

# INTERACCION de AGUA con PELICULAS DELGADAS de COBRE



María Carmen Asensio

DONACION.....  
A.....  
Fecha.. 28-6-99  
Inv. E.....: inv..... B. 56.224

1985

*Tesis 486*



# UNLP

UNIVERSIDAD NACIONAL de LA PLATA  
Facultad de Ciencias Exactas

El presente trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas bajo la dirección del Prof. Dr. José M. Heras y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, para optar al grado académico de Doctor en Ciencias Químicas, Orientación Fisicoquímica.

*A la memoria de mi padre*

*A mi madre*

*A mi esposo*

*A mi familia*

Expreso mi gratitud:

- . Al Dr. José M. Heras por su apoyo constante y por brindarme la posibilidad de iniciarme en el Trabajo Científico.
- . Al Dr. A.J. Arvía, Director del INIFTA en cuyas instalaciones se realizó este trabajo.
- . Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por las becas otorgadas.
- . A los compañeros de Laboratorio de la División Fisicoquímica de Superficies por su ayuda.
- . A los Profesores, técnicos y personal administrativo del INIFTA por la colaboración prestada en la realización del presente trabajo.
- . A mi esposo por ayudarme en el manuscrito y corrección de pruebas.
- . A Ana María Martínez por el esmero en el mecanografiado de este trabajo.
- . A Julieta Garavaglia quien se encargó de la confección de los gráficos.

CONTENIDO

	<u>Pág.</u>
CAPITULO I: "INTRODUCCION"	
I.1	Consideraciones generales..... 2
I.1.1	Aplicaciones..... 3
I.1.2	Breve reseña de técnicas empleadas en el análisis de sistemas adsorbidos..... 5
I.2	Objetivos y organización..... 8
I.3	Algunas propiedades de interés..... 9
I.4	Conceptos básicos..... 11
I.4.1	Estructura y formación de películas metálicas..... 11
I.4.2	Adsorción..... 15
I.4.3	Función trabajo y adsorción..... 18
I.4.4	Función trabajo y orientaciones cristalográficas..... 21
I.4.5	Conductividad eléctrica de películas metálicas y adsorción..... 21
I.4.6	Desorción-Espectrometría de masa de desorción térmica y función trabajo..... 23
CAPITULO II: "PARTE EXPERIMENTAL"	
II.1	Aparatos utilizados..... 27
II.1.1	Equipo de UAV híbrido metal-vidrio..... 27
II.1.2	Equipo de UAV construido en vidrio pyrex 30
II.1.3	Celda de medida..... 31
II.2	Preparación de películas limpias..... 32
II.2.1	Deposición de películas de cobre..... 32
II.3	Determinación de la función trabajo..... 33
II.3.1	Función trabajo por el método foto- eléctrico..... 33
II.3.2	Dispositivo de medida..... 34
II.4	Medida de la resistencia eléctrica y su coefi- ciente de temperatura..... 36
II.4.1	Resistencia eléctrica y su coeficiente de temperatura..... 36
II.4.2	Dispositivo de medida..... 37
II.5	Espectrometría de masa de desorción térmica, dispositivo de medida..... 38
II.6	Análisis XPS y AES..... 39

	<u>Pág.</u>	
II.7	Análisis de difracción de Rayos X.....	40
II.8	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis despersivo de energía de Ra- yos X (EDAX).....	41
II.9	Diseño e implementación de un sistema computarizado de adquisición y proce- samiento de datos.....	43
II.9.1	Introducción.....	43
II.9.2	Sistema automático de medida	44
II.9.3	Componentes del sistema automá- tico de medida.....	44
II.9.4	Discripción del sistema de inter- fase.....	47
II.9.5	Algoritmos desarrollados para el control del sistema automático de medida.....	49
9.5.1	Algoritmo A: Automatización de la espectrometría de masa de termodesorción.....	49
9.5.2	Algoritmo B: adquisición de datos de resistencia eléctrica y determinación automática de la función trabajo durante la termodesorción.....	55

### CAPITULO III: "CRECIMIENTO, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES DE PELICULAS PURAS DE COBRE"

III.1	Crecimiento de películas de cobre en sus- tratos amorfos y texturados.....	59
III.1.1	Mecanismos de crecimiento.....	59
III.1.2	Crecimiento de películas de Cu sobre sustrato amorfo.....	62
1.2.1	Determinación del espesor del depósito.....	63
III.1.3	Crecimiento de depósitos de cobre sobre Cu(111) policristalino.....	64
1.3.1	Detalles específicos de la deposición de metales sobre metales.....	64
1.3.2	Adsorción y crecimiento de Cu sobre Cu(111) policristalino.....	67

	<u>Pág.</u>
1.3.3	Evolución de la resistencia eléctrica durante el crecimiento de películas metálicas..... 71
1.3.4	Cambios de la función trabajo durante el crecimiento de películas metálicas..... 75
III.1.4	Conclusiones de la sección..... 84
III.2	Textura de los depósitos, identificación de las orientaciones cristalográficas preferenciales..... 86
III.2.1	Función trabajo y su evolución con la temperatura de recocido..... 86
III.2.2	Análisis por difracción de Rayos X..... 91
III.2.3	Caracterización superficial en base a propiedades adsorptivas..... 94
III.2.4	Análisis SEM-EDAX..... 94
III.2.5	Conclusiones de la sección..... 97
III.3	Reestructuración interna del depósito..... 97
III.3.1	Evolución de la resistencia eléctrica en función de la temperatura de recocido..... 97
III.3.2	Eliminación de defectos. Tamaño de grano.. 102
III.3.3	Porosidad de las películas de cobre..... 105
III.4	Resultados generales de la resistencia eléctrica y función trabajo de depósitos puros de cobre..... 107
III.5	Análisis del mecanismo de conducción eléctrica de películas delgadas de cobre..... 107
III.5.1	Determinación de la fracción de electrones de conducción reflejados especularmente a partir del crecimiento de sobrecapas..... 107
 CAPITULO IV: "ADSORCION DE AGUA"	
IV.1	INTRODUCCION..... 115
IV.1.1	Adsorción molecular. Modelos estructurales para el H <sub>2</sub> O adsorbida..... 115
IV.1.2	Influencia de oxígeno preadsorbido en la adsorción molecular del H <sub>2</sub> O..... 119

IV.1.3	Influencia de la estructura del sustrato en la adsorción molecular del H <sub>2</sub> O.....	120
IV.1.4	Adsorción reactiva. Descomposición.....	121
IV.1.5	Influencia de especies preadsorbidas en la descomposición del H <sub>2</sub> O.....	122
IV.1.6	Influencia de la estructura superficial en la reactividad de la superficie.....	126
IV.1.7	Conclusiones de la sección.....	126
IV.2	Adsorción de H <sub>2</sub> O sobre películas de Cu puras recocidas a diferentes temperaturas (ciclo 0).....	127
IV.2.1	Cambios de la función trabajo debidos a la adsorción de H <sub>2</sub> O.....	127
2.1.a	Películas de Cu depositadas sobre vidrio pyrex.....	128
2.1.b	Películas depositadas sobre Cu(111) policristalino.....	131
2.1.c	Películas de Cu coaguladas.....	132
IV.2.2	Cambios en la resistencia debido a la adsorción.....	136
IV.2.3	Tablas de resultados (ciclo 0).....	136
IV.3	Espectrometría de masa de termodesorción del primer ciclo de adsorción (ciclo 0).....	137
IV.3.1	Composición de la fase gaseosa en función de la temperatura.....	137
IV.3.2	Variación de la función trabajo durante la termodesorción.....	144
IV.3.3	Cambios de la resistencia eléctrica durante la termodesorción.....	149
IV.3.4	Termodesorción rápida de películas de Cu recocidas a baja temperatura.....	154
IV.4	Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las películas después de un ciclo de adsorción-desorción.....	154
IV.5	Adsorción de H <sub>2</sub> O sobre películas previamente tratadas con H <sub>2</sub> O, ciclo 1.....	155
IV.5.1	Cambios de la función trabajo debidos a la adsorción.....	157
IV.5.2	Cambios en la resistencia eléctrica debidos a la adsorción.....	160
IV.5.3	Tablas de resultados (ciclo 1).....	160

	<u>Pág.</u>	
IV.6	Espectrometría de masa de termodesorción de películas previamente tratadas con $H_2O$ .....	160
IV.6.1	Composición de la fase gaseosa en función de la temperatura.....	160
IV.6.2	Cambios de la función trabajo durante la termodesorción.....	169
IV.6.3	Espectro de termodesorción con diferente cubrimiento inicial de $H_2O$ .....	170
IV.7	Adsorción de $H_2O$ con oxígeno preadsorbido.....	174
IV.7.1	Cambios de la función trabajo por la adsorción de oxígeno y agua.....	176
IV.7.2	Cambios de la resistencia eléctrica debidos a la adsorción de oxígeno y agua.....	177
IV.8	Espectrometría de masa de desorción térmica del sistema $H_2O + O_2$ coadsorbido.....	180
IV.8.1	Composición de la fase gaseosa en función de la temperatura.....	180
IV.8.2	Evolución de la función trabajo durante la termodesorción.....	184
IV.8.3	Evolución de la resistencia eléctrica durante la termodesorción de sistemas coadsorbidos $H_2O + O_2$ .....	185
IV.9	Adsorción de $O_2$ sobre láminas delgadas de Cu policristalino estudiadas por AES y XPS.....	186
IV.10	Modelado de la adsorción de agua en superficies de Cu- Cambios de la función trabajo a 77 K.....	191
IV.10.1	Mecánica clásica.....	191
IV.10.2	Mecánica cuántica.....	198
	10.2.a Detalles del sistema, parámetros y métodos de cálculo.....	200
	10.2.b Resultados y discusión.....	201
IV.11	Discusión.....	204
IV.11.1.	Adsorción molecular de $H_2O$ .....	204
IV.11.2.	Adsorción disociativa del $H_2O$ .....	207
IV.12	Conclusiones.....	219
BIBLIOGRAFIA.....		223

CAPITULO I

"INTRODUCCION"

## CAPITULO I " INTRODUCCION "

### I.1 CONSIDERACIONES GENERALES

La adsorción de gases en superficies metálicas abarca una amplia variedad de disciplinas. Procesos como los de oxidación, corrosión, actividad catalítica y reactividad dependen críticamente del estudio de los fenómenos de superficie.

Si bien con el advenimiento de nuevas técnicas de ultra alto vacío (UAV) y sensibles métodos de análisis se han resuelto graves inconvenientes en diversas áreas de aplicación, muchos procesos industriales se basan aún en conocimientos empíricos.

Los estudios de superficie, en su mayoría, enfocan su atención en mecanismos que tienen lugar en superficies "modelos", las cuales difieren notablemente de las superficies "reales" de gran interés tecnológico. En tal sentido, el estudio de reacciones heterogéneas catalizadas por películas metálicas delgadas, son el nexo imprescindible entre la fisicoquímica de superficies y las distintas áreas de la ciencia aplicada.

En especial, la interacción de agua con superficies metálicas tanto desde el punto de vista de la catálisis heterogénea como de los fenómenos electroquímicos de corrosión es uno de los tópicos que más ha centrado la atención en estos últimos años. Además de sus múltiples aplicaciones prácticas, la particularidad que presenta el agua de formar fuertes uniones intermoleculares, comparables a la unión metal-adsorbato<sup>[1-3]</sup> y la tendencia a la disociación registrada en numerosos metales<sup>[4-7]</sup>, contribuyen a considerar el sistema agua-metal especialmente apto para el estudio de interacciones entre partículas adsorbidas y su relación con superficies metálicas.

Por lo tanto, reviste notable interés un estudio extensivo de la interacción de agua con películas delgadas de cobre. En el presente trabajo (PT), junto con la caracterización detallada de las etapas elementales tales como: adsorción, desorción, migración superficial y reactividad, se investiga la influencia de la estructura del sustrato y de la presencia de especies coadsorbidas (oxígeno) en la actividad catalítica. De esta forma ha sido posible establecer las pautas generales para una variación sistemática de diferentes parámetros que modifican la actividad de las superficies de cobre frente al agua.

### I.1.1. APLICACIONES

La ciencia de superficies y la tecnología son actualmente disciplinas "linderas" relacionadas íntimamente. El trabajo científico es motivado en gran medida por la demanda de materiales para nuevas tecnologías y para la resolución de graves problemas que surgen en la industria. El conocimiento de interfaces es decisivo para el uso de materiales en nuevas tecnologías, desde el procesamiento y rendimiento de circuitos integrados hasta la corrosión de componentes, pasando por el desgaste por fricción, a la catálisis, síntesis, problemas de adhesión y otros. La variedad y complejidad es grande, por lo tanto, solo mencionaremos aquellos temas de mayor interés:

a.-INDUSTRIA QUIMICA: En esta área el objetivo común es el de proveer catalizadores con mayor selectividad y actividad a menor costo. El cobre, en especial es importante en la obtención catalítica de dicloroetano a partir del HCl, aire y etileno para la fabricación de PVC. En este sentido la producción química en gran escala hace uso de catalizadores metálicos en una amplia variedad de procesos, tales como: hidrogenación-deshidrogenación, reformado de hidrocarburos, síntesis de amoníaco, etc.

En la mayoría de los casos la actividad de un catalizador está determinada por la composición química superficial. Por ejemplo, la actividad catalítica del níquel en la deshidrogenación de ciclohexano a benceno aumenta en un factor 100 cuando es aleado con un 20% de Cu<sup>[8b]</sup>, mientras que su actividad para la hidrogenación del etano decrece por varios órdenes de magnitud con el agregado de una pequeña concentración de Cu<sup>[8b]</sup>.

Actualmente hay un creciente interés por sistemas bimetalicos <sup>[9-11]</sup> dónde más que una aleación es una combinación metálica pues los metales son inmiscibles. Un sistema bimetalico de éste tipo es el Cu/Ru<sup>[9,11]</sup> de gran importancia práctica en procesos de reformado para producir combustibles con alta calidad antidetonante. Aquí la intensa adsorción de H<sub>2</sub> en Ru es fuertemente afectada por la presencia de Cu, mientras que la adsorción de CO no es alterada. Estas propiedades permiten ajustar la actividad y selectividad del catalizador de acuerdo al producto deseado ya que la sobresaturación de H<sub>2</sub> en Ru inhibe determinados mecanismos de reacción. La importancia de los catalizadores bimetalicos reside en que la adsorción de una determinada especie puede ser incrementada o suprimida dependiendo de las concentraciones relativas de ambos com-

ponentes.

La interacción de  $H_2O$  y  $O_2$  generalmente presentes en el medio de reacción tiene particular importancia dado que la adsorción de estas especies influyen la coadsorción de las especies reactantes [12]. Por ejemplo es bien conocida que la presencia de agua sobre una superficie de un óxido catalizador reduce su actividad catalítica en una gran variedad de reacciones.

Por otro lado, el factor estructural manifestado en la diferente actividad de las distintas orientaciones cristalográficas en defectos o en catalizadores altamente dispersados tiene un gran campo de aplicación [13,14].

b.-CORROSION: Uno de los ejemplos típicos es la corrosión intergranular de aleaciones Al-Cu, llamadas "duraluminio" de gran interés práctico por sus propiedades mecánicas. El ataque se inicia en los límites del grano con menos porcentaje de Cu debido a la diferente difusión en la interfase y en el interior del grano. La corrosión intergranular es una de las formas más peligrosa de ataque. El efecto es localizado superficialmente y la cantidad de material afectado es pequeño pero la propagación a lo largo de los límites del grano es rápida y puede hasta inutilizar el material.

La determinación de la composición superficial permite el control del deterioro de los materiales de gran interés práctico. La interacción del  $H_2O$  presente en el medio corrosivo con diferentes sustancias, genera zonas de acidificación localizada que conducen a la pérdida del pasivado y picado del metal; por ejemplo la velocidad de corrosión del Cobre por  $H_2S$  a alta humedad relativa (HR) es varias veces mayor que a baja HR [15,16].

Recientes investigaciones [17] han concentrado su esfuerzo en la corrosión con gases reactivos ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) en superficies aleadas de Cu-Ni para poder determinar el mecanismo de formación de una capa protectora que minimice la erosión.

c.-MICROELECTRONICA: El desarrollo de componentes tipo MOS/LSI (metal-óxido-semiconductores con larga escala de integración) ha originado una creciente complejidad y miniaturización en la industria electrónica. La proporción de fallas de estos componentes microelectrónicos es alarmantemente alta. En un reciente estudio [18] el 57% de las mismas es atribuido a defectos superficiales y de metalización siendo el problema crítico la contaminación superficial durante su fabricación. El estudio tanto de imperfecciones en la interfa-

se como de crecimiento y estructura de películas delgadas promueve notables avances en ésta área de la tecnología.

En éste sentido, recientes publicaciones [19] han mostrado que depósitos metálicos policristalinos pueden ser combinados con semiconductores para formar interfases tipo metal- $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{AlN}$ - $\text{SiO}_2$  - $\text{Si}$ , los cuales proveen buenas estructuras de memoria magnética, requiriendo menores voltajes de lectura-escritura en el proceso de magnetización. La ventaja de éstos materiales es el bajo costo en su tecnología de deposición respecto del crecimiento de capas monocristalinas.

d.-CONVERSION DE ENERGIA: La crisis energética actual ha conducido al desarrollo de nuevas fuentes de energía, el inconveniente común de todas ellas es la falta de materiales óptimos que resistan altas densidades de energía, efectos de radiación, corrosión química o altas temperaturas.

En relación a la conversión de energía solar en trabajo ya sea en colectores fototérmicos o celdas fotoquímicas, hay dos características que deben estar presentes: una alta eficiencia y una buena estabilidad, por tanto el control de procesos de metalización y tecnología de películas delgadas es esencial. El óxido de cobre formado sobre un sustrato altamente reflector de cobre constituye un absorbente selectivo usado frecuentemente como colector solar de placas planas. La técnica de oxidación es simple y barata. Por consiguiente, un creciente interés surgió por la permanencia de su selectividad basada en la alta absorbancia para longitudes onda de 0,3 a 2,5  $\mu\text{m}$  y baja emitancia para longitud de onda mayores. Estudios sobre el efecto de pre y post-tratamientos en la degradación de estas superficies (por ejemplo test de humedad) han confirmado la posibilidad de producir sistemas con una alta absorción (0.90 a 0.93), que no pierden su eficacia con varios años de uso.

#### I.1.2 BREVE RESEÑA DE TECNICAS EMPLEADAS EN EL ANALISIS DE SISTEMAS ADSORBIDOS.

La complejidad del sistema a estudiar ha requerido el análisis de numerosa información proveniente de diversas técnicas. Para su fácil comprensión, se presenta una breve reseña del fundamento y utilidad de algunas de ellas.

Si bien en la actualidad existen más de cien espectroscopías diferentes aplicadas al estudio de superficies, sólo mencionaremos las más significativas. Para el lector interesado se remite a revisiones muy completas sobre el tema [13,21-24]

El desarrollo de nuevas técnicas sumados a métodos clásicos de análisis tales como espectroscopía de masa de desorción térmica (EMDT), medidas de potencial de contacto, microscopía, etc. han permitido un conocimiento microscópico de la naturaleza de la unión química superficial. La mayoría de ellos proveen información fidedigna, de la distribución de las especies adsorbidas. Por ejemplo, la aplicación de difracción de electrones de baja energía (LEED) permite confirmar interacciones entre especies adsorbidas que dan origen a estructuras ordenadas sobre la superficie [23c,25b].

Un elemento común a la mayoría de estas espectroscopías es la utilización de partículas cargadas o fotones para la perturbación del sistema. Tanto, el haz de electrones como el de iones con energías entre 10-1000 eV con respecto al nivel de Fermi del sólido, sufre colisiones inelásticas en la superficie dando origen a un proceso de transición electrónica, que concluye con una excitación-desexcitación. Siendo las características de este proceso una función de la energía del haz incidente, del sustrato y de las condiciones de la superficie. Como la profundidad de penetración de electrones o iones, con energía  $\leq 1000$  eV, no supera los 20 Å la mayor parte de la señal se origina en las primeras capas atómicas.

Dentro de las diferentes espectroscopías de electrones la fotoemisión juega un papel relevante. El espectro de los electrones emitidos, con motivo de la absorción de fotones, da origen a una amplia variedad de métodos de análisis.

La figura I.1 muestra para algunos de ellos la estrecha relación existente entre el rango de energía utilizado, las técnicas a que dan origen y la información que proveen.

Si el fotón incidente posee una energía menor a la del potencial de emisión, se requieren medios adicionales para la emisión de electrones. La aplicación de un campo eléctrico, por ejemplo, permite superar la barrera superficial y por lo tanto conocer los estados normalmente vacantes por encima del nivel de Fermi ( $E_f$ ) del sistema adsorbido.

La fotoemisión en el umbral del efecto fotoeléctrico, con una energía incidente de  $\sim 5$ eV, normalmente prescinde del análisis de distribución de energía de los electrones emitidos. Esta región está determinada por la distribución de energía en el umbral y permite medir la función trabajo ( $e\psi$ ) o los estados superficiales en semiconductores. Cuando la energía es  $\geq 10$ eV ya es visible la estructura de banda del sistema. Obteniéndose, una detallada información de la banda de valencia de las especies adsorbidas, a través de la espectroscopía de fotoelectrones producidos por radiación ultravioleta (UPS). A muy alta

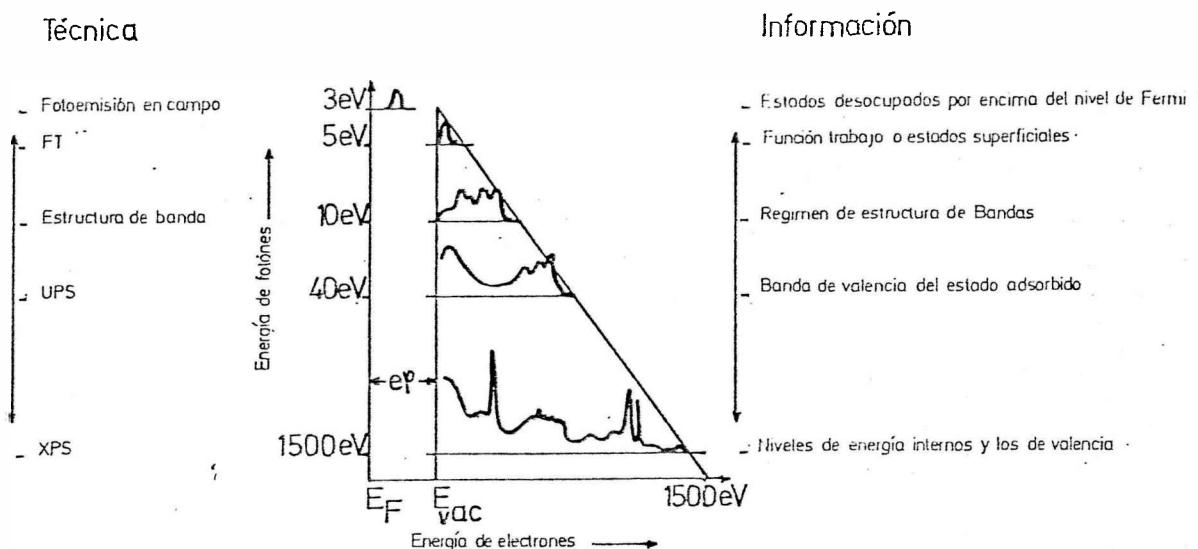


Fig. I.1. Espectroscopías de fotoemisión más comunes. Rangos de energía utilizados, técnicas a que dan origen e información que proveen. Más detalles en el texto

energía ( $> 1000\text{eV}$ ) la espectroscopía de fotoelectrones producidos por Rayos X (XPS) nos provee el detalle de los niveles internos del sólido y su posible corrimiento por la formación de compuestos superficiales.

La figura I.2 muestra una descripción general de cuatro de las espectroscopías de electrones: UPS, XPS, AES (Espectroscopía de electrones Auger) y EELS (Espectroscopía electrónica de pérdida de energía). En ésta representación se indican los diagramas de niveles de energía del sustrato como una banda ancha de conducción (zona rayada) y algunos estados internos discretos del tipo atómico.

La quimisorción de átomos o moléculas se manifiesta por la resonancia localizada dentro de la banda de conducción o por estados internos a distintas energías que la del sustrato. Estos niveles de energía normalmente mantienen una correspondencia con los orbitales de la especie adsorbida en estado libre, alguno de los cuales son desplazados en energía o rehibridizados debido a la formación de la unión química superficial. El diagrama de EELS es muy diferente de las tres espectroscopías previas, ésta técnica provee información de las excitaciones vibracionales del sistema quimisorbido. Las pérdidas de energía sufridas por el haz de electrones incidente en la superficie están relacionadas con la energía empleada

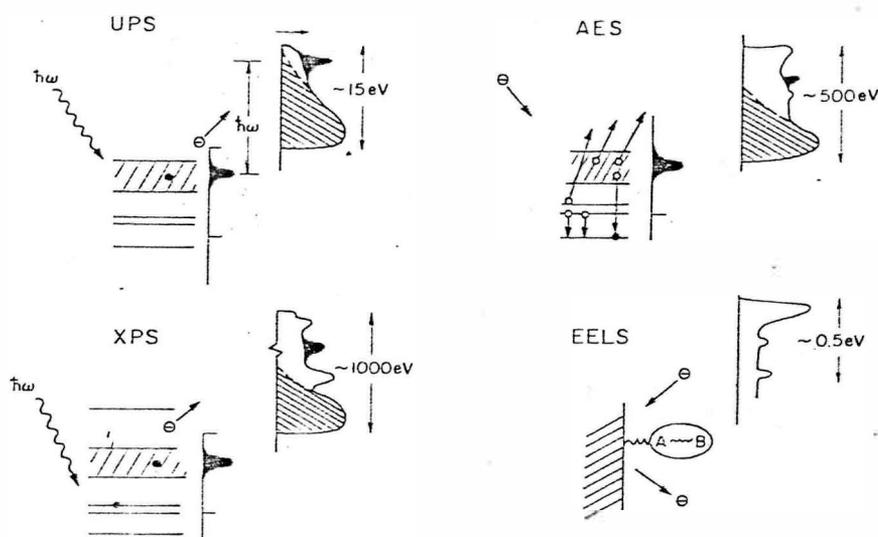


Fig. 1.2. Detalle esquemático de los mecanismos que tienen lugar en UPS, XPS, AES y EELS. Se indica el fundamento, la distribución e intervalo de energía de cada técnica.

en excitar los modos vibracionales intramoleculares y con las nuevas uniones formadas entre el sustrato y el adsorbato.

La contribución individual de cada una de éstas técnicas y de muchas otras no descritas en este texto han permitido el esclarecimiento de las características adsorptivas del sistema estudiado. Tópicos como la reactividad de la capa adsorbida, difusión superficial, orientación de la molécula en la superficie y energías de unión no pueden ser conocidas empleando un solo método de medida. Por ello, en este trabajo se emplearon en forma conjunta las siguientes técnicas: determinación de la función trabajo ( FT ), medición de resistencia eléctrica ( RE ), EMDT, XPS, AES, microscopio electrónico de barrido (SEM) y analizador dispersivo de energía de Rayos X (EDAX).

A las determinaciones realizadas se sumó la información provenientes de otros métodos en sistemas similares al nuestro, producto de una intensa búsqueda bibliográfica.

## I.2. OBJETIVOS Y ORGANIZACION

El propósito del presente trabajo (PT) es el estudio de la interacción del  $H_2O$  con películas delgadas de Cu. En

base a una interpretación comparativa de la información experimental y el aporte de modelos teóricos, se tratan las etapas de adsorción, desorción y reactividad del  $H_2O$  en superficies de Cu parcial o totalmente texturadas.

Con el objeto de analizar la influencia de la estructura superficial en la actividad catalítica se indujeron diferentes modos de crecimiento en las películas de Cu, observando las implicancias en su interacción con  $H_2O$  debido a las distintas topologías superficiales resultantes. Además, para dilucidar ciertos aspectos de la naturaleza de la adsorción de  $H_2O$  en superficies limpias de Cu se estudia el efecto de la coadsorción  $O_2 + H_2O$  en las mismas superficies.

La exposición comienza en el Capítulo I, con una breve reseña de los conceptos teóricos básicos necesarios para la comprensión del PT. En la primera parte del Capítulo II se describen los detalles experimentales: equipos utilizados, modo de operación, obtención de películas de Cu, adsorción y desorción de los gases estudiados. La segunda parte detalla el sistema de adquisición automática de datos implementado en el equipo de medida empleado. Se describe, además de la conexión entre los instrumentos de medida, las variables a muestrear y el computador central; el conjunto de programas diseñados que comanda automáticamente el funcionamiento secuencial de todo el sistema.

El análisis de los datos experimentales y su respectiva interpretación comienza en el Capítulo III donde se detallan los mecanismos de crecimiento de películas delgadas de Cu depositados en diferentes sustratos. A partir de un estudio con técnicas de difracción de Rayos X, EDAX, SEM, FT y RE se caracteriza extensivamente la estructura de los depósitos. Luego en el Capítulo IV se describe sistemáticamente la naturaleza de la adsorción de  $H_2O$  en superficie de Cu en función de su estructura. Tratando, la influencia de la preexposición de oxígeno y la acoadsorción  $O_2 + H_2O$  en la interacción  $H_2O$ -metal. Por último, se analizan los resultados experimentales en el contexto de diferentes modelos teóricos.

### I.3. ALGUNAS PROPIEDADES DE INTERES

Resulta oportuno mencionar algunas propiedades físico-químicas tanto del Cu (adsorbente) como de  $H_2O$  (adsorbato) utilizados en el PT.

a.-ADSORBENTE: las películas metálicas delgadas, a pesar de su pequeño espesor, retienen todas las propiedades

intrínsecas del material macizo, excepto aquéllas modificables por los tratamientos a que han sido sometidas.

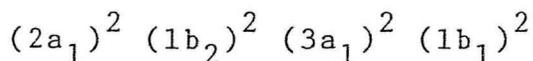
El cobre es un metal monovalente, que a diferencia de los metales alcalinos tiene una capa "d" completa. Posee una baja compresibilidad y una elevada energía de cohesión (190 kJ/mol)<sup>[26a]</sup> como consecuencia de una apreciable interacción entre bandas completas. La estructura cristalina del metal macizo es cúbica centrada en las caras (fcc)<sup>[26b]</sup>.

En relación a la conductividad eléctrica el Cu es el metal conductor por excelencia. Su resistividad eléctrica en relación a los metales de transición es diez veces menor.

El cobre como adsorbente presenta actividad para la quimisorción de gases como: CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Se ha observado poca adsorción de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y sólo a temperaturas en las que ocurre fisisorción<sup>[8a]</sup>.

b. ADSORBATO. Numerosas determinaciones experimentales y tratamientos teóricos permiten una detallada descripción de las propiedades y estructuras del agua<sup>[27]</sup>.

En su estado fundamental tiene una configuración nuclear con un ángulo HOH de 104.5° y elementos de simetría descritos por el grupo puntual C<sub>2v</sub>. Sus ocho electrones de valencia ocupan cuatro orbitales de diferente energía cuya configuración es<sup>[27a]</sup>:



El diagrama de niveles de energía de la molécula de agua libre (Figura I.3) muestra cómo los orbitales atómicos de los dos hidrógenos se combinan con los 2s y 2p del oxígeno para formar los orbitales moleculares del agua. El espectro XPS<sup>[28b]</sup> en la Fig. I.3 muestra los cuatro orbitales de los electrones de valencia y también el orbital interno, 1a<sub>1</sub>. El nivel de valencia 2a<sub>1</sub> produce la línea más intensa, su energía es 32,2eV. Nuestros cálculos teóricos, por el método CNDO (ver pág. 198), indican que este orbital es fuertemente enlazante y tiene aproximadamente un 75% de carácter O 2s, de acuerdo con la alta intensidad observada en XPS.

Cuando el espectro es obtenido a partir de una muestra de hielo<sup>[28b]</sup>, los orbitales 1b<sub>2</sub>, 3a<sub>1</sub> y 1b<sub>1</sub> emergen de la banda de valencia del sólido. Sus niveles sufren desplazamientos hacia menores energías y las señales son más anchas.

La naturaleza dipolar del agua es responsable, en gran parte, de las fuerzas de atracción entre sus moléculas. A causa de la disposición aproximadamente tetrahédrica de sus orbitales de valencia, cada molécula tiende a establecer enlaces tipo puente

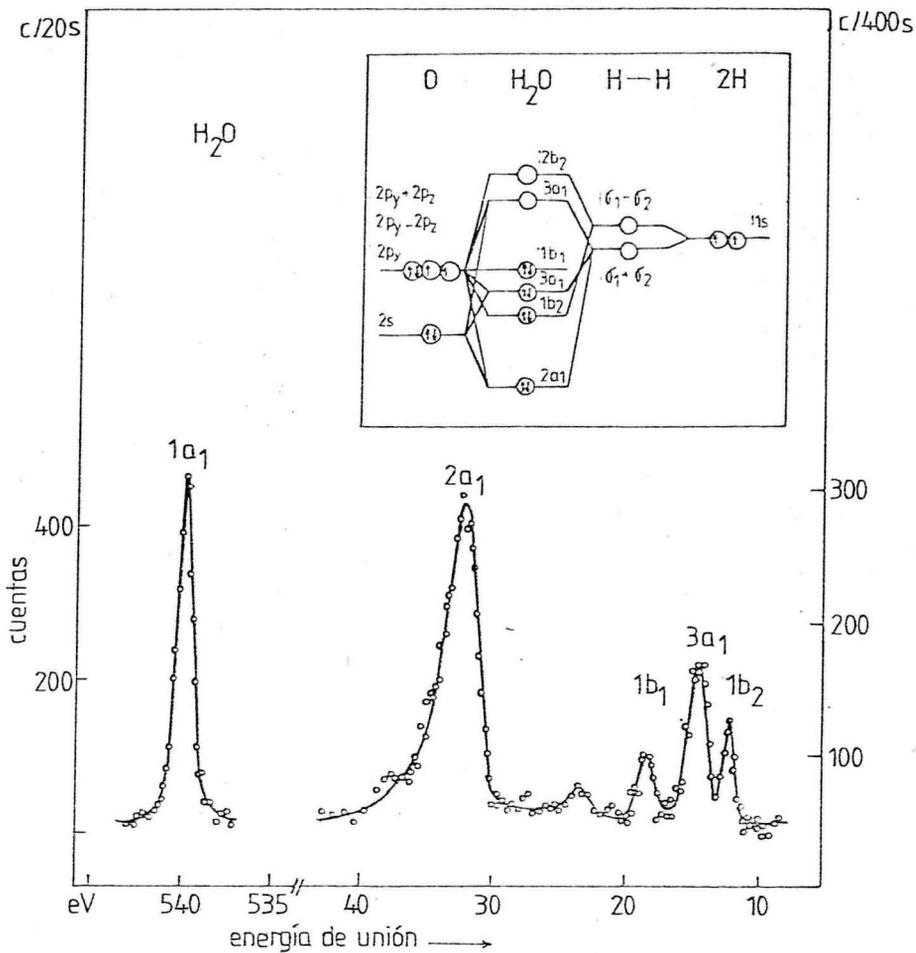


Fig. 1.3. Espectro del agua vapor excitado por radiación  $K\alpha$  del Mg, obtenido por Siegbahn y col. [28a]. Los orbitales son designados según las normas de simetría del grupo puntual  $C_{2v}$ . La línea débil de 23 eV es identificada como una estructura satélite  $MgK\alpha_{3,4}$  de la línea  $2a_1$ .

de hidrógeno con cuatro moléculas de agua vecinas. La energía de enlace de estas uniones es de 22,6 kJ/mol. mucho menor comparada con 428 kJ/mol del enlace O-H.

En el hielo todas las moléculas se hallan unidas mediante enlaces de hidrógeno, con una distancia media de oxígeno a oxígeno de 276 pm (pm = picometro), existiendo diferentes ordenamientos cristalinos. La energía de sublimación del agua es de 51 kJ/mol [29].

#### 1.4. CONCEPTOS BASICOS

##### 1.4.1. ESTRUCTURA Y FORMACION DE PELICULAS METALICAS

El comportamiento estructural y propiedades de las películas pueden ser en gran medida atribuidos a su proceso de crecimiento. Por tanto éste es de importancia básica en la ciencia y tecnología de películas delgadas. Dado que este trabajo provee

significantes resultados experimentales relativos al crecimiento y estructura de depósitos, se hará una breve reseña del tema.

Las películas metálicas pueden ser preparadas por diferentes métodos [30a, 31a]. En el caso de deposición en vacío, por evaporación, se pueden distinguir diferentes estadios en la formación de una película continua [32a], ver Figura I.4.

El material evaporado arriba al sustrato en forma atómica (Fig. I.4.a), donde los átomos son físicamente adsorbidos pudiendo estar o no en equilibrio térmico. Los átomos tienen un tiempo de residencia en la superficie durante el cual interactúan con otros para formar agrupaciones estables y ser químicamente adsorbidos (Figura I.4b). La probabilidad de que un átomo que choca con la superficie sea retenido se llama coeficiente de adherencia y es la relación entre la cantidad de material condensado respecto de la cantidad que ha alcanzado la superficie.

El átomo adsorbido, equilibrado térmicamente, difunde sobre la superficie a una distancia  $X$  dada por:

$$\bar{X} = (2v\tau_s)^{1/2} a \exp(-E_{\text{dif}}/2kT) \quad \text{I.1}$$

Donde  $a$  es la distancia entre sitios de adsorción en la superficie,  $\tau_s$  es el tiempo de residencia,  $v$  es la frecuencia vibracional del átomo,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta del sustrato y  $E_{\text{dif}}$  es la energía de activación para la difusión.

El tiempo de residencia de la especie en un determinado sitio, resulta [33a]:

$$\tau_s = \tau_0 \exp(E_{\text{dif}}/kT) \quad \text{I.2}$$

Siendo  $\tau_0$  una constante del orden de tiempo de una vibración ( $10^{-13}$ s). Si  $E_{\text{dif}} \geq 10kT$  la partícula permanecerá inmóvil en su sitio de adsorción; en este caso se trata de una adsorción localizada, si  $kT$  excede  $0,1 E_{\text{dif}}$  la partícula podrá saltar a un sitio vecino y por lo tanto dará origen a una adsorción móvil.

Es claro que  $E_{\text{dif}}$  juega un rol importante en el proceso de condensación. Su valor depende sensiblemente de las condiciones de la superficie, su historia térmica y de la presencia de gases. En muchos casos  $E_{\text{dif}}$  no es conocido por lo que comunmente se lo estima suponiendo que  $E_{\text{dif}} \approx 1/4 \Delta H_{\text{ads}}$  [30c], donde  $\Delta H_{\text{ads}}$  es el calor de adsorción.

En el diagrama de energía de la figura I.5 están ilustrados los procesos básicos involucrados en la difusión superficial; el eje horizontal representa la distancia a lo largo de la superficie y el eje vertical representa la energía. En la tabla I.1

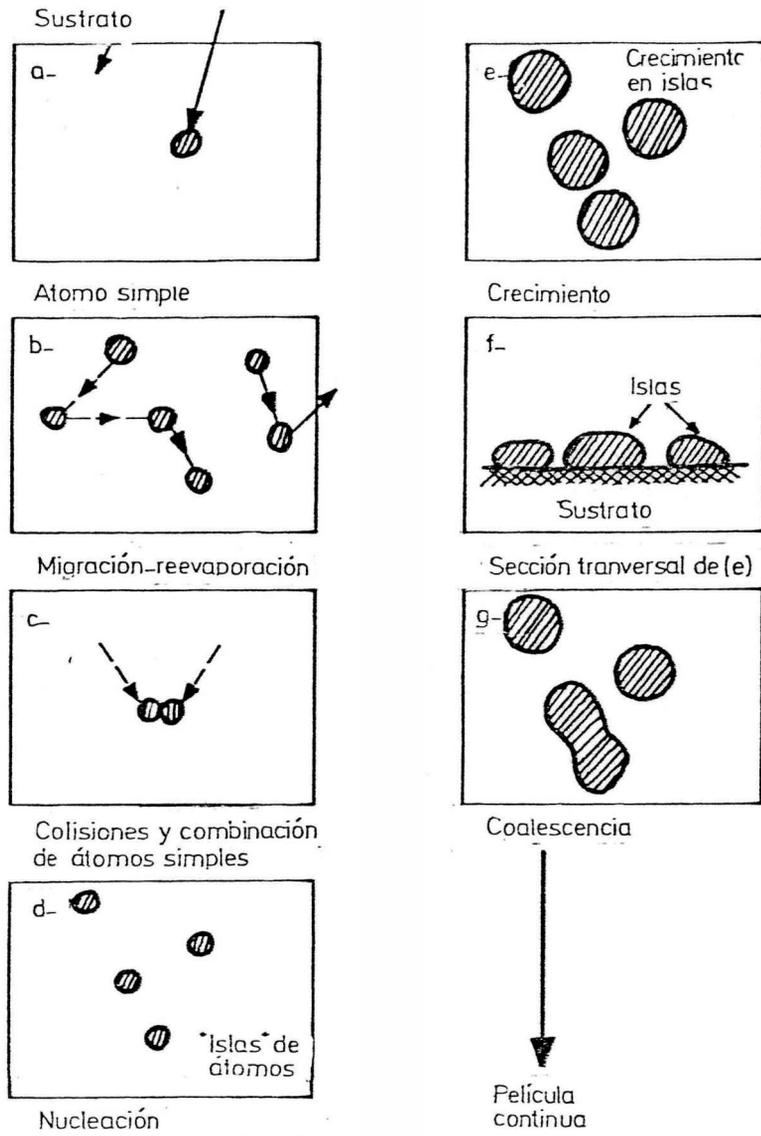


Fig. 1.4. Diferentes estadios en la formación de una película metálica delgada. Más detalles en el texto.

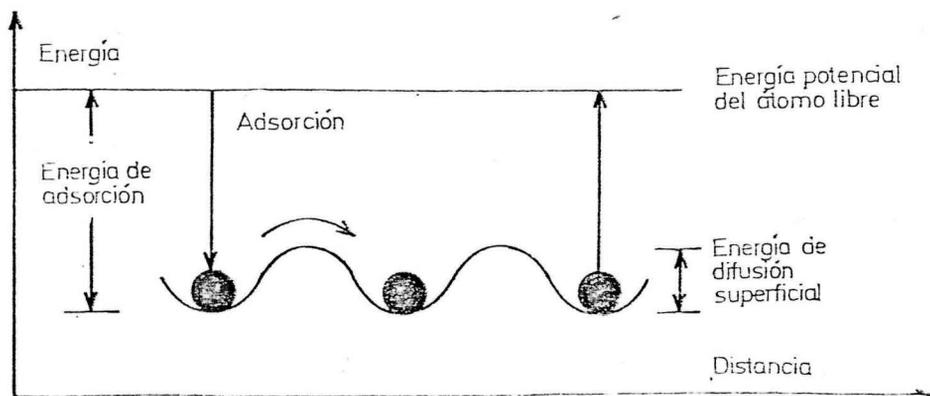


Fig. 1.5. Diagrama de energía potencial para la difusión superficial.

se listan constantes de difusión y energía de activación<sup>[34c]</sup> para la difusión superficial de átomos metálicos.

Además de difundir, los átomos colisionan y se combinan en la superficie formando pares de átomos (figura I.4c); el par debe evaporar como átomos simples otra vez o combinarse con un tercer átomo, formando un triplete, cuya estabilidad es mayor. Similarmente se crean agrupaciones con mayor número de átomos hasta formarse islas de tamaño considerable que actúan como centros de nucleación (figura I.4d). En la práctica a esta etapa se la denomina nucleación. Las islas individuales continúan creciendo al capturar más átomos simples, siendo visibles al microscopio cuando poseen una densidad de  $10^{12}$  a  $10^{16} \text{ m}^{-2}$ <sup>[31]</sup>. El depósito en esta etapa no es una capa lisa, las islas adquieren formas (figura I.4f) por el efecto de tensión superficial y la energía de adsorción tendiente a formar una película; estas fuerzas crean fuertes tensiones en la interfase, las cuales afectan la adhesión y durabilidad del depósito.

Tabla I.1

Energía de activación para la difusión y coeficiente de difusión para algunos sistemas

METAL	SUSTRATO	$E_{\text{dif}}$ [kJ/mol]	$D$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
Cu	Cu	190,0	$\sim 6,5 \times 10^{-6}$
	Vidrio	3,38	--
Pt	Pt	117,0	$\sim 4 \times 10^{-7}$
	ClNa	17,4	--
Ag	ClNa	19,3	--
Cs	W	58,9	--
Au	Au	155,0	$0,37 \times 10^{-4}$
Mo	Mo	226,0	$0,8 \times 10^{-4}$

Las islas continúan creciendo hasta estar muy próximas unas con otras y producirse la coalescencia o aglomeración (figura I.4g). Esta etapa se caracteriza por un encadenado de islas separadas por canales, que son lentamente llenados hasta formar un depósito continuo. La detección experimental de islas en películas muy delgadas<sup>[30d]</sup> es la comprobación directa tanto de la existencia de una barrera de energía para la nucleación, como también que su crecimiento está determinado por la difusión superficial más que por la captura directa de los átomos del vapor.

## I.4.2. ADSORCION

Los átomos superficiales, a raíz de su menor simetría y número de uniones químicas que los del interior del metal, proveen la fuerza impulsora para la adsorción. El fenómeno por el cual se saturan estas uniones se llama adsorción y está acompañado, a temperatura (T) constante, por una disminución de energía libre ( $\Delta G_{ads}$ ). Debido a la pérdida de grados de libertad de las especies adsorbidas, el proceso conduce a una disminución de la entropía ( $\Delta S_{ads}$ ), tal que la entalpía de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ) o calor de adsorción resulta ser negativa y por lo tanto el proceso es exotérmico.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad I.3$$

Se diferencian dos tipos de adsorción, la adsorción física y química o quimisorción. La adsorción física ocurre como resultado de las fuerzas de largo alcance de tipo de Van der Waals. El mínimo de energía se sitúa aproximadamente a 0,6 nm de la superficie. En la adsorción química la molécula se acerca aún más, sus densidades electrónicas se solapan con la de los átomos superficiales y la transferencia de carga puede resultar en la formación de una unión química. La interacción se produce con los electrones libres de la molécula adsorbida que no pierde su identidad o con sus productos de disociación. Las dos situaciones pueden describirse cualitativamente en términos de un diagrama de energía potencial para la molécula de agua cerca de una superficie metálica (Fig. I.6).

La curva a representa los potenciales puestos en juego en la adsorción química, donde el  $\Delta H_q$  es el calor de adsorción químico cuyo valor oscila entre 20 y 100 kJ/mol para el H<sub>2</sub>O dependiendo íntimamente del sustrato metálico.

La curva b, característica de la adsorción física, presenta un mínimo cuya profundidad es el calor de adsorción físico ( $\Delta H_f$ ), el cual es aproximadamente igual al calor de sublimación del gas adsorbido (para el agua 51 kJ/mol) [29].

Ambas curvas se entrecruzan a una distancia  $E^*$  por encima del nivel cero de energía. Por tanto es necesario superar una energía de ( $E^* - \Delta H_f$ ) para que el estado fisisorbido se convierta en quimisorbido.

Generalmente, la energía de activación para la adsorción es cero [35d]. Sin embargo, en algunos casos primero se observa una adsorción molecular con un  $\Delta H_{ads}$  muy pequeño (estado fisisorbido) y recién cuando se supera una determinada  $E^*$  se convierte en disociativa con un mayor  $\Delta H_{ads}$  característico (estado

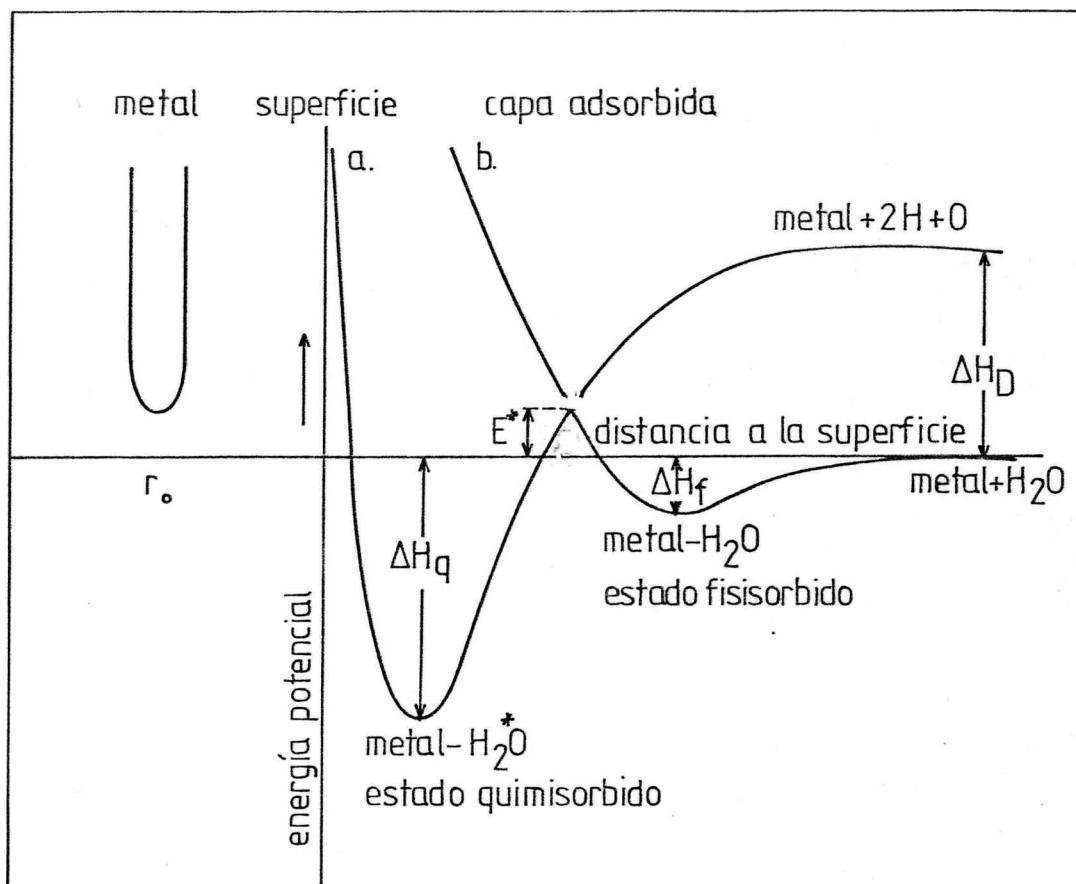


Figura I.6. Diagrama de energía potencial asociado a los distintos tipos de adsorción del  $H_2O$  en una superficie metálica.  $r_0$  es la posición de equilibrio en la red metálica y  $\Delta H_D$  la energía de disociación del  $H_2O$ .

quimisorbido). Un ejemplo típico es  $N_2/Fe(110)$ <sup>[25a]</sup>. A bajas temperaturas se observa con XPS estados adsorbidos molecularmente con un  $\Delta H_{ads} = 40$  kJ/mol, por calentamiento, aparece el N adsorbido atómicamente con un  $\Delta H_{ads} = 585$  kJ/mol. En este sistema la disociación ocurre por debajo de la temperatura ambiente mientras que en  $NO/Pd(111)$ <sup>[25a]</sup>, con una energía de activación mayor, la disociación tiene lugar por encima de 473 K.

La naturaleza de las capas adsorbidas evidentemente está determinada por las fuerzas relativas de la unión adsorbato-sustrato (A-S), adsorbato-adsorbato (A-A) y la energía de cohesión del sustrato sólido (S-S). La formación de una fuerte unión A-S en relación a la energía de cohesión S-S, promueve la progresión de la adsorción de una monocapa hasta producirse la reconstrucción superficial donde ocurre la absorción de la especie en la red cristalina y por último la formación de un compuesto superficial. Un caso típico es la adsorción de

$O_2$  en metales [35a, 36]. En el otro extremo, si la interacción A-A es comparable a la A-S, pero más débiles que la unión metal-metal, prevalece la tendencia a la formación de multicapas y condensación.

### Adsorción superficial

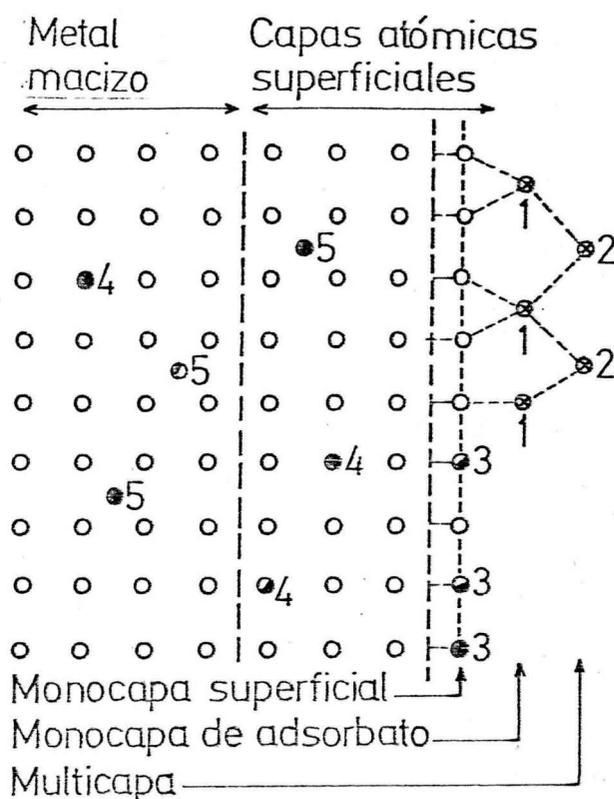


Figura I.7. Diagrama de un corte plano de la región cercana a la superficie de un sólido. Los átomos del sustrato se representan por círculos (o). Moléculas (⊙) en las posiciones 1 y 2 adsorbidas, formando multicapas. Los átomos (● y ●) en la posición 3 están incorporados en la superficie, mientras que los átomos en las posiciones 4 y 5 son sustitucional e intersticialmente absorbidos respectivamente.

En la figura I.7 similar a la presentada por Hagstrum [23b] están esquemáticamente indicados los distintos tipos de interacción. La región superficial está representada por átomos del metal ubicados en posiciones desviadas respecto de las que ocupan en la red en el metal macizo. Se indican moléculas adsorbidas formando multicapas (posiciones 1 y 2) y átomos más reactivos (posiciones 3, 4, 5) capaces de incorporarse en el sólido.

En general la adsorción en monocapas y multicapas es un proceso reversible dependiente de la velocidad de adsorción y desorción. Por el contrario, la adsorción disociativa o la

formación de un compuesto superficial deja alterada la superficie cambiando en mayor o menor grado sus propiedades adsorptivas.

#### I.4.3. FUNCION TRABAJO Y ADSORCION

La FT estrictamente hablando, es una propiedad del metal macizo. Si bien depende de la distribución de energía de los electrones en el volumen de los materiales, los valores de FT experimentales son muy sensibles a las condiciones superficiales. Una diferencia en FT mayor que 0,3 eV puede ser detectada en distintas caras cristalográficas de tungsteno [37a]. La influencia de la superficie en la medida de la "FT efectiva" puede ser deducida termodinámicamente.

La energía de unión de los electrones en el interior del metal M es el potencial electroquímico. Este es definido como:

$$\bar{\mu} = (\partial G / \partial n)_{T, V} \quad \text{I.4}$$

Donde  $G$  es la energía libre de Helmholtz a la temperatura  $T$ ;  $V$  el volumen del sistema y  $n$  el número de electrones.

El potencial químico  $\bar{\mu}$ , que depende solamente del material y su temperatura puede expresarse [37b, 38a]:

$$\mu = \bar{\mu} + e \phi_{\text{int}} \quad \text{I.5}$$

Donde  $\phi_{\text{int}}$  [39a] es el potencial electrostático justo fuera del sólido;  $\phi_{\text{int}}$  es una función simple de la densidad de carga libre en el metal que se anula cuando ésta tiende a cero. La ecuación (I.5) implica que  $\mu$  no es afectado por la presencia de carga en la interfase. Por otro lado la separación de carga en la superficie debido a que las funciones de onda electrónica se extienden fuera de la interfase, crea el denominado potencial superficial, el cual puede ser expresado de la siguiente manera [38a]:

$$\Psi = \phi_{\text{ext}} - \phi_{\text{int}} \quad \text{I.6}$$

Donde  $\phi_{\text{ext}}$  es el potencial electrostático a que está sujeto un electrón cuando está a una distancia de la superficie donde el potencial imagen,  $-e^2/4x$ , es despreciable; una distancia de  $10^{-6}$  m se considera suficiente. Tomamos a  $\phi_{\text{ext}}$  como origen de la escala de energía ( $e\phi_{\text{ext}} = 0$ ) o energía del vacío ( $E_{\text{vac}}$ ).

La función trabajo, definida como la energía requerida para separar un electrón desde el nivel ocupado más alto en el sólido a 0 K, puede ser expresada por [35b, 37d, 38a, 39b]:

$$e\psi = -e\phi_{\text{ext}} - \bar{\mu} \quad \text{I.7}$$

Combinando las ecuaciones (I.5, I.6 y I.7) queda:

$$e\psi = -e\chi - \mu \quad \text{I.8}$$

La ecuación (I.8) indica claramente que FT comprende dos términos:  $\mu$  el potencial químico, propiedad del metal macizo y  $\chi$  el potencial superficial, sensible a la distribución de cargas en la superficie. Por consiguiente, FT debe ser alterada cuando la capa dipolar en la superficie es modificada por alguna circunstancia (adsorción, rugosidad, etc.). En este caso el cambio en la función trabajo ( $e\psi$ ) es igual y de signo opuesto al cambio en el potencial superficial. Haciendo la diferencia en la ecuación (I.8) y teniendo en cuenta que las propiedades del metal macizo no se modifican por la adsorción, o sea que  $\Delta\mu = 0$ , resulta [37c]:

$$\Delta(e\psi) = -\Delta(e\chi) \quad \text{I.9}$$

En la figura I.8 se muestran los diferentes potenciales establecidos en la interfase y su variación con la adsorción [35c].

El nivel de valencia del átomo monovalente es ubicado relativo al nivel de vacío,  $e\phi_{\text{ext}}$  de un metal simple con una FT,  $e\psi$  y una energía de Fermi  $E_F$ . La curva entrecortada 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 ensanchamiento de su nivel de energía como resultado de la interacción con el sólido produciendo un cambio tanto en el potencial superficial ( $\Delta e\chi$ ), como en FT ( $\Delta e\psi$ ). Dichos cambios aportan importante información acerca de la naturaleza de la adsorción y el tipo de unión superficial [34b]. Las posiciones relativas de  $I$  del adsorbato respecto a la energía de Fermi del metal determinan si los átomos adsorbidos manifiestan una transferencia de carga a o desde el sólido, o solamente son polarizados por las fuerzas superficiales.

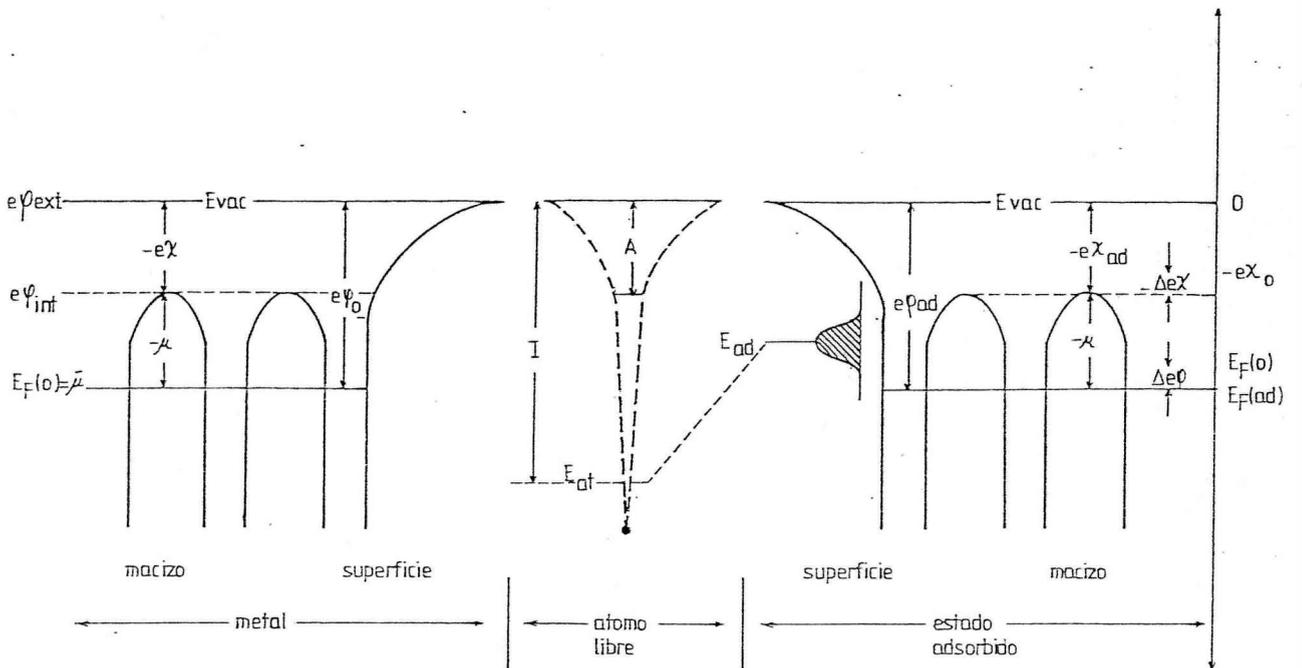


Figura I.8. Perfil de energía potencial de la adsorción de un átomo en una superficie metálica. Los subíndices (ad y o) señalan las propiedades del metal con y sin adsorbato respectivamente. El nivel  $E_{at}$  corresponde al átomo aislado que luego dará origen a un nivel resonante  $E_{ad}$  modificando la densidad de estados superficiales del sólido. Se representa el caso de un aumento de  $FT$ .

#### I.4.4. FUNCION TRABAJO Y ORIENTACIONES CRISTALOGRAFICAS

La relación existente entre el valor de FT y la topografía superficial es conocido como el efecto de "alisado" (smoothing). El valor de  $\chi$  está determinado por la doble capa superficial, la cual depende explícitamente de la densidad de carga en la interfase. El efecto de alisado contribuye negativamente al valor de  $\chi$  por tanto el valor absoluto de  $\chi$  es mayor en las superficies lisas respecto de las atómicamente escalonadas. Para los sistemas cristalográficos más comunes la densidad atómica de las caras cristalinas aumenta en la siguiente secuencia: en empaquetamiento cúbico compacto (fcc): (110) < (100) < (111); en empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo (bcc): (111) < (100) < (110) y en el hexagonal compacto (hcp): (1010) < (0001). La función trabajo aumenta en el mismo sentido [34a, 39c], de acuerdo a lo expresado anteriormente para  $\chi$ .

Las superficies policristalinas merecen particular atención. Por definición son el resultado de la mezcla de todas las posibles orientaciones en un cristal, aunque las caras de menor índice son energéticamente más favorables. Si consideramos la superficie como "parches" cada uno con un FT real  $e\psi_i$ , ocupando una fracción de área  $\theta_i$ , la FT promedio de la superficie estará definido por [39a]:

$$e\psi = \sum_i \theta_i e\psi_i \quad \text{I.10}$$

#### I.4.5. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE PELICULAS METALICAS Y ADSORCION

La adsorción de gases en metales produce en la mayoría de los casos variaciones en la resistencia eléctrica (RE) del metal. La RE es una propiedad de volumen, sin embargo, es sensible al proceso de adsorción que ocurre en la superficie y puede detectarse cuando el espesor de la capa metálica es suficientemente delgada. Por esta razón, resulta de gran interés el estudio de la influencia de la adsorción de gases en la RE de películas evaporadas, donde la relación superficie a volumen es del orden de  $10^4 \text{ m}^{-1}$ .

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de un metal, con una sola banda, puede ser expresada de acuerdo a la teoría del gas de electrones libres de Drude-Lorentz-Sommerfeld, de acuerdo

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_0}{mv} \quad \text{I.11}$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $m$  su masa efectiva,  $v$  la velocidad promedio del electrón en la superficie de Fermi y  $l_0$  el camino libre medio de los electrones de conducción (EC). Además,  $n$  el número de electrones libres por unidad de volumen está dado por:

$$n = \frac{8}{3} \pi \left(\frac{mv}{h}\right)^3 \quad \text{I.12}$$

Tanto las expresiones I.11 y I.12 son correctas solo para metales monovalentes e isotrópicos, con una banda de conducción. Teniendo en cuenta la relación inversa entre la conductividad y la resistividad ( $\rho$ ) puede deducirse para  $\rho$  la siguiente expresión, despejando  $v$  de la ecuación I.11 e insertandola en la relación I.10:

$$\rho = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{l_0} \frac{(n)^{2/3}}{e^2} \quad \text{I.13}$$

Originalmente la disminución o incremento en la resistividad de películas delgadas debido a la adsorción de gases fueron asignadas directamente a la variación en el número  $n$  de EC; por lo tanto la variación de  $\rho$  estaría relacionada con una transferencia de electrones de conducción desde el metal a las moléculas adsorbidas o viceversa, asignando un carácter netamente polar a la naturaleza de la unión entre adsorbato-adsorbente. Sin embargo esta interpretación no contempla los casos donde la unión formada en la superficie es netamente covalente. Por otro lado, Sachtler<sup>[37e]</sup> sostiene que el incremento en la resistividad en determinados sistemas depende de una desmetalización de las capas atómicas externas del depósito, dado que esta zona de la película no contribuiría a la conducción eléctrica, como resultado de la formación con el adsorbato de un compuesto no conductor.

Es necesario conocer detalladamente el mecanismo de conducción de las películas delgadas, para luego interpretar los cambios ocasionados por la adsorción de gases en sus superficies.

En los depósitos metálicos delgados, debido a que el espesor es comparable en magnitud con el camino libre medio de los EC, las superficies de la película imponen una limitación geométrica en el movimiento de los electrones de conducción. Este efecto físico es referido como "efecto de tamaño". En principio hay dos tipo de sistemas: películas "ultradelgadas" que exhiben una estructura tipo islas, en donde la conductividad se basa en el efecto túnel de los electrones responsables de la conducción<sup>[30f]</sup> y películas "delgadas" que muestran una conductividad metálica, pero su resistividad depende del espesor

del depósito. La dependencia de  $\rho$  con el espesor fue interpretada por la teoría de Fuchs-Sondheimer<sup>[40, 41]</sup>, en términos del llamado efecto del camino libre. En esta teoría se asume que la película metálica no tiene límites intercristalinos que perturbaban la conducción, por tanto los electrones son reflejados solamente en forma difusa por las superficies que limitan el depósito.

Dificultades en la aplicación de la teoría de Fuchs-Sondheimer a películas policristalinas da origen a un posterior modelo de Mayadas-Shatzkes<sup>[42]</sup> en donde se tiene en cuenta la dispersión de los portadores de carga en los contornos intercristalinos. A partir de estos conceptos al ser los electrones reflejados especularmente en las superficies limpias, cuando las moléculas son adsorbidas pueden actuar como centros de dispersión y alterar el mecanismo de reflexión. Wedler, Wissmann y colaboradores<sup>[43, 44]</sup> han interpretado en base a estos conceptos los cambios en la resistividad debido a la adsorción de gases y su dependencia con el espesor del depósito, obteniendo un buen acuerdo con los datos experimentales.

#### I.4.6. DESORCION - ESPECTROMETRIA DE MASA DE DESORCION TERMICA Y FUNCION TRABAJO

La desorción de un determinado adsorbato involucra la ruptura del enlace adsortivo y su ingreso a la fase gaseosa. Cuando este proceso es activado térmicamente se denomina "termodesorción".

Después de la adsorción a suficientemente baja temperatura puede obtenerse un espectro de masa de desorción térmica (EMDT) a partir de la detección de las presiones parciales de las especies desorbidas durante el calentamiento programado de la muestra (ver figura I.9). Un espectro de desorción es un registro de la concentración de cada gas desorbido en función de la temperatura. El espectro tiene un máximo o pico cuya forma y posición (temperatura de pico) provee información de cómo el gas es adsorbido por la superficie.

Las ecuaciones fundamentales de termodesorción han sido detalladas por Redhead<sup>[45]</sup> en 1962, siendo numerosas las revisiones que tratan el tema<sup>[46-48]</sup>.

Para una evaluación cinética cuantitativa de la EMDT<sup>[35a, 46, 48]</sup> la mayoría de los métodos utilizan ciertas propiedades del pico de desorción tales como: temperatura del máximo, amplitud, semiancho a media altura o pendiente en los puntos de inflexión del espectro.

Los parámetros cinéticos de mayor interés son: orden

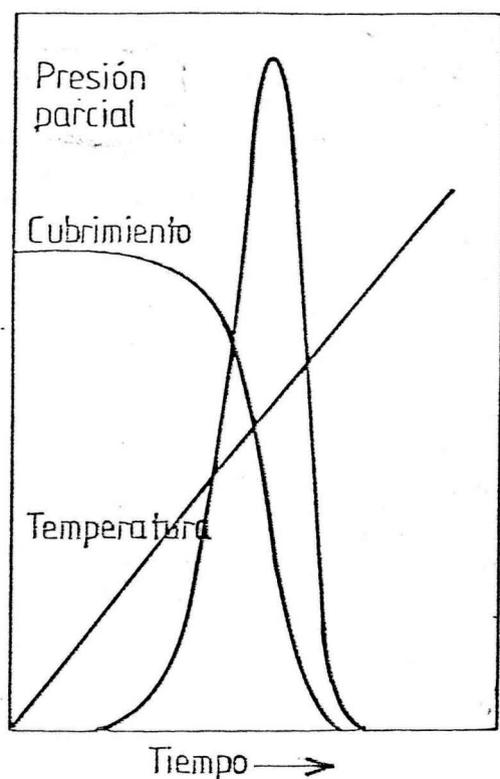


Figura I.9. Dependencia con el tiempo del (a) cubrimiento superficial, (b) presión parcial de la especie desorbida y (c) temperatura durante una termodesorción programada.

de desorción,  $r$ ; energía de activación para la desorción,  $E_d$ ; y el factor preexponencial,  $v_0^{(r)}$ . Estas magnitudes están relacionadas por la ley de Arrhenius<sup>[45]</sup>:

$$-\frac{dn(t)}{dt} = v_0^{(r)} [N_a(t)]^r \exp - (\Delta E_d / kT_s) \quad \text{I.14}$$

Donde  $T_s$  es la temperatura del sustrato,  $N_a(t)$  es la cantidad de moléculas presentes en la superficie en el instante  $t$  y  $-dn(t)/dt$  es la velocidad de desorción.

Hay que tener presente que en algunos casos la desorción del adsorbato no está limitada por la ruptura de su unión a la superficie. Reacciones de descomposición o especies coadsorbidas pueden alterar sensiblemente el espectro de masa de termodesorción. Así los parámetros cinéticos extraídos de la EMDT corresponden a la reacción que tenga lugar en la superficie si ésta es la etapa limitante de la velocidad de desorción.

Si bien no es frecuente la determinación de los cambios de FT durante la EMDT, en estos últimos años algunos autores<sup>[49, 50]</sup> lo han utilizado como método para observar como evoluciona la capa adsorbida con el aumento de la temperatura.

A bajos cubrimientos los cambios de FT son una función

lineal de la cantidad adsorbida, cuando la adsorción no es disociativa. Es decir, existe una estrecha correspondencia entre los cambios de FT y el espectro de desorción. En sistemas no reactivos, es posible detectar el máximo del pico de desorción a partir del punto de inflexión en la curva de los cambios de FT versus temperatura. De esta manera, en el PT, el registro de los cambios de FT durante la EMDT ha permitido discriminar la desorción proveniente de un adsorbato simple o de un adsorbato resultante de la descomposición y/o posterior recombinación en la superficie. Además, también permite discriminar la desorción de la muestra respecto de la proveniente de otras zonas del equipo de vacío<sup>[14]</sup>.

Una ventaja importante de este método es la menor constante de tiempo respecto a la EMDT. Dado que los cambios de FT se producen cuando la especie reacciona o es removida de la superficie, mientras que la detección del pico de desorción depende estrechamente del sistema de evacuación.

CAPITULO II

"PARTE EXPERIMENTAL"

## CAPITULO II

## "PARTE EXPERIMENTAL"

El estudio de superficies metálicas verdaderamente limpias y de su interacción con cantidades determinadas de gases se caracteriza por la necesidad de una gran complejidad instrumental. Además de los inconvenientes inherentes a un régimen constante de UAV, el control simultáneo de un gran número de dispositivos de alta sensibilidad conduce a que la adquisición de datos sea laboriosa y complicada.

Un experimento tipo de adsorción-desorción de los gases estudiados abarca numerosas operaciones, las cuales pueden ser suscintamente esquematizadas en:

1. Obtención de UAV ( $P < 10^{-8}$  Pa).
2. Preparación de la película metálica por evaporación o sublimación del metal y condensación de los vapores a 77 K.
3. Estabilización de las propiedades topológicas y morfológicas de los depósitos por un tratamiento térmico o "recocido".
4. Dosificación de cantidades controladas de los gases a adsorber sobre el depósito a baja temperatura seguida de una termodesorción por calentamiento hasta 473 K.

La sucesión de operaciones y procesos que abarca desde la caracterización de la película limpia hasta el final de la primera termodesorción la denominamos "ciclo 0". Posteriores ciclos de adsorción-termodesorción en películas ya "tratadas" se los denomina sucesivamente ciclo 1, ciclo 2, etc.

En la Tabla II.1 se hace un listado de los componentes principales del sistema de medida usado en este tipo de experimentos y agrupados según la función que cumplen. Para una mejor descripción de los procedimientos involucrados en cada etapa describiremos en primer lugar los equipos diseñados a tal efecto.

### II.1. APARATOS UTILIZADOS

Las determinaciones experimentales se realizaron en dos equipos: uno de tecnología combinada metal-vidrio y otro construido totalmente en vidrio Pyrex.

#### II.1.1. EQUIPO DE UAV HIBRIDO METAL-VIDRIO

Este aparato está equipado con los sistemas más avanzados de evacuación y fue diseñado no sólo con el objeto de obtener un régimen de UAV, sino también permitir la dosificación de

TABLA II.1

Componentes del sistema de medida. A la derecha se indican las siglas de cada elemento para una mejor descripción de la fig. II.1.

---

A.-SISTEMA DE EVACUACION:

- 1.-Equipo de bombeo.
  - Bomba mecánica primaria, BM.
  - Bomba difusora de mercurio, D.
  - Bomba de UAV, tipo turbomolecular, TM.
  - Bomba de UAV, tipo crioscópica, CR.
  - Bomba iónica, BI.
- 2.-Control de dosificación y presión.
  - Válvula dosificadora de UAV, VD.
  - Trampas para gases, T.
  - Manómetros de ionización de UAV, MI.
  - y de capacitancia de alto vacío, BA.

B.-ESPECTROMETRO DE MASA DE TERMODESORCION:

- 1.-Control de temperatura programada.
  - Programador de temperatura, T.
  - Sensores (termocuplas y termómetros de resistencia).
  - Detectores (microvoltímetros).
- 2.-Espectrometría de masa de alta frecuencia.
  - Espectrómetro de masa tipo Omegatron,  $\Omega$ .
  - Sintetizador de frecuencias.
  - Frecuencímetro.
  - Picoamperímetro rápido.
  - Registrador rápido (0.3 s, a fondo de escala).
  - Espectrómetro de masa cuadrupolar, Q200.

C.-CARACTERISTICAS ELECTRICAS Y FOTOELECTRICAS DEL DEPO SITO:

- 1.-Medida de la resistencia eléctrica.
    - Puente Thomson-Wheatstone, alcance  $10^{-6}$  a  $10^7 \Omega$  P.
    - Detector de cero (nanovoltímetro)
    - Ohmetro, alcance  $10^{-3}$  a  $10^3 \Omega$ , precisión 0.2%, 0.
  - 2.-Sensibilidad espectral del efecto fotoeléctrico.
    - Fuente de radiación ultravioleta, L.
    - Monocromador, M.
    - Electrómetros, alcance hasta  $10^{-15}$  A, E.
-

pequeñas cantidades de gases en condiciones de alta pureza, aún aquellos de alta presión de vapor. Posee un sistema de evacuación diferencial a cargo de una bomba crioscópica y una turbomolecular con un poder de bombeo calibrado para el  $N_2$  de 400 l/s y 100 l/s respectivamente. Además, dadas sus características de funcionamiento no producen ningún tipo de contaminación. El diseño y construcción de los componentes de vidrio tales como válvulas de UAV, manómetros de ionización, etc. han sido realizados por nuestro grupo de trabajo y está suficientemente documentado en referencias 51b, 51c y 52c. Por otro lado, nuevos dispositivos metálicos de UAV cuya tecnología no está disponible aún en nuestro país han sido fabricados en los talleres del INIFTA según normas internacionales estandarizadas.

El equipo consta de tres secciones: dosificación, SD; de medida, SM y evacuación, SE. En la figura II.1 se indican los componentes de cada zona y su disposición, rotulados según la denominación de la Tabla II.1.

La sección de medida consiste principalmente de una celda de simetría esférica que permite la medida simultánea de FT y RE (ver figura II.2). Entre la celda y el sistema de evacuación están ubicados ambos espectrómetros. En la sección de dosificación la válvula de UAV de paso variable, VD permite el ingreso de gases con flujos desde 6 hasta  $10^{-8}$  Pa/s, sin que pierdan su grado de pureza. Es posible también dosificar el adsorbato en forma discontinua conociendo el número de moléculas de gas en cada dosis por la medida de la presión total en el volumen calibrando VC. Esta se realiza con un manómetro de capacitancia, BA cuyo alcance varía de  $10^2$  a  $10^{-3}$  Pa.

La sección de dosificación SD1, con válvula de ruptura, VR y ampollas para almacenamiento de líquidos, A permite destilar el agua o cualquier adsorbato líquido, en condiciones de alto vacío. Normalmente el agua, antes de ser dosada es triplemente destilada. Para trabajar cuantitativamente y poder comparar con experimentos anteriores, el agua fue dosada en forma discontinua. El oxígeno (99,999%, Messer-Greishheim) en cambio fue dosado en forma continua por exposición de la muestra a un flujo constante de dicho gas. Ambos adsorbatos son dirigidos hasta 0,05 m de la muestra por medio de un tubo dosador de vidrio (ver fig. II.2) que permite una distribución homogénea de gas sobre la muestra. Durante la dosificación se mantiene una alta velocidad de bombeo en el sistema. En el caso de dosaje continuo la presión del sistema es la resultante de un balance entre el ingreso de gas y la evacuación. La exposición se mide en Langmuir, 1L es la exposición a una presión de  $10^{-6}$  Torr durante 1 s .

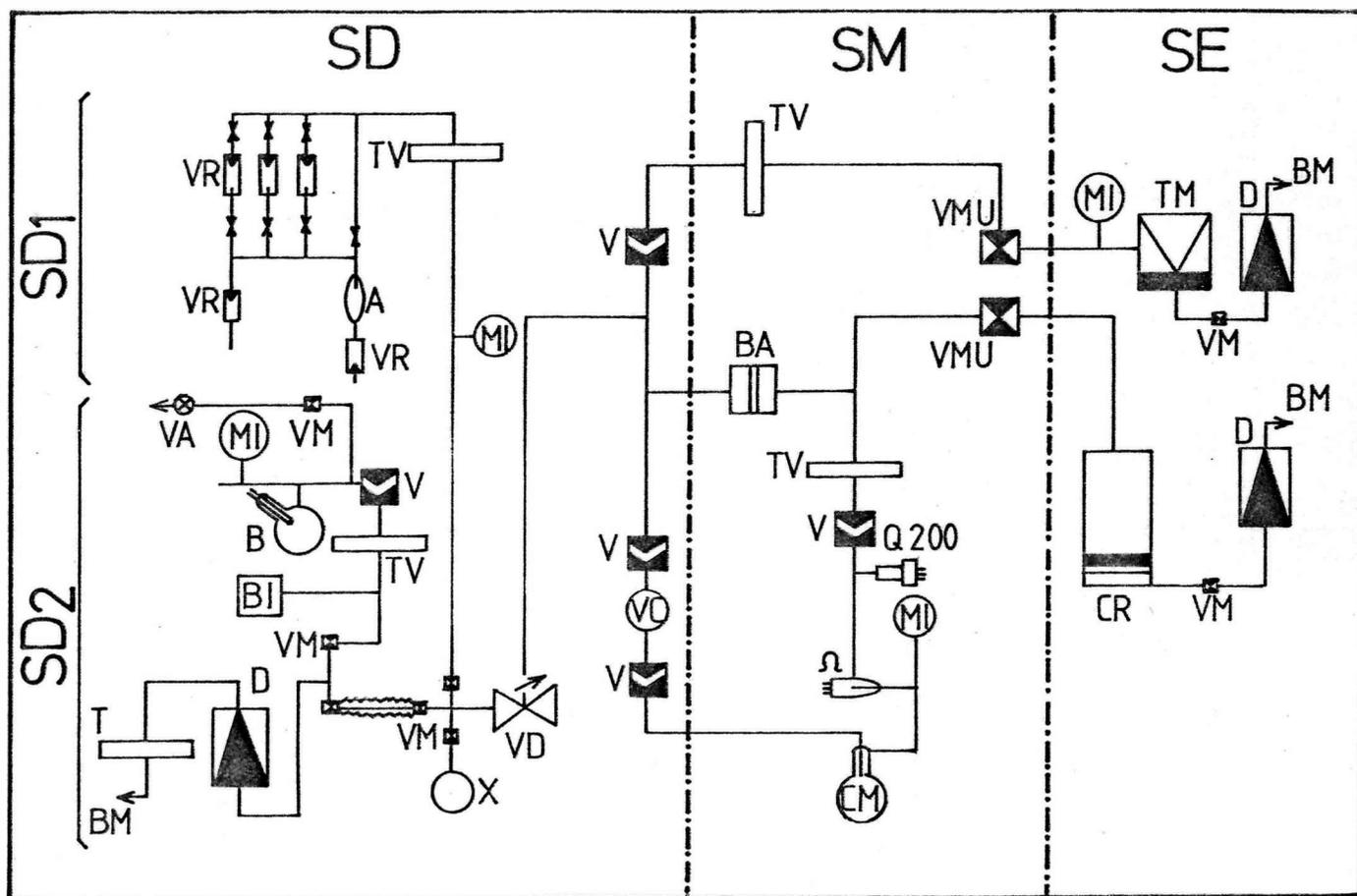


Fig. II.1 Equipo de ultra alto vacío de construcción híbrida metal-vidrio. Más detalles en el texto.

En la zona SD2 provista de evacuación independiente, se lleva a cabo la purificación de los gases antes de entrar al régimen de UAV. Es posible efectuar la extracción de pequeñas trazas de oxígeno, por formación de óxidos de tungsteno en el balón B; condensación de agua y efectuar operaciones de venteo antes del ingreso del gas al equipo por medio de una conexión directa desde el cilindro de gas comprimido. Con este dispositivo SD2 es posible evitar la contaminación del adsorbato que corrientemente surge en el manipuleo de gases de alta pureza ( $> 99.99\%$ ).

#### II.1.2. EQUIPO DE UAV CONSTRUIDO EN VIDRIO PYREX.

La disposición general de este equipo es similar al

descripto en la sección anterior, sin embargo posee dos diferencias principales: el sistema de evacuación que está constituido por bombas difusoras de mercurio con un poder de evacuación de 6 litros/s y el sistema de dosificación que consta únicamente de ampollas con válvulas de ruptura que permiten almacenar solamente sustancias condensables. Por lo tanto, no es posible manejar sustancias volátiles dado el bajo poder de evacuación y la falta de válvulas de UAV en la zona de dosificación que soporten un gradiente de presión mayor a  $10^{-2}$  Pa.

En este equipo, debido a las serias limitaciones técnicas se utilizó sólo agua como adsorbato. El número de moléculas agregadas en cada dosis es constante y está determinado por la presión de vapor del agua a la temperatura del baño en el que está retenida. El baño térmico utilizado es una mezcla de nieve carbónica-alcohol que mantiene una temperatura constante de 196 K a la que el agua tiene una presión de vapor de  $67,772 \cdot 10^{-3}$  Pa. Previamente a su dosificación el agua se desgasificó y tridestiló en vacío. Para una detallada descripción y modo de operación consultar referencia (53).

Una de las comprobaciones básicas que aseguran la calidad de los resultados experimentales que se exponen en el presente trabajo es que las medidas provenientes de ambos equipos, a pesar de sus diferencias, son totalmente compatibles.

### II.1.3. CELDA DE MEDIDA.

La celda de medida, construida totalmente en vidrio Pyrex es la misma en ambos equipos. (ver fig. II.2). Su simetría es esférica y permite medir simultáneamente RE y FT. En el centro geométrico, se sitúa el metal a evaporar, en éste caso cobre, montado en el vértice de una "V" de tungsteno soldada a conductores (F) que se comunican con el exterior a través de pasantes estancos para UAV[51].

Este dispositivo actúa simultáneamente como evaporador y como ánodo durante la medida de FT, polarizándolo a +120 V respecto de la película conectada a tierra. La detección en forma estable de fotocorriente del orden de  $10^{-14}$  A por los conectores F requiere la circulación de nitrógeno seco por el Dewar que los contiene, evitando así la condensación de agua en su interior.

La ventana V, de cuarzo "Suprasil" soldada a una unión graduada cuarzo-pyrex, permite la entrada de un haz de radiación ultravioleta que al incidir sobre la película condensada en la pared interna de la celda, produce la emisión de fotoelectrones los que son colectados por el ánodo, A.

