

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DESCOMPOSICION DE AGUA SOBRE PELICULAS DE COBALTO PURAS  
UN ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROMETRIA DE MASA DE DESORCION TERMICA

por

VALENTIN TOMAS AMOREBIETA

1979

El presente trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisi-coquímicas Teóricas y Aplicadas, bajo la dirección del Profesor Dr José M. Heras y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas (U.N.L.P.) para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

11

A la memoria de mi padre,

a mi madre

y a mis hermanos

" La llama de una bujía nos da Luz,  
pero también nos Quema "

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Dr Alejandro J. Arvia, Director del INIFTA, por haber puesto a mi disposición los instrumentos y elementos necesarios.

Al Profesor Dr José M. Heras, por haberme sugerido el tema de trabajo, por su apoyo y por las fructíferas discusiones durante el desarrollo del mismo.

A las autoridades del Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a las de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, las cuales mediante el otorgamiento de becas, posibilitaron mi dedicación exclusiva al desarrollo del presente trabajo.

A todo el personal del INIFTA por su cooperación.

A mis compañeros de laboratorio y piso por la amistad sincera y la ayuda brindada.

INDICE

I INTRODUCCION

I-1 Generalidades

I-2 Objetivos

II PARTE EXPERIMENTAL

II-1 Aparatos y equipos para mediciones

II-1-1 Aparato de ultra alto vacio

II-1-2 Celda de medida

II-1-3 Sistema dosificador de agua

II-1-4 Manómetro de ionización

II-1-5 Espectrómetro de masas tipo Omegatrón

II-1-6 Análisis de los espectros de masas

II-1-7 Dispositivos para las mediciones de la sensibilidad  
espectral y de la resistencia eléctrica

II-1-7-1 Determinación de la función trabajo por el método  
fotoeléctrico

II-1-7-2 Determinación de la función trabajo en procesos  
dinámicos

II-1-7-3 Cambios en la función trabajo como resultado de la  
adsorción

II-1-8 Dispositivo para realizar desorciones

II-1-8-1 Interpretación de los espectros de desorción térmica

II-1-9 Desarrollo de una experiencia

II-1-9-a Preparación y montaje de la celda de medida

II-1-9-b Obtención de ultra alto vacio

II-1-9-c Deposición de la película

II-1-9-d Mediciones

II-1-9-e Determinación del espesor

## III RESULTADOS EXPERIMENTALES

- III-1 Perturbaciones introducidas en las medidas por el manómetro de ionización
- III-2 Perturbaciones introducidas en las medidas por el Omegatrón y por la interacción del agua con las paredes de vidrio del equipo
- III-3 Caracterización de las películas recién evaporadas
- III-4 Evolución de la resistencia eléctrica en función de la temperatura
  - III-4-1 Recocido a temperatura constante o envejecimiento
  - III-4-2 Resultados
  - III-4-3 Recocido a temperatura variable
    - III-5 Evolución de la función trabajo con la temperatura
    - III-6 Caracterización de las películas recocidas
    - III-7 Adsorción de agua sobre películas limpias
      - III-7-1 Cambios en la función trabajo y en la resistencia eléctrica
      - III-7-2 Desorción térmica
        - III-7-2-a Consideraciones generales
        - III-7-2-b Resultados
          - III-7-3 Análisis de los cambios en la función trabajo durante la desorción térmica
          - III-7-4 Diferentes cambios de la función trabajo durante la adsorción según el agua se dosifique con o sin difusor
          - III-7-5 Caracterización de las películas atacadas con agua
            - III-8 Adsorción de agua sobre películas pretratadas
              - III-8-1 Cambios en la resistencia eléctrica y en la función trabajo
              - III-8-2 Desorción térmica
              - III-8-3 Interpretación de los cambios de la función trabajo durante la desorción térmica

III-8-4 Incrementos irreversibles en la resistencia eléctrica y en la función trabajo posteriores a los tratamientos con agua

#### IV DISCUSION Y CONCLUSIONES

IV-1 Cambios en la resistencia eléctrica y función trabajo con la temperatura

IV-2 Cambios en la función trabajo y en la resistencia eléctrica por la adsorción

IV-3 Termodesorción

IV-4 Modificaciones permanentes de los depósitos por la acción del agua

## I INTRODUCCION

### I-1 Generalidades

Una película metálica es una fina capa de material, con un espesor usualmente comprendido entre 1 nm y 1  $\mu$ m y en consecuencia constituida por unas pocas capas atómicas.

Probablemente las primeras películas metálicas fueron obtenidas por FARADAY<sup>(1)</sup> en 1857, como resultado del estallido de alambres en atmósferas inertes.

La posibilidad de depositar películas metálicas mediante calentamiento eléctrico de alambres por efecto JOULE, fue descubierta por NAHRWOLD<sup>(2)</sup> en 1887. Por esos años el interés que despertaban estaba asociado al estudio de los fenómenos de interferencia en capas delgadas y a investigaciones en cinética y difusión de gases. En cuanto a su aplicación, ésta se reducía únicamente a fines decorativos.

El desarrollo de la física y química de superficies se inició a principios del siglo XX con la investigación de las propiedades de las interfases entre gases, líquidos y sólidos, así como por la realización de estudios de los cambios de fase que tienen lugar sobre las superficies (crecimiento, vaporización, fusión, etc). Ya por entonces era bien conocido que hay reacciones químicas que requieren mucha menor energía de activación cuando ocurren sobre una superficie, que cuando transcurren en fase gaseosa. Como consecuencia las velocidades de reacción en la fase adsorbida son varios órdenes de magnitud mayor que las velocidades en otras fases, lo cual las convierte de gran interés industrial y biológico. En la actualidad industrias tales como la petrolífera, la petroquímica y la farmacéutica tienen la casi totalidad de su tecnología basada en reacciones heterogéneas. Por otra parte, reacciones de éste tipo son por ejemplo las causantes de la co-

rosión de los metales que tantos perjuicios causa a la humanidad.

Sin embargo, hasta hace algunos años el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de las superficies era pobre, comparado con el que se tenía de las propiedades individuales de átomos y moléculas o en sus fases sólida y gaseosa. La razón de ésto se comprende cuando comparamos la densidad de átomos en la superficie y en el seno de un sólido. La densidad de un sólido típico es de  $6 \times 10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>, en cambio su densidad superficial es del orden de  $1,5 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. En consecuencia, un estudio de la superficie requiere técnicas experimentales que extraigan información de las capas atómicas superficiales con muy poca influencia del seno del sólido. Por estas circunstancias las investigaciones se volcaron sobre sistemas que presentaban una elevada relación de superficie a volumen, tales como los sistemas dispersos en matrices inertes y posteriormente hacia las películas metálicas.

Los primeros estudios de adsorción de gases sobre películas metálicas se realizaron en la década del treinta<sup>(3,4,5)</sup>. Pero, esta técnica experimental alcanza su desarrollo recién a partir de la introducción de las técnicas de ultra alto vacío (U.A.V.) durante los años cincuenta<sup>(6)</sup>.

La elevada reactividad de las superficies limpias hace necesario trabajar bajo estas condiciones de vacío. Moléculas de la fase gaseosa que chocan con las superficies son inmediatamente retenidas y en consecuencia para mantener condiciones definidas se debe reducir el número de choques. Esto se logra evidentemente disminuyendo la presión; si ésta tiene un valor de  $10^{-4}$  Pa, en 1,3 s se forma una monocapa de moléculas extrañas adsorbidas, en cambio, cuando la presión es del orden de  $10^{-8}$  Pa, se requiere un tiempo de  $1,3 \times 10^4$  s, siempre que el coeficiente de adherencia de las moléculas a la superficie sea 1.

Las películas obtenidas por evaporación en U.A.V. son atómicamente puras y se las puede mantener en ese estado durante la mayor parte del tiempo requerido por las experiencias<sup>(7,8)</sup>.

Estudios realizados mediante microscopía electrónica y difracción de rayos X muestran que estos depósitos generalmente consisten en una aglomeración de cristales muy pequeños, los cuales pueden contener una elevada concentración de defectos reticulares, tanto en su interior como en su superficie. Los depósitos con estas características presentan un área superficial mucho mayor que el área geométrica del sustrato sobre el cual han sido condensados (rugosidad superficial y porosidad).

La variedad de los factores determinantes de los procesos que tienen lugar sobre las superficies hace que su interpretación únicamente sea posible a través de la acumulación de las informaciones obtenidas mediante todas las técnicas experimentales accesibles.

En la actualidad, el interés por su estudio, no se reduce únicamente a lo expuesto sino que es ampliamente estimulado por la industria, debido a sus aplicaciones en la tecnología moderna. Es conocido el uso de depósitos metálicos en la construcción de dispositivos microelectrónicos de estado sólido, como en la construcción de celdas solares, válvulas de memoria magnética, filtros de luz, detectores de radiación, etc. (9,10,11,12,13,14,15,16,17).

## I-2 Objetivos

El empleo de películas metálicas evaporadas en la reali-

sación de estudios conducentes a la caracterización y al conocimiento de la interfase metal/gas y de los procesos cinéticos que en éstas tienen lugar, debe estar precedido por la acumulación de información acerca de la estructura y de las propiedades de las superficies en su estado de máxima pureza. Una vez logrado esto, recién se pueden comenzar a investigar los cambios que se producen en sus propiedades características cuando se adsorben especies gaseosas sencillas cuidadosamente seleccionadas y si ocurren, las reacciones superficiales con sus probables mecanismos. Dentro de este camino, en éste laboratorio, se han realizado estudios de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas y sus cambios por la adsorción de agua de diferentes sustratos metálicos: hierro, oro, cobre, níquel, platino y cobalto.

El cobalto y sus compuestos presentan una importante acción catalizadora. Por ejemplo: un catalizador constituido principalmente por cobalto e hierro se emplea en la síntesis de FISCHER-TROPSCH. Además, es ampliamente empleado en la fabricación de aleaciones resistentes a la oxidación y corrosión.

El agua por su parte, es un importante agente corrosivo, encontrándose presente como impureza o producto de reacción, deseado o no, en numerosos procesos químicos. En consecuencia, su interacción con superficies de cobalto puras merece ser estudiadas. A pesar de esto, en la literatura consultada se encontró un único trabajo publicado<sup>(18)</sup>.

En lo referente a su interacción con otros gases se ha encontrado un estudio con hidrógeno<sup>(19)</sup> y otro con monóxido de carbono<sup>(20)</sup>.

En este laboratorio BORRAJO<sup>(21)</sup> comenzó un estudio de esta naturaleza como complemento de su trabajo sobre "Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas policristalinas de cobalto".

El objeto del presente trabajo es el de continuar los estudios sobre este tema en la medida de las posibilidades experimentales disponibles. Para tal fin se combinó la espectrometría de masa de desorción térmica (E.M.D.T.) con las mediciones de la función trabajo (F.T.), de la resistencia eléctrica (R.E.), así como de sus cambios.

El nombre E.M.D.T. se emplea para describir los efectos del incremento de la temperatura de un sustrato que está parcial o totalmente cubierto con un "gas", cuando el único evento observable es un incremento de la concentración del "gas" (o de sus productos de descomposición) en la fase gaseosa, cuando ésta es analizada mediante un espectrómetro de masa (E.M.).

Esta técnica ha sido muy aplicada a sustratos metálicos con forma de alambre o cinta<sup>(22,23,24)</sup>. En cambio su empleo en películas metálicas es reciente. En realidad, su aplicación a películas o a monocristales presenta considerables complicaciones experimentales aún no resueltas, producidas por el gran tamaño del sistema a calentar. A pesar de esto, son numerosos los trabajos que han sido publicados<sup>(20,25,26,27)</sup> y en la actualidad las investigaciones se encaminan a tratar de ajustar las curvas experimentales a expresiones teóricas<sup>(28)</sup>. Esto conduciría no solo a determinar la energía de activación ( $\Delta E_d$ ) y el orden de la reacción de desorción ( $x$ ) sino también al conocimiento de la energía de interacción entre las moléculas adsorbidas. Por medio del análisis de los gases termodesorbidos se pueden caracterizar probables reacciones superficiales y postular hipótesis sobre sus mecanismos.

La función trabajo de un metal que puede ser definida como la mínima energía requerida para extraerle un electrón, es una medida de fundamental importancia para caracterizar las propiedades de las superficies limpias o contaminadas<sup>(29,30)</sup>, ya que únicamente contiene información de las capas más ex-

ternas.

La resistencia eléctrica es una medida cuya información está casi totalmente dominada por el volumen del depósito. Sin embargo, la adsorción superficial produce perturbaciones que se traducen a cinco o más capas atómicas en el interior y si el espesor del depósito es suficientemente pequeño se producen cambios en la R.E. Desafortunadamente por esta causa su interpretación es sumamente difícil.

## II PARTE EXPERIMENTAL

### II-1 Aparatos y equipos para mediciones

#### II-1-1 Aparato de ultra alto vacío

Para obtener películas metálicas de elevada pureza y disminuir a un mínimo su contaminación por moléculas extrañas, las experiencias se llevaron a cabo en condiciones de U.A.V.

El equipo empleado está totalmente construido en vidrio Pyrex y su diagrama se muestra en la figura II-1.

Consta esencialmente de dos secciones: dosificación y medida. La sección de dosificación está constituida por: una bomba difusora a vapor de mercurio (D2), un cierre manométrico de mercurio (VM2), dos trampas para gases (T3 y T4), una válvula de esmeriles cónicos no engrasados (V5), tres válvulas de ruptura, colocadas en paralelo (VR2, VR3 y VR4), una ampolla de almacenamiento de agua (A1), provista de válvula de ruptura (VR1), una ampolla de recuperación de agua (A2), un dosador de hidrógeno (H2) y un volumen calibrado (VC), contenido entre dos válvulas de esmeriles cónicos no engrasados (V3 y V4). Por su parte la sección de medida está constituida por: una bomba difusora a vapor de mercurio (D1), un cierre manométrico de mercurio (VM1), dos trampas para gases (T1 y T2), dos válvulas de esmeriles cónicos no engrasados (V1 y V2), un manómetro de ionización (MI), un espectrómetro de masa tipo Omegatrón ( $\Omega$ ) y la celda de medida (CM). Estas dos secciones están unidas por el VC a la CM y por las bombas difusoras a una bomba mecánica rotativa de aceite (BM).

Una de las etapas fundamentales en la obtención de U.A.V. es la desgasificación de las paredes internas, por lo que el

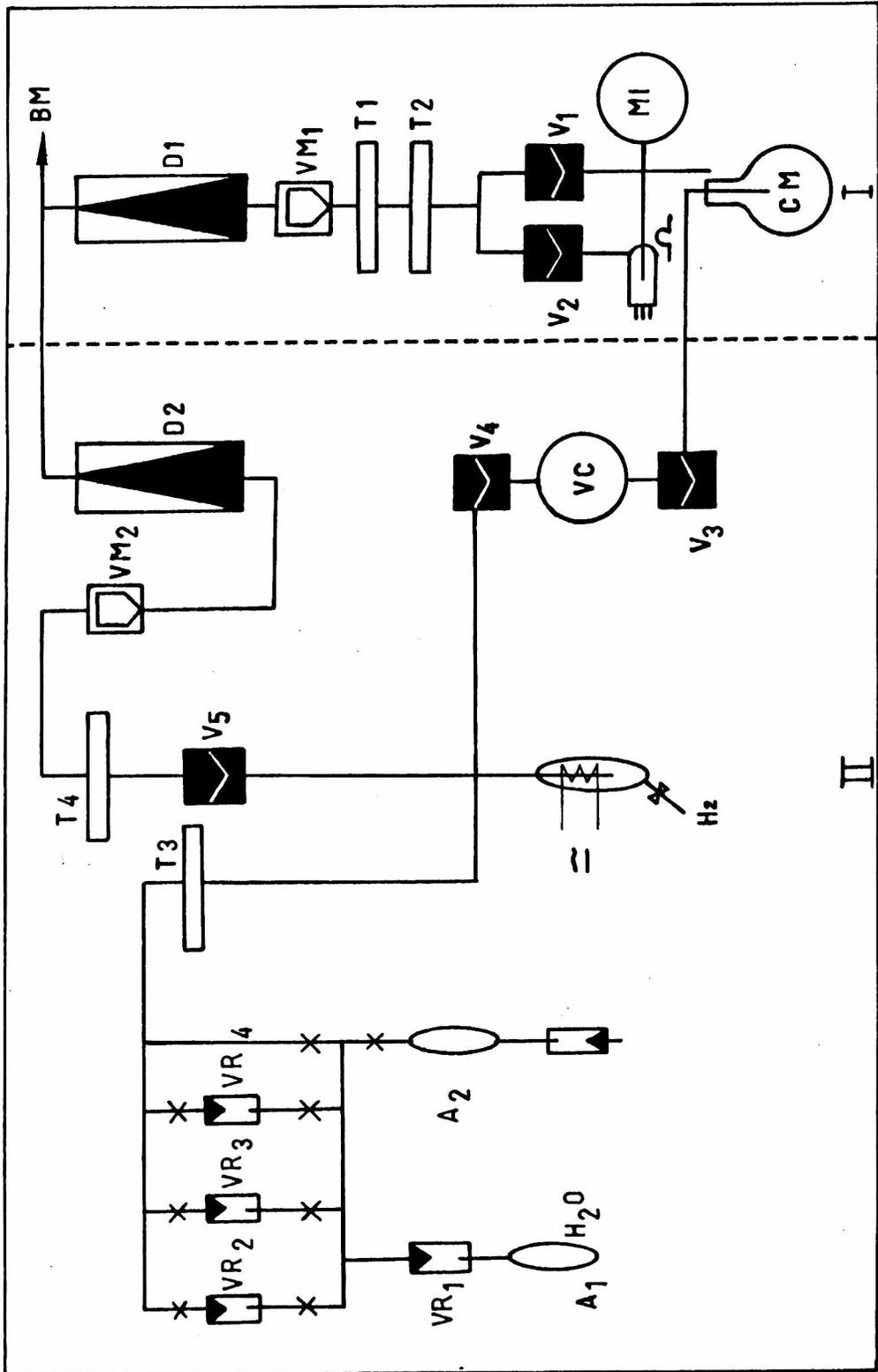


fig. II-1

Esquema del aparato de ultra alto vacio empleado en las experiencias:  
 I: accion de medida

II " " dosificación

equipo está dispuesto de tal manera que puede calentarse mediante hornos eléctricos a 673 K.

### II-1-2 Celda de medida

Las películas se condensaron sobre la pared interna de una celda de 104 mm de diámetro de simetría esférica ( figura II-2). Construída en vidrio Duran 50 que en su plano ecuatorial posee 2 contactos de platino (Pt) con forma de anillo, con diámetros externos e internos de 16 y 8 mm respectivamente y 0,05 mm de espesor, que se encuentran adheridos a la pared interna de la celda por fusión localizada del vidrio. Ellos cumplen dos funciones: establecen la continuidad eléctrica para las medidas de la resistencia y permiten llevar a tierra la película para la medición de las fotocorrientes. En el centro de este plano, se sitúa el filamento del metal a evaporar el cual se encuentra soldado a dos conductores de tungsteno (T1 y T2). Estos y los anillos de platino, se comunican con el exterior por medio de las uniones metal vidrio (C1, C2 y C3). Posee además una ventana de cuarzo Suprasil (V) unida al cuerpo de la celda por medio de una unión graduada cuarzo-Duran (U1). Otra unión graduada de iguales características (U2), mejora la aislación eléctrica de la espiral respecto al cuerpo de la celda. Esto es necesario debido a que la espiral actúa como ánodo durante las medidas de las fotocorrientes, las que pueden ser del orden de  $10^{-14}$  A. Estas medidas requieren además la circulación de nitrógeno seco por el interior del Dewar que contiene a los conductores (F), para evitar la condensación de humedad. La celda se conecta al sistema de vacío por medio de B y por E al volumen calibrado. Ciertas evidencias experimentales que se analizarán

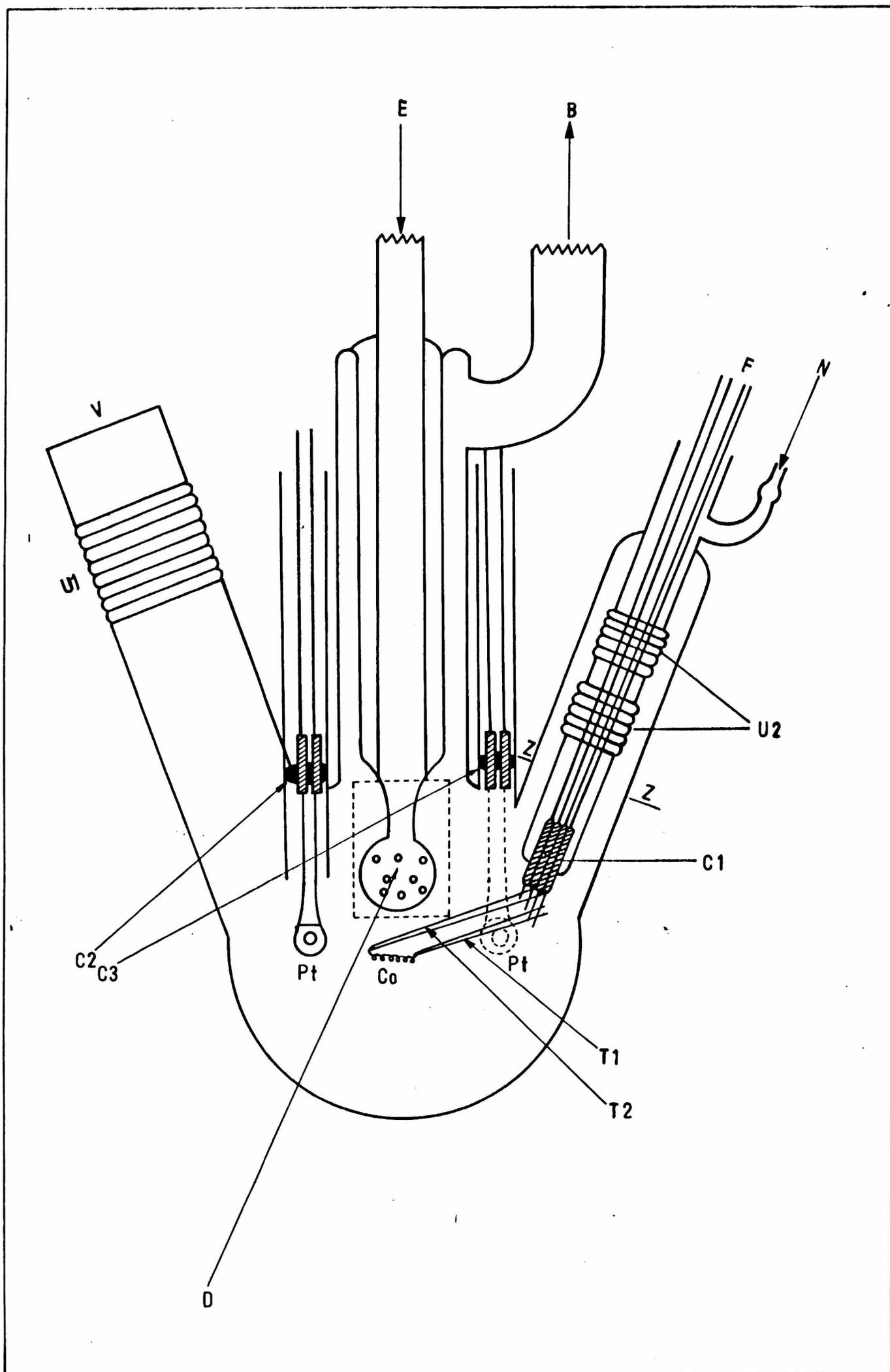


fig. II-2

Diagrama de la celda de medida

posteriormentenos indujeron a colocar el difusor (D). Esta modificación se introdujo en los dos últimos ensayos.

### II-1-3 Sistema dosificador de agua

En todos los ensayos la dosificación se realizó en forma discontinua.

El procedimiento seguido es el que a continuación se describe: El agua contenida en la ampolla A1 (figura II-1), se solidifica sumergiéndola con sumo cuidado, en el interior de un termo con aire líquido. A continuación, cerrando las válvulas V3, V4 y el cierre manométrico VM1, se aísla la sección de medida. Se rompe una de las válvulas de ruptura VR1, VR2, VR3 o VR4 y se retira el termo con aire líquido de la ampolla que contiene el agua. Se sumerge la trampa T3 en el interior de un baño de nieve carbónica y alcohol (196 K) y se destila el contenido de la ampolla bajo permanente vacío. Durante esta etapa se puede bajar el cierre manométrico de mercurio de la sección de medida.

Finalizada la destilación se cierra la válvula V5 y se abre la V4 para permitir el ingreso del vapor de agua al VC. Se estudió el tiempo necesario para establecer el equilibrio durante cada dosaje pudiéndose afirmar que es menor a 10 min. Al cerrar V4 quedan encerradas en el interior del volumen calibrado  $1,7 \times 10^{16}$  moléculas de agua, cuando su temperatura se mantiene cercana a 300 K. Este número de moléculas adsorbidas sobre la superficie de la celda equivalen a  $5,2 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup> de superficie geométrica, por lo que se requieren trece agregados para formar una monocapa compacta de moléculas de agua. De esta manera es posible realizar estudios, tanto a bajos como a altos cubrimientos, mediante la realiza-

ción de ensayos de razonable duración.

La destilación anteriormente descrita se efectuó para purificar el agua almacenada antes de ser dosificada. Análisis realizados del agua almacenada en la ampolla, bidestilada en aire y destilada bajo vacío, mostraron una óptima pureza inicial. Pero al transcurrir el tiempo de almacenamiento esta se impurifica principalmente con dióxido de carbono, a pesar de no ser nunca expuesta a temperaturas mucho mayores que 300 K. Esto probablemente es consecuencia de un intenso lavado del vidrio, intercambiándose, agua por dióxido de carbono y otras sales no volátiles. El repetido lavado con ácido clorhídrico de las partes de vidrio que entrarían en contacto con agua líquida no mejoró la situación. Pero, mediante la destilación previa a su dosificación, el contenido de estas impurezas se reduce apreciablemente.

La tabla 11-1 refleja un análisis típico del agua dosificada. En ella se observa que la principal impureza es el dióxido de carbono (relación m/q 44), conteniendo además pequeñas cantidades de nitrógeno y/o monóxido de carbono (relaciones m/q 28 y 14). El contenido máximo de impurezas en este caso es de alrededor del 8 %.

Relación m/q	Intensidad $A \times 10^{11}$	Especie probable	Abundancia %
2	0,180	$H_2^+$	0,9
8	0,125	$O^{++}$	0,6
8,5	0,950	$HO^{++}$	4,9
9	5,400	$H_2O^{++}$	27,8
9,5	0,150	$H_3O^{++}$	0,8
12	rastros	$C^+$	-
14	rastros	$N_2^{++}, N^+ o CO^{++}$	-
16	0,300	$O^+$	1,5
17	2,100	$HO^+$	10,8
18	8,550	$H_2O^+$	40,1
19	0,225	$H_3O^+$	1,2
22	0,150	$CO_2^{++}$	0,8
28	0,150	$N_2^+ o CO^+$	0,8
44	1,130	$CO_2^{++}$	5,8

Presión total:  $2,6 \times 10^{-4}$  Pa

Tabla II-1

Este espectro fue tomado con el Omegatrón (ver sección II-1-5) bajo las siguientes condiciones:

Corriente de ionización:  $5,0 \times 10^{-6}$  A

Potencial acelerador : 80 V

Calefacción exterior : 450 K

Calefacción interior : 573 K

### II-1-4 Manómetro de ionización

El manómetro de ionización es el instrumento responsable de la medición de presiones en equipos de U.A.V. El equipo empleado en la realización del presente trabajo posee un tubo del tipo BAYARD-ALPERT modificado por GENTSCH. Este está constituido por un ánodo o grilla de alambre de platino, con forma de red, que contiene en su interior un cátodo de alambre de iridio, activado con dióxido de torio y un colector de iones.

