed. H. Ibach. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [162] F.P. Larkins, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **20** (1977) 311.
- [163] T.W. Haas y J.T. Grant, *Appl. Phys. Lett.*, **16**(4) (1970) 172.
- [164] T.W. Haas, J.T. Grant y G.J. Dooley III, *J. Appl. Phys. Lett.*, **43**(4) (1972) 1853.
- [165] P. Légaré, G. Maire, B. Carrière y J.P. Deville, *Surf. Sci.*, **68** (1977) 348.
- [166] P.G. Lurie y J.M. Wilson, *Surf. Sci.*, **65** (1977) 476.
- [167] M.A. Chesters, B.J. Hopkins, A.R. Jones y R. Nathan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7** (1974) 4486.
- [168] D. Bohm y D. Pines, *Phys. Rev.*, **85** (1952) 338.
- [169] D. Bohm y D. Pines, *Phys. Rev.*, **92** (1953) 609
- [170] R.H. Ritchie, *Phys. Rev.*, **106** (1957) 874.
- [171] E.A. Stern y R.A. Ferrell, *Phys. Rev.*, **120** (1960) 130.
- [172] N. Avery, *Surf. Sci.*, **111** (1981) 358.

- 
- [173] F. Yubero, S. Tougaard, E. Elizalde y J.M. Sanz, *Surf. Interface Anal.*, **20** (1993) 719.
- [174] F. Yubero, J.M. Sanz, J.F. Trigo, E. Elizalde y S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **22** (1994) 124.
- [175] F. Yubero y S. Tougaard, *Phys. Rev.*, **B 46** (1992) 2486.
- [176] L.V. Azaroff, en: *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill, 1968.
- [177] H.P. Klug y L.E. Alenxander, en: *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967.
- [178] *International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology*. Vol. 1, p. 133. Mc Graw-Hill, New York, 1933.
- [179] F.P. Larkins, *Atomic Data and Nuclear Tables*, **20** (1977) 311.
- [180] D.Briggs y M.P. Seah, en: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopies*. John Wiley & Son. 1990.
- [181] T.W. Haas, J.T. Grant y J. Dooley, *Phys. Rev.*, **1(4)** 1970 1449.
- [182] C.C. Chang, *Analitical Auger Electron Spectroscopy*, en: *Characterization of Solid Surfaces*. Ed. P.F. Kaue y G.B. Larrabee. Plenum Press, New York. 1974.
- [183] J.E.T. Andersen. *Surf. Sci.*, **243** (1991) 337.
- [184] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E Weber, en: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2<sup>da</sup> Edición, Physical Electronics, Eden Prairie, 1976.
- [185] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>a</sup> Edición, 1992-1993.
- [186] M. Cardona y L. Ley, *Photoemission in Solids I, General principles*, en: *Topics in Applied Physics*, Vol. 26. Ed. M. Cardona y L. Ley, Springer-Verlag, Berlín 1978.
- [187] W.K. Schubert y E.L. Wolf, *Phys. Rev. B.*, **20** (1979) 1855.
- [188] S. Tougaard y I. Chorkendorff, *Phys. Rev. B.*, **35(13)** (1987) 6570.
- [189] C.J. Tung y R.H. Ritchie, *Phys. Rev. B.*, **16** (1977) 463.
- [190] J.H. Weaver, *Optical Properties of Metals*, en: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. D.R. Lide, 73<sup>Ed</sup> 1992-1993.
- [191] J.H. Weaver, D.W. Lynch y C.G. Olson, *Phys. Rev. B.*, **10(2)** (1974) 501.
- [192] S. Bera, S.M. Shivaprasad y J.K.N. Sharma, *Appl. Surf. Sci.*, **74** (1994) 13.
- [193] D.W. Marquard, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11** (1963) 431.
- [194] E.G. Seebauer, *Surf. Sci.*, **316** (1994) 391.

- 
- [195] J.E. Houston, J.W. Rogers, Jr., R.R. Rye, F.L. Houston y D.E. Ramaker, *Phys. Rev. B.*, **34** (1986) 1215.
- [196] J.C. Lascovich y A. Santoni, *Appl. Surf. Sci.*, **103** (1996) 245.
- [197] A.J. Ramirez-Cuesta, Universidad de San Luis, c.c. 290, (5700) San Luis - Argentina, *Comunicación Privada*.
- [198] R. Weissmann y K. Muller, *Surf. Sci. Rep.*, **1(5)** (1981) 251.
- [199] I. Petroff y C.R. Viswanathan, *Phys. Rev. B.*, **4(3)** (1971) 799.
- [200] R.F. Willis, B. Fitton y G.S. Painter, *Phys. Rev. Lett. B.*, **9** (1974) 1926.
- [201] J.T. Yates, Jr., J.N. Russell, Jr., I. Chorkendorff y S.M. Gates, *Isotopic Effects in the Adsorption and Desorption of Hydrogen by Ni(111)*, en: *Kinetics of Interface Reactions*, Eds. M. Grunze y H.J. Kreuzer. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [202] A.P. Janssen, P. Akhter, C.J. Harland y J.A. Venables, *Surf. Sci.*, **93** (1980) 453.
- [203] G. Eng y H.K.A. Kan, *Appl. Surf. Sci.*, **8** (1981) 81.
- [204] K.G. Eyink, B.C. Lamartine y T.W. Haas, *Appl. Surf. Sci.*, **21** (1985) 29.
- [205] G. Bachmann, H. Oechsner y J. Scholtes, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329** (1987) 195.
- [206] M. Pirner, R. Bauer, D. Borgmann y G. Wedler, *Surf. Sci.*, **189/190** (1987) 147.
- [207] B. Bartos, H.-J. Freund, H. Kulenbeck, M. Neumann, H. Linder y K. Müller, *Surf. Sci.*, **179** (1987) 59.
- [208] G. Mestl, B. Herzog, R. Schlögl y H. Knözinger, *Langmuir*, **11** (1995) 3027.
- [209] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*. Plenum Press, New York, 1965.
- [210] A.T. Fromhold, *Theory of Metal Oxidation*, Vol. I. North-Holland Publishing Co., 1976
- [211] L. Kihlberg, *Archiv. Kemi.*, **21 (34)** (1963) 357.
- [212] G.A. Korn y T.M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*. Mc Graw-Hill, New York, 1961.
- [213] P. Wißmann y H. Zitzmann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **319** (1984) 591.
- [214] R.J. Madix y J.T. Roberts, *The Problem of Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation: Model Studies on Single Crystal Surfaces*. en: *Surface Reactions*. Springer Series in Surface Science 34. Ed. R Gomer, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [215] T.T. Lin y D. Lichtmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15(5)** (1978) 1689.
- [216] L.D. López-Carreño, G. Benítez, L. Viscido y J.M. Heras, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, C.C. 16,

---

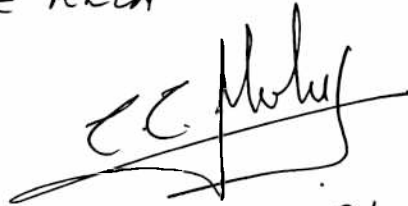
suc. 4 (1900) La Plata, Argentina y F. Yubero, J.P. Espinos y A.R. Gonzalez-Elipe, Instituto de Ciencias de Materiales, Sevilla, España, *Comunicación privada*.

[217] L.E. Firmentt y A. Ferretti, *Surf. Sci.*, **129** (1983) 155.

[218] S. Gerasi, B. Irigoyen y A. Juan, *Quimica Nova*, **20**(1) (1997) 99.



N. E. WALDORF DE RECA



E. E. MOLA