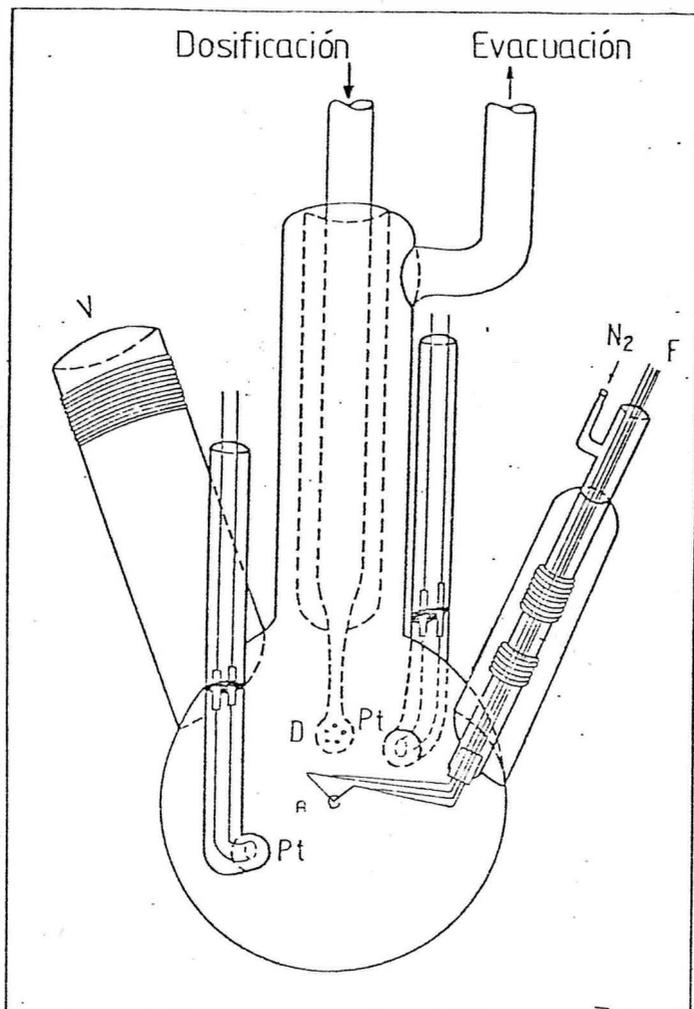


Fig. II.2 Celda de medida. Descripción en el texto.

Para medir la RE del depósito metálico, la celda posee dos contactos de platino, Pt, en forma de arandelas adheridas al vidrio por fusión localizada. De cada una de ellas parten dos conductores de platino que a través de uniones metal (w)-vidrio atraviesan la pared de la celda.

## II.2 PREPARACION DE PELICULAS LIMPIAS

### II.2.1. DEPOSICION DE PELICULAS DE COBRE

Previo a la deposición, la obtención de condiciones de UAV requiere la evacuación y horneado simultáneo del equipo a 673 K, durante aproximadamente 80 horas. Las partes metálicas como evaporador, filamento de manómetros y espectrómetros de masa, deben ser cuidadosamente desgasificadas por efecto Joule, controlando la presión total en las distintas zonas del sistema y la composición de los gases residuales. Una vez conseguidas las condiciones de UAV se procede a la preparación de la película metálica.

La deposición consiste en evaporar el metal, Cu desde

un filamento de un metal refractario, W, resistivamente calentado. La elección del soporte está determinada por la temperatura de evaporación y la resistencia al aleado y/o reacción química con el metal a evaporar. En nuestro caso particular el cobre evapora a 1356 K y forma aleaciones fácilmente, sólo con Ni, Fe y cromel pero no con W, Mo ó Ta<sup>[30g]</sup>. El ángulo de incidencia de los átomos de vapor de Cu con respecto al plano del sustrato es 90°.

### II.3 DETERMINACION DE LA FUNCION TRABAJO

#### II.3.1 FUNCION TRABAJO POR EL METODO FOTOELECTRICO.

Los fotones  $h\nu$  que inciden en la superficie ceden su energía a los electrones del metal, provocando su emisión con una energía cinética máxima  $E_{\max}$  dada por:

$$E_{\max} = h\nu - e\psi \quad \text{II.1}$$

Por consiguiente, habrá una frecuencia umbral,  $\nu_0$ , por debajo de la cual no ocurrirá emisión de electrones cumpliéndose que:

$$h\nu_0 = e\psi \quad \text{II.2}$$

La FT, por lo tanto debe ser deducida de una medida de la fotocorriente en función de la frecuencia y extrapolación de la curva a emisión nula. Fowler<sup>[54]</sup> obtuvo una expresión teórica que permite obtener el valor absoluto de FT a partir de la relación existente entre la fotocorriente de electrones emitidos, la temperatura del emisor y la frecuencia de la radiación incidente:

$$J = M T^2 F(x) \quad \text{con} \quad x = (h\nu - e\psi) / kT \quad \text{II.3}$$

donde J es el rendimiento cuántico (número de electrones por cuanto de luz absorbido),  $F(x)$  una función universal expresada en series<sup>[38b]</sup>, M una constante que depende de la probabilidad de interacción fotón-electrón<sup>[37f]</sup> y k la constante de Boltzmann.

Este método requiere una comparación entre los gráficos de  $\log (J/T^2)$  experimental y teórico vs.  $h\nu/kT$  (ver fig II.3a). La superposición del gráfico experimental sobre la curva teórica requiere un desplazamiento del origen de coordenadas que permite la determinación de M a partir del desplazamiento vertical y  $e\psi/kT$  del horizontal.

Cuando el haz incidente tiene una energía no muy cerca-

na al umbral  $h\nu_0$ , la ecuación original de Fowler resulta ser independiente de  $T$ [54] dando una expresión:

$$J = \frac{M h^2}{2k^2} (\nu - \nu_0)^2 \quad \text{II.4}$$

Graficando  $J^{1/2}$  vs.  $h\nu$ , también es posible acceder a  $M$  y a la función trabajo.

En el presente trabajo se han utilizado indistintamente ambos métodos aunque preferentemente el segundo debido a que es más simple y rápido, e igualmente exacto[37f,55b].

En el caso estático, la medida de FT requiere la determinación de por lo menos seis fotocorriente correspondientes a frecuencias superiores a la del umbral. El coeficiente de correlación de ajuste de los datos experimentales a la curva de la ecuación II.4 no debe ser menor que 0,999, en cuyo caso el error estimado en la función trabajo es de  $\pm 0,02$  eV. La medida de FT cuando su valor varía en función del tiempo está afectada por un error mayor, dado que su determinación es indirecta. Es necesario medir en forma ininterrumpida las fotocorrientes para varias frecuencias y luego efectuar sucesivas interpolaciones para calcular el rendimiento cuántico a un mismo tiempo. Es posible entonces, acceder al valor de FT en forma casi continua durante todo el experimento.

El cálculo de la función trabajo, tanto en el caso estático o dependiente del tiempo está totalmente computarizado. Se diseñó a tal efecto un conjunto de programas que a partir de los valores de fotocorrientes, entrados por teclado en una microcomputadora HP 85, calcula el valor de FT, simultáneamente con la ejecución del experimento.

### II.3.2 DISPOSITIVO DE MEDIDA:

Respecto al montaje empleado en la determinación fotoeléctrica de la FT haremos una breve reseña a los efectos de una más clara exposición de los temas desarrollados a continuación.

El sistema empleado está esquematizado en la Fig. II.3b. Como fuente de luz ultravioleta se utilizó una lámpara L de Hg-Ar de media presión, seleccionándose las distintas longitudes de onda con un monocromador, M, con prisma de cuarzo de la firma Carl Zeiss. La radiación emergente del monocromador pasa por lentes donde es condensada y luego dividida por un prisma, P en dos haces. Uno de ellos incide sobre la película evaporada en la celda de media, CM, y el otro en la fotocelda compara-

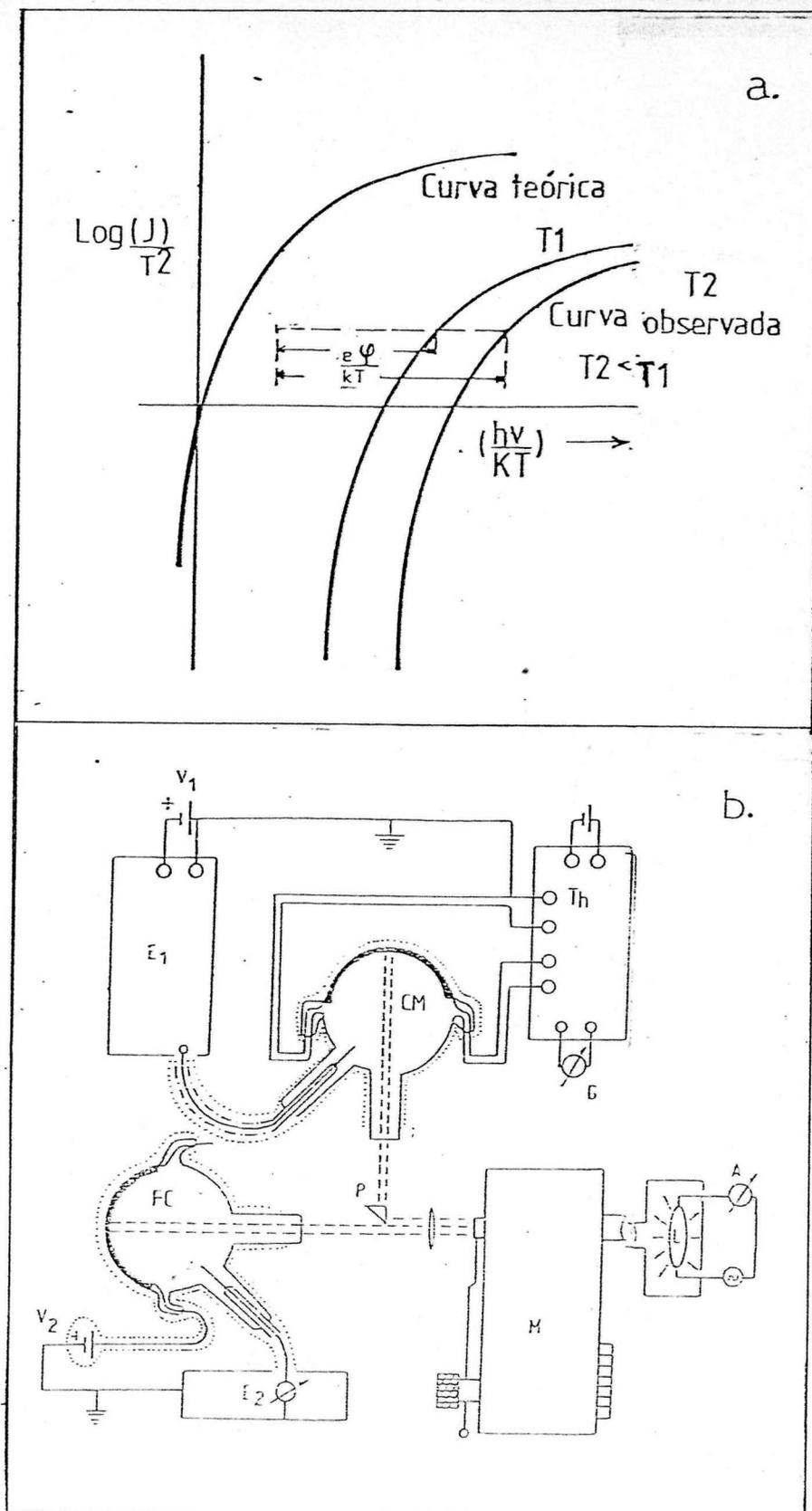


Fig. 11.3 a. Determinación de la función trabajo por el Método de Fowler.

b. Dispositivo de medida de la función trabajo y resistencia eléctrica.

dora, FC. Esta, de características similares a la celda de medida pero con fotocátodo de torio sobre óxido de tungsteno, fue calibrada previamente mediante una termopila. Este dispositivo permite determinar en forma absoluta el rendimiento cuántico de la película evaporada en la CM ( $J_{CM}$ ) mediante la si-

guiente relación [56] :

$$J_{CM} = J_{FC} \frac{i_{CM}}{i_{FC}} \quad \text{II.5}$$

donde  $i_{CM}$  e  $i_{FC}$  son las fotocorrientes en CM y FC respectivamente y  $J_{FC}$  es el rendimiento cuántico de la fotocelda comparadora. Tanto las ventanas V de FC y CM como el resto del instrumental óptico es de cuarzo "Suprasil" y posee alta transparencia en la región del ultravioleta, por debajo de 226 nm. La absorbancia de las ventanas se determinó con ayuda de un espectrofotómetro y se la tuvo en cuenta en los cálculos.

A fin de que las celdas sean un absorbente perfecto, se las pinta exteriormente con una solución coloidal de grafito en agua, ésta capa depositada actúa además como blindaje al ser conectada a tierra. A efectos de la medida, los fotoelectrones emitidos en CM y FC son acelerados por un potencial de 120 V ( $V_1$  y  $V_2$ ) hacia el colector de cada fotocelda conectados a su vez a sendos electrómetros capaces de detectar corrientes de  $10^{-14}$  A.

#### II.4 MEDIDA DE LA RESISTENCIA ELECTRICA Y SU COEFICIENTE DE TEMPERATURA

##### II.4.1 RESISTENCIA ELECTRICA Y SU COEFICIENTE DE TEMPERATURA.

La resistencia eléctrica del depósito, R, está relacionada con su resistividad específica  $\rho$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$R = \frac{F}{d} \rho \quad \text{II.6}$$

donde F es el factor geomético (adimensional) que depende de la geometría de la celda de medida. Su valor es 5,996, y fué calculado a partir de la determinación conjunta del espesor de la película por absorción atómica y por el método de la dependencia de RE con la temperatura [57]. Más detalles ver pág. 65.

De acuerdo a la regla de Matthiessen, la resistividad de una película puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_i + \rho_s + \rho_r \quad \text{II.7}$$

donde  $\rho_i$  es la resistividad debida a la agitación térmica,  $\rho_s$  resistencia debida al efecto de tamaño y  $\rho_r$  debida a los defectos de la red. Se supone que  $\rho_i$  y  $\rho_s$  son independientes de la concentración de defectos y que  $\rho_r$  es independiente de la temperatura. La variación con la temperatura de la resistividad del depósito de acuerdo a la ecuación II.6 y II.7 puede expresarse:

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_i}{dT} + \frac{d\rho_s}{dT} + \frac{\rho_r}{dT} \quad \text{II.8}$$

La resistividad debido a los defectos estáticos ( $\rho_r$ ) es prácticamente independiente de la temperatura por lo tanto:

$$\frac{d\rho_r}{dT} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_i}{dT} + \frac{d\rho_s}{dT} \quad \text{II.9}$$

La resistividad de las películas  $\rho$ , y la derivada  $d\rho/dT$  son parámetros necesarios para la descripción de las propiedades conductores de los depósitos y su variación por la adsorción.

Otro parámetro de interés es el coeficiente de temperatura de la resistencia ( $CTR$ ) el cual puede ser definido como:

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad \text{II.10}$$

Utilizando la relación entre el camino libre medio,  $l_0$  y la resistividad definida anteriormente (ecuación I.13, pág. 22) y derivando su forma logarítmica respecto de la temperatura obtenemos:

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = -\frac{1}{l_0} \frac{dl_0}{dT} \quad \text{II.11}$$

#### II.4.2. DISPOSITIVO DE MEDIDA:

La medida de la resistencia eléctrica de los depósitos metálicos, cuando no superan unas décimas de ohms, está afectada por las conexiones presentes en el circuito de medida dado que sus resistencias son del orden de  $10^{-4}$  ohmios o más. Estos inconvenientes han sido subsanados al utilizar un puente de precisión desarrollado por Thompson, P. (ver fig. II.3b) que al emplear cuatro cables elimina la contribución del conecionado a la resistencia <sup>[52e]</sup>. Para películas cuya RE superaba algunos ohmios la determinación de RE se hizo indistintamente

con un milihómetro comercial basado en el método del voltímetro-amperímetro o mediante un puente de precisión en conexión Wheatstone empleando como instrumento de cero un nanovoltímetro. Con el objeto de no ocasionar cambios irreversibles en la estructura del depósito, la caída de potencial en la muestra nunca superó un valor de  $10^{-3}$  W.

## II.5 ESPECTROMETRIA DE MASA DE DESORCIÓN TÉRMICA, DISPOSITIVO DE MEDIDA

Durante la adsorción de gases, la celda de medida se encuentra sumergida en un recipiente metálico con virutas de cobre y  $N_2$  líquido que actúa como trampa criogénica estableciendo una temperatura homogénea en la totalidad de la muestra. La dosificación se efectúa siempre a 77K, excepto el  $O_2$  que se dosó también a otras temperaturas.

Una vez concluido el proceso de adsorción se procede a la toma del espectro de masa de termodesorción detectando ininterrumpidamente la composición de la fase gaseosa al aumentar linealmente la temperatura del sustrato.

Para establecer un aumento programado de la temperatura se procede al calentamiento resistivo del recipiente metálico que rodea a la CM. La temperatura se mide con tres termocuplas ubicadas en la parte superior, media e inferior de la muestra. Para aplicar una función de calentamiento lineal, la indicación de la termocupla central es comparada con una rampa de voltaje de una fuente de calentamiento programable (Research Inc.). La diferencia es amplificada y utilizada como control de la fuente, la cual aplica una tensión a la resistencia de calentamiento que es proporcional a esa diferencia, hasta que se alcanza la temperatura programada. De esta manera se establece una velocidad de calentamiento constante durante toda la termodesorción de  $\sim 2-3$  K/min.

Durante el calentamiento se determina simultáneamente la variación de RE y FT en función de la temperatura. Las especies termodesorbidas fluyen por diferencia de presión hacia el espectrómetro de masa tipo Omegatrón. El espectrómetro produce la ionización de las moléculas por impacto electrónico midiendo la presión parcial de cada especie en función de la corriente de iones que ha generado, de acuerdo a:

$$P_j = \frac{i_j^+}{S \cdot i_j^-} \quad \text{II.12}$$

donde  $P_j$  es la presión parcial de la especie  $j$ -ésima,  $S$  la sensibilidad del Omegatrón cuyo valor medio está dado por el constructor ( $S = 0,15 \text{ Pa}^{-1}$ ) e  $i^-$  la corriente de electrones de ionización la cual se mantiene constante durante todo el experimento ( $i^- = 5 \times 10^{-6} \text{ A}$ ).

El empleo de un espectrómetro de alta frecuencia tipo Omegatrón capaz de detectar presiones parciales del orden de  $10^{-9} \text{ Pa}$  nos permite asegurar que toda especie termodesorbida al ingresar a la fase gaseosa es inmediatamente detectada. Más detalles de construcción y modo de operación del Omegatrón están desarrollados en referencia 53a.

## II.6. ANÁLISIS XPS Y AES

El dispositivo básico para, efectuar estudios con estas espectroscopías de fotoelectrones se muestra esquemáticamente en la figura II.4b.

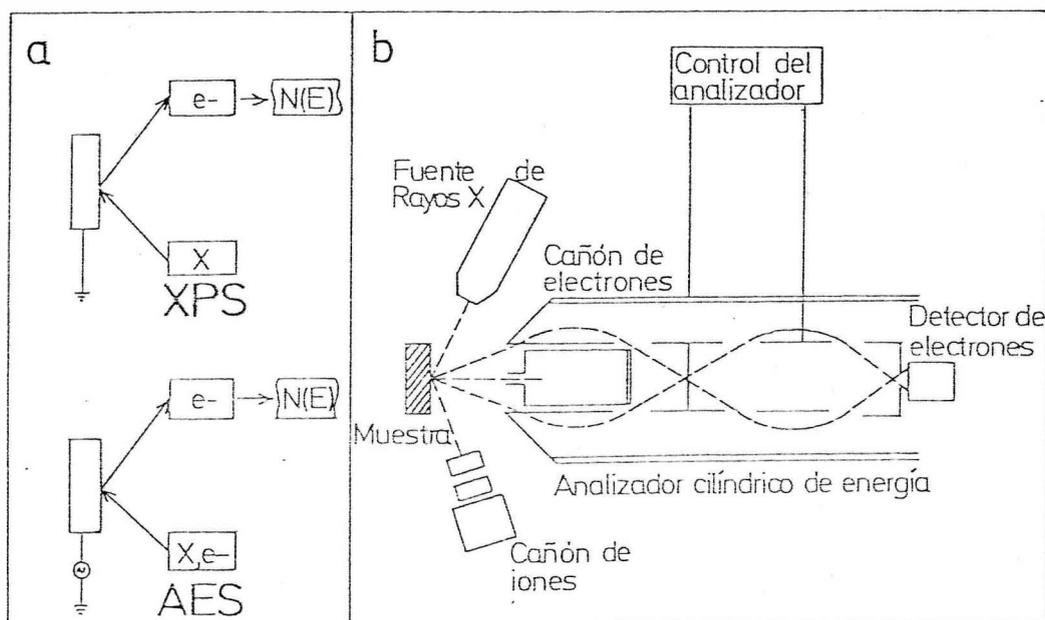


Fig. II.4. Dispositivo básico empleado en un análisis XPS-AES. Más detalles en el texto.

En espectroscopía de electrones Auger, (AES) la muestra se excita con un haz de electrones (p. ej.) y como resultado del "proceso Auger" se emiten electrones secundarios, prácticamente sólo desde la superficie. Estos electrones son analizados según su energía, la cual es característica del elemento excitado (fig. II.4a). Por lo tanto, los espectros resultantes sirven para identificar los constituyentes superficiales. Todos los elementos presentes en cantidades superiores

a 0,1% atómico generan picos bien definidos en el espectro siendo su intensidad relativa proporcional a la concentración presente en la superficie.

En XPS (Espectroscopía de Fotoelectrones producida por Rayos X) se analiza la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos desde el sólido, como resultado de la excitación con Rayos X. La composición elemental de la muestra se determina por la posición exacta de los picos en el espectro. Información más detallada acerca del tipo de compuesto que forma el elemento identificado se obtiene de un barrido con alta resolución de los picos seleccionados en un estrecho rango de energía. La información química es deducida de cambios en la forma de los picos o corrimiento en su energía.

Las experiencias se efectuaron en un equipo ESCA-AUGER, PHI modelo 548 de la firma Physical Electronics Industries Inc., perteneciente al PLAPIQUI\*. Dicho equipo cuenta con dos cámaras metálicas, una de preparación y otra de análisis. El montaje de la muestra permite el calentamiento hasta 773 K y su limpieza por bombardeo de iones Ar. Para XPS la radiación empleada parte de una fuente de Rayos X con ánodo de Al.

Para Auger el cañón de electrones de excitación es coaxial con el analizador de energía cilíndrico de doble paso, ver fig. II.4b.

Las medidas realizadas consistieron en analizar las modificaciones en el espectro AES de láminas delgadas de Cu producidas por la adsorción de  $O_2$  a 300 K y su variación con la temperatura. De la muestra ya tratada con  $O_2$  también se obtuvieron espectros XPS con el fin de determinar si el grado de oxidación producía un corrimiento en las energías de los picos de Cu.

## II.7. ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X

Los depósitos obtenidos a baja temperatura ( $T_d = 77$  K) se los somete a un tratamiento térmico "recocido" que estabiliza su estructura, desarrollándose ciertas orientaciones preferenciales de los planos cristalinos. Un análisis de difracción de Rayos X de las películas metálicas provee la información experimental directa acerca de cuáles son los planos cristalinos presentes que transcurren paralelos al sustrato y cuál su proporción relativa.

\* Se agradece al Dr. R. Careta (PLAPIQUI) la colaboración prestada para hacer posible la realización de estos análisis.

Los átomos pertenecientes a una estructura con cierta periodicidad al ser expuestos a la radiación electromagnética, cuya longitud de onda es comparable a la constante de red de tal estructura, producirá la difracción del haz incidente al cumplirse ciertas condiciones geométricas (Ley de Bragg, ref.24a.) La posición de los picos de los diagramas de difracción resultantes permiten identificar los planos cristalinos presentes, y la proporción relativa de los mismos.

Los espectros de difracción de las muestras fueron tomados a la atmósfera y temperatura ambiente. Se utilizó un equipo de la firma Philips perteneciente al CINDECA\* modelo PW 1732/10, cuya radiación  $K\alpha$  del Cu proveniente del tubo PH-XR-CuB, fue obtenida por filtrado con Níquel. El registro de los picos de difracción se hizo automáticamente con un detector proporcional mientras que para comparar la posición de los picos de difracción con los característicos de una muestra de cobre policristalino, se utilizaron los datos de una muestra estandar de polvo de cobre Johnson Matthey, recocida a 973K en vacío cuyo diagrama consta en ref. 58.

Las medidas realizadas permitieron determinar la posición angular de los picos de difracción en películas de cobre recocidas a 373 y 473K obtenidas por condensación de los vapores sobre sustratos de vidrio Pyrex a 77K. Se analizó también diagramas de difracción de láminas delgadas de cobre de elevada pureza.

## II.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM) Y ANALISIS DISPERSIVO DE ENERGIA DE RAYOS X (EDAX)

La microscopía electrónica consiste en la detección de los electrones difractados o emitidos por una superficie cuando en ella incide un haz de electrones. En especial, en el microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscope), los electrones inciden en forma perpendicular "recorriendo" la superficie por líneas y los electrones secundarios emitidos producen imágenes que corresponden en muy buena aproximación a la topología de la muestra observada (ver fig. II.5a). La calidad de la imagen obtenida depende de la alineación de los principales componentes ópticos del microscopio:

\*Se agradece al Dr. A.G. Alvarez la colaboración prestada para la realización de estas medidas.

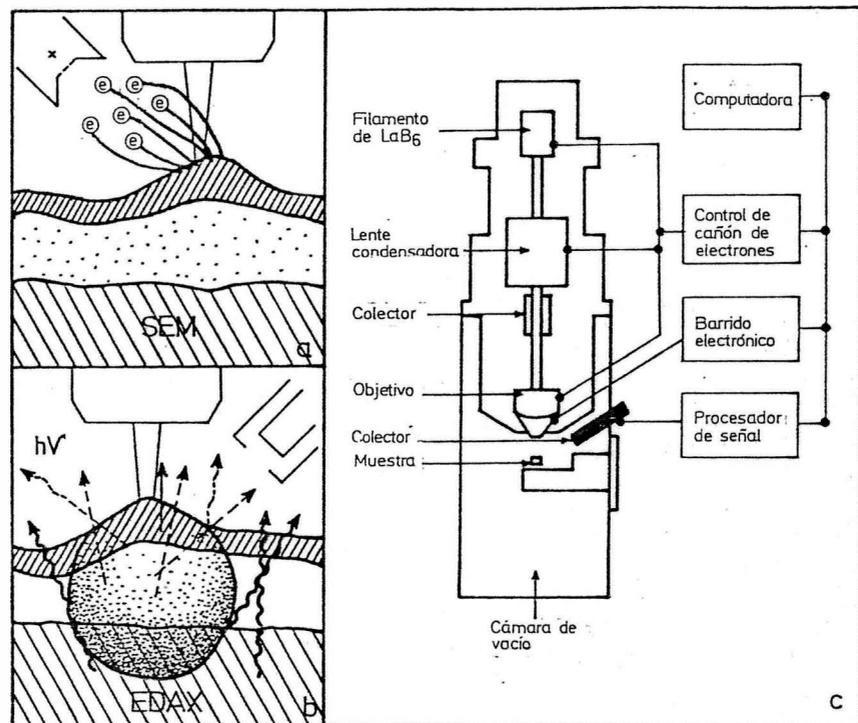


Fig. II.5 Detalles y fundamento del microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis SEM, EDAX de los depósitos de Cu.

filamento de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivos en línea a su vez con la muestra. En la fig. II.5 están indicados en un diagrama en bloque.

Por otro lado el haz incidente produce la emisión de Rayos X característicos y su análisis energético permite determinar la composición química de la muestra. El análisis dispersivo de energía de Rayos X (EDAX), ver fig. II.5c, consiste en un detector de estado sólido de rayos X con una ventana delgada especial para poder detectar los elementos de bajo peso atómico.

Las micrografías electrónicas de barrido fueron obtenidas en un equipo SEM-EDAX de la firma Philips modelo 505 perteneciente al CINDECA donde la columna óptica está montada verticalmente para lograr una máxima estabilidad mecánica. El cátodo es de hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>) con gran estabilidad y una alta capacidad de emisión. Además el cañón de electrones equipado con lentes electromagnéticas de enfoque opera con un voltage de hasta 25kV que permite conformar un haz de un diámetro aproximado de 350 nm.

Se obtuvieron micrografías electrónicas de películas

delgadas de cobre con diferentes tratamientos previos, (más detalles en pag. 94).

## II.9 DISEÑO E IMPLEMENTACION DE UN SISTEMA COMPUTARIZADO DE ADQUISICION Y PROCESAMIENTO DE DATOS

### II.9.1. INTRODUCCION

Muchas de las mediciones que se realizan en los laboratorios de investigación se llevan a cabo mediante instrumentos analógicos, a pesar de que el procesamiento de la información debe realizarse sobre los correspondientes valores numéricos. Recientes avances en microelectrónica han producido circuitos integrados que permiten una fácil digitalización de las mediciones posibilitando la aplicación de las más modernas técnicas de procesamiento de datos y automatización.

En la actualidad se han desarrollado circuitos de enlace, (interfases) entre instrumentos de medida y computadoras de acuerdo a normas internacionales a través de las cuales es posible la interconexión entre computadoras y proceso. Esto permite una adquisición automática de datos a la velocidad de muestreo deseada, con su tratamiento numérico de forma que no resulta imprescindible el almacenamiento de datos intermedios, aumentando el control y potencialidad de trabajo de los dispositivos de medida.

En nuestro trabajo experimental particular se presentaron dos situaciones. La primera dada por las técnicas utilizadas en forma auxiliar: XPS, AES, SEM, EDAX y Rayos X las que poseen completos sistemas integrados de control que permiten su operación y adquisición de datos en forma totalmente automática. La segunda consiste en la ejecución de experimentos típicos de adsorción-desorción en superficies metálicas limpias, donde la operación, adquisición y procesamiento de datos es manual en casi su totalidad.

Por lo tanto, dada la simultaneidad y precisión de determinadas operaciones junto con la adquisición y procesamiento de un gran volumen de información se implementó en esta última área, un sistema automático de medida con colaboración del CETAD, teniendo como centro inteligente una microcomputadora Hewlett-Packard 85 con 32 Kbytes de memoria y unidad de acumulación de doble disco flexible, cada uno con una capacidad de 270 Kbytes. Los accesorios de interconexión utilizados respetan la norma IEEE-488-78.

### II.9.2. SISTEMA AUTOMATICO DE MEDIDA

En el sistema de medida automático el controlador central está conectado a sus periféricos (medidores) por medio de un único "bus" externo GPIB (General Purpose Interface) que posee un conjunto de líneas por las que se envían los mensajes de control y de transferencia de datos. Para que un instrumento pueda formar parte de este sistema debe poseer un circuito de enlace que cumpla con las especificaciones eléctricas y funcionales del "bus" exigidas por las normas IEEE-488-78.

El camino de interconexión utilizado ha sido indistintamente del tipo lineal o estrella (ver figura II.6) cumpliendo la restricción de una longitud total no superior a 20 metros o de 2 metros por instrumento, o sea que la longitud máxima del conexionado es de 4 metros si solo son dos los medidores involucrados. La longitud entre instrumentos no es crítica, si la restricción total es cumplida.

El funcionamiento secuencial de todo el sistema está gobernado por un conjunto de programas ("software") residente en el controlador central (una HP-85, en nuestro caso) que con comandos especiales permite el diálogo entre el usuario y los periféricos.

Debido a que los transmisores y receptores cambian a cada instante su función de acuerdo a la aplicación a la que el conjunto de instrumentos ha sido asignada, el controlador podrá detener cualquier actividad en curso y enviar órdenes o seleccionar nuevos transmisores y receptores.

Si bien los instrumentos poseen la electrónica necesaria para su conexión de acuerdo a las normas internacionales, es crítica la falta de programas soporte necesarios para el funcionamiento de un sistema completo de adquisición de datos y control de instrumental. Este es el punto donde más hemos trabajado, creando el "software" adecuado para nuestro sistema de medida específico. Para ello ha sido necesario estudiar las propiedades y alcances del "software" incorporado de cada instrumento, junto con su potencialidad de trabajo para su óptimo aprovechamiento.

### II.9.3. COMPONENTES DEL SISTEMA AUTOMATICO DE MEDIDA

Los componentes principales son tres:

- i. Instrumentos de medida analógicos o digitales.
- ii. Sistema de interfases o "bus".
- iii. Computador.

La disposición típica del conjunto instrumento-bus-computador se muestra en la figura II.7 mediante un diagrama en bloques.

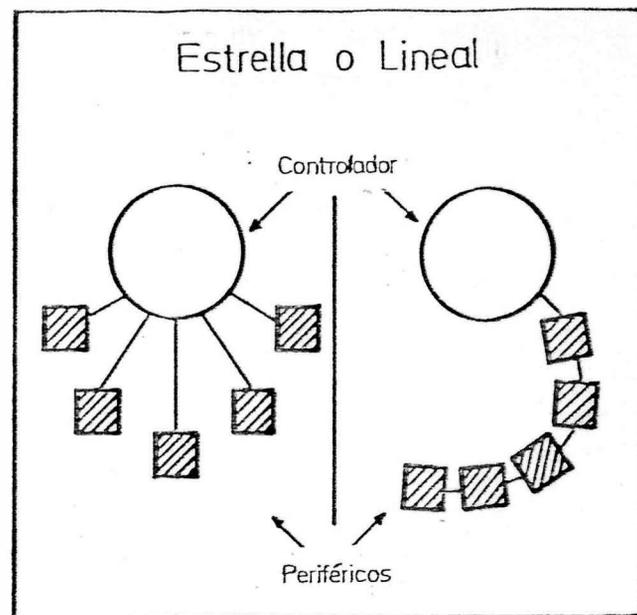


Fig. II.6 Disposición en bloque del conexionado del instrumental en el sistema, más detalles en el texto.

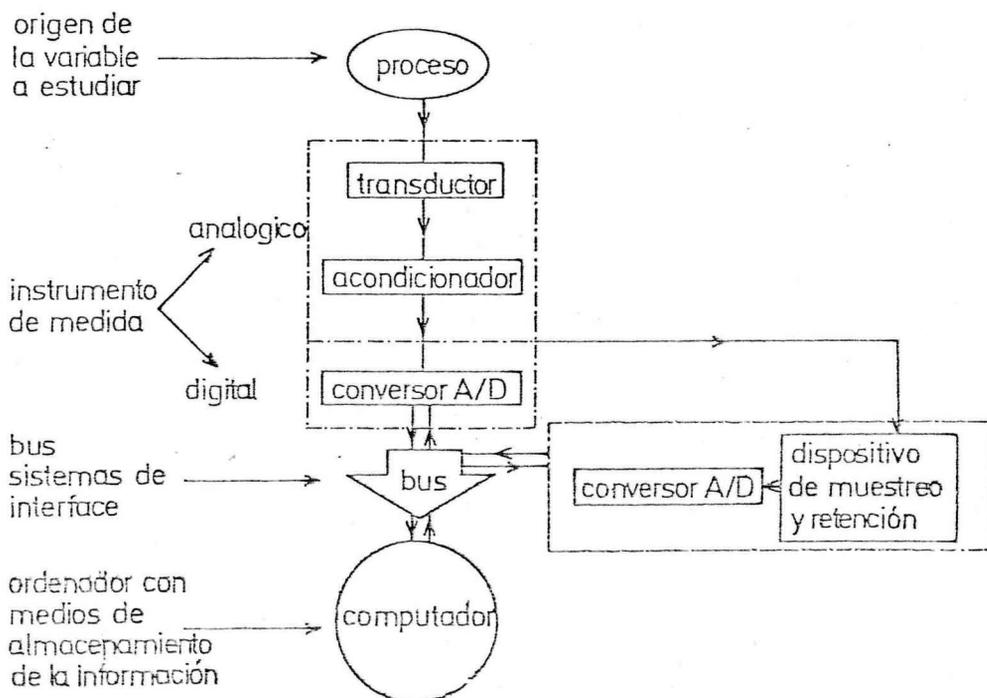


Fig. II.7 Diagrama en bloque de la disposición típica del conjunto: variable a muestrear, medidor (analógico o digital), interfase y computador.

El proceso se inicia cuando la variable a medir produce en el transductor una señal de tipo eléctrica cuya naturaleza y margen de variación se adapta a la entrada del convertor analógico-digital (A/D) mediante un acondicionador de señal, generalmente basado en uno o varios amplificadores operacionales. La señal una vez muestreada y digitalizada

es almacenada en la memoria del instrumento si la tiene o es transferida directamente a través del bus a los medios convencionales de almacenamiento de la computadora.

Según este esquema podemos hacer una clasificación de nuestro instrumental según su capacidad para integrar un sistema de medida automático:

a. Instrumentos altamente sensibles y precisos pero que no poseen conversor A/D y por lo tanto tampoco la interfase adecuada para su conexión al sistema, entre otros: picoamperímetro, nanovoltímetro, ohmetro, termocuplas, sonda Kelvin.

b. Instrumentos que poseen conversor A/D pero no interfase adecuada para su conexión: espectrómetro cuadrupolar, programador de temperatura, manómetro de capacitancia tipo Baratrón.

c. Instrumentos con conversor A/D e interfase incluida que pueden ser conectados directamente al bus GPIB: sintetizador de funciones (Hewlett-Packard 3325 A), picoamperímetro (Keithley 642), digitalizador y adquisidor de datos (Fluke 2200B).

En este último grupo es posible diferenciar aquellos instrumentos que solo pueden transmitir información, de otros que además pueden recibir órdenes y por tanto ser programados desde el controlador.

Evidentemente para el instrumental incluido en el grupo "c", solo fue necesario el desarrollo de un "software" adecuado para su integración en el sistema automático de medida. Sin embargo la mayoría de los instrumentos están en los grupos "a" ó "b", por lo tanto fue necesario instalar un dispositivo intermedio entre el medidor y controlador, que actúe de digitalizador y de interfase para ingresar al bus, El equipo utilizado a tal efecto fue un Data Logger 2200 B de la firma Fluke con 10 canales independientes, programable manualmente. Este equipo efectúa el muestreo y retención de la señal ("sampler and holder", ver fig. II.7.).

Es interesante mencionar en relación al muestreo de la señal, que en el caso de elegir períodos constantes, la adquisición se puede comandar directamente desde el controlador con una cuidadosa evaluación del tiempo de ejecución de las diversas sentencias del programa con la introducción de bucles de pérdida de tiempo o utilizando los relojes internos del computador; que generan interrupciones equiespaciadas.

La elección del período adecuado de muestreo de una señal analógica debe hacerse teniendo en cuenta el teorema de muestreo, que relaciona la frecuencia en la lectura de la señal con la frecuencia más alta de la señal analógica a muestrear [59] .

#### II.9.4. DESCRIPCION DEL SISTEMA DE INTERFASE

Previo a la descripción de los algoritmos desarrollados en esta sección, se hace un resumen de las características del mecanismo de la transferencia de datos normalizada según norma IEEE-488.

El sistema de interfase GPIB utiliza una estructura de líneas compartidas, al cual pueden conectarse hasta 15 aparatos. Posee 16 líneas de señal de las que usa ocho para transferencia de datos y las restantes para ordenar el funcionamiento de los instrumentos pertenecientes al sistema (ver figura II.8a).

Todo instrumento conectado al GPIB debe ser capaz de desempeñar una o más de las siguientes funciones de interfase:

a. Receptor-("Listener") capaz de recibir datos desde la interfase cuando es requerido. Aparatos de este tipo son, impresores, fuente de señal programable entre otros. Pueden haber en la interfase 14 receptores activos simultáneamente.

b. Transmisor-("Talker") capaz de transmitir datos a la interfase cuando es direccionado, son ejemplos de este tipo voltímetros, picoamperímetros entre otros. Solamente puede haber un transmisor activo en la interfase a un tiempo dado.

c. Controlador-("Controller") un aparato capaz de seleccionar el transmisor y el receptor para una transferencia de información (incluso a sí mismo). Un computador con un apropiado sistema de entrada/salida es un ejemplo de este tipo de aparatos. Puede haber un solo controlador activo en la interfase a un tiempo dado.

Todas las líneas usan la convención lógica donde la señal menos positiva corresponde al valor binario 1 (ver figura II.8b). A su vez pueden agruparse en tres conjuntos: líneas de datos, líneas de transferencia de datos y líneas de manejo general de la interfase. En la fig. II.8a están indicados los tres grupos.

I. Líneas de datos: son ocho y dentro del bus bidireccional, son las que conducen la información de aparato a aparato en la interfase.

II. Líneas de transferencia ("handshake lines") son

tres, coordinan la transferencia de datos conducidos en las líneas tipo I desde una fuente, transmisor o controlador a un instrumento direccionado como receptor. Una de las líneas indica que el aparato de medida está listo para recibir el conjunto de datos; la segunda línea informa si los datos son estables y disponibles para ser transferidos y la tercera indica al aparato transmisor que el dato ya ha sido aceptado en su totalidad. Con este sistema se asegura la integridad y exactitud de la información durante su transferencia.

III. Líneas de manejo general de la interfase: 5 líneas usadas para administrar un flujo ordenado de información a través de la interfase. Permite la inicialización del sistema, direcciona a los instrumentos y les permite solicitar su atención al controlador para emitir datos o algún mensaje de error en su funcionamiento.

La transferencia de datos a través de la interfase es sincrónica, se lleva a cabo sin un reloj central que la temporeice y la velocidad máxima de transferencia es de 1 Mbytes/s, permitiendo sólo un transmisor y múltiples receptores.

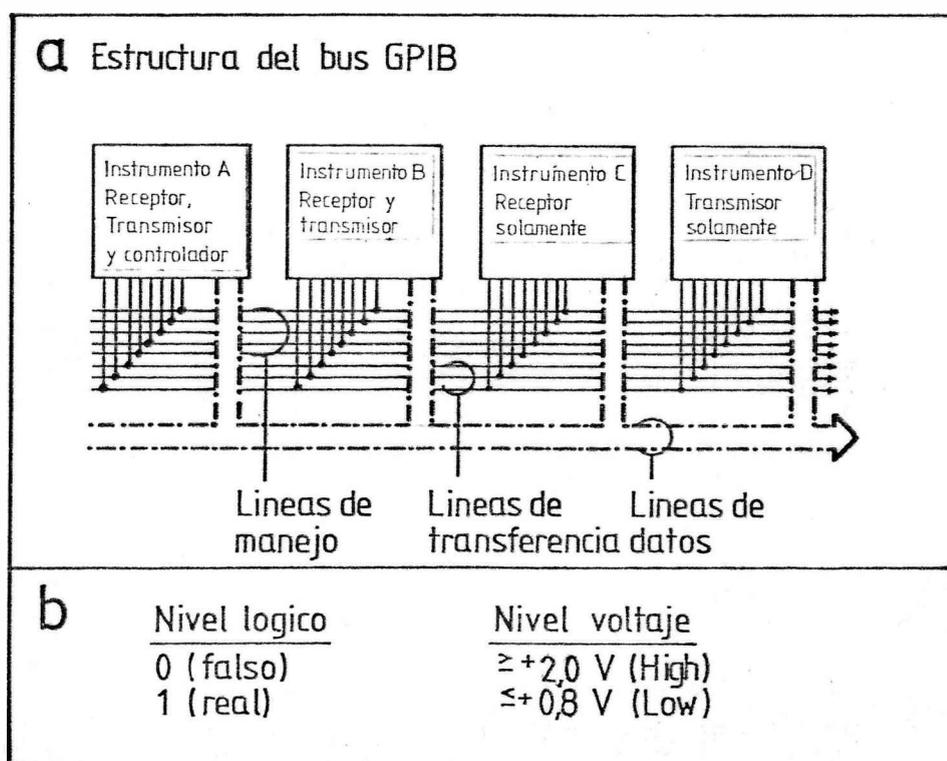


Fig. II.8.a. Estructura de líneas de la interfase GPIB.

b. Conversión lógica utilizada.

## II.9.5. ALGORITMOS DESARROLLADOS PARA EL CONTROL DEL SISTEMA AUTOMATICO DE MEDIDA

El "software" desarrollado en lenguaje Basic permite la adquisición, procesamiento y posterior almacenamiento de las medidas obtenidas en nuestros experimentos de adsorción-desorción.

La Figura II.9 muestra los principales componentes del sistema de medida y su conexión con la computadora. El direccionamiento, programación y comando de cada instrumento se realiza por programa desde la computadora. Es necesario utilizar un conjunto de sentencias especiales y una secuencia adecuada de acuerdo a los requerimientos del "software" de entrada/salida de cada instrumento.

Básicamente el sistema consta de dos algoritmos principales (A y B), que coordinan todas las rutinas para dirigir los instrumentos conectados al GPIB. La elección de esta distribución facilita el manejo a los usuarios, los cuales no deben tener necesariamente excesivos conocimientos de computación.

La copia del listado de los programas no se adjunta a este texto debido a su extensión, sin embargo reviste gran interés indicar las subrutinas de programación y de control de los diferentes instrumentos:

- a. Generador de funciones, figura II.10.
- b. Electrómetro, figura II.11.
- c. Adquisidor de datos, figura II.12.

### 9.5.1. Algoritmo A: Automatización de la espectrometría de masa de termodesorción

El objetivo de este programa es registrar la composición de la fase gaseosa por espectrometría de masa en un sistema adsorbato-adsorbente, así como su evolución con el tiempo a medida que se incrementa la temperatura del adsorbente en forma programada. Además, son detectadas simultáneamente la presión total de la celda de medida, su temperatura a través de la indicación de dos termocuplas y la resistencia eléctrica del adsorbente la cual es modificable por tratamientos térmicos y/o reacciones que tienen lugar en la superficie bajo estudio. El diagrama de flujo del algoritmo completo está desarrollado en la figura II.13.

El espectrómetro de masa de alta frecuencia, tipo Omega-trón utilizado, consta de un campo magnético constante establecido por un electroimán y de un campo eléctrico alterno de frecuencia variable generado por un sintetizador de funciones (Hewlett-Packard 3325A), que permite enfocar las diferentes

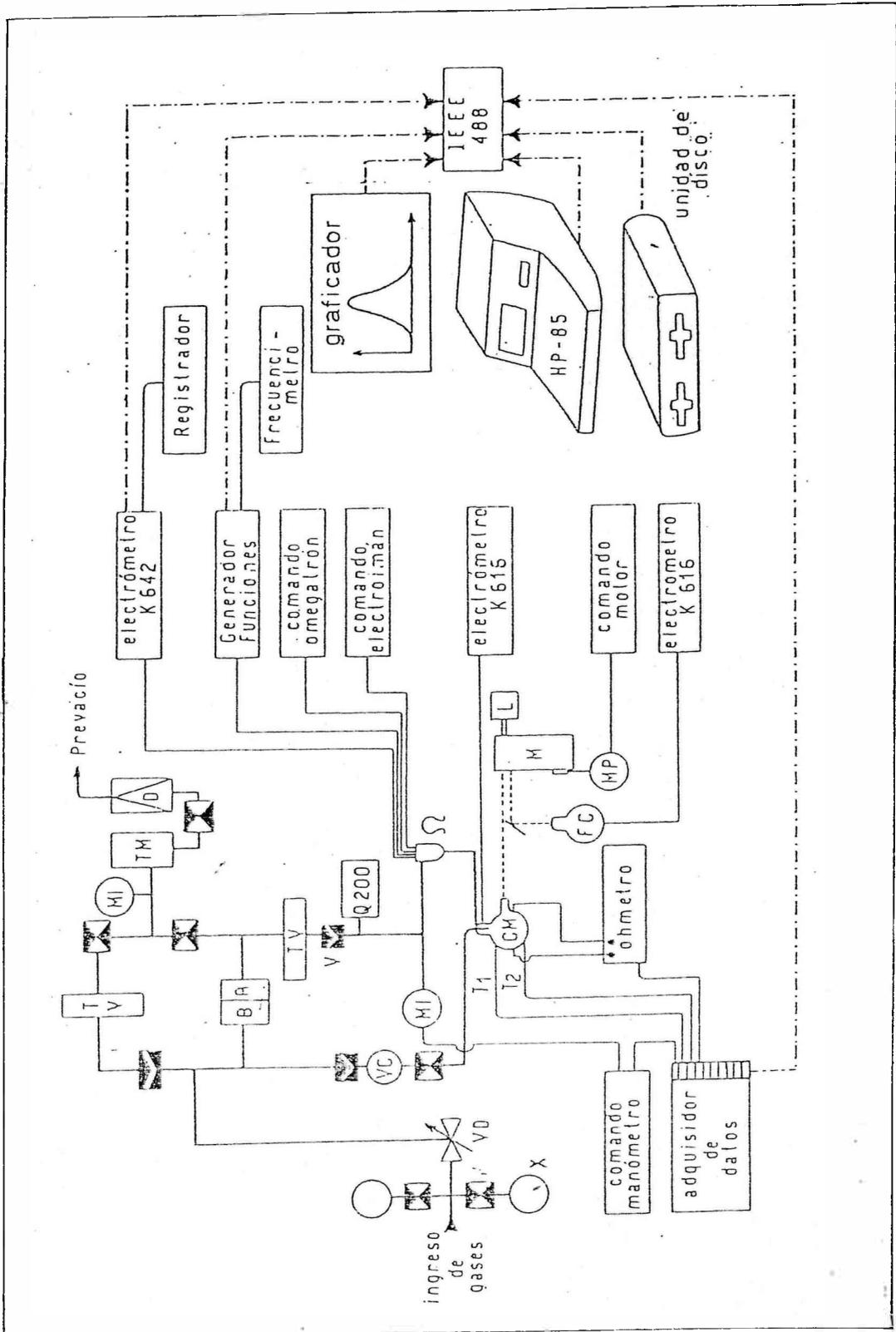


Fig. II.9. Esquema de los principales componentes del sistema de medida y su conexión con la computadora Hewlett-Packard 85.

masas. La corriente de iones creada en el espectrómetro es detectada con un electrómetro (Keithley 642) capaz de medir corrientes menores que  $10^{-15}$  A. Ver fig. II.9.

La detección de un espectro de masa completo requiere, una vez accionada manualmente la unidad de comando y control del Omegatrón, enfocar cada una de las masas a investigar y medir su concentración. Para ello es necesario programar y almacenar en los canales de memoria del sintetizador de funciones un conjunto de parámetros que corresponden a cada masa, tales como frecuencia inicial, frecuencia final, tiempo de barrido, forma y amplitud de la onda a generar. El activar cada uno de estos canales permite la detección de la corriente de iones de una determinada masa, la cual es proporcional a la concentración de dicha especie en la fase gaseosa.

Por otro lado, el espectro de masa así detectado debe correlacionarse en tiempo con la presión total, temperatura y resistencia eléctrica, medidas éstas que son registradas y digitalizadas a través del adquisidor de datos (Fluke 2200 B). Este equipo dispone de diez canales independientes a los que pueden conectarse diversos instrumentos analógicos.

Por lo tanto, nuestro programa está diseñado de tal modo que la computadora interactúa sucesivamente con el sintetizador de funciones, el electrómetro y el adquisidor de datos, conformando un ciclo de mediciones que dura aproximadamente 1 min 20 s. Los datos ingresados sufren un procesamiento primario y son de inmediato almacenados en discos flexibles e impresos en papel; el ciclo es repetido durante el transcurso de toda la experiencia.

El programa una vez activado, controla por instrucciones programables los periféricos y presenta al usuario un "menú" principal que ha sido conformado al definir las ocho teclas "KEY" que posee la computadora. El usuario debe ingresar el encabezamiento del ensayo e inicializar el tiempo antes de comenzar el experimento.

La calibración del sistema de espectrometría de masa se realiza en forma automática. Por conveniencia se eligió el  $H_2$  como masa de calibración. Sólo es necesario ingresar la frecuencia inicial para el enfoque de la masa 2 y posteriormente el programa calcula y almacena en el sintetizador de funciones todos los parámetros necesarios para la correcta detección del pico de corriente de iones hidrógeno. La determinación "in situ" de la frecuencia a la cual aparece el máximo de corriente permite estimar la constante de masa del sistema, en base a la cual el programa calcula las frecuencias teóricas

en donde se detectarán los picos de corriente de las demás especies.

Como la constante de masa varía en el transcurso el ensayo (p. ej. debido a cambios en la presión total del sistema) fue necesario programar una interrupción cada 20 min utilizando uno de los relojes internos para efectuar una recalibración en la cual se redefinen todos los parámetros de enfoque de cada masa. Se calcula así una nueva constante de masa determinada experimentalmente a través del pico de  $H_2^+$ .

```
### GENERADOR DE FUNCIONES ###
```

```
*Direccionamiento del Periferico
*Programacion por bus GPIB
```

```
#####
```

```
770 RESET 7
780 DISP @ DISP "En el CANAL 0 se
e programaran las frecuencias
para barrer el HIDROGENO (m
asa 2)"
790 DISP @ DISP "INGRESE LA FREC
UENCIA INICIAL (en Hz)" @ DI
SP "La final es F1+30000 Hz."
800 INPUT B$
810 GOSUB 2840
820 W6$=VAL$(VAL(B$)+30000)
830 REMOTE 717
840 OUTPUT 717 ; "FU1AM2.5VOST";B
$;"HZMD2MSKSP";W6$;"HZT110SE"
850 OUTPUT 717 ; "SR0"
860 T(1,1)=VAL(B$) @ T(1,2)=VAL(
W6$) @ T(1,3)=10
870 F(1,1)=2 @ F(1,2)=1
880 N(1)=2 @ S3(1)=1 @ B$=""
890 WAIT 2500
```

```
### ELECTROMETRO ###
```

```
*Direccionamiento del Periferico
*Adquisicion de informacion
*Transferencia por bus GPIB
```

```
#####
```

```
2600 SETTIME 0.84000
2610 TRIGGER 724
2620 ENTER 724 ; A$
2630 IF POS(A$,"OVER")#0 THEN GO
SUB 3020
2640 IF VAL(A$)<A THEN 2610
2650 T1=TIME
2660 D=T(F(I2,2),2)-T(F(I2,2),1)
2670 X=T1*D/T(F(I2,2),3)
2680 F2=C+X
2690 DISP "F2=";F2;" HZ"
2700 A=VAL(A$)
2710 DISP "A=";A;"F2=";F2
2720 GOTO 2610
2730 OFF TIMER# 1
2740 A$=""
2750 PRINT USING 2760 ; A*10^-5,
Z$,F2
2760 IMAGE "INTENSIDAD : ",.50,6
A,/, " FRECUENCIA : ",80.40,
" HZ"
2770 S1(S3(I2),1)=A*10^(VAL(Z$*I2
,4I)-5)
2780 S1(S3(I2),2)=T2+T1/60
2790 V(I2)=F2
2800 NEXT I2
2810 RETURN
```

Fig. II.10. Rutina del generador de funciones.

Fig. II.11. Rutina del electrómetro.

El programa permite al usuario elegir durante el experimento uno de los dos modos de trabajo posibles: MODO 1 que barre a lo sumo tres masas, una de las cuales es el hidrógeno, siguiendo más estrechamente ciertas especies de interés; y el MODO 2 en donde se barren hasta 10 masas, permitiendo detectar todos los componentes de la fase gaseosa en régimen de UAV. Cualquiera sea el modo elegido el controlador ordenará las

siguientes funciones durante cada ciclo de mediciones: a) selección de las masas correspondientes en el sintetizador de funciones, b) detección de la intensidad de los picos de corriente en el electrómetro y de la frecuencia a la cual se produjeron y c) lectura en el adquisidor de datos de los valores almacenados en cada uno de sus canales a saber: presión total, temperatura y RE del adsorbente.

```

### DATA LOGGER ###

*Direccionamiento del Periferico
*Adquisicion de informacion
*Transferencia por bus GPIB

#####

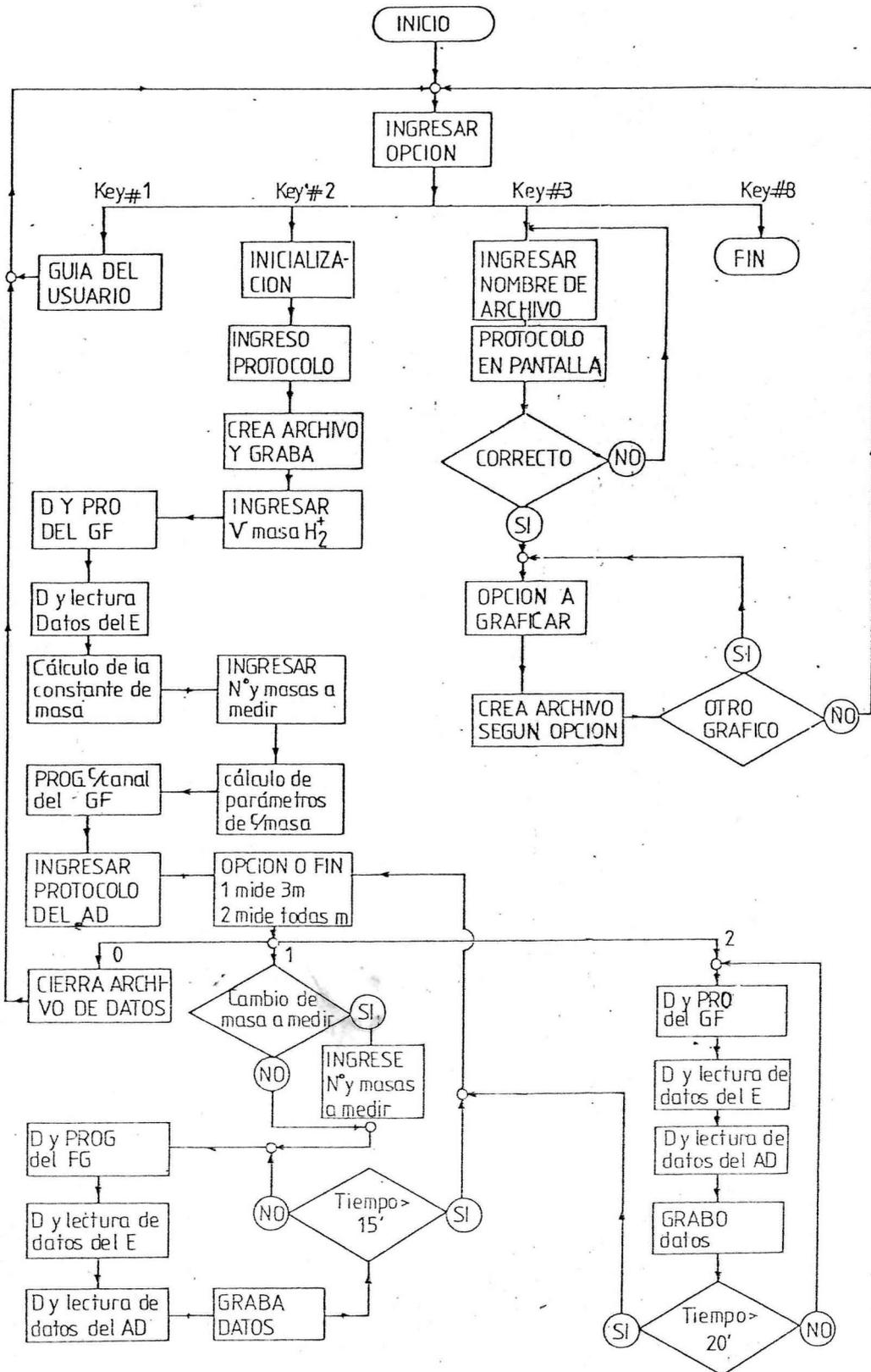
1100 SETTIME 0.64150
1110 ON TIMER# 1.60000 GOSUB 115
      0
1120 DISP "EN ESPERA DE INTERRUP
      CION"
1130 GOTO 1130
1140 REM --- Preparo direccionam
      iento y lectur
      a ---
1150 DISP "PREPARO"
1160 RESET 7
1170 REMOTE 710
1180 ON INTR 7 GOTO 1250
1190 ENABLE INTR 7:8 ! "Pido" SR
      0
1200 DISP "DISPARO"
1210 TRIGGER 710
1220 WAIT 5000
1230 GOTO 1570
1240 REM --- Transferencia a la
      computadora ---
      -
1250 FOR I=1 TO 7
1260 ENTER 710 ; A$
1270 C(I)=VAL(A$[6,13])
1280 DISP A$,C(I)
1290 NEXT I
1300 T=INT(TIME/60) ! Retengo el
      TIEMPO
1310 ON TIMER# 2.45000 GOTO 1420

```

Fig. II.12. Rutina de direccionamiento y adquisición de información del adquisidor de datos.

Desde el punto de vista de la programación, el instrumento que presentó mayores inconvenientes fue el electrómetro digital. Este, si bien equipado con interfase IEEE-488, presenta las siguientes desventajas: 1) la digitalización de la corriente es lenta: dos lecturas cada segundo; 2) no es programable remotamente (no se puede cambiar de rango o escala por programa) y 3) la salida obtenida en la línea es con signo y de 3,4 o 5 dígitos (según la escala), pero sin el punto decimal ni el exponente dado por la escala. Por estas razones es necesario solicitar al usuario el rango y la escala al iniciar la experiencia ante cada calibración y en los casos (bastante frecuentes) en que una medida excede la escala selecciona-

da dando origen a una señal de salida "overflow".



GF Generador de funciones  
E Electrómetro  
V Frecuencia  
D Direccionamiento desde la computadora

PRO Programación  
AD Adquisición de datos  
LAN Longitud de onda  
FOT Fotocorriente

Fig. II.13. Algoritmo A. Diagrama de flujo.

En relación al almacenamiento de la información se hace uso de la posibilidad que tiene nuestra microcomputadora de acceder a los registros de un archivo en forma aleatoria. Cada registro es grabado individualmente y contiene toda la información de un ciclo de medidas. Sus dimensiones permiten almacenar una matriz S1 de 10 x 2 y un vector D de 11 posiciones. En la columna 1 de S1, o sea S1 (I,1) se graba la intensidad del pico de masa; en la columna 2, o sea S1 (I,2), el tiempo en que se registró dicho pico. En el vector D se almacena la información proveniente del acumulador de datos. La posición I está asociada a la medida del canal (I-1) del adquisidor y en la posición 11 se graba el tiempo.

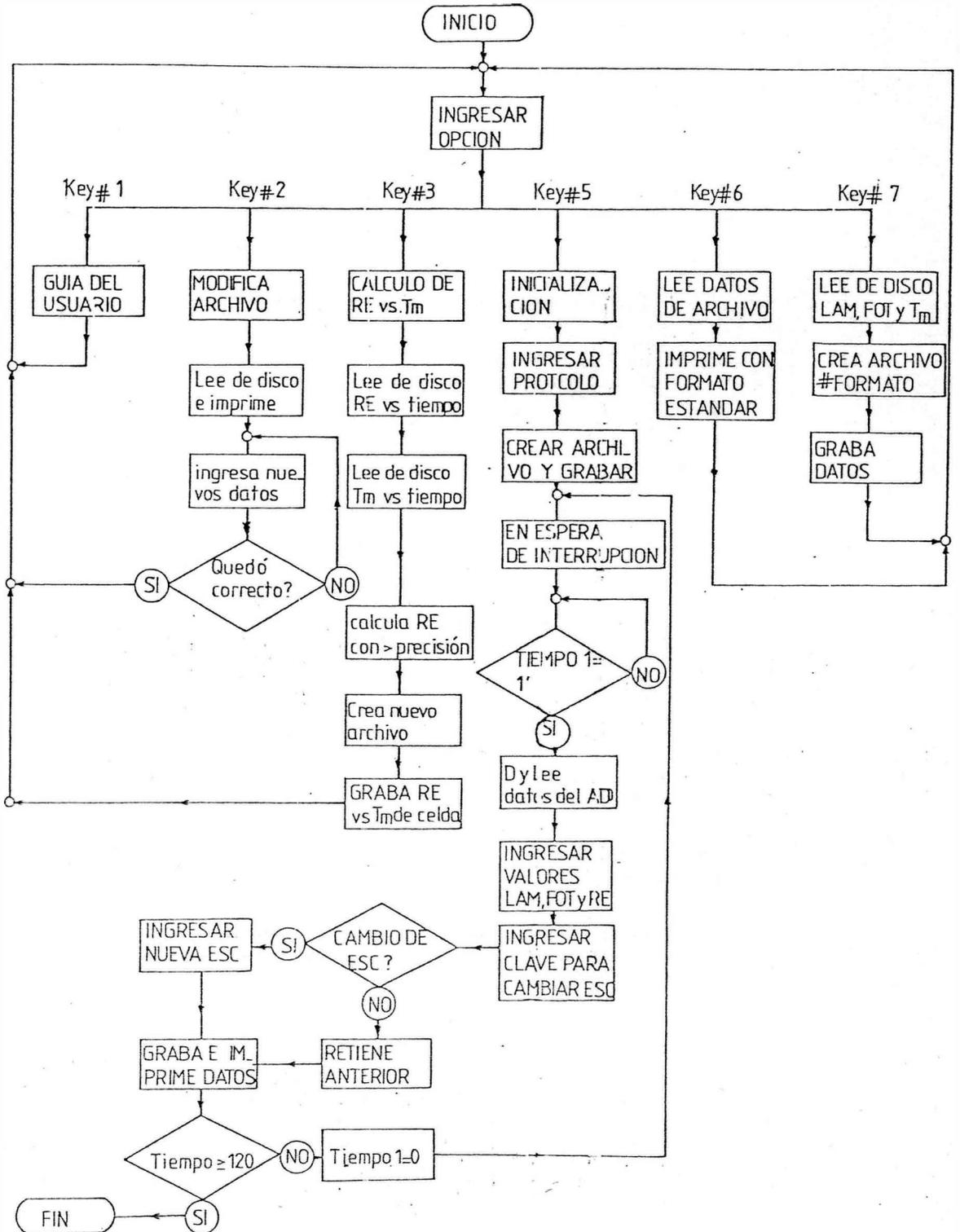
Concluido el experimento, para obtener información gráfica, el usuario puede seleccionar con una tecla "key" una rutina que crea archivos según las relaciones elegidas entre los datos almacenados, cuya graficación presenten interés.

#### 9.5.2. Algoritmo B: Adquisición de datos de resistencia eléctrica y determinación automática de la función trabajo durante la termodesorción

Este programa tiene por objeto compatibilizar el ingreso por teclado y vía interfase de gran cantidad de información medida simultáneamente durante un experimento. La detección está a cargo de más de diez instrumentos de los cuales sólo algunos pueden conectarse al "bus" directa o indirectamente. El diseño de determinadas subrutinas permiten medir simultáneamente la FT y RE, presión total del sistema y temperatura en diferentes zonas de la muestra en función del tiempo. En la fig. II.14 se muestra el diagrama de flujo completo.

Para la medida de la función trabajo por el método de Fowler en forma continua, es necesaria la detección de fotocorrientes muy bajas ( $\sim 10^{-15}$  A) para un conjunto de longitudes de onda a intervalos de tiempo constante. Los electrómetros no pueden ser conectados al adquisidor de datos pues las medidas resultan perturbadas por el sistema de relays internos del adquisidor. Por otro lado, las longitudes de onda deben seleccionarse por medio de un motor por pasos y aún no se ha desarrollado su acoplamiento automático a la computadora (ver fig. II.9). Esta parte del sistema de detección aporta aproximadamente 800 datos durante 3 horas de ensayo y deben ser ingresados por teclado.

Con respecto a la medición de la resistencia eléctrica del depósito y hasta tanto no se cuente con un puente de equilibrio automático, se usa un puente Thomson con un nanovoltímetro (Keithley 147) como detector de desequilibrio. En consecuencia



Tm Temperatura media de la celda

D Direccionamiento desde la computadora

LAM Variable, longitud de onda

FOT Variable fotocorriente

RE Resistencia eléctrica

ESC Escala

Fig. II.14. Algoritmo B. Diagrama de flujo.

tanto la sensibilidad como la resistencia de compensación del puente deben ser introducidas por teclado, mientras que la desviación del cero acusada por el nanovoltímetro ingresa a través del adquisidor de datos de la misma forma que la presión total y la temperatura de la muestra.

El programa que controla el ingreso de todas estas magnitudes está estructurado en función de un "menú" principal al que accede el usuario utilizando las teclas "key" de la computadora, como en el caso del programa A. Previo al comienzo del experimento se ingresa el título, fecha y una breve descripción del mismo, mientras que el programa automáticamente crea un archivo en donde se grabarán todos los datos.

Antes de activar el reloj interno de la computadora, el programa solicita al usuario que ingrese una señal tras la cual se inician las mediciones, con el objeto de permitir la sincronización con cronómetros externos. De esta manera se inicia la ejecución de la rutina, que durante tres horas, cada minuto se encarga de la lectura de los canales activos del adquisidor de datos (canal 0 y 1 para las termocuplas, canal 3 para la desviación del nanovoltímetro y canal 4 para la presión total), retiene el tiempo al cual midió y solicita al usuario, mediante el correspondiente mensaje en pantalla, que ingrese los valores de longitud de onda, fotocorrientes de los dos electrómetros, sensibilidad y resistencia de compensación del puente Thomson. Todas las medidas junto con el tiempo al cual fueron leídas (se utiliza el reloj de la HP-85) son grabadas en registros individuales, uno para cada ciclo de medidas. A continuación la información es impresa automáticamente con la asignación del correspondiente registro en donde ha sido grabado.

Independientemente de la adquisición y almacenamiento de datos, el programa prevee una rutina que permite modificar cualquiera de los datos ingresados. Cuando el usuario supera el tiempo dispuesto para ingresar los datos, el programa asigna cero a los valores no ingresados, procesándolos como si hubiesen sido entrados. De esta manera puede responder a la nueva interrupción de tiempo que provocará el reloj interno de la computadora, el "timer", programado para comenzar cada minuto un nuevo ciclo de medidas.

En cuanto al tratamiento de los datos el programa realiza sin simultaneidad con el experimento, "off-line", cálculos relativamente simples y permite además crear archivos con configuración compatible con las rutinas de lectura de programas de cálculo más complejos.

CAPITULO III

"CRECIMIENTO, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES  
DE PELICULAS DE COBRE"

## CAPITULO III

"CRECIMIENTO, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES  
DE PELICULAS PURAS DE COBRE"

Para realizar un estudio extensivo de las propiedades adsorptivas de las películas de Cu, es de gran importancia que su preparación sea reproducible para tener así un criterio que permita la comparación de resultados. Considerando estos factores, hemos analizado detalladamente las propiedades eléctricas, fotoeléctricas y estructurales de películas de cobre puras así como su dependencia con la temperatura y sustrato utilizado.

III.1. CRECIMIENTO DE PELICULAS DE COBRE SOBRE SUSTRATOS AMORFOS  
Y TEXTURADOS

En los últimos años, debido al desarrollo de nuevas técnicas experimentales, se han producido importantes avances en el crecimiento y epitaxis de metales. En tal sentido, el crecimiento de películas de Cu ha sido extensivamente estudiado en metales y no metales como Au<sup>[60]</sup>, C<sup>[61]</sup>, Ni<sup>[62]</sup>, Zn(0001)<sup>[63]</sup>, y en especial en W donde se ha confirmado en base a estudios AES, LEED y SEM un crecimiento sin nucleación a moderadas temperaturas<sup>[64c, 65, 66]</sup>.

A pesar del gran número de publicaciones sobre el tema no existe información respecto al crecimiento de películas de Cu en sistemas de particular interés para el PT como: Cu/Pyrex y Cu/Cu(111) policristalino. En el primer caso, el soporte empleado es amorfo y totalmente inerte, conformando un ejemplo típico de interacción débil adsorbato-sustrato. En el segundo caso, el sustrato metálico parcialmente texturado y del mismo material de la película a depositar, presenta una interacción adsorbato-sustrato comparable a la energía de adhesión del metal evaporado.

Con el fin de dilucidar en base a nuestra información experimental el tipo de crecimiento presente en ambos sistemas, se expone inicialmente una reseña de los posibles modos de crecimiento de películas delgadas.

## III.1.1. MECANISMOS DE CRECIMIENTO

A partir de consideraciones termodinámicas e información experimental proveniente de distintos sistemas<sup>[67-70]</sup> se han diferenciado cuatro modos de crecimiento, teniendo en cuenta las posibles combinaciones adsorbato-sustrato. Frecuentemente

a estos mecanismos se los refiere por los nombres de los autores que los postularon [64a, 69, 70]: a) Frank van der Merwe (FM), b) Stranski-Krastanov (SK) y c) Volmer-Weber (VW).

En la Fig. III.1 se ilustran estos tipos de crecimiento. Dado que un análisis AES provee información sobre la distribución de los componentes en la dirección normal a la superficie, en la parte superior se indican las variaciones esperadas de la intensidad de la señal Auger de ambos, sustrato y adsorbato en función del tiempo de exposición a un flujo constante de adsorbato (denominados gráficos AST). En la parte inferior se muestra en forma cualitativa los diagramas de energía potencial adsorbato-sustrato puesta en juego en cada caso, de acuerdo a la propuesta de Voorhoeve [64d].

La energía potencial adsorbato-sustrato  $E_{AS}$  se considera una función sinusoidal de la separación  $r_{AA}$  entre partículas adsorbidas. Tanto la energía adsorbato-adsorbato  $E_{AA}$  como la sustrato-sustrato  $E_{SS}$  son aditivas y se supone una dependencia funcional de Morse o Lennard-Jones de  $r$ . En base a esta figura describiremos ahora con más detalles estos mecanismos de crecimiento.

a. CRECIMIENTO SEGUN VOLMER-WEBER. En este caso la energía de unión de una molécula al sitio de adsorción es pequeña, comparada con la energía de unión entre moléculas adsorbidas  $E_{AA}$  (ver Fig. III.1a). Los átomos adsorbidos en general son móviles y su concentración en la etapa de nucleación (cubrimiento crítico) es muy baja. El crecimiento procede a través de la formación de cristalitas tridimensionales y los gráficos AST muestran una variación monótona, la cual es dependiente de la forma y tamaño exacto de las cristalitas.

b. CRECIMIENTO SEGUN FRANK-VAN DER MERWE. Las energías  $E_{AA}$  y  $E_{AS}$  son comparables como también lo son las distancias de equilibrio adsorbato-adsorbato  $a_A$  y sustrato-sustrato  $a_S$  (ver fig. III.1b). El crecimiento procede capa a capa y los gráficos AST consisten en una serie de segmentos rectos con cambios de pendiente en la transición entre la finalización de una capa y el inicio de la próxima. Cuando la deposición se realiza a alta temperatura se observa formación de islas debido a la tensión superficial y la movilidad de los átomos.

c. CRECIMIENTO SEGUN STRANSKI-KRASTANOV. En este caso si bien las energías de interacción adsorbato-adsorbato  $E_{AA}$  y adsorbato-sustrato  $E_{AS}$  son similares, la distancia de equilibrio entre partículas adsorbidas  $a_A$  y la del sustrato  $a_S$  son muy diferentes. La energía potencial total  $E_{AA} + E_{AS}$  muestra ahora un mínimo a una distancia paralela a la superficie igual a la distancia de equilibrio de la red del sustrato  $a_S$ , la cual

es muy diferente de  $a_A$  (ver Fig. III.1c). Como consecuencia habrá una barrera importante para la formación de núcleos, dado que los entes adsorbidos son atrapados en los pozos de potencial del sustrato  $a_S$ . Solamente los átomos adsorbidos en la segunda capa que son móviles, pueden participar en la nucleación.

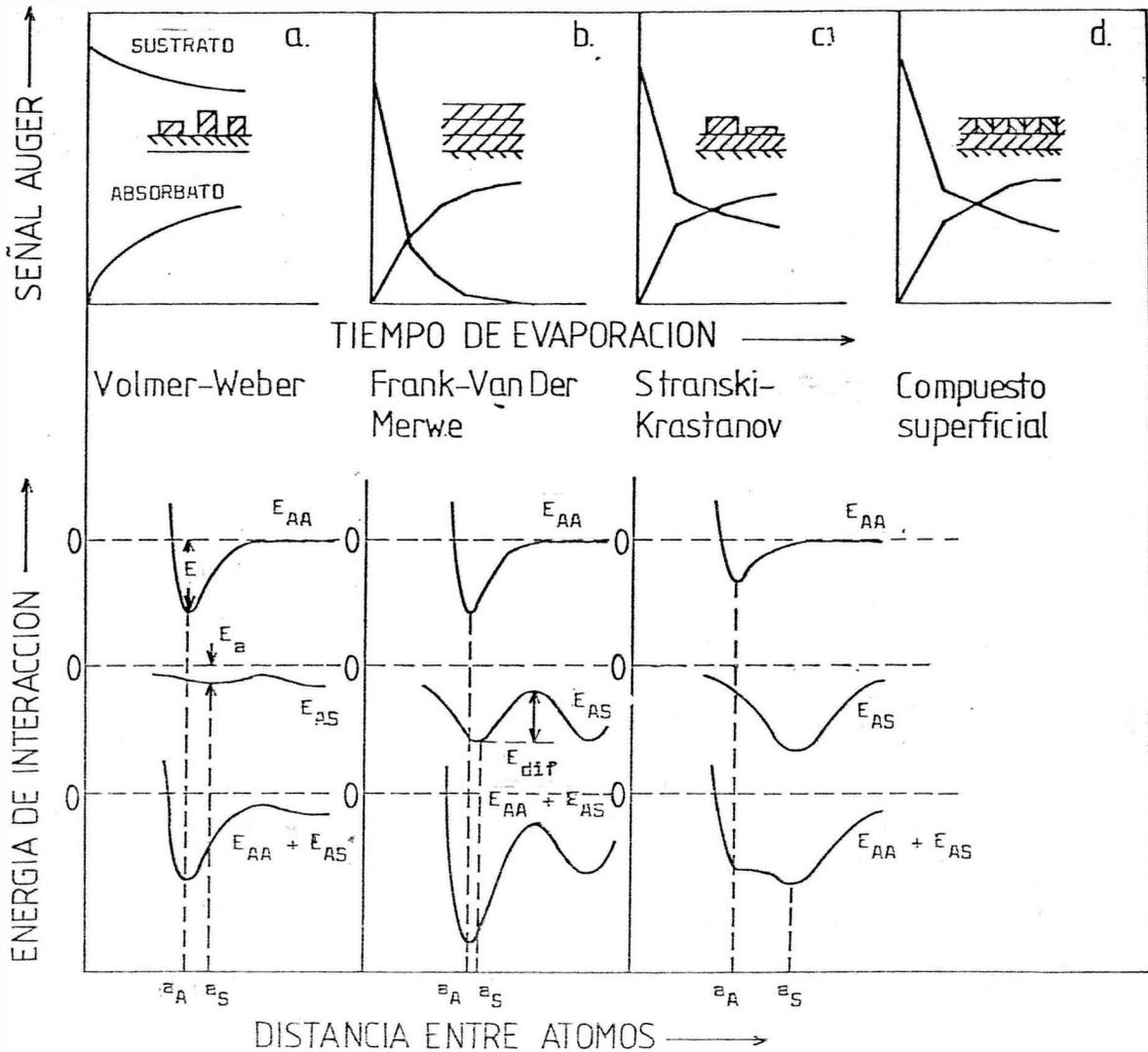


Figura III.1. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas sobre diferentes sustratos. En la parte superior se indica la señal Auger del sustrato y adsorbato durante la deposición y en la parte inferior los esquemas de energía potencial para cada tipo de crecimiento.

La complejidad de este tipo de crecimiento es el resultado de la competición entre la formación de núcleos y la formación de una capa adsorbida fuertemente localizada. Este caso intermedio genera una primera monocapa completa seguida por el desarrollo de cristalitas tridimensionales. El gráfico AST muestra una variación lineal hasta la formación de la primera monocapa seguida por una variación monótona hasta el valor de saturación.

d. FORMACION DE UN COMPUESTO SUPERFICIAL. Además de estos tres tipos de crecimiento hay sistemas en donde es posible la aleación o formación de un compuesto entre el sustrato y el adsorbato (Fig. III.1d) aquí ya no es posible representar al sistema con un simple diagrama de energía potencial.

Si bien los gráficos AST proveen un conocimiento directo del tipo de crecimiento, recientemente se ha empleado los cambios de RE<sup>[19, 71]</sup> y de FT<sup>[72, 73, 68]</sup> durante la formación de la película para discernir el mecanismo que tiene lugar durante su crecimiento. En nuestro estudio, además, se ha combinado el análisis de la evolución de RE y FT durante el crecimiento con las propiedades adsorptivas que presentan las películas una vez concluida la deposición.

### III.1.2. CRECIMIENTO DE PELICULAS DE Cu SOBRE SUSTRATO AMORFO

La deposición de Cu sobre un sustrato de vidrio Pyrex se controla fundamentalmente con la medida de RE del depósito. El comienzo de la evaporación está indicado por la detección de continuidad eléctrica en la película metálica. Cuando RE alcanza un valor preestablecido que llamamos resistencia de corte,  $R_c$ , se interrumpe la deposición. De esta manera es posible calcular el espesor aproximado de la película,  $d$ , ya que es conocida la relación entre  $R_c$  y  $d$ . Por razones de normalización con trabajos anteriores la velocidad de evaporación debe ser tal que en 15 minutos se forme una película de 10 nm. Las velocidades utilizadas oscilaron entre un valor máximo de 0,85 nm/min y un mínimo de 0,4 nm/min.

En el sistema Cu/Pyrex, la medición de RE en el comienzo de la deposición está limitada por las características no conductoras del sustrato (RE del vidrio Pyrex  $> 10^{13}$  ohmios). Aún iniciada la evaporación, en los primeros estadios de crecimiento, la conducción eléctrica es muy restringida (ver pág. 11). A pesar de ello, durante la deposición de las primeras capas metálicas se evidencia experimentalmente la agrupación de los átomos metálicos en islas: la medida de RE acusa alternativamente una limitada conducción (RE  $> 10^5 \Omega$ ) seguida por una brusca pérdida total de continuidad. Este comportamiento es el resultado de una conducción eléctrica a través de una red metálica primitiva formada por coalescencia de islas, con numerosos canales. La delgada película formada volverá a romperse (perdiendo su conductividad eléctrica) por la diferencia de potencial apli-

cada para medir RE, ver pág. 37. La detección de islas, por las medidas de RE, en los primeros estadios de crecimiento es una consecuencia de que la interacción Cu/vidrio es mucho menor que la de Cu/Cu. Los valores de las energías de interacción, 3,38 kJ/mol y 190 kJ/mol respectivamente (ver tabla I.1, pág. 14) son lo suficientemente diferentes como para que los átomos en la superficie presenten una adsorción móvil, la cual favorece la nucleación aún a bajo cubrimiento crítico (formación de islas).

La medida de FT en la primera etapa de la deposición también es dificultosa. La falta de conducción del sustrato crea en la película una acumulación de cargas que hace imposible la detección de las fotocorrientes hasta no superar las primeras 10 capas atómicas. Por encima de este espesor, la FT ya adquirió un valor constante, por lo cual su medición no provee mayor información del crecimiento de la película.

Finalizada la deposición y a la misma temperatura se miden las propiedades eléctricas y fotoeléctricas. Además y con objeto de variar su morfología, los depósitos son calentados a razón de 3 ó 4 K/min hasta la temperatura de recocido (TR) seleccionada. Una vez estabilizada la estructura (1-2 hs de recocido) se la caracteriza por la adsorción de  $O_2$  y  $H_2O$ . Los resultados se exponen detalladamente en el Capítulo IV.

Evidentemente la información proveniente de la evolución de RE como de FT durante la deposición son limitadas en este sistema, donde la característica aisladora del sustrato no permite la determinación de estas magnitudes desde el inicio de la deposición. Sin embargo, en base a la detección de islas en los primeros estadios de crecimiento se prevee un mecanismo de Volmer-Weber, el cual será confirmado por la posterior comparación de las propiedades adsortivas que presentan estos depósitos con las de aquéllos obtenidos sobre sustratos texturados.

#### 1.2.1. DETERMINACION DEL ESPESOR DEL DEPOSITO

Durante la deposición, el espesor fue estimado a partir del valor de la  $R_c$  del depósito. Después de concluido cada experimento, la cantidad de cobre que forma la película fue determinada exactamente por espectroscopía de absorción atómica, cuya sensibilidad para el cobre es 0,1  $\mu\text{gr/ml}$ . Las medidas se efectuaron en un equipo de la firma JARRELL-ASH perteneciente al CIDEPINT\*. Se empleó una lámpara de cobre cuya longitud

\* Se agradece al Sr. R.R. Iasi (CIDEPINT) la colaboración prestada.

de onda de emisión es 324,7 nm y llama de acetileno.

Para el cálculo del espesor es necesario además, conocer la densidad de las películas y la geometría de la celda (superficie evaporada =  $0,0340 \text{ m}^2$ ). La densidad es un parámetro que depende de la estructura del material y por tanto en el caso de películas obtenidas por evaporación se espera que sea diferente a la del metal macizo. En nuestro cálculo se utilizó el valor publicado por Wolter<sup>[74]</sup>, quien determinó la densidad de películas recocidas de cobre midiendo la masa por unidad de área con microbalanza de cuarzo y el espesor por interferometría. El valor hallado ( $\delta_p(\text{Cu}) = 8,06 \text{ g/cm}^3$ ) es levemente menor que el del metal macizo ( $\delta(\text{Cu}) = 8,92 \text{ g/cm}^3$ ) y permanece constante en el intervalo de 20 a 500 nm, dentro del error experimental del 5%.

### III.1.3. CRECIMIENTO DE DEPOSITOS DE Cu SOBRE Cu(111) POLICRISTALINO

#### 1.3.1. DETALLES ESPECIFICOS DE LA DEPOSICION DE METALES SOBRE METALES

a. PREPARACION DE LA MUESTRA. La deposición de Cu sobre una capa base de Cu texturada involucra la preparación "in situ" (condiciones de UAV), tanto del sustrato como de la película. La capa base es condensada sobre vidrio Pyrex de acuerdo al modo de operación descrito anteriormente (pág. 62). La temperatura de deposición se mantiene constante e igual a 77 K para todas las películas. Esta capa base que actúa como sustrato en la deposición de la película del mismo metal, es recocida cuidadosamente hasta  $T_R = 473 \text{ K}$  a una velocidad de calentamiento de 2 a 3 K/min. El recocido produce una disminución irreversible de RE de  $\sim 87 \%$  y la FT pasa de 4,40 a 4,94 eV, como consecuencia de un ordenamiento estructural tanto en superficie como en volumen. Finalmente se deposita la película de Cu sobre la capa base observando continuamente las variaciones de FT y RE. En la Fig. III.2 se indica esquemáticamente estos procesos. La temperatura a la que se practicó la sobredeposición fue siempre de 77K excepto en aquellas usadas para estudiar explícitamente la dependencia de la estructura con la temperatura de deposición. La velocidad de deposición varió para los diferentes experimentos entre 0,6 y 0,4 nm/min, manteniéndose constante durante toda la deposición, igual que en la obtención de las películas sobre Pyrex.