El principio de funcionamiento es sencillo: una corriente de electrones ( $I_e$ ) generada por el cátodo ioniza al gas contenido en el interior de la grilla. Los iones así producidos son captados por el colector central, que se encuentra a un potencial más negativo, generando una corriente de iones ( $I_i$ ) y la presión ( $P$ ) del gas está dada por:

$$P = F I_i / I_e \quad \text{II-1}$$

donde  $F$  es una constante característica para cada gas que depende de la geometría del tubo y de la probabilidad de que una molécula o átomo sea ionizado. Como esta probabilidad es algo diferente para cada especie las medidas se expresan como presiones equivalentes a la de un gas de calibración que generalmente es nitrógeno. Como para éste, la relación de la presión a la corriente de iones es constante para una corriente de ionización fija, en casi todo el rango de medida, se requiere un único punto de calibración.

## II-1-5 Espectrómetro de masas tipo Omegatrón

Recibe este nombre un tipo de espectrómetro de masas, en el cual la separación de los iones, producidos por impacto electrónico, se realiza a través del fenómeno de resonancia ciclotrónica<sup>(31)</sup>.

Se empleó un instrumento modificado por GENTSCH el que está constituido (figura II-3-A) por: una caja cúbica de 20 mm de lado totalmente construida de platino, con sus partes superior e inferior (E y E') separadas, mediante aisladores de porcelana, de sus laterales; un cátodo (C) de un fino alambre de iridio activado con dióxido de torio, un ánodo (A) y un colector (B). Los laterales D y D' se encuentran situados paralelos a los polos, en el interior de un campo magnético permanente y entre las placas E y E' se aplica un campo eléctrico de radio frecuencia, cuya frecuencia normal de oscilación se puede variar según un programa preestablecido.

Los electrones generados en el cátodo, son acelerados por medio de un potencial aplicado entre éste y la caja e ingresan a su interior a través de un orificio (O'). En su recorrido al ánodo donde son colectados, chocan con las moléculas que constituyen la fase gaseosa ionizándolas. Los iones así producidos, que tienen una frecuencia normal de rotación igual a la frecuencia del campo eléctrico aplicado, ganan energía durante cada revolución. Los iones, cuya frecuencia difiere de la frecuencia del campo aplicado, ganan y pierden energía sufriendo un avance o un retroceso de fase con respecto al campo eléctrico, y viajan en una órbita espiralada de tamaño limitado, que se expande y contrae indefinidamente. En cambio, un ión resonante viaja en una órbita espiralada de radio continuamente creciente, siendo éstos los únicos que alcanzan la superficie del colector. De esta forma, variando



la frecuencia del campo eléctrico aplicado se colectan a diferentes tiempos los distintos iones.

En el caso de la figura II-3-A, los iones se mueven en el plano xz y si las intensidades de los campos magnético y eléctrico son respectivamente B y  $E = E_0 \text{ sen } \omega t$ , las ecuaciones de movimiento serán:

$$m \ddot{z} = q E_0 \text{ sen}(\omega_0 t) - q B \dot{x} \quad \text{II-2-1}$$

$$m \ddot{x} = q B \dot{z} \quad \text{II-2-2}$$

$$m \ddot{y} = 0 \quad \text{II-2-3}$$

donde  $E_0$  es la amplitud del campo eléctrico de frecuencia  $\omega_0$  y mediante puntos indicamos las derivadas de las coordenadas respecto al tiempo t. La masa y carga de los iones son respectivamente m y q.

La solución de estas ecuaciones puede realizarse fácilmente por medio de una adecuada elección de las condiciones de contorno<sup>(31)</sup>.

La frecuencia natural de los iones de masa m y carga q está dada por:

$$\omega = q B / m \quad \text{II-3}$$

los cuales serán favorablemente acelerados cuando esta frecuencia sea aproximadamente igual a la frecuencia  $\omega_0$  del campo eléctrico aplicado.

La presencia de cargas espaciales constituye el principal problema en el funcionamiento de este instrumento. Se pueden considerar dos fuentes:

- a- La corriente de electrones de ionización
- b- La presencia de los iones no resonantes

La presencia de los electrones de ionización produce un cambio en la frecuencia de detección de los iones. Se puede estimar la magnitud de esta perturbación suponiendo que el haz de electrones se comporta como un cilindro uniformemente cargado, cuyo campo eléctrico interactúa con los iones<sup>(32)</sup>. Así resulta que si la corriente de ionización es  $I_e$  y el potencial acelerador de los electrones es  $V$ , la frecuencia medida está dada por:

$$\omega_{\text{medida}} = \omega + A I_e / V^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-4}$$

La presencia de los iones no resonantes que rodean la zona de ionización, origina una carga espacial que disminuye la sensibilidad del instrumento cuando aumenta la presión. Según GENTSCH<sup>(33)</sup>, es posible minimizar esta perturbación aplicando un campo eléctrico continuo entre las placas D y E, de la forma que se muestra en la figura II-3-B. Este campo es muy débil en un entorno del haz de electrones, permitiendo que los iones no resonantes deriven hacia las placas D y D'. En cambio, los iones resonantes ingresan al cabo de unas pocas revoluciones en una zona del campo suficientemente intensa como para ser confinados en el sector cilíndrico MNKL, cuyo ancho casi coincide con el del colector. La magnitud de este campo, de atrapado y gafa, debe ser tal que no modifique apreciablemente las líneas del campo de sintonía.

Como hemos mencionado, los iones son producidos por impacto electrónico. Si  $I_e$  es la corriente de los electrones de ionización e  $I_i$  es la corriente de iones de la especie  $i$  producidos, la presión parcial de éstas partículas está dada

por:

$$p_i = F_i I_i / I_e \quad \text{II-5}$$

donde  $F_i$  es una constante característica del detector y de cada especie gaseosa, pues depende de la probabilidad de ionización y de la geometría del detector. La dependencia con esta última es muy pequeña ya que todos los detectores son casi exactamente iguales. La dependencia con la probabilidad de ionización es más compleja, pues está relacionada a través de la sección eficaz de colisión entre moléculas y electrones. Esta presenta un valor casi constante para todas las especies gaseosas más comunes cuando la energía de los electrones es de aproximadamente 80 eV<sup>(34)</sup>. Como además difiere muy poco de una especie a otra es posible tomar un valor de  $F_i$  promedio. Bajo estas circunstancias la ecuación II-5 se transforma en:

$$p_i = F I_i / I_e \quad \text{II-6}$$

El valor de  $F$  dado por GENTSCH es de 6,65 Pa, para electrones de ionización acelerados con un potencial de 80 V y como el valor de  $I_e$  se mantiene constante en  $5,0 \times 10^{-6}$  A, la presión parcial está dada por:

$$p_i = 1,33 \times 10^6 I_i \quad \text{II-7}$$

Aplicando la ley de DALTON se puede calcular la presión total  $P$ , que, si no es una buena medida de la presión real, lo es al menos de su tendencia.

Anteriormente se mencionó que la presencia de cargas espaciales produce una caída de la sensibilidad. Esto se traduce en la pérdida de la proporcionalidad entre la presión y la corriente de iones medida para cada especie cuando la presión supera un cierto valor.

Se analizó la caída de la sensibilidad para diversos gases; nitrógeno, agua e hidrógeno. Para este último se presentan los resultados en la figura II-4, donde hemos representado en las abscisas, la presión indicada por el manómetro de ionización y en las ordenadas, la intensidad de la corriente medida por el Omegatrón, de la especie  $H_2^+$ . Se observa que aún para presiones del orden de  $5 \times 10^{-4}$  Pa la proporcionalidad se cumple muy bien. En esta región de presiones para los otros gases se observa una caída en la sensibilidad. Los valores que, para presiones del orden de  $10^{-7}$  Pa se encuentran por debajo de la recta no indican una pérdida de sensibilidad. Estas presiones, medidas con un manómetro de ionización son en general imprecisas, pues la elevada temperatura de trabajo del cátodo descompone el dióxido de torio que lo activa, produciendo una presión parcial de oxígeno de aproximadamente  $2 \times 10^{-7}$  Pa. Por esta razón la presión total es algo mayor que la presión parcial de hidrógeno.

De la pendiente se puede obtener el valor de F, encontrándose que vale 6,67 Pa que concuerda muy bien con el valor dado por GENTSCH.

Este instrumento está capacitado para trabajar con buena resolución en la región de valores de relación masa/carga (m/q) de los iones, menor que 50.

Esto no representa ninguna limitación experimental para realizar estudios de adsorción-desorción, pues en general solo se emplean gases sencillos y de bajo peso molecular.

Otras características dignas de ser mencionadas son:

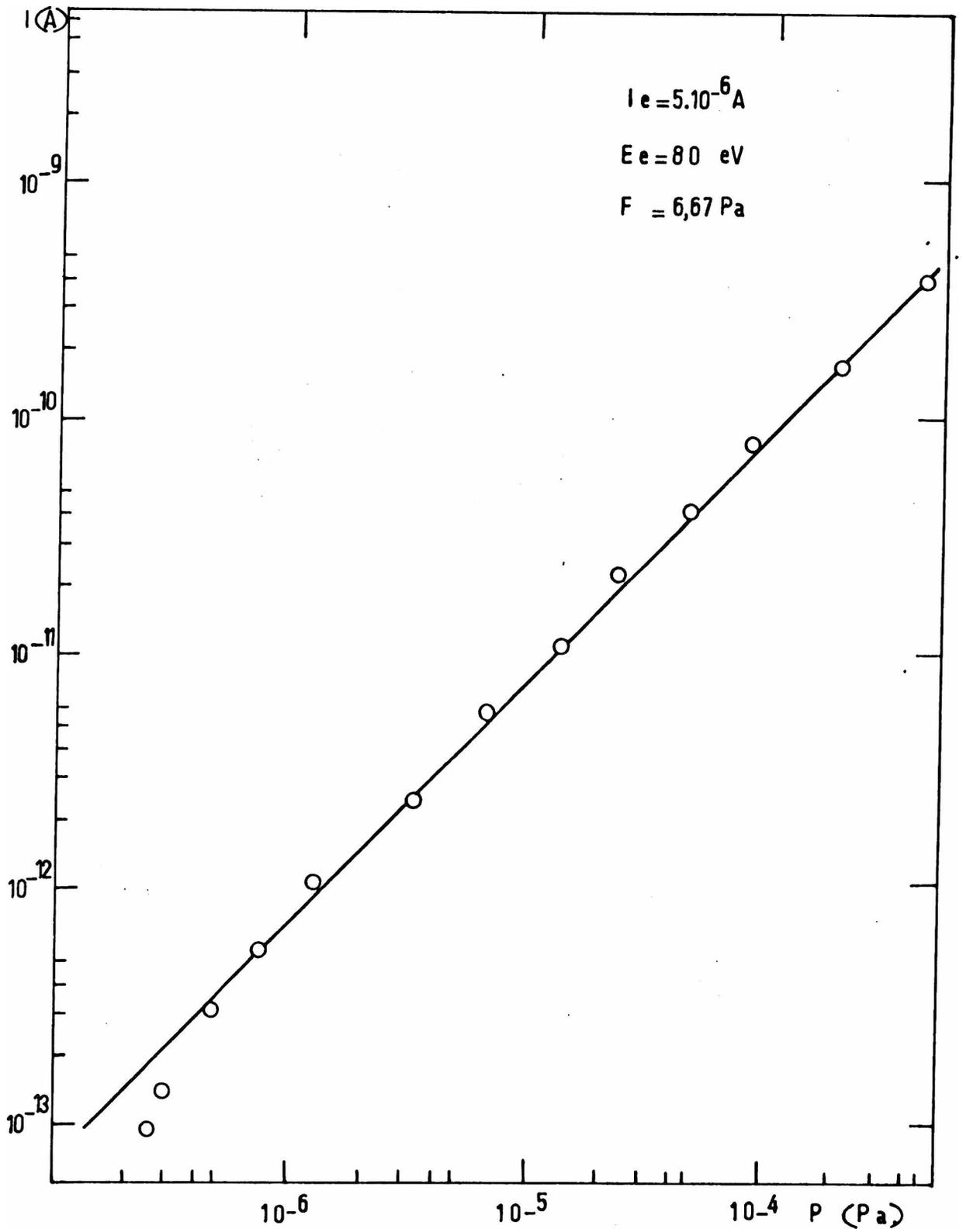


fig. II-4

Sensibilidad del Omegatrón para el hidrógeno

- a- Permite trabajar con una pequeña densidad de partículas ya que al no tener diafragmas limitadores del haz todo ión formado es colectado
- b- Mediante la termostatación de las paredes internas y externas se eliminan los procesos de adsorción-desorción, que ocurren sobre ellas y pueden alterar la composición de las muestras bajo análisis. Es decir, se reduce el efecto de memoria de las superficies que lo constituyen
- c- Es de pequeño tamaño (volumen  $150 \text{ cm}^3$ ) y de fácil instalación.

#### II-1-6 Análisis de los espectros de masas

El Omegatrón se empleó durante el desarrollo del presente trabajo como un instrumento analítico para caracterizar cualitativamente la evolución y composición de la fase gaseosa antes y durante la formación de los depósitos. Un análisis semi-cuantitativo se efectuó únicamente durante las termodesorciones.

Una interpretación cualitativa en nuestro sistema, es sencilla ya que, a priori conocemos las posibles especies presentes las cuales deben estar relacionadas con los gases residuales del equipo (componentes del aire), con algunos hidrocarburos simples (producidos generalmente por degradación térmica de grasas o solventes orgánicos incorporados en la preparación y montaje de la celda), el gas bajo estudio (agua y sus probables contaminantes volátiles) o con los productos de reacción en las superficies metálicas calientes (filamentos, ánodos o paredes de los instrumentos de medida).

Por las características de estas partículas, el pico ma-

triz, aparece para un valor de relación  $m/q$  numéricamente igual a la masa molecular. Acompañando a éste, aparecen otros picos con valores de  $m/q$  fijos que mantienen relaciones de intensidades constantes con el pico matriz. Este conjunto de picos constituye el denominado espectro característico. El conocimiento de éstos para las posibles especies presentes torna los análisis sencillos y rápidos.

La tabla II-2 contiene una recopilación de los espectros característicos para las sustancias más comunes que se presentan en nuestro sistema.

Especie molecular	Pico matriz	Picos secundarios mas importantes
$H_2$	$H_2^+(2)$	$H_3^+(3), H^+(1)$
He	$He^+(4)$	$He^{++}(2)$
$CH_4$	$CH_4^+(16)$	$CH_3^+(15), \dots, C^+(12)$
$H_2O$	$H_2O^+(18)$	$H_3O^+(19), HO^+(17), O^+(16)$
$N_2$	$N_2^+(28)$	$N_2^{++}(14), N^+(14)$
CO	$CO^+(28)$	$O^+(16), CO^{++}(14), C^+(12)$
$O_2$	$O_2^+(32)$	$O_2^+(16)$
A	$A^+(40)$	$A^{++}(20)$
$CO_2$	$CO_2^+(44)$	$CO_2^{++}(22)$

Tabla II-2

En esta tabla no se han indicado muchos de los picos correspondientes a iones doblemente cargados, que, siendo comunes en espectrometría de masas, en el caso del Omegatrón son llamativamente numerosos y fáciles de detectar (ver sección II-1-3). Por otro lado por el uso que se le dio a este instrumento no es necesaria su consideración en la interpretación de los resultados.

### II-1-7 Dispositivos para las mediciones de la sensibilidad espectral y de la resistencia eléctrica

La determinación de la sensibilidad espectral de la celda de medida, requiere la medición de las fotocorrientes generadas cuando sobre ésta y sobre una fotocelda de sensibilidad fotoespectral conocida<sup>(35)</sup>, incide radiación electromagnética de determinadas longitudes de onda preestablecidas.

El dispositivo empleado estaba constituido (figura II-5) por una lámpara de mercurio (L), un monocromador de prisma (M), un sistema condensador (L1), un obturador (O), una lente convergente (L2), un prisma de reflexión total (P) y una fotocelda (FC), de respuesta normal e instantánea, sensible en la región ultravioleta del espectro y de geometría similar a la celda de medida. Todos los sistemas ópticos son de cuarzo Suprasil por su mayor transparencia en el U.V.

La radiación emergente del monocromador incide sobre el prisma P, el que está montado de tal manera que puede girar en un plano perpendicular al haz de luz entre dos posiciones extremas, en una de las cuales ilumina la celda de medida y en la otra la fotocelda comparadora. Los fotocátodos de ambas celdas están permanentemente conectados a tierra y los ánodos a un potencial de + 120 V. Los conductores de conec-

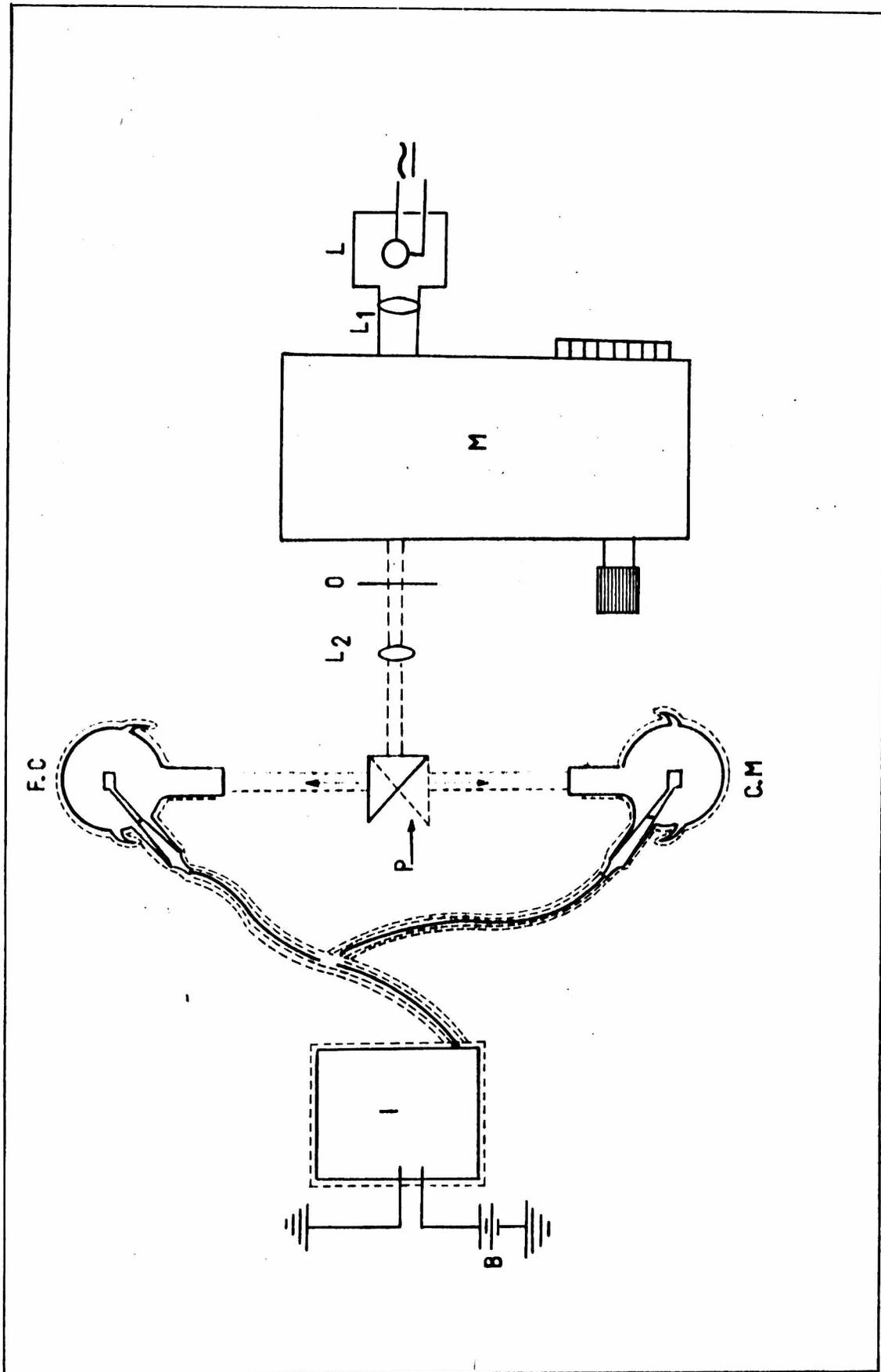


fig. II-5

Dispositivo empleado en la medición de la sensibilidad fotocaptrnal.

ción están doblemente blindados, el interior se encuentra al mismo potencial que los ánodos y el exterior, que se continúa en las paredes externas de las celdas mediante una película conductora de grafito coloidal, está conectado a tierra.

Las fotocorrientes generadas se midieron por medio de un electrómetro con  $10^{-15}$  A de alcance.

El dispositivo de medida de la resistencia eléctrica estaba constituido por un puente THOMPSON-WHEATSTONE de precisión, de 5 décadas<sup>(36)</sup>.

A fin de no afectar las medidas por un calentamiento localizado de las películas, se tiene la precaución de trabajar en condiciones tales, que la potencia disipada sea menor que  $10^{-3}$  W. Para ello y para tener una sensibilidad de  $10^{-3} \Omega$  se emplea como instrumento de cero, un microvoltímetro.

#### II-1-7-1 Determinación de la función trabajo por el método fotoeléctrico

Para llevar un electrón desde el interior de un metal y situarlo sobre la superficie a una distancia tal que la fuerza imagen sea despreciable (generalmente se considera que esta distancia es de  $10^{-4}$  cm), se requiere, realizar un trabajo dado por la diferencia entre el potencial químico  $\mu$  de los electrones en el interior y la energía necesaria para remontar la barrera del potencial superficial  $\chi$  :

$$e_0 \phi = -\mu - e_0 \chi$$

II-8

$e_0 \phi$  es la función trabajo.

Esta relación está indicada en la figura II-6 con el auxilio del modelo del pozo de potencial. El potencial quími-

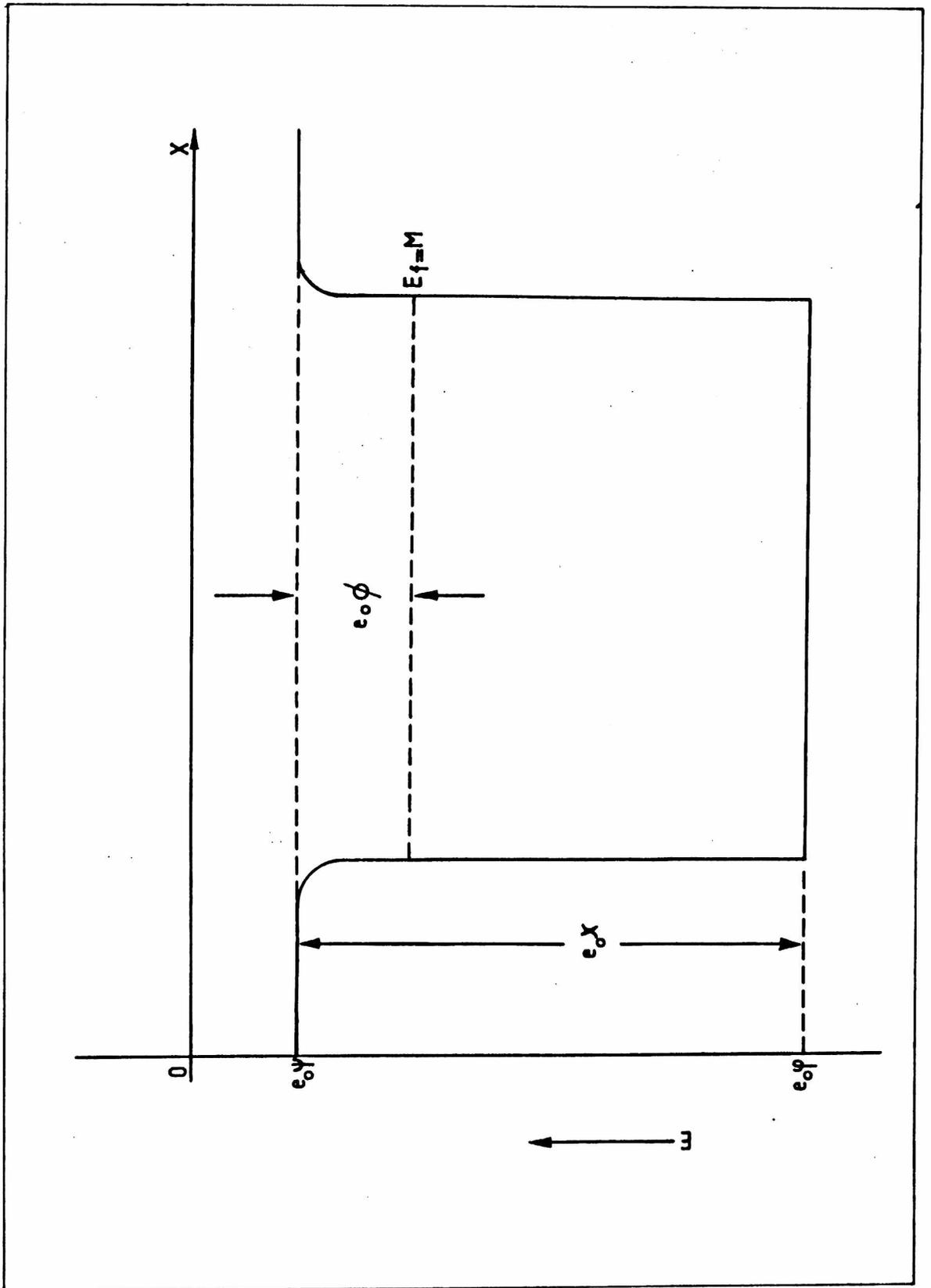


fig. II-6

Modelo del pozo de potencial para los electrones en un metal.

co  $\mu$  es idéntico a la energía de FERMI  $E_f$  ; la energía del más alto nivel ocupado por los electrones a la temperatura de 0 K. En el ejemplo, el metal se ha supuesto cargado positivamente. Las energías interna y externa son respectivamente  $e_0\psi$  y  $e_0\Psi$ . Correspondientemente, un electrón que se aproxima desde el infinito posee una energía  $e_0\Psi$  cuando se encuentra situado a  $10^{-4}$  cm sobre la superficie.

El potencial químico es una propiedad del seno del metal y por lo tanto independiente de las propiedades de la superficie. El potencial de superficie  $\chi$  es una consecuencia de la distribución asimétrica de los electrones al llegar a la región superficial. Por lo tanto, toda especie adsorbida sobre la superficie es polarizada por el campo superficial y se forma una doble capa eléctrica.

El potencial de superficie por otra parte depende fuertemente de las características estructurales de ésta y como resultado la relación entre la F.T. de materiales monocristalinos y policristalinos es compleja. El peso de los diferentes planos cristalográficos en el valor de la F.T. es dependiente del campo eléctrico acelerador aplicado<sup>(37)</sup>. Para campos intensos la emisión de electrones es dominada por los planos de menor F.T. Mientras que para campos débiles se mide un valor dado por:

$$e_0\phi = \sum_i c_i e_0\phi_i \quad \text{II-9}$$

donde  $c_i$  es la fracción de superficie ocupada por el  $i$ -ésimo plano cristalino de F.T.  $e_0\phi_i$ .

En la determinación directa de la F.T. se mide la energía requerida para remover electrones del metal y considera únicamente los electrones que son fácilmente extraídos, los cuales, por supuesto provienen de la banda de mayor energía.

En el método fotoeléctrico la energía requerida para remover los electrones es provista mediante irradiación con cuantos de luz. Esta debe tener una frecuencia  $\nu$  tal que  $h\nu > e_0\phi$ . Se mide entonces la forma en que varía la corriente de fotoelectrones con la frecuencia de la radiación.

FLOWLER<sup>(38)</sup> derivó una relación universal entre el rendimiento cuántico  $J$  (electrones emitidos desde un metal en el vacío por fotón de energía  $h\nu$  absorbido) y la F.T.  $c_0\phi$ , de acuerdo con la cual:

$$J = \frac{C k^2 T^2}{(E_F - k T \delta)^{3/2}} \int_0^{\infty} \ln(1 + \exp(-(y - \delta))) dy \quad \text{II-10}$$

donde:  $T$  es la temperatura absoluta,  $k$  es la constante de BOLZMANN,  $E_F$  es la energía de FERMI,  $C$  es una constante de proporcionalidad que tiene en cuenta las probabilidades de excitación de los electrones del metal y de absorción de los fotones incidentes y:

$$\delta = \frac{h\nu - e_0\phi}{k T} = \frac{h\nu - h\nu_0}{k T} \quad \text{II-11}$$

en la que  $h\nu_0$  es la energía umbral.

La ecuación II-10 puede expresarse como una serie y se supone que  $(E_F - kT\delta)$  es constante:

$$J = M T^2 \left[ \delta^2/6 + \pi^2/2 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^{-2} \exp(-\delta n) \right] \quad \text{II-12}$$

para:  $n = 1, 2, 3, \dots$

En la práctica se reemplaza el rendimiento cuántico  $J$  por la sensibilidad fotospectral  $I$  (electrones emitidos desde un metal en el vacío por fotón de energía  $h\nu$  incidente) y

en lugar de  $M$  se emplea  $B$  que tiene en cuenta que no todos los fotones incidentes son absorbidos<sup>(39)</sup>. Bajo estos supuestos la ecuación II-12 toma la forma:

$$I = B T^2 \left[ \pi^2/6 + \delta^2/2 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^{-2} \exp(-\delta n) \right] \quad \text{II-13}$$

Esta ecuación se cumple tanto para metales como para semiconductores<sup>(9)</sup> con la gran ventaja frente a otros métodos (por ejemplo emisión térmica) de producir sólo pequeñas perturbaciones del sistema.

Las desviaciones encontradas experimentalmente a esta ecuación se deben a los supuestos en su deducción que simplificaron la expresión y que han sido detalladamente discutidos en varias publicaciones<sup>(9,40)</sup>. Por este motivo la energía de la radiación empleada en la determinación de la sensibilidad fotoespectral debe estar contenida en 0,7 eV en torno a la F.T. En estas condiciones la ecuación II-13 se cumple satisfactoriamente.

La F.T. puede calcularse ajustando los valores experimentales de  $I$  en función de  $h\nu/kT$  a su curva universal mediante una representación semilogarítmica<sup>(9,15,16)</sup> o mediante el empleo de programas de cálculo<sup>(41,42)</sup>.

Para metales hay una muy pequeña dependencia de la energía de FERMI con la temperatura, la cual es ampliamente compensada por el cambio en la energía potencial debida a la expansión térmica de la red. Esto se traduce en una ligera dependencia de la F.T. con la temperatura, usualmente del orden de  $10^{-5}$  eV/K<sup>(15)</sup>.

Los cálculos de la F.T. fueron realizados en este trabajo empleando la aproximación de temperatura cero, la que, por su simplicidad hace que sean muy rápidos sin que pierdan exactitud<sup>(43)</sup>.

Con esta aproximación la ecuación II-13 toma la forma:

$$I^{\frac{1}{2}} = 2^{-\frac{1}{2}} k^{-1} B ( h\nu - e_0\phi ) \quad \text{II-14}$$

válida para valores de  $h\nu$  no muy cercanos a la energía umbral  $h\nu_0$ .

Una representación gráfica de  $I^{\frac{1}{2}}$  en función de  $h\nu$  será una línea recta, obteniéndose a partir de la pendiente el valor de B y de la abscisa en el origen el valor de la F.T.

El uso de esta aproximación se puede justificar de la siguiente forma<sup>(44)</sup>: sean  $\delta_c$  y  $\delta_a$  los valores correcto y aproximado obtenidos mediante las ecuaciones II-10 y II-14 respectivamente:

$$\delta_c = \frac{h\nu - e_0\phi_c}{kT} \quad \text{II-15}$$

$$\delta_a = \frac{h\nu - e_0\phi_a}{kT} \quad \text{II-16}$$

El valor aproximado que se obtiene mediante la ecuación II-14 está dado por:

$$\frac{T^2 d \ln I}{d h\nu} = \frac{2}{\delta_a} \quad \text{II-17}$$

pero en términos de la ecuación II-10 esta pendiente es dada por:

$$\frac{T^2 d\text{Ln } I}{2 dh\nu} = \frac{\text{Ln } (1 + \exp (\delta_c))}{2 \int_0^{\infty} \text{Ln } (1 + \exp-(y - \delta_c)) dy} \quad \text{II-18}$$

que reemplazada en la ecuación II-17 permite obtener:

$$\frac{\text{Ln } (1 + \exp (\delta_c))}{\int_0^{\infty} \text{Ln } (1 + \exp-(y - \delta_c)) dy} = \frac{2}{\delta_a} \quad \text{II-19}$$

Ecuación que vincula para todo el rango de temperaturas y de energías de los fotones a los valores aproximado y correcto de F.T. Como no se han introducido en su deducción las aproximaciones hechas para obtener la ecuación II-12, la ecuación II-19 no sólo es una corrección para los valores calculados mediante II-14 sino que también lo sería de los valores calculados con II-12 (o II-13). Esta corrección únicamente debe tenerse en cuenta cuando la temperatura es mayor a 300 K. Para calcular el valor correcto de F.T. se debe construir una gráfica de  $(\delta_c - \delta_a)$  vs.  $\delta_a$  empleando la ecuación II-19, obteniéndose por interpolación la diferencia entre el valor aproximado y correcto.

La bondad del método lineal se muestra en la figura II-7. En ella, las curvas I y II se refieren respectivamente a una película antes y después del recocido, ambas medidas a 78 K. Como puede apreciarse los valores experimentales ajustan aceptablemente a la expresión teórica.

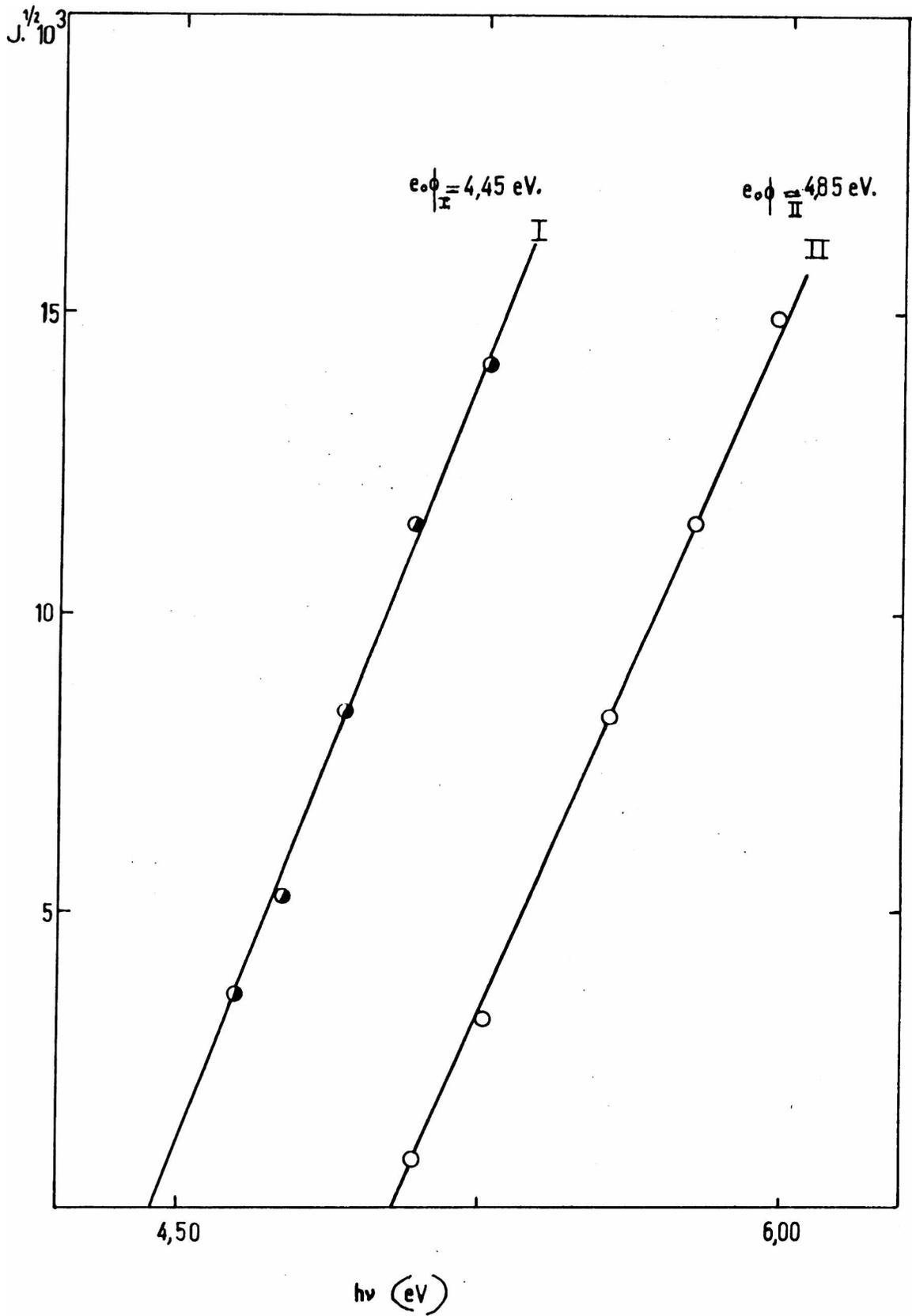


fig.II-7

Curvas de FOWLER, en su aproximación de  $T = 0$ , correspondientes a una película de cobalto antes de ser recocida (I) y después de su realización (II).

II-1-7-2 Determinación de la función trabajo en procesos dinámicos

El método descrito en la sección II-1-7-1 requiere aproximadamente cinco minutos de mediciones para determinar un valor de F.T. En consecuencia durante ese tiempo la composición de la superficie debe permanecer inalterada. Por ello, para ser aplicado en medidas dinámicas debe ser simplificado. En la literatura hay algunas propuestas (9,41) en base a complicados métodos gráficos o al empleo de la ecuación de FOWLER completa.

En el presente trabajo se empleó durante las medidas dinámicas (adsorción, recocido, desorción térmica) una modificación de uno de ellos (9). Este, consiste en medir la sensibilidad fotoespectral para dos longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  en función del tiempo  $t$  (o de la temperatura  $T$ ). A partir de una representación gráfica de  $I^{\frac{1}{2}}$  vs.  $t$  para ambas longitudes de onda, se determinan por interpolación los valores para igual tiempo (o temperatura). A continuación, se construye un gráfico de  $I^{\frac{1}{2}}$  vs.  $h\nu$ , empleando una escala adecuada, en el cual se representan los resultados correspondientes a los estados inicial y final del proceso dinámico; tal como se muestra en la figura II-7. Estos dos estados son perfectamente conocidos y se emplean como control en la determinación de los estados intermedios. Se ubican los valores de  $I_1^{\frac{1}{2}}$  e  $I_2^{\frac{1}{2}}$  correspondientes a  $h\nu_1$  y  $h\nu_2$  (o a  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ ) y se los une mediante una recta. La abscisa al origen da el valor de F.T. y la pendiente, el valor de  $B$ .

El empleo de la aproximación lineal es ventajoso por que:

a- requiere únicamente medir la sensibilidad fotoespectral para longitudes de onda que se encuentren en la región de validez de la ecuación

b- la construcción gráfica es sencilla y rápida ya que

en ellos no se requiere tener en cuenta a la temperatura, cuando el proceso es consecuencia de sus cambios.

### II-1-7-3 Cambios en la función trabajo como resultado de la adsorción

La adsorción de gases sobre metales se extiende desde la adsorción física hasta la unión química. Un criterio para distinguir entre ambas puede ser el siguiente: si la adsorción puede ser explicada por medio de un modelo en el cual todos los electrones permanecen bajo el control de los núcleos a los que se encontraban unidos antes de establecerse el enlace adsorptivo, se trata de una fisisorción; en cambio si el modelo incluye una pérdida en el control de los electrones, se trata de una quimisorción.

La fisisorción se puede considerar como debida a fuerzas de Van der Waals, por el contrario la quimisorción a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato. Es decir, en ambos procesos la estructura y composición de la superficie es alterada y la magnitud de esta alteración dependerá por lo menos de la simetría de los orbitales, de su ocupación y de sus electronegatividades.

Un cambio en la capa dipolar superficial producida por la adsorción altera fuertemente el potencial de superficie  $\chi$ . Como el potencial químico  $\mu$  depende del seno del adsorbente, será poco alterado por los procesos que ocurren en la superficie y en consecuencia los cambios en el potencial de superficie se traducirán en cambios de F.T. Estos según la ecuación II-8 estarán dados por:

$$\Delta(e_0\phi) = -\Delta(e_0\chi)$$

II-20

Los cambios en la F.T. pueden ser empleados como una sensitiva prueba para medir diferencias en la composición de las capas exteriores<sup>(45,46,47)</sup>. Empleada con cautela, es una herramienta importante para el estudio de la composición superficial. Su medida puede ser útil para extraer las siguientes conclusiones:

- a- una diferencia en la F.T. después de templar dos sustratos iguales a una misma temperatura indica diferente estructura superficial o una contaminación
- b- los cambios de F.T. en la adsorción son una medida cualitativa de la intensidad de la interacción
- c- el signo del cambio permite establecer la configuración de las moléculas adsorbidas sobre el sustrato
- d- la cinética de adsorción puede ser estudiada midiendo las variaciones de F.T. con el tiempo
- e- permite evaluar parámetros de difusión superficial

#### II-1-8 Dispositivo para realizar desorciones

Para efectuar las experiencias de desorción térmica es necesario elevar la temperatura de la película uniformemente.

Para tal fin se introducía la C.M. en el interior de un recipiente de cobre, que en su pared exterior y en su fondo tiene soldada una resistencia eléctrica de calefacción. Este está a su vez contenido en un recipiente de Telgopor con el objeto de disminuir el intercambio de calor con el exterior. El es-

pacio comprendido entre las paredes de la celda y del recipiente se llenó con virutas metálicas. La parte superior se cubrió con lana de vidrio a los efectos de retener la humedad que condensa cuando se trabaja a bajas temperaturas. Durante los agregados del agua este dispositivo se mantuvo a 78 K. Una vez finalizados, se suministraba corriente a la resistencia a través de un autotransformador variable.

El calentamiento que se conseguía no era homogéneo, pero se traducía en un incremento continuo de la temperatura de la pared externa de la C.M., a una velocidad de entre 2 y 6 K/m. La temperatura se midió por medio de dos termocuplas de Cromel-Alumel adheridas al fondo y a la parte superior de la C.M. Como la pared de ésta tiene aproximadamente 1 mm de espesor y la velocidad de calentamiento fue baja, se puede suponer que los cambios de temperatura se transfirieron inmediatamente a la película. Por otra parte, el gradiente de temperatura cuando se producía la desorción no superaba los 30 grados.

#### II-1-8-1 Interpretación de los espectros de desorción térmica

La velocidad de desorción (generalmente expresada en moléculas/cm<sup>2</sup> de superficie geométrica de adsorbente), usualmente depende por lo menos de:

- a- la población superficial
- b- la fuerza o energía del enlace de las moléculas del gas mantenidas sobre la superficie
- c- la energía disponible por el sistema, representada por el parámetro temperatura.

En películas metálicas el empleo de esta técnica presenta diversas dificultades experimentales aún no resueltas, por lo que, en general, no es posible efectuar un ajuste totalmente

satisfactorio de los resultados a las expresiones teóricas. Estas dificultades experimentales alteran en mayor o menor medida la forma de los picos y las más importantes son<sup>(48,49,50)</sup>:

a- el tamaño del sustrato no permite velocidades de calentamiento grandes.

Por esta causa, se pueden producir reacomodamientos de la fase adsorbida, tan pronto como se alcanza una temperatura para la cual ésta es móvil.

b- es difícil lograr un calentamiento homogéneo del sustrato.

Las regiones que se encuentran a una temperatura menor incrementan su población readsorbiendo moléculas de la fase gaseosa o por migración superficial.

Las regiones que se encuentran a una temperatura menor contribuyen tardíamente a la desorción.

c- baja capacidad de evacuación del sistema de vacío para el gas o los gases en estudio.

Las moléculas que se desorben interaccionan con las paredes del equipo, inicialmente se adsorben y posteriormente se desorben lentamente y son detectadas cuando la celda se encuentra a otra temperatura.

Es de destacar, que las deformaciones del pico ocasionadas por estas perturbaciones pueden ser adjudicadas al sistema en estudio y ser interpretadas como "efectos" característicos de éste, ya que las ecuaciones teóricas así lo permiten.

Como un correcto análisis de los espectros de desorción térmica permite caracterizar completamente una reacción heterogénea<sup>(92)</sup>, concretar el objetivo de ajustar las expresiones teóricas a los valores experimentales es sumamente importante.

La velocidad de desorción en una experiencia de desorción térmica es descripta por medio de una ecuación de ARRHENIUS (o POLANYI-WIGLER)<sup>(15,22,23,51,52,53,54,55)</sup>.

$$\frac{dN_s}{dt} = -\nu(N_s, T) N_s^x \exp(-\Delta E_d(N_s, T)/RT) \quad \text{II-21}$$

donde  $N_s$  es la concentración de la especie adsorbida por unidad de área,  $t$  el tiempo,  $\nu(N_s, T)$  el factor preexponencial,  $T$  la temperatura absoluta,  $x$  el orden del proceso,  $\Delta E_d(N_s, T)$  la respectiva energía de activación y  $R$  la constante general de los gases.

Si la especie desorbida es continuamente evacuada a una velocidad proporcional al número de moléculas en la fase gaseosa se tiene:

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{dN_s}{dt} - \frac{N_g}{\tau} \quad \text{II-22}$$

donde  $N_g$  es la concentración de moléculas en la fase gaseosa por unidad de área del adsorbente y  $\tau$  es tiempo de evacuación.

El estudio puede efectuarse manteniendo la temperatura constante, o variándola en forma programada con el tiempo:

$$T = f(t) \quad \text{II-23}$$

En la expresión II-21 se vé que la velocidad de desorción  $dN_s/dt$  depende del orden de la reacción  $x$  y de los parámetros  $\nu(N_s, T)$  y  $\Delta E_d(N_s, T)$ . El uso de esta expresión implica que aunque el mecanismo de desorción involucre varios pasos, la velocidad está dominada por uno sólo de ellos.

Si la ecuación II-21 representa una reacción química elemental  $x$  es un entero independiente de la concentración superficial.

Tanto la teoría del "complejo activado" como la de "las colisiones" indican que el factor preexponencial  $\nu$  y la energía de activación  $\Delta E_d$  dependen del cubrimiento, temperatura, área superficial y volumen de la fase adsorbida, ya que están relacionados con cantidades termodinámicas.

Como el área superficial y el volumen de la fase adsorbida permanecen fijos de una experiencia a otra, la dependencia de los parámetros cinéticos con ellos puede ignorarse.

La dependencia con la temperatura puede también ser ignorada. Por un lado, la energía de desorción depende con la temperatura a través de los modos de excitación vibracional en la fase adsorbida. Esta contribución es pequeña comparada con el ancho de la barrera de energía potencial. Por otro lado, el factor preexponencial está relacionado exponencialmente con la entropía. Esta varía logarítmicamente con la temperatura, tal que el factor preexponencial varía linealmente o a lo sumo, mediante alguna pequeña potencia con la temperatura<sup>(51)</sup>. En otras palabras la dependencia de  $\nu$  con la temperatura en la ecuación II-21 está fuertemente dominada por el factor  $\exp -(\Delta E_d(Ns)/RT)$ .

Los métodos para analizar espectros de desorción térmica son numerosos, siendo en general refinamientos del propuesto por REDHEAD<sup>(24)</sup>.

Los mejores resultados se obtienen en estudios de desorción de moléculas diatómicas y de gases nobles<sup>(53)</sup>.

El análisis de los espectros de desorción térmica obtenidos en el presente trabajo se efectuará en forma aproximada. Se resolvió esto por la presencia de al menos dos, de las dificultades experimentales mencionadas que producen deformaciones en los picos: calentamiento inhomogéneo del depósito y baja capacidad de evacuación, para el agua.

Supongamos que el sistema se encuentra en todo instante en equilibrio; esto significa que  $dN_g/dt = 0$  y la ecuación

II-22 toma la forma:

$$\frac{dN_s}{dt} = \frac{N_s}{\tau} \quad \text{II-24-1}$$

la velocidad de desorción es directamente proporcional al número de moléculas en la fase gaseosa por unidad de área de adsorbente y, por lo tanto, es directamente proporcional a la intensidad  $I$ , de la señal indicada para este tiempo (o temperatura) por el E.M. En consecuencia la velocidad de desorción está dada por:

$$\frac{dN_s}{dt} = C I \quad \text{II-24-2}$$

donde  $C$  es una constante que contiene al tiempo de evacuación  $\tau$ , al volumen del equipo, al área del adsorbente y al factor que transforma la corriente de iones en número de moléculas.

Reemplazando II-24-2 en II-21 tenemos:

$$\frac{dN_s}{dt} = C I = -\nu(N_s) N_s^x \exp(-\Delta E_d(N_s)/RT) \quad \text{II-25}$$

Si las condiciones experimentales son tales que se cumple la hipótesis del equilibrio, la ecuación II-25 permite analizar las curvas de desorción. El valor de  $C$  generalmente se obtiene por medio de una calibración, comparando el número total de especies termodesorbidas con el área bajo el pico.

Para bajos cubrimientos, los parámetros cinéticos son foco de pendientes del valor de éste y una representación gráfica del  $\ln I$ , en función de  $1/T$  debe ser una recta con pendiente  $-\Delta E_d/R$ .

Sin embargo en la literatura, para desorción desde polí-

culas policristalinas se encuentran valores de  $\Delta E_d$  que varían en más de un 50 % con el cubrimiento<sup>(51)</sup>.

El empleo de la ecuación II-26 para picos deformados por las dificultades experimentales mencionadas impide ajustar los resultados experimentales, pero los valores de  $\Delta E_d$  que se obtienen son una aproximación aceptable<sup>(50)</sup>.

Si la velocidad de calentamiento es lineal;  $T = a + bt$ . En estas circunstancias CHAN<sup>(54)</sup> estima rápidamente los valores de  $\Delta E_d$  empleando la temperatura  $T_M$ , a la cual se produce el máximo de desorción y el semiancho a media altura  $\Delta W_{\frac{1}{2}}$  del pico de desorción. Según CHAN,  $\Delta W_{\frac{1}{2}}$  está relacionado con el ancho del pico a media altura  $\Delta W_{\frac{1}{2}}$  por:

$$\Delta w_{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta w_{\frac{1}{2}}' 200}{(100 - \chi)} \quad \text{II-26}$$

donde  $\chi$  es un parámetro adimensional que tiene en cuenta la forma correcta del pico y toma valores de -18 y +5 para los procesos cinéticos de primer orden y segundo orden respectivamente.

El semi ancho a media altura está dado por:

$$\Delta w_{\frac{1}{2}}' = T_M - T_{\frac{1}{2}} \quad \text{II-27}$$

donde  $T_{\frac{1}{2}}$  es la temperatura medida sobre el lado izquierdo del pico de desorción para la cual la altura de éste vale la mitad de su valor en el máximo.

La energía de activación para la desorción está relacionada con  $T_{\frac{1}{2}}$  y  $\Delta W_{\frac{1}{2}}$  a través de:

$$\Delta E_d = R T_M (-1 + (Y_{\frac{1}{2}}^2 + 5,832)^{\frac{1}{2}} / Y_{\frac{1}{2}}) \quad \text{II-28-1}$$

$$\Delta E_d = R T_M (-1 + (Y_{\frac{1}{2}}^2 + 3,117)^{\frac{1}{2}} / Y_{\frac{1}{2}}) \quad \text{II-28-2}$$

$$Y_{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta w_{\frac{1}{2}}}{T_M} \quad \text{II-28-3}$$

para cinéticas de primero y segundo orden respectivamente.

### II-1-9 Desarrollo de una experiencia

La realización de una experiencia requiere la concreción de las siguientes etapas:

- a- preparación y montaje de la celda de medida
- b- obtención de ultra alto vacío
- c- evaporación de la película
- d- mediciones
- e- determinación del espesor

#### II-1-9-a Preparación y montaje de la celda de medida

Se lava la celda con ácido nítrico, en caliente si es necesario, se enjuaga repetidas veces con agua destilada y finalmente con agua bidestilada. Se seca en estufa en posición tal que la última gota de agua, que siempre contiene sales, se evapore desde alguna parte que no va a estar, posteriormente cubierta por la película, ni desde la ventana de cuarzo.

Con un trozo de alambre de cobalto de 80 mm de longitud

y 0,4 mm de diámetro (provisto por la firma JOHNSON-MATTHEY Metals Ltd.) de pureza espectroscópica, se construye una espiral de cinco espiras. Esta se suelda por puntos a las perchas de tungsteno (figura II-2).

Se desengrasa el conjunto lavándolo bajo reflujo con 1,1,1-tricloro etano. Se elimina la fina capa de óxido que lo cubre calentándolo en atmósfera de hidrógeno. Después de este calentamiento, el alambre se ha ablandado notablemente y pueden acomodarse las espiras de manera que el calentamiento sea parejo.

Se monta el conjunto y se lo suelda por ZZ (ver figura II-2), cuidando que la espiral quede situada en el centro geométrico de la celda. Se suelda al equipo de vacío y se evacua por medio de la bomba mecánica. Se repasan las soldaduras por medio de un probador de vacío y si no se detectan pérdidas se enfrían con aire líquido los fondos de las trampas T1 y T4 (ver figura II-1) y se evacua por medio de bombas difusoras. Al cabo de una hora de evacuación se cierran los cierres manométricos y si las condiciones son estancas se puede proceder a la obtención del ultra alto vacío.

#### II-1-9-b Obtención de ultra alto vacío

Se retiran los termos con aire líquido que enfrían las trampas T1 y T4, se abren los cierres manométricos bajando completamente sus columnas de mercurio con auxilio de una bomba mecánica de vacío y se procede a calentar todo el equipo a 673 K, incluido el "Omegatrón".

Luego de cinco horas de calentamiento se enfrían a 78 K las trampas T1 y T4 para condensar el mercurio distribuido por todo el equipo. Se suspende la calefacción y cuando el equipo

está frío se suben los cierres manométricos. En estas condiciones el equipo debe ser estanco con una presión comprendida entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  Pa. Por otro lado el "Omegatrón" debe indicar una composición de la fase gaseosa constante en el tiempo. Si esto no es así se sintoniza la frecuencia característica del argón y la señal (si la hay) no debe crecer en función del tiempo cuando el equipo es estanco. De lo contrario, estamos en presencia de un poro o de una trizadura que se ha producido por efecto del calentamiento. A medida que el vidrio envejece es más frecuente la aparición de éstas fallas. La localización se hace empleando el espectrómetro como detector de fugas y barriendo con un fino chorro de argón todas las soldaduras, especialmente las más antiguas y las uniones metal-vidrio. En la zona que existe un problema, ingresará argón, siendo inmediatamente indicado por el "Omegatrón". Es aconsejable verificar la estanqueidad del sistema después de cada calentamiento.

Cuando se supera la condición de estanqueidad, como la espiral puede estar oxidada por la acción del agua que se introdujo durante el montaje de la celda, se hace ingresar una pequeña cantidad de hidrógeno y se la desoxida mediante calentamiento eléctrico. Luego se calienta el equipo nuevamente a 673 K.

Al cabo de cuatro o cinco horas de calentamiento se enfrían nuevamente las trampas T1 y T4 a 78 K y se continúa con el calentamiento otras cuatro horas, desgasificando reiteradas veces las partes metálicas del "Omegatrón" y del manómetro de ionización, renovando al final de cada una, la superficie enfriada de las trampas subiendo el nivel de aire líquido.

Para desgasificar el sistema de evaporación (espiral de cobalto y perchas de tungsteno) el equipo no debe estar a más de 473 K (bajo nivel de gases oxidantes). La desgasificación de la espiral debe realizarse cuidadosamente para evitar una

evaporación prematura (no debe calentarse a una temperatura superior a 1100 K), durante esta operación se debe continuar renovando la superficie enfriada de las trampas y de ser necesario se puede enfriar la trampa T2.