La evolución de FT y RE durante la deposición permite examinar, por un lado, la incidencia de la adsorción de las

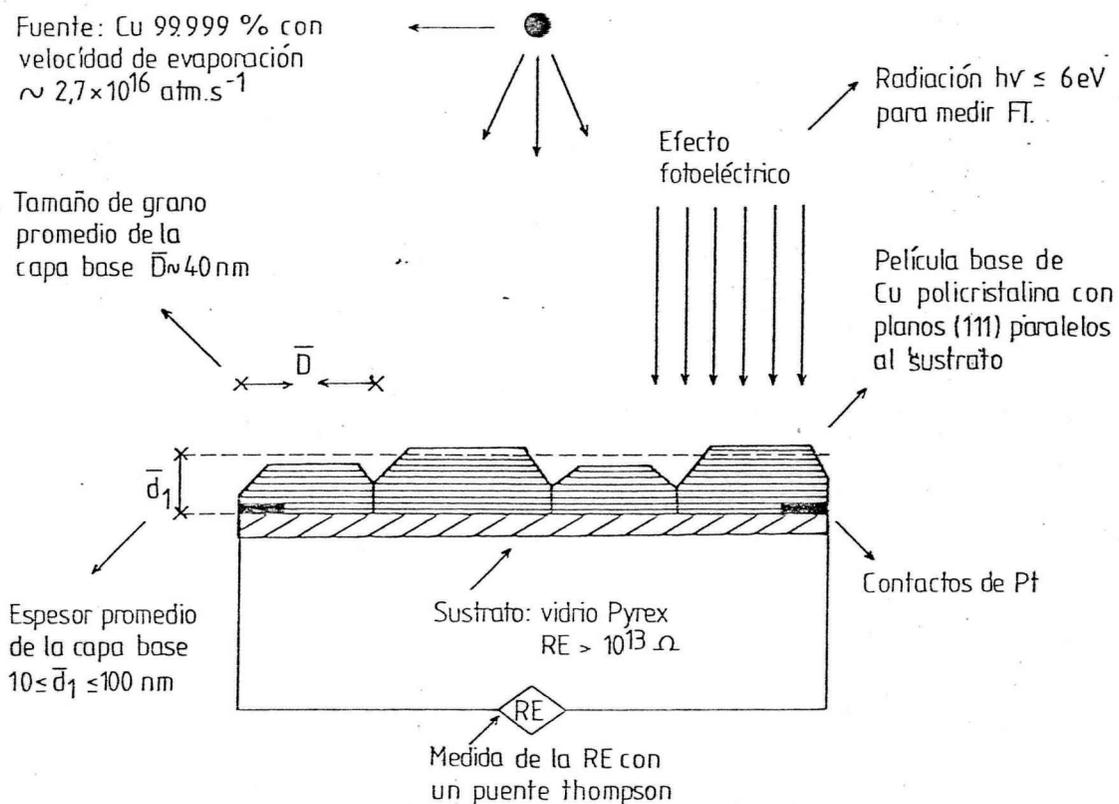


Figura III.2. Representación esquemática de la deposición de metales sobre metales. Más detalles en el texto.

primeras capas atómicas de Cu en las propiedades de la capa base y por otro, el mecanismo de crecimiento de la película sobredepositada. De ahora en adelante en el sistema capa base + recubrimiento, el subíndice 1 se empleará para las propiedades de la capa base de Cu y el subíndice 2 para las de la película de Cu sobredepositada. Las resistencias y espesores sin subíndices se refieren a depósitos formados por la capa base más la sobredepositada mientras que el subíndice 0 caracteriza al depósito base sin recubrir.

b. ESTRUCTURA DE LA CAPA BASE. La estructura de la capa base una vez efectuado el recocido fue estudiada por SEM y difracción de Rayos X. Los depósitos son policristalinos y presentan una superficie lisa y homogénea. La dirección [111] normal a la superficie del sustrato es preferencial en casi todas las películas, indicando que la superficie presenta extensas terrazas con igual orientación cristalográfica. Por esta razón en la Fig. III.2 se la representa esquemáticamente con tamaño promedio de grano relativamente grande y planos (111) paralelos al sustrato (vidrio Pyrex).

c. DETERMINACION DEL ESPESOR. Dado que en la deposición de las películas de Cu sobre sustratos metálicos se efectúa sin interrupción de las condiciones de UAV, las sucesivas sobredeposiciones impiden la determinación del espesor de cada capa por espectroscopía de absorción atómica. Por

ello se emplea el método de la dependencia de RE con la temperatura<sup>[57]</sup>, cuya dispersión estimada es menor que el 30% según Fischer y col.<sup>[71]</sup>. El cálculo del espesor del depósito por este método se basa en la pendiente del cambio de RE con la temperatura. Teniendo en cuenta la relación II.6 presentada en la pág. 36 es posible expresar el espesor  $d$  del depósito en función de RE, la resistividad  $\rho$  y el factor geométrico de la celda, F.

$$d = \frac{\rho}{R} F \quad \text{III.1}$$

Un cambio en la temperatura del sistema produce una variación de RE y  $\rho$ , por tanto a partir del CTR se puede escribir:

$$\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta T} \quad \text{III.2}$$

reordenando:

$$\frac{\rho}{R} = \frac{\Delta \rho}{\Delta T} \frac{\Delta T}{\Delta R} \quad \text{III.3}$$

Introduciendo la ecuación III.1 en la relación III.3 y despreciando la variación de  $d$  por expansión térmica, el espesor del depósito puede expresarse:

$$d = \frac{\Delta \rho}{\Delta T} \frac{\Delta T}{\Delta R} F \quad \text{III.4}$$

Según von Bückel y Hilsch<sup>[75]</sup>, teniendo en cuenta la regla de Matthiessen (pag. 36), la dependencia de la película con la temperatura puede ser reemplazada por la dependencia con T de la resistividad del metal macizo  $\rho_{\infty}$ .

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta T} = \frac{\Delta \rho_{\infty}}{\Delta T} \quad \text{III.5}$$

Además, de acuerdo a la ecuación deducida por Grüneisen-Borelius<sup>[76]</sup>, la dependencia de la resistividad del metal macizo con la temperatura puede expresarse en función de parámetros intrínsecos del metal, como:  $T_{\theta}$ , la temperatura característica y  $\rho_{\infty, \theta}$  la resistividad específica del metal compacto a la temperatura T; para el Cu, 322K y  $1,88 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  respectivamente<sup>[57]</sup>.  $\theta$  Se obtiene así

$$\frac{\rho_{\infty}(T)}{\rho_{\infty,\theta}} = 1,174 \frac{T}{T_{\theta}} - 0,174 \quad \text{III.6}$$

Esta relación es válida para metales isotrópicos o policristalinos en el rango de temperatura  $0,2 T_{\theta} > T > 2T_{\theta}$ . Derivando respecto de  $T$ , la resistividad del metal macizo queda expresada como:

$$\frac{\partial \rho_{\infty}}{\partial T} = \frac{1,174 \rho_{\infty,\theta}}{T_{\theta}} \quad \text{III.7}$$

Teniendo en cuenta la igualdad III.5 y reemplazando en la ecuación III.4, el espesor del depósito puede expresarse en función de determinadas constantes del sistema y la pendiente de RE con  $T$ .

$$d = \frac{1,174}{T_{\theta}} \frac{\Delta T}{\Delta R} F \rho_{\infty,\theta} \quad \text{III.8}$$

Para determinar el número de átomos de Cu totales que inciden en la superficie, se calcula la cantidad de Cu correspondiente al espesor de película depositada, en base a la densidad de la película<sup>[74]</sup>. Como la velocidad de evaporación se mantiene constante durante toda la deposición, tanto el número de átomos de Cu o el espesor por unidad de tiempo pueden calcularse simplemente dividiendo por el tiempo total de la evaporación.

El factor geométrico de la celda,  $F$  (ver pág. 36), se calcula a partir de la comparación del espesor total del depósito calculado por el método de la dependencia de RE con  $T$  ecuación III.8 y por espectroscopía de absorción atómica, expuesto en Cap. II, pág 63.

### 1.3.2. ADSORCION Y CRECIMIENTO DE Cu SOBRE Cu(111) POLICRISTALINO

Dado que en este sistema el sustrato es conductor y posee una FT medible por el método fotoeléctrico, tanto las propiedades eléctricas como las fotoeléctricas pueden ser registradas sin perturbaciones desde antes de iniciarse la deposición. Por lo tanto, es posible detectar la llegada de los primeros átomos de Cu en forma casi continua. Esta etapa del crecimiento es de suma importancia debido a que la adsorción de las primeras capas metálicas constituye el estado precursor de la nueva fase sólida y por lo tanto determina su morfología y topología.

En términos generales, cuando se deposita una película de Cu sobre una capa recocida del mismo metal, la conductancia total del depósito, en vez de aumentar por el incremento de la sección transversal de la película, primero disminuye, pasa por un mínimo y finalmente aumenta a medida que crece la capa sobredositada.

Si la temperatura de deposición es baja ( $T_d = 77K$ ) la evolución de FT y la conductancia en función del espesor  $d_2$  de la nueva película, presenta el comportamiento indicado en la Fig. III.3. La conductancia total,  $1/R$ , está normalizada con respecto a la conductancia  $1/R_0$  de la capa base, previa a la deposición ( $C = R_0/R$ ). Para una capa base de 76,1 nm de espesor, al iniciarse la deposición  $C$  decrece describiendo un mínimo a  $d_2 = 1,44$  nm. La disminución total de la conductancia corresponde a un aumento de RE del depósito base de más de un 27%. Para  $d_2 > 2$  nm,  $C$  aumenta a medida que avanza la deposición, como es de esperar.

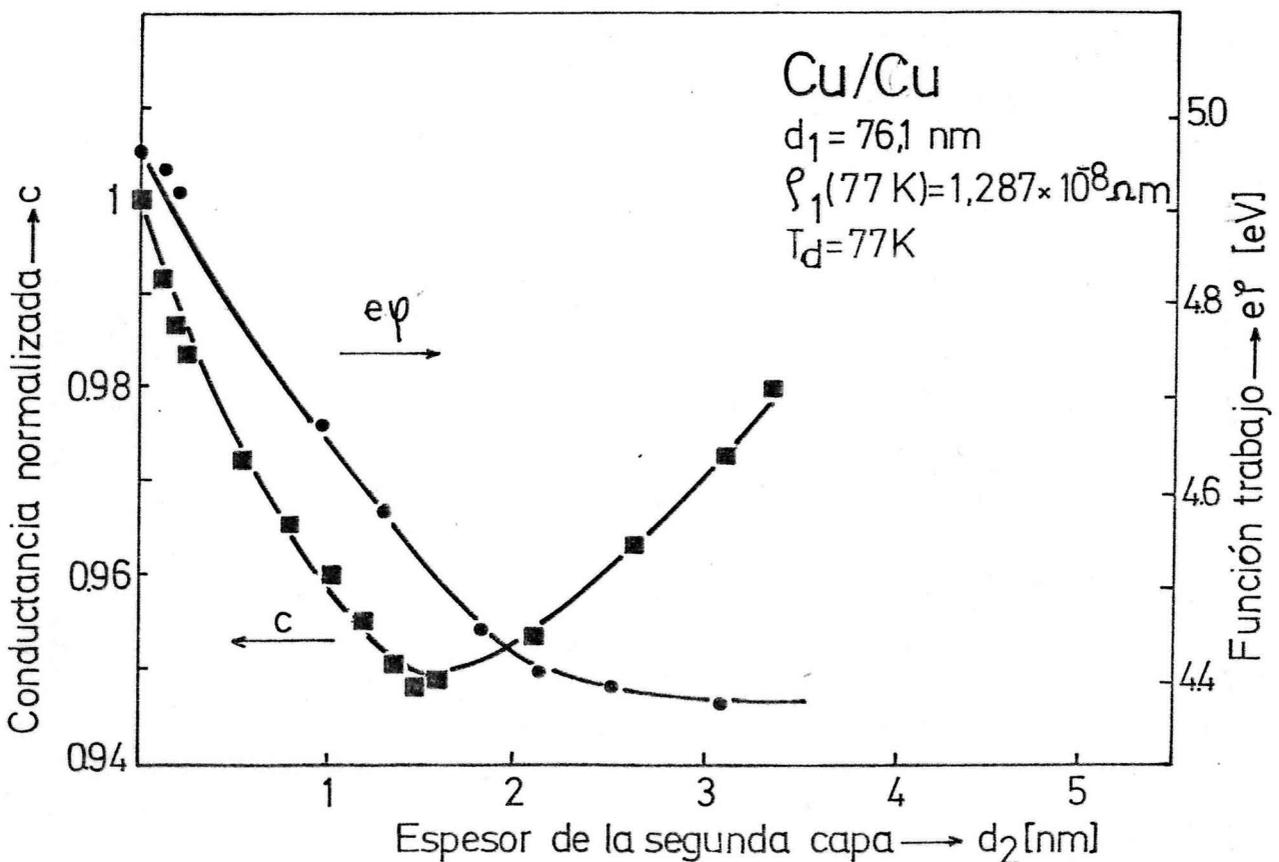


Figura III.3. Conductancia normalizada,  $C$  y función trabajo,  $e\psi$  en función del espesor  $d_2$  de la sobrecapa. La temperatura de deposición es 77K.

El aumento inicial de RE observado (disminución de  $C$

en la Fig. III.3) es mayor cuanto menor es el espesor de la capa base. La Fig. III.4 muestra el incremento de RE durante la deposición para diferentes espesores ( $20 \text{ nm} \leq d_1 \leq 80 \text{ nm}$ ) a la misma temperatura de condensación. El incremento de RE se define por  $\Delta R = R(t) - R_0$  donde  $R_0$  es la RE del sustrato y  $R(t)$  la RE durante la deposición de la película de Cu.

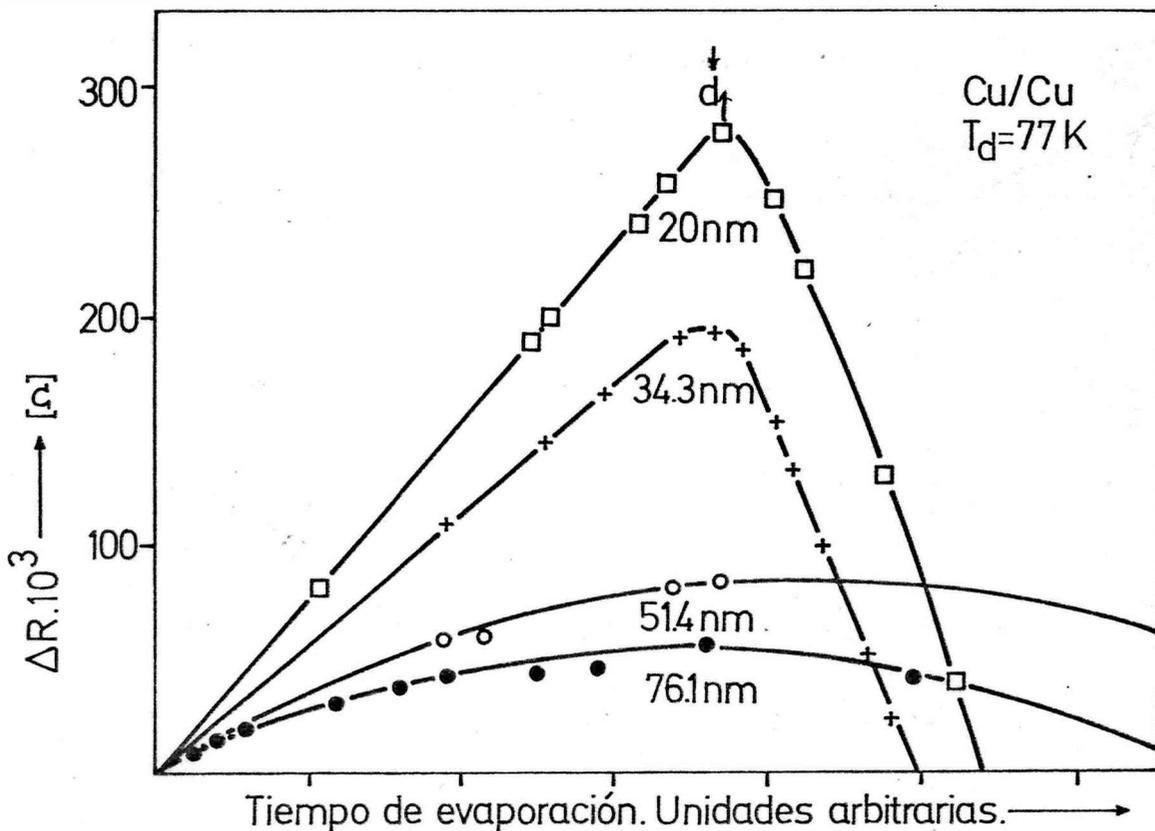


Figura III.4. Cambios en la resistencia eléctrica en función del espesor de la película de Cu sobredepositada. Parámetro de las curvas:  $d_1$ , espesor de la capa base. Temperatura de deposición:  $T_d = 77\text{K}$ .

En la Tabla III.1 se indica el valor de la resistividad,  $\rho_0$  y del camino libre medio de los EC,  $l_0$  de películas de Cu de diferente espesor antes de iniciarse la sobredeposición. Los valores de  $\rho_{\text{máx.}}$  y  $l_{\text{mín.}}$ , también listados en la tabla, corresponden a la resistividad y camino libre medio de los EC de los depósitos cuando la RE alcanza su máximo valor, durante la deposición (ver Fig. III.4). En la columna diez se indican los incrementos máximos relativos de resistividad para cada depósito, definido por  $(\rho_{\text{máx.}} - \rho_0) / \rho_0$ .

Podría pensarse que el aumento de RE en el inicio de la deposición se debe a un aumento en la temperatura del sustrato

ocasionado por la pérdida de la energía cinética de los átomos al condensarse. Sin embargo, esta asignación debe ser descartada, pues al suspender la evaporación se observó que RE permanece constante y al continuar la deposición, sigue aumentando. Si fuese un mero efecto térmico, la interrupción de la condensación produciría un enfriamiento del sustrato y RE debería disminuir.

Tabla III.1

Aumento máximo relativo de la resistividad de depósitos de Cu de diferente espesor  $d_1$ . Se indican los valores de resistividad  $\rho_{\text{máx.}}$  y camino libre medio de los EC,  $l_{\text{min.}}$  cuando la RE alcanza su máximo valor, durante la deposición.  $Td_1$  y  $Td_2$  son las temperaturas de deposición del sustrato y de la sobrecapa respectivamente, mientras que TR es la temperatura de recocido de la capa base. Todos los valores de resistividad y camino libre medio de los EC han sido medidos a la temperatura de deposición,  $Td_2$

Tipo de curva Fig III.6	$d_1$ [m] x $10^9$	$Td_1$ [K]	TR [K]	$Td_2$ [K]	$\rho_0$ [ $\Omega\text{m}$ ] x $10^8$	$\rho_{\text{máx}}$ x $10^8$	$l_0$ [m] x 10	$l_{\text{máx}}$	$\frac{\rho_{\text{máx.}} - \rho_0}{\rho_0}$
III	11,7	77	77	77	1,61	-	4,16	-	-
I	34,3	77	473	77	1,96	2,45	33,16	26,53	0,25
I	51,4	77	473	77	1,30	1,45	50,00	44,83	0,12
I	76,1	77	473	77	1,29	1,31	50,39	49,62	0,02
II	68,5	77	473	196	2,19	2,41	29,68	26,97	0,10
Metal <sup>1</sup> macizo a 293 K	-	-	-	-	1,67	-	38,7	-	-
Metal <sup>2</sup> macizo a 273 K	-	-	-	-	1,55	-	41,9	-	-

1 ref 30h  
2 ref 57

La FT, durante el crecimiento de la nueva película, presenta una disminución monótona desde un valor inicial de 4,94 eV (FT del sustrato limpio) hasta un valor de saturación de 4,40 eV, característico de todos los depósitos de Cu condensados a 77K

Con objeto de estudiar el efecto de la temperatura de deposición en la estructura del depósito se efectuó también la condensación de películas de Cu a 196K. La Fig. III.5 muestra la dependencia de RE y FT durante la deposición. Es eviden-

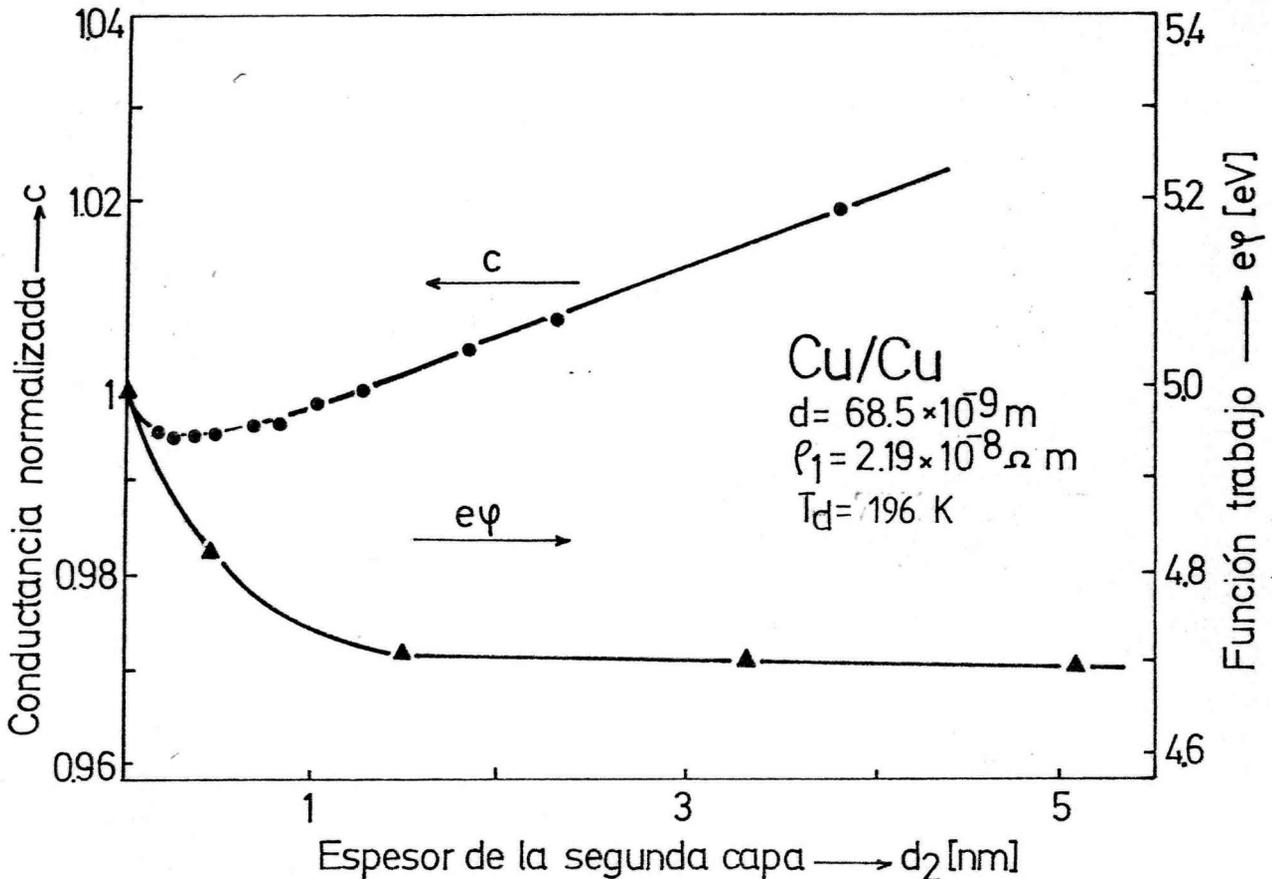


Figura III.5. Evolución de la conductancia normalizada,  $C$  y función trabajo,  $e\psi$  durante la sobredeposición de Cu,  $T_d = 196 \text{ K}$ .

te que la evolución de ambas magnitudes son fuertemente afectadas por la  $T_d$ . La forma de la curva de la conductancia solo presenta un pequeño mínimo a muy bajos espesores, que corresponde a un aumento total en RE de un 5%; inmediatamente después  $C$  aumenta con el aumento del espesor. La función trabajo presenta nuevamente una disminución monótona hasta  $d_2 = 1,5 \text{ nm}$  y luego adquiere un valor constante de  $4,70 \text{ eV}$ , durante el resto de la deposición. Este valor de saturación de FT es bastante mayor que  $4,53 \text{ eV}$  característico de una película depositada a  $77 \text{ K}$  (sobre Pyrex o sustrato metálico) y recocida a  $196 \text{ K}$ . Evidentemente éste es un indicio que la mayor movilidad de los átomos de Cu depositados a  $196 \text{ K}$  permite el crecimiento de una película más ordenada (mayor FT) respecto de aquéllas cuyo  $T_d$  es  $77 \text{ K}$ , a pesar del recocido a  $196 \text{ K}$ .

### 1.3.3 EVOLUCION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DURANTE EL CRECIMIENTO DE PELICULAS METALICAS

Para analizar el comportamiento de RE durante la deposi-

ción, dividiremos las curvas de RE vs  $d_2$  (Fig. III.3 y 5), en tres zonas de diferente espesor de la película sobredepositada: a) pequeños cubrimientos; b) pocas capas atómicas y c) espesor considerable del depósito.

a. PEQUEÑOS CUBRIMIENTOS. Debido a la poca cantidad de material depositado (el cubrimiento es menor que una monocapa MC), el espesor total del depósito puede considerarse constante. En el comienzo de la evaporación, los átomos de Cu que arriban a la superficie del sustrato, mantenido a baja temperatura ( $T_d = 77K$ ), tienen una difusión limitada. Esto se debe a la elevada energía de activación para la difusión,  $E_{dif.}$ , resultante de la gran energía de unión adsorbato-sustrato  $E_{AS}$ , en este caso 190 kJ/mol para el Cu (recién condensado) - Cu(sustrato). Por lo tanto cuando el cubrimiento es menor que media MC, los átomos adsorbidos están separados unos de otros y actúan como defectos o centros de dispersión para los EC. Este efecto es proporcional al número de átomos de cobre depositado, describiendo una relación lineal entre el incremento relativo de RE y el cubrimiento, como muestra la curva tipo I de la Fig. III.6. En esta figura la cantidad de Cu depositado se expresa en equivalentes de MC de una superficie de Cu(111) afectada por un factor de rugosidad igual a 4,5 medido por Allen<sup>[82]</sup> en películas de Cu recocidas. Por ejemplo,  $\theta = 1$  corresponde a  $4,62 \cdot 10^{19}$  at/m<sup>2</sup>.

Cuando se incrementa la temperatura de deposición a  $T_d = 196K$  el aumento de RE es menor y la relación entre cubrimiento y cambio de RE durante la deposición se aparta de la linealidad (curva tipo II de la Fig. III.6). Las diferencias notorias que surgen al incrementar la temperatura de deposición pueden ser explicadas considerando que a partir de una cierta  $T_d$  (en nuestro caso es muy evidente a 196K), los átomos de Cu que arriban a la superficie mantienen suficiente energía cinética como para difundir, nuclearse y formar islas, a pesar de que la energía de unión  $E_{AS}$  es elevada. En consecuencia la evolución de C para  $T_d$  igual a 77 y 196K muestra diferencias apreciables. En el primer caso se trata de una adsorción inmóvil, donde los átomos de Cu no pueden superar la energía de activación  $E_{dif.}$ , dando origen a una capa de átomos adsorbidos en forma aislada. Estos representan una mayor concentración de centros de dispersión para los EC, que el mismo número de átomos agrupados en islas. En la Fig. III.7 se esquematizan las diferentes formas de crecimiento de las películas a distinta  $T_d$ . La parte (a) de la figura señala claramente que el cubrimiento crítico para la nucleación, cuando  $T_d = 196K$  es superado aún a bajos cubrimientos (adsorción móvil). Mientras que a  $T_d = 77K$ , la nucleación ocurre a cubrimientos cercanos a la MC.

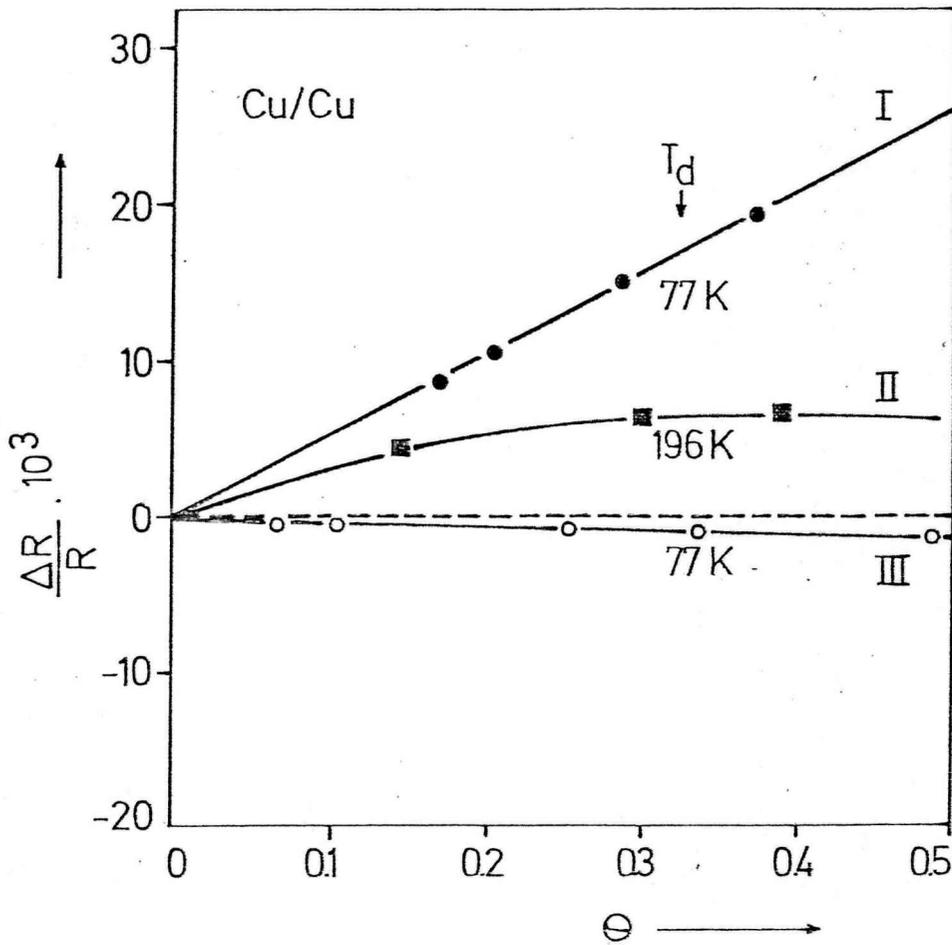


Figura III.6. Cambio de la resistencia eléctrica en función del espesor de la sobrecapa, hasta aproximadamente media monocapa. Más detalles en el texto.

Para sustentar esta interpretación hemos realizado la deposición en una situación límite reduciendo la TR de la capa base a 77K, igual a la temperatura del sustrato durante la sobredeposición. De esta manera el sustrato presenta desde el comienzo una elevada rugosidad que no puede ser incrementada por la condensación de átomos en la superficie: no se crean nuevos centros dispersores de EC. En este caso, la RE no presenta un máximo y sólo decrece monótonamente con el aumento del espesor medio del depósito (curva tipo III de la Fig. III.6). La FT ahora permanece constante durante toda la deposición dado que el ordenamiento superficial no cambia.

b. POCAS CAPAS ATOMICAS. Si bien FT y RE son sensibles a un cubrimiento de átomos de Cu menor que una MC, tanto el máximo en RE como la saturación en FT ocurre después de la deposición de varias capas atómicas. Especialmente para  $T_d = 77K$  el máximo en RE ocurre aproximadamente a un espesor de seis



En esta etapa del crecimiento, las diferencias en la estructura de la capa sobredepositada a distinta  $T_d$ , ya son notorias (ver Fig. III.7b). A  $T_d = 196K$  tiene lugar una nucleación tridimensional con un cierto ordenamiento. A  $T_d = 77K$ , la elevada energía de unión adsorbato-sustrato junto con la falta de energía térmica en la capa adsorbida, conduce a una adsorción inmóvil. Los sitios en la superficie se ocupan estadísticamente a medida que los átomos metálicos arriban a la superficie. La ausencia de nucleación da lugar a un crecimiento capa a capa, donde cada capa no es estrictamente una MC dado que existe una probabilidad no nula de llegada de más de un átomo a un mismo sitio. En este caso se forman, también, pequeños núcleos metálicos pero solo a partir de la captura de átomos desde la fase gaseosa a diferencia de los formados por difusión superficial, a  $T_d = 196K$ .

c. CONSIDERABLE ESPESOR DE LA SOBRECAPA. Después de la deposición de varias capas atómicas, el espesor de la película es suficiente como para provocar una disminución en RE por el aumento de la sección transversal del depósito.

La Fig. III.7c muestra esquemáticamente que en esta etapa del crecimiento, para  $T_d = 77K$ , la película está constituida por cristalitas de pequeño tamaño y orientados al azar, en comparación con las películas sobredepositadas a  $196K$ . El recocido a  $TR > 373K$  produce una texturización de ambos depósitos independientemente de  $T_d$  (ver Fig. III.7d).

#### 1.3.4 CAMBIOS DE LA FUNCION TRABAJO DURANTE EL CRECIMIENTO DE PELICULAS METALICAS

Los cambios en FT causados por la adsorción de especies químicas, sobre una superficie, son usualmente interpretados en términos de la perturbación que producen en la doble capa eléctrica de la superficie. En éstos experimentos se puede observar dos características: 1.- Una variación de FT con el cubrimiento de tipo lineal, que refleja una interacción pura adsorbato/sustrato y 2.- Una pronunciada desviación de la linealidad debido al aumento de interacción entre partículas en la capa adsorbida. De la misma manera, los cambios que experimenta FT durante el crecimiento de películas de Cu depositadas sobre un sustrato texturado del mismo metal se caracterizan por una disminución monótona de FT hasta un valor de saturación después del cual permanece constante, (ver sección 1.3.2 de este capítulo, pág 67 ).

La interpretación de los cambios de FT y su cálculo teórico a partir de magnitudes del sistema ha dado origen a

diversas expresiones. Relaciones deducidas por Helmholtz [35d,37d 77d], Topping [78], MacDonald y Barlow [79] y otros, interpretan los cambios de FT en función del cubrimiento superficial, considerando a las partículas como dipolos eléctricos puntuales y polarizables. Sin embargo, nuestras curvas experimentales de  $e\psi$  vs.  $\theta$ , medidas durante la deposición de Cu sobre sustrato de Cu texturado ( ver fig. III.3 para  $T_d=77K$  y fig. III.5 para  $T_d=196K$  ) no han podido ser reproducidas en su totalidad por ninguna de estas expresiones.

Más recientemente, Schmidt [80] ha desarrollado un modelo que contempla ambas posibilidades; la adsorción de entes aislados y formando agrupaciones de átomos o "clusters".

Los átomos provenientes de la fase vapor tienen oportunidad de chocar con cualquier elemento de superficie del sustrato. La probabilidad de que sobre dicho elemento de área lleguen uno o más átomos está considerada dentro de una distribución estadística. Dado que existe una probabilidad no nula de que en un mismo sitio incidan más de un átomo, se formarán pequeños núcleos metálicos que contribuirán al cambio en FT de una manera distinta que los átomos adsorbidos en forma aislada. La contribución a la barrera de potencial superficial debida a los átomos aislados,  $D(\theta)$  es proporcional al momento dipolar del dipolo local y al número de dipolos locales (Modelos de Helmholtz, Topping y otros). Mientras que aquellas zonas de la superficie donde se han formado los "clusters" con una determinada FT,  $e\psi_A$ , sobre el sustrato cuya FT es  $e\psi_S$ , aportarán a la barrera superficial con un término  $A(\theta)$ , el cual es proporcional a la diferencia entre  $e\psi_A$  y  $e\psi_S$  y a la fracción de superficie de ambos. Para pequeños cubrimientos la mayor influencia en la variación de FT estará dada por los dipolos locales mientras que a medida que los "clusters" se hacen más grandes el efecto predominante es el cubrimiento de la superficie por extensos "parches" con una diferente FT que la del sustrato. Por lo tanto, considerando ambos efectos, el cambio de FT en función del cubrimiento superficial puede expresarse como:

$$\frac{\Delta e\psi(\theta)}{e\psi_A - e\psi_S} = A(\theta) + D(\theta) \quad \text{III.9}$$

para resolver analíticamente esta expresión, es necesario encontrar la dependencia funcional tanto de A como de D con el cubrimiento,  $\theta$ .

a.- DETERMINACION DE LA FUNCION A( $\theta$ ): En el caso

de "clusters", para definir la barrera de potencial superficial  $A(\theta)$ , se la supone directamente proporcional al cubrimiento óptimo,  $\theta_{op}$ . Este puede definirse por la relación entre el número de sitios ocupados  $N_B$  en forma de "clusters" y el número de sitios posibles de adsorción,  $N$ , ambos por unidad de superficie.

$$A(\theta) = \frac{\Delta e \psi(\theta)}{e \psi_A - e \psi_S} = \theta_{op} = \frac{N_B}{N} \quad \text{III.10.}$$

De acuerdo a esta expresión, se supone una relación estrictamente lineal entre el cambio de FT producido por los átomos adsorbidos en forma de "clusters" y el cubrimiento. En realidad la concentración superficial  $N_B$  no es conocida, solo es posible medir el número de átomos emitidos por la fuente por unidad de tiempo y de superficie,  $N_A$ . Por ello, para calcular explícitamente  $A(\theta)$ , debe correlacionarse  $N_A$  y  $N_B$ .

Si consideramos que el coeficiente de adherencia es igual a la unidad y que los procesos de difusión superficial son despreciables, surge la siguiente relación<sup>[80]</sup>:

$$\frac{N_B}{N} = 1 - \exp\left(-\frac{N_A}{N}\right) \quad \text{III.11}$$

y por lo tanto la función  $A(\theta)$  puede expresarse como:

$$A(\theta) = 1 - \exp\left(-\frac{N_A}{N}\right) \quad \text{III.12}$$

El coeficiente de adherencia igual a uno, en sistemas metal/metal, ha sido confirmado experimentalmente por Schwoebel [81] para la condensación de Au/Au (100) hasta una temperatura  $T_d=900\text{K}$ . En cuanto a la difusión superficial, si bien la energía de difusión para el sistema Cu/Cu (111) policristalino no ha sido medido, puede ser estimada a partir de la energía de interacción Cu-Cu ( 190 kJ/mol ), según la relación  $E_{dif} = 1/4 H_{ads}$  ( ver Capítulo 1 pag 12 ). Teniendo en cuenta la relación entre la  $E_{dif}$  y el tiempo de residencia de una especie adsorbida (ecuación I.2, , pag. 12 ).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{dif}}{kT}\right) \quad \text{III.13}$$

para un valor de  $E_{dif}=47,4\text{kJ/mol}$ , un  $\tau_0=10^{-12}\text{s}$  y una  $T_d=77\text{K}$ , se

obtiene un tiempo de residencia  $\tau = 1,46 \cdot 10^{20} \text{s}$ . Es decir que a 77K hay un proceso de cambio de posición, por partícula y hora recién cuando el valor de  $E_{\text{dif}}$  es menor que  $\sim 23 \text{kJ/mol}$ .

b.- DETERMINACION DE LA FUNCION  $D(\theta)$ : Según este modelo la barrera dipolar  $D(\theta)$  tiene en cuenta el cambio de FT debido a la adsorción de átomos aislados. Su valor depende del momento dipolar del ente adsorbido y del número de estos dipolos en la superficie,  $N_D$ , según:

$$D(\theta) = \frac{\Delta e \psi(\theta)}{e\psi_A - e\psi_S} = J\mu_a N_D(\theta) \quad \text{III.14}$$

donde  $J$  es una constante que surge por motivos de unidades. Tanto  $\mu_a$  como  $N_D$  dependen de  $\theta$ . Esta expresión es muy similar a la propuesta por Helmholtz<sup>[37d]</sup>, donde  $N$  está definido como el número total de átomos adsorbidos por unidad de superficie mientras que en este tratamiento solo representa los adsorbidos en forma aislada.

El cálculo estadístico de  $N_D$  en función del cubrimiento se efectúa teniendo en cuenta los siguientes supuestos:

- 1.- Los átomos que "chocan" con la superficie debido a la incidencia de un flujo constante de átomos metálicos, lo hacen de acuerdo a una distribución estadística.
- 2.- El coeficiente de adherencia es igual a uno.
- 3.- Es posible la formación de multicapas.
- 4.- No se considera procesos de desorción.
- 5.- No hay difusión superficial, aún a bajos cubrimientos, pues  $E_{\text{dif}} \gg kT$ .
- 6.- Un átomo se considera aislado cuando todos los sitios vecinos más próximos están desocupados.

La probabilidad,  $P$ , de encontrar un lugar de adsorción desocupado, sobre una matriz con  $N$  lugares de adsorción con  $N_B$  partículas distribuidas estadísticamente, está dada por la siguiente relación:

$$P = 1 - \theta_{\text{op}} \quad \text{III.15}$$

Además, la probabilidad de encontrar un átomo aislado en un retículo hexagonal (como el plano (111) por ej.), es igual a la probabilidad de encontrar un lugar ocupado multiplicado por la de encontrar todos sus vecinos más próximos

desocupados, por lo tanto:

$$\frac{N_D}{N} = \frac{N_B}{N} \left( 1 - \frac{N_B}{N} \right)^6 \quad \text{III.16}$$

y el número de átomos aislados

$$N_D = N_B \left( 1 - \frac{N_B}{N} \right)^6 \quad \text{III.17}$$

Despejando el valor de  $N_B$  en función de  $N_A$  de la relación III.11 y reemplazando en III.17 queda:

$$N_D = \left[ 1 - \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right] N \cdot \left[ \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right]^6 \quad \text{III.18}$$

introduciendo la ecuación III.18 en la III.14, obtenemos la relación funcional explícita entre el cambio de FT debido a la adsorción de átomos aislados y el cubrimiento superficial.

$$D(\theta) = K N \left[ 1 - \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right] \left[ \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right]^6 \quad \text{III.19}$$

donde

$$K = J \mu_a \quad \text{III.20}$$

De acuerdo a la relación III.10 y III.19, para  $A(\theta)$  y  $D(\theta)$  respectivamente, la variación relativa de FT en función del número  $N_A$  de átomos evaporados es la siguiente: III.21

$$\frac{\Delta e \Psi(\theta)}{e \Psi_A - e \Psi_S} = \left[ 1 - \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right] + K N \left[ 1 - \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right] \left[ \exp \left( - \frac{N_A}{N} \right) \right]^6$$

Es decir que los cambios de FT en función del grado de cubrimiento pueden representarse por la superposición de dos funciones exponenciales, donde  $K$  y  $N$  son las únicas incógnitas. Para determinar  $N$ , el número de sitios de adsorción por  $m^2$  se supone una superficie de Cu(111) afectada por un factor de rugosidad igual a 2,5 medido por Allen<sup>[82]</sup> en películas de Cu recocidas (ver sección III.3.3, página 105). Este supuesto conduce a un valor de  $N = 4,62 \times 10^{19}$  sitios/ $m^2$  y está apoyado por nuestras medidas SEM y difracción de Rayos X, para determinar la estructura de la capa base (sección III.2.2, pag 91 ).

Mediante una elección adecuada del valor de  $K$ , puede reproducirse la curva experimental  $\Delta e\psi$  vs.  $N_A$  en la deposición de Cu/Cu (111) policristalino que se representa en la Fig. III.8. Los puntos calculados a partir de la ecuación III.21 muestran una buena superposición con los datos experimentales.

c.- CALCULO DEL MOMENTO DIPOLAR: El valor del momento dipolar del átomo adsorbido aislado puede ser calculado teniendo en cuenta que su valor es directamente proporcional a la constante  $K$  (ecuación III.20). Para ajustar la curva experimental de la Fig. III.8 y con ello determinar el valor de  $K$ , se operó de la siguiente manera (ver recuadro en la Fig. III.8):

Primero, la curva medida 1, es superpuesta con el primer sumando de la ecuación III.21, representado por la curva 2, haciendo coincidir el último punto. Segundo, por sustracción de la curva 2 de la 1, se obtiene la curva 3, la cual según el modelo debe ser expresada analíticamente por el segundo término de la ecuación III.21 y por lo tanto análoga a la función de distribución de átomos aislados. Tercero, se eligen los valores de  $K$  de manera tal que la curva descrita por el segundo sumando de la ecuación III.21 y la curva 3 tengan el mismo valor. Cuarto, con el valor de  $K$ , así obtenido se describe la dependencia de  $\Delta e\psi$  en función de  $N_A$ , según la ecuación III.21.

El valor de  $K$  obtenido del ajuste, cuando  $N_A = 1,3 \cdot 10^{19}$  át/ $m^2$  (primer punto experimental), es de  $-0,10 \cdot 10^{-15}$ . Reemplazando a  $J$  por su valor ( $-3,7676 \cdot 10^{-15}$ , ref 77) en la ecuación III.20 se determina el valor de  $9 \times 10^{-30}$  Cm para el momento dipolar del átomo de Cu adsorbido sobre una superficie de Cu (111) policristalina, a 77K. Este valor se incrementa notablemente a medida que aumenta el cubrimiento.

Según se ha mencionado en secciones precedentes, el sustrato utilizado está formado por granos con forma de cubo octahédrico (ver fig. III.9), donde los planos (111) están desarrollados extensamente (hábito octahédrico, forma estable para metales fcc). El análisis de difracción de Rayos X, ha confirmado que en especial el plano (111) transcurre paralelo al sustrato, mientras que el perímetro del grano necesariamente debe estar formado por extensos "valles" donde alternativamente se exponen los planos (100) y (111) con una mayor sección eficaz para la captura de átomos desde la fase gaseosa. Por lo tanto para bajos cubrimientos, el momento dipolar calculado de  $\mu_a = 9 \times 10^{-30}$  Cm corresponderá a átomos de Cu ubicados principalmente es estos "bordes". Este resultado está en perfecto acuer-

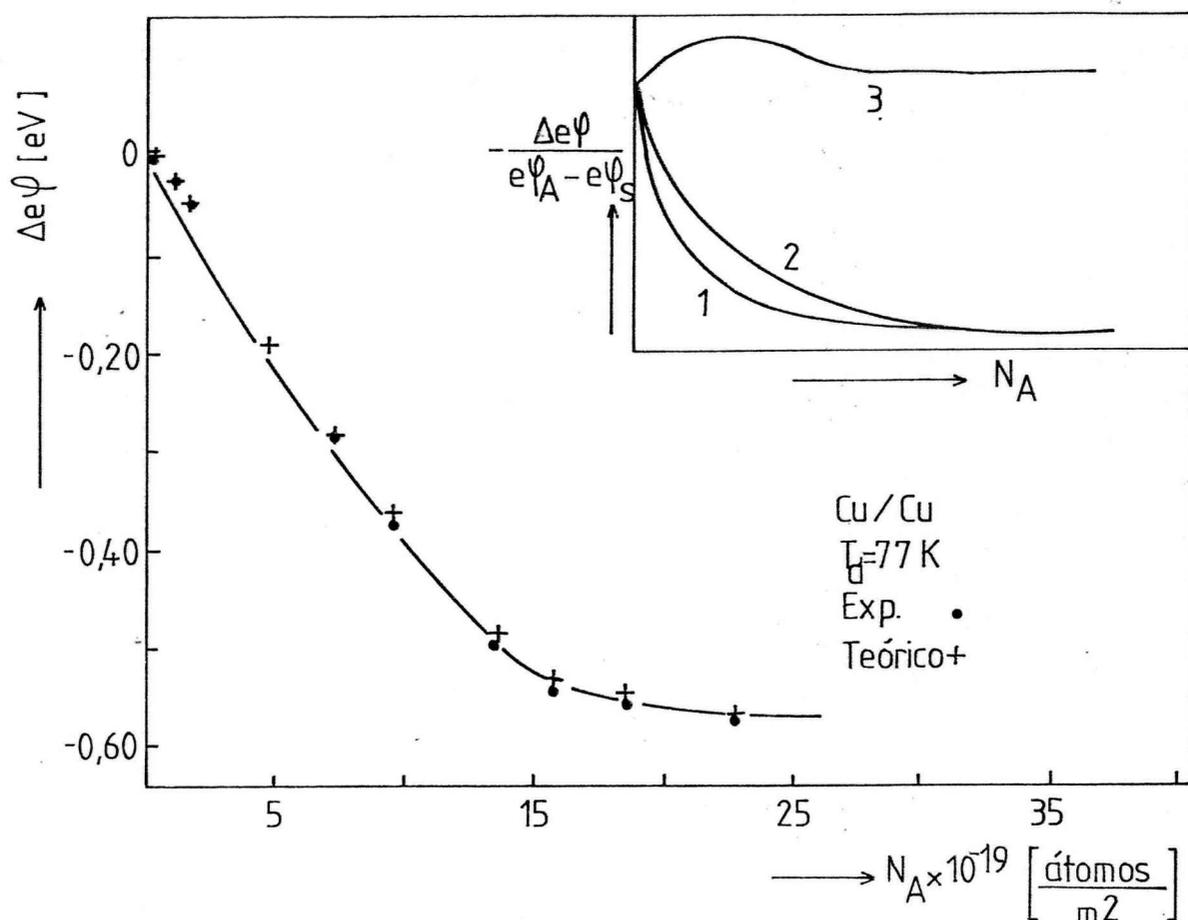


Fig. III.8. Cambios de la función trabajo  $\Delta e\phi$  en función del número de átomos evaporados por unidad de superficie  $N_a$ , durante la deposición de Cu sobre Cu(111) policristalino. Los valores experimentales se indican con (o) y los calculados según la ecuación III.21 con (+). En el recuadro está dibujado esquemáticamente el cambio relativo de FT en función de  $N_a$ , según: los datos experimentales (curva 1), contribución del primer y segundo término de la ecuación III.21, curva 2 y 3 respectivamente.

do con los publicados por Besocke y col.<sup>[83]</sup>, quienes calcularon un momento dipolar de  $3 \times 10^{-30}$  Cm para un átomo de W adsorbido sobre una superficie lisa de W(110) y un momento dipolar promedio cercado a  $9 \times 10^{-30}$  Cm para el átomo adsorbido en una posición de borde en la misma superficie. En este contexto, hay numerosos estudios que señalan la disminución del momento dipolar del átomo adsorbido en estas posiciones de contorno. Por ejemplo, los átomos de Au y Pt<sup>[84]</sup> manifiestan un momento dipolar promedio de  $(0,8 \text{ y } 2) \times 10^{-30}$  Cm respectivamente. En Ni<sup>[85]</sup> se determinaron valores desde  $(9 \text{ a } 1,5) \times 10^{-30}$  Cm cuando está adsorbido en una estructura de borde, mientras que cuando se adsorbe sobre una superficie densamente empaquetada como Ni(111)<sup>[68]</sup>  $\mu_a = 2,66 \times 10^{-30}$  Cm.

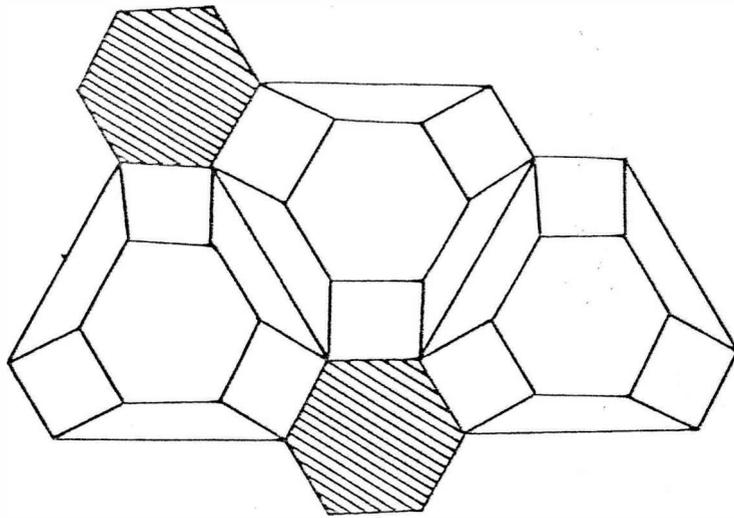


Fig. III.9 Aglomeración esquematizada de cristalitas con hábito cubo-octaédrico, vistas desde arriba. La zona rayada representa el nivel de base.

Cuando la deposición de Cu se llevó a cabo a  $T_d=196K$ , las curvas de  $\Delta e\psi$  versus  $N_A$  no pudieron ser ajustadas por el modelo. La movilidad superficial de los átomos de Cu a esta temperatura es apreciable y por lo tanto no se cumplen los supuestos por los cuales se ha deducido estadísticamente las funciones explícitas de  $N_B$  y  $N_D$ . En consecuencia los resultados experimentales no pueden ser explicados por la adsorción de átomos según una distribución estadística. Dado que la cinética del proceso difusional se desconoce no fue posible plantear un tratamiento adecuado para poder reproducir los valores medidos en estas condiciones experimentales. Similar comportamiento ha sido observado durante la deposición de W/W (110). Tanto Besocke<sup>[72]</sup> como Tson<sup>[86]</sup> han confirmado a través de medidas de FT y FIM (Field Ion Microscope) que los átomos de W se combinan para formar "clusters", a temperaturas del orden de 300K. La formación de estas agrupaciones, en la primer etapa de la deposición, es fuertemente influenciada por la temperatura del sustrato dado que depende de la facilidad del desplazamiento de los átomos en la superficie, la que está condicionada por la temperatura de fusión del metal ( $TF(Cu)=1353K$  y  $TF(W)=3683K$ ).

Según el modelo propuesto por Besocke<sup>[72]</sup>, los átomos de W condensados, a medida que progresa la evaporación, difunden hacia estos "clusters" incrementando sus dimensiones laterales.

El perímetro total de las islas, para un dado cubrimiento, será proporcional al número de islas y por lo tanto a la temperatura del sustrato. La influencia que la formación de las mismas tiene en FT está dada por el diferente momento dipolar de los átomos según la posición que ocupan en el "cluster". Los átomos en el interior de las islas prácticamente no contribuyen al cambio en FT pues a esta Td el arreglo estructural es muy similar al de la capa base de Cu texturada. Así el cambio en FT estará determinado por los átomos ubicados en la periferia de las islas siendo su concentración proporcional al perímetro total de las mismas. Este perímetro es proporcional a la raíz cuadrada del área ocupada y por lo tanto la dependencia entre el cambio en FT y la raíz cuadrada del cubrimiento debe ser lineal.

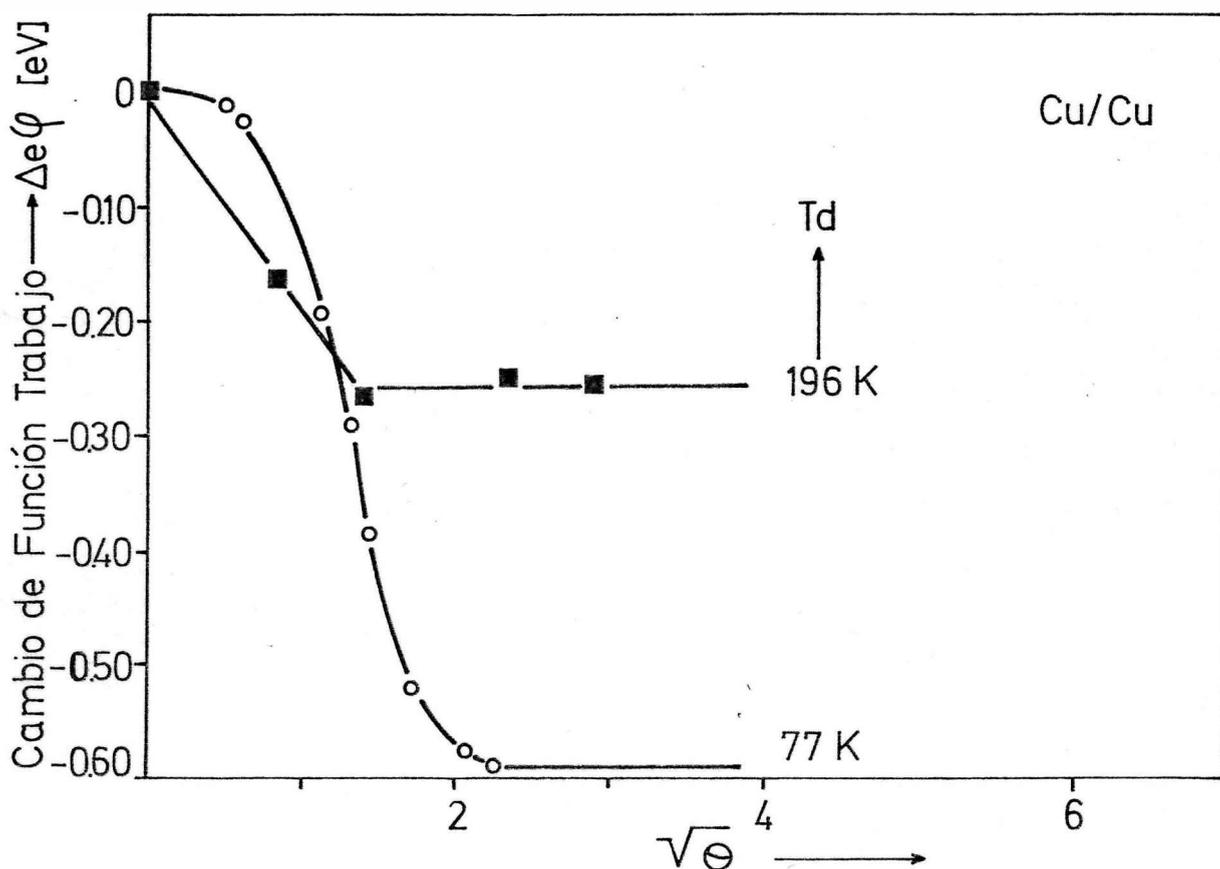


Fig. III.10. Cambios de la función trabajo  $e\phi$  de las Figs. III.3 y III.5 como una función de la raíz cuadrada del cubrimiento.

Para corroborar este modelado hemos graficado en la Fig. III.10 el cambio en FT, indicado en la Fig. III.8 como una función de la raíz cuadrada del cubrimiento,  $\theta$ . La dependencia lineal esperada sólo se observa cuando la temperatura del sustrato es 196K. Para la curva correspondiente a  $T_d = 77$ K, la desviación de la linealidad ocurre a muy pequeños cubrimientos, lo

cual es comprensible pues sólo existen átomos aislados en la superficie por la pequeña movilidad a esta temperatura. Ambas curvas a altos cubrimientos cambian de pendiente y FT se satura, presumiblemente debido a una estructura superficial de equilibrio la cual es causada por la coalescencia de "clusters" y el crecimiento de nuevas islas sobre las anteriores (ver la representación esquemática de la Fig. III.7).

De lo expuesto podemos puntualizar los siguientes hechos: 1) aplicando los mismos argumentos empleados para interpretar los cambios de FT por la adsorción de átomos extraños, en términos de la existencia de un momento dipolar eléctrico por átomo adsorbido en forma aislada, llegamos a la conclusión de que un átomo de Cu sobre una superficie de Cu (111) policristalina origina un momento dipolar eléctrico de  $9 \times 10^{-30}$  Cm al cual se debe la reducción de FT. 2) Cuando la temperatura de deposición es 196K el cambio en FT debe ser asociado no a la adsorción de átomos según una distribución estadística, sino a la formación de islas cuyo número y dimensiones dependen de la temperatura del sustrato, pues se forman a partir de la captura lateral por difusión de los átomos en la superficie. Schrammen y Hölzl<sup>[68, 85]</sup> a partir de medidas de FT durante la deposición de Ni sobre Ni(100) también determinaron la existencia de una temperatura de deposición (200K)<sup>[85]</sup> por encima de la cual se activa la autodifusión superficial y por lo tanto el crecimiento a través de formación de cristalitas. La existencia de esta temperatura a la cual el sistema cambia el tipo de crecimiento ha sido confirmada por cálculos teóricos de los mismos autores en base a una simulación tipo Monte Carlo. En Cu cabe esperar una temperatura menor en razón de su menor punto de fusión, lo mismo vale para la comparación con W.

#### III.1.4. CONCLUSIONES DE LA SECCION

A partir de los conceptos expuestos y del análisis de los datos experimentales durante el crecimiento de películas de Cu podemos puntualizar lo siguiente:

a. Dado que en el sistema Cu/Cu(111) policristalino, las energías de interacción adsorbato-sustrato,  $E_{AS}$  y adsorbato-adsorbato,  $E_{AA}$  son prácticamente iguales (190 kJ/mol) y sus parámetros de red también, puede suponerse un mecanismo de crecimiento de tipo Frank van der Merwe, o sea, capa a capa sin la formación de cristalitas independientes (ver Fig. III.1).

b. Las variaciones de RE y FT durante la deposición indi-

can que sólo para  $T_d = 77\text{K}$ , la adsorción en el sistema Cu/Cu(111) policristalino es localizada y por lo tanto sin nucleación (crecimiento capa a capa). Para  $T_d = 196\text{K}$ , la autodifusión de los átomos de Cu, que llegan a la superficie, es apreciable originando el crecimiento de islas con formación de cristalitas tridimensionales.

c. Para el caso de la deposición sobre sustrato amorfo (vidrio Pyrex) a  $77\text{K}$ , el valor de la energía de interacción Cu-Pyrex ( $3,38\text{ kJ/mol}$ ) es mucho menor que la interacción Cu-Cu por lo tanto puede postularse un crecimiento del tipo Volmer-Weber. Este mecanismo estaría confirmado por la detección de islas a través de la medida de RE, durante la deposición de las primeras capas atómicas (ver pág.62). La débil unión adsorbato-sustrato determina que el tiempo de residencia del átomo de Cu en el sitio de adsorción sea pequeño (pág 12), superando la energía de activación para la difusión superficial, aún a bajas temperaturas de deposición ( $T_d = 77\text{K}$ ). La adsorción móvil de los átomos de Cu en la etapa inicial del crecimiento, conduce a la creación de núcleos tridimensionales rodeados por profundos canales, conformando a medida que avanza la deposición, una película porosa.

d. La adsorción de gases constituye un método de prueba muy sensible a la existencia o no de poros en una estructura metálica<sup>[87]</sup>. En especial, la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , en nuestro caso (tratada extensamente en el capítulo IV) confirma las predicciones hechas acerca de los diferentes modos de crecimiento. Los cambios de FT y RE durante la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  indican la existencia de una elevada porosidad en las películas depositadas sobre vidrio Pyrex, mientras que las depositadas sobre Cu texturado no acusan la presencia de poros. A los efectos comparativos ambos tipos de películas fueron condensadas y recocidas a baja temperatura ( $\text{TR} < 190\text{K}$ ), para evitar la posible eliminación de los poros por difusión superficial al incrementar la T.

e. Si bien se ha comprobado que las películas condensadas en distintos sustratos (amorfos y texturados) presentan mecanismos de crecimiento diferentes aún cuando  $T_d$  era la misma, el ordenamiento superficial resultó muy semejante y dependiente de TR. Las películas de Cu obtenidas a  $T_d = 77\text{K}$  tienen un elevado desorden superficial, puesto de manifiesto por su bajo valor de FT ( $4,40\text{eV}$ ), independientemente del sustrato empleado. La

Fig. III.11 muestra claramente como películas que exponen en su superficie las mismas caras cristalinas (igual valor promedio de FT) tienen diferente grado de porosidad.

Películas continuas de cobre

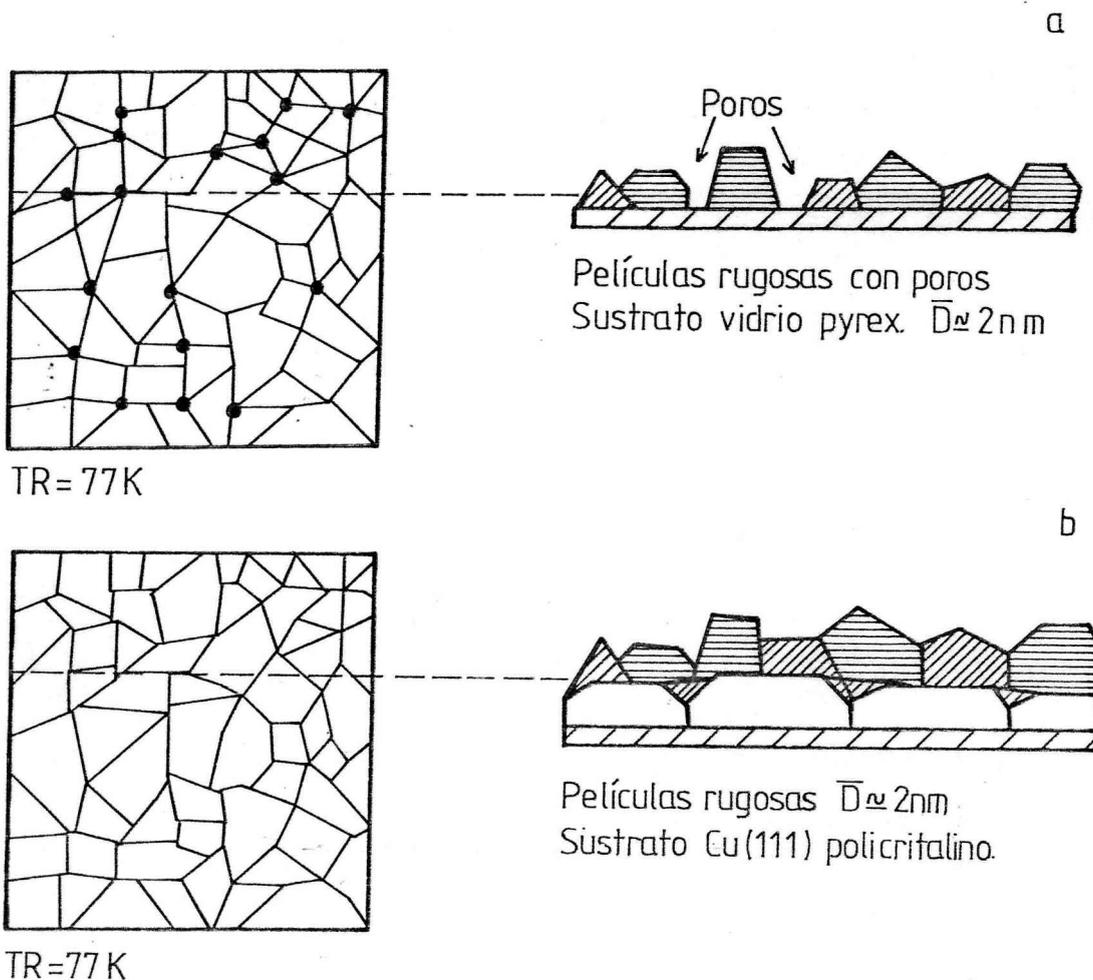


Fig. III.11. Esquema de la estructura de películas continuas de Cu, con Td y TR igual a 77K, crecidas en: a) sustrato amorfo y b) sustrato texturado.

### III.2. TEXTURA DE LOS DEPOSITOS, IDENTIFICACION DE LAS ORIENTACIONES CRISTALOGRAFICAS PREFERENCIALES

#### III.2.1. FUNCION TRABAJO Y SU EVOLUCION CON LA TEMPERATURA DE RECOCIDO

La FT de todas las superficies de cobre limpias aumenta irreversiblemente con el aumento de la temperatura de recocido (TR), hasta alcanzar una temperatura de 473K después de la cual permanece estable. La figura III.12 muestra claramente la forma

en que FT varía con TR para una película de Cu de  $\sim 14$  nm de espesor, evaporada sobre sustrato amorfo (Pyrex). El incremento más dramático se observa en el intervalo de temperaturas  $200 < TR < 473$ K.

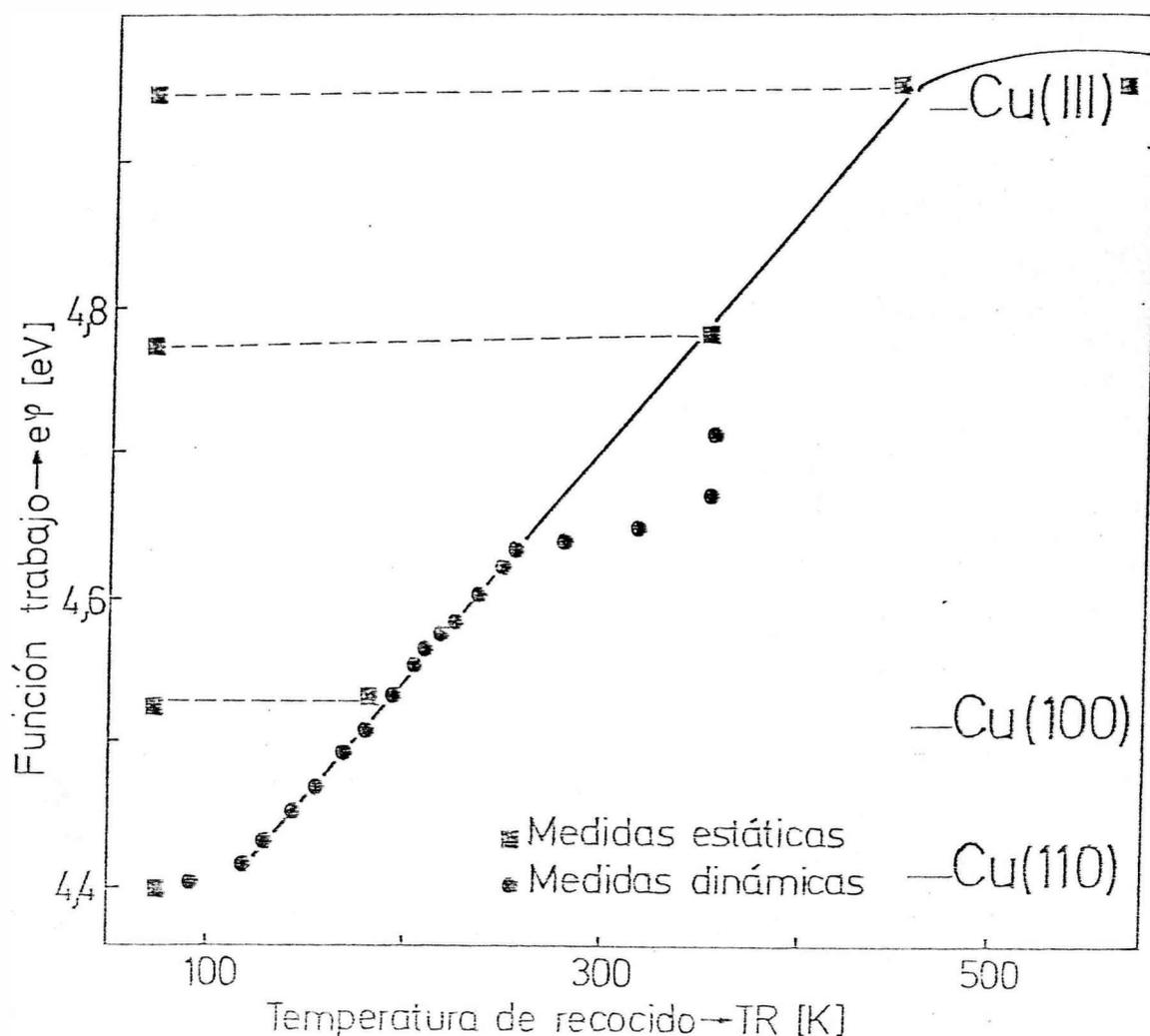


Fig. III.12. Evolución de la función trabajo de películas de Cu con la temperatura de recocido. Además, se muestra el valor de FT de monocristales de Cu, según referencia [89].

Quando el depósito es enfriado o calentado a una temperatura por debajo de  $TR$ , FT permanece inalterada. Este comportamiento debe ser tenido en cuenta pues la pureza superficial puede ser controlada por la medida de la derivada de FT con respecto a la temperatura absoluta de  $\psi/dT$ . Gartland y col. [88] observaron un coeficiente de temperatura pequeño ( $10^{-5}$  eV/K) y negativo para monocristales de Cu (111), (100) y (110) limpios, mientras que en aquéllos expuestos a la contaminación por el gas residual del sistema de vacío, el coeficiente de  $\psi/dT$  cambiaba a un valor numéricamente mayor y positivo. Haas y col. [89] determinó FT y su dependencia con la temperatura en más de 15

planos cristalinos de cobre observando en todos ellos un coeficiente de temperatura positivo para superficies contaminadas y negativo para superficies limpias.

En nuestro caso particular el cambio de temperatura máximo a que son sometidos los depósitos de Cu es  $\Delta T = 400\text{K}$ . La variación de FT para este cambio máximo de T, estimada a partir del coeficiente de temperatura de FT de una superficie limpia<sup>[88]</sup> es de  $\sim 0,004$  eV. Dado que el error experimental en nuestro sistema de medida es de  $\pm 0,02$  eV, la constancia experimental de FT durante cambios térmicos aseguran que las superficies estudiadas son atómicamente limpias.

En la Fig. III.12 se puede apreciar además la tendencia a la estabilidad de FT a medida que TR sobrepasa el valor de  $\Gamma = 0,3$  donde  $\Gamma$  es definido por el cociente entre la temperatura de recocido y la de fusión ( $\Gamma = \frac{T_R}{T_F}$ ;  $T_F = 1353\text{K}$  para el cobre).

En la Tabla III.2 se comparan los valores de FT de depósitos de Cu del presente trabajo con los obtenidos por otros autores en películas delgadas y monocristales. Es interesante destacar que existen discrepancias en los valores de FT no sólo como resultado de la anisotropía de esta magnitud, sino también por factores inherentes a las técnicas utilizadas en su detección. En especial, en medidas termiónicas donde la baja densidad de emisión característica del cobre y su alta presión de vapor (a  $1173\text{K}$ ,  $J = 10^{-3} \cdot \text{A/m}^2$  y  $P_v(\text{Cu}) = 1.333,22\text{ Pa}$ <sup>[89]</sup>) hacen que la dispersión sea considerable.

Durante el reordenamiento para  $T_R > T_d$ , es posible diferenciar dos zonas, una a bajas temperaturas donde el proceso es rápido y otra a altas temperaturas donde es lento. Las medidas de FT realizadas durante el calentamiento de la muestra desde  $77\text{K}$  hasta  $250\text{K}$ , a una velocidad de  $2$  a  $4\text{ K/min}$ , coinciden con los valores medidos a temperatura constante. Por encima de  $250\text{K}$ , los valores de FT de una misma película medidos en forma estática difieren de los medidos en forma dinámica (Fig. III.12) es decir, que la reestructuración superficial del depósito es más lenta que la velocidad de incremento de la temperatura.

En la tabla III.3 se indica la evolución de FT con TR para tres depósitos de cobre recocidos a diferentes velocidades de calentamiento. Es evidente que en el primer tramo los valores de FT coinciden dentro del error experimental. Para temperaturas superiores a  $250\text{K}$ , a una temperatura dada, FT aumenta en mayor medida en el depósito calentado más lentamente. Cuando se detiene el calentamiento FT converge lentamente al valor medido en forma estática. En base a las características de este proceso, es posible explicar la dispersión de los valores

TABLA III.2

Valores comparativos de FT obtenidos en el presente trabajo con los existentes en la literatura para película y monocristales de Cu.

Superficie de Cobre	TR [K]	$e\psi$ [eV]	Técnica* de medida	Ref.	Observaciones
policristalina	77	4.40	FE	PT	Promedio de 15 ensayos
	77	4.40	FE	107	Sustrato de Cuarzo
	77	4.45	-	108	-
	196	4.53	FE	PT	Sustrato vidrio Pyrex
	290	4.65	FE	PT	Sustrato vidrio Pyrex
	298	4.65	FE	109	-
	273	4.66	FE	107	Sustrato de cuarzo
	373	4.77	FE	PT	Sustrato vidrio Pyrex
	473	4.94	FE	PT	Sustrato vidrio Pyrex
	550	4.55	FE	93,110	Sustrato ClNa y Si(111)
	1100	4.70	FE	93,110	Sustrato ClNa y Si(111)
(110)	-	4.40	FE	111	Monocristal
(110)	-	4.40	PC	105,112	Monocristal
(110)	-	4.40	ES	89	Monocristal
(100)	-	4.59	FE	88	Monocristal
(100)	-	4.68	PC	105	Monocristal
(100)	-	4.56	ES	89	Monocristal
(100)	-	4.46	PC	112	Monocristal
(111)	-	4.94	FE	88	Monocristal
(111)	-	5.02	PC	105	Monocristal
(111)	-	4.95	ES	89	Monocristal
(111)	-	4.63	PC	112	Monocristal
(110)	-	4.65	Cálculo Teórico	77b	Cálculo semiempírico según Steiner-Gyftopoulos
(100)	-	4.99	Cal.Teo.	77b	
(111)	-	5.32	Cal.Teo.	77b	
(110)	-	3,55	Cal.Teo.	77b	Modelo del "Jellium" según Lang-Kohn
(100)	-	3,80	Cal.Teo.	77b	
(111)	-	3.90	Cal.Teo.	77b	

\*FE: Fotoeléctrico.

PC: Potencial de Contacto.

ES: Electrones Secundarios.

de FT en aquellas películas recocidas a alta temperatura e inclusive interpretaciones erróneas acerca del desarrollo de otras caras cristalinas.

Cuando la película es depositada sobre Cu texturado tanto el valor absoluto de FT como su evolución con TR es el mismo que en las condensadas sobre vidrio Pyrex. A temperaturas mayores que 250K, presentan una considerable dispersión en los valores de FT para diferentes TR, si no se esperan tiempos de recocido suficientemente largos, hasta la estabilización de las propiedades fotoeléctricas, igual que en las películas depositadas sobre Pyrex. Por lo tanto a pesar de presentar diferente mecanismo de crecimiento, los planos cristalinos que se desarrollan en la superficie son los mismos.

No cabe duda que los cambios en FT inducidos por la entrega de energía térmica al retículo cristalino de las películas son el resultado de una reestructuración superficial. Teniendo en cuenta que el valor de FT es una medida sopesada sobre todos los planos cristalinos que componen la superficie (ver Capítulo I, pag. 21), su aumento puede correlacionarse con una disminución de la rugosidad superficial del depósito por formación de extensas terrazas con un empaquetamiento atómico más compacto.

El mecanismo por el cual ocurre la reestructuración del depósito en forma irreversible y el crecimiento de caras cristalinas compactas al aumentar TR, no es totalmente conocido. Investigaciones experimentales (ref. 90 y sus ref.) han indicado que es causado por una autodifusión superficial creada por la anisotropía en la energía libre superficial. Cálculos teóricos en metales fcc, mostraron que la energía libre superficial tiene un mínimo en las principales orientaciones (100), (110) y (111) mientras que las magnitudes relativas del mínimo es tal que  $(111) < (100) < (110)$ . Este orden ha sido confirmado experimentalmente por Dobson<sup>[91]</sup> y Neugebauer<sup>[92]</sup> para diferentes metales.

En lo que a películas de cobre se refiere, Dayal y otros<sup>[93]</sup> observaron por medio de difracción de rayos X, una textura de fibra bien definida. Los depósitos recocidos a 373K mostraban una pronunciada textura con el plano (111) paralelo al sustrato e igual diagrama LEED que el correspondiente monocristal. Witt y col.<sup>[94]</sup> sin embargo a partir de espectros de difracción de Rayos X indican que películas de Cu depositadas a 80K sobre vidrio tienen una orientación preferida con planos (111) paralelos al sustrato y que el calentamiento a 400K induce una textura (100). En ambos casos se trata de planos densamente empaquetados y por lo tanto de FT elevada.

Evidentemente la determinación de la estructura su-

TABLA III. 3

Variación de la función trabajo de Cu con TR, medicos a diferentes velocidades de calentamiento.

TR [ K ]	Velocidad promedio de calentamiento			Medidas estáticas $e\psi$ [eV]	
	2K/min $e\psi$ [eV]	3,5K/min $e\psi$ [eV]	4K/min $e\psi$ [eV]		
77	4.40	4.42	4.40	4.40 (pro- medio de 15 experiencias)	
102	4.45	4.45	4.44		
130	4.49	4.46	4.46		
150	4.49	4.49	4.47		
160	4.51	4.49	4.48		
170	4.52	4.50	4.49		
180	4.53	4.51	4.49		
190	4.55	4.54	4.51		
196	4.58	4.54	4.51		4.53 (prome- dio de 2 ex- periencias)
200	4.58	4.54	4.51		
210	4.59	4.56	4.52		
240	4.60	4.59	4.53		
250	4.60	4.60	4.56		
290	4.65	4.62	4.59		4.65 (prome- dio de 2 ex- periencias)
300	4.66	4.63	4.59		
310	4.67	4.64	4.59		
320	4.68	4.65	4.60		
330	4.68	4.66	4.60		
340	4.68	4.67	4.61		
350	4.70	4.67	4.61	(prom. de 2 exp.)	
373	4.71	4.67	4.62		
473	4.74	4.67	4.64	4.94	

perficial de películas metálicas a una dada temperatura está afectada por un alto grado de incerteza. Por lo tanto, la coincidencia de valores absolutos de FT de los depósitos estudiados con los de monocristales no es suficiente para determinar inequívocamente la topología del depósito.

### III.2.2 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X

Con objeto de confirmar en los depósitos estudiados el desarrollo preferencial de ciertos planos cristalinos a medida que aumenta TR, se efectuó un análisis de difracción de Rayos X de películas recocidas a temperaturas mayores que la ambiente.

Cuando la muestra es policristalina y no tiene una orientación preferencial de ninguno de sus planos cristalinos

las intensidades de los picos de difracción de Rayos X mantienen una relación constante y característica para cada metal. Es el caso de muestras de polvo. La comparación de espectros de difracción de las películas estudiadas con el de una muestra estandar de ese tipo (ver ref. 58) permite determinar el desarrollo preferencial de ciertos planos en el depósito. Por consideraciones geométricas del difractómetro de Rayos X, estos planos transcurren paralelos al sustrato.

TABLA III. 4

Intensidades relativas de los pico de difracción de Rayos X de películas de Cu relativas al plano (111). Se las compara con los valores de una muestra de polvo no orientado<sup>[58]</sup>.

Plano cristalino	Polvo no orientado	Películas de Cu TR = 373K	Cu TR = 473K
111	100	100	100
200	46	9,22	5,38
220	20	0,55	-
311	17	1,12	-
222	5	6,15	no se investigó

En la Tabla III.4 se indican las intensidades de los picos de difracción de los planos encontrados en películas de Cu recocidas a 373 y 473, relativas al plano (111). También se indican los valores correspondientes a la muestra estandar del "Joint Committee on powder diffraction Standard" de polvo no orientado<sup>[58]</sup> para su comparación. En los depósitos recocidos a 473K las intensidades relativas de los picos de difracción indican la presencia preferencial del plano (111) paralelo al sustrato, con una infima concentración del (100). Este resultado está de acuerdo con el valor de 4,94 eV de la FT detectado en todas las películas de Cu sometidas a este tratamiento térmico. Este valor es coincidente con el referido por varios autores para un monocristal de Cu (111) (ref. 88 y sus ref.).

En la fig. III.13 se muestra el espectro de difracción de Rayos X de una película recocida a 373K, cuyo valor de FT es 4,77eV. Nuevamente es apreciable una orientación preferencial del plano (111) paralelo al sustrato, con una pequeña

proporción del (100) en 2º orden y (311). La existencia del pico de segundo orden (222), indica que el tamaño de las cristalitas es considerable. La estructura de los depósitos mostrada en las figuras III.2, III.7 y III.11 tiene en cuenta estos resultados. La diferencia en el valor de FT de 0,17eV, respecto al valor de un monocristal (111) de Cu, la hemos asignado a la presencia de una alta densidad de escalones y defectos que no son visibles a un análisis de difracción de Rayos X pero si afectan el valor de FT. Estos están asociados a los límites intergranulares mostrados en las referidas figuras.

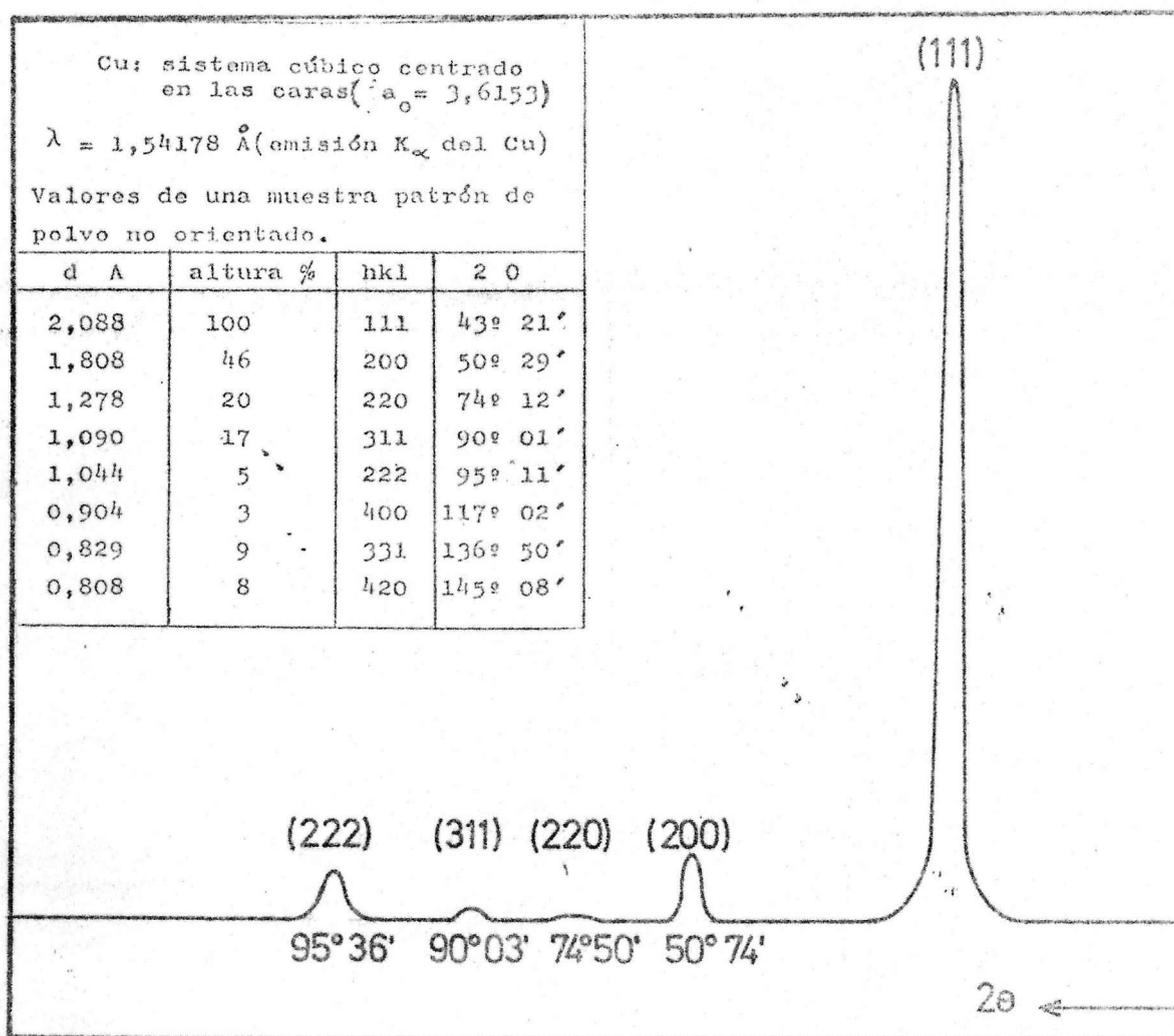


Fig. III.13 Espectro de difracción de Rayos X de una película de Cu, recocida a 373K.