Finalizada la operación anterior se interrumpe el calentamiento y se deja enfriar completamente el equipo. Se cierran las válvulas V1, V2, y V5, se retira el termo de la trampa T2 si fue enfriada y se calienta con su horno. Una vez bien caliente se baja el nivel de aire líquido de las trampas T1 y T4 dejando enfriados únicamente sus respectivos fondos y se las calienta enérgicamente con un mechero, para renovar la superficie de vidrio limpia. Una vez limpias se las deja enfriar, se abren las válvulas que se hallan cerradas y se calienta nuevamente a 673 K.

Repetiendo las operaciones anteriormente descritas es posible llegar, con todo el equipo frío, a presiones del orden de  $10^{-9}$  Pa.

#### II-1-9-c Deposición de la película

Manteniendo la espiral a una temperatura comprendida entre 1000 y 1100 K se enfría con nitrógeno líquido el fondo de la trampa T2. De esta forma se eliminan posibles retrocesos de los gases retenidos en la trampa T1.

Se comienza a elevar gradualmente la temperatura de la espiral controlando mediante la medida de la resistencia el instante en que se detecta conductividad (resistencia mayor de  $10^6 \Omega$ ). En ese instante se enfría la celda sumergiéndola en el interior de un baño de nitrógeno líquido. El crecimiento de la película se controla mediante la medida continua de la resistencia eléctrica, interrumpiendo la evaporación en

todos los ensayos cuando se alcanzaba un valor de  $75\Omega$ .

Se trató en todos los casos de obtener las películas con una misma velocidad de evaporación, para asegurar de esta forma una igual velocidad de crecimiento de los cristales.

La evolución de la composición de la fase gaseosa se muestra en las figuras II-8 y II-9, en ellas se han representado las intensidades relativas ( $I_r$ ) en función de la relación masa-carga ( $m/q$ ) de los iones detectados. Los diagramas a, b de la figura II-8 y c de la II-9, corresponden al equipo caliente a 673 K, durante las diversas etapas conducentes a la obtención de las condiciones de evaporación. El a, tomado previamente a la desgasificación de las partes metálicas, muestra una composición compleja (ver sección II-1-6) constituida esencialmente por: agua, una mezcla de hidrocarburos, nitrógeno, monóxido y dióxido de carbono y probablemente cloruro de hidrógeno (relación  $m/q$  36, proveniente de la descomposición del 1,1,1-tricloro etano). Los picos de  $m/q$  100 y 200 indican la presencia de mercurio. El b, tomado posteriormente, muestra una importante disminución de todas las señales, excepto las relacionadas con el agua. El c, tomado varios ciclos después, presenta una composición similar a la del b. La diferencia entre ambos, está dada por el valor de la presión total (calculada con la ecuación II-7), que ha disminuído casi tres veces. El valor indicado de aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$  Pa, no es afectado por los posteriores ciclos de calentamiento-desgasificación y representa la menor presión que se alcanza con nuestro sistema de vacío a 673 K. El diagrama d, de la figura II-9, corresponde a los preparativos previos a la evaporación, el equipo se encuentra a 473 K aproximadamente y la espiral a 1100 K. En estas condiciones la fase gaseosa está constituida por nitrógeno y agua; la que desaparece a medida que las paredes se enfrían. La presión total ha disminuído aproximadamente 200 veces. La figura II-10, muestra la composición

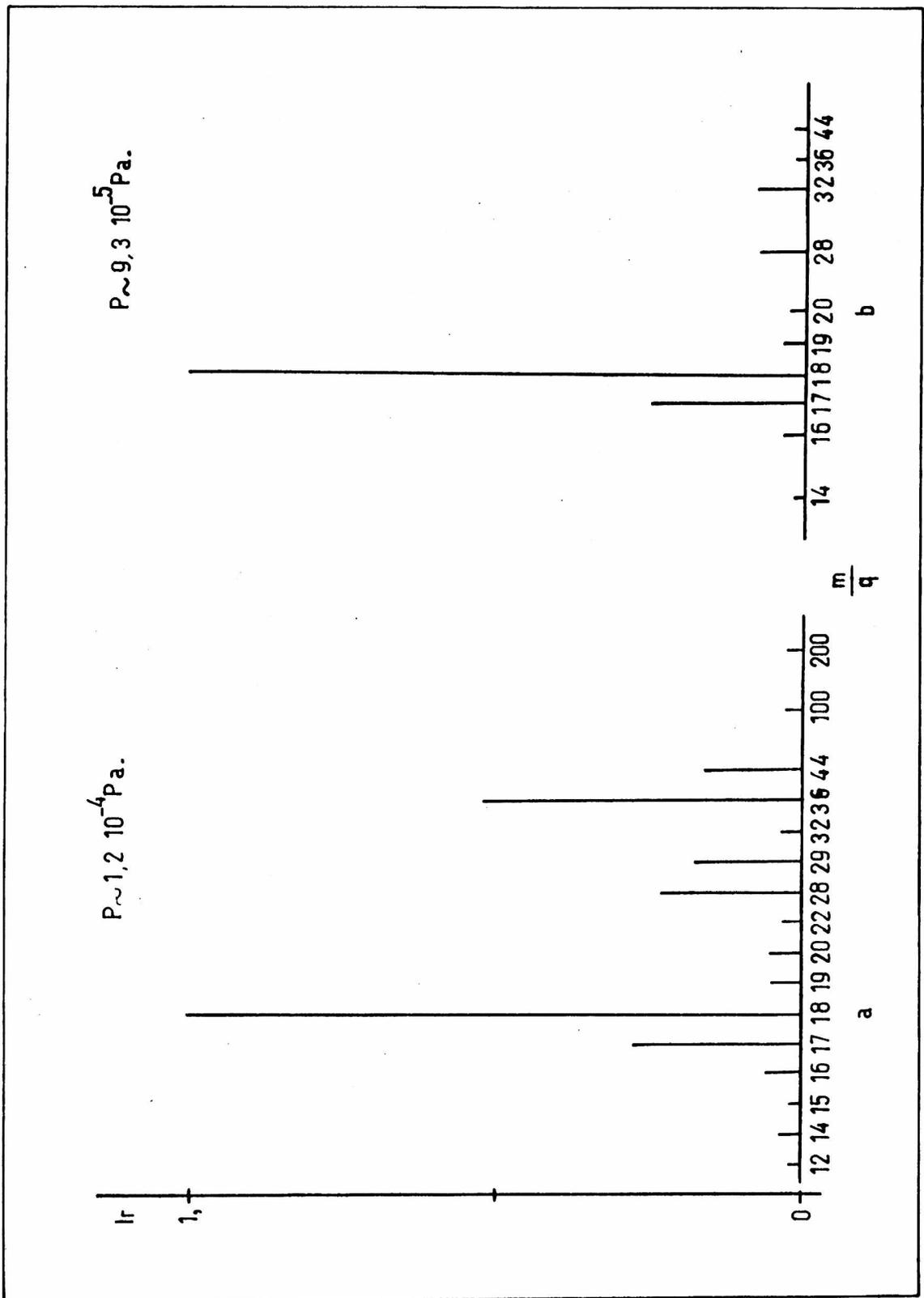


fig. II-8

Diagramas de barras correspondientes a espectros de la fase gaseosa residual luego de ciclos sucesivos de calentamiento desgasificación a 673 K.

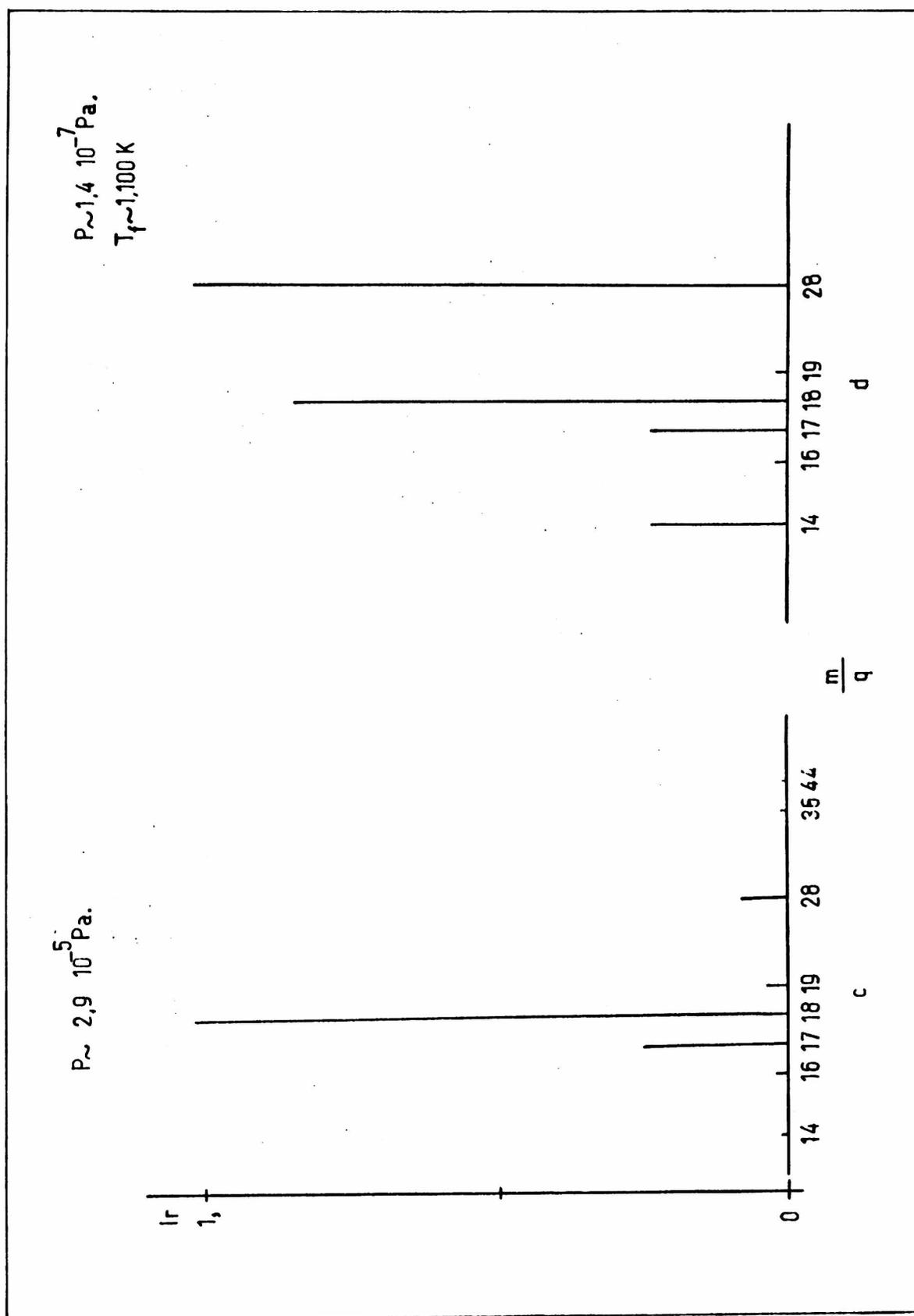


fig.II-9

Diagramas de barras correspondientes a espectros de la fase gaseosa residual, luego de ciclos sucesivos de calentamiento desgasificación con el equipo a 673 K (C), en (d) el equipo se encuentra a 473 K y la espiral a 1100 K.

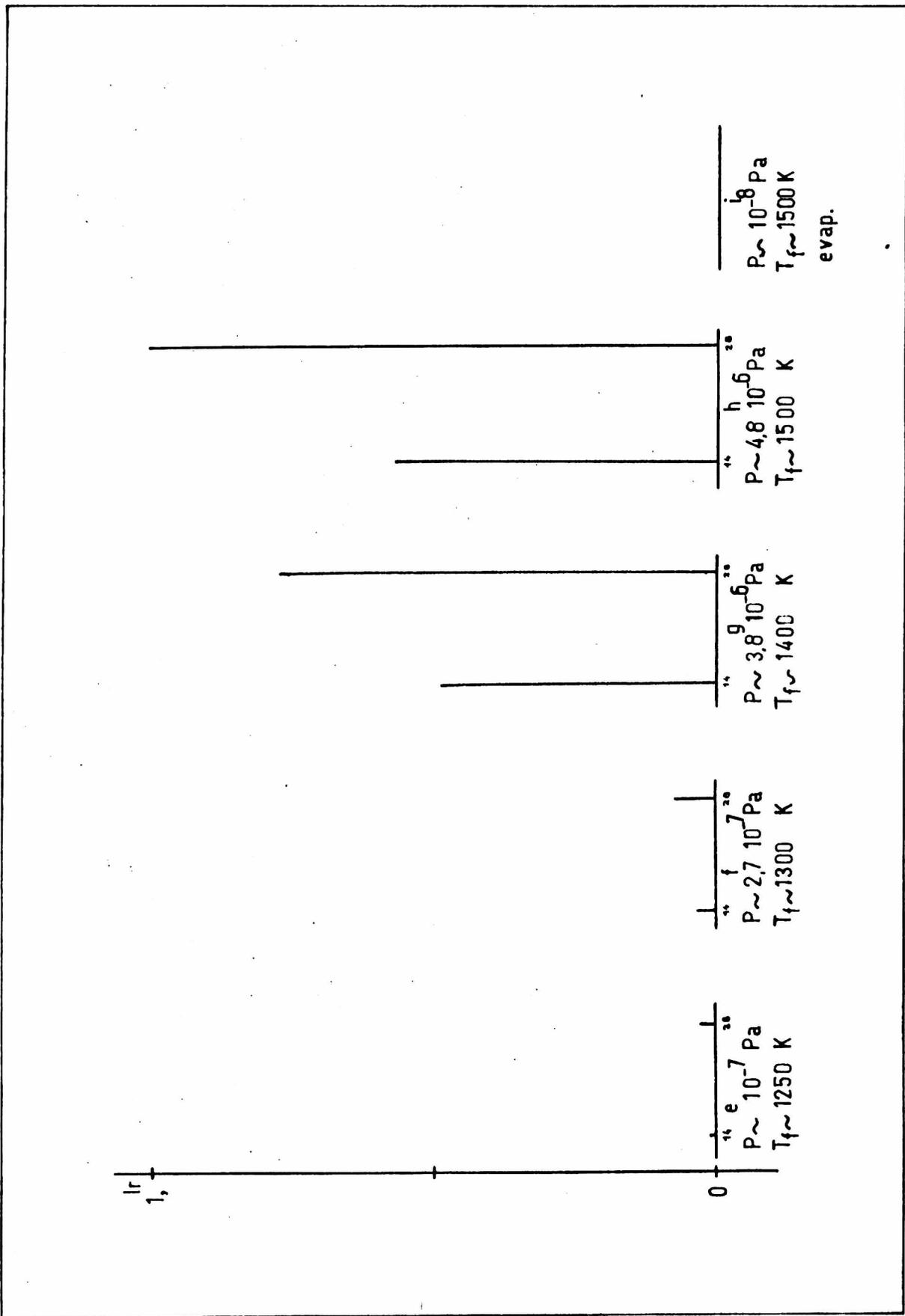


fig.II-10

Diagramas correspondientes a la composición de la fase gaseosa durante el calentamiento para alcanzar la temperatura de evaporación y durante ésta (diagramas h e l).

durante la elevación gradual de la temperatura de la espiral. Las intensidades son relativas a la más intensa que corresponde al diagrama h. El único componente es nitrógeno (ausencia de señal con relación m/q 12) y su intensidad crece a medida que la temperatura del filamento se eleva. En el diagrama k, tomado durante la evaporación de la película, la fase gaseosa ha "desaparecido" para el "Omegatrón" debido a que la celda enfriada a 78 K se comporta como una bomba "getter".

El nitrógeno proveniente del filamento de evaporación fue el único contaminante de las películas detectado. Su eliminación completa no es posible ya que éste se encuentra disuelto (absorbido) en el interior del metal. Su eliminación es un proceso activado y se debe alcanzar una determinada temperatura para lograr una eliminación eficiente. Si esta no se alcanza el proceso es muy lento. Para el cobalto esta temperatura es elevada y se corre el peligro de sublimar sobre la pared de la celda una fina película, que, al ser obtenida en condiciones muy diferentes a las requeridas, puede afectar la morfología del depósito final.

#### II-1-9-d Mediciones

Cuando se interrumpe la deposición y manteniendo a 78 K se continúa midiendo la resistencia en función del tiempo, hasta que se alcanza una velocidad de disminución  $\Delta R/R$  de 0,02 % por minuto.

A continuación se somete la película al tratamiento térmico de recocido, retirando el nitrógeno líquido del recipiente que lo contiene. De esta manera se logra una velocidad de calentamiento del orden de 10 K/m. Cuando esta velocidad disminuye se reemplaza el recipiente por un horno con control

automático de temperatura y se continúa con el recocido a la misma velocidad de calentamiento, hasta alcanzar la temperatura de recocido seleccionada.

Durante esta etapa se miden y registran la sensibilidad fotoespectral para tres longitudes de onda, la resistencia eléctrica, la temperatura y la composición de la fase gaseosa en función del tiempo.

Cuando a la temperatura de recocido, se llega a un  $\Delta R/R$  de 0,01 % por minuto, se mide la sensibilidad fotoespectral para todas las longitudes de onda que se tiene respuesta. Medida que se repite juntamente con la de la resistencia eléctrica para las temperaturas de 273, 196 y 77 K.

Durante la parte final del recocido se rompe la válvula de la ampolla que contiene al agua y se la destila (ver sección II-1-3).

Se procede luego a realizar los agregados de agua, midiendo durante cada uno, la sensibilidad fotoespectral para dos longitudes de onda y la resistencia eléctrica en función del tiempo. Al final de cada agregado se mide la sensibilidad fotoespectral para todas las longitudes de onda que se tiene respuesta.

Una vez agregada la cantidad de agua deseada se realiza la termodesorción, calentando la celda de acuerdo al procedimiento ya descrito (ver sección II-1-8). Durante esta etapa se miden y registran la sensibilidad fotoespectral para tres longitudes de onda, la resistencia eléctrica, la temperatura y la composición de los gases termodesorbidos. Cuando se alcanza una temperatura cinco grados menor a la de recocido se la mantiene constante hasta que la composición de la fase gaseosa no cambie con el tiempo. Se miden entonces la sensibilidad fotoespectral y la resistencia eléctrica para esta temperatura y las de 273, 196 y 77 K. Estas medidas son representativas del estado final de la película tratada con agua

y corresponden al estado inicial de un nuevo ciclo. Así se realizan un total de cuatro tratamientos a cada película.

#### II-1-9-e Determinación del espesor

Finalizada la experiencia se separa la celda del equipo y se lava la película de grafito que la cubre exteriormente. Se extrae el sistema de evaporación, se disuelve la película con unos mililitros de ácido nítrico, calentando si es necesario y se recoge la solución en un matraz aforado.

La cantidad de cobalto disuelto se mide espectrofotométricamente, empleando como reactivo complejante alfa-nitroso-R-sal<sup>(56)</sup>.

El espesor se calcula suponiendo que el área de la película es igual a la superficie interna de la celda (supuesta una esfera de 51,5 mm de radio) y que la densidad de la película es igual a la densidad del metal masivo<sup>(57,58)</sup>.

### III RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### III-1 Perturbaciones introducidas en las medidas por el manómetro de ionización

En la literatura, la perturbación más analizada, es la producida en la lectura de la presión por el "efecto de bombeo" que presentan todos los M.I. Este efecto es una consecuencia del hecho de que las moléculas de los gases, a bajas presiones son extraídas de la fase gaseosa por el filamento incandescente de los M.I. Su magnitud depende de la presión y de la temperatura del filamento.

Menos discutido y generalmente despreciado, es el efecto que tienen los filamentos calientes sobre los gases en estudio. Este, sin embargo, es mucho más importante por las consecuencias que puede producir, tanto sobre las medidas, como en la interpretación de los resultados. El gas en estudio puede ser ionizado o disociado y de esta forma cambiar totalmente la reactividad química del sistema<sup>(59)</sup>. Por ejemplo es bien conocido que el hidrógeno únicamente se adsorbe sobre cobre y sobre oro en presencia de un filamento incandescente<sup>(60,61,62,63)</sup>.

GARBE y colaboradores<sup>(64)</sup> establecieron que el agua en presencia de un filamento incandescente, reacciona con el carbono que siempre contamina al material de éste, produciendo hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y aún hidrocarburos de pesos moleculares mayores.

En la figura III-1 se muestran dos diagramas de barras, de sendos espectros tomados con el "Omegatrón" que ilustran la descomposición del agua por el filamento del M.I. El diagrama a, representa la composición de una muestra de agua in-

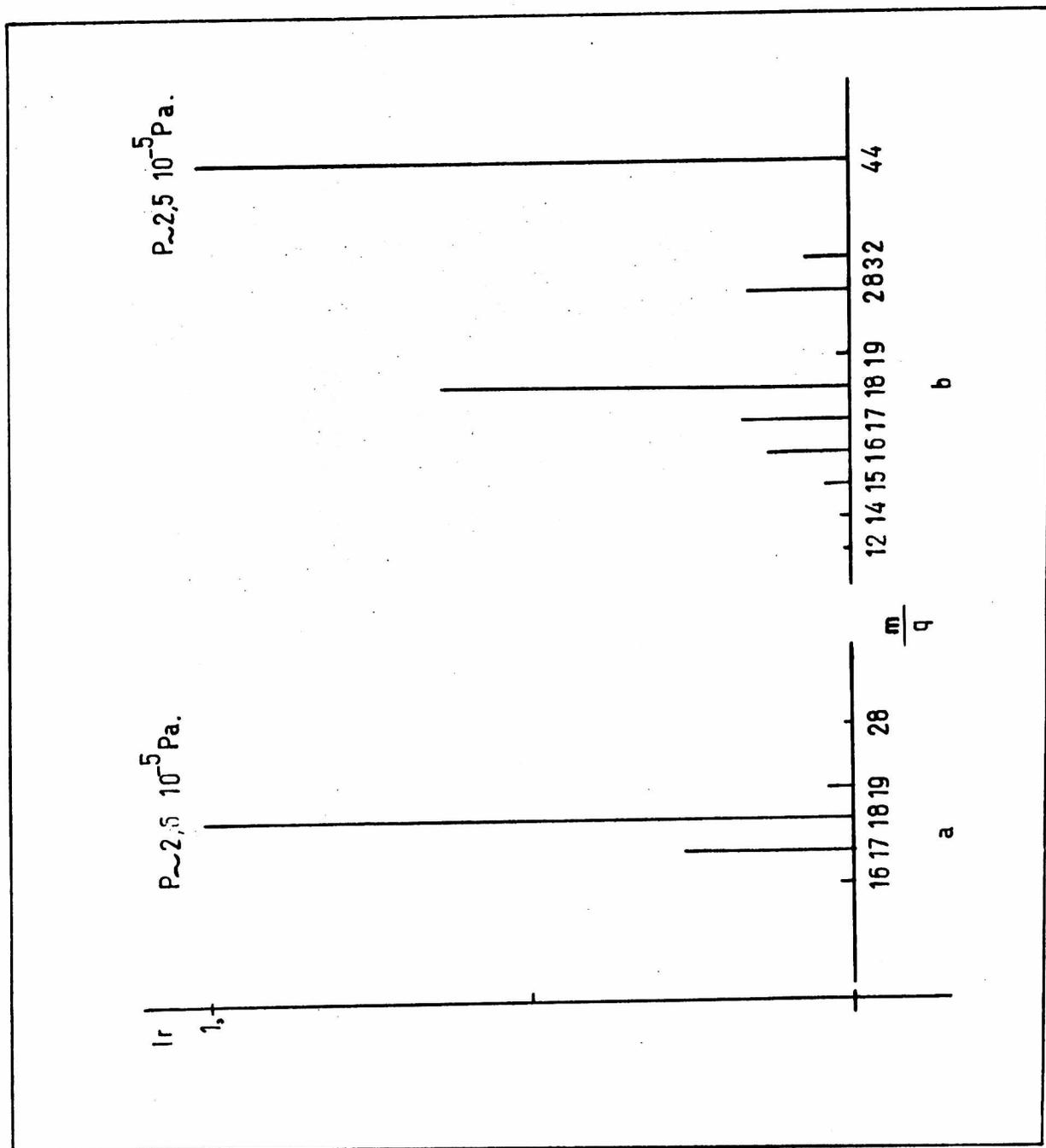


fig.III-1

Descomposición del agua por el M.I.

A - apagado

B - encendido

troducida en el equipo con el filamento del M.I apagado y el b, los resultados al minuto de ser encendido. Se ve que hay una importante producción de compuestos de carbono, representados por las señales que se encuentran para valores de  $m/q$  12, 14, 16, 28 y 44.

La figura III-2 muestra el efecto que tienen sobre la resistencia eléctrica del depósito de Co a 273 K, la adsorción de estos productos. Al tiempo cero se introduce una cierta cantidad de agua con el M.I. encendido. La R.E. se incrementa inicialmente en forma lenta, pero al cabo de aproximadamente 10 min se acelera bruscamente. En 13 min la R.E. del depósito, relativa a su valor inicial, se ha incrementado aproximadamente en 1‰. Se apaga el filamento y casi inmediatamente cesan las variaciones de R.E. Al ser encendido, la R.E. vuelve a incrementarse para estabilizarse en otro valor cuando se apaga el filamento. Claramente los incrementos en la R.E. están relacionados con la incandescencia o no del filamento del M.I. Si a lo largo de todo el proceso se hubiera mantenido encendido el instrumento se atribuirían los incrementos de R.E. a la adsorción del agua sobre el depósito. En cambio el proceso real es producido por la adsorción de los productos de reacción entre el agua y el carbono contaminante del filamento.

### III-2 Perturbaciones introducidas en las medidas por el Omega-trón y por la interacción del agua con las paredes de vidrio del equipo

Como en el Omega-trón los iones son producidos mediante un mecanismo similar al del M.I. se pensó que también debería presentar un efecto perturbador similar, aunque reducido, por-

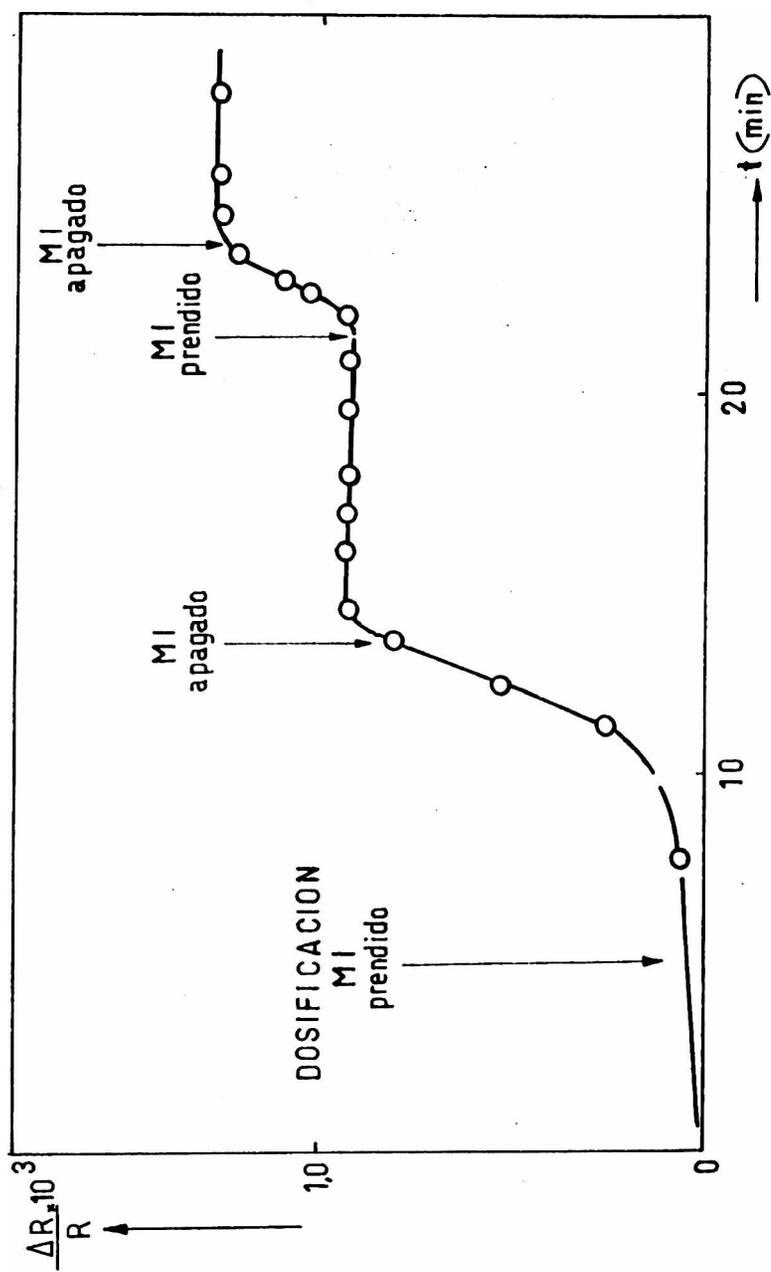


fig.III-2

Efecto del prendido y apagado del M.I. sobre los cambios de R.E. de los depósitos.

que:

- a- el filamento trabaja a menor temperatura
- b- el área incandescente es apreciablemente menor (alrededor de veinte veces).