Los resultados indicados previamente para películas recocidas a  $TR \geq 373K$  son independientes del tipo de sustrato utilizado. Es decir que los cambios inducidos por los diferentes modos de crecimiento son eliminados por tratamientos térmicos a  $T \geq 373K$ . El valor de FT confirma éste comportamiento dado que los depósitos presentan igual valor absoluto, en ambos sustratos.

### III.2.3 CARACTERIZACION SUPERFICIAL EN BASE A PROPIEDADES ADSORTIVAS.

La imposibilidad de realizar un análisis por difracción de Rayos X "in situ" impide determinar la distribución de planos cristalinos presentes en depósitos recocidos a baja temperatura. Sin embargo, es posible inferir la estructura superficial a partir de las propiedades adsorptivas que presentan estos depósitos respecto de las observadas en superficies monocristalinas. Este método ha sido ampliamente aplicado a varios catalizadores, en especial en Pd/SiO<sub>2</sub><sup>[95]</sup>, en donde se ha calculado el porcentaje de átomos superficiales pertenecientes a diferentes planos cristalinos.

El gas que se eligió como prueba, en nuestro trabajo, es el oxígeno dado que existen varias publicaciones que indican que el cambio de FT producido por la adsorción de O<sub>2</sub>, a 77K, es sensiblemente diferente para los distintos planos cristalinos del Cu. En la tabla III.5 se muestran los cambios de FT debido a la adsorción de oxígeno hasta saturación (no más cambio de FT por exposición a un flujo del gas) en películas de cobre recocidas a diferente temperatura y los correspondientes a superficies monocristalinas. En la columna 4 se indica el método de medida utilizado para la detección de los cambios de FT.

Nuestros resultados experimentales indican la presencia en la superficie de orientaciones preferenciales bien definidas, aún a bajas temperaturas. La adsorción de O<sub>2</sub> a saturación en películas de Cu no porosas (condensadas sobre Cu texturado y recocidas a TR=77K), produce un incremento en FT de + 0,65eV, muy similar al registrado en monocristales de Cu(110). Cuando los depósitos son recocidos a temperatura ambiente (TR=298K), el incremento en FT es +0,47eV, similar al observado en un monocristal de Cu(100) y en aquellos recocidos a TR 473K, el cambio en FT es similar al medido en un monocristal de Cu(111), donde FT prácticamente no cambia por la presencia de O<sub>2</sub> en la superficie. Este comportamiento de FT tan extraño frente a la adsorción de oxígeno ha sido encontrado por varios autores para superficies monocristalinas de Cu(111) [102-105]. La adsorción de O<sub>2</sub> en superficies de Cu será tratada más extensamente en el Capítulo IV, en conexión con la adsorción de H<sub>2</sub>O.

### III.2.4 ANALISIS SEM Y EDAX DE LAS PELICULAS ESTUDIADAS.

El cobre es un metal especial para un análisis deta-

TABLA III.5

Cambios en la función trabajo ( $\Delta e\psi$ ) debido a la adsorción de oxígeno a saturación en diferentes superficies de cobre.

Tipo de Sustrato	TR [K]	$\Delta e\psi$ [eV]	Método de Medida	Ref.
Cu (111)	-	+ 0,00	UPS	102
		+ 0,01	PC	103
		- 0,04	PC	104
		+ 0,12	PC	105
Cu (100)	-	+ 0,48	PC	104
		+ 0,39	PC	105
Cu (110)	-	+ 0,675	PC	105
Película Policristal.	473K	+ 0,004	FE	PT
Película Policristal.	298K	+ 0,47	FE	PT
Película Policristal.	77K	+ 0,65	FE	PT

FE: Fotoeléctrico

PC: Potencial de contacto

UPS: Espectroscopía de fotoelectrones producida por radiación ultravioleta.

llado por SEM. La alta conductividad de los depósitos permitió que los electrones del haz incidente se alejaran del punto de impacto, evitando la formación de una zona de alta concentración de carga que provocaría el desenfoque del haz y por lo tanto el empobrecimiento de la imagen resultante. Comúnmente, para otros metales es necesario construir réplicas conductoras. En estos casos un análisis SEM revela la estructura de la cubierta, más que la estructura de la superficie estudiada. Cabe apuntar aquí que un replicado estudiado por microscopía electrónica de transmisión llega a resoluciones menores que 3nm.

Todos los depósitos de cobre investigados por microscopía electrónica de barrido presentan una gran homogeneidad superficial. En la foto III.1, fig. III.14 se observa la micrografía con 4000 aumentos de un depósito recocido a 373K. Un estudio con mayor resolución (foto 2, Fig. III.15) eviden-

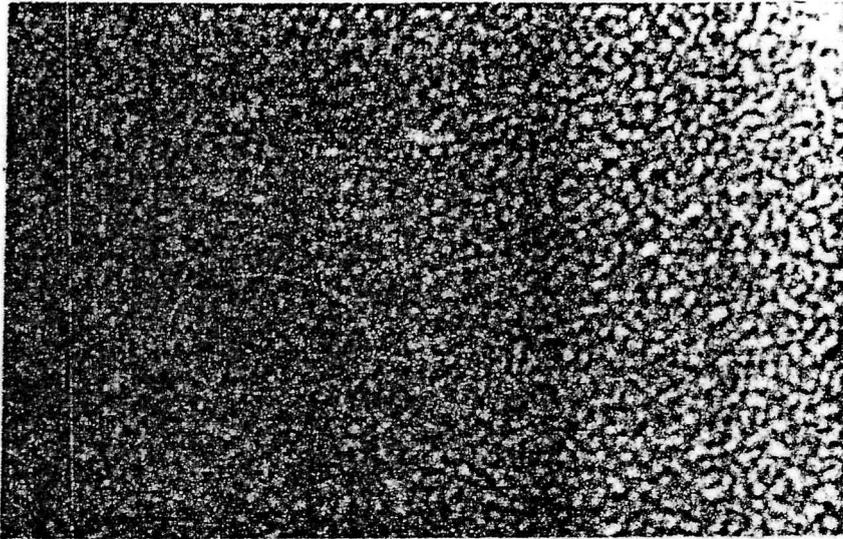


Fig. III.14 Micrografía SEM de un depósito de Cu recocido a 373K, con 4000 aumentos.

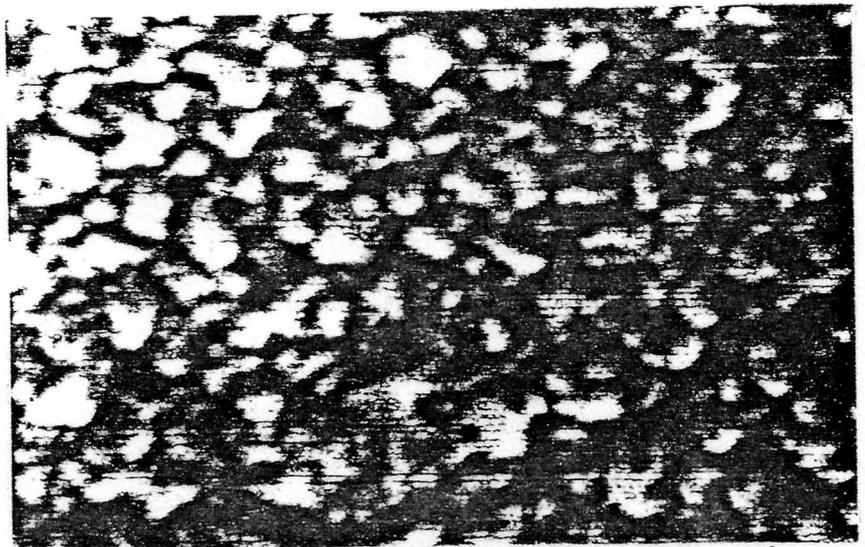


Fig. III.15 Micrografía SEM de un depósito de Cu recocido a 373K, con 10500 aumentos.

cia aún más que, si bien la superficie es homogénea, presenta una gran rugosidad a nivel microscópico.

Un análisis EDAX de las películas manifiesta la ausencia total de contaminación, observándose solo el pico de Cu en el espectro.

### III.2.5. CONCLUSIONES DE LA SECCION

a. En suma, por medio de métodos directos (Rayos X, SEM, medida de FT) e indirectos (adsorción de gases) se ha podido caracterizar estructuralmente las películas bajo estudio. Las recocidas a 77K presentan en su superficie el plano (110) preferencialmente. A temperaturas de recocido entre 190 y 273K se desarrolla el plano (100) y cuando el tratamiento térmico supera los 373K los depósitos exponen preferencialmente el plano (111) que también transcurre paralelo al sustrato.

b. La presunción que durante el recocido se desarrollan estructuras de empaquetamiento compacto es confirmado por todos los datos experimentales. Estos resultados concuerdan también con datos de adsorción y termodesorción de H<sub>2</sub>O cuya exposición forma parte del próximo capítulo.

Estos resultados conducen a importantes inferencias en la interpretación del comportamiento adsorptivo de películas de Cu recocidas a diferente TR. El hecho que en la superficie existan preferencialmente determinados planos cristalinos aún cuando la película a sido tratada a bajas temperaturas, permite una directa correlación con estudios realizados en superficies monocristalinas. Si bien los depósitos poseen una estructura superficial que involucra los planos cristalinos más compactos, es importante destacar la presencia de altas concentraciones de defectos que dan lugar a una topología muy diferente a la de un monocristal. En general este tipo de imperfecciones generan centros activos para las reacciones heterogéneas catalizadas.

### III.3. REESTRUCTURACION INTERNA DEL DEPOSITO

#### III.3.1 EVOLUCION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO.

Todas las películas una vez finalizada la deposición experimentan a temperatura constante, una lenta disminución de RE en función del tiempo. Además, cuando son calentadas uniformemente por encima de la temperatura de deposición, ma-

nifiestan un cambio irreversible en su RE. En efecto, en la fig. III.16 se observa la dependencia de RE en función de TR para una película condensada sobre vidrio Pyrex. A medida que aumenta la temperatura, RE decae hasta alcanzar un mínimo a una temperatura  $T_m=300K$ . El enfriamiento o calentamiento de los depósitos a temperaturas inferiores a TR ocasiona una variación prácticamente lineal de RE, con un coeficiente de temperatura de la resistencia, CTR, mayor que cero, (ver Cap. II, pág. 36). Cuando los depósitos son calentadas por encima de  $T_m$ , RE aumenta primero con un comportamiento similar al metal macizo para luego hacerlo rápidamente produciéndose finalmente una ruptura de la continuidad eléctrica. La temperatura a la cual RE aumenta rápidamente la llamamos crítica,  $T_c$ . Como la mayoría de las imperfecciones son eliminados antes de alcanzar  $T_c$ , el rápido incremento de RE por encima de esa temperatura se debe a un proceso de coagulación. Este tiene tres estadios bien definidos: 1.-formación de huecos, 2.-ensanchamiento de los mismos y 3.-separación de las islas dando origen a las llamadas "películas islas"[96].

La evolución de RE con la temperatura de recocido, cuando el depósito es condensado sobre un sustrato metálico (Fig. II.17) presenta un comportamiento similar. La comparación con la Fig. III.16, (sustrato amorfo), indica que si bien los valores absolutos de RE a una dada temperatura son considerablemente diferentes, la variación relativa de RE con la temperatura es la misma en ambos depósitos. Nuevamente pueden distinguirse tres zonas: 1) Desde la temperatura de deposición  $T_d = 77K$  hasta  $300K$  donde prevalece la eliminación de defectos con una disminución neta de RE a medida que aumenta TR, 2) desde  $300K$  hasta  $450K$  donde se pone de manifiesto un comportamiento metálico, con un incremento lineal de RE con el aumento de TR y 3) por encima de  $450K$  donde es evidente el inicio del proceso de coagulación de la película, con un aumento inusitado de RE aún a TR constante. En esta última etapa, según sea la temperatura, varía la velocidad y magnitud de éste proceso. Dado que la temperatura  $T_c$  es la misma, podemos suponer que el proceso de coagulación no es estrictamente dependiente del espesor en el rango de  $10nm < d < 100nm$ .

La mayor resistencia observada en películas evaporadas sobre vidrio Pyrex respecto de las sobrecapas es consistente con la ausencia de conductividad del sustrato en el sistema Cu-vidrio en contraposición a la contribución por

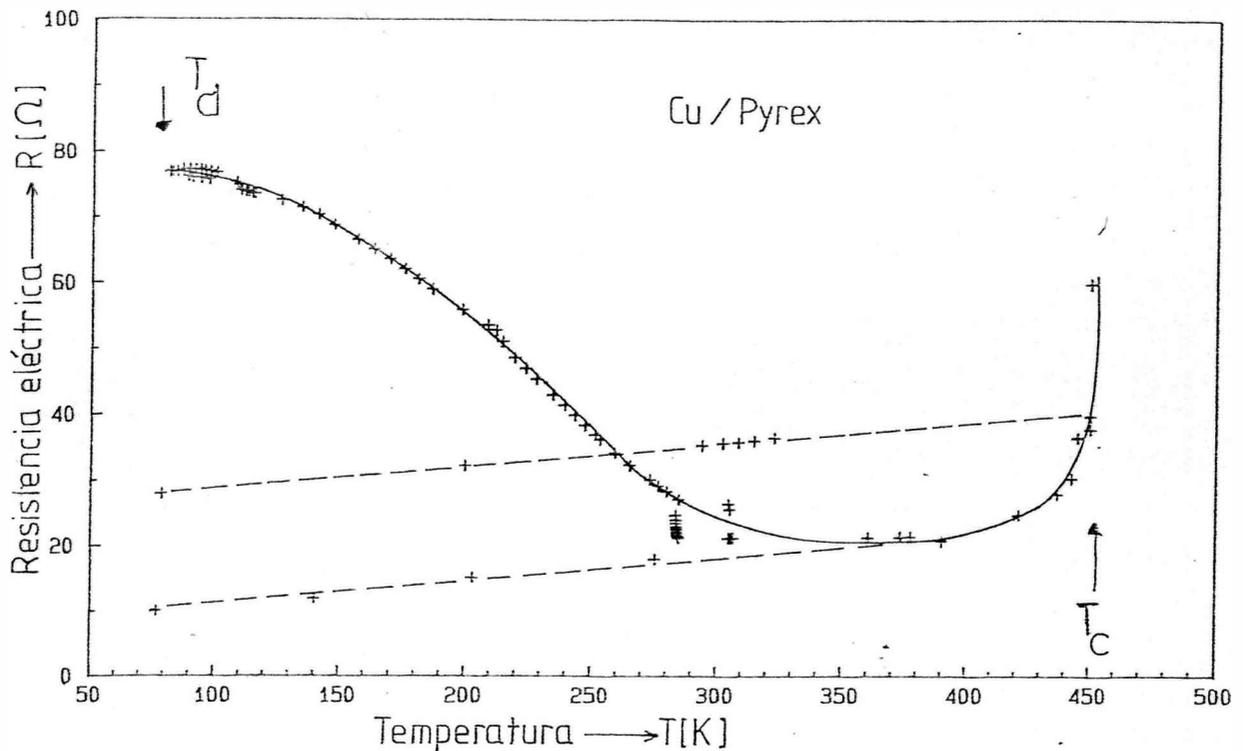


Fig. III.16 Variación de la resistencia eléctrica de una película de Cu, depositada sobre vidrio Pyrex, con la temperatura de recocido TR.

parte de la película base recocida a 450K en el caso de sobrecapas.

Varios autores [96,97] han observado un comportamiento similar en películas metálicas puras. Mohan y col. [96] han investigado a través de RE y TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), la evolución de RE con T con películas de Ag. El incremento de RE a temperatura constante cuando T es mayor a  $\sim$  430K también ha sido asignado a un proceso de aglomeración.

Si detenemos el proceso antes que el depósito pierda continuidad o sea con un pequeño grado de coagulación, la variación de RE con la temperatura es lineal y reversible con un CTR igual al medido antes de iniciado éste proceso (ver fig. III.17). Es interesante hacer notar que a pesar del incremento irreversible de RE, el CTR permanece constante. Evidentemente RE es más sensible al proceso de coagulación acusando una notable variación desde su inicio. En todas las películas de cobre estudiadas, con espesores entre 14 y 100 nm el comportamiento fué el mismo.

La estructura de los depósitos durante la coagulación

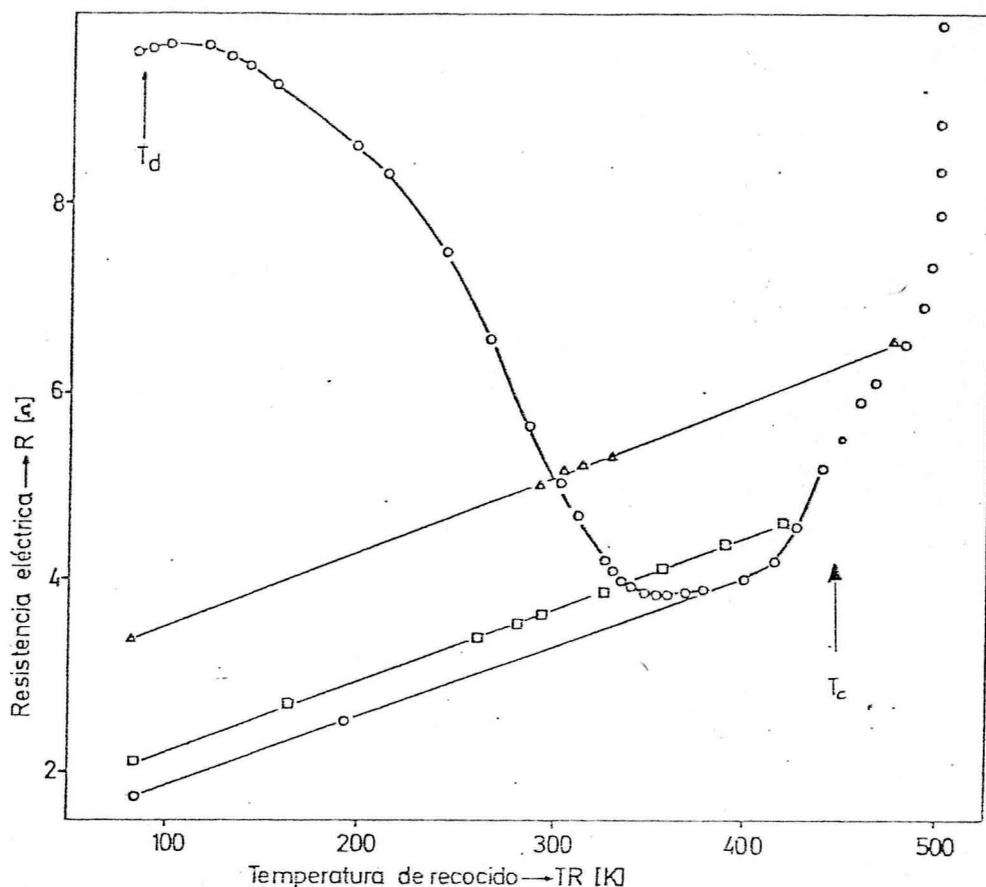


Fig. III.17 Evolución de la resistencia eléctrica de un depósito de Cu, de espesor  $d=34,3$  nm, con la temperatura de recocido. La película ha sido condensada sobre sustrato metálico.

fue observada por SEM en los dos estadios: foto N° 3 (Fig. III.18), con un cierto grado de aglomeración y foto N° 4 (Fig. III.19), sin continuidad eléctrica. Si bien la obtención de buenas micrografías de estas películas fué dificultosa, pues la conductividad es muy restringida, las imágenes muestran que hay una notable diferencia entre ambas estructuras. Los depósitos que han sido calentados por encima de  $T_c$ , como consecuencia del proceso de coagulación, muestran una estructura de partículas aisladas bien definida. La fotografía SEM tomada con 8000 aumentos (Fig. III.19), revela la geometría de las islas de metal separadas por huecos, que presentan forma circular o de bastones, con un ancho promedio de  $0,3$  y  $0,45\mu\text{m}$  respectivamente.

Desde el comienzo de la aglomeración hasta la pérdida total de conductividad eléctrica, FT no varía a pesar de la formación de una estructura porosa, su valor permanece

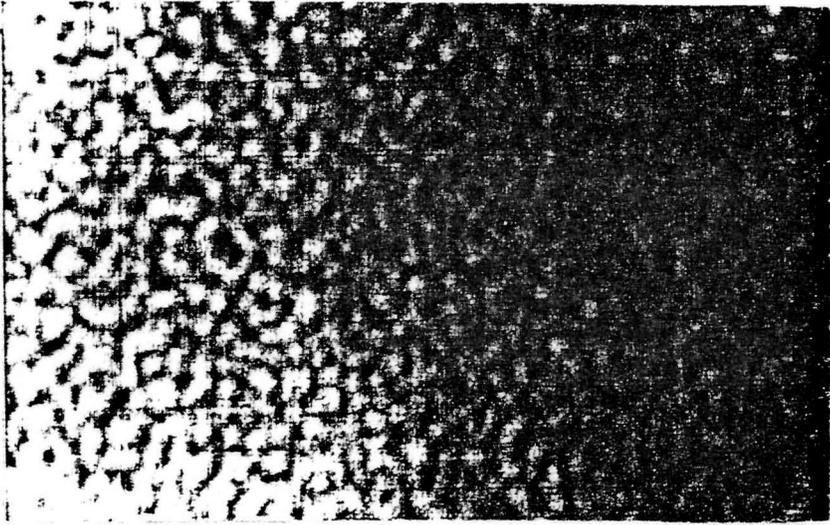


Fig. III.18 Microscopía SEM de un depósito de Cu recocido a 473K, en el comienzo de la coagulación, pero con continuidad eléctrica. 8000 aumentos.

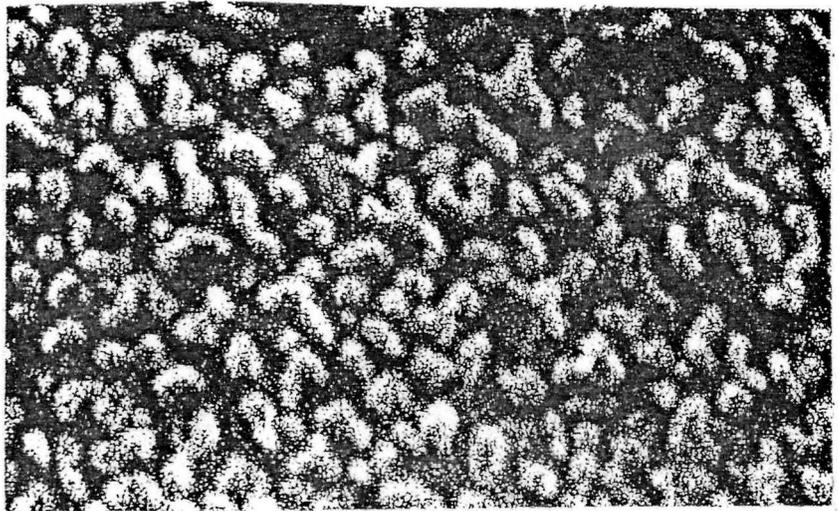


Fig. III.19 Micrografía SEM de un depósito de Cu recocido a 473K completamente coagulado (sin continuidad eléctrica), 8000 aumentos.

constante en 4.94eV, característico de una película recocida a 473K. Sin embargo pudimos comprobar luego, que las propiedades adsorptivas son muy sensibles a la existencia de éstos poros.

Las propiedades eléctricas de las películas de Cu, una vez estabilizadas térmicamente (sin superar  $T_c$ ), muestran ciertos aspectos de interés. En la tabla III.6 se indican con  $R$  los valores de RE y con  $\beta$  los del CTR para depósitos de Cu de diferente espesor,  $d$ , recocidos a aproximadamente la misma temperatura ( $T_R=400K$ ). Además, se indica para cada temperatura de medida,  $T_M$  la resistividad de la película y del metal macizo,  $\rho$  y  $\rho_{\text{macizo}}$  respectivamente. En todas las películas el CTR es positivo, aún en las más delgadas. Si bien varios autores<sup>[30k]</sup> han encontrado valores negativos en películas de espesores menores que 20 nm, en la mayoría de los casos son depósitos cuyos métodos de obtención hacen suponer una contaminación superficial. Mola<sup>[52]</sup> investigó, en condiciones experimentales similares a las del PT, las propiedades eléctricas de películas de Au de 7 a 100 nm de espesor, también observando siempre valores de CTR mayores que cero.

A partir de la comparación de los CTR para películas de diferente espesor, Tabla III.6, para una dada temperatura es notorio que a medida que el depósito es más grueso, el CTR es mayor. Este resultado está de acuerdo con las predicciones teóricas de conducción eléctrica en películas delgadas [30i]. Si bien el CTR aumenta con el espesor del depósito en ningún momento alcanza el valor del metal macizo (0,006K a 77K), dado que en las películas a pesar del tratamiento térmico a que han sido sometidas, persiste una resistividad debida a los contornos intercristalinos.

### III.3.2 ELIMINACION DE DEFECTOS. TAMAÑO DE GRANO

La disminución de RE a temperatura constante o variable es asignado a la eliminación de defectos tales como dislocaciones, escalones, etc. presentes en la película recién condensada. Además, durante el recocido las cristalitas crecen debido a la mayor movilidad de los átomos. Keith<sup>[98]</sup> observó en depósitos de cobre condensados a 90K, un cambio en el tamaño medio de las cristalitas de 4 a 40 nm por recocido a temperatura ambiente.

Durante el recocido a temperatura variable además de la disminución de RE por la eliminación de defectos, la interacción electrón-fonón conduce a un aumento de RE con  $T_R$

TABLA III.6

Medidas a diferentes temperaturas,  $T_M$  de la resistencia eléctrica,  $R$  y su coeficiente de temperatura  $\beta$  de películas de cobre de espesor entre 10 y 100nm. La temperatura de recocido es aproximadamente la misma para todas las películas,  $T_R$  400K.

$T_M$ [K]	$\rho$ macizo [ $\Omega m$ ] $\times 10^8$	$d$ [nm]	$R$ [ $\Omega$ ]	$\rho$ [ $\Omega m$ ] $\times 10^8$	$\beta$ [ $K^{-1}$ ] $\times 10^4$
293,85	1,69	11,74	35,455	6,94	9,9
199,15	1,04	11,74	32,270	6,32	10,9
78,65	0,20	11,74	27,905	5,46	12,6
296,60	1,71	34,30	6,102	3,49	20,0
78,70	0,20	34,30	3,384	1,94	36,0
338,00	-	51,38	3,506	3,00	21,9
78,80	0,20	51,38	1,520	1,30	50,1
298,50	-	68,50	2,546	2,91	24,0
197,65	1,03	68,50	1,935	2,21	31,6
196,00	1,02	68,50	1,913	2,19	31,9
341,85	-	76,11	2,518	3,20	21,8
79,00	0,20	76,11	1,077	1,37	50,8
290,20	1,67	79,42	2,021	2,68	25,6
78,80	0,20	79,42	0,928	1,23	55,8
200,15	1,04	102,70	0,950	1,63	33,9
78,95	0,20	102,70	0,558	0,96	57,6

(comportamiento metálico). Ambos efectos competitivos determinan los cambios de RE para  $T > T_d$ . (ver figuras III.16 y 17). Por debajo de 400K predomina la eliminación de defectos cuya energía de activación para su aniquilación va siendo superada al aumentar  $T_R$ . Por encima de 400K hasta la temperatura crítica predomina el comportamiento metálico y RE aumenta reversiblemente con  $T_R$ .

Cuando el recocido es isotérmico, la variación de RE con el tiempo, pudo ajustarse al modelo desarrollado por Vand<sup>[99]</sup>. Este modelo propone la difusión aleatoria de los defectos puntuales (vacancias, átomos intersticiales, etc.) hasta eliminarse ya sea en la superficie de los contornos cristalinos o por recombinación. Los supuestos en que se basa son: 1.-La existencia de una barrera de potencial que hay

que superar para la difusión de los defectos y 2.-La resistencia residual del depósito debida a la presencia de defectos de un tipo determinado es proporcional a su concentración.

En base a este modelo puede llegarse a la siguiente expresión [100]:

$$R_r(t) = R_r(0) \exp(-t/M_0) \quad \text{III.22}$$

donde  $M_0^{-1}$  queda expresados por:

$$M_0^{-1} = C_d \exp(-E_{\text{dif.}}/kT) \quad \text{III.23}$$

$R_r(t)$  es la RE residual de la película a un tiempo  $t$ , y se define como la diferencia entre la RE de la película a un tiempo  $t$  y a un tiempo suficientemente largo como para que practicamente no existan defectos posibles de ser eliminados a esa temperatura,  $R_r(t) = R(t) - R(\infty)$ . La resistencia de la película cuando  $t=0$  se designa como,  $R_r(0)$ . La constante  $C_d$  queda expresada en función del espesor del depósito,  $d$  y de la distancia al vecino más próximo en la red cristalina,  $b$  por

$$C_d = (\pi b/d)^2 s \nu \quad \text{III.24}$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de oscilación del defecto, supuesto un oscilador armónico,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $s$  un factor adimensional del orden de la unidad que tiene en cuenta que el proceso no es estrictamente aleatorio.

Por lo tanto si se cumple los supuestos del modelo, al representar  $\ln(R_r(t))$  en función del tiempo debería dar una recta de cuya pendiente  $M_0^{-1}$  es posible calcular la energía de activación para la eliminación de defectos,  $E_{\text{dif}}$ , según la ecuación III.23. En la Tabla III.7 se indican los resultados obtenidos para diferentes películas de Cu. El espesor medio de las mismas,  $d$  es de 10nm y la distancia al vecino más próximo 0,36nm [26b] considerada igual a la que existe en una red cúbica centrada en las caras de Cu.

La comparación de los resultados obtenidos indican que un error de dos órdenes de magnitud en el cálculo de  $C_d$ , tiene poco efecto en el valor de la energía de activación para la eliminación de defectos. Los valores obtenidos son

TABLA III.7

Energía de activación para la eliminación de defectos, de películas de Cu recocidas a 77 y 196K. Se muestran los valores de energía de activación calculados  $E_{dif}$  y  $E'_{dif}$  al asumir como frecuencia de oscilación  $\nu$ ,  $10^{13}$  y  $10^{15}$   $s^{-1}$  respectivamente.

TR	$M_o^{-1} \times 10^2$	$C_d \times 10^{-9}$	$E_{dif}/kT$	$E'_{dif}/kT$	$E_{dif}$	$E'_{dif}$
K	min <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>	kJ	kJ	kJ/mol	kJ/mol
77	6,14	76,75	27,8	32,4	17,8	20,7
77	4,31	76,75	25,1	28,2	16,5	18,0
77	3,00	76,75	23,9	28,2	15,3	18,2
77	6,50	76,75	23,1	27,7	14,8	17,7
196	6,10	76,75	23,2	27,8	37,8	45,4
77	4,50	76,75	23,5	28,0	15,0	18,0

relativamente comparables con el valor de 42,45kJ/mol para la energía de activación de vacancias y átomos intersticiales calculado por Overhauser<sup>[101]</sup>, quien estudió la eliminación de defectos en alambres de Cu sometidos a bombardeo con deuterones de 12 Mev.

### III.3.3 POROSIDAD EN PELICULAS DE COBRE.

Para la medida cuantitativa de la topografía de un depósito se debe conocer el factor de rugosidad,  $f$ , dado por la relación entre el área real y el área geométrica del mismo.

Diversas investigaciones<sup>[30j]</sup> muestran que el factor de rugosidad se aproxima a la unidad para películas crecidas epitaxialmente a altas temperaturas. Sin embargo, para depósitos condensados a bajas temperaturas, se obtienen valores mayores que 100. Uno de los primeros estudios extensos de este tipo, fue realizado en películas de cobre por Allen y col<sup>[82]</sup>. Estos autores determinaron experimentalmente un aumento lineal del área superficial con el espesor del depósito (masa evaporada), sugiriendo claramente una estructura porosa con una gran área superficial interna, accesible al adsorbato.

La Fig. III.20, tomada de dichos autores, muestra que

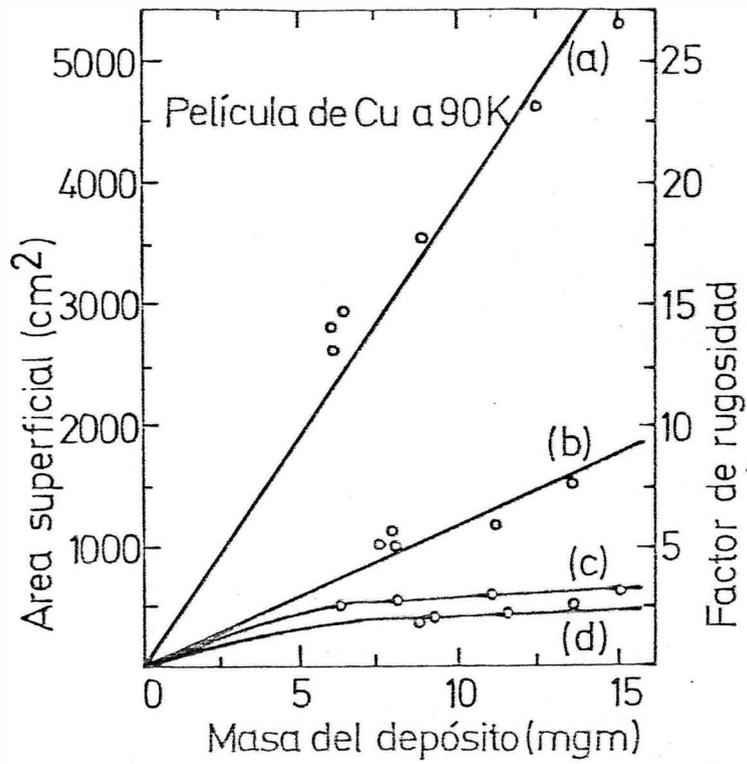


Fig. III.20. Area superficial y factor de rugosidad vs. masa depositada de películas de Cu. a) Depositadas y recocidas a 90 K; b) depositadas a 90 K y recocidas a 290 K y d) depositadas a 373 K. (Según Allen y col. [82]);

los depósitos con espesores entre 3 y 35 nm cuya temperatura de deposición y recocido fue 90K tienen un área superficial 10 veces mayor que las recocidas a temperatura ambiente. De igual manera aquellos recocidos a 373K tienen factores de rugosidad bajos ( $f=2,5$ ). Evidentemente, durante el recocido es activada la difusión de los átomos hacia los poros disminuyendo así el área superficial total de los depósitos.

El hecho que las películas de Cu depositadas sobre sustrato amorfo presente factores de rugosidad tan elevados es otra evidencia experimental de que las películas crecidas y mantenidas a bajas temperaturas poseen una estructura porosa, lo que se traduce en significativas diferencias en sus propiedades adsorptivas. Una de las razones por la que una estructura porosa, en películas metálicas evaporadas, es difícil de caracterizar reside en que solo es estable a baja temperatura. En metales tales como Cu y Ag sin embargo, el proceso de coagulación que tiene lugar al superar la temperatura crítica crea nuevamente una estructura porosa, la cual es estable en un amplio rango de temperaturas y que hemos caracterizado por medidas de adsorción, RE, FT y SEM.

#### III.4 RESULTADOS GENERALES DE RESISTENCIA ELECTRICA Y FUNCION TRABAJO DE DEPOSITOS PUROS DE COBRE

La Tabla III.8 reúne los valores de FT y RE de películas de cobre limpias a distintas temperaturas de recocido. Los datos se consignan de acuerdo a la siguiente disposición:

columna 1: tipo de sustrato.

columna 2; TR, temperatura de recocido de cada película.

columna 3; resistencia de corte,  $R_c$ . Valor de la resistencia una vez finalizada la deposición.

columna 4 y 5: la resistencia eléctrica, R y la función trabajo,  $e\phi$  para los depósitos recién condensados a 77K.

En las columnas siguientes se indica el valor de FT y RE para cada temperatura de medida, TM, señalada en el encabezamiento de la columna.

#### III.5 ANALISIS DEL MECANISMO DE CONDUCCION ELECTRICA DE PELICULAS DELGADAS DE COBRE.

##### III.5.1 DETERMINACION DE LA FRACCION DE ELECTRONES DE CONDUCCION REFLEJADOS ESPECULARMENTE A PARTIR DEL CRECIMIENTO DE SOBRECAPAS.

Las películas metálicas delgadas con un espesor comparable al camino libre medio,  $l_0$  de los electrones de conduc-

TABLA III.8 Valores de función trabajo  $e\psi$  y resistencia eléctrica, R de películas de Cu puras a distintas temperaturas de recocido.

Tipo de sustrato	TR [K]	Rc [Ω]	Recién Evaporadas TR=TM=77K		TM=77K		Películas recocidas TM=196K		TM=373		TM=473	
			R [Ω]	$e\psi$ [eV]	R [Ω]	$e\psi$ [eV]	R [Ω]	$e\psi$ [eV]	R [Ω]	$e\psi$ [eV]	R [Ω]	$e\psi$ [eV]
Pyrex	77	76.50	75.90	4.40	75.90	4.40	-	-	-	-	-	-
Pyrex	196	80.00	74.00	4.40	41,397	4.53	43.080	4.54	-	-	-	-
Pyrex	373	80.00	77.00	4.38	10,090	4.77	11,430	4.78	13.260	4.77	-	-
Pyrex	473	80.00	76.81	4.40	4.94	4.94	4.93	4.94	4.94	4.94	-	4.94
Cu(111) policris.	77K	2,60	2,579	4.38	2,579	4.39	-	-	-	-	-	-
Cu (111) policris.	77K	10,95	10,92	4.39	10,92	4.40	-	-	-	-	-	-
Cu (111) policris.	196K*	-	-	-	-	4.75*	1.820	4.73*	-	-	-	-
Cu (111) policris.	373K	-	10.12	4.40	4.74	4.74	-	-	-	4.74	-	-
Cu (111) policris.	291K	-	10.30	4.38	4.67	4.67	-	-	-	-	-	-
Cu (111) policris.	473K	-	10.12	4.40	-	-	-	-	-	-	-	4.94
Cu (111) policris.	373**	80.00	76.826	4.42	10,100	4.93	11.450	-	13.270	4.90	-	-
Cu (111) policris.	77	10.95	10.92	4.39	10.92	4.40	-	-	-	-	-	-

\*  $T_d = 196K$

\*\* Velocidad de calentamiento desde  $T_d$  a TR > 4K/min.

ción (EC) presentan una resistividad mayor a la del metal macizo. Este comportamiento como ya se mencionó es explicado por Fuchs<sup>[40]</sup> y Sondheimer<sup>[41]</sup> como un "efecto de tamaño", (ver Capítulo I, pag. 21).

En un sólido metálico, el camino libre medio de los EC puede considerarse limitado por el "choque" con los centros de dispersión (impurezas, defectos, etc.). En películas delgadas la dispersión difusa de los EC en las superficies que limitan la capa, incrementan la resistividad respecto de la del metal macizo. Cuando la reflexión en la superficie del depósito es en cambio especular, la componente de velocidad de los electrones, paralela al campo eléctrico externo no cambia y por consiguiente el "choque" no contribuye a la resistividad. En la teoría de Fuch-Sondheimer, el parámetro de dispersión  $p$  describe la fracción de los EC que son especularmente reflejados. Si  $p$  es nulo, todos los EC interactúan con la superficie son dispersados en forma difusa. Cuando  $p$  es 1 todos los EC que "chocan" con la superficie del depósito son reflejados especularmente y por lo tanto no contribuyen a la resistividad  $\rho$ . Teniendo en cuenta el efecto de tamaño, las ecuaciones de conductancia involucran tres parámetros de transporte  $\rho$ ,  $l_0$  y  $p$ . Generalmente, para poder calcular  $p$  se estudia la dependencia de  $p$  y CTR con el espesor en películas diferentes, suponiendo que su microestructura no varía de una a otra, lo cual no es estrictamente correcto. Una evaluación más precisa de  $p$  debe realizarse con un mismo depósito.

En nuestro estudio se ha empleado la sobredeposición de una capa del mismo metal, Cu, para calcular el parámetro  $p$  de películas de cobre recocidas a  $T \simeq 400K$ . El camino libre medio de los EC de un depósito recocido a temperatura elevada es grande (50nm, medido a 77K para una película con un espesor aproximado de 70nm), pero la condensación desordenada del mismo metal en su superficie lo disminuye drásticamente. Es decir de acuerdo a la teoría de Fuch-Sondheimer, el parámetro  $p$ , de la superficie donde se está formando la sobrecapa se verá reducido por la presencia de átomos de Cu condensados que actúan como centros de dispersión. Por lo tanto, la conductancia total del depósito será una función del espesor de la sobrecapa permitiendo una estimación de la fracción de EC de la capa base reflejados especularmente en la superficie límite que al comienzo de la sobredeposición estaba en contacto con el vacío<sup>[71]</sup>. Si bien la dependencia funcional de  $p$  con el espesor  $d_2$  de la sobrecapa no es sencilla, a partir de los postulados enunciados hemos podi-

do calcular el valor de  $p$  de la capa base previo a la sobredeposición.

La Fig. III.21 muestra la dependencia típica de la conductancia normalizada  $C$  con el incremento del espesor de la sobrecapa. La conductancia total,  $1/R$ , está normalizada con respecto, a la de la capa base "limpia",  $1/R_0$ , ( $C=R/R_0$ ), como ya se mencionara previamente (ver pag.68). La conductancia primero decrece, pasa por un mínimo y luego aumenta con el incremento del espesor. Considerando que las dos capas metálicas son conductoras, una disminución de la conductividad eléctrica solo es posible si la dispersión de los EC en la capa base y en la sobrecapa no son independientes.

Según la teoría de Fuchs-Sondheimer, la resistividad de una película metálica pura, varía con su espesor de acuerdo a:

$$\rho_1 = \rho_{1\infty} + 3(\rho_{10}) \frac{(1 - P_1)}{8d_1} \quad \text{III.25}$$

Donde  $\rho_{1\infty}$  es la resistividad del metal macizo,  $d_1$  es el espesor de la capa base y  $P_1$  es la fracción de EC reflejada especularmente en ambas superficies del depósito. El producto de la resistividad por el camino libre medio de los EC ( $\rho_1$  en ec. III.25) según el modelo del electrón libre, es una constante que podemos igualar al producto ( $\rho_{\infty} l_{\infty}$ ) en el metal macizo.

Como  $P_1$  contempla la reflexión ( $p_1$  y  $q_1$ ) en ambas superficies, se puede escribir<sup>[113]</sup>.

$$P_1 = \frac{p_1 + q_1}{2} \quad \text{III.26}$$

Dado que la sobredeposición solo modifica la superficie de la capa base en contacto con el vacío, el máximo cambio en la resistividad del depósito base corresponderá a la eliminación total de la reflexión especular en esa superficie, por lo tanto suponemos que en el mínimo de  $C$  versus  $d_2$ ,  $p_1 = 0$ . La resistividad de la capa base en este punto queda expresada como:

$$\rho_{1,\max}(d_2) = \rho_{1\infty} + \frac{3(\rho_{10})(1 - q/2)}{8d_1} \quad \text{III.27}$$

donde con  $\rho_{1,\max}(d_2)$  queremos indicar la dependencia de  $\rho_1$  con el espesor de la sobrecapa  $d_2$ .

De la diferencia entre las ecuaciones III.27 y III.25

el cambio máximo en la resistividad del depósito base está dado por:

$$\Delta\rho_{\max} = \frac{3(\rho_1) p_1}{16d_1} \quad \text{III.28}$$

Además, si el depósito es descripto como dos películas conectadas en paralelo<sup>[67]</sup> la conductancia del sistema  $1/R$ , estará dada por la suma de las conductancias de la capa base  $1/R_1$  durante la sobreposición y la sobrecapa  $1/R_2$ .

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1(d_2)} + \frac{1}{R_2(d_2)} \quad \text{III.29}$$

Por lo tanto la expresión de conductancia normalizada respecto de la capa bases sin recubrir  $1/R_0$ , estará dada por:

$$\frac{R_0}{R} = \frac{R_0}{R_1(d_2)} + \frac{R_0}{R_2(d_2)} \quad \text{III.30}$$

Como la capa base y la sobrepuesta tienen la misma geometría, teniendo en cuenta que  $R_0 = \frac{\rho}{d}$  según ecuación III.1, las resistencias pueden ser reemplazadas por las resistividades, obteniéndose:

$$C = \frac{\rho_1(0)}{\rho_1(d_2)} + \frac{\rho_1(0)}{\rho_2(d_2)} \frac{d_2}{d_1} \quad \text{III.31}$$

donde  $\rho_1(0)$  es la resistividad del depósito base sin cubrir  $\rho_1(d_2)$  y  $\rho_2(d_2)$  son las resistividades de la capa base y de la sobrecapa respectivamente durante la sobredeposición, ambas dependen de  $d_2$  dado que son función del parámetro de reflexión especular de los EC (según ecuación III.25), el cual dijimos varía durante la formación de la sobrecapa.

Cuando la temperatura de deposición es suficientemente baja, por ejemplo 77K, el camino libre de los EC de la sobrecapa debido a su estructura desordenada, es muy pequeño. Por lo tanto la resistividad  $\rho_2(d_2)$  puede considerarse una constante independiente del espesor  $d_2$  y la ec. III.31 sería la de una recta.

Si se cumplen los supuestos del modelo, al representar la conductancia total en función del espesor  $d_2$  de la so-

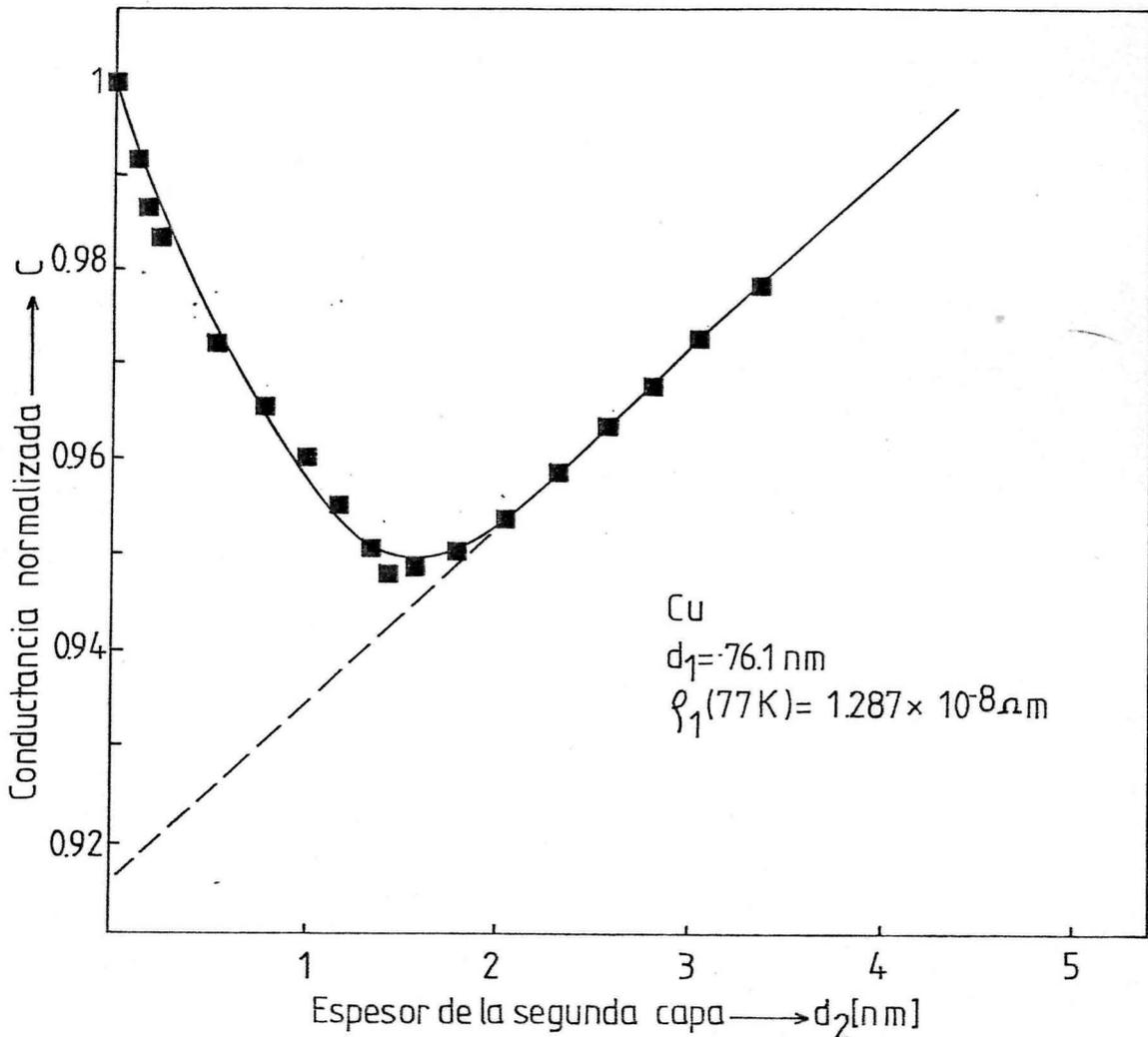


Fig. III.21 Conductancia normalizada,  $C$ , en función del espesor de la sobrecapa, durante el crecimiento de películas de Cu, sobre una capa base de Cu(111) policristalino. Además, se muestra la extrapolación de la parte lineal de la curva, utilizada en el cálculo de la fracción de EC reflejados especularmente en la superficie.

brecapa (fig.III.21) debería dar una curva igual a la descrita por la ecuación III.31). Esta ecuación expresa que la conductancia total es la suma de dos contribuciones. El primer término representa la conductividad de la capa base, la cual disminuye monótonamente desde el inicio de la condensación hasta el mínimo, donde  $p_1=0$ , para luego permanecer constante durante el transcurso de la sobredeposición. El segundo término representa la conductividad de la sobrecapa, la cual aumenta linealmente con  $d_2$ . Este término predomina a partir del espesor correspondiente al mínimo de  $C$ . De la extrapo-

lación de la curva III.31, para  $d_2 = 0$  es posible determinar la ordenada al origen, pues:

$$\rho_1(d_2) = \rho_1(0) + \Delta\rho_{1\max} \quad \text{III.32}$$

y la ecuación III.31 puede expresarse como:

$$C = \frac{\rho_1(0)}{\rho_1(0) + \Delta\rho_{1\max}} + \frac{\rho_1(0)}{\rho_2(d_2)} \frac{d_2}{d_1} \quad \text{III.33}$$

de la ordenada al origen,  $a$  se puede calcular el valor de  $\Delta\rho_{1\max}$  ver fig.21):

$$\Delta\rho_{1\max} = \rho_0 \left( \frac{1-a}{a} \right) \quad \text{III.34}$$

Insertando este valor de  $\Delta\rho_{1\max}$  en la relación III.28 y reordenando, el coeficiente de reflexión especular,  $p_1$  puede expresarse por:

$$p_1 = \frac{16d_1 \rho_1(0)}{3(\rho_1)} \frac{1-a}{a} \quad \text{III.35}$$

Usando  $(\rho_1)_{\text{Cu}} = 6,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-16} \Omega \text{ m}^2$  [57] y el valor de la ordenada al origen  $a = 0,915$  determinado durante la deposición de una sobrecapa desordenada a  $T_d=77\text{K}$ , se obtiene un valor de  $p_1$  igual a 0,75.

Es interesante comparar este resultado con valores obtenidos por otros autores, en películas de Cu preparadas en forma similar. Sugawara y otros [114] obtuvieron un valor de  $p = 0,5$  para películas de espesor mayor que 25nm, y recocida a 573K. Wissmann y col [110], en películas de Cu depositadas sobre Si(111) obtuvieron  $p=0,8$ . El hecho de que  $p$  sea cercano a 1 indica que las películas investigadas han desarrollado durante el proceso de recocido extensas terrazas monocristalinas. Este resultado está completamente de acuerdo con los obtenidos por difracción de Rayos X y, como se señalara anteriormente, a la representación esquemática de la figura III.7d.

CAPITULO IV

"ADSORCION DEL AGUA"

## CAPITULO IV

## "ADSORCION DE AGUA"

IV.1 INTRODUCCION

Antes de una exposición detallada de los datos experimentales se presenta una breve reseña acerca de la información de mayor interés sobre la interacción de  $H_2O$  con metales. En especial se señalan aquellos estudios que tratan la influencia en la adsorción de  $H_2O$ , de la rugosidad superficial, los efectos térmicos y la coadsorción con otras especies.

IV.1.1. ADSORCION MOLECULAR. MODELOS ESTRUCTURALES PARA EL  $H_2O$  ADSORBIDA.

La adsorción molecular de  $H_2O$  ha sido observada en superficies metálicas limpias de Ni(111)[115], Pt(100)[116], Pt(111)[117,118], Ag(110)[29,119] y Ru(0001)[2,120]. En relación, a monocristales de Cu(110) algunos autores no han observado signos de disociación[106,121] mientras que otros han indicado su ocurrencia[122].

En general en estos sistemas a bajas temperaturas ( $T < 100K$ ) se adsorbe el  $H_2O$  dando origen a dos fases una monocapa débilmente unida y una condensada. La monocapa usualmente desorbe a mayor temperatura que la multicapa, pudiendo ser diferenciadas por desorción selectiva. Tanto el estado fisisorbido como el débilmente quimisorbido son por lo general no activados[118] por lo que ambos tienen lugar rápidamente a bajas temperaturas. La naturaleza de estos estados es de gran interés dado que pueden arrojar luz sobre la adsorción de moléculas orgánicas[123] como alcoholes, éteres, acetonitrilos y de otros de estructura electrónica similar.

Como han puntualizado Heras y Viscido[124], la adsorción de  $H_2O$  a 77 K en películas metálicas (Fe, Co, Ni, Pt y Au) ocasiona la disminución de FT de estos metales. Resultados similares han sido publicados para el caso de monocristales, por ejemplo Ru(0001)[2], Ir(110)[125], Cu(110)[106,126], Re(0001)[127], Co(0001) y Co(11 $\bar{2}$ 0)[128] y Ni(110)[49]. Tal disminución es interpretada como resultado de la adsorción molecular del  $H_2O$  por promedio del átomo de oxígeno[116].

Thiel y col[2], usando diferentes técnicas (EELS, TDS (Termodesorption spectroscopy)), propusieron un modelo estructural para el  $H_2O$  adsorbida molecularmente en Ru(0001)

a 95K Este supone la formación aún a bajos cubrimientos de agrupaciones de  $H_2O$  llamadas "clusters" con uniones tipo puente hidrógeno. La estructura es similar a la del hielo describiendo una orientación específica respecto al sustrato metálico. La estructura LEED( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R 30° inducida por el  $H_2O$  sobre la superficie de Ru(0001) es asignada a anillos hexagonales de moléculas de  $H_2O$  ubicadas en posiciones coincidentes con los átomos del sustrato dando lugar a una estructura conmensurable. Este crecimiento prácticamente epitaxial de la capa adsorbida solo requiere una leve expansión ( $\sim 3\%$ ) en la estructura que forma el  $H_2O$  dada las similares constantes de red del hielo (452 pm) y del Ru (469 pm). A bajos cubrimientos las moléculas de  $H_2O$  pierden la configuración tetraédrica de la red de hielo, en favor de un ordenamiento con el eje molecular normal a la superficie que induce una estructura hexagonal ESDIAD (Electron Stimulated Desorption Angular Distribution) observada por Madey y Yates<sup>[129]</sup>. Las características vibracionales del  $H_2O$  sobre Ru (0001)<sup>[120]</sup> en estos casos evidencian una importante contribución de grupos OH no unidos por puentes hidrógeno, poniendo de manifiesto una considerable fracción de moléculas que existen como monómeros aislados. Cuando se calienta a 165 K aún para cubrimientos menores al de la monocapa se evidencian cambios espectrales que indican la formación de una capa ordenada.

Durante la formación de esta estructura FT decrece linealmente con la exposición hasta 2 L para saturarse a  $-0,6 \pm 0,1$  eV a pesar de que en multicapas continúan adsorbiéndose moléculas de  $H_2O$ . Esto indica la formación de una estructura de multicapas de hielo encima de la monocapa adsorbida, estructura que prácticamente no afecta a FT.

Este modelo es confirmado por Kretzschmar y col.<sup>[130]</sup> en base a experimentos con IR y EMDT, pero sostienen que la configuración tetraédrica de enlace por puente de hidrógeno es respetada aún a bajos cubrimientos.

Más recientemente Doering y Madey<sup>[3]</sup> estudiaron la adsorción molecular de  $H_2O$  en Ru (0001) mediante TDS, AES, LEED y ESDIAD. Los resultados indican que el  $H_2O$  forma una estructura imperfecta hexagonalmente ordenada aún a 90 K pero que se perfecciona por encima de 140 K debido al incremento de la movilidad de la molécula de  $H_2O$ .

En base a todos sus resultados en superficies limpias de Ru y respetado las reglas formuladas por Bernal, Fowler y Pauling<sup>[131,132]</sup>, para la configuración del  $H_2O$  en una red de hielo, estos autores proponen un modelo detallado del  $H_2O$  adsorbida molecularmente. Esta estructura consiste en moléculas

de  $H_2O$  unidas por puentes de hidrógeno en anillos hexagonales, tal que alternativamente las moléculas se ubican 480 pm por encima o por debajo del plano central para poder así conformar los ángulos de unión tetraédricos. A esta configuración de "bicapa" con una capa inferior y otra superior se la refiere como "arrugada" o "plegada". Las sucesivas bicapas están unidas por medio de puentes de hidrógeno. Las dos diferentes orientaciones relativas de las capas sucesivas dan lugar a las estructuras de hielo  $I_H$  y  $I_C$  [133], como esquematiza la Fig.IV.1, tomada de la ref.3. En esta figura se observa que la primera capa está formada por moléculas unidas al metal, la segunda por moléculas unidas a la primera capa por puentes de hidrógeno, la tercera se enlaza con la segunda también por puente de hidrógeno y así sucesivamente conformando cada dos capas una bicapa. En la parte b de la figura se detalla la dirección del momento dipolar eléctrico  $\vec{P}$  del  $H_2O$  adsorbida. Todas las moléculas de la primera capa tienen un componente del momento dipolar hacia afuera del metal dado que están unidas a través del oxígeno. Para una molécula de la segunda capa habrá dos posiciones: con la componente del momento dipolar dirigido hacia el metal o hacia afuera.

Este tipo de asociaciones del  $H_2O$  adsorbida a bajas temperaturas han sido propuestas no solo para Ru (0001) [2,120,130], sino también para metales como Ag(110) [5,119], Pd(100) [126] y Re (0001) [134]. A mayores temperaturas ( $T \sim 140$  K) también para Pt(111) [135], Ni(111) [115], Ni(110) [49] y Cu(110) [106,121].

En el caso de Pt(100) Ibach y Lehwald [116] proponen que la unión del  $H_2O$  a la superficie no se realiza únicamente a través del oxígeno. Estos autores asignan el pico de  $2.850 \text{ cm}^{-1}$  del espectro EELS a la interacción del  $H_2O$  con la superficie a través del átomo de hidrógeno. Cuando el cubrimiento supera  $\theta = 0,5$  se opera una transformación que da lugar a hexámeros cíclicos con uniones alternativas a la superficie que involucran el orbital enlazante del par libre del oxígeno o el orbital enlazante del hidrógeno de la molécula. Al aumentar el cubrimiento los hexámeros crecen para formar una capa estructurada continua.

Para  $H_2O$  en Cu(110) Spitzer y Lüth [127] a partir de experimentos con UPS y ELS, sostienen que la formación de "clusters" de  $H_2O$  no es dominante y que los monómeros se adsorben con el plano molecular perpendicular a la superficie. Mariani y Horn [121] sin embargo para el mismo plano determinaron la orientación de la molécula en la superficie por fotoemisión con resolución angular. Usando reglas de selección para la transición y argumentos de simetría señalan que las

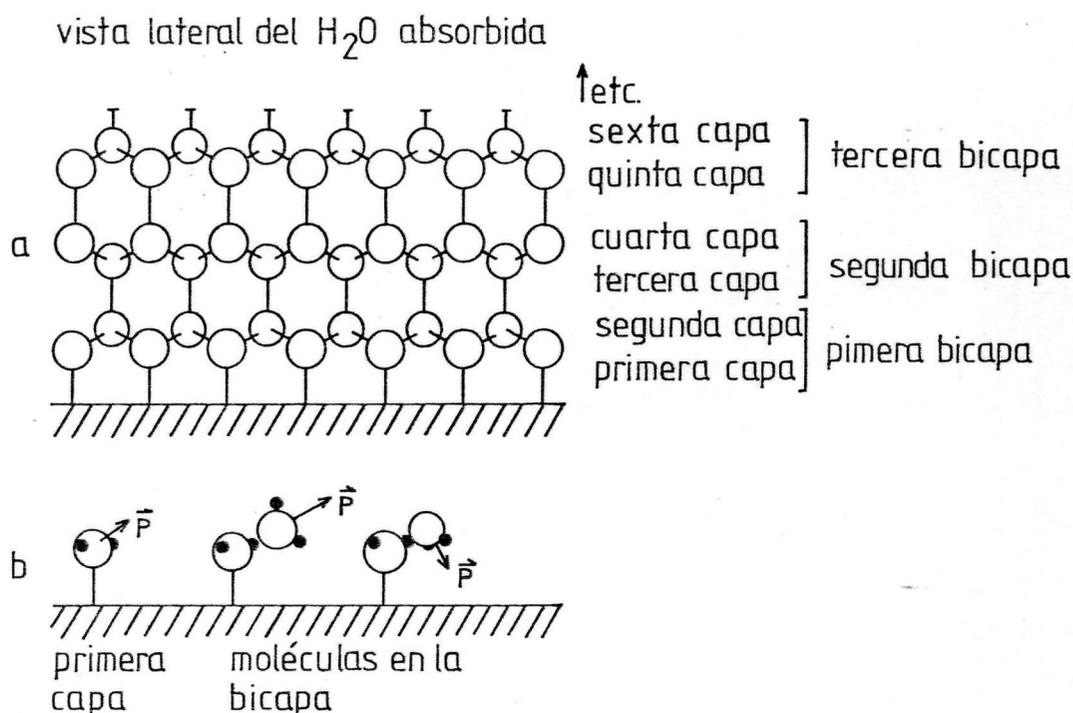


Fig.IV.1 a) Diagrama esquemático que permite definir los términos usados para describir la geometría del enlace del agua con la superficie, b) diferentes posiciones que pueden tomar las moléculas de agua en la primera bicapa.

moléculas de  $H_2O$  están acostadas respecto de la normal, aún para cubrimientos menores al de la monocapa, conformando una estructura (  $C(2 \times 2)$  LEED ) que posee una pequeña distorsión respecto del hielo. Esta configuración de  $H_2O$  adsorbida en  $Cu(110)$  es confirmado por Bange y col.[106]. El ordenamiento de largo alcance de estas islas bidimensionales con uniones tipo hidrógeno es una estructura conmensurable con la red del sustrato, igual que en  $Ru(0001)$ .

Dado el alto momento dipolar de la molécula de  $H_2O$  a lo largo del eje de simetría  $C_{2v}$ , la orientación de ésta en la capa adsorbida gobierna los cambios en FT del metal. En tal sentido, la existencia de "clusters" o estructuras ordenadas de  $H_2O$  en la superficie tendrá un efecto apreciable en FT. Por ejemplo el momento dipolar del  $H_2O$  aumenta de  $(6,13 \text{ a } 8,16) \times 10^{-30} \text{ Cm}$  cuando pasa del estado libre a una configuración dónde está unida tetraédricamente a otras cuatro[136]. Sin embargo, hay que tener presente que el factor determinante en cuanto a los cam-

bios en la capa dipolar superficial es el momento dipolar efectivo del "clusters" normal a la superficie,  $\mu_1$ . Por lo tanto es necesario no solo conocer la configuración del "cluster" sino también su orientación respecto a la superficie.

Al respecto hay pocas publicaciones que informan los cambios de FT asociados a la transición de una capa desordenada a una capa estructurada de  $H_2O$  adsorbida. Barteau y Madix [5] han medido la variación de FT de ambos estados en Ag(110). Cuando el  $H_2O$  está adsorbida aisladamente ocasiona un cambio en FT de  $-0,4$  eV mientras que cuando forma parte de capas de hielo el  $\Delta e\psi$  es  $-0,6$  eV.

#### IV.1.2 INFLUENCIA DE OXIGENO PREADSORBIDO EN LA ADSORCION MOLECULAR DEL $H_2O$

A partir del análisis estructural efectuado con LEED se ha comprobado que los átomos de oxígeno ocupan huecos tricoordinados en las superficies (111) para metales de transición fcc y (0001) para los hcp. Por otro lado cálculos teóricos predicen que el  $H_2O$  prefiere los sitios tope de la red o sea directamente encima del átomo metálico [137]. Para una superficie de Ni(111), la distancia entre un hueco tricoordinado y el más próximo sitio monocoordinado difiere en 10 pm de la distancia de una unión puente H en el hielo (280 - 290 pm). Así tres moléculas de  $H_2O$  pueden ser directamente unidas a un átomo de oxígeno en una configuración ordenada sobre Ni(111). La evidencia experimental del ordenamiento del  $H_2O$  en Ni(111) inducido por trazas de oxígeno fue observada por Netzer y Madey usando ESDIAD [115].

En el caso de Ru (0001) debido a que el espaciamiento atómico (270 pm) es mucho mayor ( $\sim 10\%$ ) que el de Ni (111) 248 pm la fuerte interacción entre el  $H_2O$  y el oxígeno adsorbido impide a las moléculas de  $H_2O$  el acceso a los sitios preferidos de adsorción. Doering y Madey [3] a partir de medidas con TDS, LEED, AES, y ESDIAD han constatado este efecto. En contraste con las superficies de Ni(111) donde se requieren trazas de oxígeno para inducir un orden de corto alcance, en Ru (0001) el oxígeno inhibe el ordenamiento del  $H_2O$  adsorbida

En el sistema  $H_2O/Ag(100)$  y (112) donde las interacciones laterales atractivas entre moléculas de  $H_2O$  son más fuertes que las interacciones  $H_2O$ -sustrato Klaua y otros [29] han señalado que no hay evidencia de un ordenamiento de moléculas de  $H_2O$  inducidas por el átomo de oxígeno adsorbido. Los autores también lo atribuyen al valor del parámetro de red de la Ag

(409 pm), aproximadamente 16% mayor que el del Ni y por lo tanto marcadamente diferente de la distancia "ideal" de la unión tipo puente hidrógeno. La adsorción de  $H_2O$  sobre una superficie limpia de Ag a 80 K no modifica el diagrama LEED propio del sustrato, debido a la débil interacción  $H_2O$ -metal[29]. Por el contrario en Cu (110) los datos LEED indican que el diagrama (1 x 1) del metal limpio es reemplazado por uno C (2 x 2) característica del  $H_2O$  adsorbida[106]. Si bien este comportamiento manifiesta una mayor interacción  $H_2O$ -Cu, el oxígeno preadsorbido en Cu (110) también inhibe la unión tipo puente de hidrógeno que originaba el ordenamiento del  $H_2O$  en la superficie limpia.[106]

Dado que el oxígeno es una especie fuertemente electronegativa la presencia de  $O_{ads}$  en la superficie previo a la adsorción de  $H_2O$ , puede cambiar la magnitud e incluso el sentido de la transferencia de carga en la capa adsorbida. La FT sensiblemente influenciada por la distribución de cargas en la superficie resulta una técnica indispensable para dilucidar estos sistemas.

#### IV.1.3 INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL SUSTRATO EN LA ADSORCIÓN MOLECULAR DEL $H_2O$ .

De todas las técnicas superficiales, ESDIAD, provee información confiable del ordenamiento del  $H_2O$  en las superficies de metales[3,115,134,138] y por lo tanto la influencia de la estructura superficial en dicho arreglo. Todos los diagramas ESDIAD provenientes de una capa de  $H_2O$  adsorbida, pueden ser reducidos a una combinación de diagramas básicos, los cuales representan la emisión de  $H^+$  de agua adsorbida como: 1) monómeros, 2) contornos del "clusters", 3) moléculas de la segunda capa (de la bicapa), o 4) moléculas de multicapas de hielo. En este sentido Jupille y col.[127,134] han observado una relación muy estrecha entre las curvas de FT versus cubrimiento y la corriente de  $H^+$  medida en experimentos ESDIAD. Durante la adsorción de  $H_2O$  la disminución casi lineal de FT seguida por una saturación ha sido observada en varios metales: Cu (110)[122], Ni (110)[139], Co (0001), Co (11 $\bar{2}$ 0) y Co policristalino[128], Ru (0001)[2] donde la saturación comenzó a una exposición de  $\sim 5L$  de  $H_2O$ . Exactamente a esta exposición la emisión de  $H^+$  aumenta marcadamente, (antes tuvo un incremento a 1 L y se mantuvo constante hasta 5 L). El rápido aumento es asignado a que la bicapa en contacto directo con el metal se ha completado. La FT es sensible a la formación de la primera bicapa, más que a las subsecuentes multicapas y por lo

tanto el punto en que ambas curvas se apartan (FT y corriente de iones  $H^+$ ), ocurre cuando la superficie está completamente cubierta[127].

Una comparación entre los resultados de ambas técnicas (ESDIAD y FT) en diferentes metales provee información acerca del mecanismo de formación de la primera bicapa en la superficie y la influencia de los defectos estructurales en ella. Thiel y col.[2] señalan que en Ru (0001) la FT alcanza un valor constante a 2 L de  $H_2O$ . Si la probabilidad de adherencia es 1, esta exposición corresponde a una cantidad de moléculas de  $H_2O$  igual que las necesarias para construir una bicapa. Este comportamiento es propio de metales como el Ru (0001) donde el parámetro de red da condiciones especiales para el crecimiento epitaxial de la bicapa de  $H_2O$ . Por el contrario, cuando el metal provee un sustrato con menor ajuste respecto al parámetro de red de los "clusters" de hielo, la primera bicapa se completa a mayor exposición. Por ejemplo en donde la saturación de FT ocurre a 5 L[127] o aún a 10 L como en Co (0001)[128].

Cuando el sustrato tiene defectos estructurales, los resultados son muy diferentes. Fusy col.[134] han informado que en superficies escalonadas de Re, la corriente de  $H^+$  exhibe una pequeña saturación hasta 1,5-2 L por encima de la cual la emisión aumenta. Este comportamiento está relacionado con el observado por Heras, Papp y Spiess[128] en  $H_2O/Co(11\bar{2}0)$  donde FT permanece constante después de 2-3 L. En estos casos la existencia de escalones promueve la formación de extensos parches de multicapas antes de que se complete la primera bicapa.

#### IV.1.4 ADSORCION REACTIVA-DESCOMPOSICION

La disociación del  $H_2O$  tiene lugar en pequeña magnitud (5-6%) durante la desorción desde superficie de Ru (0001)[2], Ir [125] y Re (0001)[134]. Respecto al Ni (110) algunos autores no han observado evidencia de disociación (ref.139, 140) mientras que otros sí[ref 141]. La disociación del  $H_2O$  es considerable en Fe[142], Co[128], W[143], Al (111)[138], Er[145] y superficies escalonadas de Re[134].

Cuando el cubrimiento es mayor que el de una monocapa aparece un pico de orden cero atribuido a una multicapa de hielo. La temperatura del máximo (150-170 K)[123] no depende del sustrato y puede relacionarse con la energía de sublimación del hielo. Además, frecuentemente aparecen otros picos relacionados a la primera bicapa adsorbida cuya temperatura

si es fuertemente dependiente del metal. Un ejemplo típico de esta especificidad es el Ni dónde el pico de mayor temperatura varía de 170 K en Ni (111)<sup>[115]</sup> a 350 K para Ni (110)<sup>[140,141]</sup>. En este caso, el corrimiento del pico a mayor temperatura ha sido interpretado como el resultado de una disociación del H<sub>2</sub>O, produciendo especies OH<sup>δ-</sup> en la superficie. La desproporción de éste intermediario producirá la desorción de H<sub>2</sub>O. La temperatura a la que se produce la adsorción o a la que es sometida la capa adsorbida tiene gran importancia. Un ejemplo típico es el del Au (111): Chesters y Somorjai<sup>[146]</sup>, estudiaron su interacción con el H<sub>2</sub>O a 273 K. El producto de reacción es una capa estable de óxido que no puede ser eliminada por largos períodos de calentamiento a 1000 K. Sin embargo, cuando se estudia la misma reacción a bajas temperaturas (77 - 273 K) solo se detecta la desorción de H<sub>2</sub>O a 240 K junto con un comportamiento totalmente reversible de adsorción-desorción del H<sub>2</sub>O en sucesivos ciclos<sup>[147]</sup>. Un comportamiento similar presentan metales como Re<sup>[134]</sup>, Ir<sup>[125]</sup>, y Al (111)<sup>[138]</sup>.

El hierro por el contrario manifiesta gran reactividad. En el plano (001) no hay evidencia del crecimiento de un óxido masivo entre 298 y 473 K<sup>[142]</sup> pero si la formación de una capa quimisorbida de OH<sup>δ-</sup> que pasiva la superficie. En películas policristalinas, medidas de FT y EMDT en sucesivos ciclos de adsorción a 77 K y termodesorción también indican que como consecuencia de la descomposición del H<sub>2</sub>O, tiene lugar no solo la pasivación del Fe sino también del Co y Ni<sup>[148]</sup>. Posiblemente la formación de una monocapa de átomos de oxígeno quimisorbidos es la responsable de ésta pasivación. En las películas de Ni y Co la pasivación es irreversible, no pudiendo ser modificada por un largo período de calentamiento en presencia de H<sub>2</sub>O. Por el contrario en el caso del hierro, un calentamiento prolongado a 473 K con una presión de 10<sup>-2</sup> Pa de H<sub>2</sub>O promueve la continuación del ataque dando lugar a una reconstrucción de la superficie dónde los productos de descomposición desplazan de sus posiciones a los átomos metálicos. La estructura superficial resultante posee una FT característica (4,55 eV) cuyo valor está entre el valor de la superficie limpia (4,31 eV) y el de la superficie cubierta con los productos de descomposición (O + OH), 4,71 eV.

#### IV.1.5 INFLUENCIA DE ESPECIES PREADSORBIDAS EN LA DESCOMPOSICION DEL H<sub>2</sub>O.

La coadsorción de especies (iónicas o neutras) capa-

ces de producir una importante transferencia de carga hacia o desde el metal modifica radicalmente las propiedades de la interfase. En tal sentido dado el interés en la comprensión de la naturaleza microscópica de esta interfase, Grider y col. [50,149] han investigado en Cu (110) la coadsorción de oxígeno, bromo y sodio con  $H_2O$  tratando de construir una doble capa eléctrica cuya estructura esté relacionada con la que se establece entorno al electrodo, en un sistema electroquímico. Como es sabido, en el seno de una solución electrolítica, cada ión está rodeado por una o más capas de solvatación formadas por moléculas de  $H_2O$  orientadas según la interacción ión- $H_2O$ . Sin embargo, cerca del electrodo tanto la interacción del  $H_2O$  con la superficie como la de los iones coadsorbidos perturban esta capa de solvatación. Estos autores, en una primera aproximación al problema, han estudiado la interacción del  $H_2O$  en Cu(110) con iones coadsorbidos. Los resultados indican que los espectros de termodesorción son los más alterados por la presencia de entidades cargadas en la superficie. La preexposición de 0,1 L de  $O_2$  origina tres picos de desorción adicionales que tienen lugar a mayor temperatura, en forma similar a observaciones recientes en Ag (110) [119]. Los estados de unión del  $H_2O$  que se corresponden con estos picos aparecen secuencialmente de mayor a menor temperatura a medida que aumenta el cubrimiento del  $H_2O$ . Estos resultados están de acuerdo con el sistema  $H_2O + O_2$  coadsorbido en superficies de Ru (0001) [3,130]. Cuando la superficie ha sido preexpuesta con bromo se observan solamente dos picos adicionales a mayor temperatura respecto de la superficie limpia. Hay evidencia [149] de que el pico de 280 K del  $H_2O$  en presencia de oxígeno es debido a la recombinación de especies  $OH^{\delta-}$  y su ausencia en el caso del bromo se atribuye a la menor actividad del halógeno para promover la disociación del  $H_2O$ . La coadsorción de un átomo electropositivo como el Na también produce desplazamiento en la temperatura de pico y el agua desorbe a una temperatura mayor ( $\sim 200$  K) indicando un enlace a la superficie más fuerte.

Dada la importancia de la fuerte interacción de  $H_2O$ -oxígeno en numerosos procesos catalíticos se ha investigado en especial este sistema coadsorbido en varios metales. El oxígeno preadsorbido además de inhibir, como se dijo el ordenamiento del  $H_2O$  en la superficie [3,29,106] también induce un incremento notable en la temperatura del pico de desorción del  $H_2O$ . Este corrimiento fue señalado por numerosos autores en los siguientes metales Pd (100) [150], Pt (111) [116,117,118,151,152,153] Ag (110) [5], Ag (100) [29], Ni (110) [6,49,154], Ni (111) [115] y Re

(0001)[127]. El incremento en la temperatura del pico es atribuido generalmente a la disociación del  $H_2O$  ( $H_2O_{ads} + O_{ads} \rightarrow 2 OH_{ads}^{\delta-}$ ) seguido por una recombinación de las especies adsorbidas ( $2 OH_{ads}^{\delta-} \rightarrow H_2O_{ads} + O_{ads}$ ).

Netzer y Madey[138] observaron que parte de las moléculas de  $H_2O$  adsorbidas en Al (111) a 80 K pueden desorber en forma molecular. A mayor T, una considerable fracción se disocia en  $OH^{\delta-}$  e  $H_{ad}$  durante el calentamiento. Si la superficie ha sido expuesta previamente al oxígeno, se forman  $OH^{\delta-}$  adicionales en el intervalo de 80 a 300 K observándose luego la descomposición de  $OH^{\delta-}$  junto con la desorción de  $H_2O$ . Es interesante señalar que estos autores han obtenido un cubrimiento previo de oxígeno ( $\theta \sim 0,3$ ) indistintamente por exposición de la superficie limpia a oxígeno (300 ó 80 K), o por descomposición del  $H_2O$  durante el calentamiento de multicapas adsorbidas.

Los espectros XPS proveen un fuerte soporte a los mecanismos de hidroxilación-deshidroxilación de la superficie. En base a corrimientos en los niveles de valencia del  $H_2O_{ads}$  en Zn (0001), Au y col.[155] proponen que la descomposición del  $H_2O$  es activada por oxígeno preadsorbido produciendo especies  $OH^{\delta-}_{ads}$  en el intervalo de 150 a 170 K. La desproporción de la especie hidroxilo se observa solo a T mayores que 250 K. Madey y Netzer[115] proponen un mecanismo similar para  $H_2O+O_2/Ni$  (111). En la superficie limpia la desorción de  $H_2O$  da origen a un solo pico a 170 K correspondiente a la monocapa de  $H_2O$ . Cuando el  $H_2O$  es coadsorbido con oxígeno la interacción mediante puente de H con los átomos de O vecinos origina un ordenamiento local de la capa adsorbida en la cual al ser calentada, se produce un intercambio de H para formar las especies  $OH^{\delta-}_{ads}$  a 120 K. Finalmente a  $T \geq 250$  K el  $H_2O$  es reformada por la reacción de desproporción y desorbe.

En Ni (110) a partir de medidas hechas con UPS, TDS y FT, se han encontrado tres intervalos de temperatura diferentes para la interacción con  $H_2O$ [6,49,141,154]. Para bajas temperaturas ( $T \leq 150$  K), el  $H_2O$  fisisorbe con una energía de unión de 62,7 kJ/mol[49]. A  $T \geq 350$  K el  $H_2O$  disocia en  $H_2$  y  $O_{ads}$ , hasta formar una capa superficial de oxígeno[6] y en intervalo de 270 a 350 K el  $H_2O$  solamente se adsorbe en presencia de oxígeno con la aparición de dos picos de UPS asignados a la entidad  $OH^{\delta-}$ . Cuando se calienta, las especies  $OH^{\delta-}$  se recombinan desorbiendo  $H_2O$  a 350 K, dejando sobre la superficie un determinado cubrimiento de oxígeno.

Dado nuestro interés en el comportamiento de sustratos policristalinos con diferente grado de rugosidad, resul-

ta interesante analizar los resultados de Carley y col. [156] en monocristales de Ni (210) cuyas superficies poseen rugosidad atómica. Las superficies limpias de Ni (210) expuestas a vapor de  $H_2O$  a 77 K y calentadas a temperatura ambiente desarrollan una hidroxilación parcial a 155 K. La interacción de  $H_2O$  con bajos cubrimientos de oxígeno predosado a 297 K, es análoga a la observada en la superficie limpia a diferencia que la concentración de la especie  $OH^{\delta-}$  es mayor y aparece a menor temperatura (138 K). A 180 K todos los oxígenos han sido hidroxilados siendo regenerados por una reacción de desproporción a mayor temperatura. En estos casos persiste una considerable concentración de  $H_2O$  adsorbida aún a temperatura ambiente, la cual es señalada por los autores como resultado de una unión  $H_2O$ -metal más intensa debido a la presencia de oxígeno en la superficie [118,151], la mayoría de las especies  $OH^{\delta-}$  son generadas a baja temperatura y son estables hasta 297 K donde aún una significativa concentración de  $H_2O$  permanece adsorbida en forma molecular [156],

El sistema coadsorbido  $H_2O+O_2$  ha sido ampliamente estudiado también en distintos planos cristalinos de Ag, (110) [5,19], (100) y (311) [29]. En superficies de Ag (110) con oxígeno preadsorbido el  $H_2O$  muestra cuatro picos de desorción [5,119]: a) uno a 170 K (como en las superficies libres de oxígeno) debido a la desorción de  $H_2O$  de multicapas; b) a 200 K desorción de moléculas unidas por puente hidrógeno en la segunda capa de acuerdo a una estructura de hielo hexagonal; c) a 240 K, desorción de la primera capa la cual está estabilizada por la presencia de oxígeno y d) a 320 K, moléculas de  $H_2O$  resultantes de la reacción de desproporción de los grupos hidroxilos. A partir de medidas EELS se detecta la generación de estos grupos en la superficie entre 205-255 K siendo inestables a temperaturas mayores que 320 K. En superficies de Ag (100) y Ag (311) el comportamiento es muy similar [29]. La especie  $OH_{ads}^{\delta-}$  está presente en la superficie a 80 K desproporcionándose a  $\sim 300$  K.

En Pt (111) la adsorción de  $H_2O$  a 100 K es molecular. La EMDT indica un pico de desorción de orden cero, con una velocidad máxima de desorción de la monocapa a 180 K [118]. La coadsorción de oxígeno atómico conduce a un incremento en la temperatura de desorción de  $\sim 30$  K ( $T_p = 210$  K) [117,118,151]. Resultados XPS indican que la desproporción del  $OH^{\delta-}$  es el paso determinante de la velocidad de desorción de  $H_2O$  [152]. Los grupos hidroxilos adsorbidos fueron caracterizados por UPS y EELS en el intervalo de temperatura de 150 a 215 K [151,153]. Es interesante hacer incapié en la coincidencia de que por encima de 200 K en

Pt ocurren: a) la formación de  $H_2O$  a partir de oxígeno e hidrógeno adsorbidos<sup>[153]</sup> y b) la desorción de  $H_2O$  desproporción de especies hidroxilo. Esta temperatura en común sugiere que los grupos  $OH_{ads}^{\delta-}$  son intermediarios en la reacción de  $H_2O$  aún a bajas temperaturas<sup>[153]</sup>.

#### IV.1.6. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL EN LA REACTIVIDAD DE LA SUPERFICIE

La rugosidad superficial activa la descomposición del  $H_2O$ . Uno de los trabajos que provee evidencia directa de este efecto es el realizado por Heras, Papp y Spiess<sup>[128]</sup> en diferentes superficies de Co. Cuando una superficie de Co (0001) se cubre con  $H_2O$  a 110 K los cambios de FT y el espectro UPS con los tres picos característicos del  $H_2O$  indican solamente especies adsorbidas molecularmente. Estas pueden ser totalmente desorbidas por calentamiento hasta  $\sim 300$  K, dejando una superficie limpia. Cuando a esta superficie se le introducen defectos superficiales por bombardeo con Ar, durante la termodesorción, el espectro UPS muestra la presencia de productos de descomposición. Por lo tanto, mientras que una superficie de Co (0001) puede ser oxidada solamente a  $T \geq 350$  K, una superficie atómicamente rugosa descompone el agua a menor temperatura, en el caso del Co (11 $\bar{2}$ 0) a 298 K. Jupile y otros<sup>[134]</sup> observaron la misma tendencia en Re. Ellos investigaron la adsorción y disociación de agua entre 80 y 500 K en dos diferentes superficies, una escalonada Re(16(0001) x 2(1101)) y el plano basal de Re (0001). En la superficie rugosa el  $H_2O$  disocia aún a 80 K mientras que en Re (0001) la disociación ocurre durante la termodesorción entre 190 y 240 K.