Las figuras III-3 y III-4 contiene los diagramas de barras de cuatro espectros tomados con el Omegatrón que permiten analizar la capacidad de éste para descomponer al agua y el intercambio de ésta con las paredes de vidrio del equipo.

Los diagramas a y b indican la composición de una muestra de agua a los 5 min y al cabo de 110 min de haber sido introducida. El instrumento fue encendido únicamente para realizar las mediciones. Bajo estas circunstancias se puede estudiar el intercambio del agua con el vidrio.

Para la masa 18, la velocidad media de disminución relativa a su valor inicial es de  $5,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Los incrementos correspondientes a las masas 28 y 44 son de  $6,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  y  $1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  respectivamente.

Por otra parte, el diagrama c indica la composición de otra muestra de agua. En este caso, el instrumento se mantuvo encendido durante la dosificación y a lo largo del tiempo transcurrido entre las mediciones (115 min). En consecuencia, el diagrama d, involucra no sólo la descomposición del agua por el filamento sino también el intercambio con las paredes de vidrio.

Para la masa 18, la velocidad media de desaparición relativa al valor inicial es de  $6,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  y los correspondientes a las masas 28 y 44 son  $1,1 \times 10^{-1}$  y  $2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  respectivamente.

Comparando con los valores anteriores éstos se han alterado apreciablemente lo que indica la presencia de ambos efectos.

El objeto de presentar estos resultados no es para realizar un análisis de los procesos involucrados, sino únicamen-

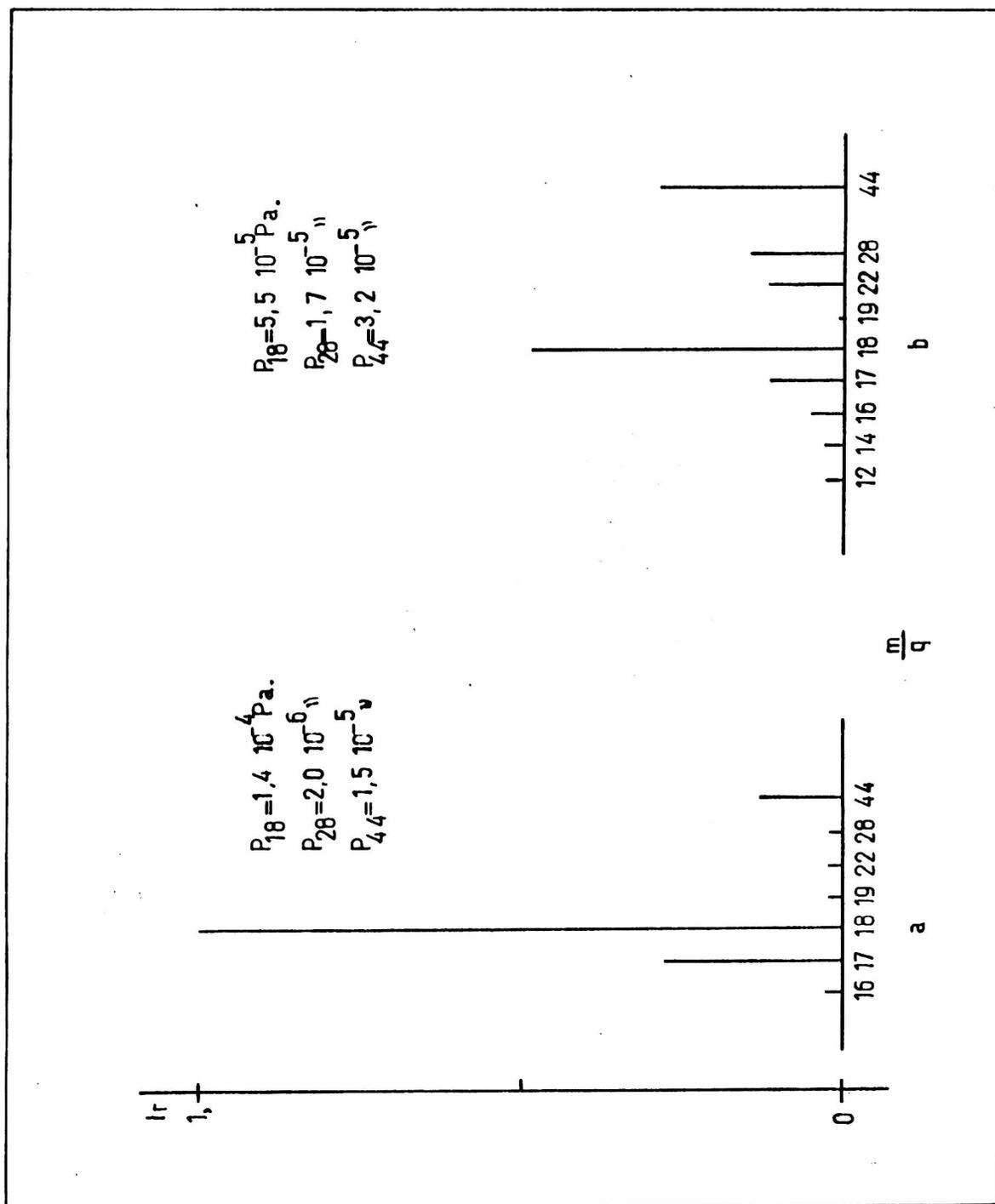


fig. III-3

Diagrama de barras de espectros tomados a los 5 y 110 min. de dosar una muestra de agua. Omegatrón apagado entre dicho intervalo.

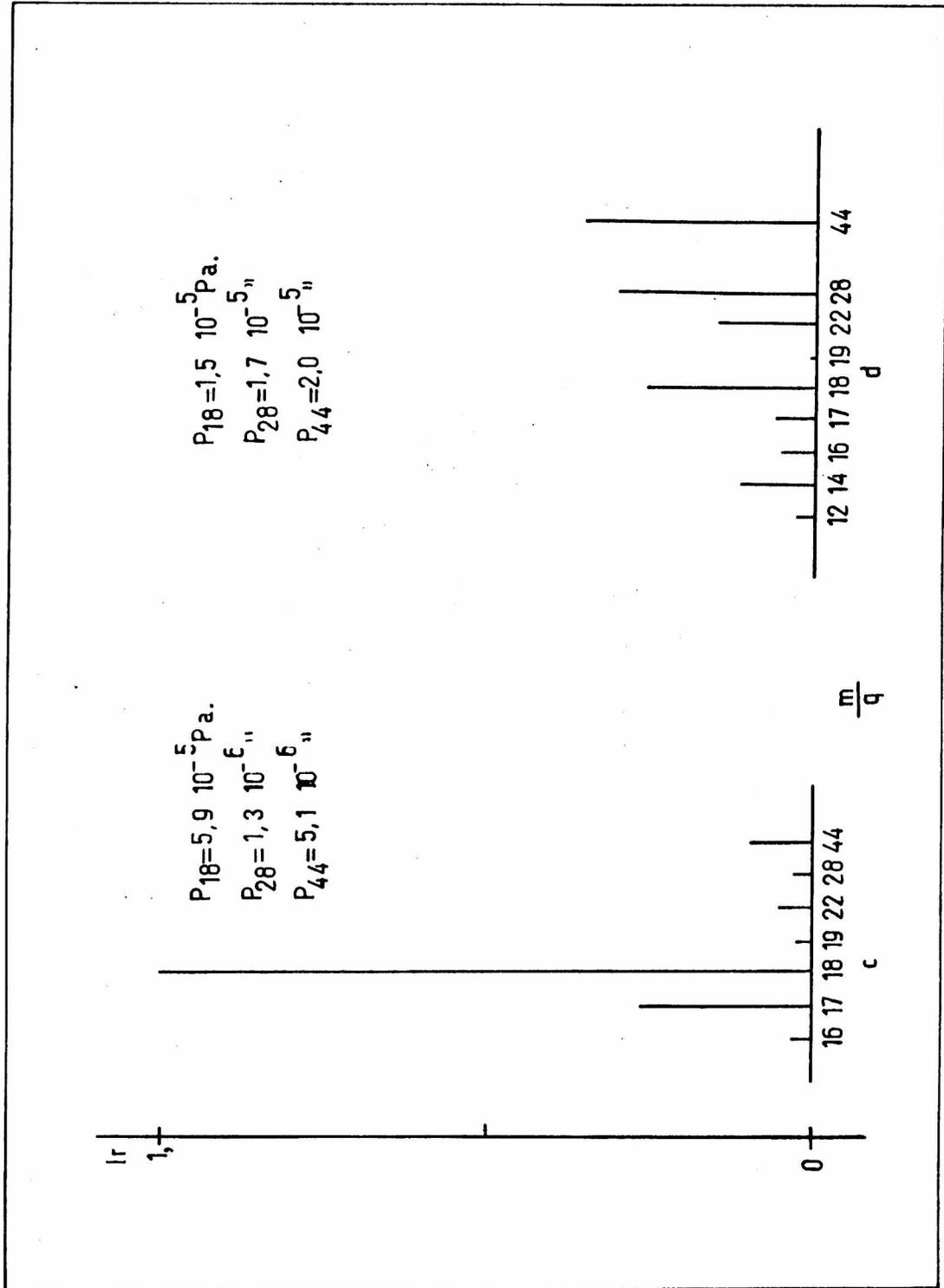


fig. III-4

Diagramas de barras de espectros tomados a los 5 y 110 min. de dosar una muestra de agua. Omegatrón encendido entre dicho intervalo.

te el de establecer su existencia para, de esta manera, respaldar las condiciones operativas elegidas en la realización del trabajo:

- a- mantener el M.I. apagado
- b- realizar las mediciones con el sistema bajo permanente evacuación.

Así, la adsorción de posibles contaminantes sobre las películas se mantiene en un nivel mínimo.

La elección de esta forma operativa perjudica algunas de las medidas y complica los cálculos: por un lado el límite superior de presiones que podemos medir se reduce de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  Pa al no emplear al M.I.; por otro lado el análisis de las curvas de desorción a volumen abierto es más complicado que si se realiza a volumen cerrado.

### III-3 Caracterización de las películas recién evaporadas

Las películas obtenidas mediante condensación de los vapores provenientes de un filamento incandescente, sobre un sustrato amorfo a 78 K son policristalinas.

BUCKEL<sup>(65)</sup>, encontró por este método, que aún a las más bajas temperaturas accesibles (2 - 4 K), los metales comunes condensan formando cristales. Estos, son lo suficientemente grandes como para dar diagramas de difracción característicos del metal masivo, al ser examinados, a dichas temperaturas en el microscopio electrónico.

Esto es una consecuencia de que aún a estas bajas temperaturas, los depósitos no crecen solamente por captación de átomos de la fase vapor, sino también de los que difunden sobre el sustrato.

Estos cristales, adoptan posiciones relativas aleatorias

y están separados por brechas, las que le confieren a los depósitos estructuras muy porosas, que son las responsables de las elevadas resistividades de las películas respecto de los metales masivos.

Los depósitos de cobalto con un espesor promedio de 14 nm envejecidos a 78 K poseen resistividades del orden de  $100 \mu\Omega\text{cm}$ . Este valor es aproximadamente 160 veces mayor que la resistividad<sup>(66)</sup> del metal masivo.

La F.T. promedio de 12 depósitos es 4,43 eV, con una desviación estandar de  $\pm 0,01$  eV; menor que el error del método fotoeléctrico que, en esta región del espectro es de  $\pm 0,02$  eV.

Esta muy buena reproducibilidad de la F.T. de las películas es indicativa de que todos los depósitos poseen una misma composición superficial.

El valor de 4,43 eV encontrado para las películas envejecidas a 78 K es 0,05 eV menor al encontrado por BORRAJO<sup>(67)</sup>, quien empleó el mismo método.

Este valor de F.T. debe ser menor que el correspondiente al metal masivo ya que la F.T. depende del tamaño de los cristalitos a través del potencial químico  $\mu$  y de los planos cristalográficos expuestos a la radiación a través del potencial de superficie  $\chi$ .

#### III-4 Evolución de la resistencia eléctrica en función de la temperatura

Como hemos dicho, las películas metálicas depositadas por evaporación, poseen resistencias específicas mayores que las correspondientes al metal masivo.

Cuando la temperatura es elevada por sobre la de prepara-

ción, su R.E. disminuye irreversiblemente.

Este tratamiento térmico se denomina recocido y la disminución de R.E. observada es consecuencia de la eliminación de defectos. Si se interrumpe el recocido y el depósito es enfriado o calentado a temperaturas inferiores a la previamente alcanzada, solamente ocurren cambios reversibles de R.E.

Se puede suponer que durante el recocido hasta 373 K, se eliminan únicamente defectos puntuales<sup>(68,69)</sup> (vacancias intersticiales). Su movilidad aumenta rápidamente con la temperatura y para cada valor de ésta siempre desaparece un tipo de defecto<sup>(69)</sup>.

El exceso de defectos puntuales puede desaparecer ya sea por migración o sumideros fijos o por recombinación. En los cristales reales, los sumideros, son las superficies externas y las internas (contorno de grano, dislocaciones).

Si suponemos que el proceso de eliminación de defectos es difusional aleatorio, el número de éstos decae como una suma de exponenciales amortiguadas en el tiempo, con un tiempo característico proporcional al coeficiente de difusión. La solución a tiempos largos será siempre una exponencial simple, ya que los términos de orden mayor decaerán más rápidamente. Si la concentración inicial de defectos y la distribución de sumideros, son ambas aleatorias, la ley exponencial se verificará durante el curso completo de las observaciones. En este caso la dependencia con el tiempo es equivalente a un proceso cinético de primer orden:

$$\frac{dn}{dt} = -K n \quad \text{III-1-1}$$

$$K = \alpha D$$

III-1-2

$$D = D_0 \exp(-\Delta Q / R T) \quad \text{III-1-3}$$

ecuaciones en las que  $n$  representa la concentración de defectos puntuales al tiempo  $t$ ;  $D$  el coeficiente de autodifusión, pues los defectos involucran átomos de la misma naturaleza que los del retículo y  $\Delta Q$  la energía de activación para esa autodifusión. El factor preexponencial  $D_0$ , contiene términos entrópicos combinados con parámetros reticulares y estadísticos.  $\alpha$  puede ser evaluada para estructuras geométricas sencillas, resolviendo la ecuación de difusión, con adecuadas condiciones de contorno.

#### III-4-1 Recocido a temperatura constante o envejecimiento

Una vez finalizada la evaporación o alcanzada la temperatura máxima de recocido, se observa una lenta disminución de la R.E. de los depósitos en función del tiempo.

Este proceso se puede analizar integrando la ecuación III-1-1 respecto al tiempo. De esta forma y reemplazando el valor de  $K$  dado por la ecuación III-1-2 se obtiene:

$$\ln ( n / n_0 ) = - \alpha D t \quad \text{III-2}$$

expresión en la que  $n_0$  es la concentración inicial de defectos al tiempo  $t = 0$ .

Si todos los defectos eliminables contribuyen de igual forma a la R.E., la concentración de defectos presentes al tiem-

po t será proporcional a la resistencia residual (R.R)  $R_r$ , del depósito.

La R.R. y la R.E. están relacionadas por:

$$R_r(t) = R_p(t) - R_p(\infty) \quad \text{III-3}$$

donde  $R_p(t)$  y  $R_p(\infty)$  son respectivamente, las resistencias de las películas a un tiempo  $t$  y a otro lo suficientemente largo como para que prácticamente hayan sido eliminados la totalidad de los defectos.

Reemplazando la ecuación III-3 en la III-2 obtenemos:

$$\ln R_r(t) / R_r(0) = -\alpha D t \quad \text{III-4}$$

Una representación gráfica del  $\ln R_r(t)$  en función del tiempo deberá ser una recta con pendiente  $-\alpha D$ .

Conocida la pendiente, empleando la ecuación III-1-3 se puede calcular la energía de activación  $\Delta Q$ .

$$\alpha D = \alpha D_0 \exp(-\Delta Q / R T) \quad \text{III-5}$$

El significado explícito de  $\alpha$  y del factor preexponencial  $D_0$  está dado por<sup>(70)</sup>:

$$\alpha = 1 / L^2 \quad \text{III-6-1}$$

$$D_0 = \gamma a^2 \nu_0 \exp(\Delta S / R) \quad \text{III-6-2}$$

donde:  $\delta$  es el número de átomos del retículo asociados a la eliminación de un defecto;  $a$  es el tamaño del salto elemental durante la migración del defecto;  $\nu_0$  es la frecuencia de oscilación del defecto, supuesto que se comporta como un oscilador armónico;  $L$  es la distancia media recorrida por un defecto antes de ser eliminado y  $\Delta S$  es la entropía de autodifusión de los defectos.

### III-4-2 Resultados

En las figuras III-5, III-6 y III-7 se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales a la teoría. Se han representado los valores del  $\ln R_r(t)$  en función del tiempo, para recocidos realizados a 78, 323 y 373 K. Los valores de la resistencia residual se calcularon mediante la ecuación III-3, a partir de los datos experimentales de la evolución de la R.E. con el tiempo para las diferentes temperaturas de recocido. El valor de  $R_p(\infty)$  que se empleó en cada caso, fue obtenido por extrapolación de una gráfica de la R.E. vs.  $t$ .

En todos los casos los valores experimentales ajustan a una línea recta, tal como predice la ecuación III-4.

La tabla III-1 contiene un resumen de los resultados obtenidos. En su primera columna se indican los espesores de los depósitos; en la segunda las temperaturas de recocido; en la tercera los valores de las pendientes ( $\propto D$ ); en la cuarta el coeficiente de difusión y en la quinta las energías de activación obtenidas mediante las ecuaciones III-5, III-6-1 y III-6-2.

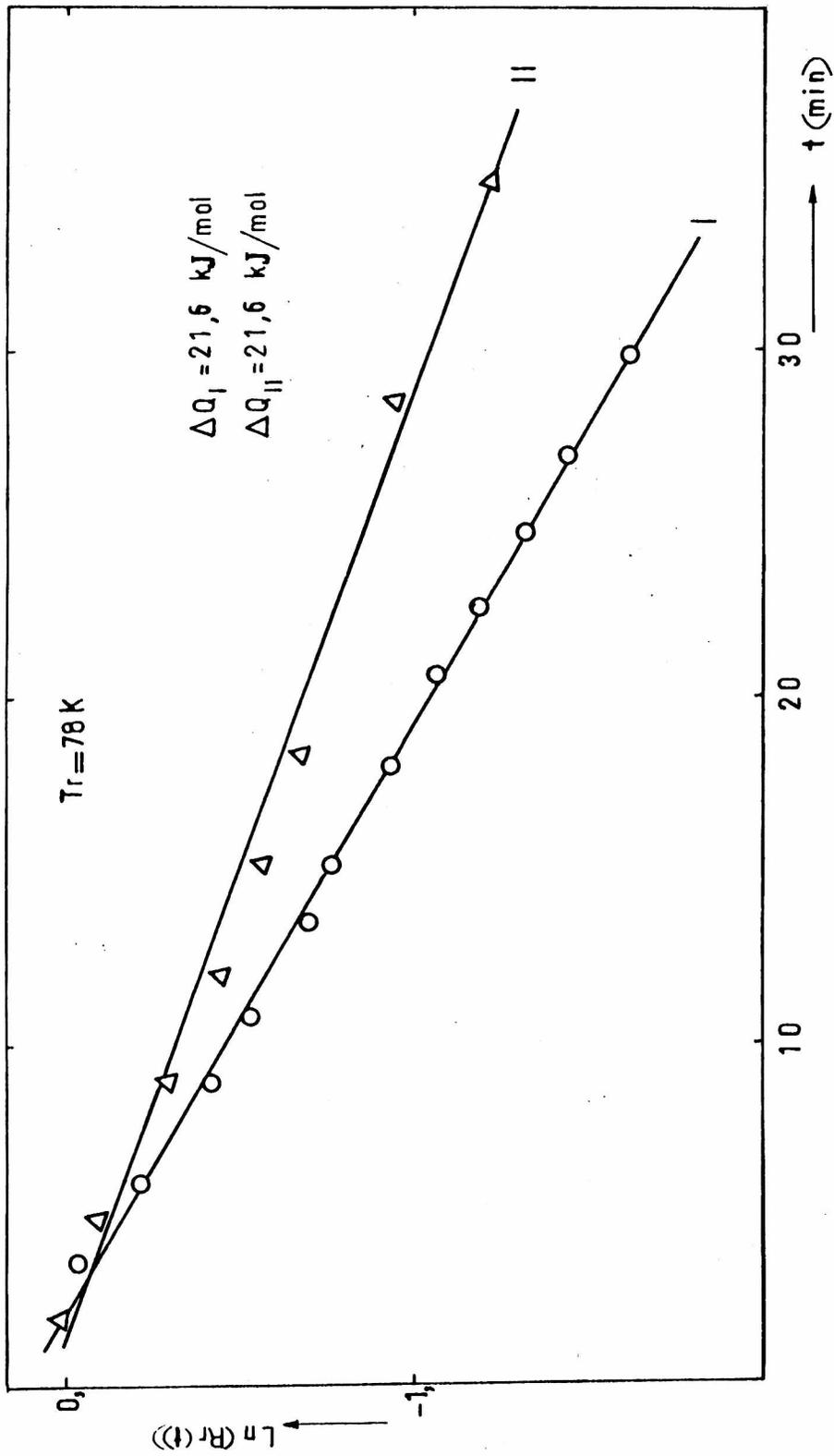


fig.III-5

Eliminación de defectos a 78 K.

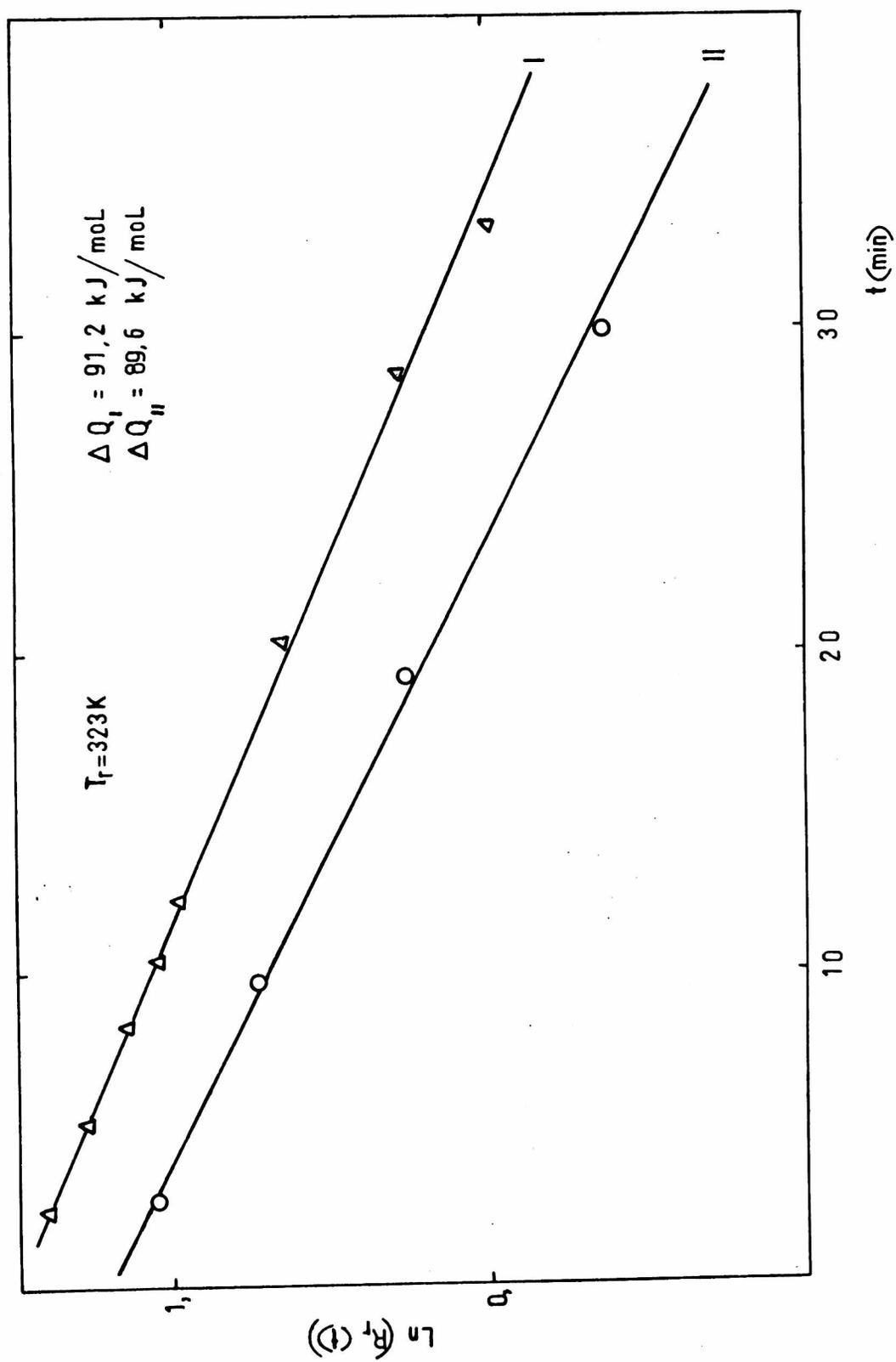


fig.III-6

Eliminación de defectos a 323 K.

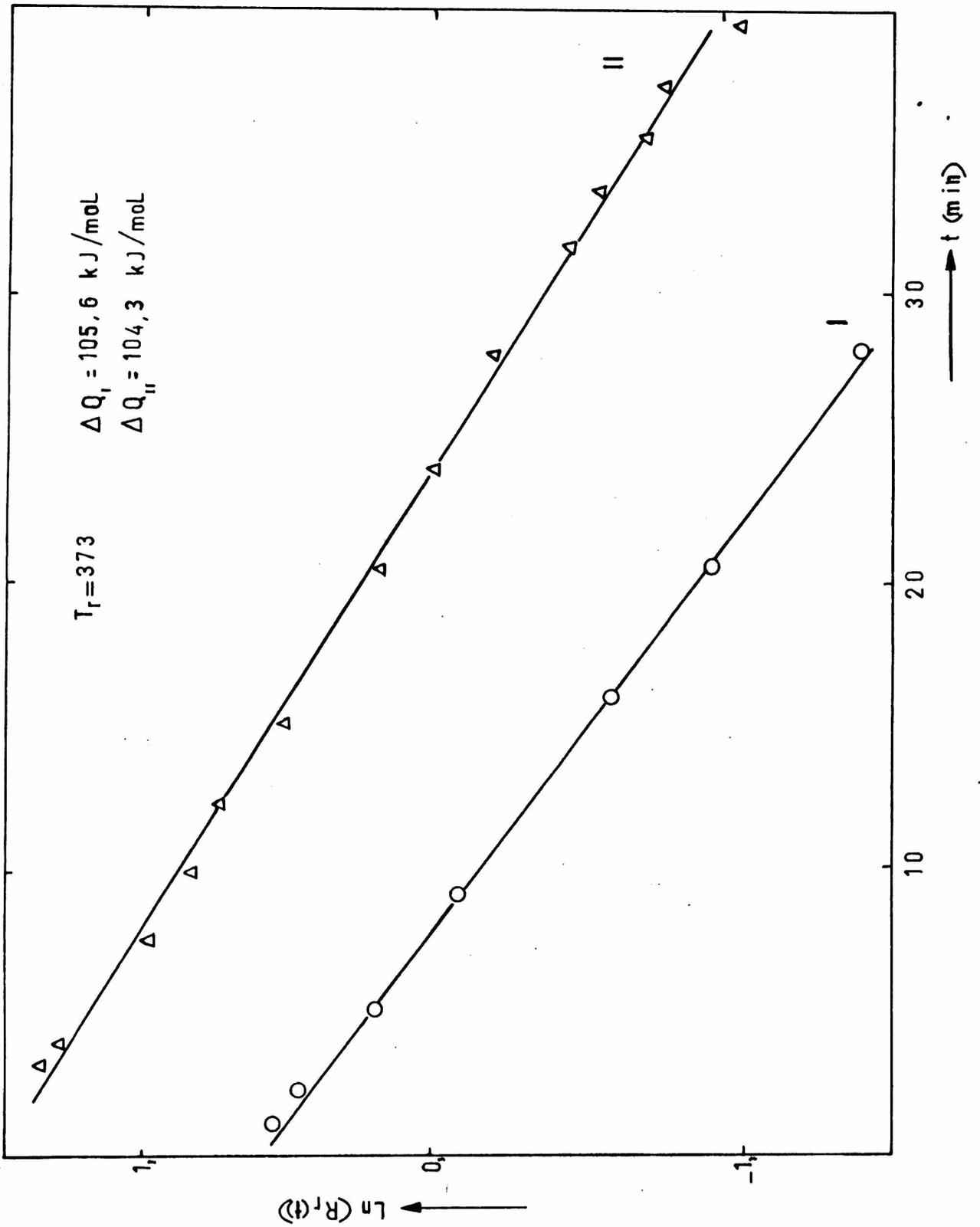


fig.III-7

Eliminación de defectos a 373 K.

d (nm)	T <sub>r</sub> (K)	$\propto D \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	D (nm <sup>2</sup> x s <sup>-1</sup> )	$\Delta Q$ (kJ x mol <sup>-1</sup> )
18	78	17,5	0,54	20,9
13	78	13,7	0,26	21,4
14	78	10,8	0,21	21,5
14	78	10,8	0,21	21,5
11	78	15,0	0,19	21,6
14	78	12,3	0,25	21,4
13	78	10,3	0,18	21,6
10	323	9,1	0,09	91,2
11	323	9,3	0,17	89,6
14	323	10,8	0,21	88,8
16	372	10,5	0,26	101,9
14	372	6,3	0,12	106,1
11	373	6,3	0,09	105,6
14	374	7,0	0,14	104,3
13	370	6,7	0,12	103,8
14	373	8,4	0,17	103,5

Tabla III-1

Para realizar los cálculos le hemos asignado a los parámetros contenidos en las ecuaciones III-6-1 y III-6-2, los siguientes valores<sup>(71)</sup>:

$\gamma = 12$  número de vecinos más próximos en el retículo hexagonal compacto del cobalto

$a = 0,4$  nm valor medio de los parámetros reticulares del cobalto

$\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$

$L = d$  espesor de la película

$\Delta S = R$  constante general de los gases ( $8,314 \text{ k J mol}^{-1} \text{ x K}^{-1}$ )

Se puede observar en la tabla que hay importantes diferencias en los valores del coeficiente de difusión  $D$ , aún para una misma temperatura de recocido (diferentes pendientes de las rectas). Pero, afortunadamente estas diferencias no se traducen a los valores de las energías de activación  $\Delta Q$ .

Un análisis de las ecuaciones III-5, III-6-1, III-6-2 y de los valores asignados a los parámetros que ellas contienen indica que  $\Delta Q$  está fuertemente dominada por el factor preexponencial y por la temperatura de recocido. Asignándole al coeficiente de difusión un valor típico de  $0,15 \text{ nm}^2/\text{s}$  se encuentra que la energía de activación está aproximadamente dada por:

$$\Delta Q = \frac{T_r}{3,6} \quad \text{III-7}$$

si la temperatura se expresa en K la energía está dada en  $\text{k J/mol}$ . Con esta ecuación se calculan valores de 21,7; 89,9 y 103,8  $\text{k J/mol}$  para las temperaturas de recocido de 78, 323 y 373 K respectivamente.

Esta dependencia entre  $\Delta Q$  y  $T_r$  no debe llamar la atención ya que fue dada implícitamente en una de las hipótesis del modelo: "para cada temperatura siempre desaparece un tipo de de-

fecto ".

La realidad del proceso de recocido probablemente no sea tan simple, pues las películas obtenidas por condensación de un vapor poseen gran número de defectos diferentes. Para cada temperatura, estos defectos pueden ser eliminados por medio de procesos que requieren diferentes energías de activación. Como la medición de la R.E. no tiene en cuenta este hecho es muy probable que para cada temperatura se obtenga una energía de activación promedio, fuertemente dependiente de la temperatura.

#### III-4-3 Recocido a temperatura variable

Durante este proceso se ponen de manifiesto dos fenómenos con efectos opuestos sobre la R.E. de los depósitos, por un lado el incremento con T característico de los metales (interacción electrón- fonón) y por otro lado la disminución provocada por la eliminación de defectos reticulares.

En todos los casos se observó que predomina el segundo efecto, como se muestra en el ejemplo dado en la figura III-8. La curva superior (círculos), muestra la disminución irreversible de la R.E. de una película al ser calentada de 78 a 373 K. Una vez recocida (triángulos) se observan únicamente cambios reversibles de R.E. con T. Esta curva comprueba el comportamiento metálico que poseen las películas recocidas y que se manifiesta un coeficiente de temperatura de la R.E. positivo.

En términos generales durante el recocido las películas disminuyen su R.R. en aproximadamente un 85 %.

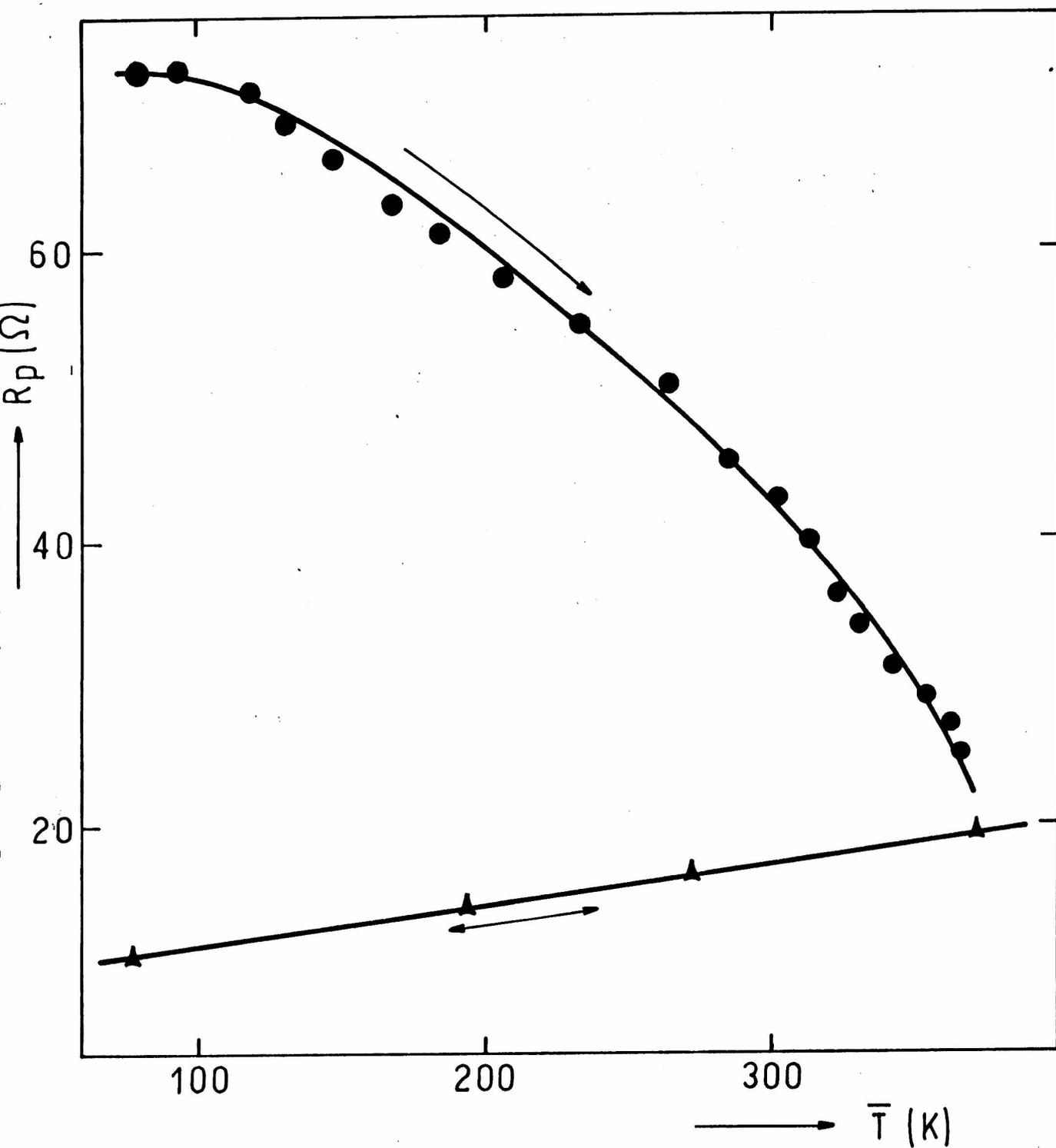


fig. III-8

Recocido temperatura variable 78 ---- 373 K. Se ha representado la disminución de la R.E. con la temperatura.

### III-5 Evolución de la función trabajo con la temperatura

Al aumentar la temperatura del depósito durante el recocido se produce un incremento en la F.T. y una disminución en la constante B (ver ecuación II-14).

Evidentemente durante el recocido las películas sufren importantes modificaciones estructurales. Al aumentar la velocidad de difusión de los átomos, se eliminan gran variedad de defectos y aumenta el tamaño de los cristalitas. También, se produce una reorientación de los planos cristalográficos superficiales creciendo la concentración de aquellos con empaquetamiento compacto<sup>(72,73,74)</sup>. Todos estos procesos conducen a incrementos de F.T.

En la figura III-9 se representó el valor calculado de la F.T. (en eV) a medida que aumenta la  $T_r$  para dos casos típicos. El comportamiento es similar hasta que alcanzada una temperatura de 200 K, a partir de la cual el depósito II sufre incrementos de su F.T. mayores que el I. Finalizado el recocido los incrementos de F.T. son para el depósito I de 0,34 eV y para II de 0,64 eV.

El incremento adicional encontrado en la F.T. para diferentes depósitos recocidos a una misma T puede relacionarse con las diferentes cantidades de material preevaporado durante la desgasificación de la espiral aunque, su espesor probablemente nunca superó al de una monocapa y su R.E. era mayor que  $10^6 \Omega$ . El efecto de este depósito preevaporado puede apreciarse en la tabla III-2. En ella: en la primera columna se ha tabulado el valor inicial de la F.T. para la película recocida a 78 K, en la segunda la temperatura de recocido y en la tercera la F.T. de los depósitos finalizado el recocido medida a 78 K.

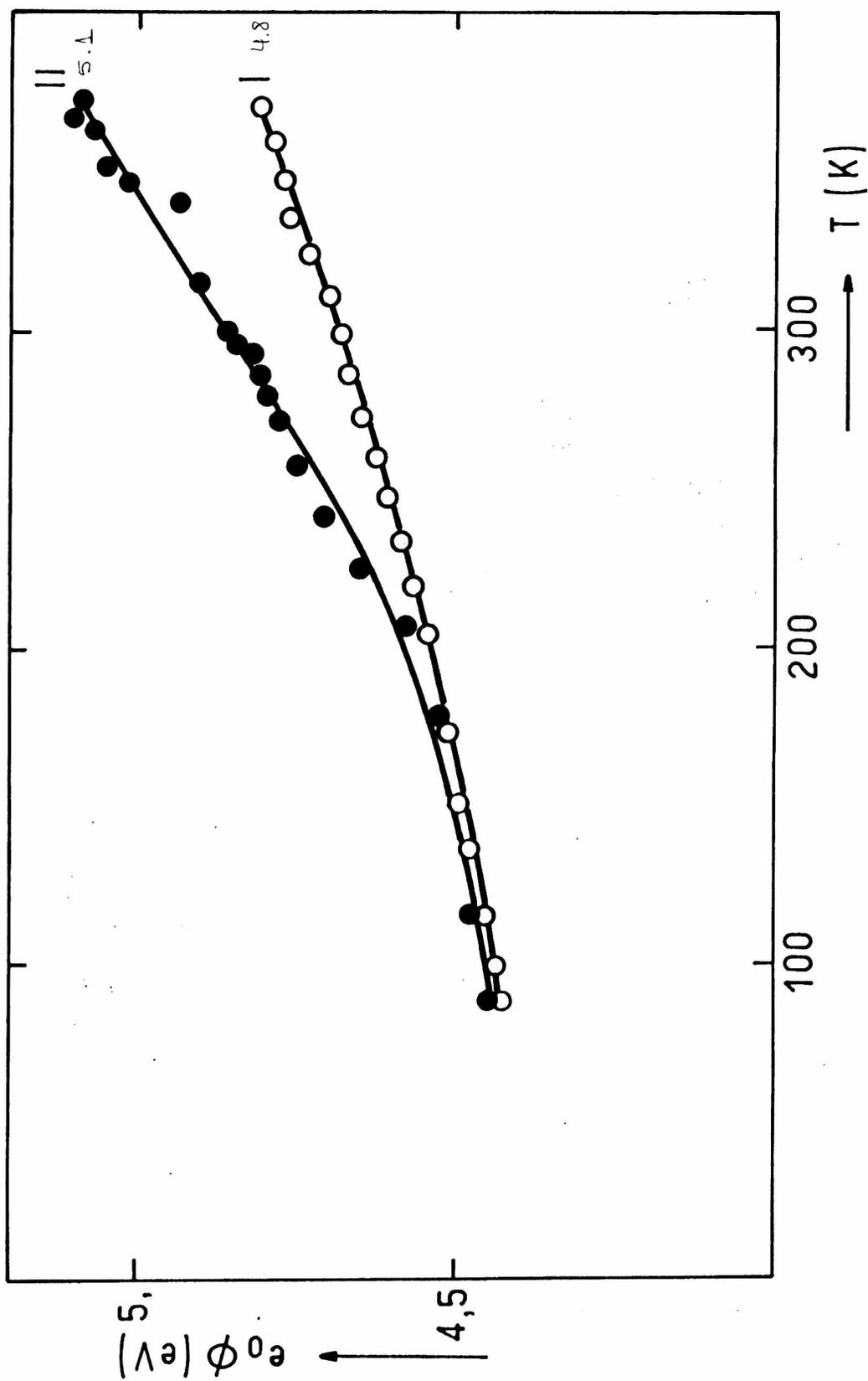


fig.III-9

Evolución de la función trabajo con la temperatura de recocido. Depósito I sin preevaporación.

" II con "

$e_0\phi_{in.}$ (medido a 78 K) (eV)	$T_r$ (K)	$e_0\phi_{fin.}$ (medido a 78 K) (eV)
4,43	323	4,83
4,42	323	5,03
4,43	323	5,00
4,44	323	4,82
4,43	323	4,85
4,45	373	4,82
4,45	372	5,09
4,41	375	5,12
4,43	373	4,93
4,42	373	4,80
4,45	373	5,16
4,43	370	4,81
4,43	473	4,82

Table III-2

De la tabla resulta un valor promedio de F.T. de 4,93 eV para los depósitos recocidos. Este valor es 0,07 eV menor al dado por HOLZL<sup>(75)</sup>, 0,04 eV al comunicado por HALL<sup>(39)</sup> y 0,07 mayor que el encontrado por BORRAJO<sup>(76)</sup> (todos medidos empleando el método fotoeléctrico).

En la tabla se ve que independientemente del valor de Tr hay un promedio mínimo de 4,82 eV para la F.T., que probablemente sea el menor afectado por la preevaporación y lo adoptaremos como característico de los depósitos de cobalto recocidos a una temperatura comprendida entre 323 y 473 K. Todos nuestros valores que difieran en forma apreciable de éste han sido alterados por la preevaporación.

El mecanismo por el cual la preevaporación puede incrementar la F.T. de las películas puede interpretarse cualitativamente en términos de la teoría de formación de películas a través de una modificación de la barrera de nucleación<sup>(77)</sup>. El depósito preevaporado por efecto de la elevada temperatura (se deposita a 473 K y es recocido a 673 K) adquiere una estructura compacta<sup>(78)</sup> (además de sufrir una intensa oxidación por el agua que se desorbe del vidrio a temperaturas mayores que 473 K). Esto significa que se han modificado las características del sustrato y el depósito condensado sobre él adquiere, por crecimiento epitaxial durante el recocido una estructura más perfecta y compacta. Es decir, presenta una menor concentración de defectos tanto en el seno como en la superficie y expone una mayor concentración de planos densamente empaquetados. Como consecuencia su F.T. es mayor y sus características estructurales para estudios de adsorción diferentes.

### III-6 Caracterización de las películas recocidas

Siempre que las películas sean sometidas a temperaturas por debajo de la de recocido sólo sufren cambios reversibles en su R.E. y dentro de las dispersiones experimentales (menor que el error del método) poseen valores constantes de F.T.

Los coeficientes de temperatura de la R.E. son positivos (figura III-8), lo que indica un mecanismo de conducción esencialmente metálico. Sin embargo la resistencia específica de las películas es mucho mayor que la del metal masivo:  $30 \mu\Omega \times \text{cm}$  frente a  $0,6 \mu\Omega \times \text{cm}$  a  $78 \text{ K}^{(66)}$ . En consecuencia aún después de recocidas la concentración de defectos es apreciable, lo que impone restricciones al movimiento de los electrones de conducción. La mayoría de estos defectos recién pueden ser eliminados mediante recocido a temperaturas mayores que la de "DEBYE". Para cobalto ésta es de  $450 \text{ K}$  y al trabajar en equipos de vidrio la contaminación con agua desorbida a temperaturas mayores que  $450 \text{ K}$  no permite su realización.

### III-7 Adsorción de agua sobre películas limpias

#### III-7-1 Cambios en la función trabajo y en la resistencia eléctrica

Diferentes investigadores señalan que la adsorción de gases sobre metales de transición a bajas temperaturas se produce mediante un mecanismo no activado<sup>(52,79,80)</sup>. Por lo que, toda molécula que choca con la superficie es inmediatamente adsorbida y el proceso sería instantáneo.

Como se mencionó en la sección II-1-9-d, durante la dosificación del agua se midieron en función del tiempo la R.E. y la F.T., además de analizar la composición de la fase gaseosa con el E.M. Este en ninguno de los dosajes realizados indicó la presencia de agua. En consecuencia, las moléculas de agua que ingresan a la celda son retenidas inmediatamente por el depósito a 78 K.

El análisis del efecto que tiene la adsorción de agua sobre la R.E. y la F.T. es conveniente realizarlo en función del valor inicial de esta última propiedad. Películas que poseen valores de F.T. alrededor de 4,82 eV incrementan su R.E. y disminuyen su F.T., mientras que las que poseen valores mayores disminuyen tanto su R.E. como su F.T. por adsorción de agua.

Las figuras III-10 y III-11 muestran este comportamiento diferente para el caso de dos películas con F.T. de 4,80 y 5,13 eV respectivamente. En ellas se representó en función del tiempo, las variaciones relativas al máximo de la F.T. (curva A) y de la R.E. (curva B) durante la dosificación de  $1,7 \times 10^{16}$  moléculas de agua.

En los dos depósitos la F.T. disminuye rápidamente y en aproximadamente 1 min se alcanza un valor constante. La disminución es mayor para el depósito de más elevado valor inicial de F.T.

Por el contrario, los cambios en la R.E. son totalmente diferentes. El depósito con baja F.T. inicial (figura III-10-B) incrementa su resistencia eléctrica, inicialmente en forma rápida, para luego hacerlo más lentamente. En cambio, el de mayor F.T. (figura III-11-B) disminuye su R.E. en forma rápida, alcanzando el máximo en pocos minutos.

Debemos hacer notar que siempre hemos observado que, los incrementos de R.E. transcurren mucho más lentamente que las disminuciones. Lamentablemente la reproducibilidad en los

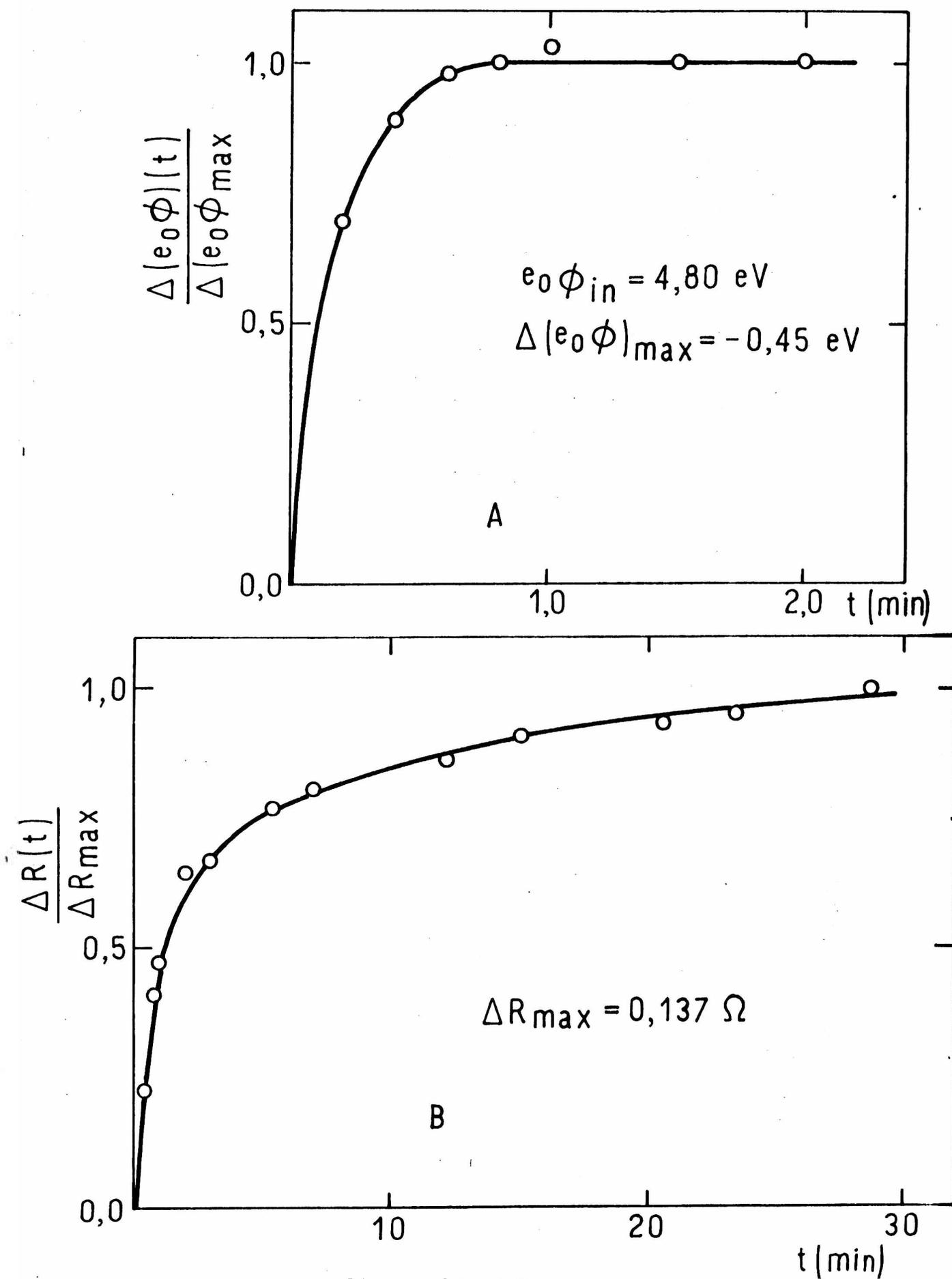


fig. III-10

Incremento de la R.E. (curva B) y disminución de la F.T. (curva A) relativas a sus máximos, en función del tiempo, durante la dosificación de  $1,7 \times 10^{16}$  moléc. de agua, para un depósito de F.T. inicial de 4,80 eV.