En películas policristalinas de Fe, Co y Ni<sup>[147]</sup> también se observa un aumento de la descomposición de agua en superficies de mayor rugosidad superficial (menor FT).

#### IV.1.7 CONCLUSIONES DE LA SECCION

De este panorama de resultados recopilados en la bibliografía del sistema  $H_2O$ /metales, (la mayoría de ellos de muy reciente data, incluso posteriores a la iniciación del presente trabajo de tesis), podemos sacar un conjunto de conclusiones que nos prestarán una valiosa ayuda en la discusión de nuestros resultados.

1.- La adsorción molecular de  $H_2O$  ocasiona siempre la disminución de la función trabajo del metal. El valor absoluto de esta magnitud como su dependencia con el cubrimiento es sensible a la formación de la primera bicapa, más que a las subsecuentes multicapas, aportando valiosa información del mecanismo de formación de la misma.

2.- El  $H_2O$  adsorbida a bajas temperaturas presenta fuertes asociaciones tipo puente de hidrógeno, originando estructuras bien ordenadas similares a las de hielo.

3.- La fuerte interacción entre el agua y el oxígeno adsorbido puede favorecer o inhibir la formación de la bicapa ordenada, según las características estructurales del metal.

4.- En la mayoría de los metales la descomposición del  $H_2O$  tiene lugar durante la EMDT.

5.- El oxígeno preadsorbido activa la disociación del  $H_2O$ , ocasionando cambios en el espectro de termodesorción.

6.- La desproporción de la especie  $OH^{\delta-}$ , identificada como principal intermediaria en la reacción de descomposición de  $H_2O$ , conduce a la desorción de  $H_2O$  y la formación de una capa de oxígeno atómico en la superficie.

7.- La rugosidad superficial activa la descomposición del agua, disminuyendo la energía de activación para la reacción y por tanto la temperatura a la cual se produce.

#### IV.2 ADSORCION DE $H_2O$ SOBRE PELICULAS DE Cu PURAS RECO- CIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS (CICLO 0)

##### IV.2.1 CAMBIOS DE LA FUNCION TRABAJO DEBIDO A LA ADSORCION DE $H_2O$

Los cambios en FT producidos por la adsorción de N moléculas de  $H_2O$  son expresados como  $\Delta e \psi_i = e \psi_i(N) - e \psi_i$  donde  $e \psi_i(N)$  es el valor de FT con N moléculas de  $H_2O$  adsorbidas por  $m^2$  de superficie geométrica del depósito y  $e \psi_i$  es el valor de FT de la película limpia.

Durante la dosificación a 77 K, el espectrómetro de masa no detecta la presencia de  $H_2O$  en la fase gaseosa aún a elevados cubrimientos. Por lo tanto, es lícito suponer que el coeficiente de adherencia del  $H_2O$  en pelí

culas de Cu es constante e igual a uno. Numerosas publicaciones [106, 116, 125] revelan que el area bajo la curva EMDT de  $H_2O$  crece linealmente con la exposición desde cubrimiento cero hasta la formación de multicapas, indicando una probabilidad de adherencia constante en todo éste intervalo de cubrimiento a temperatura menor que 100 K. Por otro lado la probabilidad de que una cierta fracción de moléculas de  $H_2O$  que llegaron a la superficie, enfriada a 77 K, se desorban irreversiblemente sin ser detectadas por el espectrómetro de masa en un régimen  $\sim 5 \times 10^{-9}$  Pa es muy pequeña. Además dicha fracción debería mostrar una dependencia con el cubrimiento la que sería detectada a partir de la EMDT, para altos cubrimiento, lo cual no tuvo lugar.

En base a ésta evidencia es posible determinar el cubrimiento de  $H_2O$  ya que el número de moléculas dosadas son adsorbidas en su totalidad uniformemente en la superficie de la película de cobre. El valor del cubrimiento superficial es calculado como el cociente entre la cantidad de moléculas adsorbidas, N y la necesaria para cubrir con una monocapa toda la superficie del adsorbente,  $N_s$ . Para determinar el valor de  $N_s$ , se supone que es coincidente con el número de moléculas adsorbidas cuando FT no varía por un posterior dosaje de  $H_2O$ .

#### IV.2.1 a) PELICULAS DE CU DEPOSITADAS SOBRE VIDRIO PYREX

La adsorción de  $H_2O$  en películas de Cu con diferente ordenamiento estructural (distinto TR) ocasionó siempre la disminución de FT. La excepción lo constituyen aquellos depósitos recocidos a 77 K, dónde FT permanece constante a pesar de la adsorción de  $H_2O$ . Este extraño comportamiento solo fue detectado en películas evaporadas sobre vidrio Pyrex.

En la figura IV.2 se indican las variaciones de FT debidas a la adsorción de  $H_2O$  en películas de Cu recocidas a diferentes TR. Es interesante señalar la sensibilidad del cambio de FT,  $\Delta e\psi_i(N)$  en relación a la estructura superficial. Dos películas recocidas a 77 y 196 K muestran un comportamiento completamente diferente (fig. IV.2). En la recocida a menor TR el  $\Delta e\psi_i(N)$  es practicamente cero hasta un valor de  $N = 5,72 \times 10^{18}$  moléc/m<sup>2</sup>. Cuando TR = 196 K, la adsorción de las primeras moléculas que llegan a la superficie ( $0,52 \times 10^{18}$  moléc/m<sup>2</sup>)

producen un significativo cambio en FT (  $-0,10$  eV ). Evidentemente, si bien en el rango de 77 a 196 K, los depósitos limpios de Cu no manifiestan una apreciable variación de su FT y RE (ver Cap. IV Pág.127) sufren un importante cambio estructural que es reflejado en sus propiedades adsorptivas.

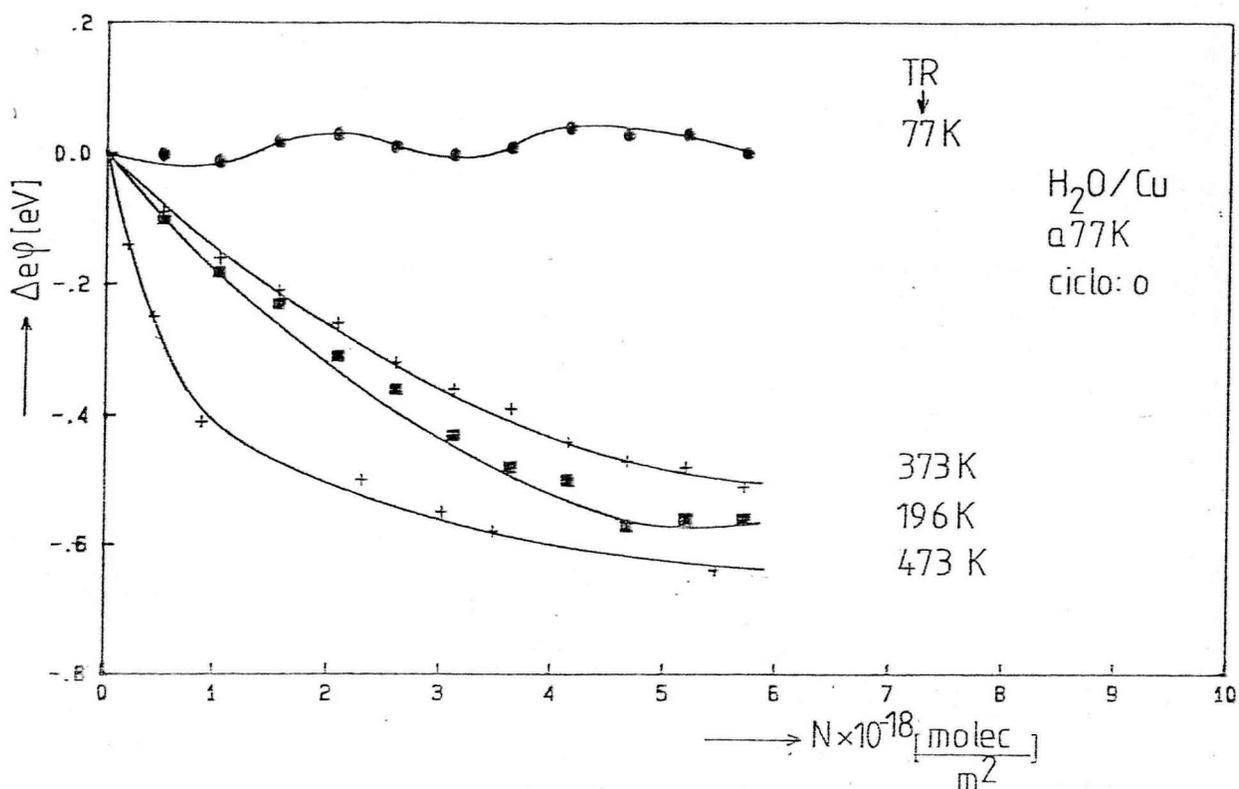


Fig. IV.2 Cambios en la función trabajo causados por la adsorción de  $H_2O$ , ciclo 0. Los depósitos fueron condensados sobre vidrio Pyrex y recocidos a 77, 196, 373 y 473 K.

Este particular comportamiento de FT durante la adsorción de  $H_2O$  en películas recocidas a 77 K. También ha sido observado en Au<sup>[148]</sup> pero aún no ha sido interpretado. La constancia de FT durante la adsorción, normalmente es atribuida a un coeficiente de adherencia muy bajo (no tiene lugar adsorción efectiva) o a un proceso de reconstrucción superficial (inclusión de la especie adsorbida en la red del sustrato). Sin embargo en nuestro caso se comprueba la adsorción del  $H_2O$  pues es posible termodesorberla y registrar con el espectrómetro de masa un pico de termodesorción definido. Por otro lado, si bien la penetración de determinadas especies en la red cristalina, hace que FT permanezca constante durante la adsorción<sup>[102-104]</sup>, este mecanismo ocurre solamente con especies de limitadas dimensiones (átomos de

O e H) que requieren desplazamientos pequeños de los átomos metálicos para ser incorporados.

Con respecto a las películas recocidas a 473 K (fig. IV.2), tanto el cambio máximo de FT (- 0,64 eV) como la pendiente inicial exceden los valores correspondientes a depósitos recocidos a menor TR, inclusive los recocidos a 373 K, (fig. IV.2) cuyo preferencial plano presente en la superficie es el (111) igual que los recocidos a 473 K (ver capítulo III, página 91).

Tabla IV.1

Valores de la componente normal del momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la molécula de  $H_2O$  adsorbida en películas de Cu, recocidas a diferentes TR. Ciclo 0

Tipo de Sustrato	TR [ K ]	$e \psi_i$ [ eV ]	$\mu_{\perp}$ [ $10^{30}$ x C.m. ]
Pyrex	77	4.40	-
Pyrex	196	4,53	1,70
Pyrex	373	4,77	1,53
Pyrex	473	4,94	4,90
Cu (111) policristalino	77	4,40	2.20
Cu (111) policristalino	473	4,96	5,00

Como hemos mencionado antes, la pendiente inicial del cambio de FT en función del número de moléculas adsorbidas está estrechamente relacionada con la componente normal del momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la molécula de  $H_2O$  adsorbida. Para una mejor comparación se muestran en la tabla IV.1 los valores de  $\mu_{\perp}$  correspondientes al primer ciclo de adsorción de  $H_2O$  en depósitos de Cu recocidos a distintas temperaturas. Los valores listados han sido calculados en forma aproximada, a partir de la pendiente del cambio de FT en función de N, cuando N tiende a cero  $d(\Delta e \psi_i) / dN_{N \rightarrow 0}$  [77d]. El momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la molécula de  $H_2O$  adsorbida es un poco mayor en las películas depositadas sobre sustrato metálico. En general podemos considerar que el valor de  $\mu_{\perp}$  no depende de TR del de-

pósito, pues excepto en la recocidas a 473 K cuyo  $\mu_{\perp}$  es similar al de la molécula libre ( $\mu_0 = 6,133 \times 10^{-30}$  Cm), en los demás depósitos permanece aproximadamente constante. Dado que el momento dipolar permanente de la molécula de  $H_2O$  es elevado, el menor valor de  $\mu_{\perp}$  debe considerarse como una indicación directa de la orientación de la molécula en la superficie.

#### IV.2.1 b) PELICULAS DEPOSITADAS SOBRE CU (111) POLICRISTALINO

Para estas películas los cambios  $\Delta e \psi_i$  en función del número de moléculas de  $H_2O/m^2$  se indican en las figuras IV.3 y 4. Cuando las películas son tratadas térmicamente a temperaturas superiores a la ambiente ( $T_R = 373$  y  $473$  K) los cambios de FT debido a la adsorción de  $H_2O$  son exactamente iguales a los observados en las depositadas sobre vidrio Pyrex (Fig. IV.2). Tanto el cambio máximo de FT como la pendiente inicial ( $d \Delta e \psi_i / dN$ ) $_{N \rightarrow 0}$  son coincidentes.

Sin embargo, las películas recocidas a 77 K (fig. IV.3 y 4) muestran un comportamiento diferente. La FT no permanece constante durante la adsorción sino que experimenta una disminución sensible desde el primer agregado de  $H_2O$ . Para alcanzar el máximo cambio de FT ( $-0,95$  eV) el número de molécula dosadas es aproximadamente tres veces la cantidad necesaria para saturar cualquier otra película. Como hemos señalado previamente (pág. 120) la FT es sensible a la formación de la primera bicapa más que a las subsiguientes multicapas. Por lo tanto la saturación de esta magnitud (cambio máximo de FT) indica que la superficie está completamente cubierta. El hecho de que los depósitos recocidos a 77 K requieren mayor número de moléculas para completar la monocapa indica que el área adsortiva y por lo tanto el factor de rugosidad es mucho mayor que en las películas recocidas a mayor temperatura, como ya habíamos puntualizado al referirnos a las propiedades de los depósitos limpios.

Debemos remarcar que el valor de  $\Delta e \psi_{\max}$  de saturación de estas películas cuya FT es  $4,40$  eV (muy próximo a la de un monocristal de Cu(110)), concuerda con la disminución medida por Spitzer y Lüth[122] en Cu(110) para una exposición de  $H_2O$  a saturación, ( $-0,92$  eV). Bange y col[106] también informan un cambio máximo similar de FT ( $-1,080$  eV) cuando superficies de Cu (110) son

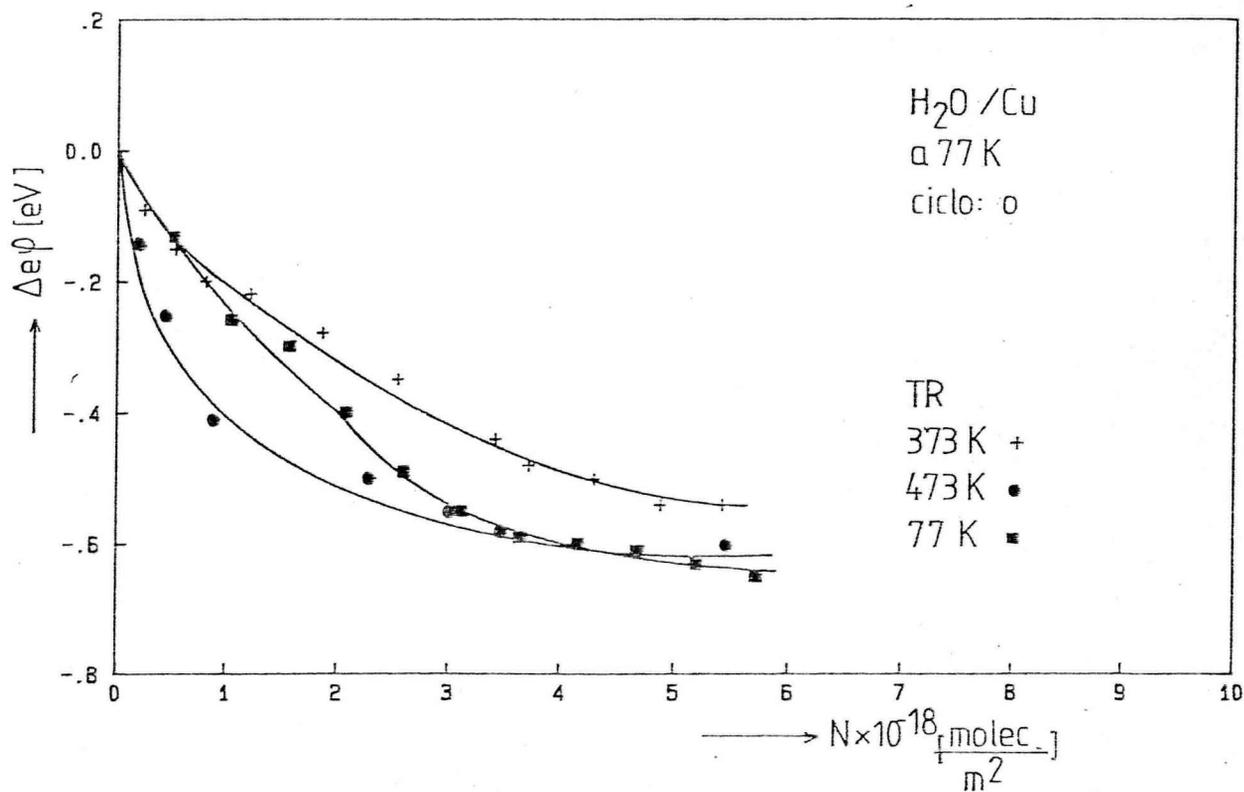


Fig. IV.3 Cambios en la función trabajo causados por la adsorción de  $H_2O$ , ciclo 0, en películas sobredepositadas. Se indica la temperatura de recocido, TR de cada depósito.

expuestas a un flujo continuo de  $H_2O$  a 100 K.

#### IV.2.1.c. PELICULAS DE Cu COAGULADAS

Con objeto de interpretar la constancia de FT durante la adsorción de  $H_2O$  en películas condensadas sobre sustrato amorfo (vidrio Pyrex) y recocidas a 77K, concentramos nuestro interés en tratar de reproducir este comportamiento en depósitos sometidos a diferentes tratamientos.

Para explicar la no variación de FT por la adsorción de  $H_2O$  se pensó en dos mecanismos plausibles:

a. La descomposición parcial de  $H_2O$  a través de un proceso no activado térmicamente, produciendo especies tales como HO, H y O en la superficie, dando origen a un efecto de compensación entre el cambio de FT inducido por los productos de descomposición ( $> 0$ , ver sección IV.7 ,pág. 170) y el cambio debido al  $H_2O$  adsorbida no disociada ( $< 0$ ).

b. Que estas películas condensadas y recocidas a 77K presenten como en Ag [87], una estructura de islas interconectadas con una alta densidad de huecos o poros superficiales.

de los poros, desapareciendo de la superficie, sin modificar el potencial superficial de la película. El hecho de que las películas de Cu depositadas sobre sustrato amorfo presenten factores de rugosidad tan elevados (discutidos en la sección III.3.3, pág. 105) avalan esta suposición.

Tanto el caso a como el b proveen un cambio de FT debido a la adsorción de  $H_2O$  igual a cero, es por eso que se requirió una confirmación experimental. Para analizar el primer caso fue necesario investigar cuidadosamente los diferentes estados de oxidación de películas de Cu. Para ello no sólo se amplió el estudio de la interacción de agua, sino también el comportamiento del O con estos depósitos (ver sección IV.7 y IV.8, pág. 170). Tanto los resultados del presente trabajo como los que se informan en bibliografía para la adsorción de  $O_2$  [102, 105] y de  $H_2O + O$  [50, 106, 157] en diversas superficies monocristalinas de Cu, indican que el agua se descompone a temperaturas superiores a 180K siendo los productos principales de descomposición OH, H y O. El incremento de FT debido a la adsorción de O en estas películas (recocidas a 77K) es de +0,65 eV (ver Tabla III.5 pág. 95), comparable y de signo contrario al cambio de FT debido al  $H_2O$  cuando la película no tiene poros (sustrato metálico, pág. 131), sin embargo el estudio intensivo de la coadsorción de  $O_2 + H_2$  en estas superficies de Cu ha indicado que la presencia de átomos de O adsorbidos conduce a importantes cambios en la evolución de FT durante la termodesorción y en especial en la temperatura del pico de desorción de  $H_2O$ , respecto al observado en películas con oxígeno (ver sección IV.8, pág. 180). En consecuencia el pretendido efecto de compensación no puede ser sustentado.

Para evidenciar el efecto estructural propuesto en el segundo caso, se utilizó la propiedad que tienen las películas de Cu de coagularse al ser sometidas a elevadas temperaturas. La falta de continuidad eléctrica y el aspecto topológico observado en las micrografías SEM (detalladas en sección III.2.4 pág. 94) han confirmado que la estructura de estos depósitos se caracteriza por la existencia de islas metálicas separadas por profundos canales o poros (ver Cap. III. pág. 94)

La adsorción de  $H_2O$  sobre este tipo de películas no produce cambios en el potencial superficial. La Fig. IV.5 muestra los cambios de FT debidos a la adsorción de cantidades controladas de agua en una película de  $\approx 20nm$  de espesor, tratada térmicamente a  $T \approx 673 K$  durante 6 hs. Igual que en las películas de Cu recocidas a 77 K condensadas sobre vidrio Pyrex, la adsorción de aproximadamente  $5 \times 10^{18}$  molec. de  $H_2O/m^2$  no produce cambios en FT.

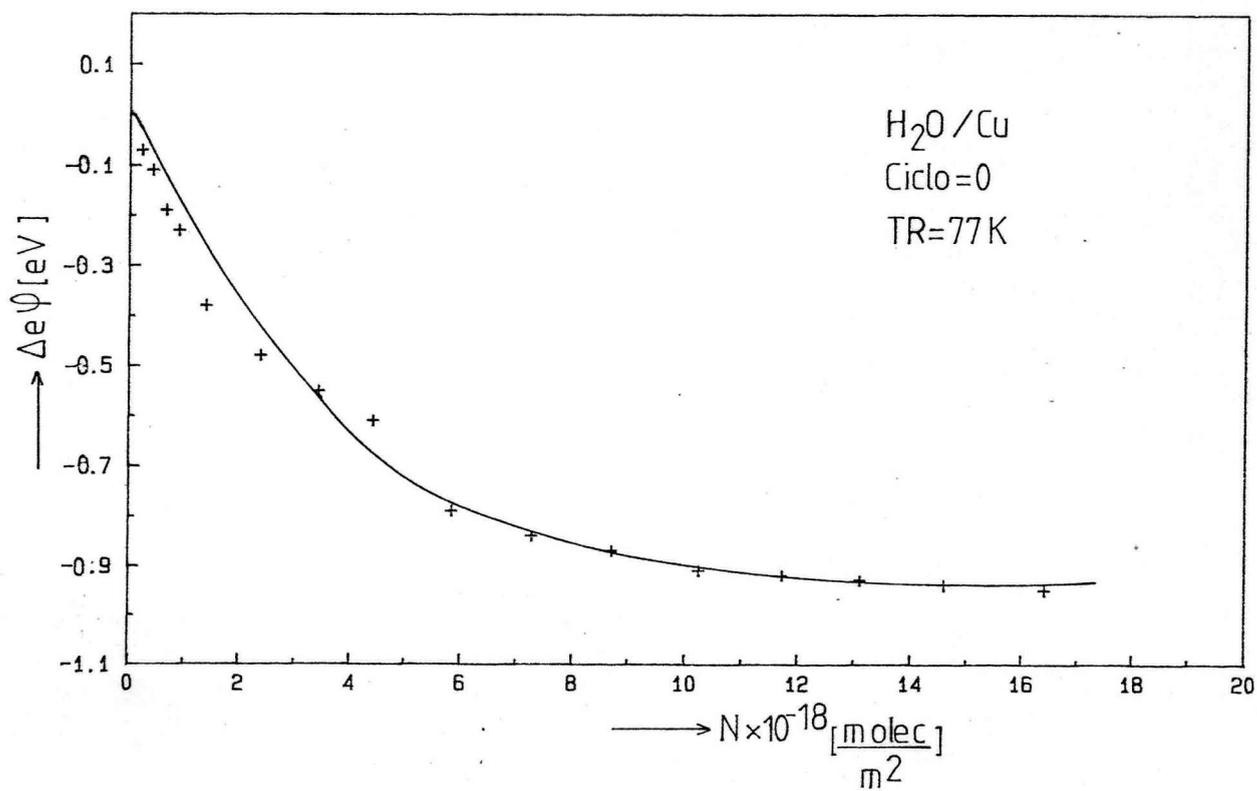


Fig. IV.4. Cambios en la función trabajo debidos a la adsorción de  $16,4 \times 10^{18}$  moléculas de  $H_2O \cdot m^{-2}$  en una película condensada sobre Cu(111) policristalino y recocida a 77 K.

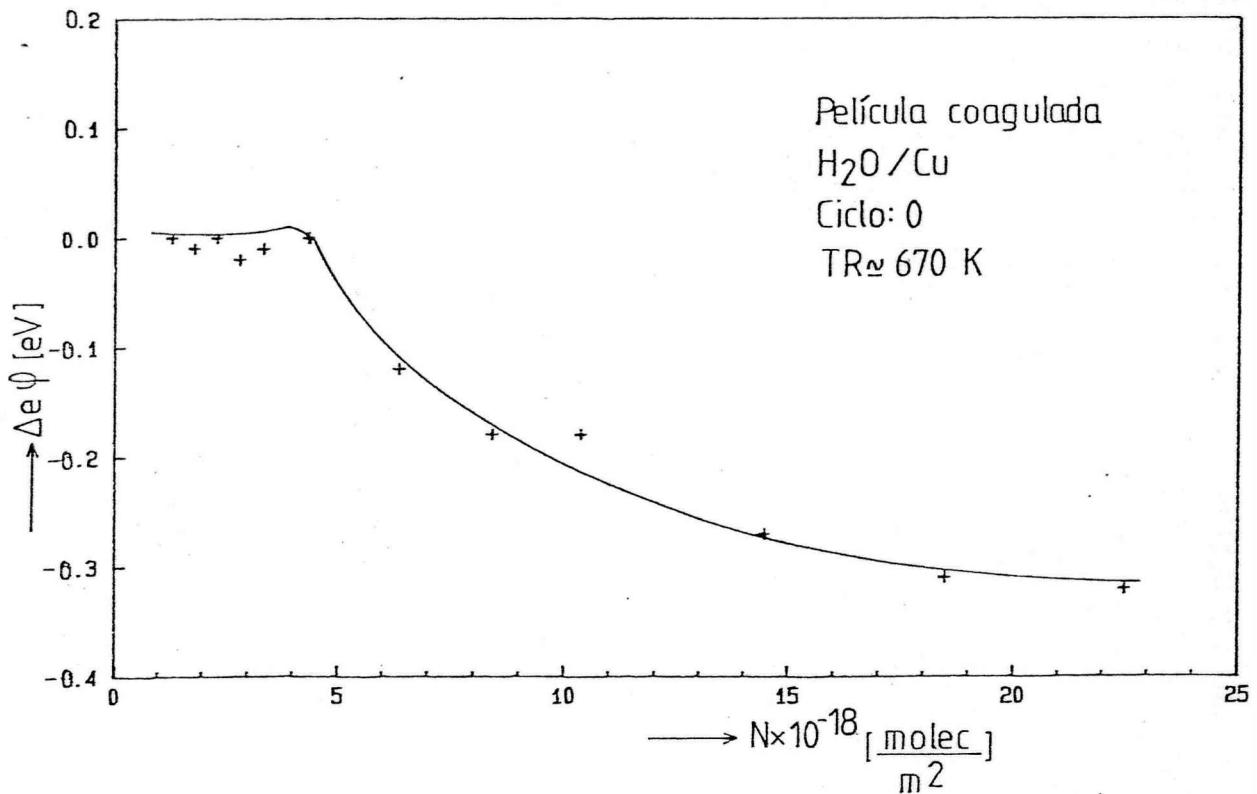


Fig. IV.5 Cambios en la función trabajo por la adsorción de H<sub>2</sub>O en películas coaguladas,  $N_0 = 22,48^{18}$  molec./m<sup>2</sup>.

Con el objeto de determinar cual es la capacidad de los poros se siguió agregando H<sub>2</sub>O en el mismo experimento. Cuando el total de moléculas adsorbidas es de  $\sim 6,34 \times 10^{18}$  molec. de H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>, FT de la película acusa una disminución de -0,12 eV. Por lo tanto una vez superado el volumen de los poros, equivalente a  $5 \times 10^{18}$  molec. de H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>, las moléculas se adsorben sobre la superficie ocasionando una disminución de FT del depósito.

Los poros en las películas coaguladas son bastante estables comparados con los de los depósitos recocidos a 77 K, pues han sido formados  $T = 673$  K, pudiendo ser tratados en forma reversible desde la temperatura de formación hasta criogénicas sin perder sus propiedades. Por el contrario en las películas recocidas a TR = 77 K los poros son inestables térmicamente pues el calentamiento activa la difusión de los átomos metálicos rellenando los canales que separan las islas.

Este tipo de estructuras porosas en metales de no muy elevado PF (Cu, Ag, Au) ha sido confirmado no solo a través de sus propiedades adsorptivas sino también ópticas. Seki y Philpott<sup>[158]</sup> en un estudio de espectroscopía Raman investigaron las propiedades de películas de Ag tipo islas. Los depósitos fueron preparados directamente por condensación a elevada temperatura (363 K), obteniéndose islas de  $\sim 10$ nm de espesor y 100 a 200 nm de extensión. También investigaron la formación de películas a igual temperatura de deposición pero sobre diferentes sustratos. Cuando la deposición se efectuó sobre cuarzo (sustrato amorfo) se obtuvo una película de Ag

porosa mientras que cuando la deposición se efectuó sobre un sustrato ordenado como zafiro, los depósitos no presentaron poros[159]. Estos resultaron están en perfecto acuerdo con los que hemos derivado de medidas de FT, RE y SEM de películas crecidas en vidrio Pyrex y Cu (111) policristalino, las cuales han sido ampliamente detalladas en el Cap. III.

Puntualizando, las películas condensadas sobre sustrato amorfo y recocidas a 77 K, manifiestan a través de la constancia de FT durante la adsorción de  $H_2O$ , la presencia de poros, mientras que las depositadas sobre sustrato metálico (parcialmente texturado) si bien poseen un elevado factor de rugosidad, indican la ausencia de poros ( $\Delta e\psi \neq 0$ ). Los sucesivos ciclos de adsorción-desorción de  $H_2O$  realizados en películas porosas indican claramente que estas cavidades crean en la película sitios activos de gran reactividad (ver secciones subsiguientes).

La temperatura a la cual la difusión de los átomos metálicos es suficiente para la eliminación de los poros, en el caso de la Ag[87] es  $\approx 170$  K, correspondiendo a una temperatura reducida  $\Gamma = 0,14$  ( $TF(Ag) = 1234$  K). Para el cobre una  $\Gamma = 0,14$  ( $TF(Cu) = 1356$  K) significa que a una temperatura superior a 190 K se debe detectar la eliminación de los poros en Cu. Por lo tanto la adsorción de agua sobre una película recocida a mayor temperatura deberá producir un cambio de FT distinto de cero, aún si la misma ha sido condensada sobre vidrio Pyrex. En la Fig. IV.2 y Tabla IV.2 se exponen los resultados de la adsorción de agua sobre películas recocidas a 196 K, en donde el primer agregado ( $0,52 \times 10^{18}$  molec. de  $H_2O/m^2$ ) originó ya un  $\Delta e\psi = -0,12$  eV, confirmando nuestra suposición.

#### IV.2.2 CAMBIOS EN LA RESISTENCIA ELECTRICA DEBIDO A ADSORCION

En los depósitos puros de Cu recocidos a diferentes temperaturas los cambios de RE debidos a la adsorción de  $H_2O$  son menores a 3%. Estos resultados son similares a los observados por Mola[52] para el sistema  $H_2O/Au$ . La pequeña variación de RE de películas de Au debida a la adsorción de  $H_2O$  fue interpretada como evidencia de una adsorción débil del  $H_2O$  en éste metal.

#### IV.2.3 TABLAS DE RESULTADOS, (CICLO 0).

Todos los resultados discutidos en las secciones IV.2.1.a

2.1.b y IV.2.1.c son listados en las tablas IV.2.a, 2b y 3.

Para cada temperatura de recocido se indican los valores iniciales de FT y RE promedio así como los cambios en FT debidos a la adsorción a 77 K de cantidades determinadas de H<sub>2</sub>O. Se indica además en columna el número total de moléculas dosadas por unidad de superficie para cada agregado de H<sub>2</sub>O.

### IV.3 ESPECTROMETRIA DE MASA DE TERMODESORCION DEL PRIMER CICLO DE ADSORCION (CICLO 0)

#### IV.3.1 Composición de la fase gaseosa en función de la temperatura

A los efectos de presentar los datos medidos durante la termodesorción lo más claramente posible se indica el valor de presión parcial de cada especie, normalizada respecto de la presión máxima de la misma, la cual también se muestra en el gráfico.

La temperatura media  $\bar{T}$  se define como la semisuma de las temperaturas superior e inferior de la celda de medida:

$$\bar{T} = \frac{T_i + T_s}{2} \quad \text{IV.1}$$

Dónde  $T_i$  y  $T_s$  son la temperatura inferior y superior de la CM respectivamente y dan una idea del gradiente de temperatura a lo largo de la celda.

La única especie detectada durante la termodesorción fué H<sub>2</sub>O, registrándose solo ocasionalmente muy pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O, y/o N<sub>2</sub> (  $p < 10^{-9}$  Pa ).

Cuando el H<sub>2</sub>O interacciona con metales muy reactivos como Fe, Co, Ni, Al, W [124, 138, 143] se detecta durante la termodesorción el ingreso a la fase gaseosa de H<sub>2</sub> en concentraciones que pueden ser mayores que del H<sub>2</sub>O. Este hecho ha sido asignado a la descomposición parcial o total del H<sub>2</sub>O en éstos metales. En el sistema H<sub>2</sub>O/Cu sin embargo, la ausencia de cantidades apreciables de H<sub>2</sub> en la fase gaseosa indicaría que la reactividad del Cu es mínima y por lo tanto el H<sub>2</sub>O no pierde su identidad molecular durante la adsorción, o tiene lugar otro mecanismo de disociación o termodesorción que no lleva al H<sub>2</sub> como producto de descomposición principal.

En todas las películas de Cu cuya TR = 196, 373 y 473K,

Tabla IV.2.a  
Cambios de FT debidos a la adsorción de H<sub>2</sub>O, ciclo 0. Los depósitos fueron condensados sobre vidrio Pyrex y recocidos a diferentes TR (TR = 77, 196 y 373 K)

$\Sigma n \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	TR = 77 K		TR = 196 K		TR = 373 K	
	$e\psi_i = 4,40$ eV $e\psi_i(n)$ [eV]	$R_i = 75,90\Omega$ $-\Delta e\psi_i(n)$ [eV]	$e\psi_i = 4,53$ eV $e\psi_i(n)$ [eV]	$R_i = 41,397\Omega$ $-\Delta e\psi_i(n)$ [eV]	$e\psi_i = 4,77$ eV $e\psi_i(n)$ [eV]	$R_i = 10,000\Omega$ $-\Delta e\psi_i(n)$ [eV]
0,52	4,40	0	4,43	0,10	4,68	0,09
1,04	4,39	0,01	4,35	0,18	4,61	0,16
1,56	4,42	-0,02	4,30	0,23	4,56	0,21
2,08	4,43	-0,03	4,22	0,31	4,51	0,26
2,60	4,41	-0,01	4,17	0,36	4,45	0,32
3,12	4,40	0	4,10	0,43	4,41	0,36
3,64	4,41	-0,01	4,05	0,48	4,38	0,39
4,16	4,44	-0,04	4,03	0,50	4,33	0,44
4,68	4,43	-0,03	3,96	0,57	4,30	0,47
5,20	4,43	-0,03	3,97	0,56	4,29	0,48
5,72	4,40	0	3,97	0,56	4,26	0,51

Tabla IV.2.b

Cambios de FT debidos a la adsorción de H<sub>2</sub>O, ciclo 0. Los depósitos fueron condensados sobre Pyrex y recocidos a TR = 473 K y 673 K

$\Sigma n \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	TR = 473 K		TR = 670 K		R <sub>i</sub> = ∞ -Δeφ <sub>i</sub> (n) [eV]
	eφ <sub>i</sub> eφ <sub>i</sub> (n) [eV]	R <sub>i</sub> = 27,957Ω -Δeφ <sub>i</sub> (n) [eV]	$\Sigma n \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	eφ <sub>i</sub> eφ <sub>i</sub> (n) [eV]	
0,11	4,82	0,12	1,28	4,94	0
0,31	4,68	0,26	1,80	4,93	0,01
0,91	4,52	0,42	2,30	4,94	0
2,04	4,46	0,48	2,80	4,92	0,02
3,53	4,38	0,56	3,32	4,93	0,01
4,49	4,34	0,60	4,33	4,94	0,00
5,36	4,30	0,64	6,34	4,82	0,12
			8,38	4,76	0,18
			10,36	4,76	0,18
			14,45	4,67	0,27
			18,45	4,63	0,31
			22,48	4,62	0,32

Tabla IV.3  
Cambios de FT debidos a la adsorción de H<sub>2</sub>O, ciclo 0, en películas sobredepositadas

TR = 77 K		TR = 77 K		TR = 473 K	
$\Sigma n \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$e\psi_i = 4,40$ eV $e\psi_i(n)$ [eV]	$\Sigma n \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$e\psi_i = 4,39$ eV $e\psi_i(n)$ [eV]	$\Sigma n \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$e\psi_i = 4,96$ eV $e\psi_i(n)$ [eV]
	$R_i = 2,485 \Omega$ $-\Delta e\psi_i(n)$ [eV]		$R_i = 2,579 \Omega$ $-\Delta e\psi_i(n)$ [eV]		$R_i =$ $-\Delta e\psi_i(n)$ [eV]
0,52	4,27	0,21	4,32	0,20	4,82
1,04	4,14	0,41	4,28	0,45	4,71
1,56	4,10	0,66	4,20	0,89	4,55
2,08	4,00	0,89	4,16	2,30	4,46
2,60	3,91	1,39	4,01	3,02	4,41
3,12	3,85	2,38	3,91	3,48	4,38
3,64	3,81	3,43	3,84	5,46	4,36
4,16	3,80	3,43	3,78		
4,68	3,79	4,41	3,60		
5,20	3,77	5,84	3,55		
5,72	3,75	7,27	3,52		
		8,70	3,48		
		10,24	3,47		
		11,72	3,46		
		13,10	3,45		
		14,59	3,44		
		16,41			
			0,07		
			0,11		
			0,19		
			0,23		
			0,38		
			0,48		
			0,55		
			0,61		
			0,79		
			0,84		
			0,87		
			0,91		
			0,92		
			0,93		
			0,94		
			0,95		

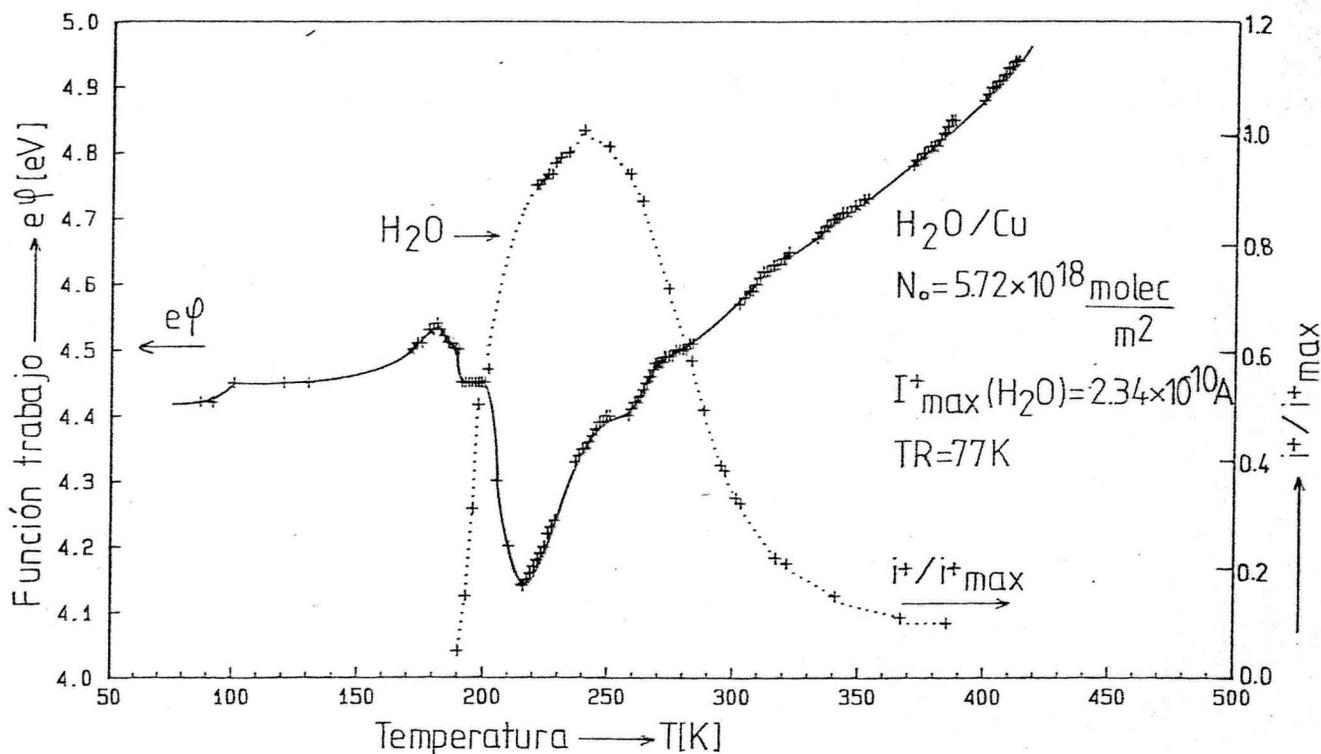


Fig. IV.6 Termodesorción de  $N_0$  moléculas del  $H_2O$   $m^{-2}$  adsorbidas, a 77 K sobre una película depositada sobre sustrato amorfo y recocido a 77 K. Se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial relativa al máximo (+...+) y la función trabajo (+——+).

independientemente del sustrato sobre el cual se han depositado (Pyrex o Cu (111) policristalino), la temperatura de pico de desorción de  $H_2O$ ,  $T_p$  es muy próxima a 200 K (ver fig. IV.7, 8 y 9). Solo en las películas de Cu recocidas a 77 K (fig. IV.6) se observa un corrimiento neto del pico a mayor temperatura de  $\sim 40$  K. Además, en estos depósitos son detectados pequeñas cantidades de  $H_2$  ( $\leq 10^{-7}$  Pa) a temperaturas inferiores a 200 K.

La tabla IV.4 muestra los valores promedios de los parámetros característicos de la termodesorción de los depósitos limpios estudiados, que presentan un gradiente térmico  $\leq 1$   $Kcm^{-1}$ . Se indica la temperatura pico, la diferencia entre la temperatura inferior y superior de la celda en torno de  $T_p$  y el valor de presión máxima en el pico de termodesorción para ambas especies  $H_2O$  o  $H_2$ . Además se indica el tipo de sustrato utilizado y  $N_0$ , el número de moléculas de  $H_2O$  dosadas antes de iniciar la termodesorción.

Es interesante analizar, además de la temperatura del máximo para cada termodesorción, como varía la forma del pico en las películas recocidas a diferente TR. Si bien los espectros de las figuras IV.6 y IV.7 corresponden a igual

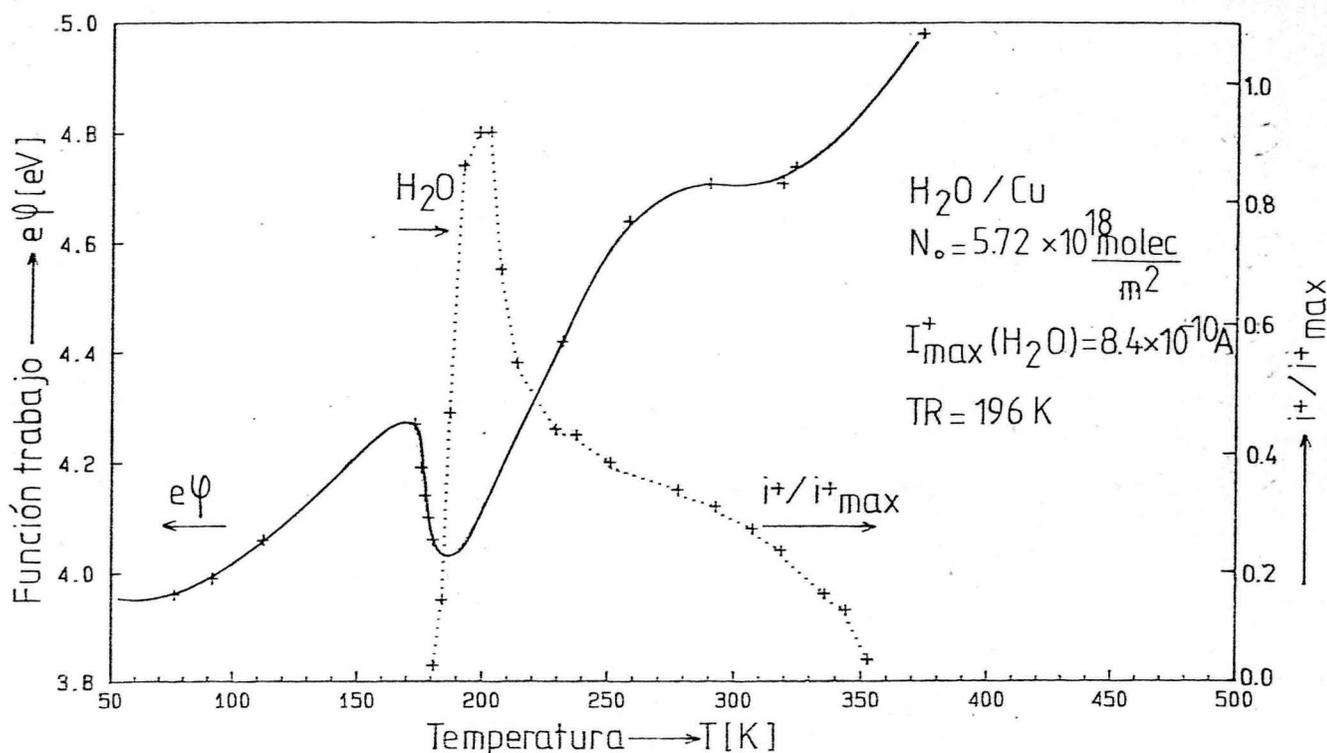


Fig. IV.7 Termodesorción de  $N_o$  moléculas de  $H_2O \text{ m}^{-2}$  durante el ciclo 0, efectuada en una película recocida a 196 K. Sustrato utilizado vidrio Pyrex. Se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial de la especie desorbida relativa al máximo (+...+) y la función trabajo (+—+).

cubrimientos inicial de  $H_2O$ , el aspecto que presentan es muy diferente. En las películas recocidas a 77 K (fig. IV.6) además del corrimiento del pico a mayor temperatura respecto a las películas recocidas a  $> TR$  se observa un ensanchamiento del mismo. La desorción de  $H_2O$  comienza a 190 K y se extiende hasta 350 K. Mientras que las películas recocidas a 196 K (Fig. IV.7) el pico cuyo máximo aparece a 200 K alcanza a ser resuelto distinguiéndose perfectamente un hombro a mayor temperatura debido al cual la desorción del  $H_2O$  continúa también hasta  $\sim 350$  K.

La forma del pico de termodesorción está influenciada en gran medida por los gradientes térmicos que se establecen en la celda, por lo tanto este factor fue tenido en cuenta expresamente. Como se indica en la tabla IV.4 las comparaciones se realizan entre experiencias que no superan un gradiente máximo de  $1 \text{ K cm}^{-1}$ .

A diferencia de los anteriores los depósitos recoci-

Tabla IV.4

Datos característicos de los espectros de termodesorción correspondientes al ciclo 0 de películas recocidas a diferentes TR

TR [K]	$N_0(\text{H}_2\text{O}) \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$T_p$ [K]	$P_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) \times 10^4$ [Pa]	$T_s - T_i$ [K]	$T_p$ [K]	$P_{\text{max}}(\text{H}_2) \times 10^7$ [Pa]
77 <sup>1</sup>	5,72	238	13,11	-6	162	1,44
77 <sup>2</sup>	5,72	225,2	1,96	+16	200	3,19
77 <sup>2</sup>	16,41	248,8	12,77	+18	112	1,26
196 <sup>1</sup>	5,72	199,0	11,17	+5	---	----
373 <sup>1</sup>	5,72	213,0	6,65	+15	---	----
473 <sup>1</sup>	5,36	219,0	7,18	+16	---	----

1 Sustrato vidrio Pyrex

2 Sustrato Cu(111) policristalino.

dos a 373 y 473 (fig. IV.8 y IV.9) presentan picos perfectamente resueltos cuyo ancho a media altura no supera los 11K. En los recocidos a 373 K aparece otro máximo pequeño a mayor temperatura  $\sim$  250 K. Cuando la película ha sido recocida a 473 K el espectro presenta un solo pico angosto cuyo máximo aparece a 219 K.

Para analizar los espectros de termodesorción de las películas recocidas a 77 K, pero depositadas sobre un sustrato de Cu (111) policristalino hay que tener en cuenta que el cubrimiento inicial de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $16,4 \times 10^{18}$  moléculas / m<sup>2</sup>, es aproximadamente tres veces el de los demás depósitos. Como se señaló previamente (pág. 131) en estos casos se requirió mayor número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  para alcanzar el valor de saturación de FT. A priori uno esperaría un pico ancho dónde la desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  sea apreciable durante un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, en la fig. IV.10b se observa un pico bien definido cuyo ancho a media altura no supera los 25 K. la alta concentración inicial en la superficie hace que las primeras trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  se detecten a bajas temperaturas (103 K), pero no se manifiestan hombros o ensanchamientos apreciables del pico. El espectro por lo tanto presenta una región extensa (100 a 220 K) previa al pico de desorción dónde se detecta un nivel de  $\text{H}_2\text{O}$  prácticamente constante y no superior a  $8 \times 10^{-5}$  Pa. A  $T > 220$  K comienza a levantarse

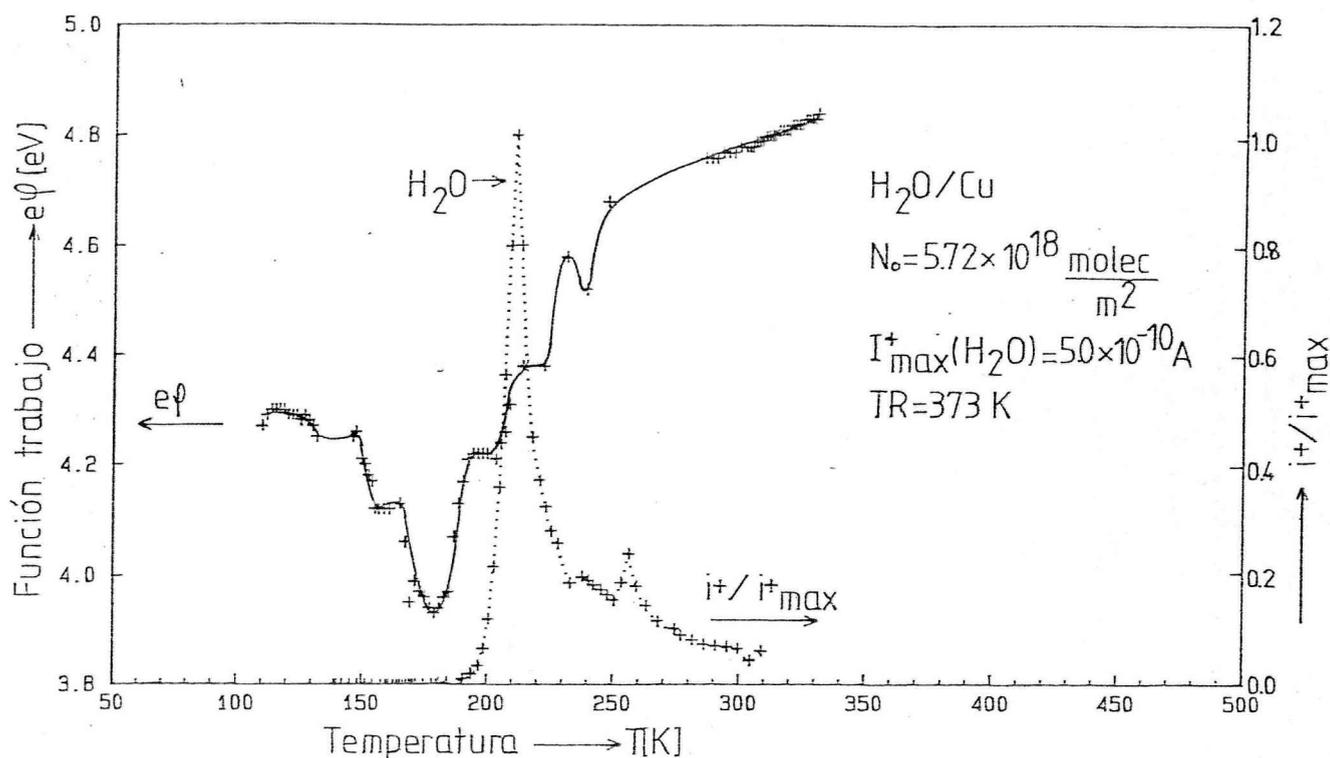


Fig. IV.8 Termodesorción ciclo 0, de  $N_e$  moléculas de  $H_2O$  desde una película cuya  $TR = 373 \text{K}$  se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial de la especie desorbida relativo al máximo (+....+) y la función trabajo (+—+). Sustrato vidrio Pyrex.

el pico cuyo máximo aparece a  $249 \text{K}$ . La desorción de  $H_2O$  es apreciable hasta  $T > 300 \text{K}$ .

En la fig. IV.10a, se repitió el experimento de EMDT pero con menor cubrimiento de  $H_2O$ . El pico relativo al máximo de presión registrado durante la termodesorción, contrariamente a lo esperado se ensancha siendo apreciable la desorción de  $H_2O$  desde  $170$  a  $330 \text{K}$ , con un ancho a media altura de  $\sim 79 \text{K}$ . En realidad para una correcta comparación ambos espectros (fig. IV.10a y b) deben ser normalizados respecto al máximo de presión del pico de mayor cubrimiento inicial. En éste caso el pico de la fig. IV.10a queda circunscripto a la base del de mayor cubrimiento con una altura inferior al 20% del mismo.

#### IV.3.2 VARIACION DE LA FUNCION TRABAJO DURANTE LA TERMODESORCION

Durante la termodesorción además de la composición

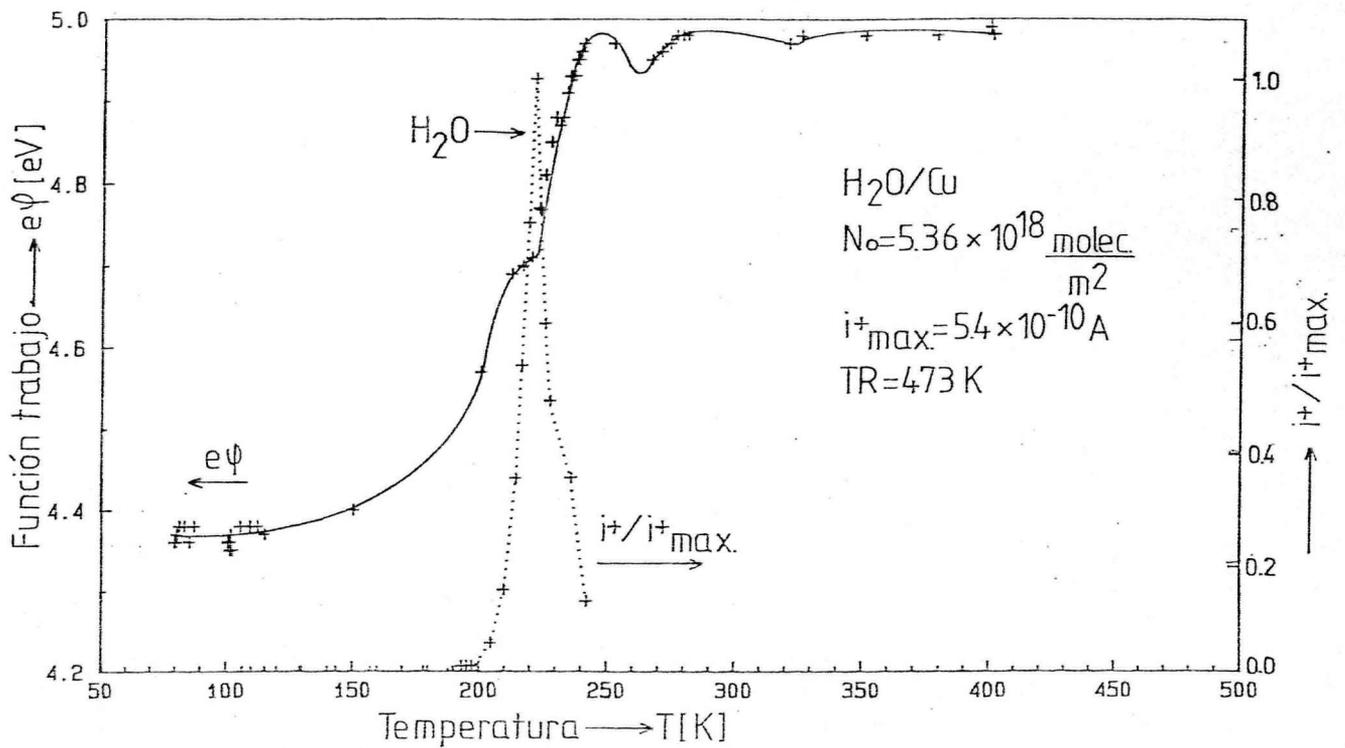


Fig. IV.9. Termodesorción de  $N_o$  moléculas de  $H_2O$   $m^{-2}$  durante el ciclo 0 en una película recocida a 473 K. Se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial de la especie desorbida relativa al máximo (+ ... + ... +) y la función trabajo (+ — +). Sustrato vidrio Pyrex.

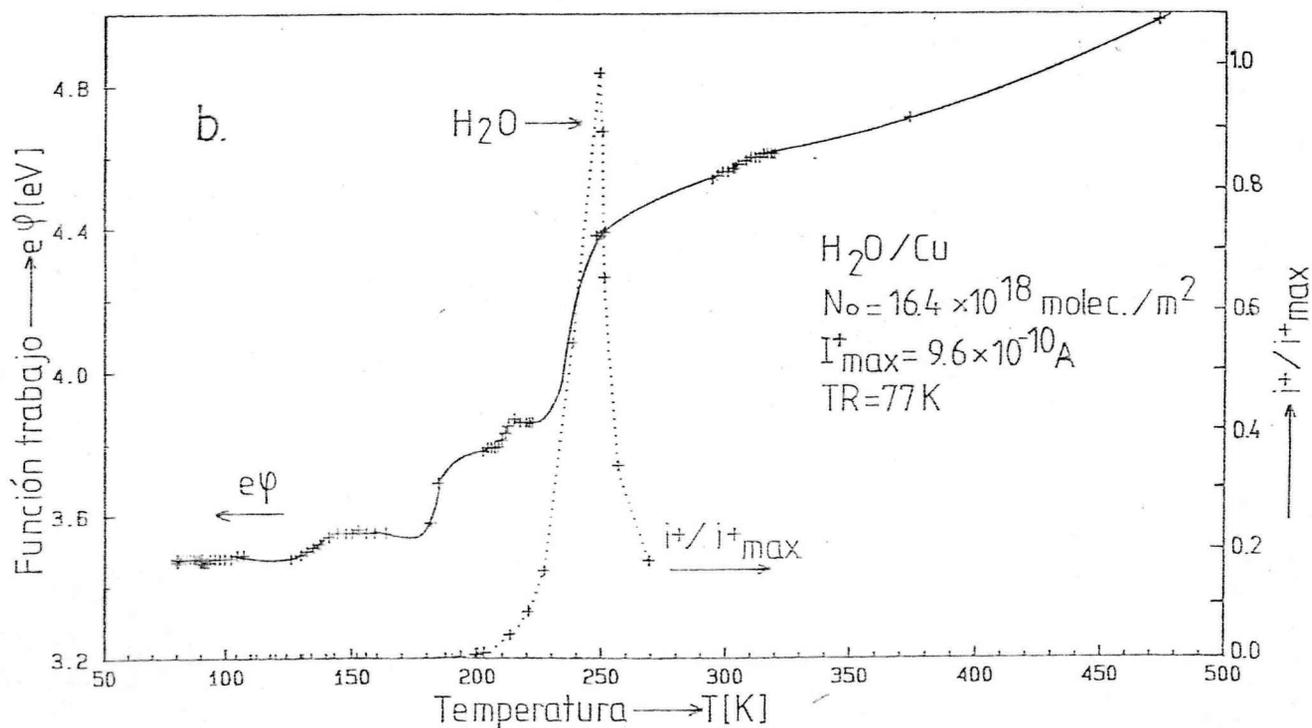
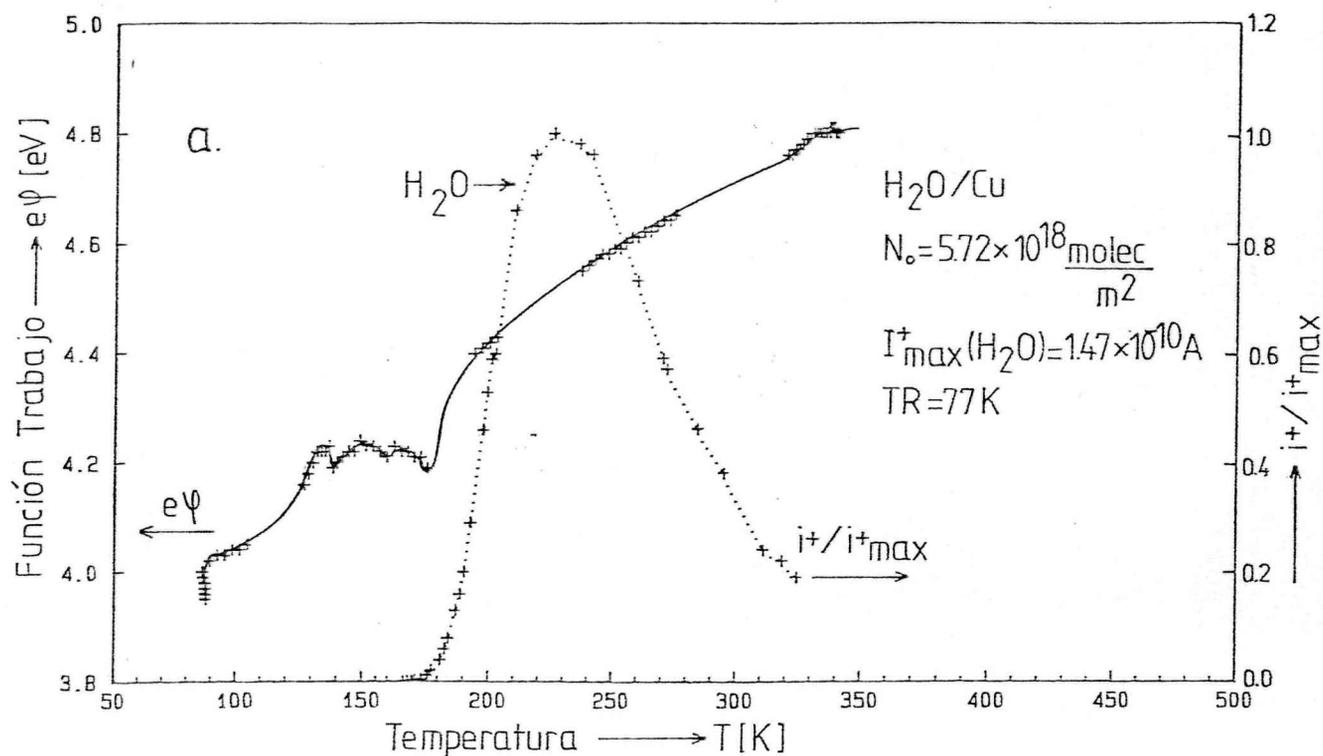


Fig. IV.10. Termodesorción, ciclo 0, desde una película recocida a 77 K; a) con  $N_o = 5,72 \times 10^{18} \text{ molec } H_2O/m^2$ , y b) con  $N_o = 16,41 \times 10^{18} \text{ molec } H_2O/m^2$ . Se indica en ambas la dependencia con la temperatura de la presión parcial de la especie desorbida relativa al máximo (+ ... +) y la función trabajo (+—+—+). Sustrato: Cu(111) policristalino.

de la fase gaseosa se registraron simultáneamente los cambios de FT en función de la temperatura  $T_i$ . Se toma en cuenta sólo la temperatura inferior de la celda dado que ésta es la zona del depósito dónde se generan los fotoelectrones que permiten el cálculo de FT por el método de Fowler.

En los depósitos recocidos a  $TR < 473$  K, durante la termodesorción junto con la desorción de  $H_2O$  inducida térmicamente ocurre la reestructuración del depósito en presencia de  $H_2O$ , una vez superada la TR. A pesar de ello la curva  $e\psi(T)-T$  es similar en todas las películas evaporadas sobre Pyrex y recocidas a 77, 196 y 373 K (ver Fig. IV.6, 7 y 8 respectivamente). La función trabajo al aumentar T, primero manifiesta un pequeño aumento hasta una temperatura próxima a la detección de las primeras trazas de  $H_2O$  ( $P_{H_2O} \leq 10^{-8}$  Pa, 150 a 170 K), después de la cual experimenta una notoria disminución de  $\sim 0,40$  eV para luego aumentar hasta alcanzar el valor de FT de la película limpia recocida a la temperatura máxima a la que ha sido sometida durante la termodesorción. El registro de las primeras trazas de  $H_2O$  con el espectrómetro de masa (tipo omegatrón) en su rango más sensible, corresponde a la desorción de aproximadamente una milésima de monocapa. Por lo tanto esta temperatura es indicativa de la activación de los procesos superficiales que antes estaban restringidos por falta de movilidad de la capa adsorbida más que de un cambio apreciable de la concentración superficial del  $H_2O$ .

Analizando detalladamente las curvas de  $e\psi(T)$  vs T se observa que una vez descripto el mínimo la forma en que FT aumenta hasta alcanzar el valor de la película limpia es diferente según la TR de la película, encontrándose una estrecha relación con la forma del pico de termodesorción de  $H_2O$  tanto en su extensión en el eje de las temperaturas como de la temperatura a la que aparece el máximo.

Para películas recocidas a 77K, por ejemplo (Fig. IV.6) la FT experimenta un pequeño aumento a 170 K (+ 0,14 eV) para luego disminuir rápidamente hasta alcanzar un valor mínimo de 4,14 eV a 200 K. A  $T > 200$  K la FT aumenta monótonamente hasta el valor de la película limpia (4,98 eV). Simultáneamente en la fase gaseosa a 170 K, se detectan las primeras trazas de  $H_2O$ .

En la películas recocidas a 196 K (Fig. IV.7) FT también presenta un mínimo ( $\sim 190$  K) para luego aumentar hasta 240 K donde se estabiliza en un valor prácticamente constante (4,70 eV) hasta 340 K para recién después alcanzar el valor de FT de la película limpia. Mientras tanto en la fase gaseosa exactamente en este intervalo de temperaturas (240-340 K) el pico de ter-

modesorción describe un pronunciado hombro.

De igual manera en la película recocida a 373 K (fig. IV.8) la FT describe un brusco aumento de  $\sim + 0,80$  eV cuando la desorción de  $H_2O$  es apreciable. En este sistema después de describir el mínimo, la FT aumenta rápidamente de acuerdo con el pico de desorción angosto donde desorbe prácticamente todo el  $H_2O$  en un pequeño intervalo de temperatura.

Por lo tanto, la FT durante la termodesorción del ciclo 0 de adsorción de  $H_2O$  presenta un comportamiento similar en películas recocidas a 77, 196 y 373 K. Todas describen pronunciados mínimos previos a los picos de desorción para luego aumentar hasta un valor de FT próximo al de la película limpia.

Las películas recocidas a 473 K, muestran un comportamiento muy diferente (ver Fig. IV.9). La FT durante la termodesorción no describe ningún mínimo neto. Primero permanece constante desde 77 a 150 K, luego experimenta un aumento drástico en un corto lapso de tiempo hasta alcanzar el valor de la FT de la película limpia a  $\sim 250$  K. El punto de inflexión a 220 K en la curva  $e\varphi(T)$  vs T coincide aproximadamente con la temperatura de pico del espectro de termodesorción. Este tipo de curvas son muy similares a las observadas en sistemas no reactivos como  $H_2O/Au$ <sup>[52]</sup>,  $H_2O/Co$  pasivado<sup>[53]</sup>,  $H_2O/Cu(100)$ <sup>[157]</sup> y  $H_2O/Cu(110)$ <sup>[106]</sup>.

A medida que TR aumenta, el pico de desorción se angosta, sin variar la temperatura de su primer punto de inflexión correspondiente a la velocidad máxima de desorción de  $H_2O$ . El pico inverso de FT se desplaza hacia menores temperaturas y desaparece prácticamente cuando TR = 473 K, aunque la ausencia de pico inverso no puede afirmarse por la escasez de puntos. Un incremento inicial de FT entre 77 y 170 K sólo se observa para películas cuya TR es 77 y 196 K.

Respecto a las películas de Cu condensadas sobre sustrato metálico, como ya se señalara previamente (Pág. 131), cuando TR = 77K las propiedades adsorptivas resultan ser muy diferentes: mientras que las evaporadas sobre vidrio Pyrex no acusan cambio en FT debido a la adsorción de  $H_2O$ , la FT de las evaporadas sobre Cu(111) policristalino varía hasta saturarse a un valor de  $\Delta e\varphi = -0,95$  eV. También persisten marcadas diferencias durante el proceso de termodesorción.

En la Figura IV.10 a y b se muestran las curvas típicas de  $e\varphi(T)$ -T durante la termodesorción de películas evaporadas sobre sustrato metálico y recocidas a 77 K. Se midió la dependencia de  $e\varphi(T)$  con la temperatura para diferentes cubrimientos iniciales de  $H_2O$  en dos depósitos recién evaporados.

Cuando el cubrimiento de  $H_2O$  es elevado (fig. IV.10.b)

FT experimenta un leve aumento durante el calentamiento hasta  $\sim 220$  K, (prácticamente a cubrimiento constante de  $H_2O$ ).

Después de esta temperatura, FT permanece constante hasta  $\sim 240$  K para luego aumentar rápidamente debido a la desorción de  $H_2O$  cuya temperatura de pico es 248 K. Los cambios de FT por encima de 260 K no correlacionan con la desorción térmica, pero sí con la reestructuración que sufre la película durante el calentamiento. Este proceso de reestructuración estudiado detalladamente en películas de Cu sin la presencia de  $H_2O$  (ver pág. 86) produce un incremento de FT casi lineal con la temperatura entre 260 y 473. En tal sentido los valores absolutos de FT de la curva descrita en la figura IV.10.b para  $T > 260$  K, coinciden con los de la película limpia a igual temperatura.

A diferencia de todas las películas evaporadas sobre Pyrex, recocidas a  $TR < 473$  K, FT no describe un mínimo neto antes de la detección del pico de  $H_2O$ . En esta zona sólo insinúa un cambio de pendiente por el cual FT permanece constante en vez de seguir aumentando hasta que se manifiesta la desorción de  $H_2O$ , después de la cual el incremento en FT es drástico. Este comportamiento es más marcado para bajos cubrimientos de  $H_2O$  (fig. IV.10.a) la curva  $e\psi(T)$ , tiene un plateau desde 130 hasta 190 K seguido de una pequeña disminución para luego aumentar rápidamente junto con la desorción de  $H_2O$ .

Si bien tanto estas películas como las recocidas a 473 K no presentan un mínimo bien marcado, la forma de las curvas  $e\psi(T)$  son diferentes y por lo tanto también el mecanismo por el cual desaparece el mínimo. En las películas recocidas a alta temperatura su estructura ha sido estabilizada antes de la interacción con  $H_2O$ . Los valores de FT no dependen de T durante la termodesorción, solamente dependen de la capa adsorbida y el valor final se alcanza rápidamente apenas transcurrido el pico de desorción. En las recocidas a 77 K la reestructuración se produce durante la termodesorción y si el mínimo en FT no es muy pronunciado es contrarrestado por el reordenamiento del depósito que origina un aumento de FT.

#### IV.3.3 CAMBIOS DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DURANTE LA TERMODESORCION

Las películas obtenidas por deposición a bajas temperaturas poseen una resistencia específica mayor que la correspondiente al metal "maviso". Previamente se ha señalado (cap. III Pág. 97) que esta resistividad adicional puede asignarse a una estructura más desordenada por la presencia de defectos que en parte pueden ser eliminados por recocido a  $T > T_d$ . Durante

el calentamiento de un depósito limpio de Cu, la disminución de RE debido a la eliminación de defectos predominó hasta una temperatura próxima a 300 K donde el depósito presenta un comportamiento netamente metálico con un incremento de RE debido a la interacción fonón-electrón (ver fig. III.16 pág. 99). A  $T > 450$  K se inicia un proceso de coagulación el cual aumenta RE a temperatura constante. Nuestro interés reside en evaluar cómo es afectado el proceso de reestructuración y eliminación de defectos por la presencia de  $H_2O$ . Al respecto, la evolución de RE durante la termodesorción de los depósitos recocidos a la temperatura de deposición ( $T_d = 77$  K) nos provee tal información, pues los recocidos a  $T_R > T_d$  han iniciado su reestructuración en ausencia de agua y por lo tanto, la variación de RE durante la termodesorción señala el efecto del  $H_2O$  en el comportamiento metálico de la película parcial o totalmente estructurada.

La Fig. IV.11 muestra el comportamiento de los depósitos recocidos a 473 K antes de la adsorción de  $H_2O$ , por lo tanto, la película tiene una estructura estable y presenta una variación prácticamente lineal de RE con la temperatura, igual que en el metal macizo, por lo tanto, siendo los valores iniciales y finales de RE los correspondientes de la película a las respectivas temperaturas. Evidentemente la presencia de  $H_2O$  no altera el mecanismo de interacción electrón-fonón. De la Fig. IV.9 surge que no existe correlación entre los cambios de FT durante la EMDT y la evolución de RE con la temperatura, durante la termodesorción.

Las Fig. IV.12 y 13 muestran, para películas recocidas a 77 K, los cambios de RE en función de T durante la termodesorción de  $5,72 \times 10^{18}$  y  $16,4 \times 10^{18}$  molec. de  $H_2O/m^2$ , respectivamente. Para una comparación cuantitativa entre ambos experimentos, definiremos el cambio relativo de la resistencia eléctrica, CR, debido al recocido por:

$$CR = \left( \frac{\Delta R}{R_i} \right)_{77K} \times 100 = \left( \frac{R_i - R_f}{R_i} \right)_{77K} \times 100 \quad IV.2$$

donde  $R_i$  y  $R_f$  son las RE del depósito antes y después del recocido a  $T_R = 473$  K, medidos a 77 K.

Cuando los depósitos de Cu son recocidos a 473 K en ausencia de  $H_2O$ , experimentan un cambio relativo de RE de 86,9% (ver Fig. III.16 pág. 99), independientemente del sustrato utilizado. Si el depósito es recocido en presencia de una pequeña concentración de  $H_2O$  ( $N_0 = 5,72 \times 10^{18}$  molec./ $m^2$ ), el cambio relativo de RE es de 83,3% (Fig. IV.12) muy similar al de la película limpia. La curva que describe RE(T) en función

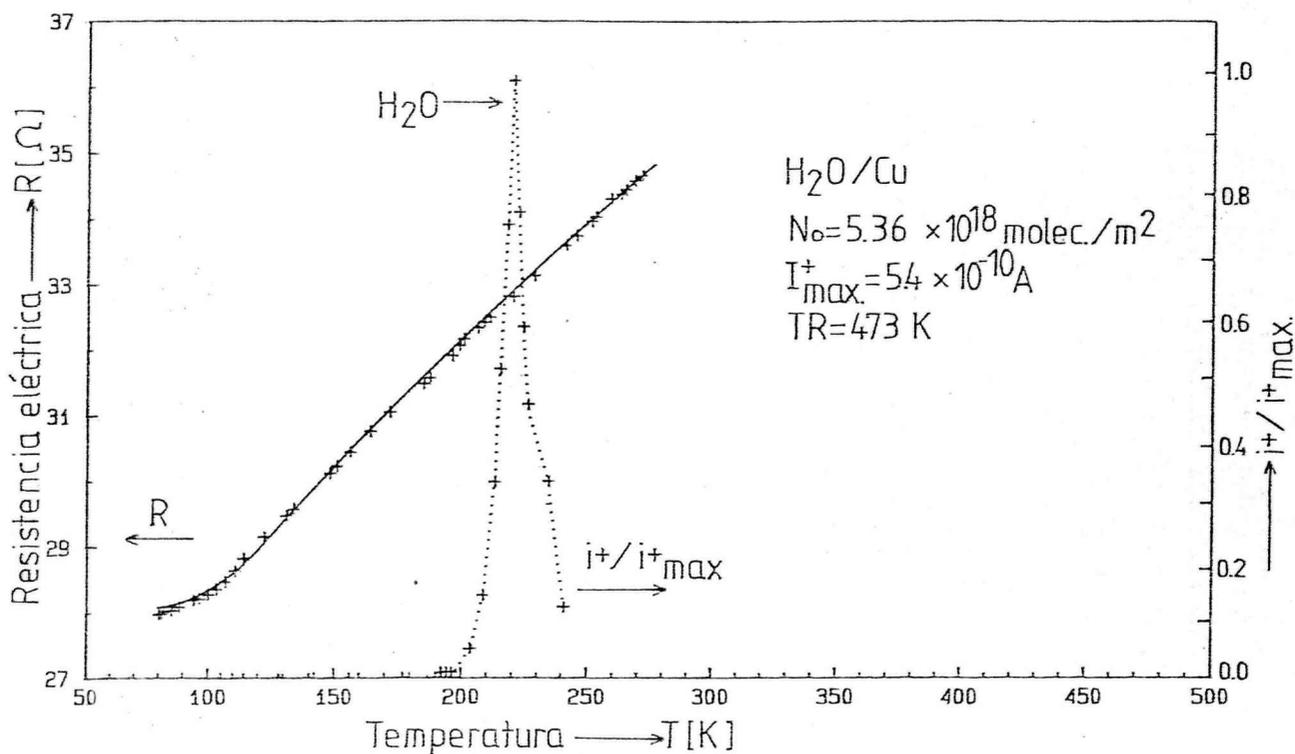


Fig. IV.11. Cambios de la resistencia eléctrica  $R$  (+ — +) en función de la temperatura durante la termodesorción de  $N_0$  molec./ $m^2$ . La película ha sido condensada sobre vidrio Pyrex y recocida a  $TR = 473 \text{ K}$  previamente. Se indica además la dependencia con la temperatura de la presión parcial de la especie desorbida relativa al máximo (+ ... +).

de la temperatura tampoco presenta correlación con el espectro de desorción del  $H_2O$ , ni con los cambios de  $FT$  observados simultáneamente (ver Fig. IV.6). Sin embargo, si el depósito es saturado con  $H_2O$  ( $N_0(H_2O) = 16,4 \times 10^{18} \text{ molec./m}^2$ ) a  $77 \text{ K}$ , la curva de  $RE(T)$  vs  $T$  (Fig. IV.13) se diferencia marcadamente del de una película de  $Cu$  limpia. El cambio relativo de  $RE$  medido a  $77 \text{ K}$  (línea de trazos) es de solo  $49,17\%$ , manifestando claramente una perturbación de la conductividad del depósito ya sea a través del mecanismo de eliminación de defectos o una directa oxidación. Más adelante (Pág. 185) se discutirá este aspecto cuando se disponga de la información del efecto del oxígeno.

Un análisis más detallado de la evolución de  $RE$  con  $T$  en este depósito (Fig. IV.14) permite determinar una relación estrecha entre los cambios de  $RE$  y la desorción de  $H_2O$ . Al iniciar la termodesorción, mientras que el cubrimiento de  $H_2O$  permanece constante desde  $77$  hasta  $150 \text{ K}$ ,  $RE$  aumenta con la

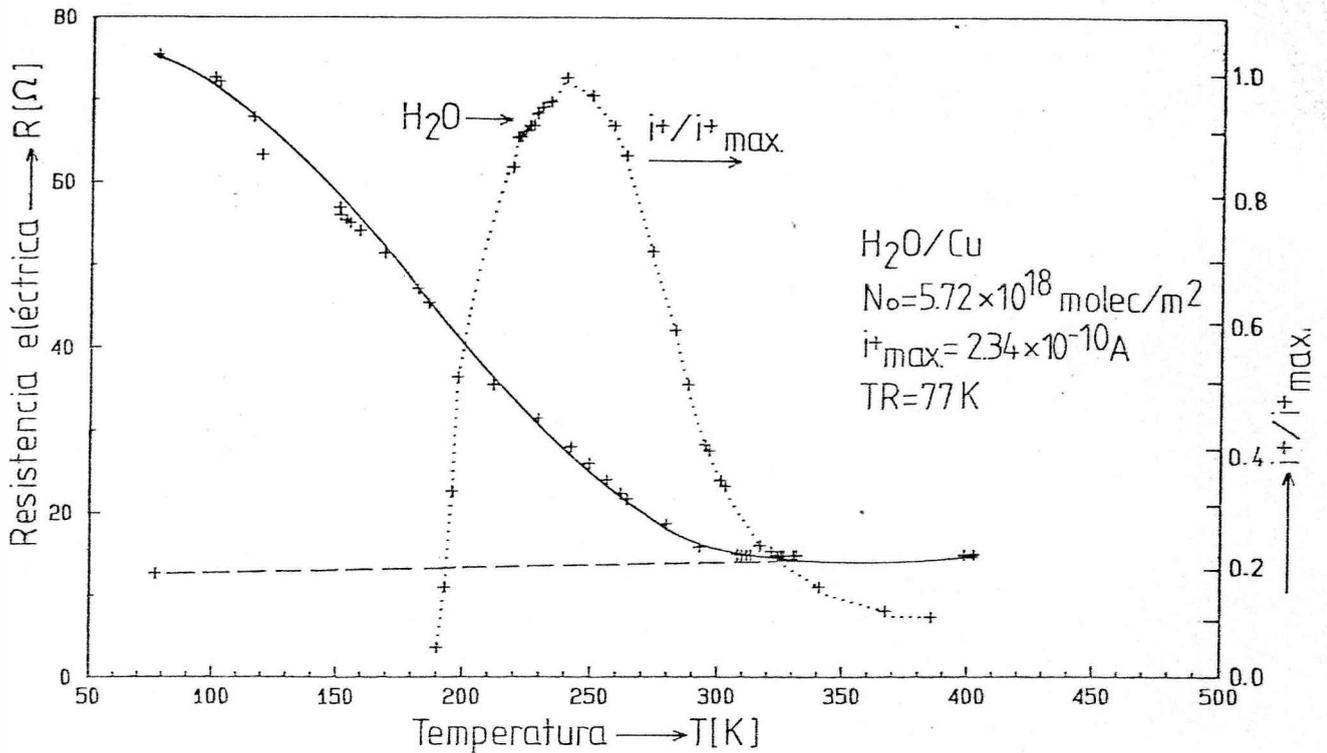


Fig. IV.12. Cambios de la resistencia eléctrica  $R$  (+ — +) en función de la temperatura durante la termodesorción de  $N_0$  molec  $H_2O/m^2$  de una película condensada sobre vidrio Pyrex y recocida a 77 K. Se indica además la dependencia con la temperatura de la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo (+ ... +).