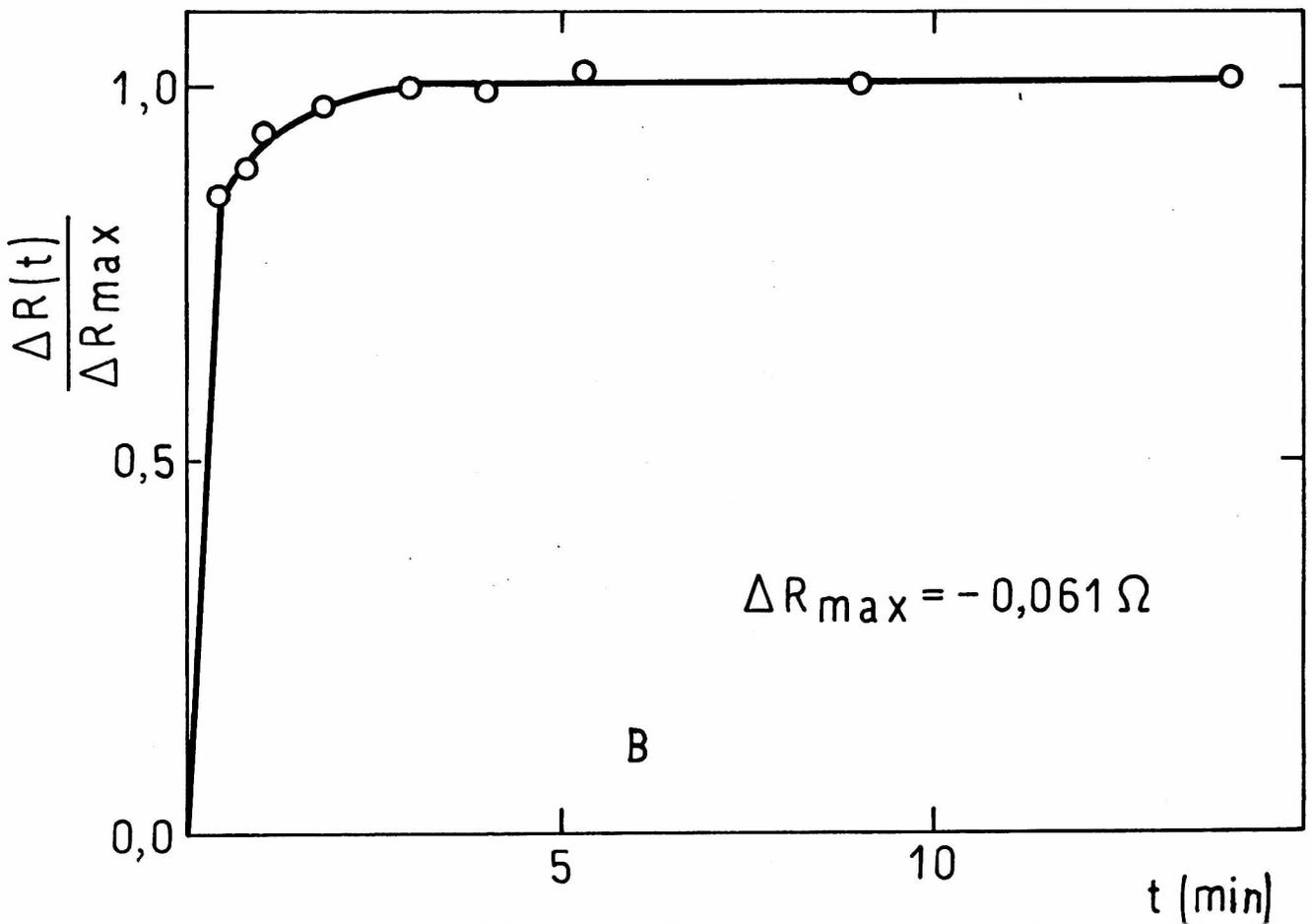
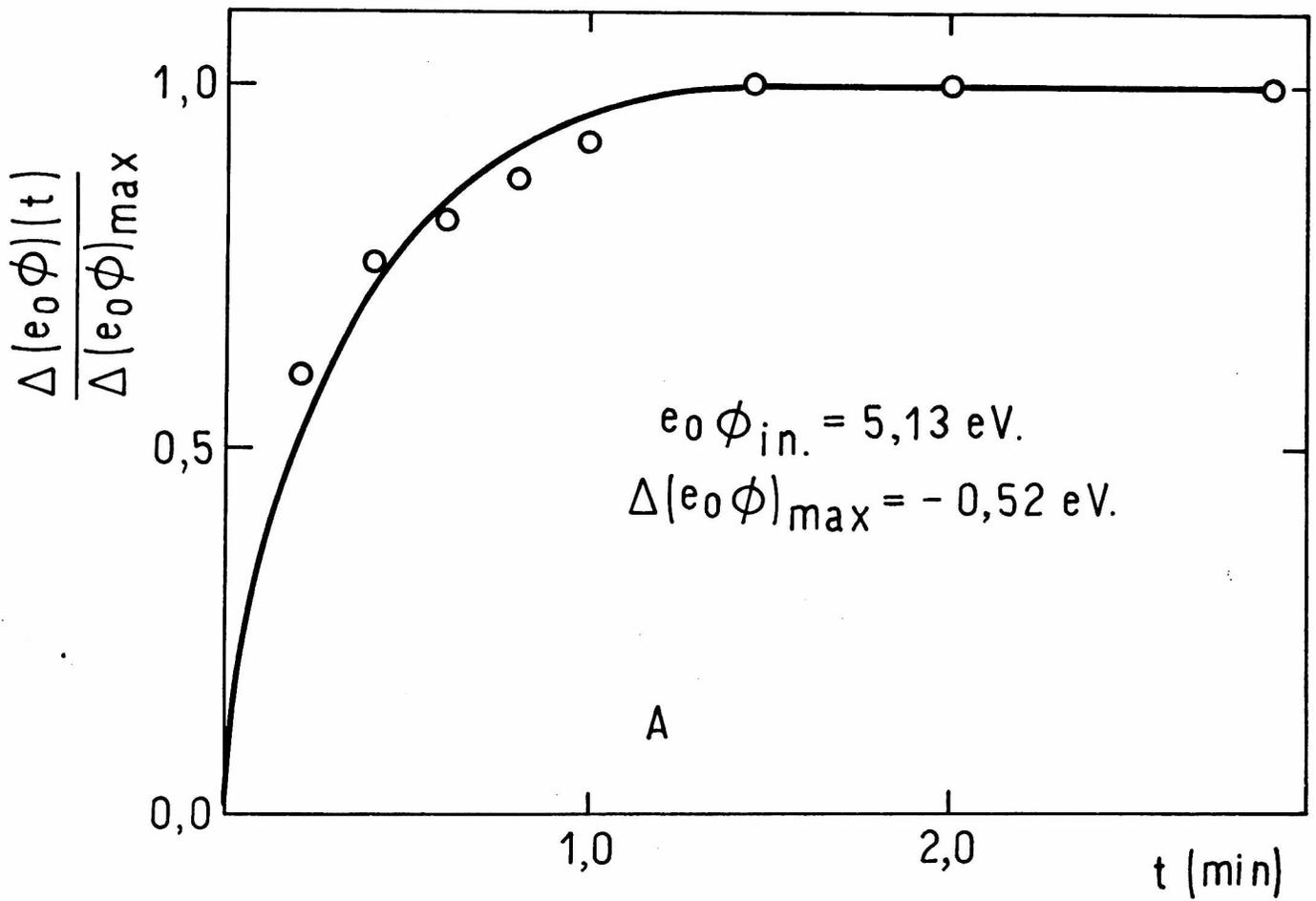


fig. III-11

Disminuciones de la R.E. (curva B) y F.T. (curva A) relativas a sus máximos, en función del tiempo, durante la dosificación de  $1,7 \times 10^{16}$  moléculas de agua, para un depósito de F.T. inicial de 5,13 eV.

cambios finales de R.E. no es buena.

Un resumen de las mediciones se muestra en la tabla III-3. En su primera columna se indica la temperatura de recocido; en la segunda y tercera los valores iniciales de R.E. y F.T. y en las siguientes el número de moléculas de agua adsorbidas a 78 K por unidad de área geométrica de adsorbente, la disminución de F.T. y el cambio de R.E. relativo a su valor inicial.

$T_r$	$R_{in}$	$e_o\phi_{in}$	$N_{ADS} \times 10^{-14}$	$\Delta R \times 10^3 / R_{in}$
(K)	( $\Omega$ )	(eV)	(moléc./cm <sup>2</sup> )	—
323	24,275	4,83	2,6	13,4
373	11,126	4,83	2,6	11,1
323	17,151	4,94	2,6	-14,6
373	11,847	5,13	2,6	-16,6
373	11,847	5,13	2,6	-16,6
373	12,955	5,16	2,6	-18,5
373	11,126	4,83	2,6	7,8
371	14,060	4,80	2,6	20,6

Tabla III-3

Se puede apreciar que el incremento o disminución de R.E. no depende de  $Tr$ , sino del valor inicial de F.T.

Además, para una misma  $Tr$  e igual valor inicial de F.T. los cambios son de magnitud diferente. Probablemente ésto se deba a que como la R.E. es una propiedad que contiene considerable información del volumen, depende obviamente de la morfología más que de la topografía y de las perturbaciones superficiales.

En todos los casos como ya se mencionó, la adsorción de agua produce una disminución de la F.T. independientemente del comportamiento de la R.E. Esto es indicativo que la molécula de agua se adsorbe siempre con la misma orientación.

La figura III-12 muestra la disminución de la F.T. a medida que aumenta el número de moléculas de agua dosadas. La curva I, corresponde a un depósito de alta F.T. inicial y la II, a otro de baja F.T. En ambos, el comportamiento es el mismo aunque se llegue a un diferente valor final. Inicialmente la variación es pronunciada; casi lineal, para luego hacerse cada vez menor hasta llegar a una saturación. La disminución de la pendiente  $d(e_0 \phi)/dN_{ADS}$ , indica un aumento paulatino de las interacciones entre las moléculas adsorbidas a medida que la distancia entre ellas disminuye. En todos los casos la variación de F.T. alcanzó un valor de saturación cuando se han adsorbido aproximadamente  $5 \times 10^{14}$  moléculas de agua/cm<sup>2</sup> de superficie geométrica de película. Este valor es menor que el correspondiente a una monocapa hexagonal compacta de moléculas de agua (supuestas una esfera de 0,4 nm de diámetro) que es de  $7,2 \times 10^{14}$  moléculas /cm<sup>2</sup>.

Como se mostró en la figura III-12 el valor inicial de F.T. influye sobre su máxima disminución en la saturación. A mayor valor inicial la adsorción de iguales cantidades de agua produce un mayor cambio.

Este efecto se muestra en la tabla III-4. En ella se

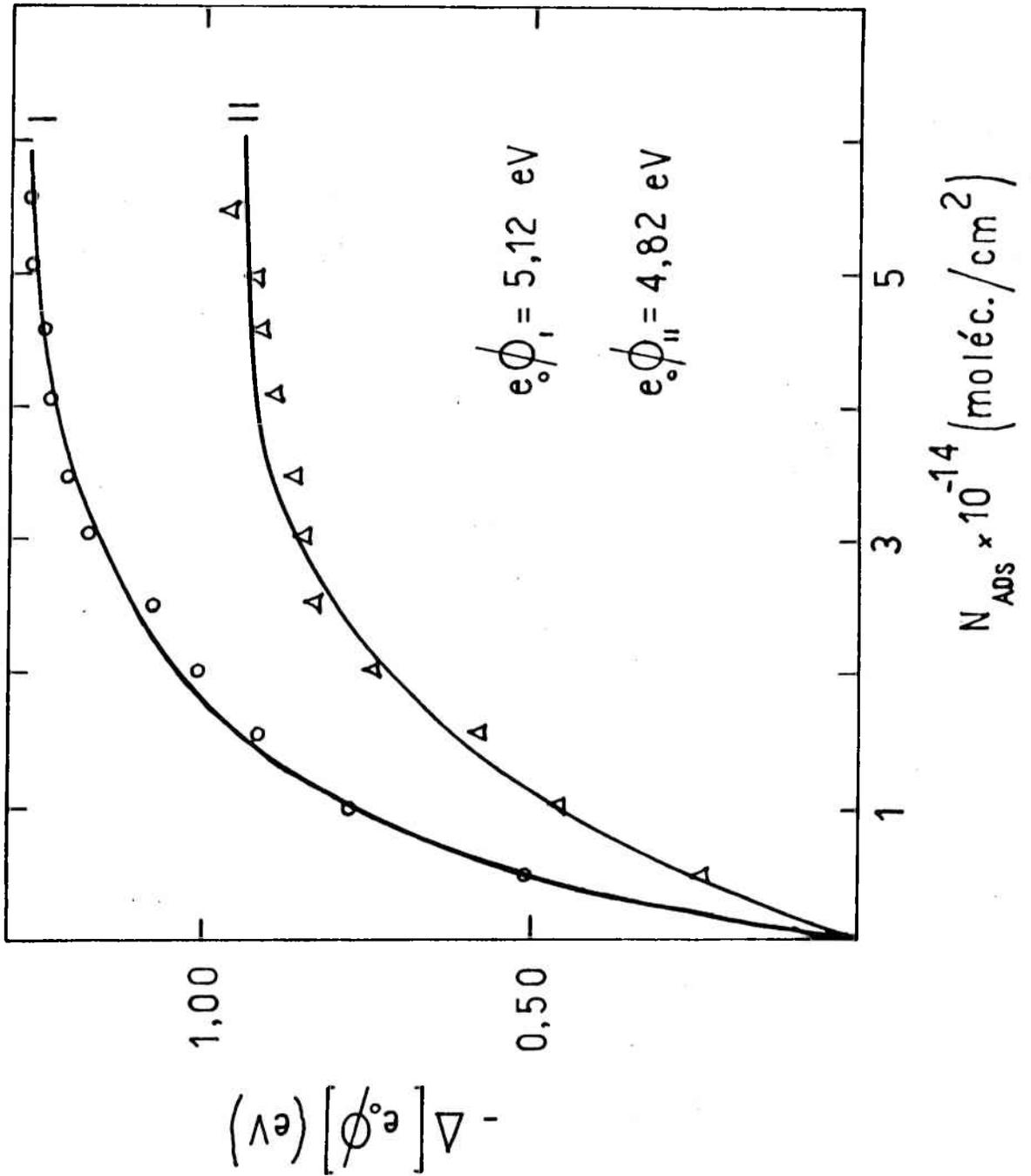


fig.III-12

Disminución de F.T., para dos depósitos de distinto valor inicial de la misma, en función del número de moléculas adsorbidas.

ha tabulado en la primera columna el valor inicial de F.T. ; en la segunda el número de moléculas adsorbidas/cm<sup>2</sup>; en la tercera la disminución de F.T. y en la cuarta el cambio en B, la otra magnitud resultante del análisis de FOWLER.

$e_0\phi_{in}$ (eV)	$N_{ADS} \times 10^{-14}$ (moléc./cm <sup>2</sup> )	$-\Delta(e_0\phi)$ (eV)	$-\Delta B \times 10^{12}$ (K <sup>-2</sup> )
5,12	4,2	1,25	- 1,9
5,03	4,2	1,09	0,8
4,90	4,2	0,95	1,5
4,82	4,2	0,90	1,6

Tabla III-4

La tabla evidencia que para un mismo cubrimiento superficial, probablemente, las moléculas interaccionan con la superficie de diferente forma.

Respecto a B se observa que su variación también depende del valor inicial de F.T. Aumenta para los depósitos de elevada F.T. y disminuye a medida que ésta lo hace.

### III-7-2 Desorción térmica

#### III-7-2-a Consideraciones generales

Finalizada la dosificación del agua se procedió en todos los casos a calentar el depósito para efectuar la D.T. del agua o de sus productos de descomposición.

Para no modificar las características estructurales de los depósitos, el calentamiento fue suspendido antes de alcanzar la  $T_r$ . De esta manera, el estado final de las propiedades medidas queda bien definido y los depósitos, pueden emplearse en nuevos ciclos de adsorción-desorción. El calentamiento se efectuó en forma continua, aunque en ningún caso se tradujo en un incremento homogéneo de la temperatura de las películas.

En la figura III-13 se muestra una curva típica de calentamiento. En ella, se ha representado en función del tiempo, la temperatura de la parte inferior (curva I) y superior (curva II) de la celda. Inicialmente, la temperatura es mayor en la parte superior pero para valores cercanos a 300 K esta relación se invierte, manteniendo hasta el final una mayor temperatura la parte inferior de la celda.

Una temperatura inhomogénea del depósito produce importantes perturbaciones en las medidas de R.E. y en los espectros de D.T. Podemos afirmar que la variación de R.E. durante el calentamiento sólo puede tomarse a beneficio de inventario ya que es muy sensible a las inhomogeneidades de temperatura.

También, un calentamiento inhomogéneo contribuye a la deformación de los picos, debido a las diferentes velocidades de desorción según sea la temperatura. La señal observada será una superposición de las diferentes velocidades de desorción y se tendrá un máximo más amplio que el real. Como la energía de activación del proceso depende del ancho y alto del pico verá alterado su valor.

Más aún, moléculas que se desorben de una región pueden adsorberse en otra que se encuentra a menor temperatura alterando las poblaciones.

Si la distribución de temperatura es muy amplia, se pueden obtener picos muy anchos y de poca altura, que podrían interpretarse como si hubiera una fuerte dependencia de la ener-

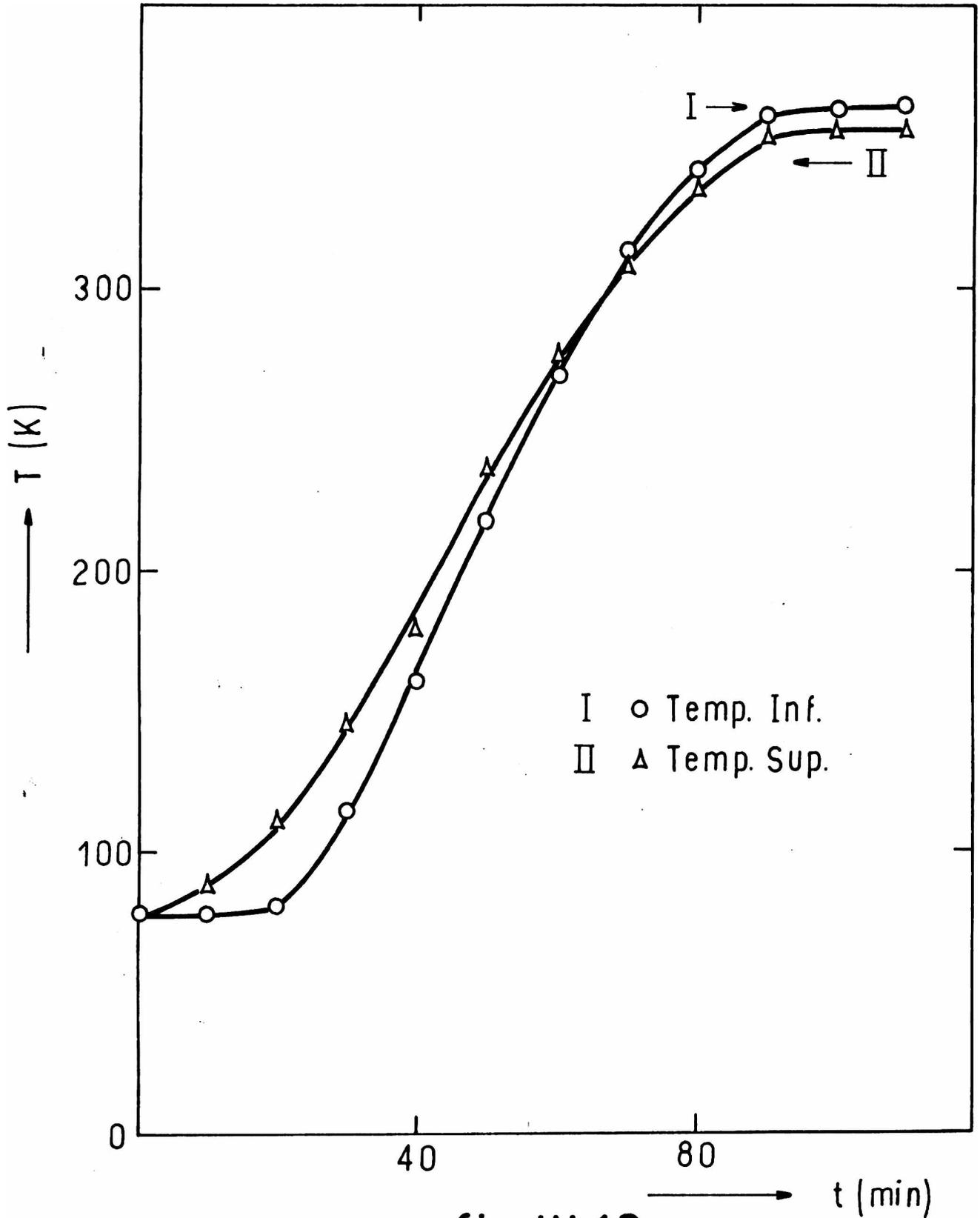


fig. III-13

Variación de la temperatura de la parte inferior (curva I) y superior (curva II) de la celda en función del tiempo.

gía de activación con el cubrimiento.

Otras causas de deformación a tener en cuenta son:

- a- la probable interacción de los gases desorbidos con las paredes del equipo<sup>(81)</sup>
- b- la capacidad de evacuación del sistema<sup>(50)</sup>.

Aparentemente en el presente trabajo, la principal causa de las deformaciones observadas en los picos fue producida por inhomogeneidades en la temperatura del depósito.

Indirectamente esta inhomogeneidad técnica puede producir también alteraciones en la F.T. del depósito aunque ésta es una medida relativamente independiente de la temperatura.

En efecto, si la adsorción es móvil o se transforma en móvil a partir de cierta temperatura la concentración del gas adsorbido en diferentes zonas del depósito puede cambiar por migración superficial, aumentando en las zonas frías y disminuyendo en las calientes. Como resultado habrá una distribución de los valores de F.T. a lo largo del depósito y no podrá correlacionarse estrictamente sus cambios con la concentración en la fase gaseosa.

Otro factor de deformación a tener en cuenta es la elevada policristalinidad de las películas metálicas. Esta implica la existencia de sitios de adsorción estructuralmente diferentes y por ende una dependencia de las energías de adsorción y desorción con el cubrimiento<sup>(82,83,84,85,86)</sup>.

### III-7-2-b Resultados

Independientemente del valor inicial de la F.T. y del comportamiento de la R.E. durante la adsorción en todas las experiencias de D.T. realizadas, se observó que al calentar los depósitos se incrementaba la F.T. sin detectarse desorción con

el E.M. El comienzo de este incremento se observó invariablemente entre 100 - 120 K y corresponde a una energía térmica de 1,0 k J/mol como máximo. Por razones que discutiremos más adelante (sección III-7-3) este aumento no puede ser atribuido a una difusión superficial con recuperación de grados de libertad rotacionales. Tampoco puede atribuirse a las inhomogeneidades en la temperatura ya que la zona de película en que se medía la F.T. se encontraba invariablemente a la temperatura más baja (parte inferior de la celda, ver curva I, figura III-13). Un flujo de agua hacia esa zona producirá una disminución de F.T.

Este incremento debe ser atribuido a otro proceso (descomposición del agua?). En efecto, durante la desorción las únicas especies detectadas mediante el E.M. fueron hidrógeno, agua y ocasionalmente muy pequeña cantidad de nitrógeno.

Curvas típicas de D.T. se muestran en las figuras III-14, III-16, III-17 y III-18. Estas, en la parte superior (A), muestran el comportamiento de la F.T. (círculos) al aumentar la temperatura del depósito cubierto con agua. La temperatura indicada en estos casos corresponde a la medida en la parte inferior de la C.M. Las líneas horizontales definidas por triángulos, representan el valor de la F.T. al enfriar el depósito limpio, desde la temperatura de recocido hasta la de dosificación, que siempre fue de 78 K (la temperatura corresponde a puntos fijos). Mediante la línea vertical se indica la disminución de la F.T. por la adsorción de agua.

Por su parte, las curvas inferiores (B), indican la evolución de la composición de la fase gaseosa. Las señales indicadas por el E.M. fueron normalizadas dividiéndolas por la más intensa, que en casi todos los casos, correspondió al máximo de desorción del hidrógeno. En esta representación la temperatura corresponde al valor medio de la indicada por las termocuplas. Esto se hizo así por que lo que ingresa a la fase

gaseosa proviene de todo el depósito.

En el primer ejemplo (figura III-14) la película fue tratada con  $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua, que corresponde a un cubrimiento  $\theta = 0,15$  de monocapa teórica. La adsorción de este número de moléculas de agua disminuye la F.T. en  $4,80 - 4,09 = 0,71$  eV. Cuando la temperatura del depósito alcanza un valor de 120 K la F.T. comienza a incrementarse en forma continuada sin detectarse la desorción de gases hasta llegar a 320 K. Para esta temperatura, toma un valor similar al del depósito limpio (se cruzan las curvas) y comienza la desorción de hidrógeno. Esta continúa lo mismo que el aumento de F.T. hasta llegar a 360 K, temperatura a la cual se interrumpe el calentamiento.

La desorción de hidrógeno indica la descomposición del agua donada y por esta causa al finalizar la desorción se tiene un incremento en la F.T. de 0,15 eV, por encima del valor de la película sin tratar.

Una disociación del total de las moléculas de agua inicialmente adsorbidas representará un cubrimiento  $\theta = 0,30$  como máximo, si el H y OH permanecen adsorbidos sobre la superficie cuando comienza la desorción de hidrógeno<sup>(18)</sup>. Este cubrimiento es razonablemente bajo y puede suponerse que los parámetros cinéticos (energía de activación  $\Delta E_d$  y factor pre-exponencial  $\nu$ ), son independientes de él.

Si esto es así una gráfica del  $\ln I$  (donde  $I$  es la intensidad de la señal de E.M. en amperes), en función de  $1/T$  deberá ser una recta con pendiente  $-\Delta E_d/R$ . Esta representación se muestra en la figura III-15 y puede apreciarse que los datos experimentales conforman una línea recta (coeficiente de regresión  $r = 0,99$ ), de cuya pendiente se calcula un valor de  $\Delta E_d$  de 113,4 k J/mol.

El número de iones  $H_2^+$  contados por el E.M. es en este caso  $5,9 \times 10^{10}$  y es proporcional a menos de una constante,

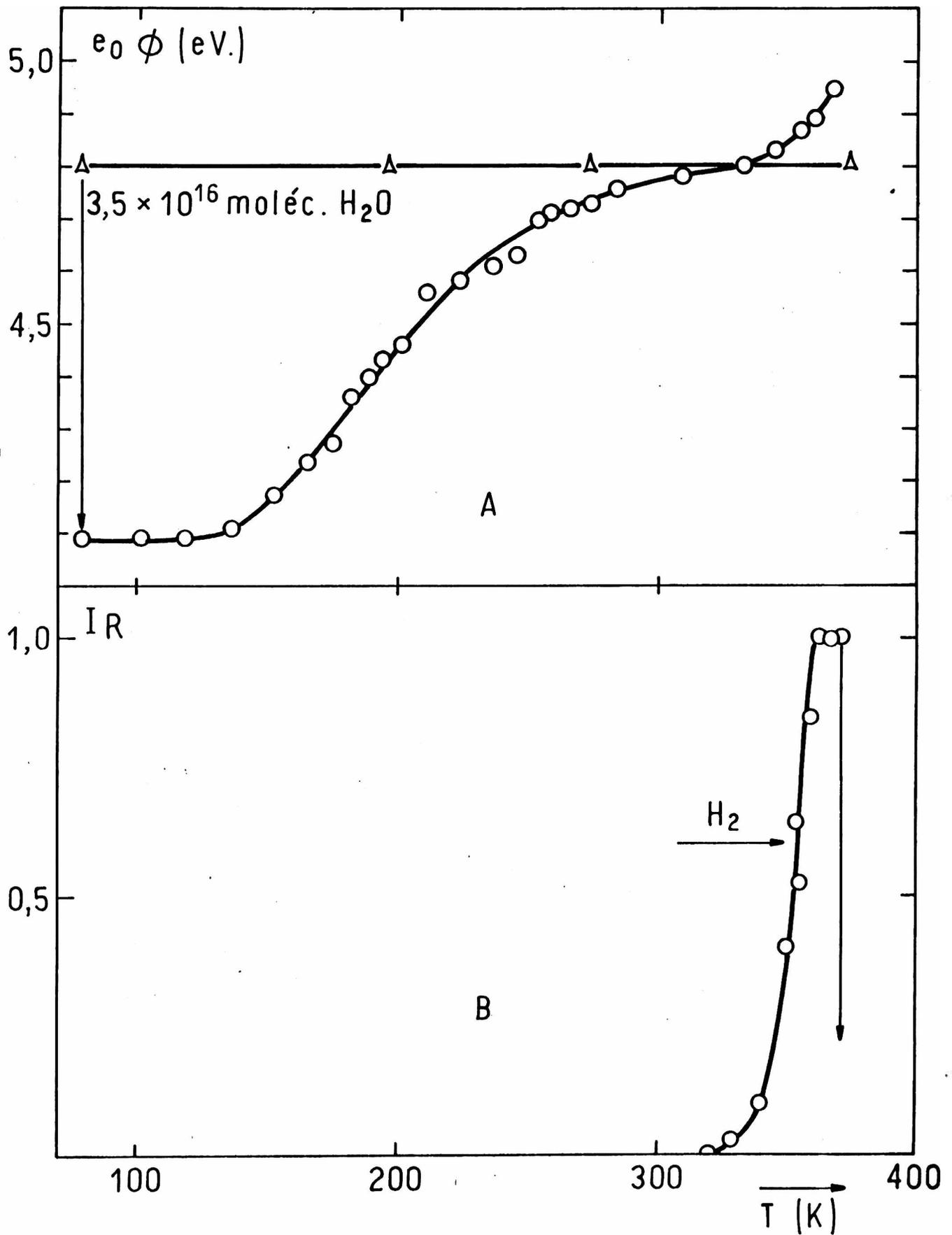


fig.III-14

Desorción térmica -  $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua

A - Evolución de la función trabajo

B - " de la composición de la fase gaseosa

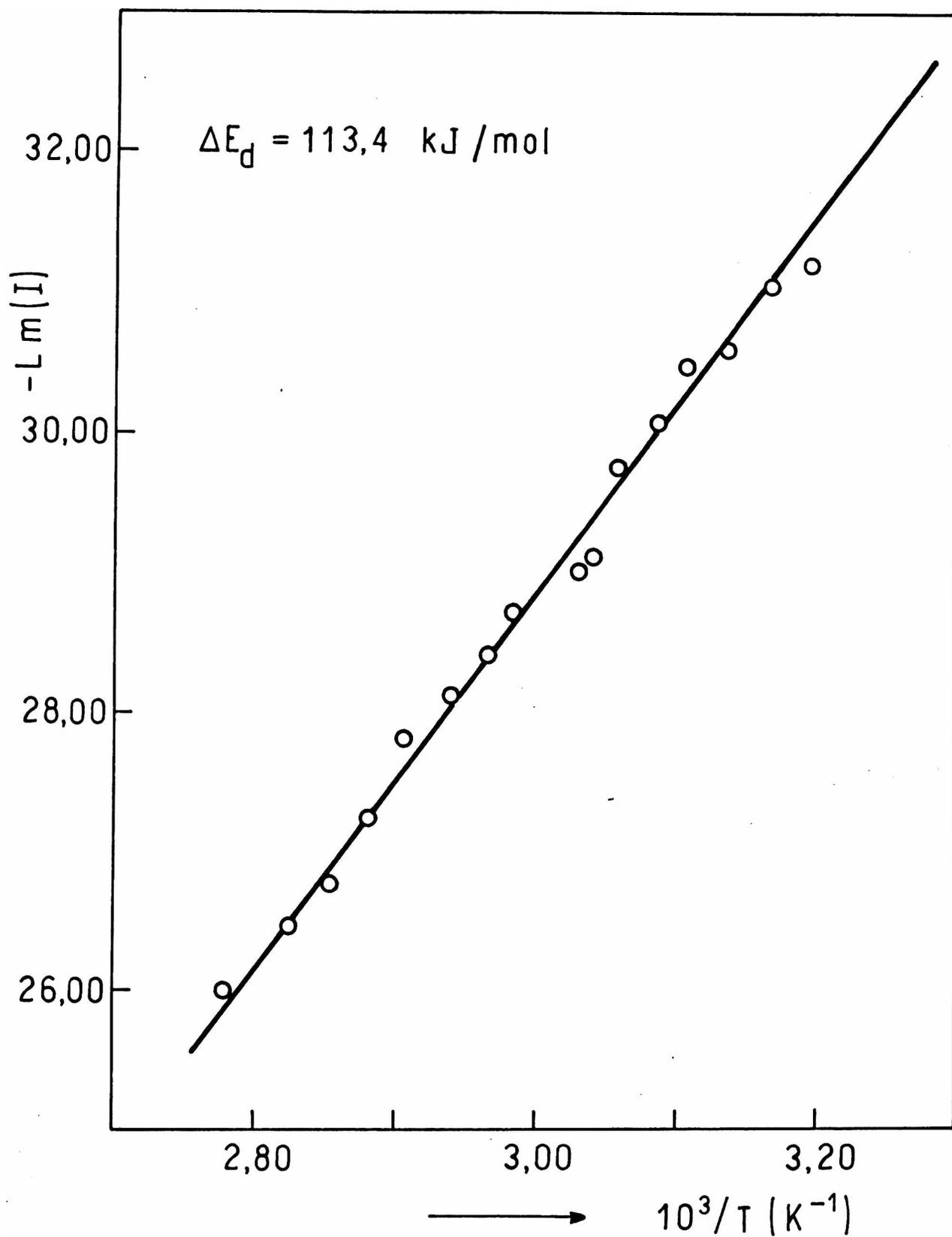


fig. III-15

Gráfica de ARRHENIUS ( $\ln(I)$  vs  $1/T$ ) para la desorción de hidrógeno. Depósito tratado con  $3,6 \times 10^{16}$  moléc. de agua; de la pendiente se obtiene  $\Delta E_d = 113,4 \text{ kJ/mol}$

al número de moléculas de hidrógeno desorbidas. Este número no representa la población inicial de moléculas, porque la desorción fue interrumpida.