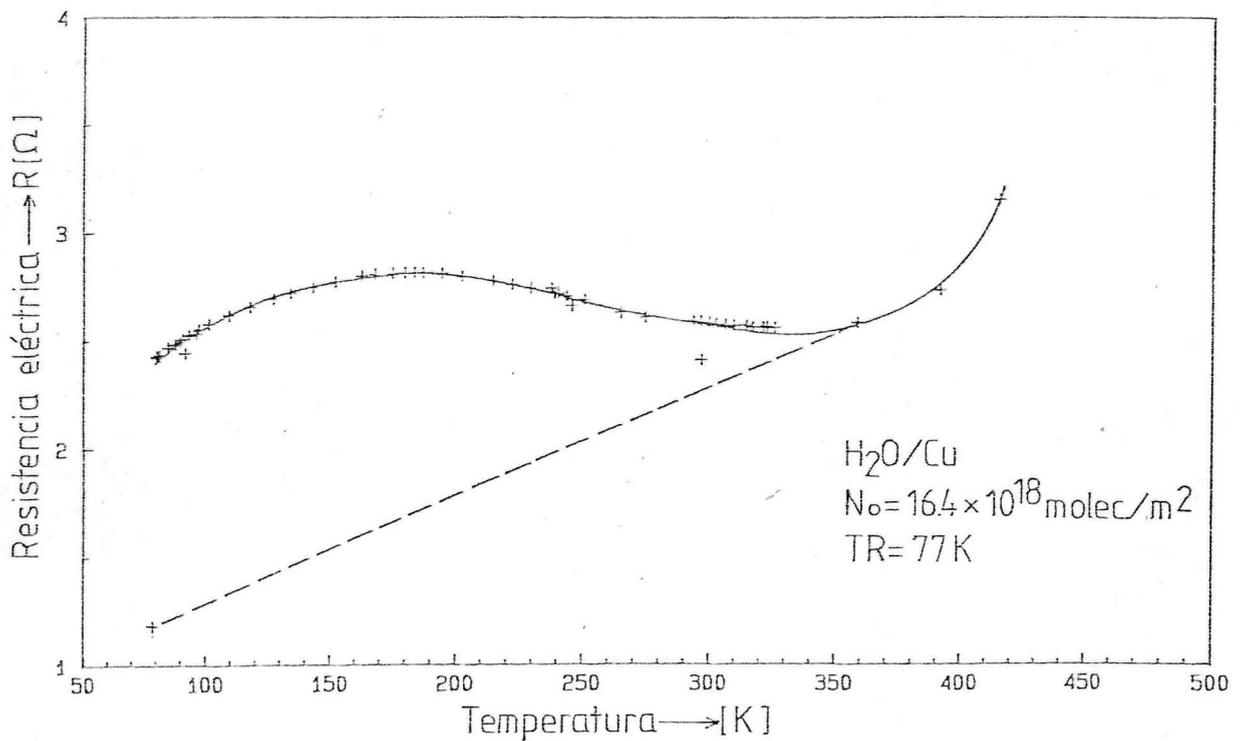


Fig. IV.13. Cambios de la resistencia eléctrica  $R$  en función de la temperatura durante la termodesorción de  $16.4 \times 10^{18}$  molec.  $H_2O/m^2$  de una película recocida a 77 K.

temperatura con una neta pendiente positiva, cuando las primeras trazas de  $H_2O$  superan un nivel de  $7 \times 10^{-7}$  Pa (a 150 K), RE deja de aumentar y permanece casi constante hasta 200 K. A esta temperatura se inicia el pico de desorción de  $H_2O$  ( $P_{H_2O} > 1 \times 10^{-5}$  Pa) junto con una monótona disminución de RE. Una vez superado los 450 K, RE evidencia el comienzo de la coagulación del depósito. Es interesante notar que recién después de iniciarse la desorción neta de  $H_2O$ , RE disminuye como resultado de la eliminación de defectos, describiendo un escalón justo para la temperatura de pico. La presencia de una alta concentración de moléculas de  $H_2O$  en la superficie inhibe totalmente

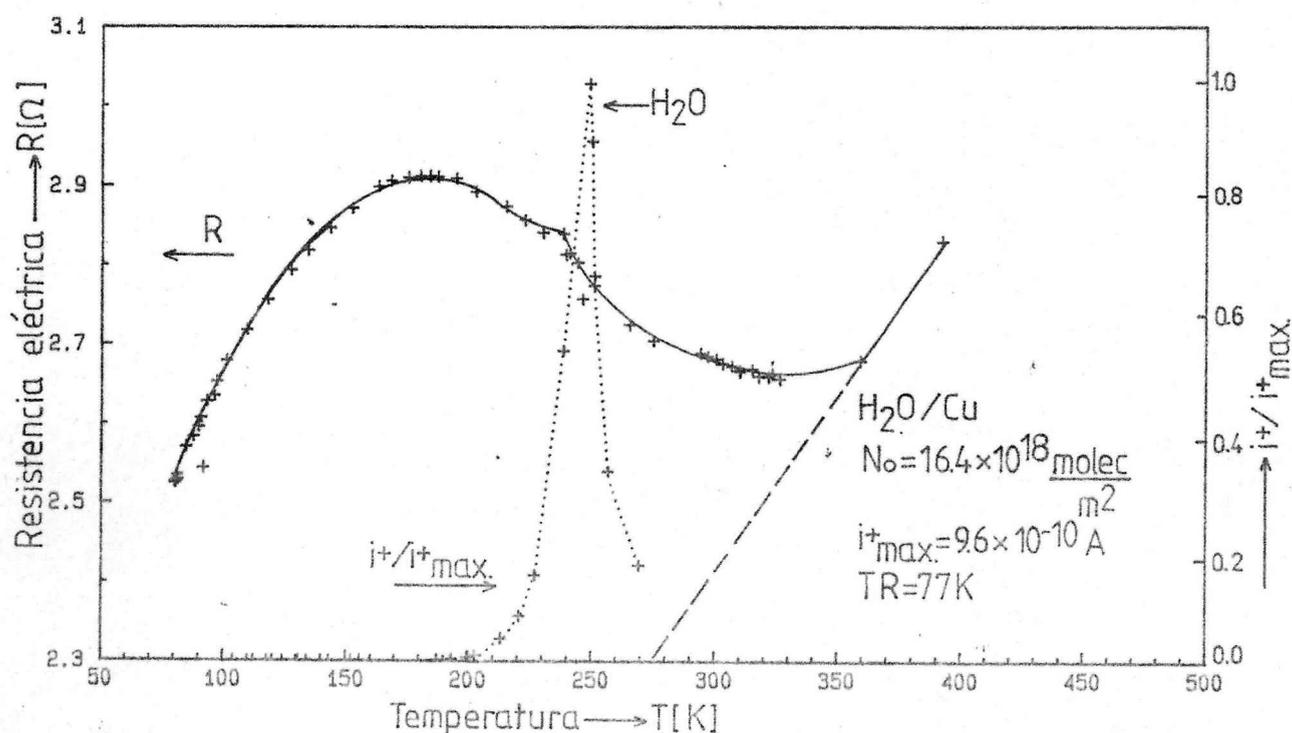


Fig. IV.14. Cambios de la resistencia eléctrica  $R$  (+—+) y de la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo (+ ... +) durante la termodesorción de  $N_0$  molec  $H_2O$   $\text{m}^2$ , de una película recocida a 77 K.

El valor de  $FT$  después de la termodesorción (4,98 eV) es muy próximo al de una película recocida en ausencia de  $H_2O$ . Por lo tanto, si bien el  $H_2O$  adsorbida origina un corrimiento de  $\sim 100$  grados en la temperatura de activación para la eliminación de defectos, en el volumen del depósito no evita que en la superficie se desarrollen las mismas relaciones topológicas que en un depósito libre de  $H_2O$ .

#### IV.3.4. TERMODESORCION RAPIDA DE PELICULAS DE Cu RECOCIDAS A BAJA TEMPERATURA

Los cambios de FT durante la adsorción de  $H_2O$  a 77 K y los datos de termodesorción, expuestos en las secciones precedentes, sugieren que el sistema  $H_2O/Cu$  se caracteriza, a baja temperatura, por un estado adsorbido molecularmente, el cual actúa como precursor de otro fuertemente quimisorbido, que involucra la parcial disociación del  $H_2O$  a mayor temperatura. En este tipo de sistemas, muy frecuentes en la adsorción de moléculas orgánicas<sup>[123]</sup>, la temperatura a la que es sometida la capa adsorbida es un factor fundamental. Reacciones de disociación, antes inhibidas por una barrera de energía potencial pueden convertirse, al elevar la temperatura, en el principal mecanismo por el cual la molécula está retenida a la superficie.

Teniendo en cuenta estas características se efectuó un experimento típico de adsorción-termodesorción, pero incrementando la velocidad de calentamiento en un factor diez ( $\sim 20$  K/min.). El cubrimiento inicial fue de  $5,72 \times 10^{18}$  molec de  $H_2O/m^2$ , la película de Cu fue condensada sobre vidrio Pyrex y recocida a 77 K. Tanto la evolución de la FT como la composición de la fase gaseosa no fue registrada durante la termodesorción, debido a la rápida velocidad de calentamiento.

Las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de la película después del ciclo completo de adsorción-desorción de  $H_2O$  fueron sensiblemente diferentes a las de una película sometida al mismo tratamiento, pero a menor velocidad de calentamiento (ver Fig. IV.6). La película perdió la propiedad de conducir la corriente eléctrica ( $R = \infty$ ) a una temperatura menor a 373 K y su FT fue una de las más elevadas medidas en películas de Cu, 5,32 eV. Es interesante señalar que un posterior ciclo de adsorción-desorción (ciclo 1, descrito en sección IV.5 de este capítulo), produce un cambio apreciable de FT desde el primer agregado de  $H_2O$  a diferencia de los depósitos coagulados. Evidentemente el tratamiento previo con  $H_2O$  ha ocasionado un ataque químico no sólo de la superficie, sino también en volumen, ya que el depósito se ha reestructurado en presencia de  $H_2O$ . Posiblemente se trata de una oxidación irreversible de la película por acción del  $H_2O$ .

#### IV.4 PROPIEDADES ELECTRICAS Y FOTOELECTRICAS DE LAS PELICULAS DESPUES DE UN CICLO DE ADSORCION-DESORCION

Una vez concluido el primer ciclo de adsorción-desorción de  $H_2O$  los valores de FT y RE a diferentes temperaturas

describen las propiedades de los depósitos después de la interacción con  $H_2O$ . En la tabla IV.5 se muestran los valores promedio de FT y RE denominados  $e\varphi_1$  y  $ER_1$  de los depósitos de Cu recocidos a diferentes TR y tratados con  $H_2O$ . A su vez estos valores constituyen las condiciones iniciales para el segundo ciclo de adsorción-desorción (ciclo 1, pues tuvo un tratamiento previo con una monocapa de agua.

Salvo en aquellos depósitos recocidos a 473 K, en todos los demás durante la termodesorción, la temperatura del sistema ha superado la de recocido inicial. Por lo tanto, después del primer ciclo todas las películas están recocidos a  $\sim 473$  K aunque se debe remarcar una vez más que dicho tratamiento térmico se ha efectuado en presencia de  $H_2O$ . A pesar de ello seguimos mencionando en las próximas secciones la TR inicial,  $TR_1$ , pues nos provee información sobre la historia térmica del depósito.

La Tabla IV.5 muestra que los valores de FT son muy similares para todos los depósitos, oscilan entre 4,94 y 4,99 eV independientemente de la  $TR_1$  del depósito. Teniendo en cuenta que FT de las películas limpias de Cu recocidas a 473 K es de 4,94 eV, en una primera aproximación podríamos considerar que la interacción del  $H_2O$  con el Cu no deja la superficie atacada y que se trata de una adsorción reversible. Por otro lado el pequeño aumento de FT (+ 0,05 eV) observado en algunas películas sugiere que simultáneamente con la adsorción reversible del  $H_2O$  ocurre en menor proporción una reacción de descomposición de la misma que origina especies estables a 473 K que incrementan irreversiblemente FT. Este efecto se acentúa notoriamente cuando se incrementa la velocidad de calentamiento durante la termodesorción, en películas recocidas a 77 K. En este caso, la FT final aumenta irreversiblemente su valor en +0,38 eV respecto al de una película de Cu limpia recocida a 473 K.

Desde el punto de vista de RE, debido a que su valor absoluto está afectado por múltiples factores, es dificultoso hacer apreciaciones. En el caso específico de metales nobles como el Cu, este inconveniente está agravado por la predisposición a la coagulación del depósito a relativamente baja temperatura ( $T > 450$  K). Es decir, que pequeñas variaciones en la temperatura máxima alcanzada o el tiempo durante el cual las películas fueron sometidas a esa temperatura conducen a diferentes estadios en la aglomeración y por consiguiente a valores de RE no comparables.

#### IV.5 ADSORCION DE $H_2O$ EN PELICULAS PREVIAMENTE TRATADAS CON $H_2O$ (CICLO 1)

Tabla IV.5  
Valores promedio de función trabajo,  $e\phi_1$  y resistencia eléctrica,  $R_1$  de depósitos de Cu después del ciclo 0

Tipo de sustrato	$TR_i$ [K]	TM = 77 K		TM = 196 K		TM = 273 K	
		$e\phi_1$ [eV]	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$e\phi_1$ [eV]	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$e\phi_1$ [eV]	$R_1$ [ $\Omega$ ]
Pyrex	77	4,98	12,60	4,97	14,60	4,97	15,79
Pyrex	77 <sup>1</sup>	5,32	$\infty$	5,32	$\infty$	5,32	$\infty$
Cu(111) policristalino	77	4,99	6,420	--	--	4,97	--
Pyrex	196	4,98	71,04	4,98	81,22	4,98	--
Pyrex	373 <sup>2</sup>	4,87	10,26	4,86	12,50	4,87	--
Cu(111) policristalino	373	4,94	2,20	4,95	--	4,94	--
Pyrex	473	4,94	12,56	4,93	15,01	4,94	16,90
Cu(111) policristalino	473	4,95	3,20	4,94	--	4,95	--

1) La velocidad de calentamiento durante la termodesorción del ciclo 0 fue 20 K/min a diferencia de los demás depósitos realizados a 2 K/min

2) La temperatura durante la termodesorción no superó los 373 K

#### IV.5.1 CAMBIOS DE LA FUNCION TRABAJO DEBIDO A LA ADSORCION

Igual a lo que sucede en depósitos de Cu puros, en aquellos que han sufrido un ciclo completo de adsorción-desorción de  $H_2O$ , la adsorción de nuevas moléculas de  $H_2O$ , origina la disminución de FT. El cambio en FT es definido en este caso de acuerdo a:

$$\Delta e\psi_1 = e\psi_1(N) - e\psi_1(N=0) \quad \text{IV.3}$$

donde  $e\psi_1(N)$  es el valor de FT del depósito con  $N$  moléculas de  $H_2O$  adsorbidas por unidad de superficie, durante el ciclo 1,  $e\psi_1(N=0)$  es el valor FT de la película después del ciclo 0, coincidente con el valor  $e\psi_1$  definido en la sección IV.4.

En la figura IV.15 se indican los cambios de FT, producidos por la adsorción de  $H_2O$  en películas de Cu depositadas sobre vidrio Pyrex. Tanto la pendiente inicial ( $d\Delta e\psi_1/dN$ ) como el cambio de FT a saturación son fuertemente dependientes de  $TR_i$ .

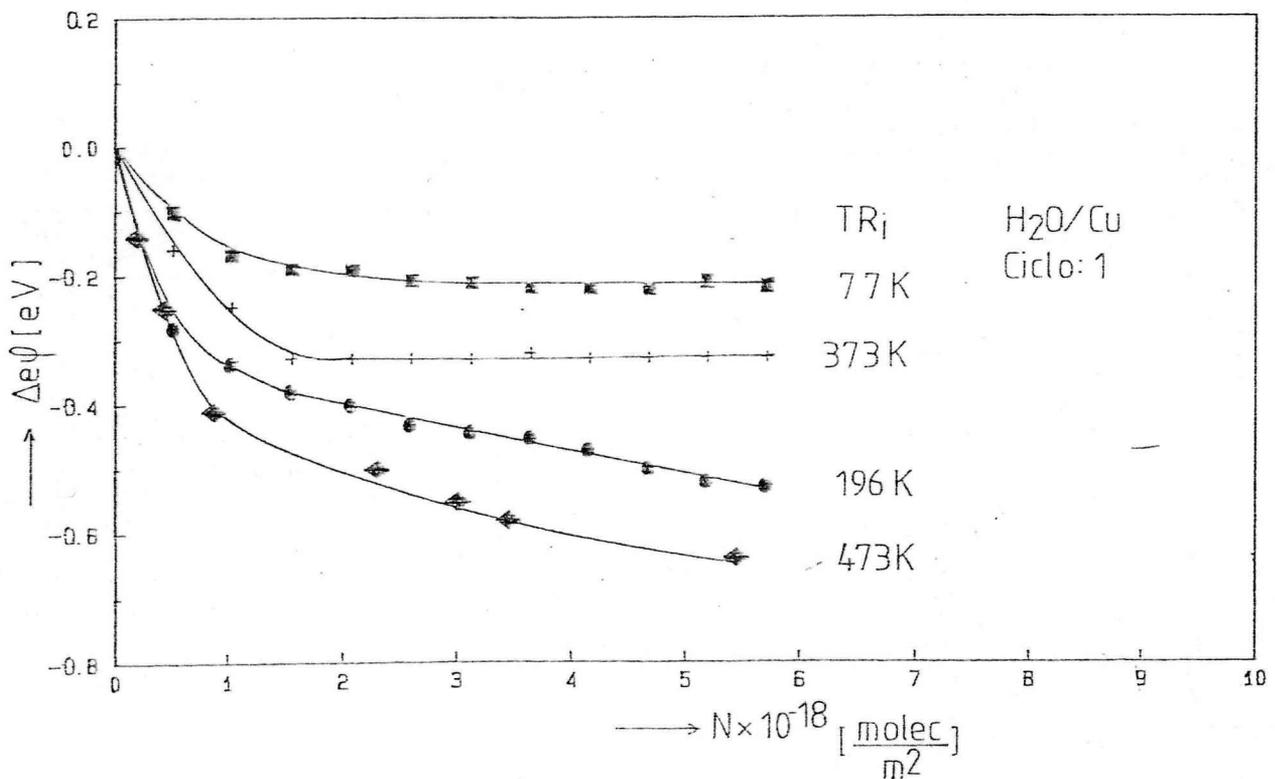


Fig. IV.15. Cambios en la función trabajo causados por la adsorción de  $H_2O$ , ciclo 1. Los depósitos fueron condensados sobre vidrio Pyrex y recocidos inicialmente a  $TR_i = 77, 196, 373$  y  $473$  K.

La componente perpendicular del momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la molécula de  $H_2O$  en estas películas previamente tratadas se indican en la tabla IV.6. De una comparación con los valores expuestos en la tabla IV.1 para el ciclo 0 es evidente que para todos los  $TR_i$  excepto 473 K, el  $\mu_{\perp}$  de la molécula de  $H_2O$  adsorbida es mayor cuando la película ha sido previamente tratada con un ciclo de adsorción-desorción de  $H_2O$ . Sólo en los depósitos recocidos a 473 K el momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la molécula adsorbida es prácticamente el mismo en el ciclo 0 y 1. El valor calculado para estos depósitos es uno de los más altos:  $\mu_{\perp} = 5 \times 10^{-30}$  Cm, sin embargo no supera el de la molécula libre.

Tabla IV.6

Valores de la componente normal del momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la molécula adsorbida en películas de Cu, recocidas inicialmente a diferentes  $TR_i$ . Ciclo 1.

Tipo de sustrato	$TR_i$ [K]	$e \varphi_1$ [eV]	$\mu_{\perp}^{-30}$ [ $10^{-30}$ x Cm]
Pyrex	77	4,98	1,70
Pyrex	77*	5,32	2,73
Pyrex	196	4,98	4,76
Pyrex	373	4,87	2,73
Pyrex	473	4,94	5,00
Cu(111) policristalino	77	4,95	3,40
Cu(111) policristalino	373	4,94	3,36

Los cambios en FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  en el ciclo 1 son siempre menores que los observados en el ciclo 0 de adsorción ( $\Delta e \varphi_i$ ), excepto en las películas recocidas a 473 K. En este último caso tanto la pendiente inicial ( $d\Delta e \varphi_1/dN$ )<sub>N→0</sub>, como el cambio en la FT a saturación es casi igual a los del ciclo 0 de la película recocida a la misma temperatura.

Cuando  $TR_i$  es menor que 473 K, durante la termodesorción del ciclo 0 los depósitos sufren cambios estructurales en presencia de  $H_2O$  (recocido a 473) que modifican la rugosidad del depósito y sus propiedades adsorptivas. Los cambios de FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  a 77 K en este ciclo 1, son sensibles a esas modificaciones, mostrando un mayor  $\Delta e \varphi_1$  cuanto mayor fue  $TR_i$  del depósito (ver sección IV.2.1, pág.127). Por lo tanto, la comparación directa entre los  $\Delta e \varphi$  en los ciclos 0 a 1 de adsorción para un mismo depósito no es de interés pues involucra

dos efectos simultáneos: el recocido a 473 y la adsorción-termodesorción de  $H_2O$ . Una forma de independizarnos del factor estructural es la comparación de los cambios en FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  en el ciclo 1 ( $\Delta e\psi_1$ ) con los cambios en el ciclo 0 de una película recocida a 473 K en ausencia de  $H_2O$  (ver tabla IV.2), es decir, cuando sólo se manifiesta la interacción del  $H_2O$  con una película ya estructurada.

De esta comparación surge que las películas más atacadas son aquéllas cuyo  $TR_i$  es 77 K. Independientemente de la velocidad de calentamiento utilizada durante la termodesorción, el  $\Delta e\psi_1$  a saturación (-0,22 eV) es aproximadamente igual a un tercio de  $\Delta e\psi_i$  a saturación de los depósitos recocidos a 473 K. Como hemos señalado en la sección IV.3.4 y IV.4 cuando durante la termodesorción se empleó una velocidad de calentamiento de 20 K/min la FT de la película después de completar el ciclo 0, fue de 5,32 eV, mucho mayor que 4,98 eV observado en películas de igual TR (77 K), pero donde se efectúa una termodesorción lenta (2 K/min). En la tabla IV.7 se indican detalladamente los cambios de FT en ambos tipos de películas. En las películas cuyo  $TR_i = 196$  y 373, también se observa una disminución en el  $\Delta e\psi_1$  a saturación.

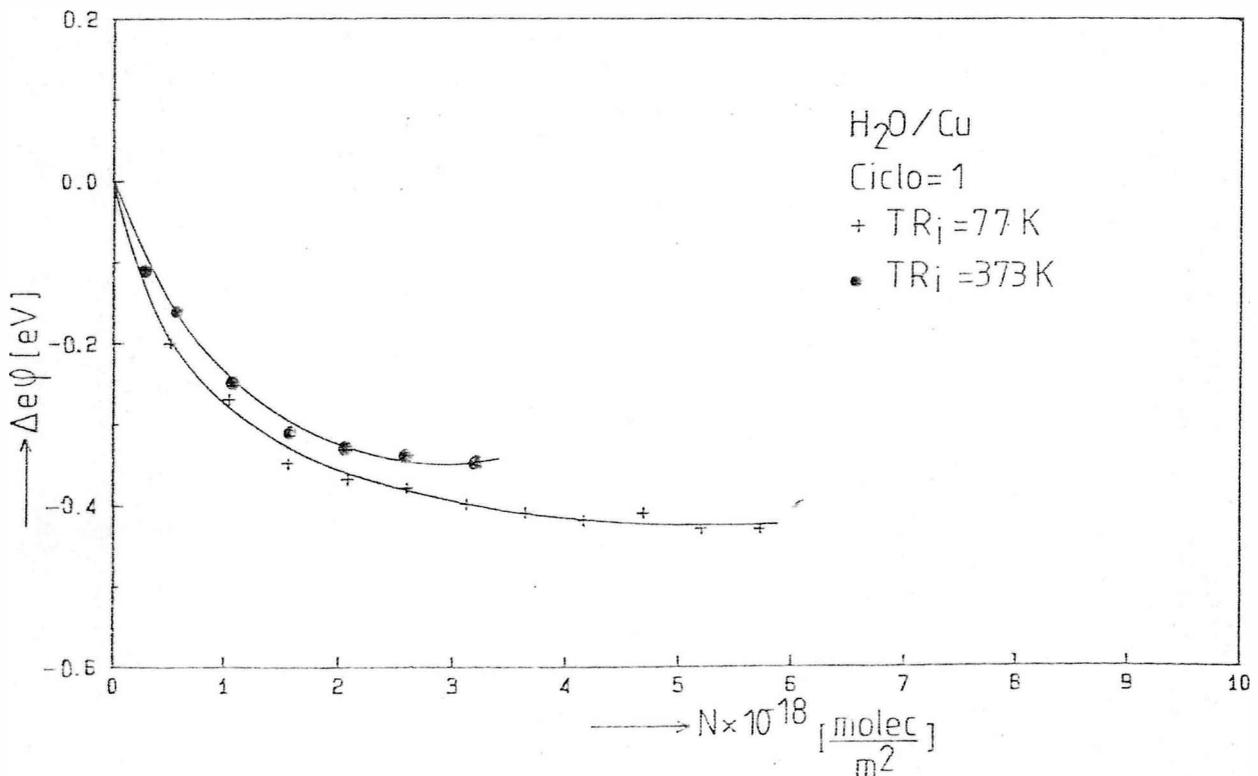


Fig. IV.16. Cambios en la función trabajo causados por la adsorción de  $H_2O$ , ciclo 1. Sustrato utilizado Cu(111) policristalino. Temperatura de recocido inicial,  $TR_i$ .

En la figura IV.16 se muestran los cambios de FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  durante el ciclo 1 ( $\Delta e\phi_1$ ) en películas depositadas sobre Cu(111) policristalino. Igual a lo que se observó en el ciclo 0, los cambios de FT son prácticamente iguales a los de películas depositadas sobre Pyrex sólo cuando  $TR \geq 373$  K. Cuando los depósitos han sido recocidos a bajas temperaturas, por ejemplo a 77 K, el cambio en FT a saturación en películas depositadas sobre Pyrex ( $\Delta e\phi_1 = -0,22$  eV) es aproximadamente la mitad del observado en películas depositadas sobre sustrato metálico ( $\Delta e\phi_1 = -0,43$  eV). Para una comparación detallada ver tablas IV.7 y IV.8, explicadas en sección IV.5.3.

#### IV.5.2. CAMBIOS EN LA RESISTENCIA ELECTRICA DEBIDOS A LA ADSORCION

Un segundo ciclo de adsorción de  $H_2O$  en depósitos de Cu no produce cambios significativos en RE (3%), independientemente de la temperatura de recocido inicial. Este comportamiento es coincidente con el observado en películas puras de Cu durante el primer tratamiento (ver secc. IV.2.2).

#### IV.5.3. TABLAS DE RESULTADOS, (CICLO 1)

Todos los resultados experimentales tratados en las secciones IV.5.1 y IV.5.2 son indicados en las tablas IV.7 y IV.8.

Para cada experimento se indica la temperatura de recocido inicial del depósito  $TR_i$ , su FT y RE después del primer tratamiento con  $H_2O$ , que son las condiciones iniciales del ciclo 1. También se especifican los cambios en dichas magnitudes debido a la adsorción de cantidades controladas de  $H_2O$  las que se expresan como siempre en número de moléculas por unidad de superficie.

### IV.6 ESPECTROMETRIA DE MASA DE TERMODESORCION DE PELICULAS PREVIAMENTE TRATADAS CON $H_2O$

#### IV.6.1. COMPOSICION DE LA FASE GASEOSA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Después del ciclo 1 de adsorción en todos los depósitos de Cu se detecta sólo la termodesorción de  $H_2O$  independientemente de  $TR_i$ . A diferencia de lo ocurrido en el ciclo 0, la temperatura de pico de desorción es independiente de la  $TR_i$  del depósito

Tabla IV.7.a.  
Cambios de FT debido a la adsorción de H<sub>2</sub>O en depósitos condensados sobre vidrio Pyrex,  
durante el ciclo I. TR<sub>i</sub> = 77, 196 y 373 K

$\Sigma N \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	TR <sub>i</sub> = 77 K		TR <sub>i</sub> = 196 K		TR <sub>i</sub> = 373 K	
	$e\psi_1$ [eV]	$R_1 = 12,60\Omega$ $-\Delta e\psi_1(N)$ [eV]	$e\psi_1$ [eV]	$R_1 = 71,09\Omega$ $-\Delta e\psi_1(N)$ [eV]	$e\psi_1$ [eV]	$R_1 = 10,26\Omega$ $-\Delta e\psi_1(N)$ [eV]
0,52	4,88	0,10	4,70	0,28	4,71	0,16
1,04	4,81	0,17	4,64	0,34	4,62	0,25
1,56	4,79	0,19	4,60	0,38	4,54	0,33
2,08	4,79	0,19	4,58	0,40	4,54	0,33
2,60	4,77	0,21	4,55	0,43	4,54	0,33
3,12	4,77	0,21	4,54	0,44	4,54	0,33
3,64	4,76	0,22	4,53	0,45	4,55	0,32
4,16	4,76	0,22	4,51	0,47	4,54	0,33
4,68	4,76	0,22	4,48	0,50	4,54	0,33
5,20	4,77	0,21	4,46	0,52	4,54	0,33
5,72	4,76	0,22	4,45	0,53	4,54	0,33

Tabla IV.7.b.

Cambios de FT debidos a la adsorción de H<sub>2</sub>O en películas condensadas sobre vidrio Pyrex.  
durante el ciclo 1. TR<sub>i</sub> = 77 y 473 K

TR <sub>i</sub> = 473 K		TR <sub>i</sub> = 77 K*	
ΣN x 10 <sup>-18</sup> [molec/m <sup>2</sup> ]	eφ <sub>1</sub> = 4,94 eV eφ <sub>1</sub> (N) [eV]	ΣN x 10 <sup>-18</sup> [molec/m <sup>2</sup> ]	eφ = 5,32 eV eφ <sub>1</sub> (N) [eV]
	R <sub>1</sub> = 12,56Ω -Δeφ <sub>1</sub> (N) [eV]		R <sub>1</sub> = ∞ Δeφ <sub>1</sub> (N) [eV]
0,21	4,80	0,52	5,16
0,45	4,69	1,04	5,13
0,90	4,53	1,56	5,13
2,32	4,44	2,08	5,11
3,22	4,39	2,60	5,10
3,52	4,36	3,12	5,11
5,50	4,30	3,64	5,10
		4,16	5,10
		4,68	5,10
		5,20	5,10
		5,72	5,10

\* Esta película fue sometida a una termodesorción rápida (~20 K/min) durante el ciclo 0

Tabla IV.8  
Cambios de FT debidos a la adsorción de H<sub>2</sub>O en películas condensadas sobre Cu(111) policristalino.  
Ciclo 1

TR <sub>i</sub> = 77 K		TR <sub>i</sub> = 373 K	
$\Sigma N \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$e\psi_1$ = 4,95 eV $e\psi_1(N)$ [eV]	$\Sigma N \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$e\psi_1$ = 4,94 eV $e\psi_1(N)$ [eV]
	$R_1 = 5,420\Omega$ $-\Delta e\psi_1$ [eV]		$r_1 = 2,20\Omega$ $-\Delta e\psi_1(N)$ [eV]
0,52	4,75	0,29	4,83
1,04	4,68	0,59	4,78
1,56	4,60	1,09	4,69
2,08	4,58	1,58	4,63
2,60	4,57	2,08	4,61
3,12	4,55	2,62	4,59
3,64	4,54	3,22	4,57
4,16	4,53		
4,68	4,54		
5,20	4,52		
5,72	4,52		

y aproximadamente igual a 200 K, para semejante cubrimiento de  $H_2O$ .

En la fig. IV.17,18,19 y 20 se muestran los espectros de termodesorción (sustrato Pyrex). En la fig. IV.17 y 18 ambas películas son recocidas inicialmente a 77 K, pero en el caso de la fig. 18 en la termodesorción del ciclo 0 se empleó una velocidad de calentamiento más elevada ( $\sim 20$  K/min.). En ambos depósitos la desorción de  $H_2O$  continúa hasta  $\sim 350$  K, pero en el primer caso la población de moléculas adsorbidas en un estado con mayor temperatura de desorción es suficiente como para describir un amplio hombro.

En este ciclo 1, además de presentar la misma temperatura de pico, las primeras trazas de  $H_2O$  son detectadas en todos los depósitos a una temperatura próxima a 160 K, excepto en las recocidas a 473 K (110 K).

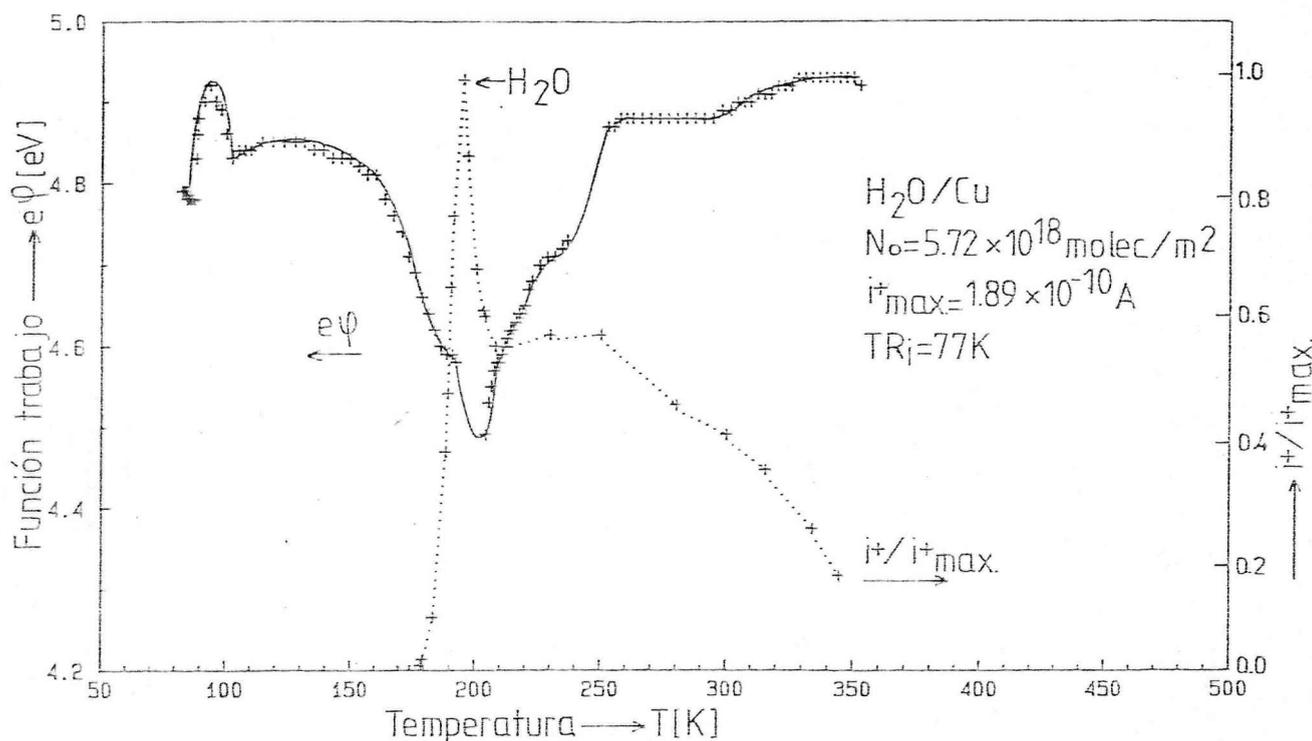


Fig. IV.17. Termodesorción de  $N_0$  moléculas  $H_2O$   $m^{-2}$  durante el ciclo 1. La película ha sido recocida a  $TR_i = 77$  K y el sustrato utilizado es vidrio Pyrex. Se muestra simultáneamente la dependencia con la temperatura de la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo (+.....+) y la función trabajo (+-----+).

La tabla IV.9 muestra los datos promedios característicos de los espectros de termodesorción de todas las películas

Tabla IV.9  
 Datos característicos de los espectros de termodesorción correspondientes al ciclo 1,  
 en películas recocidas a diferentes  $TR_i$

Tipos de sustrato	TR [K]	$N_o(H_2O) \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$T_p$ [K]	$P_{max}(H_2O) \times 10^{+4}$ [Pa]	$T_s - T_i$ [K]
Pyrex	77	5,72	195	2,47	-13
Pyrex*	77	5,72	200,2	9,98	+ 5
Cu(111) policristalino	77	5,72	203,4	8,65	+15
Pyrex	196	5,72	195,2	11,97	- 3
Pyrex	373	5,72	204,0	3,99	- 3
Pyrex	373	1,04	263,5	0,67	+11
Pyrex	373	2,08	228,0	1,52	+ 6
Pyrex	473	5,50	220,0	6,65	-18

\* Velocidad de calentamiento durante la termodesorción del ciclo 0,  $\approx$  20 K/min

durante el ciclo 1. Si comparamos la  $T_p$  del  $H_2O$  de sucesivos ciclos de una misma película (ver tabla IV.4), en especial en las recocidas a 77 y 373 K, en el ciclo 1 se observa un desplazamiento de la temperatura del máximo del pico de desorción hacia menores temperaturas respecto del ciclo 0. Sin embargo no es prudente asignarlo a un comportamiento general asociado a diferentes mecanismos de interacción  $H_2O$ -adsorbente, pues no es estrictamente correcto la comparación directa entre termodesorción del ciclo 0 y 1 de un mismo depósito pues durante la termodesorción la temperatura supera la TR del depósito. En particular, en los depósitos que presentan un corrimiento de  $\sim 40K$  en  $T_p$  ( $TR=77$  K ver tabla IV.4 y 9), la temperatura durante la termodesorción del ciclo es siempre mayor que la TR de la película. Por lo tanto características del depósito como: tamaño del grano, porosidad, concentración de defectos, planos cristalinos presentes en la superficie varían simultáneamente con la desorción de  $H_2O$  y al final de la termodesorción ( $\sim 473$  K) la estructura del depósito no es equivalente a la de un recocido a esa misma temperatura. Por ello no es posible descartar que estos factores intrínsecos del adsorbente sean los mayores responsables del corrimiento a menor temperatura del pico de desorción de  $H_2O$  en el ciclo 1. No obstante ello, se debe señalar que en todos los casos el corrimiento a menores temperaturas lo hace a valores por debajo del encontrado en depósitos recocidos a 473 K, tanto en el ciclo 0 como en el ciclo 1.

También en este ciclo 1 la forma del pico depende de  $TR_i$ . Cuando  $TR_i = 473$  K (ver fig. IV.20b el pico es angosto con un ancho a media altura de  $\sim 10$  K) las primeras trazas de  $H_2O$  se detectan ya a 105 K y la desorción de  $H_2O$  por encima de 250 K es mínima. Los depósitos recocidos a  $TR_i < 473$  K presentan picos con un ancho a media altura que supera los 30 K (ver fig. IV.17,19, 20a) o como en el caso de los recocidos a 77 K, (fig. IV.17) alcanzan a resolver un primer pico angosto para luego ( a  $\sim 250$  K) describir un hombro ancho cuya altura es aproximadamente la mitad del primer pico.

Es interesante discutir el caso de los depósitos recocidos inicialmente a  $TR_i = 77K$  (Fig. IV.6 y 17). De la comparación de los espectros de termodesorción de los ciclos 0 y 1 para un mismo cubrimiento inicial de agua ( $\Theta \simeq 1$ ) surge que en el ciclo 1, cuando ya no hay reestructuración del depósito, la máxima velocidad de desorción del  $H_2O$  (indicada por el primer punto de inflexión<sup>[45]</sup> se corre de 195,4 a 189 K y corresponde con un valor estable de FT. Pero lo más notorio es la total deformación del pico, en el ciclo 0 era ancho con

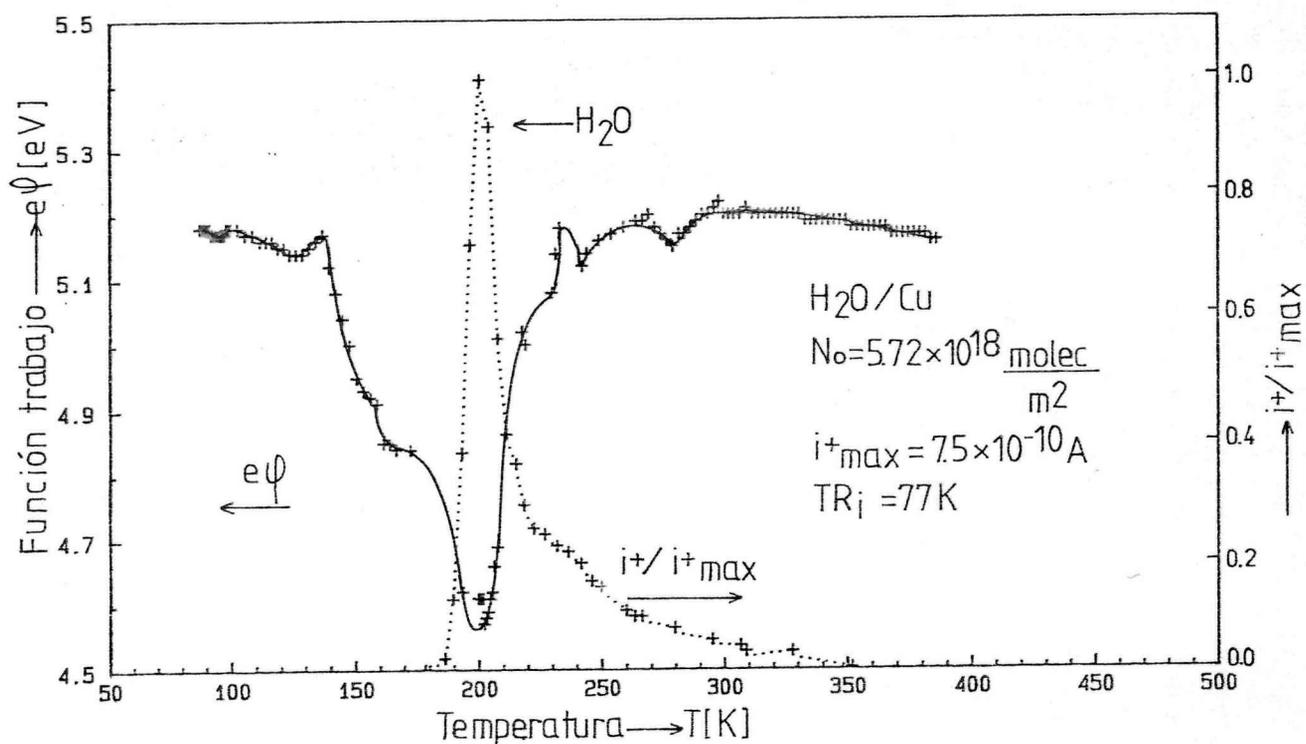


Fig. IV.18. Termodesorción de  $N_0 \text{ molec } H_2O \text{ m}^{-2}$  durante el ciclo 1. La película ha sido recocida a  $TR_i = 77 \text{ K}$  y condensada sobre vidrio Pyrex. Se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial del  $H_2O$  (+ ... +) y de la función trabajo (+ — +). Velocidad de calentamiento 20 K/min.

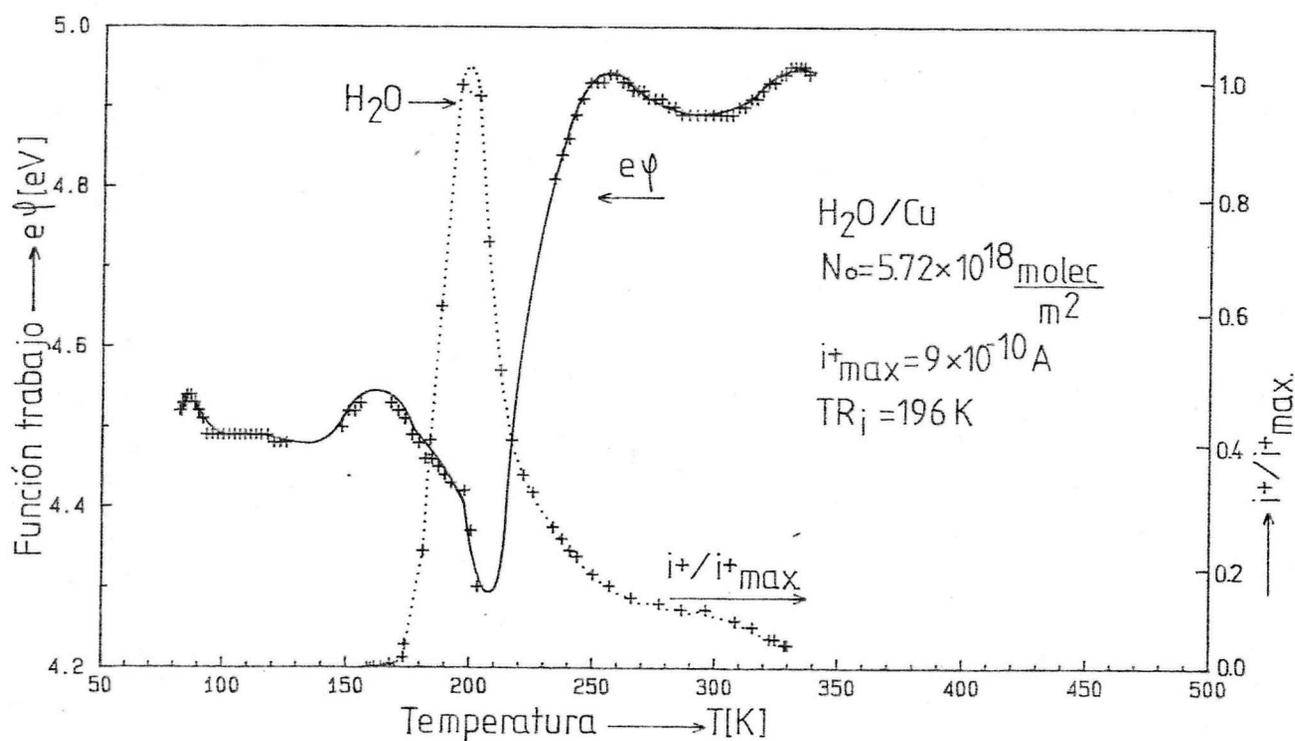


Fig. IV.19. Termodesorción de  $N_0 \text{ molec. } H_2O \text{ m}^{-2}$  durante el ciclo 1. La película ha sido recocida a  $TR_i = 196 \text{ K}$  y condensada sobre vidrio Pyrex. Se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial de  $H_2O$  (+ ... +) y de la función trabajo (—).

un máximo a 238,6 K y en el ciclo 1 este pico se transforma en un hombro ancho cuya altura es un 50% del pico principal, ubicado a 193,8 K. Sin lugar a dudas hay dos estados de agua adsorbida con diferentes mecanismos de desorción. En la sección IV.6.3 analizaremos con más detalle estos aspectos para otro  $TR_1$ , en especial la influencia del cubrimiento inicial.

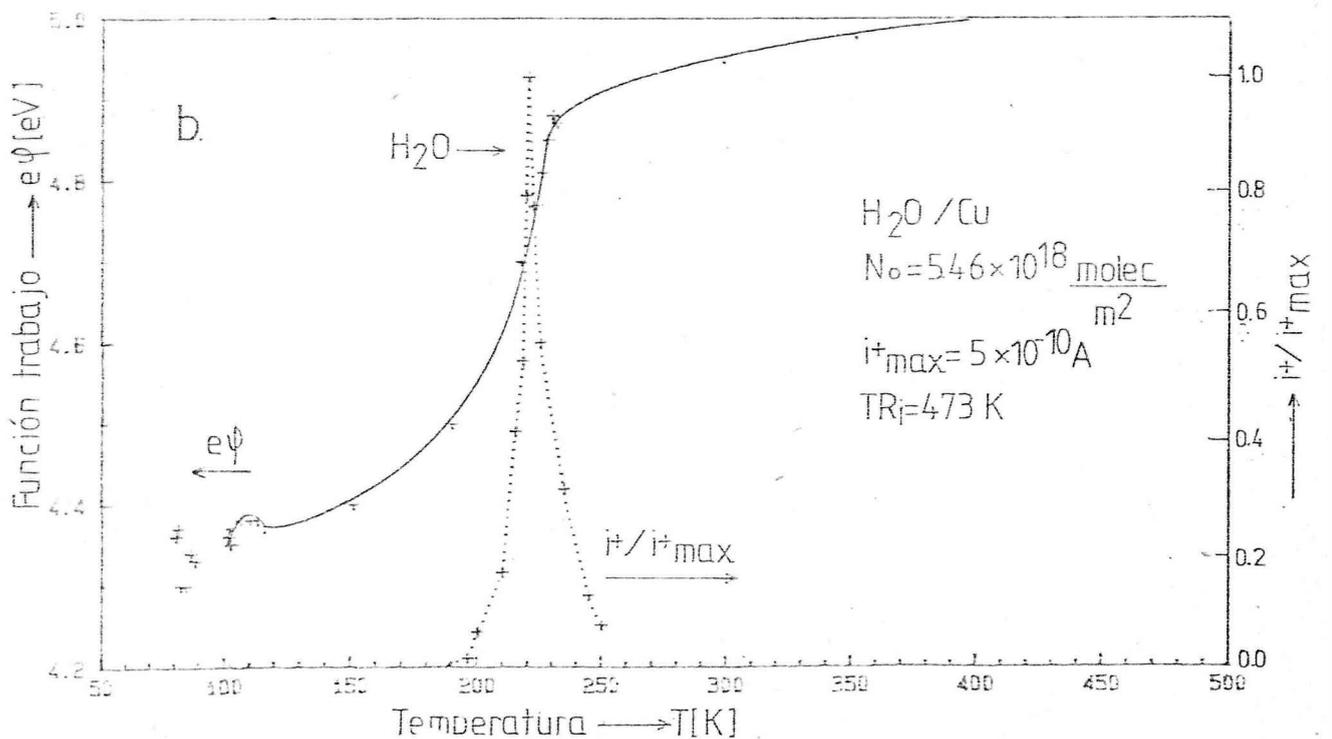
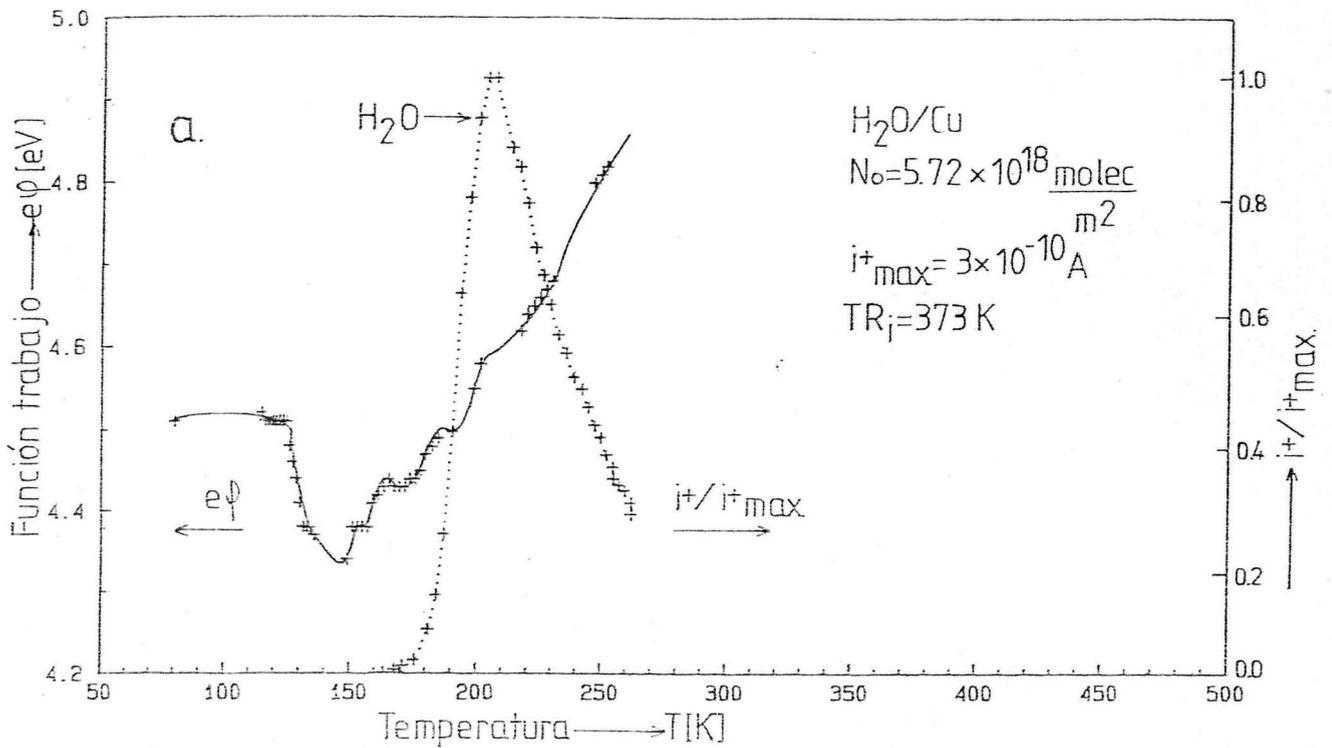


Fig. IV.20. Termodesorción de  $N_0$  de molec. de  $H_2O/m^2$  de películas condensadas sobre vidrio Pyrex y recocidas inicialmente a: a)  $TR_1 = 373 \text{ K}$  y b)  $473 \text{ K}$ . En ambas se indica la dependencia con la temperatura de la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo (+...+) y de la función trabajo (+...+).

Cuando la película recocida a  $TR_i = 77$  K, ha sido depositada sobre un sustrato de Cu(111) policristalino (fig. IV.21) si bien el pico de desorción de  $H_2O$  no es muy ancho y apenas se insinúa el hombro a 250 K, es importante señalar que la desorción es apreciable hasta 300 K y la forma del pico es análoga a la encontrada en películas condensadas sobre Pyrex y recocidas inicialmente a  $TR_i \leq 373$  K (ver fig. IV.20.a.).

#### IV.6.2. CAMBIOS EN LA FUNCION TRABAJO DURANTE LA TERMO-DESORCION

Simultáneamente con el análisis de la composición de la fase gaseosa, a medida que progresaba la temperatura se midió la evolución de FT análogamente a lo efectuado en el ciclo 0. Los resultados para las películas depositadas sobre vidrio pyrex, cuyo  $TR_i$  son 77, 196, 373 y 473 K se indican también en las figs. IV.17 a 20.

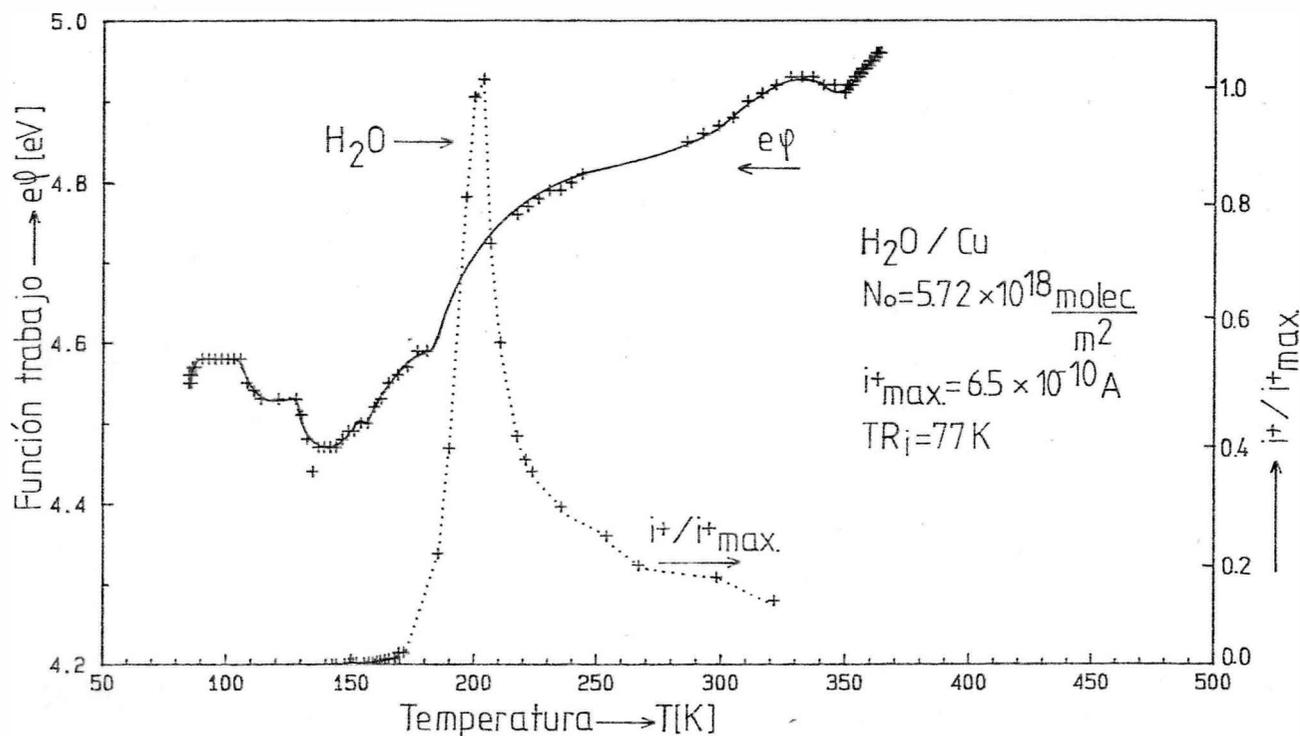


Fig. IV.21. Termodesorción de  $N_0$  de molec. de  $H_2O/m^2$  durante el ciclo 1. La película recocida a  $TR_i = 77$  K fue condensada sobre sustrato metálico. Se muestra la dependencia con la temperatura de la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo (+ ... +) y de la función trabajo (+ — +).

A excepción de los depósitos recocidos a 473 K, todos los demás presentan un mínimo en FT a una temperatura próxima a la del máximo del pico de desorción del  $H_2O$ . La profundidad del mínimo

depende de la  $TR_i$ . En las películas recocidas a 373 y 196 K, fig. IV.19 y 20a, es aproximadamente la mitad ( $-0,17$  eV) del que presenta el mismo depósito durante la termodesorción en el ciclo 0 ( $-0,33$  eV).

Cuando las películas fueron recocidas inicialmente a 77 K, la profundidad del pico inverso fue de  $\sim -0,30$  eV, en ambos ciclos (0 y 1) si la termodesorción del ciclo 0 fue lenta (Fig. IV.17) y  $-0,60$  eV cuando la velocidad empleada fue de 20 K/min (Fig. IV.18). Este mínimo de FT durante la termodesorción fue el máximo detectado en películas de Cu.

En la Fig. IV.21 se detalla el comportamiento presentado por una película recocida a  $TR_i = 77$  K, pero condensada sobre sustrato metálico. A diferencia de lo ocurrido en el primer ciclo de adsorción-desorción en esta película, la curva  $e\psi(T) - T$  describe un mínimo neto a la misma temperatura a la que empieza a salir el  $H_2O$  ( $\sim 140$  K). Su profundidad ( $\sim -0,11$  eV) es considerablemente menor al observado en las películas condensadas sobre Pyrex ( $TR_i = 77$  K). El hecho de que el mínimo sea pequeño puede ser el motivo de la ausencia del mismo en el ciclo 0 de estos depósitos, donde una pequeña disminución no muy pronunciada en FT pudo ser encubierta por el aumento de la función trabajo producida por la reestructuración de la película.

Si bien la aparición de un mínimo en la curva  $e\psi(T)$  vs T durante la termodesorción del ciclo 0 en un principio podría ser asignado a algún cambio en la estructura del depósito, ya que muchos de éstos no fueron recocidos a altas temperaturas, su presencia en el ciclo 1 donde todas las películas están estabilizadas térmicamente a 473 K descarta totalmente esa asignación. Por el contrario este hecho constituye una importante confirmación experimental de que esa marcada disminución de FT está íntimamente asociada con la capa de  $H_2O$  adsorbida.

Cuando la película ha sido recocida a 473 K (fig. IV.20.b) FT permanece constante hasta que comienza a desorber el  $H_2O$ , para recién entonces aumentar monótonamente hasta el valor de FT de la película limpia, de igual forma que en el ciclo 0.

#### IV.6.3. ESPECTROS DE TERMODESORCION CON DIFERENTE CUBRIMIENTO INICIAL DE $H_2O$

Numerosas publicaciones señalan que durante la termodesorción de agua, independientemente de la reactividad del metal, la única especie que desorbe es  $H_2O$  (Ni(111)<sup>[115]</sup>, Cu(110)<sup>[106]</sup>, Ru(0001)<sup>[3]</sup>, Re(0001)<sup>[161]</sup>, Pt(111)<sup>[151]</sup>, Ag(110)<sup>[5, 119]</sup>, etc. Solo ocasionalmente se ha detectado la desorción de productos de descomposición como  $H_2$ <sup>[124, 138]</sup> y  $O_2$ <sup>[125]</sup>, este último estable

en la superficie hasta elevadas temperaturas ( $\sim 1300$  K).

Hemos notado en la literatura, que para un número considerable de sustratos donde el  $H_2O$  adsorbe molecularmente (Pt(111)<sup>[118]</sup>, Re(0001)<sup>[127]</sup>, Ag(110)<sup>[119]</sup> y Ru(0001)<sup>[2]</sup> el espectro de desorción se caracteriza por una temperatura de pico  $T_p$  ubicada en un intervalo muy estrecho de temperatura comprendido entre 170 a 200 K. Para otros sustratos limpios en los cuales también se desorbe  $H_2O$ , pero asociada a estados enlazados más fuertemente al metal,  $T_p$  es considerablemente mayor: 220 K para Ru(0001)<sup>[2]</sup>, 300 K para Ir(110)<sup>[125]</sup> y 270 K para Ni(110)<sup>[49, 140]</sup>. Por lo tanto, la detección sistemática únicamente de cantidades apreciables de  $H_2O$  no puede ser asignado a una indicación fehaciente de que la interacción de  $H_2O$  con películas de Cu de diferente rugosidad ( $\neq$  TR) corresponde a una adsorción reversible no reactiva.

En consecuencia, para obtener mayor información acerca de la naturaleza y parámetros característicos del tipo de reacción que tiene lugar en la superficie se ha analizado el espectro de desorción en forma más detallada. Teniendo en cuenta que dada una relación constante entre la temperatura y el tiempo durante el calentamiento de la muestra (por ejemplo, de tipo lineal como en nuestra experiencia), es posible determinar: a) el número de estados que desorben y las poblaciones relativas de los mismos; b) la energía de activación de desorción de cada estado y c) el orden de la reacción de desorción, como se mencionara en el capítulo I, página 23.

La mayoría de los autores<sup>[115, 123, 147]</sup> asumen a priori una desorción de primer orden para el sistema  $H_2O$ /metal, calculando en base a este supuesto y las ecuaciones que resuelven la relación propuesta por Polanyi-Wigner (ver Cap. I, pág. 23), la energía de activación para la desorción. Sin embargo, la dependencia de la temperatura del máximo del pico de desorción en función del cubrimiento inicial de  $H_2O$ , permite determinar no sólo el orden de la reacción de desorción, sino también la existencia de interacciones atractivas o repulsivas en la capa absorbida<sup>[45]</sup>. Particularmente, nuestros datos de termodesorción demuestran que la temperatura de desorción de  $H_2O$  sobre películas de Cu previamente tratadas (ciclo 1 y sucesivos), es muy sensible al cubrimiento de  $H_2O$ . La Fig. IV.22 muestra una serie típica de espectros de EMDT con cubrimientos crecientes de  $H_2O$  sobre una superficie a 77 K que ha sido previamente recocida a 373 K y tratada con  $H_2O$ . Si bien los picos son anchos comparados con el espectro sin tratamiento previo con  $H_2O$  (Fig. IV.8) es notorio el corrimiento del pico de desorción de  $H_2O$  a menor temperatura a medida que aumenta el cubrimiento inicial. El amplio intervalo de temperaturas durante el cual la desorción de agua es apreciable ( $\sim 100$  K) sugiere que en realidad cada

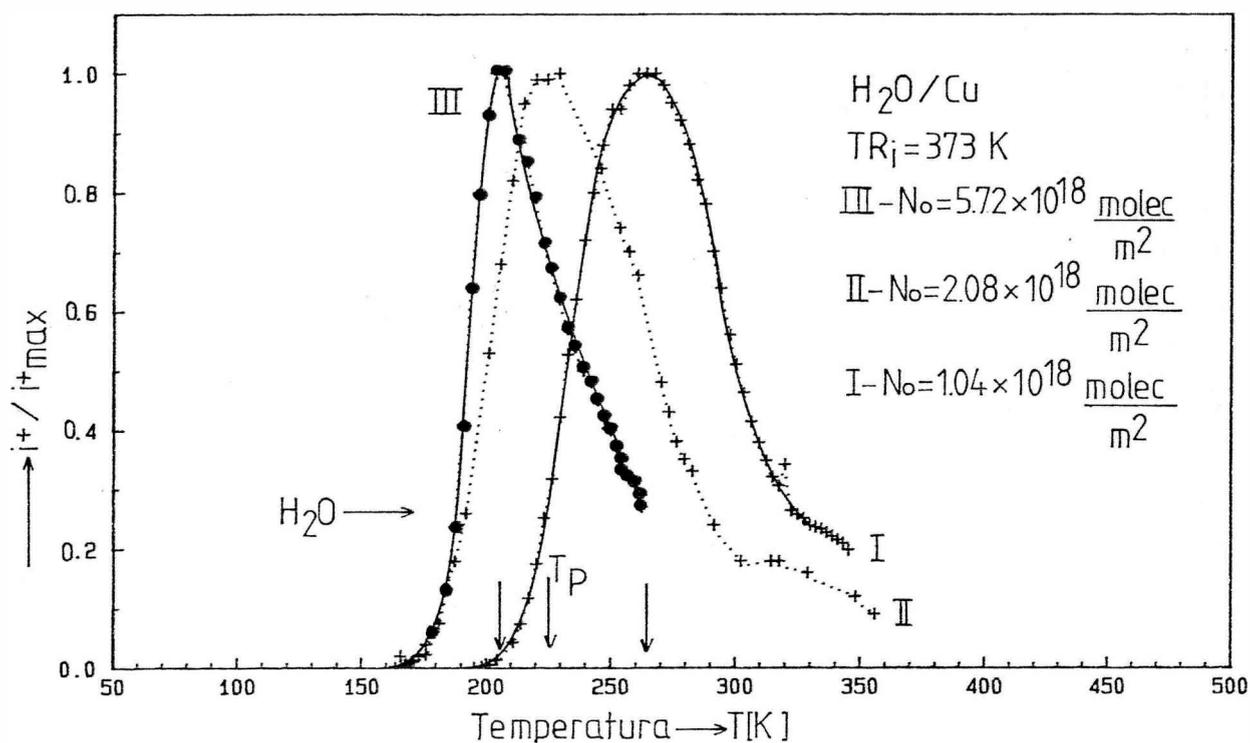


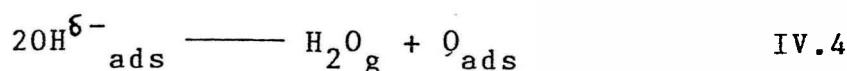
Fig. IV.22. Espectros de desorción térmica para diferentes cubrimientos de  $H_2O$  desde una película recocida inicialmente a  $TR_i = 373$  K y tratada previamente con  $H_2O$ .

uno de estos picos representa la envolvente de distintos estados adsorbidos, los cuales debido a su población y temperatura de desorción muy próxima, no es posible resolver.

Al analizar el espectro de EMDT correspondiente a la superficie sin tratamiento previo con agua (Fig. IV.8), se observa claramente un pico secundario a  $\sim 250$  K con una altura de  $\sim 20\%$  del pico principal, ubicado a 212 K. Un aumento considerable en el número de moléculas asociadas a este estado de mayor temperatura de desorción produciría una superposición de ambos que conduciría si nuestra suposición fuera correcta, a un pico ancho muy semejante al observado en la Fig. IV.22 III, perteneciente a un espectro de desorción con igual cubrimiento inicial de  $H_2O$  ( $N_o = 5,72 \times 10^{18}$  molec/m<sup>2</sup>), pero en una superficie previamente tratada.

Estos factores junto con la considerable disminución de los cambios de FT para un mismo cubrimiento de  $H_2O$  en el ciclo 1, respecto al ciclo 0, sugieren que un ciclo completo de adsorción-desorción deja sobre la superficie una determinada concentración de productos de descomposición del  $H_2O$  posiblemente átomos de oxígeno. En ciclos subsiguientes, cuando el cubrimiento de  $H_2O$  es mucho menor que una monocapa ( $N_o = 1,04 \times 10^{18}$  molec./m<sup>2</sup>, Fig. IV.22.I) todas las moléculas interactúan fuertemente con el oxígeno atómico adsorbido, dando origen a especies  $OH^{\delta-}$  en la superficie. La energía de activación para la desorción de  $H_2O$  no estará determinada por la fuerza de unión del  $H_2O$  molecular a la superficie, sino por la energía de activación

de la reacción de desproporción de la especie  $\text{OH}^{\delta-}$ , que permite reformar la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  que desorbe:



A medida que aumenta el cubrimiento inicial ( $N_0 = 2,08 \times 10^{18}$  molec/ $\text{m}^2$ ), habrá mayor número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que átomos de oxígeno y por lo tanto tendrá lugar la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  molecular que sólo tendrá una interacción atractiva de largo alcance con el oxígeno. Estas moléculas, si bien no desorberán a temperaturas tan elevadas como en el caso de la Fig. IV.22.I, también experimentan un incremento en la energía de unión con la superficie por la presencia de oxígeno, desorbiendo a una temperatura intermedia entre (superficie sin oxígeno) y 263 K (superficie con oxígeno proveniente de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}$ ) con un máximo a 228 K (Fig. IV. 22.II). Por último si el cubrimiento es  $\theta \gg 1$  (Fig. IV.22 .III) aparece un pico a temperaturas entre 190 K y 200 K correspondiente al  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida molecularmente sin asociarse a átomos de oxígeno preexistentes.

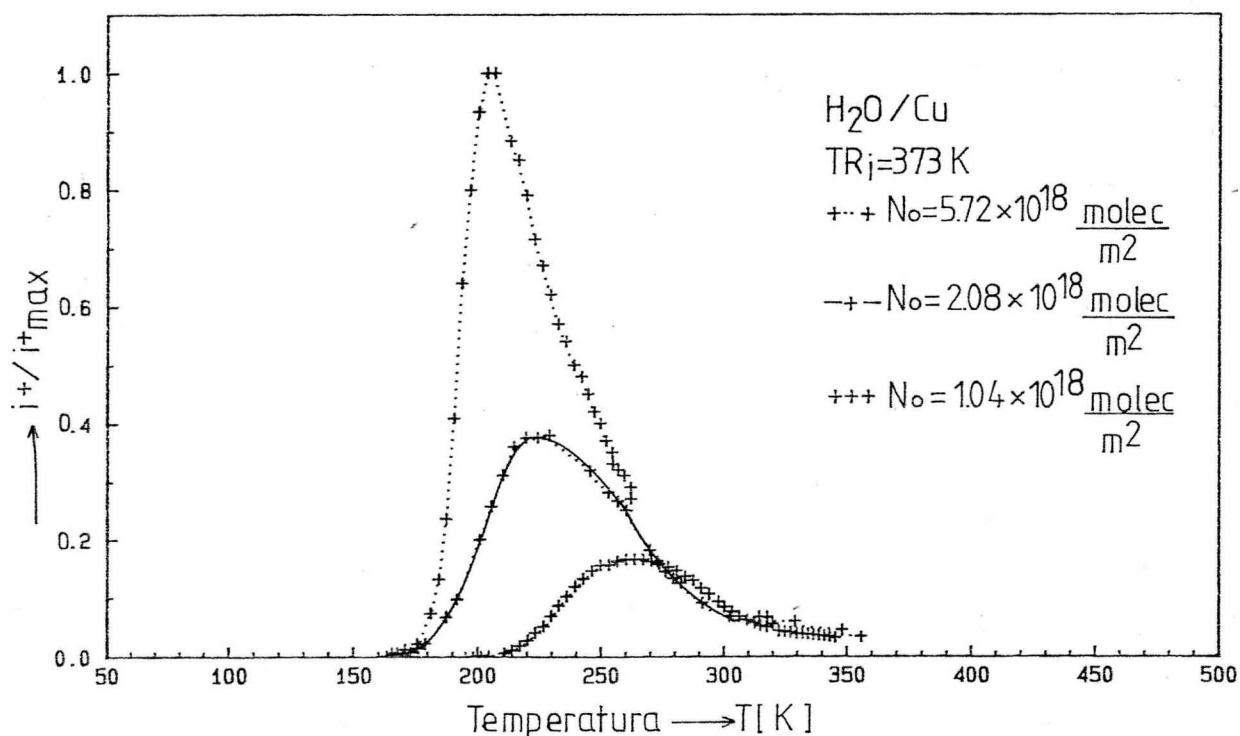


Fig. IV.23. EMDT indicados en la Fig. IV.22. Las presiones parciales de  $\text{H}_2\text{O}$  de los tres picos son referidos al máximo del de mayor cubrimiento inicial de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $N_0 = 5,72 \times 10^{18}$  molec/ $\text{m}^2$ ).

En la Fig. IV.23 se muestran nuevamente, esta serie de picos de EMDT para cubrimientos crecientes de  $\text{H}_2\text{O}$ , pero en vez

de expresar la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo de cada una de las experiencias, se las normalizó respecto del máximo del espectro de mayor concentración inicial de  $H_2O$ . Es evidente que cuando el cubrimiento supera la monocapa (Fig. IV.22.III) el espectro se caracteriza por un pico de desorción de  $H_2O$  ancho que en realidad corresponde a la desorción de distintos estados adsorbidos. Se observa también que los unidos más fuertemente al metal (máximo de desorción a mayor temperatura) son los estados menos poblados. Este comportamiento será tratado más extensamente en IV.11.2 de este capítulo.

Con la geometría del sistema empleado (celda esférica con el espectrómetro de masa ubicado a  $\sim 0,5$  m de distancia del adsorbente) es imposible resolver el espectro en los distintos picos componentes. En nuestro grupo de trabajo se está trabajando en otro diseño específico para resolver este tipo de problemas.

#### IV.7 ADSORCION DE $H_2O$ CON OXIGENO PREADSORBIDO

Como se ha indicado en las secciones precedentes, ciertas características de la interacción de  $H_2O$  con superficies de Cu crean la necesidad de un estudio de la interacción de  $O_2$  y  $H_2O + O_2$  con superficies de Cu. En particular la descomposición parcial de  $H_2O$  sugerida en superficies puras de Cu, establecería una concentración determinada de oxígeno en la superficie después del primer ciclo de adsorción-desorción. Por ello la interacción de  $H_2O$  con películas previamente tratadas (ciclo 1) deberían mantener una estrecha correspondencia con sistemas del tipo  $H_2O$  adsorbida en superficies de Cu con oxígeno predosado o  $H_2O + O_2$  coadsorbidos.

Al respecto son de particular interés recientes publicaciones que señalan la propiedad del oxígeno de actuar como base fuerte en reacciones que involucran moléculas que contienen H ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ), etc. sobre distintas superficies: Pt, Ag, Cu [117, 119, 152, 156] estableciéndose que el oxígeno quimisorbido favorece la descomposición en este tipo de adsorbatos.

La interacción de  $O_2$  con superficies limpias de Cu ha sido ampliamente estudiada [36, 105, 162, 163]. La mayoría de los trabajos se han realizado en monocristales de Cu(100) [162] y Cu(110) [36, 164], siendo el plano (111) el menos estudiado. A partir de una recopilación de los datos más confiables podemos concluir que la interacción de oxígeno con superficies de Cu se caracteriza por presentar tres estados adsorbidos diferentes:

1. A bajas temperaturas y exposiciones de  $O_2 \leq 10^3$  L, el oxígeno se adsorbe en forma molecular, produciendo un incre-

mento de FT cuya magnitud depende del plano cristalino de Cu. Este comportamiento ha sido perfectamente reproducido en nuestro sistema de medidas (ver Capítulo III pág. 94).

2. Cuando la capa adsorbida es calentada a temperatura ambiente la adsorción de oxígeno se convierte en disociativa, formando estructuras bien ordenadas de átomos de oxígeno en la superficie, identificadas por LEED.

3. El tercer estado adsorbido tiene lugar con exposiciones entre  $10^3$  y  $10^6$  L y temperaturas superiores a la ambiente. Corresponde a una incorporación de átomos de oxígeno en la región cercana a la superficie. En Cu(110) por ejemplo, este proceso tiene una energía de activación de 18 kJ/mol y ocasiona un  $\Delta\phi = -0,10$  eV [36]. En superficies de Cu(111), el oxígeno no es estrictamente incorporado en el metal, sino que induce una reconstrucción de la superficie densamente empaquetada produciendo pequeños desplazamientos de los átomos de Cu, ubicándose los átomos de oxígeno en la capa superficial [103]. El cambio de FT medido en este caso es prácticamente nulo. Recién cuando la exposición supera las  $3 \times 10^6$  L, con presiones de hasta 50 Pa, a temperaturas superiores a 600 K se produce el crecimiento del óxido de Cu (I).

Tabla IV.10

Coeficiente de adherencia inicial de oxígeno de diferentes superficies monocristalinas de Cu, a T = 300 K

Cu		
(111)	(100)	(110)
$1 \times 10^{-3}$ [ref. 163]	$0,9 \times 10^{-2}$ [ref. 175]	0,17 [ref. 177]
	$3,0 \times 10^{-2}$ [ref. 176]	0,25 [ref. 36]
		0,60 [ref. 106]

Como se manifestó en el capítulo III, pág.94 el cambio de FT debido a la adsorción de oxígeno, a una dada temperatura, es muy sensible al tipo de plano cristalino que expone la superficie (ver tabla III.5 pág. 95). La comparación de los datos AES en monocristales (110) (100) [36, 162] y (111) [103] demuestran que la adsorción de  $O_2$  en Cu(111) produce un cambio de FT muy pequeño ( $< + 15$  mV). La cantidad total de oxígeno adsorbida a saturación, estimada a partir de las señales AES de O y Cu es aproximadamente el mismo ( $\Theta = 0,5$  MC) en los distintos planos. Aunque en la superficie más empaquetada, (111), la saturación

se alcanza a una mayor exposición que en la (110) y (100). Esto está de acuerdo con los valores de coeficientes de adherencia del oxígeno en los diferentes planos cristalinos de Cu listados en la tabla IV.10.

#### IV.7.1. CAMBIOS DE LA FUNCION TRABAJO POR LA ADSORCION OXIGENO Y AGUA

La adsorción de oxígeno fue caracterizada por medidas discontinuas de FT mientras que la superficie era expuesta a un flujo constante de gas. En la tabla IV.11 se muestran los cambios de FT producidos por adsorción de  $O_2$  a saturación en películas recocidas a diferentes temperaturas, TR. En todos los casos la exposición de oxígeno se efectuó a 77 K, excepto en aquellas películas recocidas a TR = 473 K donde también se dosó oxígeno a temperatura ambiente (adsorción disociativa de oxígeno).

Tabla IV.11

Cambios de la función trabajo ( $\Delta e\psi$ ) de películas de Cu, debido a la adsorción de oxígeno.

TR [K]	$e\psi$ [eV] Previa a la exposición con $O_2$	Exposición con $O_2$ [L]	$e\psi(O_2)$ [eV] después de la exposición con $O_2$
77 K	4,40	900 a 77 K	5,05
298 K	4,62	900 a 77 K	5,09
473 K	4,94	900 a 77 K	4,98
"	4,96	15 a 298 K	4,97

Como se mencionara en el capítulo III, pág.94 la magnitud de los cambios de FT debidos a la adsorción de  $O_2$  son muy sensibles a los diferentes estructuras superficiales de las películas, resultantes del recocido a distintas TR. A su vez el oxígeno preadsorbido afecta drásticamente la subsiguiente adsorción de  $H_2O$ . En la figura IV.24 como en la tabla IV.12 y IV.13 se muestra el efecto de la predosis de oxígeno en los cambios de FT que acompañan a la adsorción de  $H_2O$ . Tanto la pendiente inicial como el máximo cambio de FT difieren del medido durante la adsorción de  $H_2O$  sobre superficies de Cu limpias.

Los cambios de FT a saturación,  $\Delta e\psi(H_2O)$  son siempre menores a los medidos en superficies libres de oxígeno.

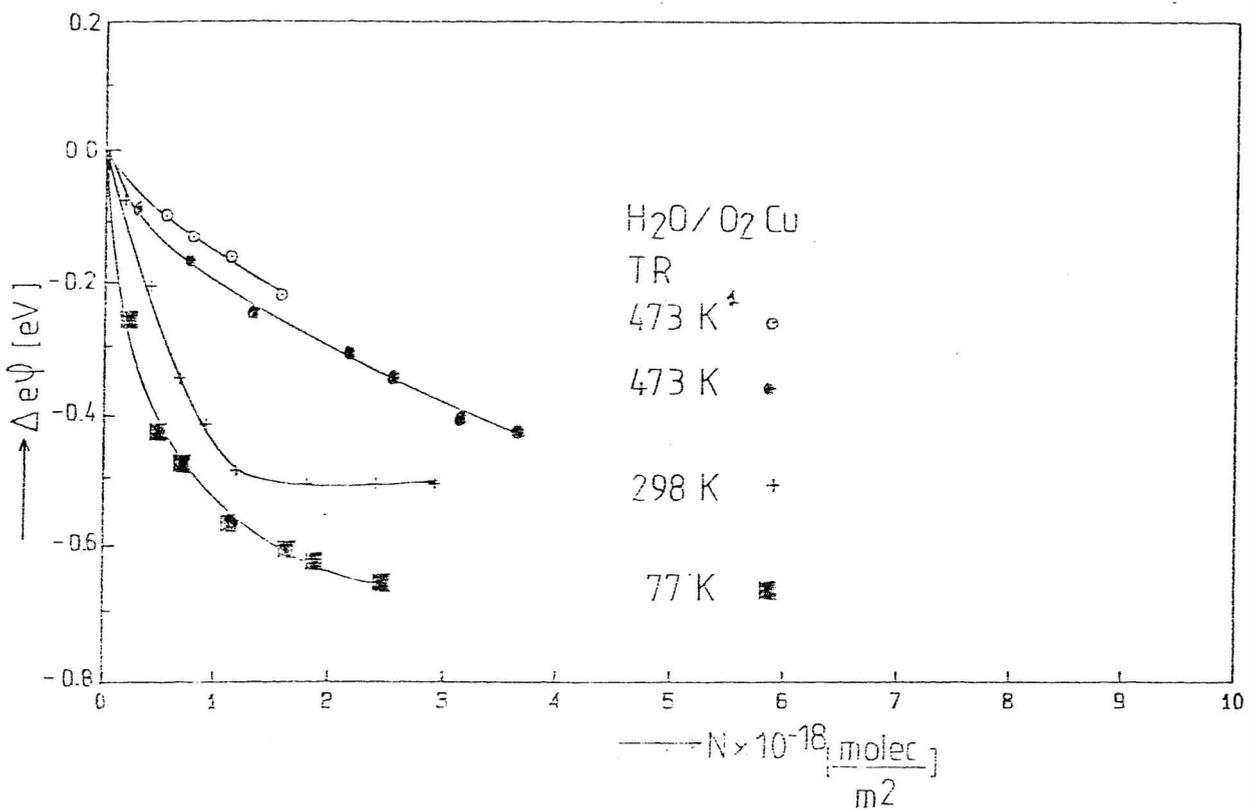


Fig. IV.24. Cambios de  $\phi$  debidos a la adsorción de  $H_2O$  a 77 K en películas recocidas a 77, 298 y 473 K, con oxígeno preadsorbido. En todos los casos la temperatura de dosificación del oxígeno fue 77 K, excepto la curva 1 donde la adsorción de oxígeno se efectuó a 298 K.

Bange y col. [106] observaron el mismo comportamiento durante la adsorción de  $H_2O$  en monocristales de Cu(110) con oxígeno preadsorbido, incluso una dependencia con el cubrimiento de oxígeno. La componente perpendicular del momento dipolar de la molécula de  $H_2O$  adsorbida,  $\mu_{\perp}$ , también es una función del cubrimiento. Estos autores han calculado que a bajos cubrimientos de oxígeno,  $\mu_{\perp}$  excede el valor característico de la superficie limpia, disminuyendo drásticamente a un valor mucho menor cuando el cubrimiento de oxígeno es  $\geq 0,5$  MC.

Es interesante señalar que la cantidad de  $H_2O$  adsorbida hasta saturación (no más cambio de  $\phi$ ) es menor cuando la película ha sido tratada previamente con oxígeno. Esto indicaría que el oxígeno adsorbido es efectivo en bloquear sitios específicos de adsorción de  $H_2O$  en la superficie (ver tablas IV.3, 4, 12 y 13). Los valores de los cubrimientos de  $H_2O$  a saturación con oxígeno preadsorbido son a su vez muy semejantes a los requeridos en películas pretatadas (ciclo 1, ver tablas IV.7 y 8).

#### IV.7.2. CAMBIOS EN LA RESISTENCIA ELÉCTRICA DEBIDOS A LA ADSORCIÓN DE OXÍGENO Y AGUA

La adsorción de oxígeno a 77 K conduce a un incremento en RE de

Tabla IV.12

Cambios de FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  a 77 K, en películas de Cu  
recocidas a 77 y 298 K con oxígeno preadsorbido

$e\psi_0 = 4,40$ eV Exposición de $O_2 = 900$ L a 77 K $e\psi(O_2) = 5,05$ eV $\Sigma N(H_2O) \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	TR = 77 K $\Delta e\psi(O_2) = +0,65$ eV $e\psi$ [eV] $\Delta e\psi$ [eV]	$e\psi = 4,62$ eV Exposición de $O_2 = 900$ L a 77 K $e\psi(O_2) = 5,09$ eV $\Sigma N(H_2O) \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	TR = 298 K $\Delta e\psi(O_2) = +0,47$ eV $e\psi$ [eV] $\Delta e\psi$ [eV]
0,18	4,98 -0,07	0,23	4,84 -0,25
0,42	4,85 -0,20	0,49	4,67 -0,42
0,69	4,71 -0,34	0,71	4,62 -0,47
0,92	4,64 -0,41	1,12	4,53 -0,56
1,19	4,57 -0,48	1,64	4,49 -0,60
1,81	4,55 -0,50	1,88	4,47 -0,62
2,41	4,55 -0,50	2,46	4,44 -0,65
2,92	4,55 -0,50		

Tabla IV.13  
Cambios de FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  a 77 K en películas de Cu recocidas a 473 K. El oxígeno ha sido preadsorbido a 298 K y a 77 K

$e\psi_o = 4,94 \text{ eV}$ Exposición de $O_2 = 900 \text{ L a } 77 \text{ K}$ $e\psi(O_2) = 4,98 \text{ eV}$ $\Sigma N(H_2O) \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$TR = 473 \text{ K}$ $\Delta e\psi = + 0,04 \text{ eV}$ $e\psi$ [eV]	$\Delta e\psi$ [eV]	$e\psi_o = 4,96 \text{ eV}$ Exposición de $O_2 = 15 \text{ L a } 298 \text{ K}$ $e\psi(O_2) = 4,97 \text{ eV}$ $\Sigma N(H_2O) \times 10^{-18}$ [molec/m <sup>2</sup> ]	$TR = 473 \text{ K}$ $\Delta e\psi(O_2) = + 0,01 \text{ eV}$ $e\psi$ [eV]	$\Delta e\psi$ [eV]
0,31	4,90	-0,08	0,52	4,87	-0,10
0,78	4,82	-0,16	0,83	4,84	-0,13
1,33	4,74	-0,24	1,10	4,81	-0,16
2,18	4,58	-0,30	1,37	4,78	-0,19
2,56	4,64	-0,34	1,57	4,75	-0,22
3,15	4,58	-0,40			
3,66	4,56	-0,42			

la película (ver fig. IV.25). Los mayores cambios fueron observados en las películas recocidas a 77 K, aunque el aumento relativo no supera el 4‰

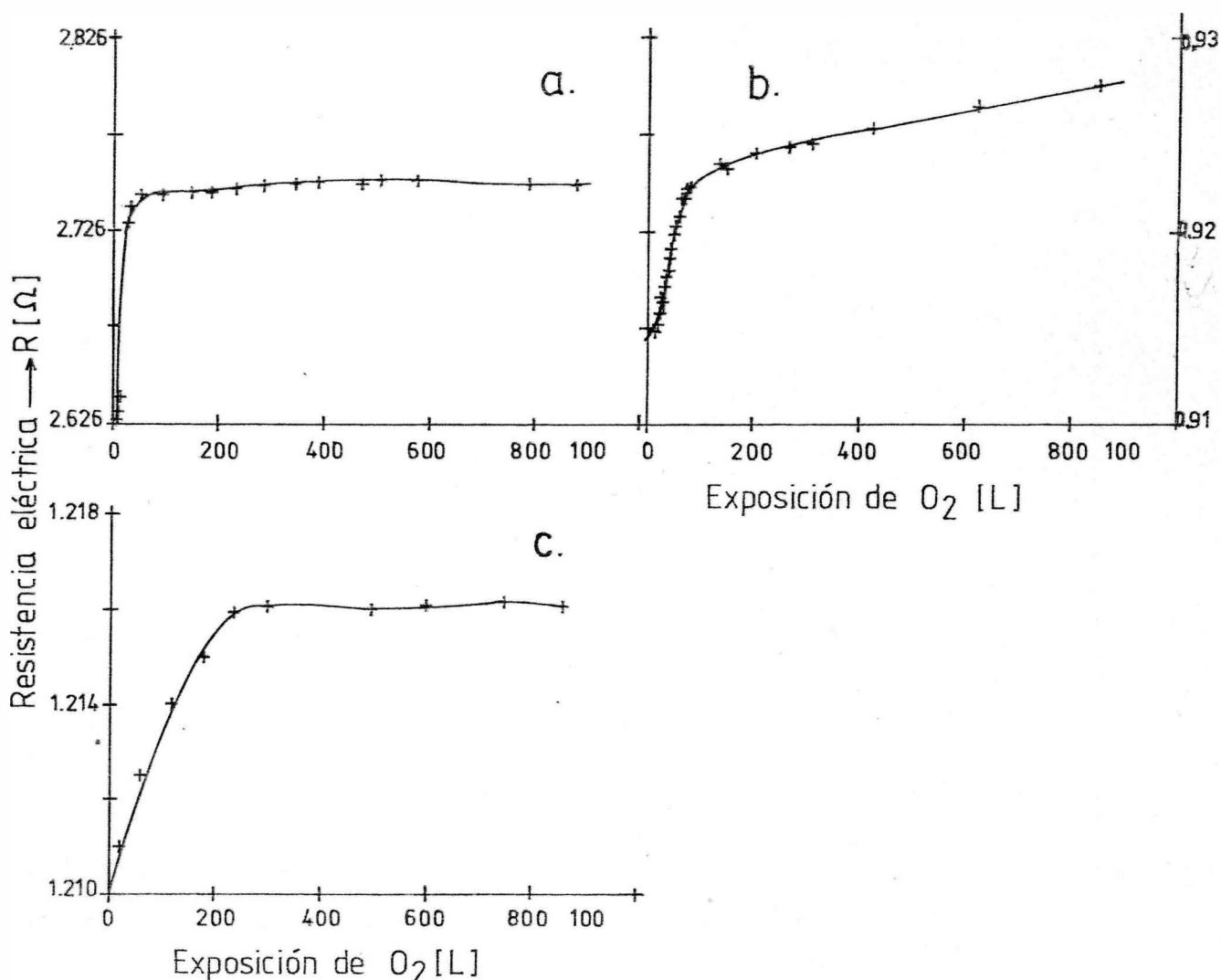


Fig. IV.25. Cambios de RE de los depósitos de Cu debido a la adsorción de oxígeno a 77 K. Los depósitos han sido previamente recocidos a 77K (a), 298K (b) y 473K (c).

La adsorción de  $H_2O$  en superficies de Cu con oxígeno predosado no produce cambios en RE, independientemente de la TR del depósito

#### IV.8. ESPECTROMETRIA DE MASA DE DESORCION TERMICA DEL SISTEMA $H_2O + O_2$ COADSORBIDO

##### IV.8.1. COMPOSICION DE LA FASE GASEOSA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Los datos de desorción térmica indican que la química superficial del  $H_2O$  sobre superficies de Cu es muy sensible, no sólo a la presencia de oxígeno en la superficie, sino también

a su concentración. La Fig. IV.26 muestra un espectro típico de desorción térmica para una superficie recocida a 77 K con un predosaje de 900 L de  $O_2$ .

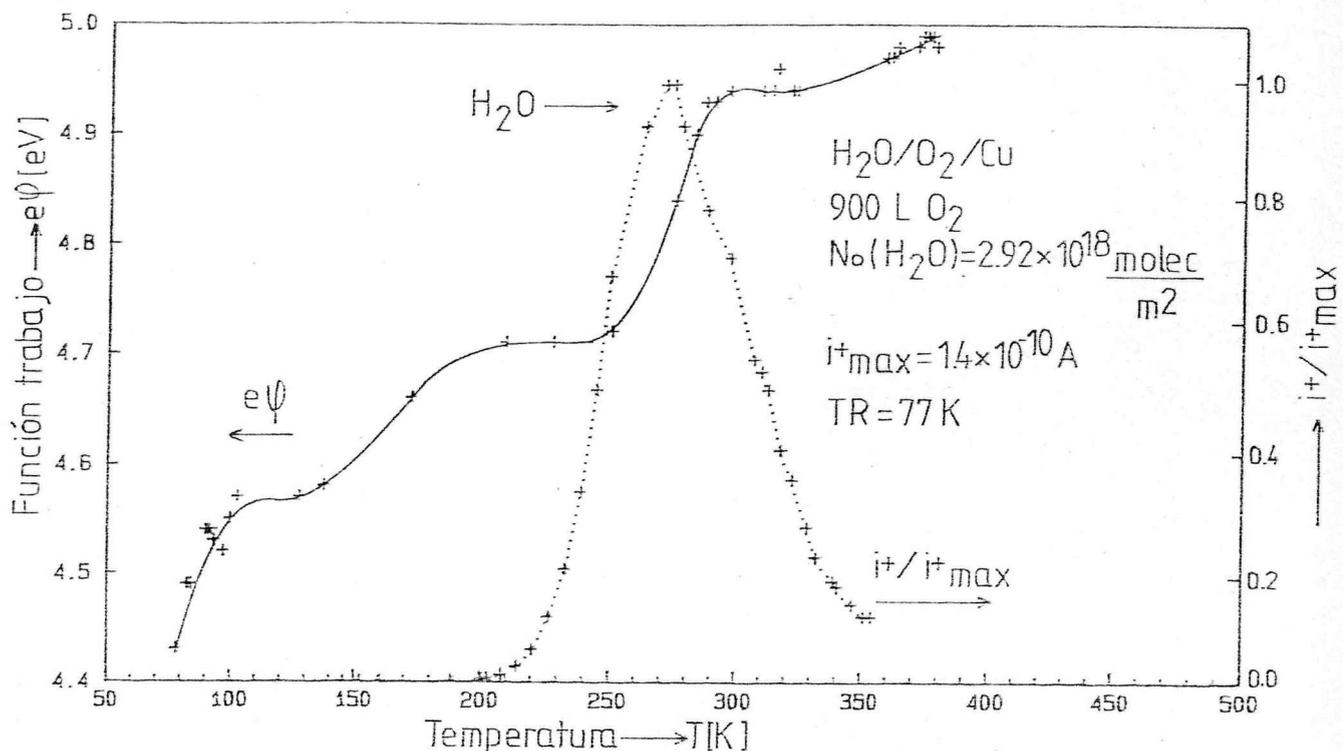


Fig. IV.26. Espectro de desorción térmica relativa al máximo de presión parcial de  $H_2O$  (+ ... +) y la evolución de FT durante la termodesorción (+ — +) desde una superficie recocida a 77 K con un predosaje de oxígeno de 900 L a 77 K.

El máximo del pico, ubicado a 272,2K, manifiesta un corrimiento de 40 K hacia mayores temperaturas respecto del observado en películas limpias (de = TR). Al margen del notorio desplazamiento del máximo, la desorción de cantidades apreciables de  $H_2O$  se extiende desde 150 a 350 K. En este mismo intervalo de temperaturas también se detectó la desorción de  $H_2O$  desde películas de Cu tratadas exclusivamente con  $H_2O$  (ciclo 0 y 1). De la comparación de los espectros, figs. IV. 6 y 26, surge que el corrimiento del pico a mayor temperatura es el resultado del aumento considerable de población de un estado adsorbido con mayor energía de unión a la superficie, también presente en forma de cola cuando las películas recocidas a TR = 77 K son tratadas sólo con  $H_2O$ . Un comportamiento similar es observado en películas recocidas a temperatura ambiente (fig. IV.27). Si bien se detectan trazas de  $H_2O$  desde  $\sim 120$  K, conformando un pico estrecho, la desorción de  $H_2O$  es apreciable hasta  $\sim 320$  K.

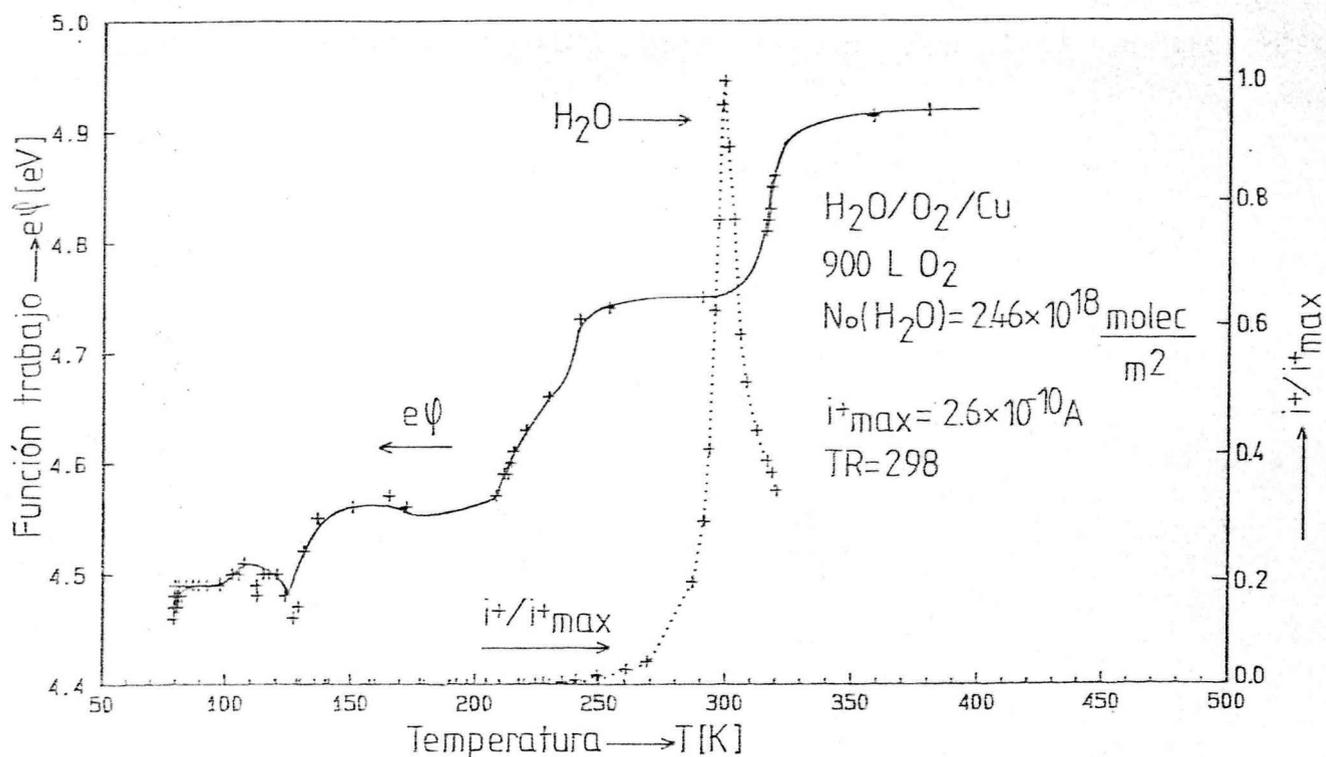


Fig. IV.27. Espectro de desorción térmica relativa al máximo de presión parcial de  $H_2O$  (+ ... +) y la evolución de PT durante la termodesorción (+ — +) desde una superficie recocida a 298 K con un pre-dosaje de oxígeno de 900 L a 77 K.

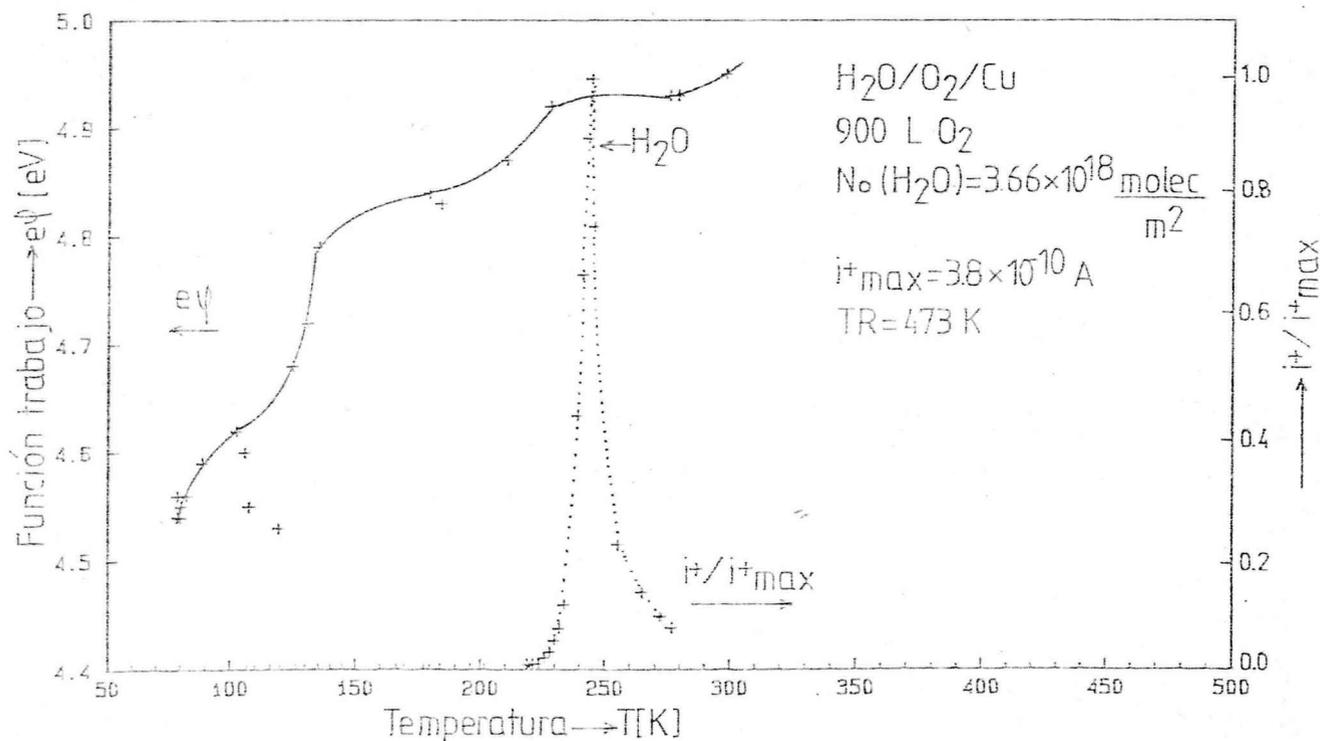


Fig. IV.28. EMDT, la presión parcial de  $H_2O$  se indica relativa al máximo (+ ... +) y la evolución de PT durante la termodesorción (+ — +) desde una superficie de Cu recocido a 473 K con una exposición previa de 900 L de oxígeno a 77 K.

En películas recocidas a 473 K dado que sus propiedades estructurales son estables a temperatura ambiente, el oxígeno fue dosado a 77 K (adsorción molecular) y también a 298 K (adsorción disociativa).

La Figura IV.28 muestra el pico de desorción de  $H_2O$  cuando una película recocida a 473 K ha sido expuesta a 900 L de  $O_2$  a 77 K. El pico sumamente estrecho, desarrolla un máximo a 244,2 K y el ancho a media altura no supera los 11 K. La desorción masiva de agua se extiende desde 230 hasta 280 K.

Con el objeto de establecer una pequeña concentración de átomos de oxígeno en la superficie previo a la adsorción de agua, se efectuó una exposición de sólo 15L de  $O_2$  a 298 K. La adsorción disociativa del oxígeno a esa temperatura, en una película recocida a 473 K (temperatura igual a la máxima alcanzada durante la termodesorción del ciclo 0 de todas las películas de Cu) provee una superficie comparable a la de aquellos depósitos que durante el ciclo 0 han activado la descomposición parcial del  $H_2O$ . El espectro resultante que muestra la Fig. IV.29 es muy similar a los que presentan las películas pretratadas solamente con  $H_2O$  y recocidas inicialmente a  $TR_i < 473$  K.

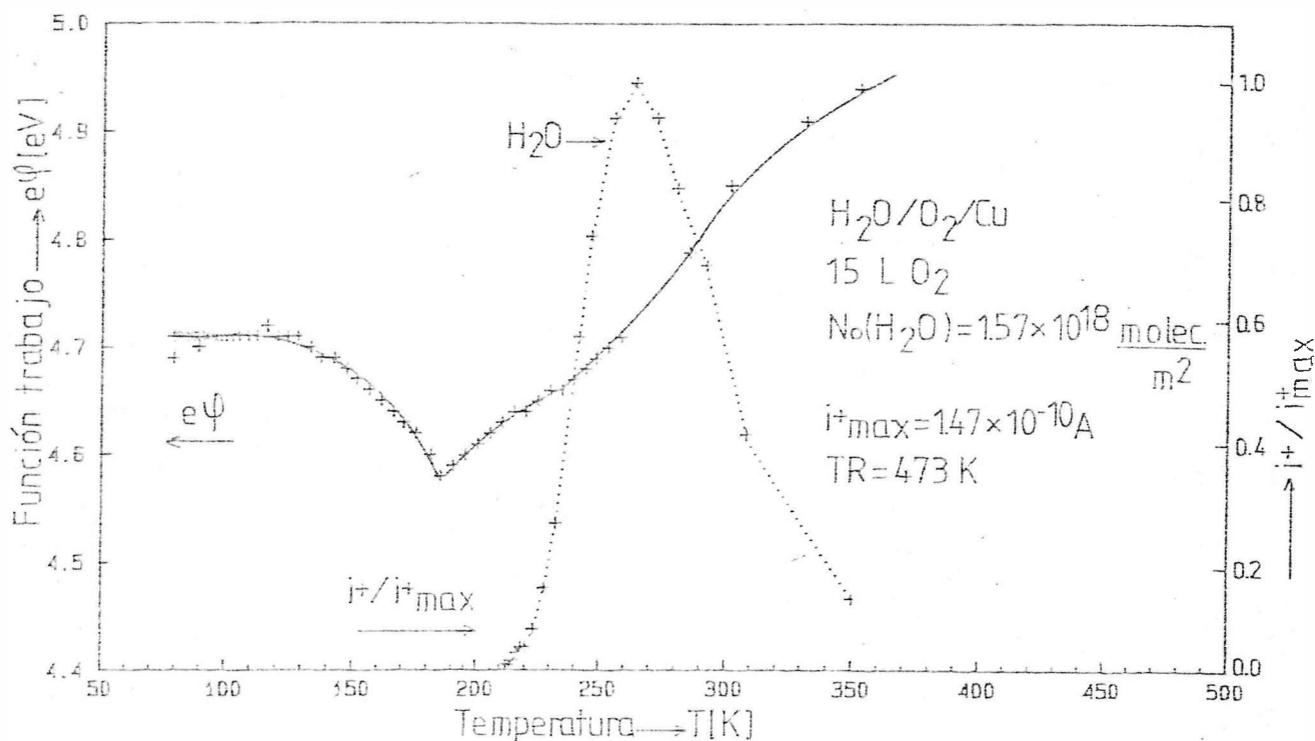


Fig. IV.29. Espectro de desorción térmica relativo al máximo de presión parcial de  $H_2O$  (+ ... +) y la evolución de FT con la temperatura (+ — +) desde una superficie de Cu recocida a 473 K.  $N_o(H_2O) = 1,57 \times 10^{18}$  molec./m<sup>2</sup> y una preexposición de 15 L de oxígeno a 298 K.

Esto se evidencia comparando el espectro de la Fig. IV.29 con el de la Fig. IV.22, curva I, ambos con un cubrimiento inicial de  $H_2O$  semejante ( $N_o = 1,04 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ ). Se observa una superposición prácticamente total de ambos picos, con sus respectivos máximos a igual temperatura ( $\approx 265,5 \text{ K}$ ).

En la Tabla IV.14 se listan los datos característicos de los espectros de desorción térmica de  $H_2O$  desde superficies con  $O_2$  preadsorbido.

#### IV.8.2. EVOLUCION DE LA FUNCION TRABAJO DURANTE LA TERMODESORCION

Cuando la exposición de oxígeno es elevada (900 L) y a baja temperatura (77 K) las curvas de  $e^{\psi}(T)$  vs T durante la termodesorción son similares, independientemente de la temperatura de recocido del depósito de Cu (ver Fig. IV.26, 27 y 28). La característica más notable es la falta de un pico inverso. El primer incremento posiblemente esté asociado a la atomización del  $O_2$ .

Tabla IV.14

Datos característicos de los espectros de desorción térmica de  $H_2O$  desde superficies de Cu con oxígeno preadsorbido.

TR [K]	Exposición de $O_2$ en [L]	$N_o \times 10^{-18}$ [molec. de $H_2O \cdot m^{-2}$ ]	$P_{\max}(H_2O) \times 10^4$ [Pa]	$T_p$ [K]
77	900 <sup>1</sup>	2,92	1,86	273
298	900 <sup>1</sup>	2,46	3,46	298
473	900 <sup>1</sup>	3,66	5,05	244,2
473	15 <sup>2</sup>	1,57	1,96	263,5

<sup>1</sup> Exposición a 77 K

<sup>2</sup> Exposición a 298 K

En el intervalo de temperaturas donde la movilidad del  $H_2O$  deja de ser restringida (150-180 K) se observa otro aumento de FT de  $\approx +0,15 \text{ eV}$ , luego permanece constante describiendo una meseta hasta 250-280 K, donde finalmente tiene lugar otro incremento de FT de  $\approx +0,20 \text{ eV}$ .

Aparentemente la falta de detección de  $H_2O$  en la fase gaseosa durante el segundo incremento de FT indicaría la formación de una especie fuertemente electronegativa en la superficie ( $O^{\delta-}$  o  $HO^{\delta-}$ ). El otro incremento de FT es coincidente con la desorción de  $H_2O$  y la desaparición de parte de estas especies (por ejemplo  $OH^{\delta-}$ ) dado que los valores finales de FT después

de la EMDT de la mayoría de las películas es muy similar a 4,94 eV, valor de FT de una película limpia de Cu cuyo TR = 473 K.

Cuando las superficies de Cu, recocidas a 473 K, han sido expuestas a un flujo de 15 L de oxígeno a 298 K (formación de una capa adsorbida de oxígeno atómico), la FT describe el comportamiento indicado en la Fig. IV.29. Entre 150 y 250 K se desarrolla un amplio pico inverso (disminución de FT), similar al observado en películas de Cu tratadas con H<sub>2</sub>O. Cuando la desorción de agua es apreciable, FT aumenta hasta alcanzar un valor de 5,30 eV. Este valor no es común en depósitos de Cu, habiéndose observado solo en aquellos recocidos a TR = 77 K y cuya termodesorción fue realizada a una velocidad de 20 K/ min. (ver sección IV.3.4 pág. 150 ). Esta similitud sugiere que la interacción de H<sub>2</sub>O con superficies limpias o pretratadas con H<sub>2</sub>O implica una descomposición parcial de H<sub>2</sub>O la cual produce en la superficie especies intermedias de reacción fuertemente electronegativas. Además, la desaparición del mínimo en FT en películas predosadas con O<sub>2</sub> a baja temperatura y a saturación, sugeriría que en este caso tiene lugar en la superficie un mecanismo de disociación del H<sub>2</sub>O diferente al característico de una superficie con átomos de oxígeno (exposición a 298 K).

#### IV.8.3. EVOLUCION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DURANTE LA TERMODESORCION DE SISTEMAS COADSORBIDOS H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>

Los cambios de RE durante la termodesorción de H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> adsorbidos en películas recocidas a 77 K indican la influencia de estas especies en la reestructuración interna y eliminación de defectos de las películas.

La figura IV.30 muestra la variación de RE con la temperatura de una película recocida a 77 K con 2,92 x 10<sup>18</sup> molec. de H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup> adsorbidas después de una exposición de 900 L de O<sub>2</sub>. La pendiente positiva de RE con T, insinuada durante el recocido en el sistema H<sub>2</sub>O/Cu (ver fig. IV.14) aparece ahora notablemente acentuada, debido a la presencia en la superficie de elevadas concentraciones de oxígeno.

A una temperatura aproximada de 315 K, RE alcanza un valor máximo para luego disminuir hasta ∼ 490 K. A esa temperatura (∼ 315 K) FT describe un incremento durante la termodesorción (ver pág. 15. ) el cual está asociado a la desorción de H<sub>2</sub>O.

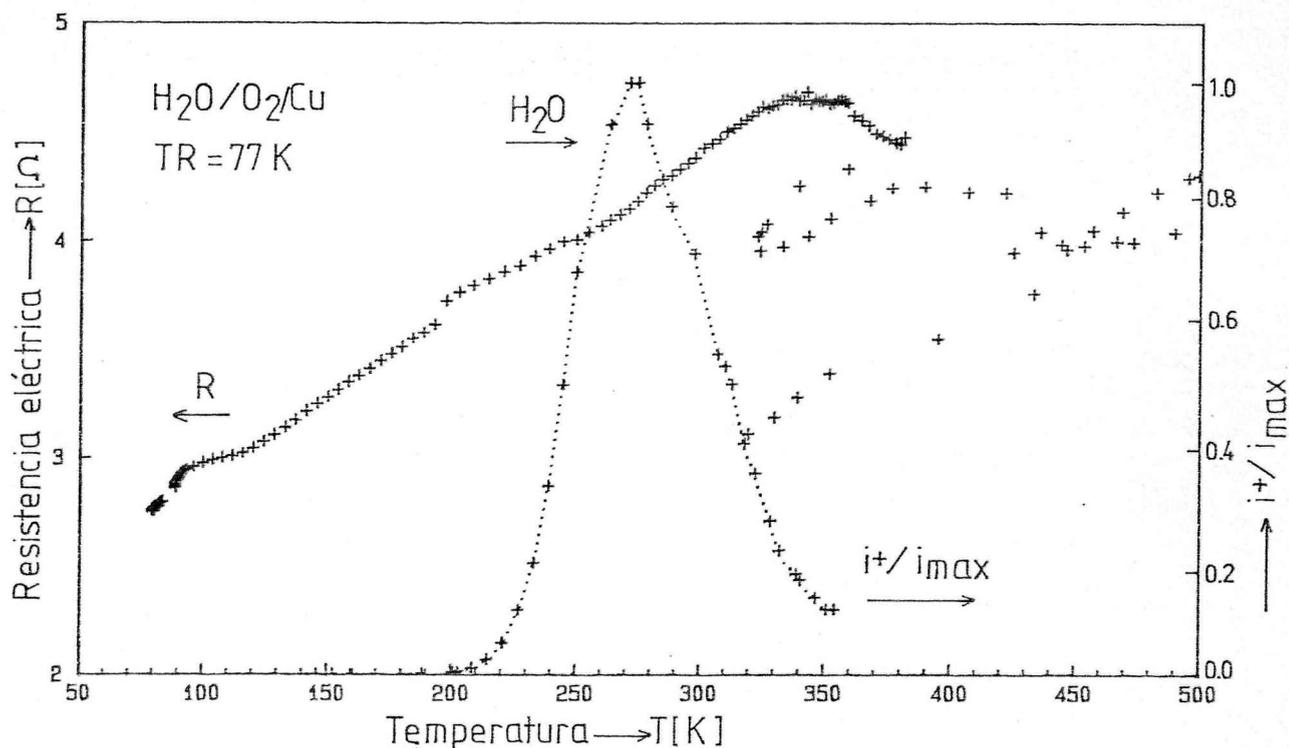


Fig. IV.30. Cambios de la resistencia eléctrica,  $R$  (+ + +) en función de la temperatura durante la termodesorción de  $N_0$  moléc. de  $H_2O$ ,  $m^{-2}$  con una preexposición de 900 L de  $O_2$ . Se indica además la dependencia con la temperatura de la presión parcial de  $H_2O$  relativa al máximo (+ ... +),  $TR = 77$  K.

#### IV.9. ADSORCION DE $O_2$ SOBRE LAMINAS DELGADAS DE Cu POLICRISTALINO ESTUDIADAS POR AES Y XPS

Con el objeto de dilucidar qué tipo de estado de oxidación se produce en superficies policristalinas de Cu se realizó un análisis AES y XPS en láminas delgadas de Cu, cuyo tratamiento con  $O_2$  fue semejante al efectuado en películas de Cu. Las láminas de Cu de pureza 99,999% (Johnson Matthey, 8 ppm de Ag y  $\ll$  que 1 ppm de Fe, Si y Mg) fueron analizadas previamente con difracción de Rayos X. Los espectros mostraron que los planos expuestos preferencialmente paralelos al sustrato son el (100), (110) y (111). Desarrollándose los planos (100) y (111) a expensas de los demás cuando son sometidos a un calentamiento prolongado hasta 673 K.

El tratamiento de las láminas previo a la introducción en la cámara de análisis consistió en el electropulido con una solución 7 M de ácido fosfórico en agua durante 30 minutos. Posteriormente se efectuó un lavado exhaustivo con acetona en ultrasonido.

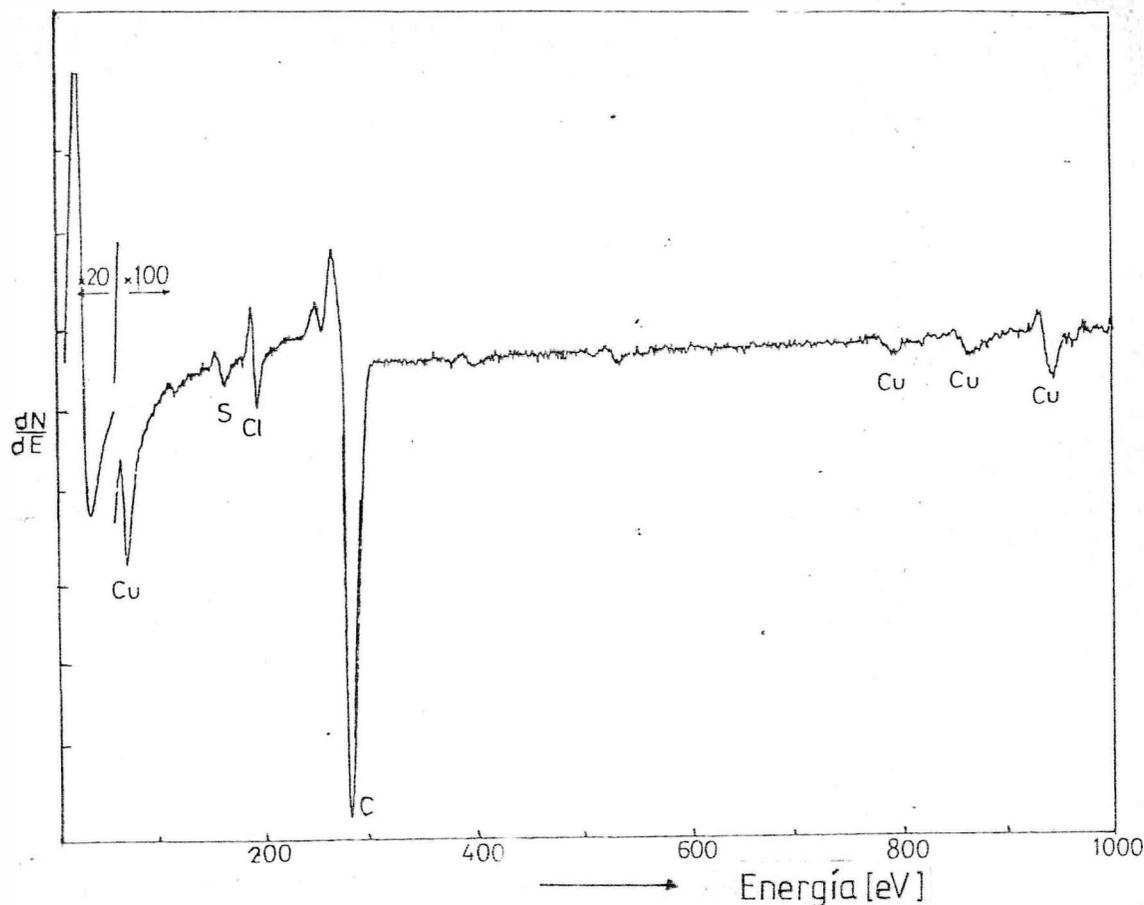


Fig. IV.31. Espectro AES de láminas delgadas de Cu sin tratamiento de limpieza previo,  $T_M = 298$  K.

El espectro AES de la muestra recién introducida en la cámara indica la presencia de C, S, Cl, O, en cantidades que prácticamente enmascaran los picos característicos del Cu (ver fig. IV.31). Sin modificar la temperatura se efectuó durante 30 minutos el bombardeo de la superficie con iones Ar. Dichos iones son producidos por impacto electrónico sobre átomos de Ar, que inundan la cámara a una presión  $\leq 1,5 \times 10^{-3}$  Pa. Los iones son acelerados por 300 V hacia la muestra. Se resuelve entonces el espectro característico del Cu, pero con la presencia aún de contaminantes (ver Fig. IV.32). La superficie sufre un daño por el bombardeo produciéndose también la incorporación de átomos de Ar. Por lo tanto se efectuó un recocido a 473 K para inducir tanto la eliminación del daño como el Ar. Durante el calentamiento, impurezas del volumen difunden hacia la superficie y en el espectro AES se observó un aumento notable de la intensidad del pico de "C" cuya difusión ya es apreciable a 373 K. Lo mismo ocurre con el "S" a temperaturas superiores a 400 K. Por lo tanto efectuando conjuntamente calentamientos sucesivos hasta 673 K y bombardeo con Ar se obtuvieron superficies limpias de Cu con menos de 1% de monocapa de "C". La Fig. IV.33 muestra la variación del máximo de la señal Auger del "C", durante estos tratamientos y la Fig. IV.34 el espectro Auger característico del Cu "limpio".

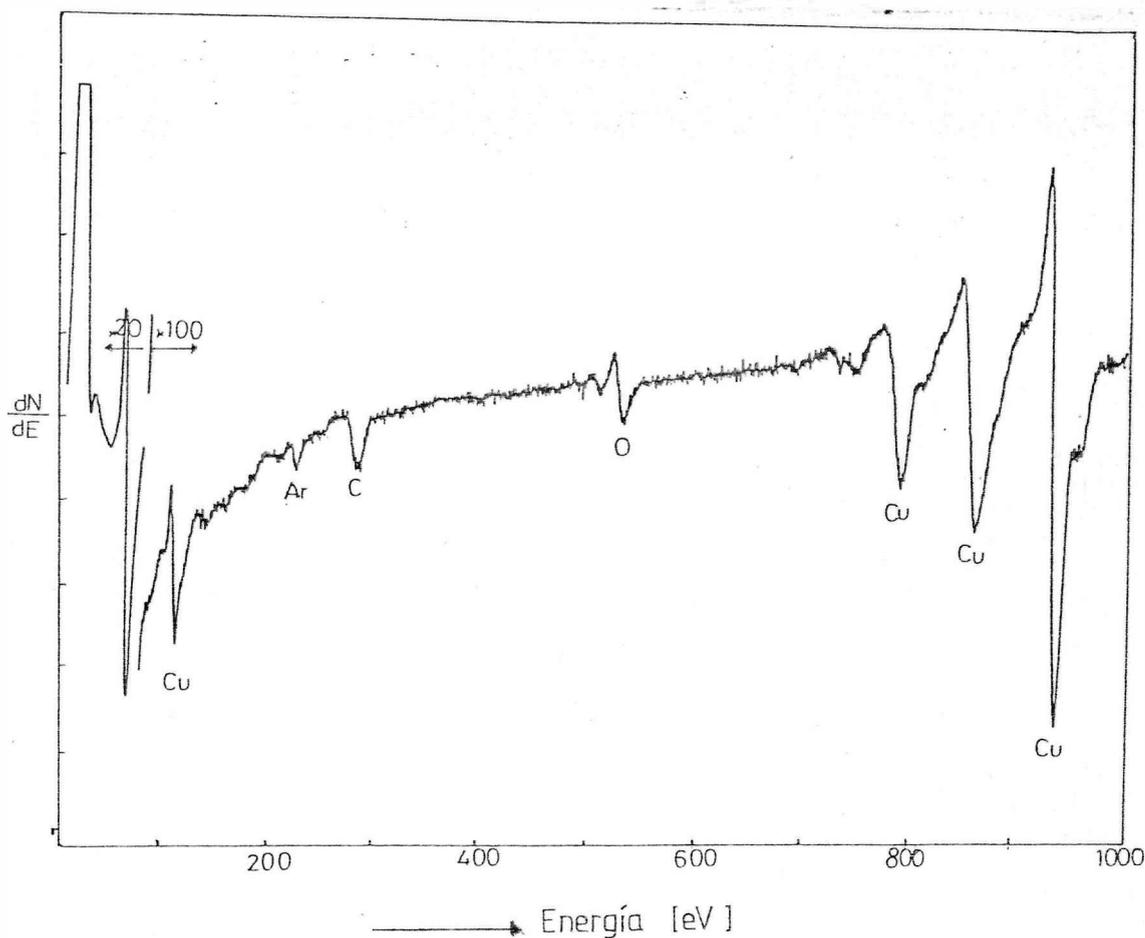


Fig. IV.32. Espectro AES después de 30 min de bombardeo con Ar a temperatura ambiente

Cuando la superficie es expuesta a 900 L de oxígeno a temperatura ambiente (298 K), en el espectro Auger es notorio a 532 eV (energía de enlace) el pico KLL característico del oxígeno (fig. IV.35). El calentamiento del sistema a 493 K produce una leve disminución de la intensidad del pico. El analizador de masa cuadrupolar no registró la desorción de oxígeno molecular ( $O_2$ ) durante el calentamiento. Estos resultados junto con los de Benndorf y col.<sup>[162]</sup> sugieren que por calentamiento del sistema  $O_2$  adsorbido sobre Cu(100) se forme una fase de oxígeno adsorbido muy estable. Benndorf indicó que en Cu(100) cubierto con  $O_2$  esta transformación está acompañada por una disminución de la intensidad del pico O (KLL) y un aumento de FT ( $\sim +0,3$  eV) similar al que hemos medido en películas tratadas con  $O_2$  a 298 K y en sistemas  $H_2O/Cu$  (TR = 77 K) termodesorbido rápidamente (ver sección IV.3.4).

Luego del calentamiento en presencia de  $O_2$ , la muestra fue analizada mediante XPS, con esta técnica y en base a corrimientos químicos de la energía de unión de los niveles internos del Cu es posible determinar su estado de oxidación. La oxidación del Cu en el intervalo de la monocapa crea la necesidad de distinguir entre Cu(I) del  $Cu_2O$  y el Cu (II) del  $CuO$ . La Fig. IV.36a y b muestra los espectros XPS típicos de las superficies puras de Cu y  $CuO$  respectivamente; en la parte b de la figura

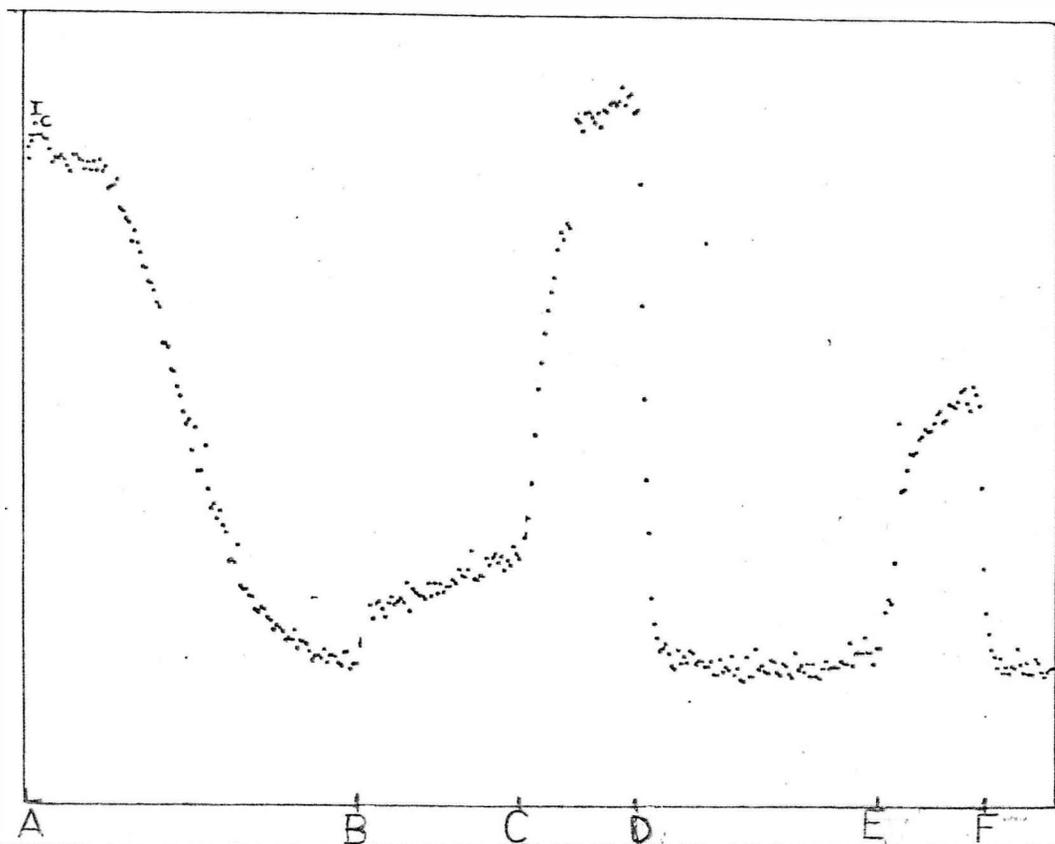


Fig. IV.33. Evolución en el tiempo del máximo de la señal Auger del pico de "C". AB, durante el bombardeo con Ar a 278 K; BC, se interrumpe el bombardeo; CD, calentamiento a 473 K; DE, bombardeo con Ar a 473 K; EF, calentamiento hasta 573 K; FG, bombardeo durante 10 min con Ar a 573 K.

se observa claramente la existencia de picos satélites separados por 30,0 y 10,5 eV del pico principal  $2p_{3/2}$  característico del Cu(II). Estos picos son interpretados generalmente como debidos a excitaciones de transferencia de carga que involucran transiciones desde el ligando a la banda  $d$  del metal, los cuales no son posibles en el compuesto  $Cu_2O$  con una configuración de capa cerrada  $3d^{10}$ .

La presencia de la especie  $Cu_2O$  en la superficie ha sido identificada por Joyner<sup>[165]</sup> y por Braithwaite y col.<sup>[166]</sup>, cuando una superficie de Cu (100) es expuesta a  $\sim 500$  Pa de  $O_2$  y calentada a 520 K. Este óxido de Cu se caracteriza por la presencia de un pico en el espectro XPS a 915 eV.

Estos mismos autores han observado que cuando el oxígeno sólo quimisorbe en superficies de Cu(100) no hay cambio en la forma de los picos de Cu detectándose un pequeño corrimiento a mayor energía de unión cuando el cubrimiento de oxígeno aumenta. En cambio, un estudio simultáneo con LEED, indica que en la superficie ocurren diversas modificaciones. El diagrama característico de una superficie de Cu limpia (1 x 1) desaparece dando lugar a estructuras propias del oxígeno quimisorbido. Finalmente se forma el diagrama

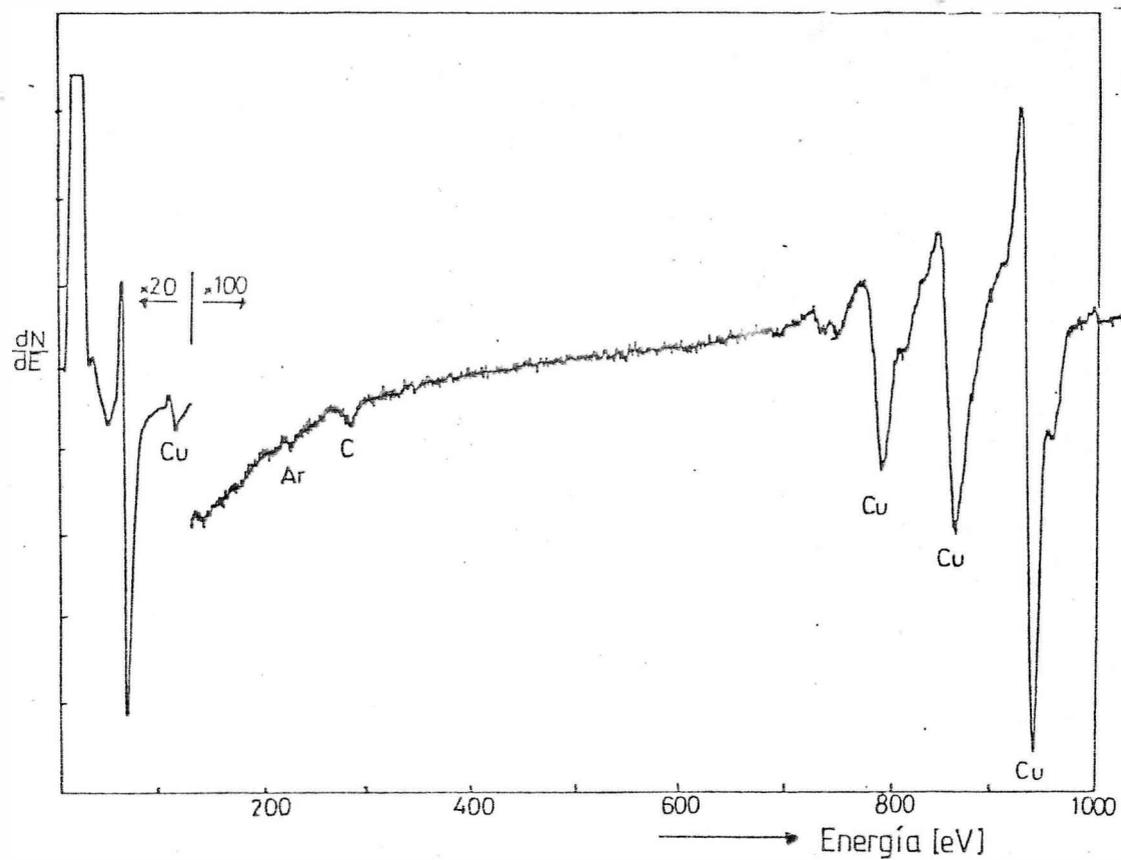


Fig. IV.34. Espectro AES de una lámina de Cu después del calentamiento a 673 K y sucesivos ciclos de bombardeo con Ar.

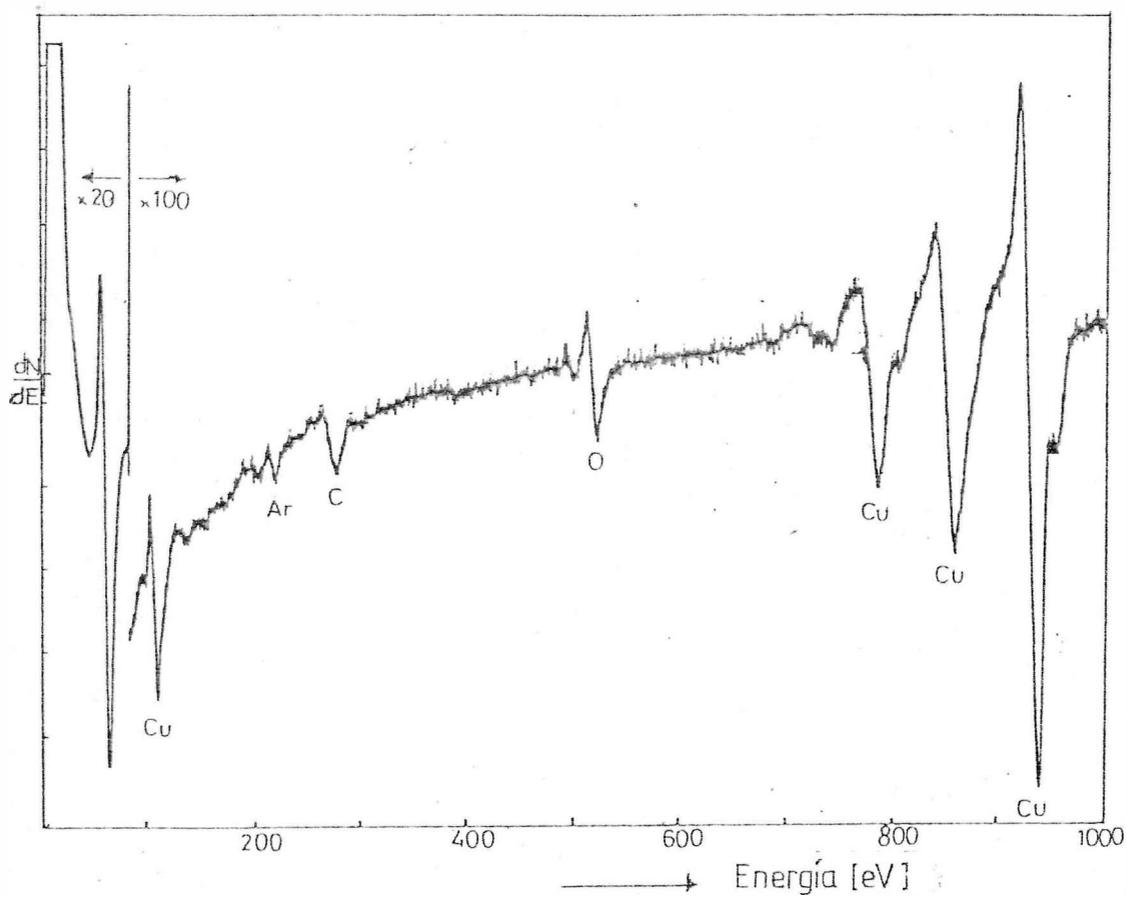


Fig. IV.35. Espectro AES de una lámina de Cu después de ser expuesta a 900L de  $O_2$  a 298 K.

( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R 45° debido a la reconstrucción de la superficie, con el correspondiente desplazamiento de átomos de Cu. Los espectros XPS resultan insensibles a estos importantes cambios en la estructura superficial<sup>[165, 166]</sup>, indicando sólo un pequeño corrimiento de energía de los picos característicos de Cu puro.

Para detectar con mayor resolución la energía de unión de los niveles  $2 p_{1/2}$  y  $2 p_{3/2}$  del Cu en las láminas analizadas se midió el espectro XPS en un intervalo estrecho de energía. La calibración del espectrómetro fue determinada por comparación directa con la línea  $4 f_{7/2}$  del Au (93, 90 eV) de una muestra de metal macizo montado en contacto eléctrico con el Cu. En el espectro XPS mostrado en la figura IV.37 se observa que las energías de ambos picos de Cu después del tratamiento con oxígeno sólo presentan un corrimiento pequeño a mayor energía respecto del Cu puro ( $\sim 0,45$  eV para  $2 p_{3/2}$  y  $\sim 0,65$  eV para  $2 p_{1/2}$ ). En el espectro es evidente la ausencia de los picos satélites característicos A y B (fig. IV.36.b). Por lo tanto las observaciones XPS indican que cuando las láminas delgadas de Cu policristalino o películas de Cu experimentan un aumento irreversible de FT ( $\sim 0,30$  eV) debido al tratamiento con  $O_2$ ,  $H_2O$ , o  $H_2O + O_2$  conduce a un estado de oxígeno adsorbido muy estable, pero sin llegar a la formación de óxidos de Cu.

La existencia de óxidos de cobre ( $Cu_2O$  y  $CuO$ ) es factible en base a un análisis termodinámico. Es más, resultados experimentales<sup>[36]</sup> indican que el óxido  $Cu_2O$  crecerá epitaxialmente sobre una superficie de Cu(110) bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura. Habraken y col.<sup>[36]</sup> también estudiaron la formación de núcleos de óxido en la superficie de Cu(110) con presión de  $O_2$  de  $5 \times 10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-2}$  Pa a temperaturas entre 770 y 970 K. Si los resultados son analizados en el contexto de nuestras condiciones de trabajo, es dable esperar que en el presente estudio no ha sido superado el cubrimiento crítico después del cual comienza la formación de núcleos de óxido.

#### IV.10 MODELADO DE LA ADSORCION DE AGUA EN SUPERFICIES DE Cu CAMBIOS DE LA FUNCION TRABAJO A 77 K

##### IV.10.1 MECANICA CLASICA

Los cambios en FT debidos a la adsorción de  $H_2O$  a 77 K, expuestos en secciones precedentes, (Fig. IV.2, 3, 4, 15 y 16), han sido interpretados con un modelo propuesto por Heras y col.<sup>[167]</sup>, en el cual las entidades adsorbidas forman una doble capa inmóvil, estadísticamente construída, Así las diferencias en FT entre la superficie limpia y cubierta son atribuídas

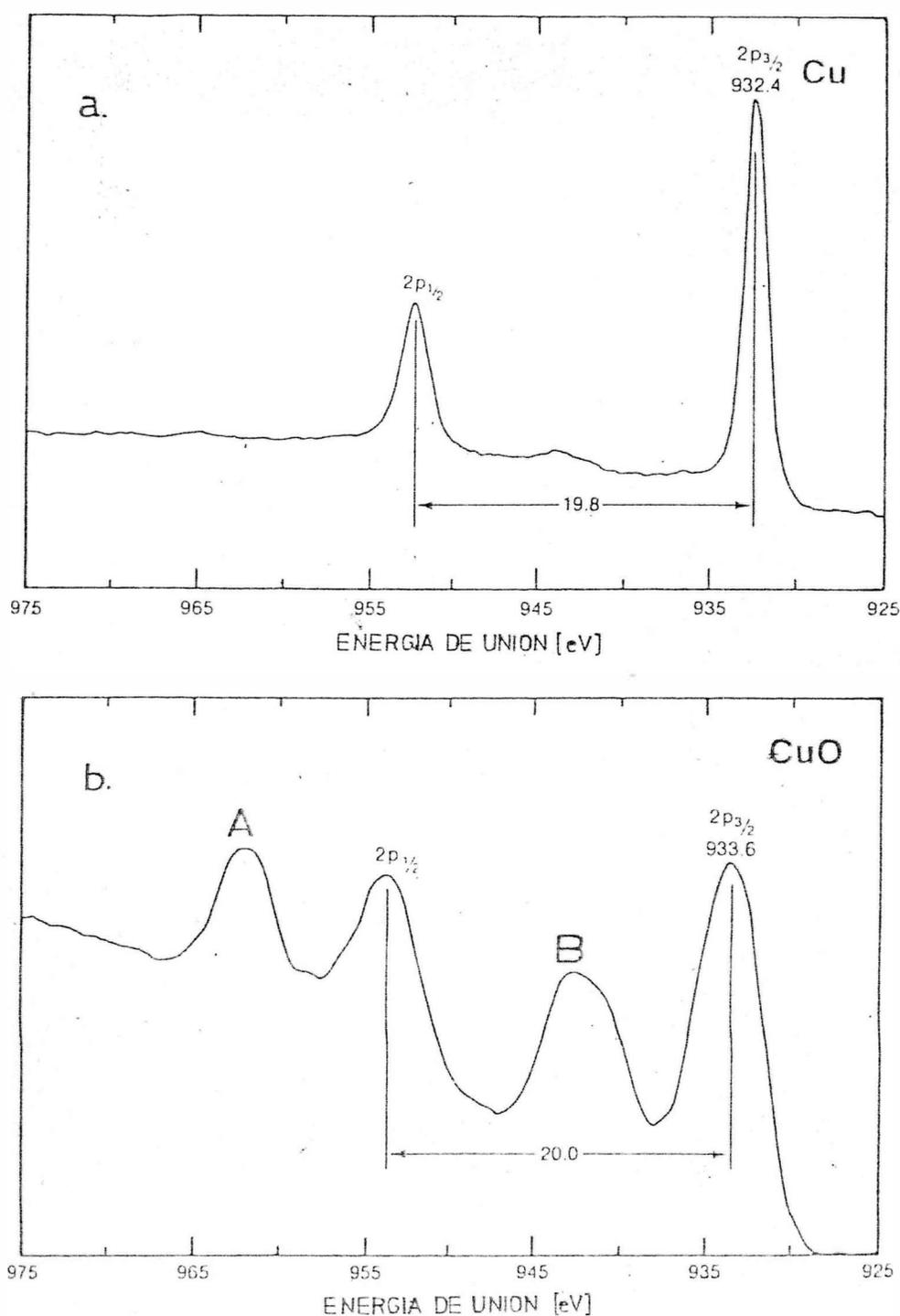


Fig. IV.36. Espectro XPS estándar de a) Cu puro y b) CuO.

a la redistribución espacial de cargas en la barrera dipolar superficial. Esencialmente, este modelo se basa en la ecuación clásica de Helmholtz:

$$\Delta e\psi = \pm N\mu_{\perp}/\epsilon_0 \quad \text{IV.5}$$

donde el cambio en FT debido a la adsorción es proporcional a la componente normal a la superficie del momento dipolar  $\mu_{\perp}$  de la partícula adsorbida y N es el número de partículas adsorbidas. El momento dipolar de la partícula adsorbida queda determinado por el fuerte campo eléctrico polarizante de la superficie, según la expresión:

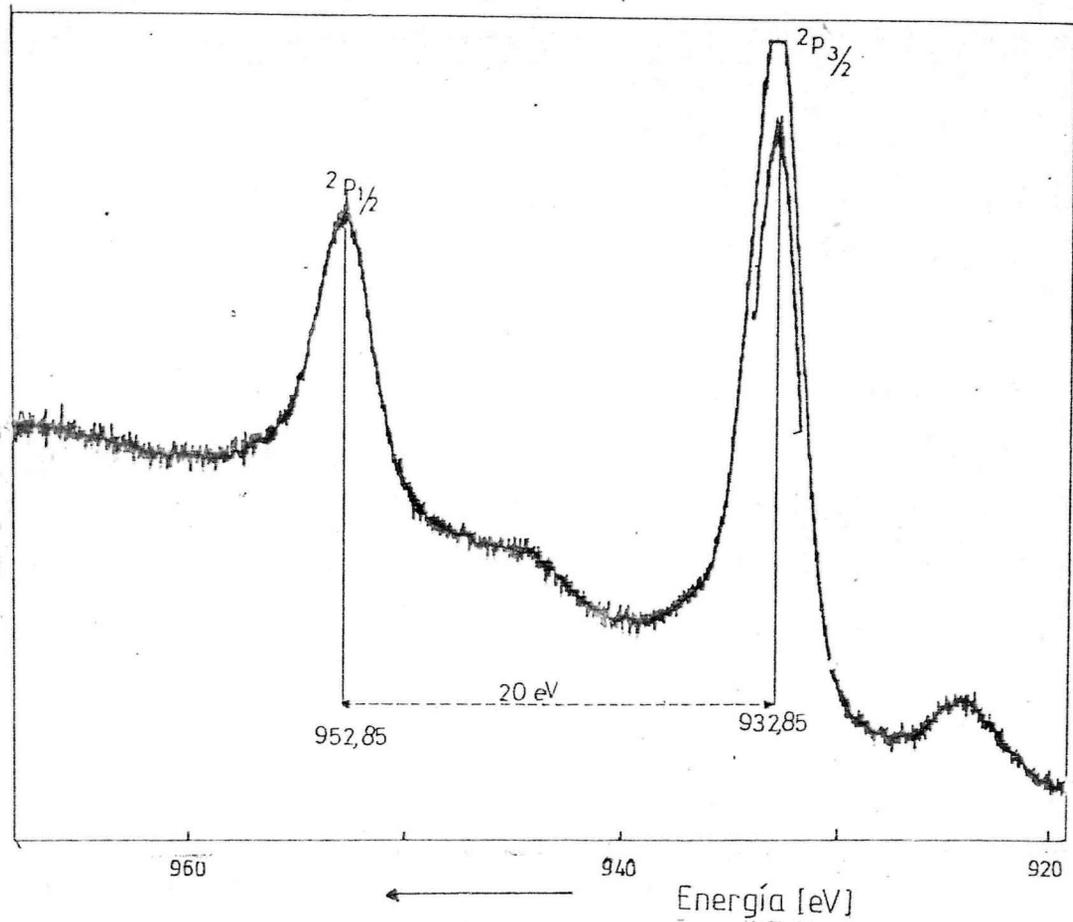


Fig. IV.37. Espectro XPS de una lámina delgada de Cu tratada con 900L de  $O_2$  y calentada a 673 K

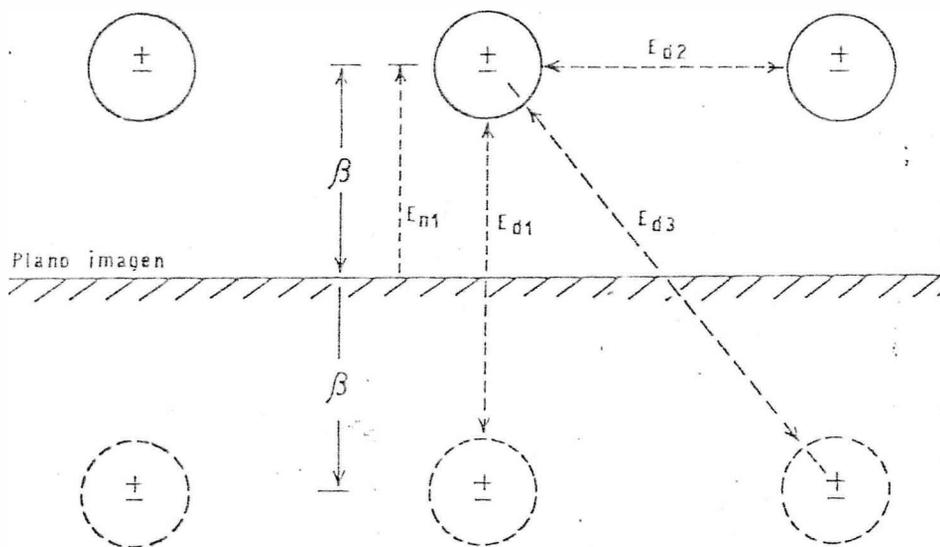


Fig. IV.38. Diagrama de dipolos puntuales adsorbidos, sus imágenes y esquema de las interacciones tenidas en cuenta en la evaluación del campo total que afecta a la partícula adsorbida.

$$\mu_{\perp} = \mu_o + \alpha_a \epsilon_o E \quad \text{IV.6}$$

donde  $\mu_o$  es la componente normal a la superficie del momento dipolar permanente de la entidad adsorbida (si lo tiene);  $\alpha_a$  es su polarizabilidad y  $\epsilon_o$  la permitividad del vacío.

El campo total  $E$  actuante sobre la partícula absorbida involucra: a) el campo eléctrico superficial fuerte y de corto alcance  $E_{n1}$ ; b) el campo despolarizante surgido de la interacción lateral entre los dipolos adsorbidos,  $E_{d1}$ ; c) el campo creado por las imágenes de ambos, el dipolo adsorbido  $E_{d2}$  y los dipolos vecinos al seleccionado,  $E_{d3}$  (ver fig. IV.38). Por lo tanto:

$$E = E_{n1} + E_{d1} + E_{d2} + E_{d3} \quad \text{IV.7}$$

Una expresión muy útil que nos permite predecir los cambios en FT con el incremento del cubrimiento  $\theta$ , se obtiene reemplazando en la ecuación IV.6 el campo eléctrico  $E$  por cada uno de los campos eléctricos indicados en la ecuación IV.7, evaluados en base a la electrostática clásica<sup>[167]</sup>. Reemplazando  $\mu_{\perp}$  de la ecuación IV.5 por su expresión IV.6, la ecuación de Helmholtz modificada toma la siguiente forma:

IV.8

$$\Delta e\phi(N) = \frac{\theta(N)N_s(\alpha_a \epsilon_o E_{n1} + \mu_o)}{\epsilon_o \left\{ 1 - \alpha_a \left[ \frac{1}{16 \pi \beta^3} - \frac{\theta(N)}{4\pi} (3/4)^{3/4} N_s^{3/2} (\sigma_o + \sigma_1 - 8\sigma_2 \beta^2 (3/4)^{1/2} N_s) \right] \right\}}$$

donde  $\sigma_o = 11,034$ ;  $\sigma_1 = 1,503$  y  $\sigma_2 = 4,782$  son valores obtenidos a través de sumatorias sobre un infinito conjunto de dipolos adsorbidos<sup>[157]</sup>,  $N_s$  es el número de sitios de adsorción por unidad de área superficial;  $\theta(N) = N/N_s$ ; y  $\beta$  es la distancia desde el dipolo al plano imagen.

Reordenando la ecuación IV.4:

$$\theta(N)(\Delta e\phi)^{-1} = \frac{\epsilon_o}{N_s} [D + A\theta(N)] \quad \text{IV.9}$$

$$\text{donde } A = (\alpha_a/4\pi) (3/4)^{3/4} N_s^{3/2} [\sigma_o + \sigma_1 - 8\sigma_2 \beta^2 (3/4)^{1/2} N_s] \quad \text{IV.10}$$

$$D = (1 - \alpha_a/(16\pi\beta^3)) \quad \text{IV.11}$$

$$\lambda = \mu_{\perp} + \alpha_a \epsilon_o E_{n1} \quad \text{IV.12}$$

Solamente cuando la adsorción es molecular el sistema obedece la ecuación IV.9 y el gráfico de  $\Theta(N) \cdot (\Delta e\phi)^{-1}$  vs  $\Theta(N)$  da una línea recta. En otras superficies metálicas ( $\text{Fe}^{[7]}$ ,  $\text{Co}^{[167]}$  y  $\text{Ni}^{[7]}$ ) se observaron desviaciones de la linealidad, las cuales son mayores a medida que la descomposición del agua es mayor. Para el caso del Cu el ajuste de los datos experimentales según ecuación IV.9 sólo da una línea recta cuando el agua se adsorbe en películas recocidas a  $TR \geq 196$  K. Tal representación se indica en la figura IV.39 para una película de Cu recocida a 196 K. En la parte a se muestran los cambios de FT experimentales y los calculados según ecuación IV.9, en función del cubrimiento superficial.

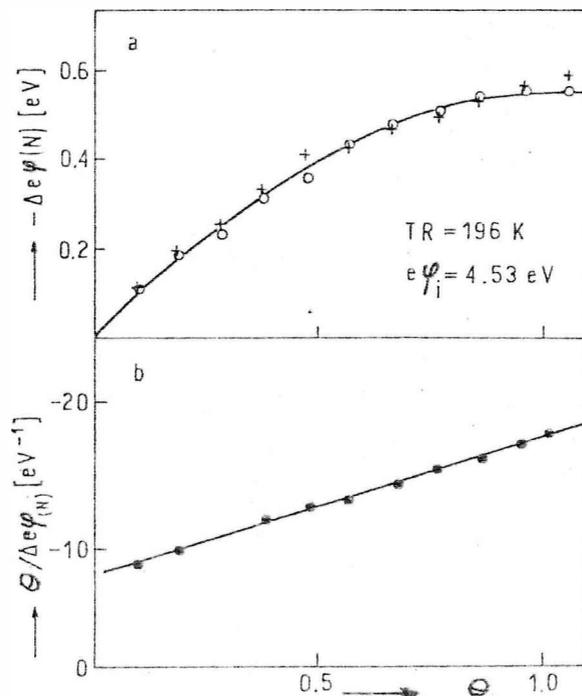


Fig. IV.39. a) Cambios de la función de trabajo de películas de Cu recocidas a 196 K debido a la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  a 77 K. Con (o) se representan los datos experimentales y con (+) los calculados por la ecuación IV.8, según el mejor ajuste alcanzado con  $\alpha_a = 1,32 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  y  $\beta = 350 \text{ pm}$ . Los parámetros  $\alpha_a$  y  $\beta$  son independientes del cubrimiento. b) Cambios de FT experimentales para una película recocida a 196 K, expresados según la ecuación IV.9.

Para determinar el intervalo de valores en el cual los parámetros  $\alpha_a$  y  $\beta$  satisfacen las condiciones del modelo, asumimos  $N_s = 7 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  y el campo superficial promedio  $E_{n1} = 8,6 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ , valor estimado por Hall<sup>[168]</sup> a partir del cambio en el potencial superficial y polarizabilidad de gases adsorbidos. Reemplazando estos valores en la ecuación IV.9

obtenemos el siguiente cuadro de valores:

Sistema  $H_2O/Cu$  (TR = 196 K)

$$97 \times 10^{-30} \text{ m}^3 < \alpha < 300 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$300 \times 10^{-12} \text{ m} < \beta < 420 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Sistema  $H_2O/Cu$  (TR = 373 K)

$$166 \times 10^{-30} \text{ m}^3 < \alpha < 196 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$350 \times 10^{-12} \text{ m} < \beta < 370 \times 10^{-12} \text{ m}$$

A partir de la evaluación explícita de los campos que afectan el valor de FT (ecuación IV.7) es posible determinar la dependencia funcional de cada uno de ellos con el cubrimiento y con la distancia del dipolo adsorbido al plano imagen  $\beta$ . En la figura IV.40 se observan estas dependencias. Los campos imágenes  $E_{d2}$  y  $E_{d3}$  varían significativamente con el cubrimiento (fig. IV.40 a y c). Ambos son más sensibles al parámetro  $\beta$  que el campo creado por las interacciones laterales  $E_{d1}$  (fig. IV.40.b).

En el campo imagen  $E_{d2}$  la influencia del cubrimiento es más pronunciada a pequeña distancia de la superficie, mientras que  $E_{d3}$  se comporta en forma opuesta.

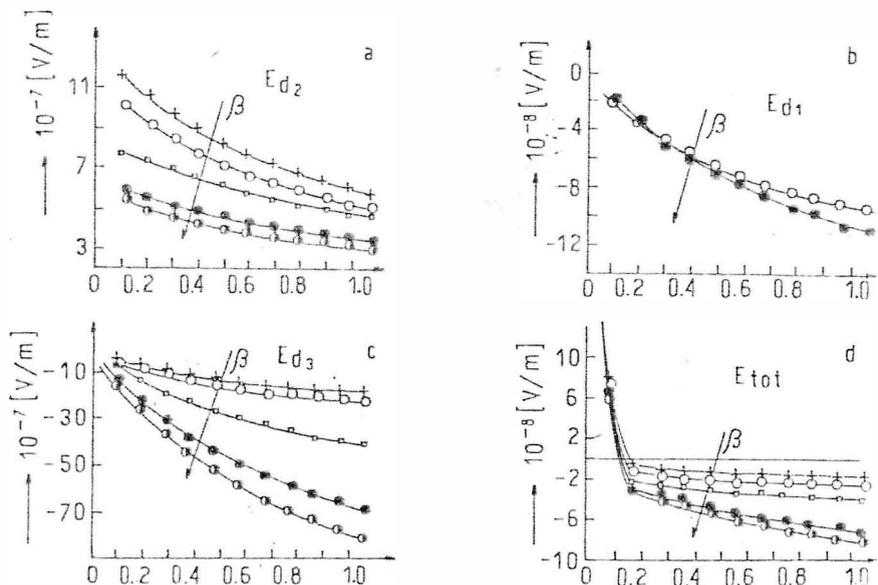


Fig. IV.40. Dependencia con el cubrimiento de los diferentes campos presentes en la superficie.

a)  $E_{d2}$ , campo surgido de la propia imagen; b)  $E_{d1}$ , campo creado por todos los dipolos puntuales vecinos al seleccionado; c)  $E_{d3}$ , campo creado por las imágenes de los dipolos vecinos; d)  $E_{total}$ , es el campo total en la partícula adsorbida. Las

diferentes curvas fueron obtenidas con los siguientes valores de  $\beta$ : + 300 pm o

320 pm,  $\square$  350 pm,  $\bullet$  400 pm y  $\circ$  420 pm.

La variación del campo eléctrico total en la partícula adsorbida se indica en la figura IV.40d, en la región cercana a la superficie (300-350 pm) se observa una disminución abrupta a bajos cubrimientos (1-2 décimas de monocapa) mientras que a mayor  $\theta$ , el campo converge a un valor de saturación. La figura IV.41a muestra la dependencia del campo total en función de la distancia a la superficie (calculado a  $\theta = 0,5$ ). Es importante observar que esta dependencia evaluada a partir de datos experimentales está de acuerdo con los fundamentos básicos de la adsorción dando una curva del tipo Lennard-Jones.

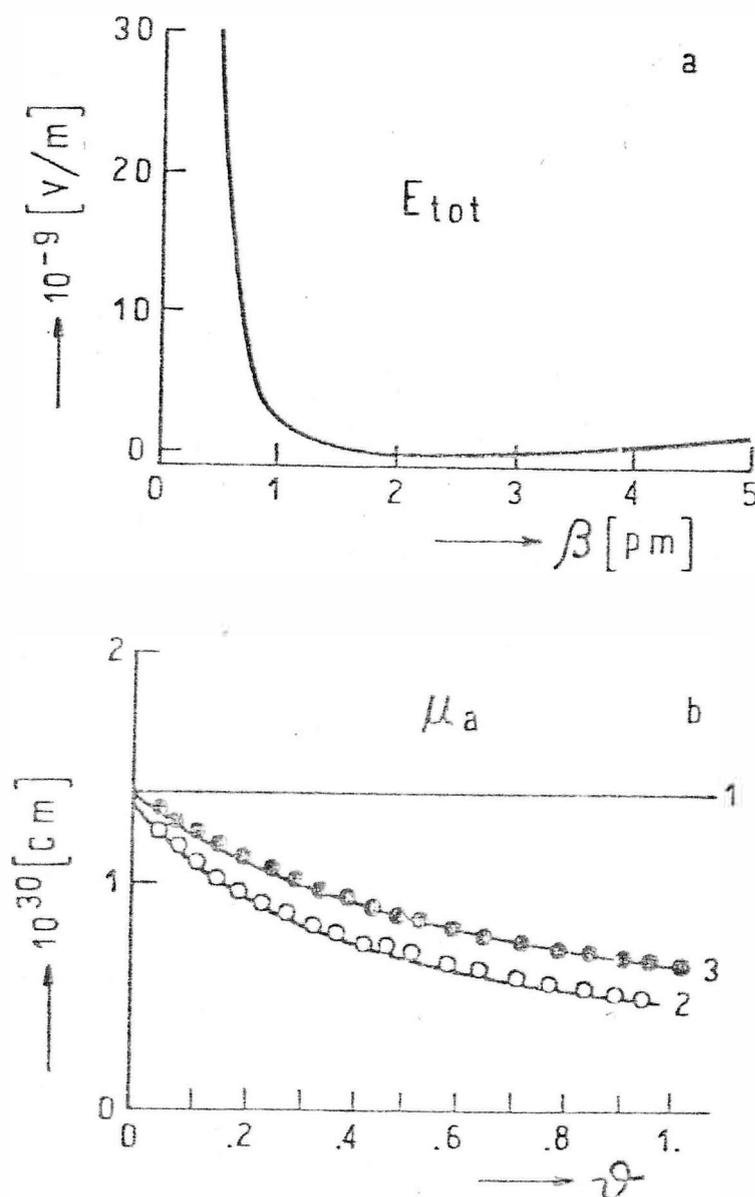


Fig. IV.41 a) El campo total en la partícula adsorbida como función de su distancia a la superficie, calculada para  $\theta = 0,5$ . b) Momento dipolar de la molécula de  $H_2O$  adsorbida como función del cubrimiento ; curva 1 toma en cuenta el campo superficial efectivo y su campo imagen (no se tiene en cuenta la interacción lateral); curva 2 sólo afectado por interacciones laterales; curva 3 toma en cuenta todos los campos.

A través del modelo se ha podido determinar el momento dipolar normal a la superficie  $\mu_{\perp}$  de la molécula de agua y su variación con el cubrimiento (ver figura IV.41.b curva 3). Para todos los cubrimientos  $\mu_{\perp}$  es siempre menor al momento dipolar de la molécula libre ( $\mu_0 = 6,133 \times 10^{-30}$  Cm). Además, si no se incluye en el cálculo la interacción lateral de los dipolos adsorbidos ni sus campos imagen, el momento dipolar perpendicular a la superficie de la partícula adsorbida no depende del cubrimiento (curva 1). El valor calculado de  $\mu_{\perp}$  (curva 3) es siempre mayor al evaluado considerando sólo las interacciones laterales (curva 2).

#### IV.10.2. MECANICA CUANTICA

La interacción de agua con superficies metálicas también se ha modelado en base a la teoría de orbitales moleculares (OM), dentro del contexto de la mecánica cuántica. La quimisorción de especies ( $H_2O$ ) en sitios activos, es un proceso fuertemente localizado, el cual justifica su estudio a partir de las propiedades electrónicas de pequeñas agrupaciones metálicas ("cluster") y su variación por la adsorción. Además en películas policristalinas, debido a la existencia de una elevada concentración de defectos puntuales, lineales y planares existe una periodicidad de corto alcance. Por lo tanto, el uso de agrupaciones reducidas de átomos es apropiado.

Por ella no es sorprendente que una amplia variedad de métodos de OM se han utilizado para describir diferentes fenómenos en superficies sólidas. Por ejemplo EHT<sup>[137]</sup> (Extended Hückel Theory), CNDO<sup>[170]</sup> (Complete Neglect of Differential Overlap), SCF-X-SW<sup>[171]</sup> (self-consistent-field-X scattered-wave), ab initio<sup>[169]</sup>, etc.

En este trabajo se empleó el método semiempírico CNDO, el cual comparado con métodos ab initio emplea una representación más adecuada de los posibles adsorbentes y tienen la ventaja de la consideración explícita de la interacción electrón-electrón en el Hamiltoniano comparado con el método EHT usado frecuentemente. Estas interacciones tienden a controlar la transferencia de carga y conducen a curvas de energía de unión en función de la distancia que son físicamente razonables.

Este método fue desarrollado por Pople y col.<sup>[172]</sup> y es una simplificación de las ecuaciones exactas de Hartree-Fock para moléculas. En este procedimiento se desprecian pequeños términos de cálculo complejo, que influyen poco en la energía total. Según el procedimiento de Hartree-Fock, la función de

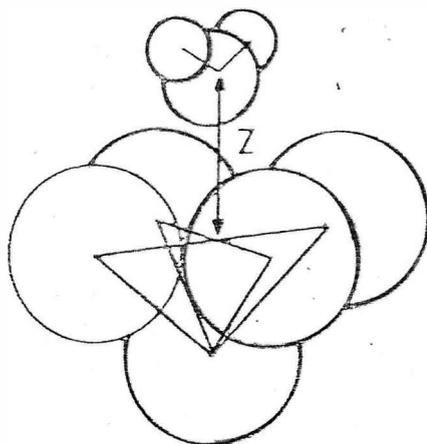


Fig. IV.42. Representación de un sitio de adsorción del plano (100) de Cu. Las distancias corresponden a las del metal macizo.  $Z$  se define como la distancia de equilibrio del  $H_2O$  a la superficie.

onda del sistema  $\Psi$  es tomada como un determinante de Slater y el Hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right] + \sum_{i>j} e^2/r_{ij}$$

IV.13

donde  $Z_A$  es la carga sobre el átomo  $A$ ;  $r_{iA}$  es la distancia del átomo  $A$  al electrón  $i$ ;  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i, j$ ; y  $-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m$  es el operador de energía cinética.

La solución de la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{donde} \quad \Psi = \sum_{i>j} C_{ij} \phi \quad \text{IV.14}$$

se obtiene a través de la variación de los coeficientes  $C_{ij}$  hasta determinar el mínimo de energía. Las funciones de onda  $\phi_i$  son los OA (orbitales atómicos) de los átomos que forman el "cluster" y  $C_{ij}$  la proporción con que contribuye cada OA a la función de onda de cada OM. La ecuación secular deducida es:

$$\sum_v (F_{uv} - E_i S_{uv}) C_{vi} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{IV.15}$$

La forma explícita de los elementos de matriz es complicada por lo que no serán detalladas aquí<sup>[172]</sup>. Estos términos contemplan integrales complejas por lo que su solución total sólo se han alcanzado en el caso de moléculas pequeñas. En la aproximación CNDO los términos  $\phi_i \cdot \phi_j$  que aparecen en las integrales se multiplican por el delta de Kronecker, simplificando en gran medida el cálculo integral. Además, se introduce una constante empírica para cada átomo ( $\beta_A$ ) en los elementos no diagonales de la matriz mientras que en los elementos diagonales se utiliza la similitud de términos moleculares con atómicos para introducir información atómica experimental. Es interesante el criterio físico que guía las aproximaciones efectuadas, pero por su extensión no se detallan en este texto<sup>[172]</sup>.

Tabla IV.15

Exponentes orbitales utilizados en el cálculo de los diagramas de energía de los OM de los "cluster"  $H_2O/Cu_n$ ,  $H_2O/Ni_n$  y  $H_2O/Fe_n$

	Exponente orbital				
	Cu	Fe	Ni	H	O
3d	4.4002	3.7266	4.1800	-	-
4s	1.4606	1.3585	1.4300	-	-
4p	1.4606	1.3585	1.4300	-	-
1s	-	-	-	1.2000	-
2s	-	-	-	-	2.2750
2p	-	-	-	-	2.2750

La energía total del sistema se calcula por una expresión que toma en cuenta explícitamente la repulsión electrón-electrón y la núcleo-núcleo.

#### 10.2.a. Detalles del sistema, parámetros y métodos de cálculo

Básicamente el método empleado es una modificación del CNDO original propuesta por Baetzold<sup>[173]</sup> que amplía la aplicación de este cálculo a elementos de mayor número atómico (por ejemplo, el Cu). Las modificaciones consisten en tratar a los orbitales "d" en forma independiente de los "s" y "p" asignándoles un diferente exponente orbital.

Para una comparación de los resultados obtenidos en el sistema  $H_2O/Cu_n$  se efectuaron cálculos similares en sistemas del tipo  $H_2O/Fe_n$  y  $H_2O/Ni_n$  (donde  $n = 4,5$ ).

Los conjuntos de orbitales base empleados fueron para el  $H_2O$ ,  $O: 2s, 2p$  e  $H: 1s$ ; para los metales  $Cu, Fe$  y  $Ni: 3d, 4s$  y  $4p$ . Los electrones de las capas internas son tratados como parte de un "carozo" no polarizable cuyas propiedades dependen de la parametrización utilizada. En la tabla IV.15 se listan los exponentes orbitales empleados para cada átomo.

Todos los cálculos fueron realizados con una configuración de capa cerrada para el átomo metálico. Dado que nuestro principal interés reside en las energías del estado base y la geometría, más que en las propiedades magnéticas, las cuales podrían requerir una configuración de capa abierta. Las distancias de equilibrio al vecino más próximo para los átomos en cada "cluster" empleadas en el cálculo fueron  $Cu$  (255 pm),  $Fe$  (249 pm) y  $Ni$  (248 pm). El ángulo  $H-O-H$  y la longitud del enlace  $OH$  fueron tomados como  $104,5^\circ$  y 100 pm respectivamente.

#### 10.2.b. Resultados y discusión

Con respecto a la disposición del agua sobre el "cluster" metálico, se determinó que la energía total del sistema varía significativamente con las coordenadas de los tres átomos de la molécula en relación a la superficie, siendo la mínima energía una orientación con el oxígeno sobre el metal y el plano de la molécula perpendicular a la superficie. La configuración utilizada se muestra en la figura IV.42.

Con el objeto de discutir la unión  $H_2O$ /metal se obtuvieron los diagramas de niveles de energía de los "clusters" con y sin la molécula de agua adsorbida. En ellos, cada OM es designado de acuerdo con las contribuciones por parte de los orbitales atómicos  $s, p$  o  $d$  (ver figuras IV.43 y IV.44). El nivel de Fermi separa los niveles ocupados de los vacantes. La estructura electrónica de cada agrupación se caracteriza por un conjunto de niveles "d" escasamente espaciados y rodeados por niveles  $sp$  o híbridos  $spd$ . Estos resultados son coincidentes con los de Messmer y otros<sup>[174]</sup> para agrupaciones mayores de  $Ni, Pd$  y  $Pt$ . Si consideramos los orbitales de carácter  $sp$  como precursores de la banda  $sp$  en el metal macizo, en los agregados de átomos estudiados encontramos que la banda "d" está solapada por la banda  $sp$  como en el metal macizo.

Los niveles de energía más profundos son predominantemente de carácter "s" para el caso del  $Ni$  y  $Cu$  mientras que en el  $Fe$  se observa una hibridización  $spd$ .

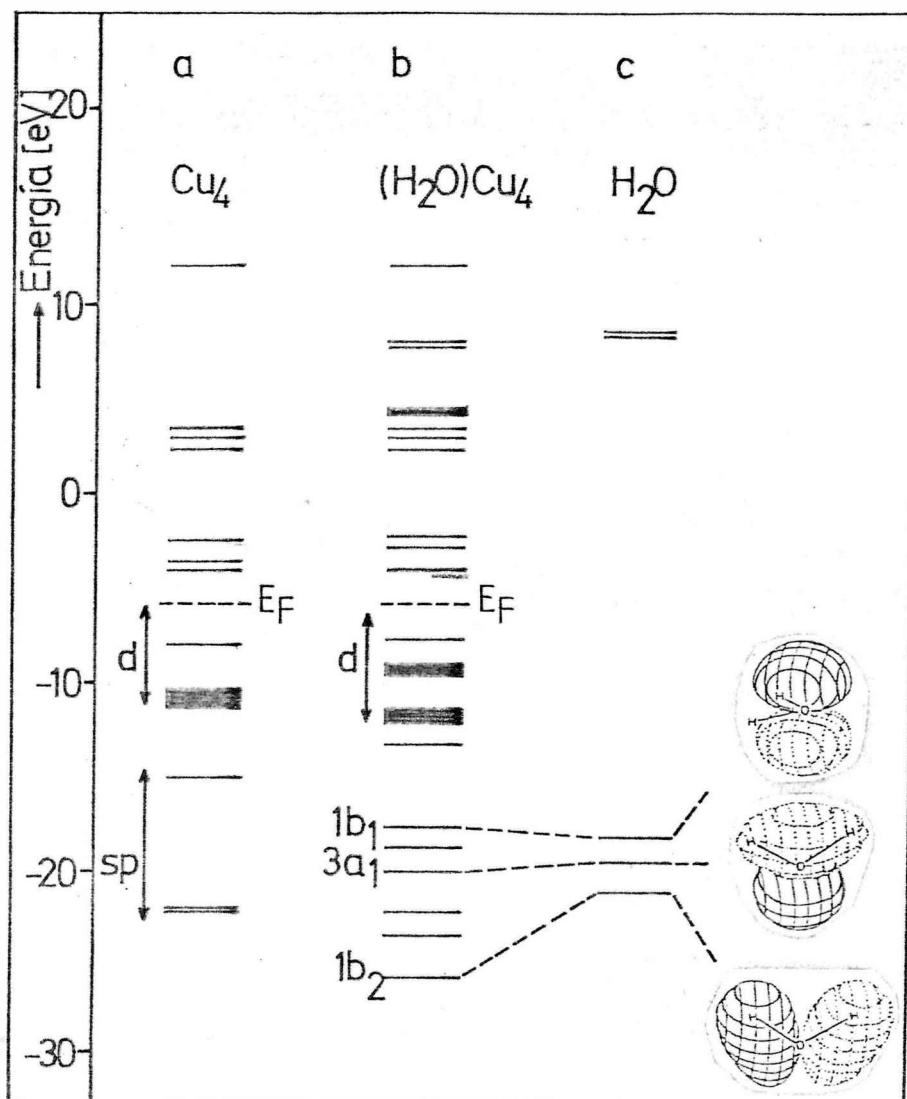


Fig. IV.43. Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$ ; a) para el "cluster" metálico sin agua adsorbida; b) para el complejo metálico adsorbido, "cluster" metálico más una molécula de agua; c) orbitales moleculares del agua libre. Más detalles en el texto.

Los diagramas de niveles de energía para los "clusters" con una molécula de agua adsorbida, presentan un desplazamiento hacia menores energías con respecto al sistema aislado. La unión del agua molecular a la agrupación surge del solapamiento de los orbitales  $1b_1$ ,  $3a_1$  y  $1b_2$  del agua con los orbitales cercanos a la parte inferior de la banda "d" y los "sp". En el caso del Fe (ver figura IV.44) se observa un corrimiento a menor energía de varios eV para estos orbitales. Por el contrario, en el caso del Cu y Ni sólo hay una leve estabilización, lo que está de acuerdo con la menor reactividad observada experimentalmente.

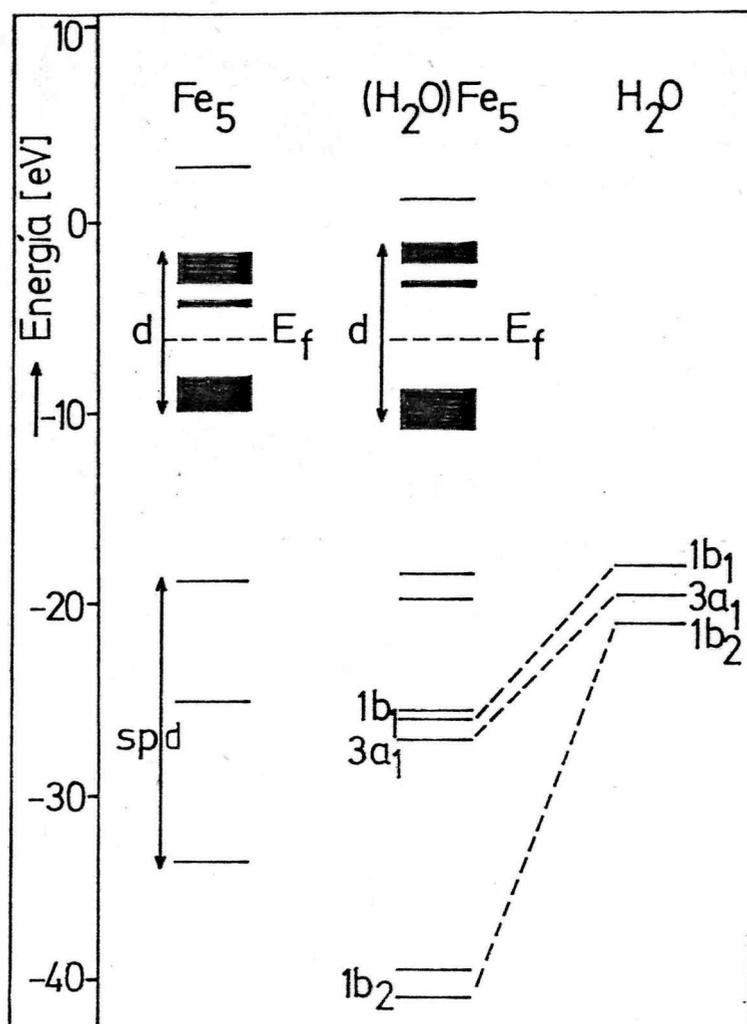


Fig. IV.44. Diagrama de niveles de energía de OM para el sistema  $H_2O/Fe$

Con un análisis poblacional de Mulliken es posible calcular, a partir de la función de onda que caracteriza a cada uno de los sistemas, la densidad de carga sobre los átomos en el "cluster". En todos los casos investigados, la unión adsorbato-adsorbente va acompañado por una neta transferencia de carga desde el agua a niveles desocupados del metal (ver tabla IV.16), como resultado de las posiciones energéticas relativas de los OM del adsorbato y del "cluster" metálico. La redistribución de cargas en el sistema adsorbido, produce importantes cambios en los órdenes de unión efectiva entre los átomos del agua y a su vez establece un solapamiento entre ésta y los OM del metal. Teniendo en cuenta que el cambio de FT durante la adsorción corresponde a una modificación en el momento dipolar superficial efectivo, una distribución con exceso de carga positiva sobre el ente adsorbido causará una disminución de FT. Para los agregados estudiados la transferencia de carga disminuye en el orden  $Fe > Ni > Cu$  en perfecto acuerdo en magnitud y sentido con los cambios de FT medidos durante la adsorción de  $H_2O$  en las películas de Cu, Fe y Ni.

Tabla IV.16

Transferencia de carga para los diferentes sistemas estudiados

	H <sub>2</sub> O Libre	Fe	Ni	Cu
O	8,2704	7,7143	8,2000	8,2360
H	0,8648	0,8700	0,8500	0,8390
$\Delta$ carga metal	--	0,5457	0,1000	0,0860

IV.11. DISCUSIONIV.11.1. ADSORCION MOLECULAR DE H<sub>2</sub>O

Todos los resultados experimentales indican que a 77 K el H<sub>2</sub>O adsorbe molecularmente sobre películas rugosas de Cu recocidas a diferente TR. A excepción de los depósitos porosos donde el  $\Delta e\psi$  es cero, la adsorción de H<sub>2</sub>O disminuye monótonamente la función trabajo en todas las películas estudiadas, hasta alcanzar un valor de saturación. Este comportamiento observado en diferentes metales es típico de una adsorción a través del oxígeno donde el H<sub>2</sub>O no pierde su identidad molecular. Los pequeños cambios registrados en la resistencia eléctrica de las películas ( $\leq 3\%$ ) durante la adsorción de H<sub>2</sub>O, indican una débil perturbación de los electrones de conducción compatible con una adsorción molecular del H<sub>2</sub>O. Al respecto, Sass y col.<sup>[106]</sup> a partir de determinaciones simultáneas de UPS y FT, confirman la adsorción molecular del H<sub>2</sub>O en Cu(110) a 100K, observando que junto con la disminución monótona de FT el sistema presenta un espectro UPS con tres picos correspondientes a los tres orbitales moleculares característicos del H<sub>2</sub>O adsorbida.

Nuestros resultados teóricos (sección IV.10. pág. 198 ) acerca de la interacción del agua con pequeños "clusters" de Cu también sugieren una adsorción molecular del agua. El pequeño corrimiento a menor energía de los orbitales moleculares del H<sub>2</sub>O calculados durante la adsorción, son propios de una interacción débil adsorbato-sustrato. La escasa transferencia de carga neta del agua hacia el metal que caracteriza al sistema adsorbido indica que los órdenes de unión efectivos de la molécula adsorbida prácticamente son equivalentes a los de la molécula libre. Por el contrario, el mismo tratamiento aplicado al sistema H<sub>2</sub>O/Fe vimos que conduce a un diagrama de niveles de energía donde los orbitales moleculares del H<sub>2</sub>O experimentan un notable corrimiento a menor energía. La unión del agua al "cluster" de Fe

es acompañada por una neta donación de carga del  $H_2O$  al metal, que altera considerablemente los órdenes de unión efectivos de la molécula adsorbida. Por lo tanto, en superficies de Fe, en oposición a lo que ocurre en Cu, la descomposición del  $H_2O$  es factible aún a bajas temperaturas.

A partir de los cambios de FT vs  $N(H_2O)$  se calculó en forma aproximada la componente normal del momento dipolar de la molécula de  $H_2O$  adsorbida,  $\mu_{\perp}$ . Independientemente de la temperatura de recocido de la película de Cu, el valor de  $\mu_{\perp}$  resultó siempre menor al de la molécula libre, por lo tanto, el eje molecular del agua está necesariamente inclinado respecto de la normal a la superficie. La evaluación más exacta de  $\mu_{\perp}$  utilizando un tratamiento mecánico clásico (sección IV, pág. 191) indica que el momento dipolar de la molécula de agua adsorbida depende del cubrimiento, siendo el valor calculado, siempre menor al de la molécula libre.

En acuerdo con nuestros resultados experimentales y teóricos, Andersson y col. [126] estimaron de medidas EELS un ángulo de  $57^\circ$  entre el eje molecular del agua y la perpendicular a la superficie de un monocristal de Cu(100). Esta inclinación de la molécula fue interpretada como una consecuencia de las fuertes uniones intermoleculares típicas del agua, las cuales se manifiestan aún en presencia de la superficie metálica.

Si bien el parámetro de red del Cu (361 pm) favorece el crecimiento epitaxial de una estructura de agua bien ordenada, tipo hielo [106, 121], la elevada rugosidad presente en nuestros depósitos de Cu evita que las estructuras ordenadas sean estrictamente conmensurables con el sustrato. Este efecto se pone de manifiesto en mayor grado en los depósitos de Cu recocidos a menor TR, los que requirieron un elevado número de moléculas de agua para saturar el valor de FT. Como manifestáramos en la sección IV.1 pág. 120, determinaciones conjuntas de ESDIAD y FT han demostrado que la necesidad de un elevado cubrimiento de moléculas de  $H_2O$  para alcanzar la saturación de FT está asociada a la formación de "parches" de multicapas de  $H_2O$  antes de que se complete la bicapa correspondiente a la estructura ordenada (ver Fig. IV.1, pág. 118). Un similar comportamiento de FT junto con diagramas ESDIAD que confirman este mecanismo de crecimiento de las primeras capas de agua ha sido observado en superficies escalonadas de Re [134] aunque presentan una rugosidad atómica que todavía es menor a la propia de nuestros depósitos.

El calentamiento de la capa adsorbida hasta  $\sim 150-180K$ , durante la termodesorción, independientemente del cubrimiento inicial de  $H_2O$ , produce una notable disminución de FT, próximo a la detección de las primeras trazas de  $H_2O$  en la fase gaseosa

(ver sección IV.3 y IV.6, pág. 137 y 160 respectivamente). Si tenemos en cuenta que a 77 K la difusión superficial del agua está muy restringida e impide la formación de una estructura ordenada (energéticamente favorecida), el aumento de la temperatura conduciría primeramente a la formación irreversible de una capa de  $H_2O$  polimérica donde la molécula queda ligada a sitios energéticamente más favorables dando lugar a una capa de hielo estabilizada por las fuertes interacciones laterales. Esta reestructuración de la capa adsorbida es responsable, al menos en parte, de la notoria disminución de FT registrada antes o en el comienzo del pico de adsorción de  $H_2O$  (dependiendo de TR de la película). La irreversibilidad de este proceso fue experimentalmente constatada, reenfriando el sistema a 77 K, luego de sobrepasado el mínimo de FT: éste no se volvió a observar al proceder al calentamiento.

En superficies monocristalinas, también hay evidencia experimental que en este intervalo de temperaturas ocurre la formación de estructuras ordenadas de  $H_2O$  (Ru(0001)<sup>[3, 129]</sup>, Re(0001)<sup>[134]</sup>). En especial Sass y col.<sup>[106]</sup>, durante la termodesorción de agua desde superficies de Cu(110), han observado un pequeño mínimo en FT entre 110 y 150 K, previo a la desorción de  $H_2O$ . Por el contrario Benndorf y otros<sup>[139]</sup> con medidas UPS, FT, TDS y ELS indican que el agua adsorbida en Ni(110), aún a bajos cubrimientos y temperaturas posee un ordenamiento con asociaciones por puente de hidrógeno. Al ser calentada esta capa adsorbida ya estructurada, FT no presenta ningún mínimo, experimentando sólo dos puntos de inflexión a 230 y 270K coincidentes con los máximos de velocidad de desorción de  $H_2O$ .

La profundidad del mínimo en FT detectado en películas de Cu es siempre más pronunciado que en monocristales<sup>[106, 157]</sup>. Aparentemente la mayor rugosidad, propia de los depósitos conduce a una heterogeneidad superficial que si bien provee de sitios de adsorción con mayor coordinación y por lo tanto, más estables requieren de la difusión hacia ellos de las moléculas de  $H_2O$  adsorbidas para poder estructurar el hielo cristalino. La dependencia de FT con la temperatura durante la termodesorción de  $H_2O$  en superficies de Cu(100), Cu(110) y Cu(110) con rugosidad inducida<sup>[157]</sup> también manifiestan esta tendencia. La FT describe un pequeño mínimo sólo en las superficies más "abiertas" (110) y (110) rugosa, a diferencia de lo observado en (100) donde no aparece ningún mínimo de FT.

De la exposición previa de los datos experimentales es evidente que la química superficial del  $H_2O$  en Cu es muy sensible no sólo a la presencia de oxígeno en la superficie, sino también a su concentración (ver sección IV.7 pág. 174). Cuando previamente a la adsorción de  $H_2O$  los depósitos han sido expuestos a un flujo de oxígeno a saturación, independientemente

de la TR, la función trabajo no experimenta ninguna disminución durante la termodesorción. Por el contrario, a menores exposiciones de oxígeno ( $\sim 15L$ ), FT describe un amplio mínimo previo a la desorción de  $H_2O$  (ver fig. IV.29 ). Este comportamiento sugiere que la saturación de la superficie con oxígeno inhibe la reestructuración del  $H_2O$ , mientras que pequeñas concentraciones la favorece.

Como señaláramos en la sección IV.1, el oxígeno influencia notoriamente el ordenamiento del  $H_2O$  en la superficie. En  $Ru(0001)$ <sup>[3]</sup> el oxígeno preadsorbido evita la formación de la bicapa de  $H_2O$ . La influencia de cada átomo de oxígeno se extiende a varias moléculas de  $H_2O$  ( $\sim 8$ )<sup>[3, 106]</sup>. Medidas de IR<sup>[130]</sup> también indican que el oxígeno no permite la formación de "clusters" de  $H_2O$  con uniones tipo puente de hidrógeno en  $Ru(001)$ . En  $Ni(111)$  sin embargo, pequeñas trazas de oxígeno inducen la reestructuración del  $H_2O$  adsorbida<sup>[115]</sup>.

#### IV.11.2. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DEL $H_2O$

Los principales resultados de la interacción del  $H_2O$  y  $H_2O + O_2$  con superficies de Cu, indican que diversos factores puestos de manifiesto durante la EMDT están estrechamente relacionados con la reactividad de las películas de Cu frente al  $H_2O$ .

El esquema propuesto para su interpretación es el siguiente: El agua molecular en la superficie a 77 K forma parte de una capa adsorbida desordenada que se caracteriza por la presencia de agregados de moléculas o "parches" con interacciones del tipo puente de hidrógeno, pero que en conjunto no alcanzan a formar una bicapa completa o estructura similar, bien ordenada. Como es bien conocido, las moléculas de  $H_2O$  adquieren una elevada movilidad en la superficie para T superiores a 140 K<sup>[2,3]</sup> por lo tanto es de suponer que próximo a esa temperatura se activan dos procesos simultáneos: 1) un ordenamiento de la capa adsorbida donde el  $H_2O$  difunde hacia sitios más estables que proveen una mayor coordinación con el metal y una más intensa interacción adsorbato-adsorbente y 2) la desorción de  $H_2O$  molecular, antes de que la disociación tenga lugar. Sólo las moléculas débilmente unidas al metal desorben en el intervalo de temperaturas de 150 a 180 K, sin evidencia de descomposición. Paralelamente, la difusión de las especies adsorbidas a sitios con mayor interacción, provee un nuevo estado adsorbido que conducirá a un diferente mecanismo de desorción del  $H_2O$ , que involucra la disociación de la molécula. Un mecanismo similar por el cual las especies adsorbidas difunden en la superficie hacia zonas

de mayor estabilidad, es conocido en la literatura como "spillover"<sup>[157]</sup> y ha sido puesto de manifiesto en muchos procesos catalíticos.

La redistribución de la capa adsorbida produce una perturbación del potencial superficial de manera tal que en algunos depósitos, la disminución de FT prácticamente duplica la disminución observada durante la adsorción.

En consecuencia, durante la termodesorción tiene lugar una transición desde una adsorción molecular de  $H_2O$  (a 77K) a una disociativa activada térmicamente. La fase molecular actúa como precursor en la formación de un estado unido más fuertemente a la superficie, el cual conduce a la disociación de la molécula. El diagrama de energía potencial de la molécula de agua cercana a la superficie (Fig. I.6, pág. 16) describe cualitativamente este proceso. La adsorción molecular se caracteriza por un estado débilmente unido a la superficie comúnmente no activado, por lo que procede rápidamente a baja temperatura. Al incrementar la energía térmica, durante la termodesorción, se crea un estado fuertemente quimisorbido que implica la disociación de la molécula. La energía de activación para esta transición  $E^*$ , depende de la interacción entre el  $H_2O$  y la estructura particular de la película de Cu.

Teniendo en cuenta que las características del EMDT dependen marcadamente de la TR del depósito, el valor de la energía de activación  $E^*$  estará determinada por la energía requerida en: a) el mecanismo de disociación propiamente dicho y b) la difusión del  $H_2O$  adsorbida a un sitio activo cuya configuración sea apropiada para la disociación.

Los distintos defectos estructurales presentes en los depósitos tienen aparentemente pequeña influencia en el punto (a), sólo es importante su concentración relativa. Respecto al proceso mencionado en (b), cálculos teóricos realizados por Andersson<sup>[178]</sup> para la adsorción de  $H_2O$  en Pt(111) y Fe(100) han indicado que son de suma importancia en la determinación de la barrera de activación.

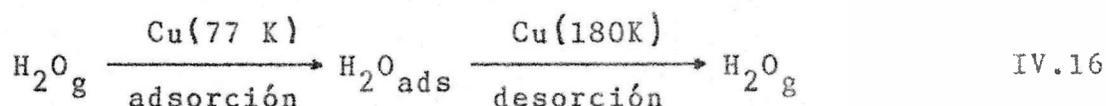
Esta interpretación podría explicar la dependencia de la profundidad del mínimo de FT y el corrimiento en el eje de las temperaturas como también el diferente grado de disociación del  $H_2O$  en las películas recocidas a diferente TR. Aparentemente la energía requerida para asumir la configuración adecuada para la disociación es mucho menor en superficies rugosas ( $\leq TR$ ) que en películas texturadas ( $TR = 473 K$ ).

Este tipo de interacción, caracterizado por dos formas de adsorción competitivas (molecular y disociativa), ha sido también observada cuando el metanol condensa por debajo de 140 K en superficies de Pt(111)<sup>[179]</sup>. El estado débilmente adsorbido es estable hasta  $\sim 160 K$ , a mayor temperatura desorbe simultá-

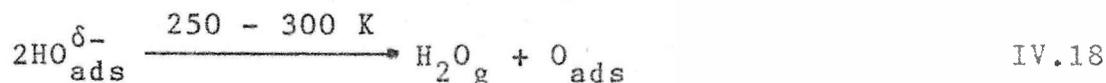
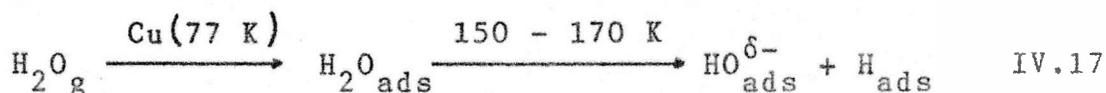
neamente en forma molecular y disociativa, ingresando H y CO en la fase gaseosa. El autor<sup>[179]</sup> estima que un 10% de monocapa se disocia mientras que el 90% se adsorbe en forma irreversible y desorbe como metanol.

Por lo tanto proponemos que durante el calentamiento de la capa de agua adsorbida tienen lugar las siguientes reacciones:

1. Adsorción-desorción reversible del H<sub>2</sub>O

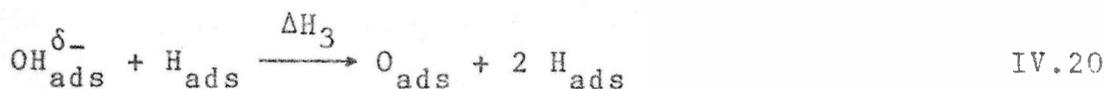


2. Disociación activada de H<sub>2</sub>O



La disociación parcial de la molécula de H<sub>2</sub>O implica la ocurrencia simultánea de las reacciones IV.16 y IV.17. La desorción según la ecuación IV.16 deja inalterada la superficie dado que el agua no ha perdido su identidad molecular durante toda la termodesorción. En el segundo mecanismo la recombinación de las especies OH<sup>δ-</sup> además de desorber H<sub>2</sub>O conducen a una determinada concentración de oxígeno en la superficie que es firmemente adsorbido.

Si bien hemos planteado el camino de la hidroxilación y deshidroxilación de la superficie para la adsorción-disociación y desorción de H<sub>2</sub>O, debemos evaluar la probabilidad de ocurrencia de otros caminos alternativos como:



En los que con ΔH<sub>i</sub> se simboliza el cambio de entalpía de cada reacción.

La evaluación energética aunque sea estimativa, nos indicará su probabilidad de ocurrencia en superficies de Cu. Si designamos con  $\delta$  a las energías de disociación en la fase gaseosa y con  $\epsilon_i$  a las energías de unión de las diferentes especies al sustrato (Cu), podemos escribir:

$$\Delta H_2 = -\Delta H_1 + \delta(\text{H,OH}) - \epsilon_{\text{OH}} - \epsilon_{\text{H}} \quad \text{IV.23}$$

$$\Delta H_3 = \epsilon_{\text{OH}} + \delta(\text{H}_2\text{O}) - \epsilon_{\text{H}} - \epsilon_{\text{O}} \quad \text{IV.24}$$

$$\Delta H_4 = -\Delta H_1 + \delta(\text{O, 2H}) - \epsilon_{\text{O}} - 2\epsilon_{\text{H}} \quad \text{IV.25}$$

El valor de  $\Delta H_1$  puede ser estimado a partir de la temperatura de desorción del  $\text{H}_2\text{O}$  molecular desde superficies de  $\text{Cu}(110)$ <sup>[106]</sup>. Teniendo en cuenta la ecuación de Redhead<sup>[45]</sup> para la desorción de primer orden y asumiendo la frecuencia de oscilación,  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  y  $\beta$  la velocidad de calentamiento igual a  $5\text{Ks}^{-1}$ , la temperatura del máximo de desorción de 175 K equivale a  $\Delta H_1 = 43,43 \text{ kJ/mol}$ . También podemos suponer  $\epsilon_{\text{H}} = 27,17 \text{ kJ/mol}$  en base a un valor de  $54,34 \text{ kJ/mol}$  para la entalpía de desorción de  $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{2\text{g}}$  en superficies de Cu, publicado por Balooch<sup>[180]</sup>. Las energías de disociación empleadas en el cálculo son  $\delta(\text{H,OH}), 497 \text{ kJ/mol}$ ,  $\delta(\text{O,2H}) = 923,78 \text{ kJ/mol}$  y  $\delta(\text{OH}) = 428 \text{ kJ/mol}$  (ref. 181).

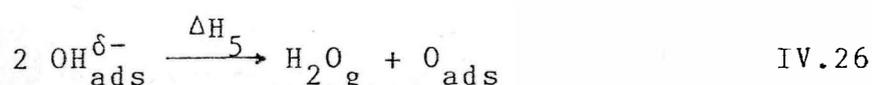
Por lo tanto la condición de ocurrencia de la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$  según las ecuaciones IV.20 y 22 son:

$$\Delta H_2 < 0 \text{ y } \Delta H_4 < 0$$

$$\therefore \epsilon_{\text{OH}} > -\Delta H_1 + \delta(\text{H,OH}) - \epsilon_{\text{H}} \approx 430 \text{ kJ/mol}$$

$$\epsilon_{\text{O}} > -\Delta H_1 + \delta(\text{O,2H}) - 2\epsilon_{\text{H}} \approx 830 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, para que la reacción de disociación del  $\text{H}_2\text{O}$  ocurra a través de la formación de la especie  $\text{OH}^{\delta-}$ , la energía de unión de esta especie a la superficie debe ser mayor a  $\sim 430 \text{ kJ/mol}$ . Análogamente, para que el agua adsorbida se disocie directamente en O y H, la energía de unión del O a la superficie debe superar  $\sim 830 \text{ kJ/mol}$ . A su vez, ambas energías de unión  $\epsilon_{\text{O}}$  y  $\epsilon_{\text{OH}}$  están relacionadas por la reacción de desproporción donde:



si suponemos un proceso no activado para la adsorción de  $H_2O$  en superficies de Cu el  $\Delta H_5$  queda expresado como:

$$\Delta H_5 = 2 \epsilon_{OH} - \delta(H,OH) - \epsilon_0 + \delta(OH) \quad \text{IV.27}$$

$$\epsilon_{OH} = \frac{1}{2} \left[ \Delta H_5 + \delta(H,OH) + \epsilon_0 - \delta(OH) \right] =$$

$$\approx \frac{1}{2} (\Delta H_5 + \epsilon_0 + 69,37 \text{ kJ/mol})$$

La reacción IV.26 ha sido observada en  $H_2O/O_2/Cu(111)$ [155] y  $Cu(110)$ [106], estimándose una energía de activación a partir de la temperatura de pico desorción (290K)[106] de 73,2 kJ/mol. La energía de unión del oxígeno a la superficie ha sido evaluada para  $Pt(111)$ [117] y  $Ag(110)$ [119] como 376 kJ/mol y 334 kJ/mol, respectivamente. Si suponemos una energía de unión  $\epsilon_0$  del oxígeno a la superficie de Cu de  $\approx 350$  kJ/mol, la energía de unión de  $OH^{\delta-} \approx 240$  kJ/mol (según ec. IV.27). La diferencia de energías de unión de ambas especies es aproximadamente independiente del metal, pues depende de la energía de disociación de la unión O-H ( $\delta(OH)$ ). Por lo tanto la disociación del  $H_2O$  según la reacción (2) podría tener lugar para energías de unión de O a la superficie  $\epsilon_0$ , menores que la necesaria para que la disociación transcurra según la reacción (4): según el mecanismo (2)  $\epsilon_0 \approx 540$  kJ/mol, mientras que para la ocurrencia según (4)  $\epsilon_0 \approx 830$  kJ/mol.

De acuerdo a estas consideraciones energéticas de las reacciones de disociación (2) y (4), surge que aún para sistemas donde la energía liberada en la formación de la unión del Oxígeno a la superficie sea solo de 540-830 kJ/mol, el mecanismo de disociación según (2) es factible energéticamente, mientras que el (4) no. Además, dependiendo de la altura de la barrera de activación, la reacción (2) podría tener lugar preferentemente a la desorción molecular del  $H_2O$ .

Dado que el mecanismo de descomposición del  $H_2O$  que menor requerimiento energético tiene, se desarrolla a través de la hidroxilación-deshidroxilación de la superficie, centraremos nuestra atención en su análisis. Según las ec. IV.17 y 18 la especie  $OH^{\delta-}$  es un intermediario de reacción más que un producto estable de la descomposición del  $H_2O$ . Recién después de la reacción de desproporción se origina una capa de átomos de oxígeno firmemente unidos a la superficie que solo pue-

den ser desorbidos a elevadas temperaturas, (1300 K para Ir (110)(1 x 2)[125] y 1500 K para Ru (0001)[139]).

Los espectros de desorción registrados durante nuestras experiencias no alcanzan a resolver cada uno de los picos asociados a la desorción de  $H_2O$  según la ec. IV.16 y IV.18, en realidad los picos de desorción de  $H_2O$  en las películas que producen la descomposición del  $H_2O$ , son anchos, manifestando una apreciable desorción de  $H_2O$  durante un intervalo de temperaturas superior a los 100 grados (ver secciones IV.3 pág.137 y IV.6 Pág.160). Evidentemente el pico de desorción experimental es la suma de por lo menos dos estados diferentes de desorción de  $H_2O$ : el agua molecular que desorbe según ec. IV.16 ( $T_p = 190-200$  K) y el  $H_2O$  proveniente de la desproporción de las especies  $OH^{\delta-}$ , según la ec. IV.18. Esta última reacción necesariamente es de mayor energía de activación y por lo tanto la responsable que el pico se ensanche o de lugar a hombros bien definidos ubicados a mayor temperatura. La temperatura donde la altura de estos hombros o picos secundarios es máxima varía entre 250 y 300 K, por lo tanto supondremos que en este intervalo de temperaturas tiene lugar la reacción IV.18 en la superficie. Como se señalara en la sección IV.1, la temperatura a la que comienza la reacción de desproporción de esta especie en diferentes metales varía desde 200 K para Pt(111) hasta 290K para Cu (110), lo que apun- tala nuestro supuesto.

Si bien la desproporción de la especie  $OH^{\delta-}$  deja en la superficie una capa de oxígeno atómico, esta no altera en gran medida el valor de la FT de la película.

La FT de los depósitos de Cu, después de un tratamiento con  $H_2O$  o  $H_2O + O_2$  a lo sumo indican un incremento de + 0,05 eV. Evidentemente la adsorción reactiva del agua en ambos casos es seguida por la incorporación de átomos de oxígeno producto de la descomposición. Está establecido que los átomos de oxígeno pueden penetrar en la estructura metálica para formar una fase quimisorbida a nivel superficial o subsuperficial. Esta es una característica muy particular de la interacción entre oxígeno y superficies de Cu que ha sido observada aún en los planos más compactos: (111), (110), (100)[103, 163, 175, 177]. En superficies policristalinas también ha sido observada por ej. en Er[145], donde la incorporación de oxígeno a 300K produce la disminución de FT, después de un ciclo de adsorción con  $H_2O$ . También en monocristales de Zn(0001) las especies:  $OH^{\delta-}$  provenientes de la interacción de  $H_2O+O_2$  se despropor-

cionan a  $\sim 250$  K dando lugar a la incorporación de átomos de oxígeno a esta temperatura [155].

Teniendo en cuenta la parcial disociación del  $H_2O$  durante la termodesorción, puede interpretarse la pérdida por parte del  $H_2O$  de su contribución a la curva  $e\psi(T)$  vs.  $T$ . Como señaláramos en el Cap. I pág. 23 cuando se trata de un sistema no reactivo, el valor de FT durante la termodesorción está determinado por los cambios de la concentración de moléculas en la superficie. Por el contrario en todos los EMDT de películas cuyo  $TR < 473K$ , la FT no aumenta en forma estrictamente proporcional al número de moléculas desorbidas. Este es un indicio de que a la temperatura de desorción del  $H_2O$  molecular ( $\sim 180K$ ), una vez superada la reestructuración de la capa adsorbida, los cambios de FT son el resultado de la contribución de dos efectos: la desorción de moléculas de  $H_2O$  y la simultánea formación de la especie  $OH^{\delta-}$  a partir de las moléculas de agua que se disocian. Carley y col. [156] estudiando la interacción de  $H_2O$  con superficies atómicamente rugosas de Pb y Ni, determinaron con XPS, la concentración de las especies O, OH,  $H_2O$  en la superficie, en función de la temperatura. Estos autores señalan como regla general que en sistemas parcialmente reactivos, el máximo de concentración de la especie  $OH^{\delta-}$  coincide con la temperatura del máximo del pico de desorción del  $H_2O$  que no participa de la disociación. Otra de las manifestaciones experimentales que confirman la falta de reversibilidad en la interacción de  $H_2O$  con películas de Cu, es que el cambio máximo de FT debido a la adsorción de  $H_2O$   $\Delta e\psi_{max}(H_2O)$  en depósitos pretratados con  $H_2O$  resulta siempre menor que el observado en películas limpias recocidas a igual TR. Además, la disminución del  $\Delta e\psi_{max}(H_2O)$  se acentúa cuanto menor es la temperatura de recocido inicial. Este hecho pudimos reproducirlo pretratando los depósitos con diferentes exposiciones de oxígeno, encontrando una notable disminución del  $\Delta e\psi_{max}(H_2O)$ , respecto al observado en la misma superficie libre de oxígeno. En especial, cuando el tratamiento con oxígeno se efectúa a temperatura ambiente (15L), el  $\Delta e\psi_{max}(H_2O)$  es solo el 34% del medido en películas limpias recocidas a igual TR, (ver sección IV.7.1 Pág. 176).

Por lo tanto, de la comparación de los resultados surge que el primer ciclo de adsorción-desorción de  $H_2O$  en películas limpias, produce una capa de átomos de oxígeno en la superficie como resultado de la parcial descomposición del  $H_2O$  (según ec. IV.18) la cual es equivalente a la ob-

tenida por exposición de la superficie a un flujo de oxígeno. La ausencia de reversibilidad en sucesivos ciclos de adsorción-desorción de  $H_2O$  también fue registrada en Ru (0001)<sup>[130]</sup>. La reproducibilidad de los espectros de absorción IR, se obtuvo recién cuando el cristal fue calentado hasta  $\sim 1500K$  durante la termodesorción. Esta elevada temperatura sugiere que el oxígeno es también el principal producto estable de la fragmentación del  $H_2O$  en Ru.

La disminución del cambio máximo de FT por la presencia de oxígeno en la superficie, ha sido registrada además por otros autores. Benndorf y col.<sup>[149]</sup> estudiando la coadsorción de  $H_2O$  con oxígeno en Ni(110) observaron que el  $\Delta e\psi_{\max}(H_2O)$  presenta una estrecha dependencia con la concentración de oxígeno superficial. Primero aumenta hasta  $\sim 0,5$  MC de oxígeno y luego decrecer para mayores preexposiciones. El  $\Delta e\psi_{\max}(H_2O)$  aún en su valor máximo (0,5 MC de oxígeno), solo alcanza el 38% del característico de la superficie limpia de Ni.

Bange y otros<sup>[106]</sup> también encuentran estos efectos en monocristales de Cu (110). Tanto la pendiente inicial del cambio de FT como  $\Delta e\psi_{\max}(H_2O)$  depende fuertemente del cubrimiento de oxígeno. Por ejemplo cuando la exposición de  $O_2$  es de 0,2L, el valor de  $\Delta e\psi_{\max}(H_2O)$  es de solo el 36% el de la superficie libre de oxígeno. Estos resultados están de acuerdo con los de Spitzer y Lüth<sup>[122]</sup> quienes indican que en superficies de Cu (110), preexpuesta a oxígeno, el cambio máximo de FT debido al  $H_2O$  es aproximadamente un tercio del de la superficie limpia.

Si tomamos la magnitud de la disminución del  $\Delta e\psi_{\max}(H_2O)$  en películas pretratadas con  $H_2O$  como índice del grado de su descomposición, los depósitos que manifiestan una mayor reducción  $\Delta e\psi_{\max}(H_2O)$  y por lo tanto el grado de disociación es mayor, son las condensadas sobre sustrato amorfo y recocidas a  $TR = 77$  K. Como señaláramos en la sección IV.2.1.c (pág.127) estas películas poseen una estructura porosa no observada en depósitos recocidos a mayor TR o condensados sobre sustrato metálico. El incremento de la actividad de la superficie para la descomposición del  $H_2O$  respecto de los demás depósitos sugiere que las cavidades o huecos proveen condiciones estructurales específicas para la disociación, disminuyendo la barrera de activación para tal reacción. La actividad de éstos poros también se ha manifestado en películas de Ag<sup>[158-160]</sup>, donde solamente aquellas recocidas a bajas temperaturas o coaguladas manifiestan efecto SERS, (Surface enhanced Raman

scattering), durante la adsorción de piridina. Al respecto, se ha confirmado experimentalmente que solo las moléculas ubicadas en los poros producen el incremento de la señal Raman propia del efecto SERS<sup>[159]</sup>.

Las películas no porosas cuya  $TR < 473$  K también evidencian signos de disociación de la molécula de agua. Tanto el mínimo de FT durante la termodesorción como la reducción de  $\Delta e\psi_{\max}(\text{H}_2\text{O})$  indican que la reacción de descomposición del agua se produce en mayor extensión a medida que aumenta la rugosidad de la película. A mayor TR, el pico de termodesorción de  $\text{H}_2\text{O}$  se angosta y el mínimo de FT se desplaza hacia menores T, desapareciendo cuando  $TR = 473\text{K}$ . La reducción de  $\Delta e\psi_{\max}(\text{H}_2\text{O})$  en sucesivos ciclos es menor cuanto mayor es  $TR_1$ , hasta anularse cuando la película ha sido recocida a 473 K. Este comportamiento puede ser explicado dentro del contexto del mecanismo de interacción propuesto, en base a la influencia de la mayor rugosidad de los depósitos recocidos a baja TR. En efecto, las estructuras "más abiertas" disminuyen considerablemente la barrera de activación dando lugar a la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ , mientras que en las superficies más compactas y texturadas (Por ejemplo las recocidas a  $TR = 473$  K) la energía de activación es lo suficientemente elevada como para que la reacción proceda prácticamente en su totalidad a través de la desorción molecular del  $\text{H}_2\text{O}$ .

Teniendo en cuenta que durante la EMDT tienen lugar dos mecanismos de interacción competitivos (desorción disociativa y molecular), si la capa adsorbida es sometida rápidamente a temperaturas en exceso respecto de la de desorción, aún durante lapsos cortos de tiempo la reacción de disociación antes limitada, se convierte en el mecanismo de adsorción dominante. En nuestro caso particular, cuando una película porosa con  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida a saturación es sometida a un calentamiento relativamente rápido (20K/min) manifiesta evidencia de una mayor disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Luego de la termodesorción sus propiedades eléctricas y fotoeléctricas son francamente diferentes de las de las películas limpias, (ver sec.IV.3.4 pág. 154).

Respecto a los cambios de RE de los depósitos, si bien las variaciones no superan el 30% durante la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  a 77 K (adsorción molecular), la evolución de RE con la temperatura de los depósitos recocidos a 77 K, en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , muestran una profunda alteración respecto al comportamiento observado en depósitos limpios.

La pendiente positiva de RE con T, insinuada en presencia de  $H_2O$  es notablemente acentuada cuando la superficie ha sido preexpuesta a un flujo de oxígeno (ver figs. IV.14 y 30). Ambos adsorbatos inhiben en gran medida el mecanismo de eliminación de defectos que tiene lugar con el aumento de T, o tal vez se incorporan al depósito alterando su mecanismo de conducción eléctrica.

La adsorción de  $H_2O$  en superficies de Cu previamente tratadas con  $H_2O$  constituyen un sistema complejo, en donde en realidad interactúan el agua y el oxígeno proveniente de la descomposición ocurrida durante el primer tratamiento. A partir del análisis de los EMDT para varios cubrimientos de  $H_2O$  fue posible identificar los tres estados de desorción del  $H_2O$  característicos de estos sistemas contaminados con oxígeno.

Como se señalara en la sección IV.6.3 (pág.170) nuestros datos de termodesorción luego de varios ciclos de adsorción termodesorción indican una marcada disminución en la  $T_p$  de 60 K cuando el cubrimiento inicial aumenta de  $1,04 \times 10^{18}$  a  $5,72 \times 10^{18}$  moléculas de  $H_2O$   $m^{-2}$ . El gráfico de  $\log(N_o T_p^2)$  vs  $1/T_p$ , que describe la dependencia funcional, entre la temperatura de pico y el cubrimiento inicial, típica para una desorción de segundo orden<sup>[45]</sup>, no conduce a una línea recta y por lo tanto debemos descartar que se trate de solo un estado adsorbido cuya cinética sigue una ley de segundo orden con la concentración de  $H_2O$ . Los datos experimentales tampoco pueden ser ajustados por el modelo de Golze y col.<sup>[182]</sup> que describe un proceso de primer orden con interacciones atractivas entre moléculas de  $H_2O$ . Este análisis interpreta los datos experimentales de EMDT de  $H_2O$  en superficies monocristalinas de Pt (111)<sup>[115]</sup> y Cu (100)<sup>[106]</sup>, donde la temperatura de pico es mayor cuanto mayor es el cubrimiento de agua.

Por lo tanto, teniendo en cuenta el análisis de Redhead<sup>[45]</sup> nuestro sistema implicaría una cinética de primer orden, donde la energía de activación para la desorción es fuertemente dependiente del cubrimiento superficial de  $H_2O$ . Esta dependencia estaría dada por la presencia de pequeñas concentraciones de oxígeno en la superficie proveniente de la descomposición del  $H_2O$  en las superficies limpias de Cu. El agua adsorbida a 77 K interactúa con el oxígeno, a través de una unión puente de hidrógeno. Por calentamiento la sustracción de un H de la molécula  $H_2O$  conduce a la formación de la especie OH acusando un incremento de FT a  $T \sim 120$  K y finalmente el  $H_2O$  reformada por una

reacción desproporción del  $\text{OH}^{\delta-}$  desorbe con un máximo a 260K (ver fig. IV.22.I) Este esquema es consistente con todos los datos de desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en películas previamente tratadas con  $\text{H}_2\text{O}$ , excepto las recocidas a 473K, caracterizadas por un pico de desorción estrecho, ubicado a 220K. Por ello se supone que la reacción de disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  durante el primer tratamiento en estas películas es mínimo o no se produce.

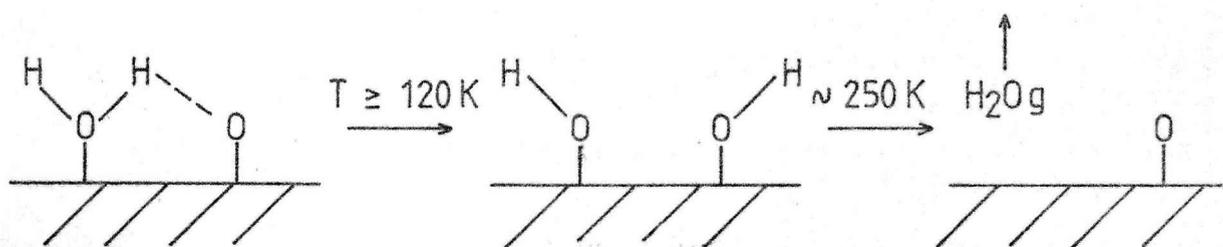
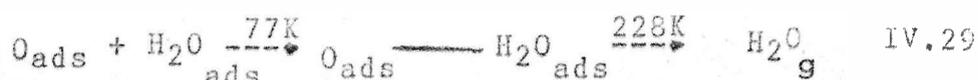
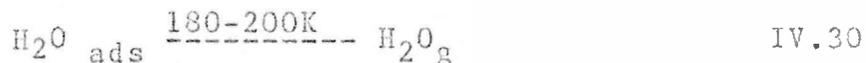


Fig. IV.45 Diagrama esquemático de la interacción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  en la superficie y su evolución con la temperatura

Suponiendo que el pico de mayor temperatura ( $T_p = 260 \text{ K}$ ) corresponde al  $\text{H}_2\text{O}$  reformada por la desproporción de  $\text{OH}^{\delta-}$  (según el esquema propuesto en la Fig. IV.45), un exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida a 77 K, conducirá a una relación  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$  mayor que uno. El agua adicional no puede reaccionar con el oxígeno adsorbido para formar  $\text{OH}^{\delta-}$ , pero aparentemente tiene interacción de largo alcance de manera tal que se estabiliza incrementando la temperatura del máximo de desorción respecto de la observada en el  $\text{H}_2\text{O}$  molecular sin interacción (130-200K). A este cubrimiento aparecerán dos picos de desorción uno correspondiente a la desorción según la reacción de desproporción de la ec. IV.28 ( $T_p \approx 260 \text{ K}$ ) y otro al agua molecular estabilizada ( $\approx 223\text{K}$ , ec. IV.29)



Cuando el cubrimiento de  $H_2O$  es suficientemente grande tal que las interacciones  $H_2O-O$  han sido saturadas se observa el pico de desorción a 204K debido al  $H_2O$  adsorbida en sitios de Cu libres de oxígeno, esquematizada por:



Es importante señalar que cuando aparece un pico relativamente ancho con un máximo a 200 o 230K y con desorción apreciable hasta  $\sim 300K$  no equivale a descartar la reacción de desorción según ec. IV.20. En realidad solo ha dejado de ser el mecanismo preponderante de desorción de  $H_2O$  y por lo tanto la población de moléculas de  $H_2O$  que se desorben según este mecanismo es pequeño comparado con las moléculas que no interactúan con los átomos de oxígeno o que solo lo hacen a través de interacción de largo alcance.

La existencia de estos mecanismos de desorción simultáneos es la causa de la forma de los picos de desorción detectados, los cuales indican desorción apreciable de  $H_2O$  hasta temperaturas superiores a 300K, aún cuando la temperatura del máximo del pico no supere los 220K.

#### IV.12 CONCLUSIONES

Del presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. EQUIPOS Y METODOLOGIA. La versatilidad, facilidad de manejo y limpieza asequibles, de los equipos contruidos con la técnica híbrida metal-vidrio, en especial la dosificación de muy pequeñas cantidades de gases, permiten acceder a un gran caudal de información, que antes estaba vedada. Esto, unido a la automatización y almacenamiento computarizado de los resultados, aceleró la acumulación de la información necesaria para modelar diversos aspectos de la formación de películas de cobre por condensación de vapores y su reacción con  $H_2O$  y/o  $O_2$ .

El empleo de diversas metodologías de estudio de la materia condensada (difracción de rayos X, espectroscopía Auger y de fotoelectrones, microscopía electrónica, función trabajo) permitió una buena caracterización de las superficies empleadas, muy bien complementadas por los resultados obtenidos en los ciclos de adsorción-termodesorción de  $H_2O$  y los cálculos teóricos.

2. PREPARACION DE LAS PELICULAS. Se logró la estabilización de películas de Cu con distintas topologías gracias al manejo de las condiciones de crecimiento, en especial característica del sustrato (vidrio amorfo o metálico texturado) y temperatura de deposición y recocido.

Se determina una temperatura crítica de deposición, 190 K y otra de recocido, 450 K. Por debajo de 190 K la película crece en espesor por formación de sucesivas monocapas mientras que a mayores temperaturas, se activa la autodifusión de los átomos de Cu y el espesor crece por coalescencia de islas tridimensionales. El recocido a temperaturas mayores de 450 K ocasiona la coagulación del depósito que le confiere características adsorptivas especiales aunque no reactividad.

La comparación de valores de función trabajo obtenidos a diferentes temperaturas de recocido con los de monocristales de Cu, publicados, permite postular que la rugosidad de los depósitos recocidos a 77 K es similar a la del plano (110) y los recocidos a 473 K al plano (111). En este último caso se constató por difracción de Rayos X la presencia de una textura de fibra con la dirección [111] perpendicular al sustrato.

3. ADSORCION DE AGUA. A 77 K el  $H_2O$  adsorbe molecularmente sobre películas de Cu limpio independientemente de su morfología y topología, coordinandose con el metal a través del átomo de oxígeno (disminución de FT).

En películas depositadas a bajas temperaturas los cambios de FT durante la adsorción indican una notable porosidad que les confiere gran reactividad para la descomposición térmicamente activada del  $H_2O$ , respecto de los depósitos recocidos a  $> TR$ .

Mediante espectroscopía de masa de termodesorción, correlacionada con los cambios simultáneos de FT, se caracterizaron dos estados adsorbidos. Uno correspondiente a la adsorción molecular reversible, con una temperatura de pico de desorción entre 180 y 200 K, otro resultante de una disociación y posterior recombinación con un pico de desorción de 250-300 K. Los cambios de FT, perfectamente detectados entre 140 y 150 K, indican una reestructuración de la fase adsorbida para conformar un hielo cristalino. En este proceso, posiblemente un número elevado de moléculas tengan acceso a sitios activos para la posterior descomposición a mayores temperaturas.

Sucesivos ciclos de adsorción-termodesorción de  $H_2O$  modifican las características adsorptivas de la superficie en especial de los depósitos recocidos a 77 K, en el primer ciclo, que hace suponer una contaminación creciente con oxígeno. Esto implica que el mecanismo de reconstitución del agua involucra la reacción de desproporción entre especies  $OH^{\delta-}$  vecinas.

4. COADSORCION DE  $O_2$  y  $H_2O$ . La contaminación intencional de la superficie con oxígeno permite reproducir en gran medida los efectos observados por sucesivos ciclos de adsorción-termodesorción.

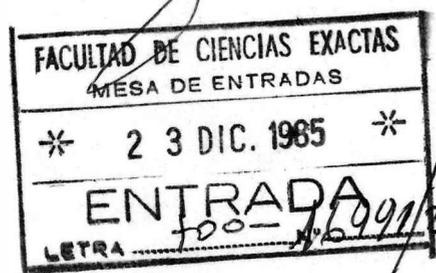
Es así que en los espectros de desorción térmica cuando las películas de Cu han sido tratadas indistintamente con  $H_2O$  o con una exposición a un flujo de oxígeno ( $O_2$ ) se distinguen tres estados de desorción de  $H_2O$  diferentes: a) a 200 K desorción de moléculas de  $H_2O$  que no interaccionan con el oxígeno adsorbido; b) a 230 K desorción del  $H_2O$  estabilizada por la presencia de oxígeno y c) a 260 K moléculas de  $H_2O$  resultante de la reacción de desproporción de los grupos hidroxilos.

La presencia de  $O_2$  en grandes cantidades inhibe la reestructuración de la capa adsorbida y no se observa la correspondiente disminución de FT a 150 K (pico inverso de FT).

5. MODELADO E INTERPRETACION TEORICA. Tanto el modelado dentro de la mecánica clásica como los cálculos mecanocuánticos semiempíricos (CNDO) permiten interpretar los cambios de FT observados por la adsorción de  $H_2O$  sobre depósitos a 77 K, como

la formación de una doble capa eléctrica superficial resultante de la transferencia de carga desde el  $H_2O$  hacia el metal.

El mecanismo de hidroxilación-dehidroxilación de la superficie está avalado por todas las observaciones experimentales, las que han podido obtenerse gracias a la reestructuración total de los dispositivos de medida, en especial el sistema de bombeo (mayor velocidad de evacuación y por lo tanto, mayor resolución en los espectros) y la adquisición automática de datos (gran volumen de información "simultánea"). Resultados bibliográficos en monocristales obtenidos con técnicas muy poderosas y específicas de la superficie, recientemente publicados, también proponen que este mecanismo es operante en superficies rugosas.



## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. J. Jupille, J. Fusy, P. Pareja  
"Molecular and dissociative adsorption of water vapour on monocrystalline Rhenium studied by means of electron stimulated desorption ion angular distributions (ESDIAD)".  
5th Intern. Conf. on Solid Surfaces,  
Madrid, 1983 pág. 35.
2. P.A. Thiel, F.M. Hoffmann y W.H. Weinberg  
"Monolayer and multilayer adsorption of water on Ru(001)".  
J. Chem. Phys. 75 (1981) 5556-5572
3. D.L. Doering y T.E. Madey  
"The adsorption of water on clean and oxygen-dosed Ru(001)".  
Surface Sci. 123 (1982) 305-337
4. D.M. Bylander y L. Kleinman  
"Second stage of Al(111) oxidation"  
Phys. Rev. B:condensed matter 30 (1984) 2997-3001
5. M.A. Barteau y R.J. Madix  
"A photoelectron spectroscopic investigation of the interaction between H<sub>2</sub>O and oxygen on Ag(110)"  
Surface Sci. 140 (1984) 108-122
6. C. Benndorf, C. Nöbl, M. Rösenberg y F. Thieme  
"H<sub>2</sub>O interaction with Ni(110): Auto-catalytic decomposition in the temperature range from 400 to 500 K"  
Surface Sci 11/12 (1982) 803-811
7. J.N. Heras y E.V. Albano  
"Interaction of water molecules with polycrystalline films of Fe, Co and Ni with different surface roughness I water adsorption on clean films".  
Appl. Surface Sci. 17 (1983) 207-219
8. T.E. Madey, J.T. Yates, Jr., D.R. Sandstrom y R.J.H. Voorhoeve  
"Catalysis by solid surfaces". en: "Treatise on solid state chemistry".  
Ed. N.B. Hennay (Plenum Press, New York, 1976)  
Vol. 6B. Surface II.  
a) pág. 11                      b) pág. 57                      c) pág. 58

9. K. Christmann y G. Ertl  
"Surface studies with bimetallic model catalyst systems"  
J. Mol. Catal. 25 (1984) 31-49
10. F. Faló, I. Cano y M. Salmerón  
"CO chemisorption on two-dimensional cobalt clusters:  
a surface science approach to cluster chemistry"  
Surface Sci. 143 (1984) 303-313
11. A. Brown y J.C. Vickerman  
"The characterisation of model Cu/Ru(001) bimetallic  
catalysts by static SIMS with XPS and TDS"  
Surface Sci. 140 (1984) 261-274
12. D.E. Peebles y J.M. White  
Adsorption of D<sub>2</sub>O on Ni(100) and the influence of  
the coadsorbates O(a); CO(a) and D(a)"  
Surface Sci. 144 (1984) 512-540
13. G.A. Somorjai  
"Active sites in heterogeneous catalysis"  
Adv. Catalysis 26 (1977) 1-68  
a) Pág. 16
14. M. Boudart y M.A. McDonald  
"Structure sensitivity of hydrocarbon synthesis from  
CO and H<sub>2</sub>"  
J. Phys. Chem. 88 (1984) 2185-2195
15. S.P. Sharma  
"Atmospheric corrosion of silver, copper and nickel-  
environmental test"  
J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 2005-2011
16. Phu SY UY, J Bardolle y M. Bujor  
"A study of H<sub>2</sub>S adsorption kinetics on the clean and  
oxygen covered (110) surface of copper"  
Surface Sci. 134 (1983) 713-721
17. C. Benndorf, G. Klätte y F. Thieme  
"Interaction of oxygen with CuNi (110) alloy surfaces:  
AES; XPS and work function measurements"  
Surface Sci. 135 (1983) 1-17

18. C.J. Powell  
 "Surface characterization : present status and the need for standars"  
 Appl. Surface Sci. 1 (1978) 143-169
19. Zs. Nényei, F. Stephany y P. Balk  
 "AlN films for MIS memory structures with layered insulators".  
 Le Vide 201 Suppl. Proc. 8th  
 Int. Vacuum Congress (1980) 542-543
20. S.E. Hörnström, S.E. Karlsson, A. Roos, B. Westerstrandh y A. Kamf  
 "Optical properties and surfaces compositions of oxidized copper for solar absorbers"  
 Solar Energy Mater 9 (1984) 367-389
21. R.L. Parck  
 "Introduction to surface spectroscopies". En:  
 "Experimental methods in catalytic research"  
 Ed. R.B. Anderson y P.T. Dawson  
 (Academic Press, New York, 1976) Volume III.  
 Characterization of surface and adsorbed species.  
 a) Pág. 1.
22. Bauer E.  
 "Low energy electron diffraction (LEED) and Auger Methods" en: "Interactions on Metal Surfaces"  
 Ed. R. Gomer (Springer Verlag. Berlin, 1975)
23. 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). Volume 6A. Surfaces I.  
 a) Pág. 57                      b) pág. 58                      c) pág. 88
24. B. Feuerbacher y B. Fitton  
 "Fotoemission spectroscopy". En: "Electron spectroscopy"  
 Ed. H. Ibach. (Springer Verlag, Berlin, 1977).  
 Pág. 151



32. J.V. Sanders  
 "Structure of evaporated metal films". En:  
 "Chemisorption and reactions on metallic films"  
 Ed. J. R. Anderson (Academic Press, London, 1971)  
 Vol. 1  
 a) Pág. 20
33. G.Ertl y J. Küppers  
 "Low energy electrons and surface chemistry"  
 Ed. H.F. Ebel (Verlag Chemie, Weinheim, 1974)  
 a) Pág. 53
34. G.A. Somorjai  
 "Principles of surface chemistry"  
 Ed. H.S. Johnston (Prentice Hall, New Jersey, 1972)  
 a) Pág. 161                      b) Pág. 248                      c) Pág. 114
35. T.W. Rhodin y D.L. Adams  
 "Adsorption of gases on solids". En:  
 "Treatise on solid state chemistry"  
 Ed. N.B. Hannay (Plenum Press, New York, 1976) Volume  
 6A. Surface I.  
 a) Pág. 456                      b) Pág. 381                      c) Pág. 411  
 d) Pág. 373                      d) Pág. 382
36. F.H.P.M. Habraken y G.A. Bootsma  
 P. Hofmann, S. Hachicha y A.M. Bradshaw  
 "The adsorption and incorporation of oxygen on Cu(110)  
 and its reaction with carbon monoxide"  
 Surface Sci. 88 (1979) 285-298
37. G. Wedler  
 "Chemisorption: an experimental approach"  
 (Butterworth y Co., London, 1976)  
 a) Pág. 146                      b) Pág. 94                      c) Pág. 96  
 d) Pág. 95                      e) Pág. 111                      f) Pág. 98  
 g) Pág. 112
38. P.M. Gundry y F.C. Tompkins  
 "Surface potentials". En:  
 "Experimental methods in catalytic research"  
 Ed. R.B. Anderson (Academic Press, New York, 1968)  
 a) Pág. 102                      b) Pág. 114

39. S. Trasatti  
 "The electrode potential". En:  
 "Comprehensive treatise of electrochemistry"  
 Ed. J.O'M. Bockris, B.E. Conway y E. Yeager  
 (Plenum Press, New York, 1980)  
 a) Pág. 47                      b) Pág. 49                      c) Pág. 54  
 d) Pág. 53
40. K. Fuchs  
 "The conductivity of thin metallic films according  
 to the electron theory of metals"  
 Proc. Cambridge Phil. Soc. 34 (1938) 100-108
41. E.H. Sondheimer  
 "The mean free path of electron in metals"  
 Adv. Phys. 1 (1952) 1-42
42. A.F. Mayadas y M. Shatzkes  
 "Electrical-resistivity model for polycrystalline films:  
 the case of arbitrary reflection at external surfaces".  
 Phys. Rev. B 1 (1970) 1382-1389.
43. E. Schmiedl, M. Watanake, P. Wissmann y E. Wittmann  
 "The effect of gas adsorption on the electrical  
 resistivity of thin silver films"  
 Appl. Phys. A 35 (1984) 13-17
44. G. Wedler y W. Wiebauer  
 "Resistivity and Hall effect of copper films before and  
 after adsorption of carbon monoxide"  
 Thin solid films 28 (1975) 65-81
45. P.A. Redhead  
 "Thermal desorption of gases"  
 Vacuum 12 (1962) 203-211
46. D.Menzel  
 "Desorption phenomena" en:  
 "Interaction on metal surfaces"  
 Ed. E.Gomer (Springer Verlag, Berlin, 1975) a) pag 101
47. L.A. Péterman  
 "Thermal desorption kinetics of chemisorbed gases" en:  
 "Progress in surface science" 3 (1972) 1-61  
 Ed. Davison S.G. (Pergamon Press, Oxford)



55. V. Amorebieta  
 "Descomposición de agua sobre películas de cobalto puras.  
 Un estudio mediante espectrometría de masa de desorción  
 térmica"  
 Tesis Fac. Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La  
 Plata 1979  
 a) Pág. 164                      b) Pág. 29
56. J.M. Heras J. Borrajo y E.E. Mola  
 "Construcción y calibración de una fotocelda de respuesta  
 normal en la región ultravioleta"  
 Anales Soc. Cient. Argentina 191 (1971) 179-190
57. A.V. Bassewitz y G.V. Minnigerode  
 "Schichtdickenbestimmung und elektrische leitfähigkeit  
 metallischer aufdampfschichten"  
 Z.Phys. 181 (1964) 368-390
58. Inorganic index to the powder diffraction file, compiled  
 and published by the "Joint committee on powder diffraction  
 standards (JCPDS)  
 Ed. Easton (Pennsylvania, 1971) Ficha 4-836
59. E. Barberá  
 "El microordenador personal y sus aplicaciones al control  
 de procesos: II adquisición de datos  
 Afinidad 391 (1983) 249-252.
60. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin  
 "Atomic arrangement of Au (100) and related metal overlayer  
 surface structures"  
 J. Chem. Phys. 49 (1968) 134-146
61. W.F. Egelhoff, Jr y G. G. Tibbetts  
 "Growth of copper, nickel and palladium films on graphite  
 and amorphous carbon"  
 Phys. Rev. 19 (1979) 5028-5035
62. P.A. Montano P.P. Vaishnava y E Boling  
 "Electron energy loss and Auger study of epitaxially  
 grown Cu on Ni (100)"  
 Surface Sci. 130 (1983) 191-202
63. I. Abbati L. Braicovich, C.M. Bertoni, C. Calandra y  
 F. Manghi  
 "Electronic structure of an ordered monolayer of Cu on Zn (0001)"  
 Phys. Rev. Letters 40 (1978) 469-472

64. R.J.H. Voorhoeve  
 "Molecular beam deposition of solids on surfaces:  
 ultrathin films" en: "Treatise on solid state chemistry"  
 Ed. N.B. Hannay (Plenum Press, New York, 1976)  
 Volume 6A, Surfaces I  
 a) Pág. 243                      b) Pág. 296                      c) Pág.300  
 d) Pág. 250
65. A.R.L. Moss y B.H. Blott  
 "The epitaxial growth of copper on the (110) surface  
 of a tungsten single crystal studied by LEED, Auger  
 electron, and work function techniques"  
 Surfaces Sci. 17 (1969) 240-261
66. A.J. Melmed  
 "Nucleation and epitaxial growth of Cu on W"  
 J. Appl. Phys. 36 (1965) 3585-3589
67. D.Schumacher y D. Stark  
 "Electrical conduction in superimposed metal films"  
 Surface Sci. 123 (1982) 384-396
68. J. Hölzl, G. Porsch y P. Schrammen  
 New experiments of the adsorption of Ni on Ni (111)  
 Surface Sci. 97 (1980) 529-536
69. P.W. Davies, M.A. Quinlan y G.A. Somorjai  
 "The growth and chemisorptive properties of Ag and Au  
 monolayers on platinum single crystal surfaces: An  
 AES, TDS, and LEED study.  
 Surface Sci. 121 (1982) 290-302
70. E.Bauer  
 "Epitaxy of metals on metals"  
 Appl. Surfaces Sci. 11/12 (1982) 479-494
71. B. Fischer y G.V. Minnigerode  
 "A direct indication for specular reflection of  
 conduction electrons at the vacuum boundary of metal  
 films"  
 Z. Phys. B 42 (1981) 349-353
72. K. Besoke y H. Wagner  
 "Adsorption of tungsten on stepped tungsten surfaces  
 studied by work function measurement"  
 Surface Sci. 53 (1975) 351-358

73. E.V. Albano, J.M. Heras, P. Schrammen, M. Mann y Hölzl  
 "Models of the work function changes upon adsorbate clustering; application to experimental data.  
 Surface Sci. 129 (1983) 137-154
74. A.R. Wolter  
 "Measurement of metallic film densities by an optical technique"  
 J. Appl. Phys. 36 (1965) 2377-2381
75. W. Bückel y R.Hilsch  
 "Superconductivity and resistance of tin with lattice faults"  
 Z. Physik 132 (1952) 420-442
76. A.N. Gerritsen  
 Handbuch der Physik, Bd. XIX. S. 170  
 Berlin Göttingen Heidelberg:  
 Springer 1956
77. J. Hölzl y F.K. Schulte  
 "Work function of metals" en "Solid surface physics"  
 Ed. G. Höhler (Springer Verlag Berlin 1979) Volume 85  
 a) Pág. 30                      b) Pág. 28                      c) Pág. 87  
 d) Pág. 106
78. J. Topping  
 "On the mutual potential energy of a plane network of doublets"  
 Proc. Roy. Soc. A 114 (1927) 67-72
79. J.R. Mac.Donald y C.A. Barlow, Jr.  
 "Theory of work function change on adsorption of polarizable ions"  
 J. Chem. Phys. 44 (1966) 202-206
80. H. Schmidt  
 "Untersuchungen über die anderng der austrittsarbeit und der leitähigkeit von kohlenstofffilmen bei der adsorption von s- und d-metallen"  
 Tesis Fakultat für natur- und geisteswissenschaften der technischen universität Hannover. 1973
81. R.L. Schwoebel  
 "Condensation of Au on Au single Crystal"  
 Surface Sci. 2 (1964) 356-366

82. J.A. Allen, C.C.Evan y J.W. Mitchell  
"Structure and properties of thin films"  
Eds. Neugebauer y col..(John Wiley & Sons,  
Inc. New York, 1959). Pág. 46.
83. K. Besocke y H. Wagne  
"Adsorption of W on W (110): Work function reduction  
and island formation"  
Phys. Rev. 8 (1973) 4597-4600
84. K. Besocke, B.Krahl-Urban y H. Wagner  
"Dipole moments associated with edge atoms; a  
comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces"  
Surfaces Sci. 68 (1977) 39-46
85. P.Schrammen y J. Hölzl  
"Investigation of surfaces self-diffusion of Ni atoms  
on the Ni (100) plane by means of work function  
measurements and Monte Carlo calculations"  
Surface Sci. 130 (1983) 203-228
86. T.T. Tsong  
"Direct observation of interactions between atoms on  
tungsten surfaces\*"  
Phys. Rev. B 2 (1972) 417-426
87. E.V. Albano, S. Daiser, G.Ertl, R. Miranda, K. Wandelt  
and N. García.  
"Nature of surface-enhanced-Raman-scattering active  
sites on coldly condensed Ag films"  
Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2314-2317
88. P.O. Gartland, S. Berge and B.J. Slagsvold  
"Photoemission study of the anisotropic work function  
of a clean copper single crystal"  
Phys. Norv. 1 (1973) 39-49
89. G.A. Haas and R.E. Thomas  
"Work function and secondary emission studies of various  
Cu crystal faces  
J. App. Phys. (1977) 86-93
90. W.L. Winterbottom  
"Vaporization of solid silver. II macroscopic surface  
roughening"  
J.Appl. Phys. 40 (1969) 3810-3819

91. P.T. Dobson y B.J. Hopkins  
"Preferred orientation in metal films deposited on glass"  
Thin solid films 5 (1970) 93-103
92. C.A. Neugebauer  
"The structure and properties of thin metal films"  
Proceedings of the "Third international vacuum congress 1965"  
Pergamon Press. Oxford 1 (1966) 29-40
93. D. Dayal, H. Geiger and P. Wissmann  
"Photoelectric measurements on pure and CO covered copper films"  
Z. Phys. Chem. N.F. 110 (1978) 75-84
94. F. Witt, R.W. Vook y M. Schwatz  
"Quantitative texture measurements on evaporated films"  
J. Appl. Phys. 36 (1965) 3686-3687
95. A. Corma, M.A. Martín y J. Pérez-Pariente  
"A method for measuring the proportion of different plane orientations in metal supported catalysts by gas chemisorption"  
Surface Sci. 136 (1984) L31-L34
96. S. Mohan and P. Jayarama Reddy  
"Temperature coefficient of resistance of annealed and agglomerated silver films"  
Phys. Stat. Sol. 15 (1973) K1-K3
97. P.E.C. Franken, R. Bouwman, B.E. Nieuwenhuys y W.M.H. Sachtler.  
"Photoelectric determination of the equilibrium of thin Pd films (80-120Å)"  
Thin Solid Films, 20 (1974) 243-249
98. H.D. Keith  
"An X-ray study in high vacuum of the structure of evaporated copper films"  
Proc. Phys. Soc. London B69 (1956) 180-192
99. V. Vand  
"A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum"  
Proc. Phys. Soc. London 55 (1943) 222-246

100. J.M. Heras, E.E. Mola  
"Resistivity study on the annealing kinetics of thin evaporated gold films"  
Thin Solid Films 35 (1976) 75-82
101. A.W. Overhauser  
"Isothermal annealing effects in irradiated copper"  
Phys. Rev. 90 (1953) 394-400
102. A. Spitzer y H. Lüth  
"The adsorption of oxygen on copper surfaces. II Cu (111)"  
Surface Sci. 118 (1982) 136-144
103. H. Niehus  
"Surface reconstruction of Cu (111) upon oxygen adsorption"  
Surface Sci. 130 (1983) 41-49
104. J.E. Boggio  
"On the formation of very thin oxide films on metals: Contact potential measurements during the oxidation of different crystallographic faces of copper"  
J. Chem. Phys. 57 (1972) 4738-4741
105. T.A. Delchar  
"Oxygen chemisorption on copper single crystals"  
Surface Sci. 27 (1971) 11-20
106. K. Bange, D.E. Grider, T.E. Madey y J.K. Sass  
"The surfaces chemistry of H<sub>2</sub>O on clean and oxygen-covered Cu (110)"  
Surface Sci. 136 (1984) 38-64
107. J.M.Heras, L.Viscido de Heras, G.Wedler y R.Suchrmann  
"Estudios de quimisorción de agua sobre películas metálicas muy puras"  
I. Obtención y propiedades de películas transparentes de Níquel, Hierro, Platino y Cobre.  
Anales Asoc. Quim. Argentina 53 (1965) 143-162
108. S. Trasatti  
"Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals". II Potentials of zero change

- and "Electrochemical work functions"  
J. Electroanal. Chem. 33 (1971) 351-378
109. D.E. Eastman  
"Photoelectric work functions of transition rare, earth, and noble metals"  
Phys. Rev. 2 (1970) 1-2
110. J. Feder, P. Rudolf y P. Wissmann  
"The resistivity of single-crystal copper films"  
Thin solid films 36 (1976) 183-186
111. P.O. Gartland, S. Berge y B.J. Slangsvold  
"Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces"  
Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 738-739
112. L. Peralta, Y. Berthier y J. Oudar  
"Correlation entre structure des couches d'adsorption et travail de sortie du cuivre"  
IV<sup>e</sup> me Colloque Phys. Chem. Surf. Sol. Antibes (France)  
20-22 September 1978
113. H.J. Juretschke  
"Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces\*"  
J. Appl. Phys. 37 (1966) 435
114. H. Sugawara, T. Nagano, K. Uozumi y A. Kinbara  
"Electrical and thermoelectric properties of evaporated copper films"  
Thin Solid Films 14 (1972) 349-365
115. T.E. Madey y F.P. Netzer  
"The adsorption of H<sub>2</sub>O on Ni (111); influence of preadsorbed oxygen on azimuthal ordering"  
Surface Sci. 117 (1982) 549-560
116. H. Ibach y S. Lehwald  
"The bonding of water molecules to platinum surfaces"  
Surface Sci. 91 (1980) 187-197
117. G.B. Fisher y B.A. Sexton  
"Identification of an adsorbed hydroxyl species on the Pt (111) surface"

- Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 683-686
118. G.B. Fisher y J.L. Gland  
"The interaction of water with the Pt (111) Surface  
Surface Sci. 94 (1980) 446-455
119. E.M. Stuve, R.J. Madix y B.A. Sexton  
"The adsorption and reaction of H<sub>2</sub>O on clean  
and oxygen covered Ag (110)"  
Surface Sci. 111 (1981) 11-25
120. P.A. Thiel, R.A. De Paola y F.M. Hoffman  
"The vibrational spectra of chemisorbed molecular  
clusters: H<sub>2</sub>O on Ru (001)"  
J. Chem. Phys. 80 (1984) 5326-5331
121. C. Mariani y K. Horn  
"Orientation of water adsorbed on Cu (110)"  
Surface Sci. 126 (1983) 279-285
122. A. Spitzer y H. Lüth  
"The adsorption of water on clean and oxygen  
covered Cu (110)"  
Surface Sci. 120 (1982) 376-388
123. B.A. Sexton y A.E. Hughes  
"A comparison of weak molecular adsorption of  
organic molecules on clean copper and platinum  
surfaces"  
Surface Sci. 140 (1984) 227-248
124. J.M. Heras y L. Viscido  
"Work function changes upon water contamination of  
metal surfaces"  
Appl. Surface Sci. 4 (1980) 238-241
125. T.S. Wittrig D.E. Ibbotson y W.H. Weinberg  
"The adsorption of water on the reconstructed  
Ir (110) (1 x 2) surface\*"  
Surface Sci. 102 (1981) 506-517
126. S. Andersson, C. Nyberg y C.G. Tengstal  
"Adsorption of water monomers on Cu (100) and Pd (100)  
at low temperatures"  
Chem. Phys. Lett. 104 (1984) 305-309
127. J.Fusy, M.Alnot; J.Jupille, P.Pareja y J.J.Ehrhardt

- "Interaction of  $H_2O$  with rhenium basal surfaces;  
An UPS - XPS study"  
Appl. Surface Sci. 17 (1984) 415-428
128. J.M. Heras, H. Papp y W. Spiess  
"Face specificity of the  $H_2O$  adsorption and  
decomposition on Co surfaces a LEED, UPS, sp and  
TPD study"  
Surface Sci. 117 (1982) 590-604
129. T.E. Madey y J.T. Yates Jr.  
"Evidence for the conformation of  $H_2O$  adsorbed on  
Ru (001)  
Chem. Phys. Letters 51 (1977) 77-83
130. K. Kretzschmar, J.K. Sass, P. Hofmann, A. Ortega  
A.M. Bradshaw y B. Holloway  
"Delayed onset of intermolecular bonding in the  
water adlayer on Ru (001) due the presence of  
preadsorbed oxygen"  
Chem. Phys. Letters 78 (1981) 410-412
131. J.D. Bernal y R.H. Fowler  
"A theory of water and ionic solution with  
particular reference to hydrogen and hydroxyl ions"  
J. Chem. Phys. 1 (1933) 515-548
132. L. Pauling  
"The structure and entropy of ice and of other  
crystals with some randomness of atomic  
arrangement"  
J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2680-2684
133. C.N.R. Rao  
"Theory of hydrogen bonding in water" en ;  
"Water, A comprehensive treatise"  
Ed. F.Franks (Plenum Press New York 1972) Volume 1  
The physics and physical chemistry of water  
Pág. 93
134. J. Jupille, P. Pareja y J. Fusy  
"Interaction of  $H_2O$  with basal and stepped faces  
of rhenium: an ESDIAD study"  
Surface Sci. 139 (1984) 505-540

135. B.A. Sexton  
 "Vibrational spectra of water chemisorbed on Platinum (111)"  
 Surface Sci 94 (1980) 435-445
136. G.A. Coulson y D. Eisenberg  
 "Interactions of H<sub>2</sub>O molecules in ice I. The dipole moment of an H<sub>2</sub>O molecule in ice"  
 Proc. Roy. Soc. A291 (1966) 445-454
137. S. Holloway y K.H. Bennemann  
 "Study of water adsorption on metal surfaces"  
 Surfaces Sci. 101 (1980) 327-333
138. F.P. Netzer t T.E. Madey  
 "Adsorption of H<sub>2</sub>O on Al (111)"  
 Surface Sci. 127 (1983) L102-L109
139. C. Benndorf, C. Nöbl, T.E. Madey  
 "H<sub>2</sub>O adsorption on oxigen-dosed Ni (110):  
 Formation and orientation of OH<sub>(ad)</sub>"  
 Surface Sci. 138 (1984) 292-304
140. J.L. Falconer y R.J. Madix  
 "The desorption kinetics of water and formic acid from Ni (110) following low-temperature adsorption"  
 J. Catalysis 51 (1978) 47-63.
141. T.E. Madey y C. Benndorf  
 "The adsorption and decomposition of H<sub>2</sub>O on clean and oxygen dosed Ni (110)"  
 5 th. Intern. Conf. on Solid Surfaces, Madrid, 1983 Pág. 35
142. D.J. Dwyer, G.W. Simmons, y R.P. Wei  
 "A study of the initial reaction of water vapour with Fe (001) surface"  
 Surface Sci. 64 (1977) 617-632
143. M.Q. Ding y E.M. Williams y J.P. Adrados y J.L. De Segovia.  
 "Energy distribution of H<sup>+</sup> ions with ESD of water adsorbed at aluminium and tungsten surfaces"  
 Surface Sci. 140 (1984) L264-L268

144. E.M. Oellig, R. Butz, H. Wagner y H. Ibach  
"The state of chemisorption of H<sub>2</sub>O on silicon surfaces at room temperature"  
Solid-state commun 51 (1984) 7-8
145. E. Bertel y F.P. Netzer  
"Interaction of oxygen and water with erbium surfaces: Auger and electron energy loss spectroscopy"  
en: Proc. ECCOSS 3. (Le Vide Les Couches Minces 201, Suppl. (1980) 462-465
146. M.A. Chesters y G.A. Somorjai  
"The chemisorption of oxygen, water and selected hydrocarbons on the (111) and stepped gold surfaces"  
Surface Sci. 52 (1975) 21-28
147. J.M. Heras y E.V. Albano  
"Adsorption of water on gold films. A work function and thermal desorption mass spectrometry study"  
Z. Phys. Chem. N. F. 129 (1982) 11-20
148. J.M. Heras y E.V. Albano  
"Adsorption and decomposition of water on metal films"  
Le Vide 201 Suppl. Proc. 4th. Int. Conf. Solid Surface (1980) 291-294
149. D.E. Grider, K. Bangs J.K. Sass y G. Paolucci  
"Coadsorption systems with electrochemical relevance: coadsorption of water with oxygen, bromine and sodium on Cu (110)"  
Phys. Scripta 4 (1983) 92-95
150. C. Nyberg and C.G. Tengstal  
"Adsorption and reaction of water, oxygen, and hydrogen on Pd (100): Identification of adsorbed hydroxyl and implications for the catalytic H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction  
J.Chem. Phys. 80 (1984) 3463-3468
151. J.R. Creighton y J.M. White  
"SIMS and TDS study of the reaction of water and oxygen on Pt (111)"

Surface Sci 122 (1982) L648-L652

152. J.R. Creighton y J.M. White  
"The decomposition of  $H_2O$  on oxygen covered Pt (111): thermal and vibrational excitation effects"  
Surface Sci. 136 (1984) 449-462
153. G.B. Fisher, J.L. Gland y S.J. Schmieg  
"The spectroscopic observation of water formation"  
J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 518-521
154. C. Benndorf, C. Nöbl y F. Thieme  
"Interaction of  $H_2O$  with a clean and oxygen precovered Ni (110) surface studied by XPS"  
Surface Sci. 121 (1982) 249-259
155. C.T. Au, M.W. Roberts y A.R. Zhu  
"Surface hydroxylation at a Zn (0001) - O surface"  
Surface Sci. 115 (1982) L117-L123
156. A.F. Carley, S. Rassias y M.W. Roberts  
"The specificity of surface oxygen in the activation of adsorbed water at metal surfaces"  
Surfaces Sci. 135 (1983) 35-51.
157. A. Spitzer, A. Ritz y H. Lüth  
"The adsorption of  $H_2O$  on Cu (100) surfaces"  
Surface Sci. 154 153 (1985) 543-549
158. H. Seki y M.R. Philpott  
"Surface enhanced Raman scattering by pyridine on silver island films in an ultra high vacuum"  
J. Chem. Phys 73 (10) (1980) 5376-5379
159. H. Seki  
"SERS of pyridine on Ag island films prepared on a sapphire substrate."  
J. Vac. Sci. Technol 18 (2) (1981) 633-637
160. H. Seki y T.J. Chuang  
"The role of cavity sites in surface-enhanced raman scattering"  
Chem. Phys. Letters 100 (5) (1983) 393-395

161. J. Jupille, J. Fusy y P. Pareja  
"Adsorption of  $H_2O$  on oxygen predosed Re(0001)"  
Surface Sci. 143 (1984) L433-L438
162. C. Benndorf, B. Egert, G. Keller, H. Seidel  
y F. Thieme  
"Oxygen interaction with Cu (100) studied by AES  
ELS, LEED and work function changes"  
J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 877-886
163. F.H.P.M. Habraken, E. Ph. Kieffer y G.A. Bootsma  
"A study of the kinetics of the interactions  
of  $O_2$  and  $N_2O$  with a Cu (111) surface and of the  
reaction of CO with adsorbed, oxygen using AES,  
LEED, and ellipsometry"  
Surfaces Sci. 83 (1979) 45-59
164. C. Benndorf, A. Hohlfield, C. Nöbl and F. Thieme  
"Oxygen interaction with Cu (110) studied by  
AES, ELS, UPS and work function changes"  
en: Proc. ECOSS 3 (Le Vide, Les Couches Minces  
201, Suppl. (1980) 263-266
165. R.W. Joyner  
"Electron spectroscopy applied to the study  
of reactivity at metal surfaces-review"  
Surface Sci. 63 (1977) 291-314
166. M. Braithwaite, R.W. Joyner y M.W. Roberts  
"Interaction of oxygen with Cu (100) studied  
by low energy electron diffraction (LEED) and  
X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)"  
Faraday Disc. Chem. Soc. 60 (1975) 89-101
167. J.M. Heras y E.V. Albano  
"Work function changes of cobalt films at 77 K  
upon water adsorption"  
Appl. Surfaces Sci. 7 (1981) 332-346
168. P.G. Hall  
"Origin of surface potentials in physical  
adsorption"  
Chem. Commun (1966) 877-878

169. E. Miyoshi, H. Tatewaki y T. Nakamura  
"Electronic structure of small copper clusters"  
Int. J. Quantum. Chem. 23 (1983) 1201-1207
170. G. Blyholder  
"CNDO MO calculations for hydrogen atom  
adsorption on nickel atom clusters"  
J. Chem. Phys. 62 (1975) 3193-3197
171. I.P. Batra y P.S. Bagus  
"Interpretation of the photoemission spectrum  
of chemisorbed carbon monoxide on Ni (100)"  
Solid State Commun 16 (1975) 1097-1100
172. J.A. Pople y D.L. Beveridge  
"Approximate molecular orbital theory"  
(Mc. Graw-Hill New York, 1970).
173. R.C. Baetzold  
"Calculated properties of metal aggregate. I.  
Diatomic molecules"  
J. Chem. Phys. 55 (1971) 4355-4363
174. R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson  
J.B. Diamond y C.Y. Yang  
"Molecular - orbital studies of transition - and  
noble - metal clusters by the self - consistent  
field -  $X\alpha$  scattered - wave method"  
Phys. Rev. B. 13 (1976) 1396-1415
175. F.H.P.M. Habraken, C.M.A. Mesters y  
G.A. Bootsman  
"The adsorption and incorporation of oxygen  
on copper (100) and its reaction with carbon  
monoxide; comparison with copper (111) and  
copper (110)"  
Surface Sci. 97 (1980) 264-282
176. P. Hofmann, R. Unwin, W. Wyrobisch y  
A.M. Bradshaw  
"The adsorption and incorporation of oxygen  
on Cu (100)"  
Surface Sci. 72 (1978) 635-644

177. F.H.P.M. Habraken y G.A. Bootsma  
"The kinetics of the interactions of  $O_2$  and  $N_2O$  with a Cu (110) surface and of the reaction of CO with adsorbed oxygen studied by means of ellipsometry, AES, and LEED"  
Surface Sci. 87 (1979) 333-347
178. A.B. Anderson  
"Reactions and structures of water on clean and oxygen covered Pt(111) and Fe (1000)"  
Surface Sci. 105 (1981) 159-176
179. B.A. Sexton  
"Methanol decomposition on Platinum (111)"  
Surface Sci. 102 (1981) 271-281
180. M. Balooch, M.J. Cardillo, D.R. Miller y R.E. Stickney  
"Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper"  
Surface Sci. 46(1974) 358-392
181. S.W. Benson  
"Bond Energies"  
J. Chem. Educ. 42 (1965) 502-513
182. H. Golze, M. Grunze y W. Hirschwald  
"The effect of attractive lateral interactions on flash-desorption spectra"  
Vacuum 31 (1981) 697-703

Acto no 664

En el día de la fecha se reúne la Comisión Especial designada para dictaminar sobre el trabajo de tesis presentado por el alumno de la carrera de Doctorado en Ciencias Químicas (Licenciatura Fisicoquímica), Licenciado María Carmen Azeis, titulado "Interacción de agua en películas delgadas de cobre", tema oportunamente aprobado para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas (Licenciatura Fisicoquímica).

El trabajo presentado constituye un aporte original en el desarrollo de estudios de superficies y una valiosa contribución experimental al estudio de fenómenos de adsorción.

Por lo expuesto, esta Comisión Especial decide por unanimidad aprobar el trabajo de tesis y calificarlo con la nota de sobresaliente diez (10) y felicitaciones.

La Plata, 30 de diciembre de 1985

Presentes: E. Macchi, M. Beraveglia, H. Thomas, J. Heras y E. Castellanos.

E. Castellanos

[Signature]

E. Macchi

[Signature]