En la figura III-16 se muestran los resultados de una película en la que el número de moléculas de agua dosadas fue de  $8,7 \times 10^{16}$  correspondientes a un  $\Theta = 0,36$  de monocapa. La adsorción de esta cantidad de agua produce una disminución de la F.T. de  $5,18 - 4,34 = 0,84$  eV. Cuando la temperatura del depósito llega a 100 K la F.T. comienza a aumentar y al llegar a 200 K comienza la desorción de agua, mientras que la de hidrógeno se detecta a partir de 260 K. El máximo de desorción de agua se produce a aproximadamente 275 K y el pico es probable que esté adicionalmente deformado, por el efecto de "arrastré" que produce la desorción de hidrógeno, cuyo máximo ocurre a 320 K.

Cuando la temperatura es de 330 K la F.T. retomó el valor del depósito sin tratar y al finalizar la D.T. nuevamente se observa un incremento de 0,15 eV por encima de ese valor.

El número de iones contados por el E.M. fue de  $1,3 \times 10^{10}$  para la especie  $H_2O^+$  y de  $5,0 \times 10^{11}$  para la  $H_2^+$ . Este último valor indica que la cantidad termodesorbida de hidrógeno es apreciablemente mayor que en el caso anterior, lo que es debido a la mayor cantidad de agua dosada.

Se pueden determinar las energías de activación para las desorciones de agua e hidrógeno empleando el método del semi-ancho a media altura, descrito en la sección II-1-8-1. Supondremos que la desorción de agua procede mediante una cinética de primer orden y que la de hidrógeno, lo hace a través de una de segundo orden.

Suponer orden dos para la desorción de agua significa que ésta se desorbe previa asociación de las especies H y OH que se han formado a través de su descomposición.

Este mecanismo no es razonable por razones energéticas,

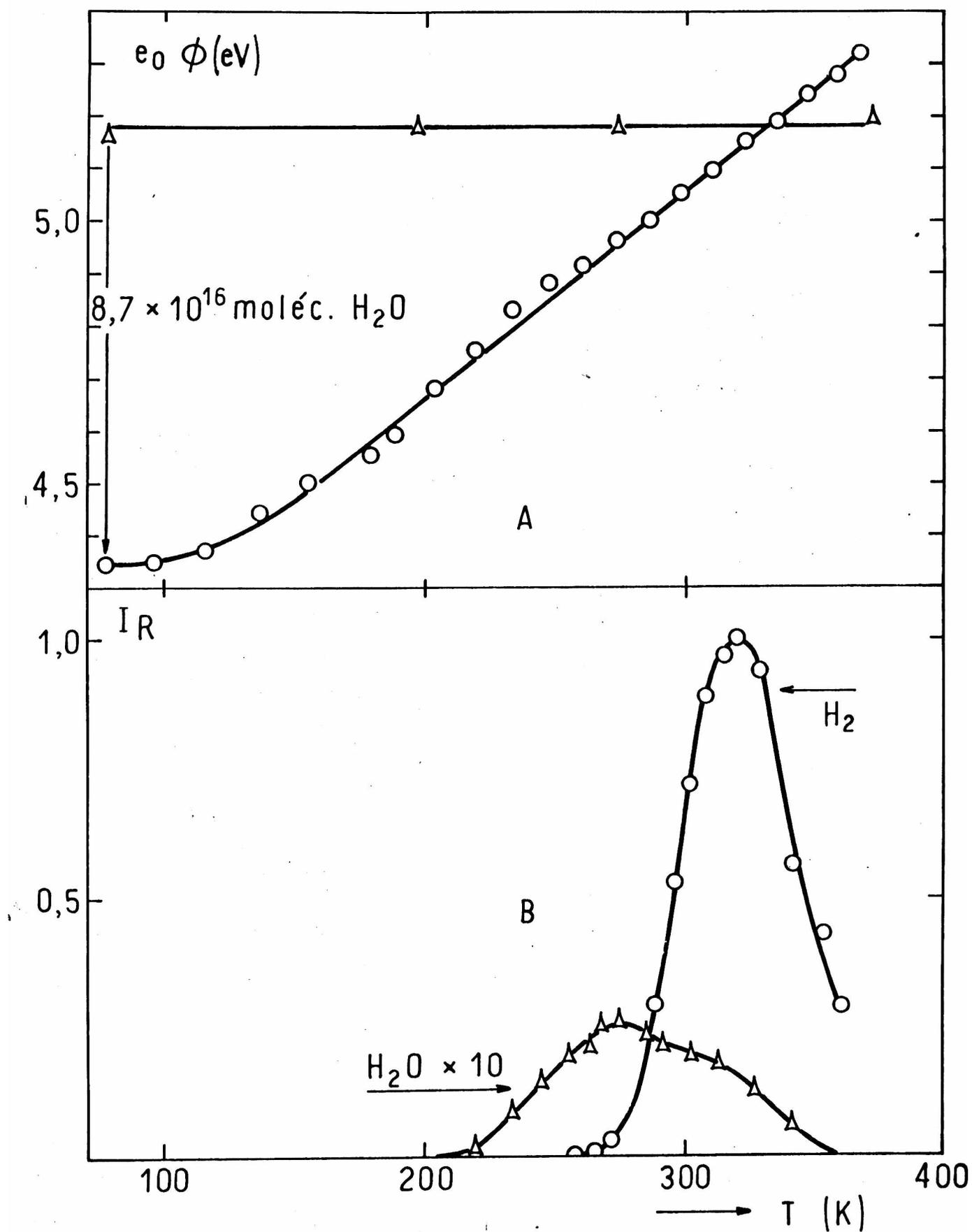


fig.III-16

Desorción térmica -  $8,7 \times 10^{16}$  moléculas de agua

A - Evolución de la función trabajo

B - " de la composición de la fase gaseosa.

además de ser así siempre observaríamos desorción de agua.

En cambio, un orden uno significa que el agua que se desorbe no se ha descompuesto. Esto puede ser porque se encontraba adsorbida en un sitio que requiere mayor energía de activación para la descomposición o en un sitio inactivo por contaminación.

Asignarle orden dos a la desorción del hidrógeno es coherente con el hecho experimental de que el hidrógeno proviene de la descomposición del agua. Por otra parte, la adsorción de hidrógeno sobre películas metálicas es disociativa aún a 78 K (20,87,88).

Los valores calculados de  $\Delta E_d$  para el agua e hidrógeno son respectivamente de 26,4 k J/mol y 52,3 k J/mol.

La D.T. representada en la figura III-17 corresponde a un depósito tratado con  $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua, que representan un cubrimiento de  $\theta = 0,8$  y disminuye la F.T. en  $4,82 - 3,86 = 0,97$  eV. También para este cubrimiento, cuando la temperatura alcanza los 100 K comienza a incrementarse la F.T. Recién al llegar a 190 K comienza la desorción de agua y a partir de 235 K la de hidrógeno. Sus máximos de desorción se producen a 260 y 308 K respectivamente. La F.T. alcanza el valor previo a la adsorción cuando la temperatura llega a 280 K continuando su incremento junto a las desorciones de agua e hidrógeno hasta que se interrumpe el calentamiento a 400 K aproximadamente.

En este caso finalizada la D.T. la F.T. se incrementó en 0,37 eV por sobre el valor previo al tratamiento. El número de iones  $H_2O^+$  y  $H_2^+$  contados por el E.M. fueron  $3,9 \times 10^{11}$  y  $1,1 \times 10^{12}$  respectivamente.

La  $\Delta E_d$  para el agua resulta 23,0 k J/mol y para el hidrógeno 28,0 k J/mol.

Por último la figura III-18 corresponde a un depósito tratado con  $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua, igual que en el caso de

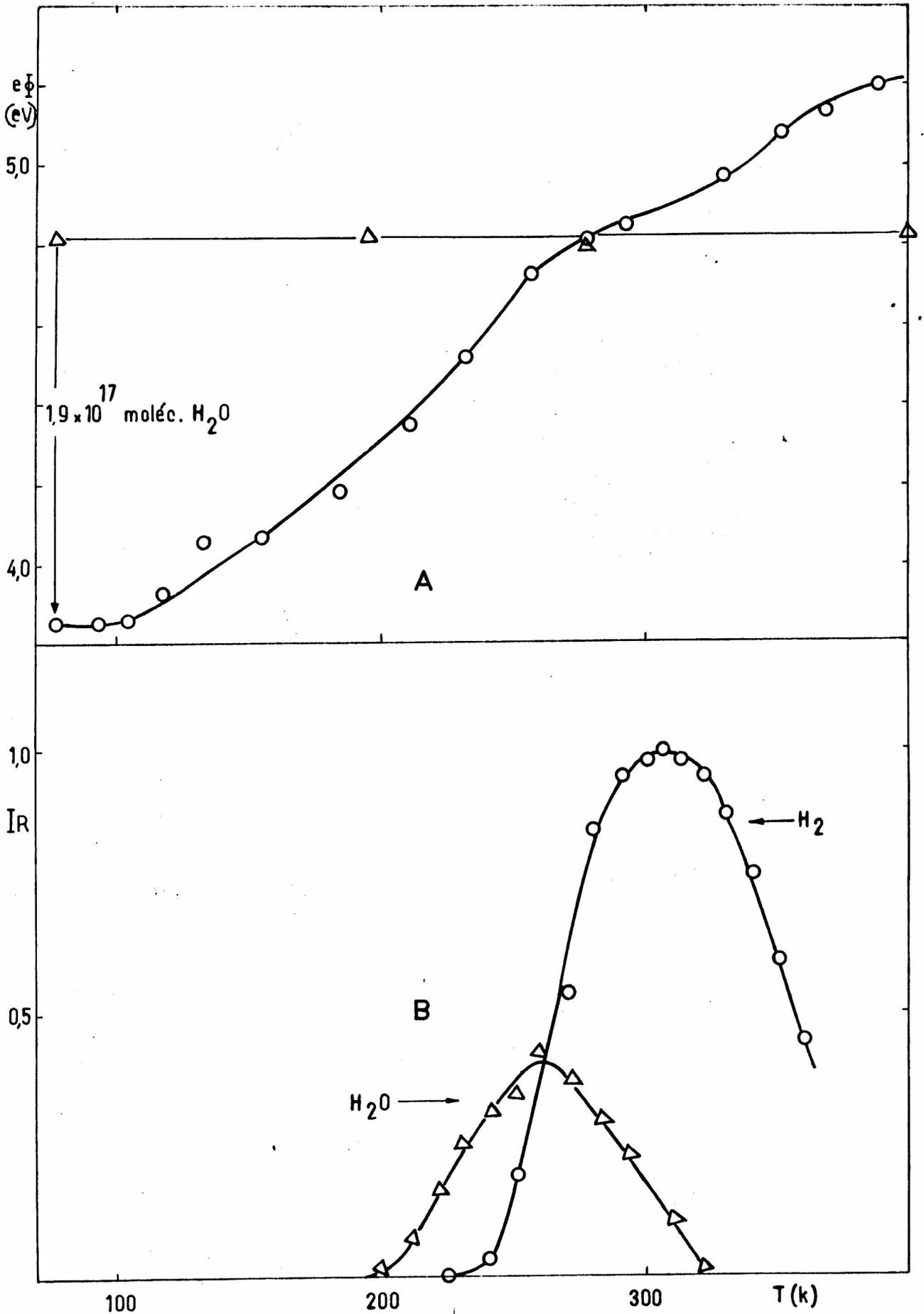


fig. III-17

Desorción térmica -  $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua

A - Evolución de la función trabajo

B - " " de la composición de la fase gaseosa.

la figura III-17.

Por la adsorción, la F.T. disminuye en  $4,95 - 3,70 = 1,25$  eV. Si comparamos con el caso anterior, observamos que el mayor cambio se corresponde con el mayor valor de la F.T. de la película sin tratar.

Al calentar, la F.T. comienza a incrementarse cuando la temperatura está comprendida entre 100 y 120 K. A los 190 K se inicia la desorción de agua y a partir de 245 K la de hidrógeno. Sus respectivos máximos de desorción ocurren a 250 y 320 K. La F.T. toma el mismo valor que el de la película sin tratar a 310 K y el incremento por la descomposición del agua es de 0,20 eV.

El número de iones  $H_2O^+$  y  $H_2^+$  contados por el E.M. fueron  $9,2 \times 10^{11}$  y  $7,5 \times 10^{11}$  respectivamente. Evidentemente se desorbe mayor cantidad de agua que en el caso anterior, lo que correlacionado con el mayor valor de la F.T. de la película limpia, indica una menor actividad de la superficie para descomponer al agua.

En este caso los valores de energías de activación fueron 26,8 kJ/mol y 36,0 kJ/mol para el agua e hidrógeno respectivamente.

Estos valores probablemente se encuentren alterados por importantes errores ya que los picos están muy deformados, por lo que deberán ser considerados sólo como estimaciones de los valores reales.

### III-7-3 Análisis de los cambios en la función trabajo durante la desorción térmica

Hemos visto en la sección III-7-2-b que durante la D.T. la F.T. se incrementa invariablemente entre 100 - 120 K, sin

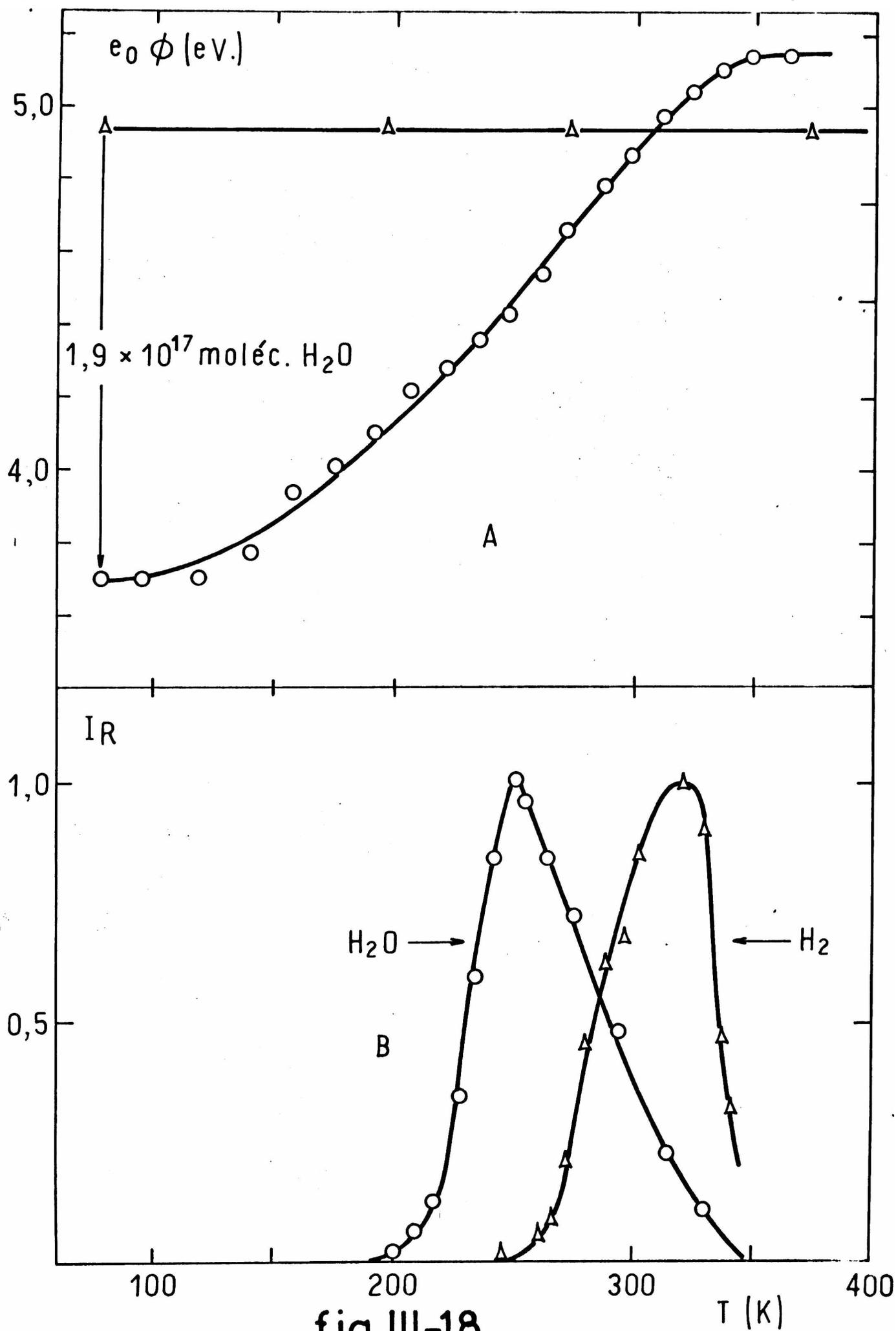


fig.III-18

Desorción térmica -  $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua

A- Evolución de la función trabajo

B- " de la composición de la fase gaseosa.

detectarse la desorción de agua o sus productos de descomposición. Además, finalizado este proceso la F.T. del depósito tratado es mayor que la del depósito limpio. Este incremento depende en su valor final, de la cantidad de agua adsorbida y del valor de F.T. previo al tratamiento.

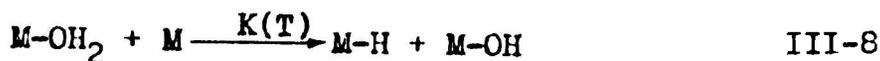
El resultado experimental de la descomposición durante la D.T. indica una interacción muy fuerte entre el agua adsorbida y la superficie.

En la literatura<sup>(89)</sup> se indica que la energía de activación  $\Delta E_{dif}$ , para la difusión superficial de una partícula adsorbida es menor que la mitad de  $\Delta E_d$ . Por otra parte, una adsorción estrictamente inmóvil se tendrá cuando  $\Delta E_{dif} \geq 10 RT$ ; para  $\Delta E_{dif} \sim RT$  la partícula tendrá una movilidad muy restringida y si  $\Delta E_{dif} < RT$  las partículas difundirán superficialmente, asemejándose a un gas bidimensional.

En consecuencia, si los valores determinados en el presente trabajo para  $\Delta E_d$  del agua son representativos del valor real, ésta no deberá ser menor a 26 k J/mol y la  $\Delta E_{dif}$  será del orden de 13 k J/mol. A 120 K,  $RT = 1,0$  k J/mol y estaríamos en un caso de adsorción fija. La movilidad comenzará cuando  $\Delta E_{dif} \sim 10 RT$  que corresponde a una temperatura mayor de 150 K. Para esta temperatura ya la F.T. se ha incrementado en todos los casos en aproximadamente un 40 %. Además, según LOYES<sup>(18)</sup>, media monocapa de agua adsorbida a 80 K sobre una película policristalina de cobalto, se descompone totalmente cuando la temperatura del depósito se eleva gradualmente hasta 300 K.

Lo anterior permite suponer que los incrementos de F.T. que se miden durante la D.T. son producidos por la descomposición del agua.

Si a una temperatura T, dada, la velocidad de descomposición es mayor que la velocidad con que varía T tendremos:



(M : átomo metálico)

Si suponemos que la descomposición de agua verifica una cinética de primer orden, puede escribirse:

$$-\frac{d[M-OH_2]}{dt} = K(T) [M-OH_2] \quad \text{III-9}$$

Si la variación de  $K(T)$  con la temperatura satisface en el caso más sencillo, una ecuación de ARRHENIUS, tenemos:

$$K(T) = K_0 \exp(-\Delta E_D / RT) \quad \text{III-10}$$

donde:  $K_0$  es una constante, independiente de  $T$  y de las concentraciones.

$\Delta E_D$  es la energía de activación del proceso de descomposición del agua adsorbida y se supone independiente de la concentración de  $H_2O-M$  durante todo el proceso.

Reemplazando III-9 en III-10 e integrando se obtiene:

$$\ln [M-OH_2]_t = - \ln [M-OH_2]_0 - K_0 \int_0^t \exp(-\Delta E_D / RT) dt \quad \text{III-11}$$

donde:  $[M-OH_2]_0$  y  $[M-OH_2]_t$  son las concentraciones de agua adsorbida inicial ( $t = 0$ ) y a los  $t$  minutos de haber comenzado la termodesorción.

Si la temperatura varía linealmente con el tiempo, esto es:

$$T = 78 + \beta t \quad \text{III-12}$$

Reemplazando el tiempo por la temperatura en la ecuación III-11 se obtiene:

$$\text{Ln} \left[ \text{M-OH}_2 \right]_T = - \text{Ln} \left[ \text{M-OH}_2 \right]_{78} \beta^{-1} K_o \int_{78}^T \exp -(\Delta E_D / RT) dt \quad \text{III-13}$$

donde:  $\beta$  es la velocidad de calentamiento generalmente expresada en K/s.

Veamos ahora como relacionamos la concentración de agua adsorbida a cada temperatura T con la F.T.

La concentración inicial a 78 K, será proporcional a la disminución de F.T. a esa temperatura, o sea:

$$\left[ \text{M-OH}_2 \right]_{78} \propto \Delta(e_o \phi)_{78} \quad \text{III-14}$$

Por su parte, la concentración a una temperatura T mayor, será proporcional a la diferencia entre los valores de F.T. antes de la adsorción y el valor que tiene durante la adsorción a esa temperatura, en consecuencia:

$$\left[ \text{M-OH}_2 \right]_T \propto \left[ (e_o \phi)_{in} - (e_o \phi)_T \right] = \Delta(e_o \phi)_T \quad \text{III-15}$$

Reemplazando III-14 y III-15 en III-13 obtenemos:

$$\ln \left[ \frac{\Delta(e_0\phi)_T}{\Delta(e_0\phi)_{78}} \right] = -K_0 \beta^{-1} \int_{78}^T \exp(-\Delta E_D / RT) dT \quad \text{III-16}$$

Las suposiciones implícitas más importantes en esta interpretación son:

- a- la concentración de agua no descompuesta varía linealmente con la F.T.
- b- los productos de descomposición del agua contribuyen a la F.T. en forma despreciable (justificable por el pequeño incremento en la F.T. finalizada la D.T.)
- c- los cambios en la F.T. producidos por una posible movilidad de la capa adsorbida a partir de 150 K, son muy pequeños y no se los tendrá en cuenta.

Estas tres suposiciones es probable que únicamente se cumplan para cubrimientos bajos. Para cubrimientos cercanos a la monocapa el modelo ajustará los resultados experimentales probablemente solo para temperaturas inferiores a 300 K (no se desorben grandes cantidades de agua).

Dentro del rango de cubrimientos pequeños se lograrán ajustes aceptables cuando la variación de temperatura sea lineal con el tiempo y cuando no se desorban cantidades importantes de hidrógeno antes de haber alcanzado el estado final.

Para efectuar la comparación del modelo con los resultados experimentales se procederá de la siguiente manera:

- 1- Se determinará la disminución de F.T. por la adsorción de agua a 78 K ( $\Delta(e_0\phi)_{78}$ ).
- 2- Se sustrae a cada valor medido de F.T. durante la D.T. el valor previo a la dosificación del agua ( $\Delta(e_0\phi)_T$ ).
- 3- Se calcula el cociente  $\Delta(e_0\phi)_T / \Delta(e_0\phi)_{78}$  y se lo grafica en función de la temperatura T.
- 4- Del gráfico se obtiene la temperatura para la cual

$\Delta(e_o\phi)_T / \Delta(e_o\phi)_{78} = 0,5$  . Supongamos que se verifique para una temperatura  $T_1$  . Entonces a partir de la ecuación III-16 se tiene:

$$0,693 = - \ln(0,5) = K_o \beta^{-1} \int_{78}^{T_1} \exp(-\Delta E_D / RT) dT \quad \text{III-17}$$

- 5- Se le asigna un valor a  $\Delta E_D$  . Se calcula el valor de la integral empleando el método de SIMPSON y a partir de III-17 el valor de  $K_o \beta^{-1}$  .
- 6- Conservando fijos los valores de  $K_o \beta^{-1}$  y de  $\Delta E_D$  se varía el límite de integración en la ecuación III-16 y se determinan los valores teóricos de  $\Delta(e_o\phi)_T / \Delta(e_o\phi)_{78}$  en función de T. Si los valores hallados no ajustan los resultados experimentales se reitera el procedimiento a partir del punto 5, asignándole un nuevo valor mayor o menor a  $\Delta E_D$  .
- 7- Una vez que la curva teórica ajusta aceptablemente a los valores experimentales se determina  $K_o$  .

Los resultados del ajuste del modelo, a los cambios de la F.T. representados en las figuras III-14, III-16 y III-17, se muestran en las figuras III-19, III-20 y III-21. En la parte A de éstas se representó en función del tiempo, la variación de la temperatura en la zona del depósito en que se midió la F.T. En cada caso se indica la velocidad de calentamiento  $\beta$ , en el supuesto de una variación lineal.

En la parte B se representó con círculos los valores experimentales del cociente  $\Delta(e_o\phi)_T / \Delta(e_o\phi)_{78}$ , en función de la temperatura y mediante el trazo continuo el resultado del ajuste. Además en cada caso se indican los valores de  $\Delta E_D$  y  $K_o$  . Los ajustes son aceptables con un valor de  $\Delta E_D = 4,2$  kJ/mol.

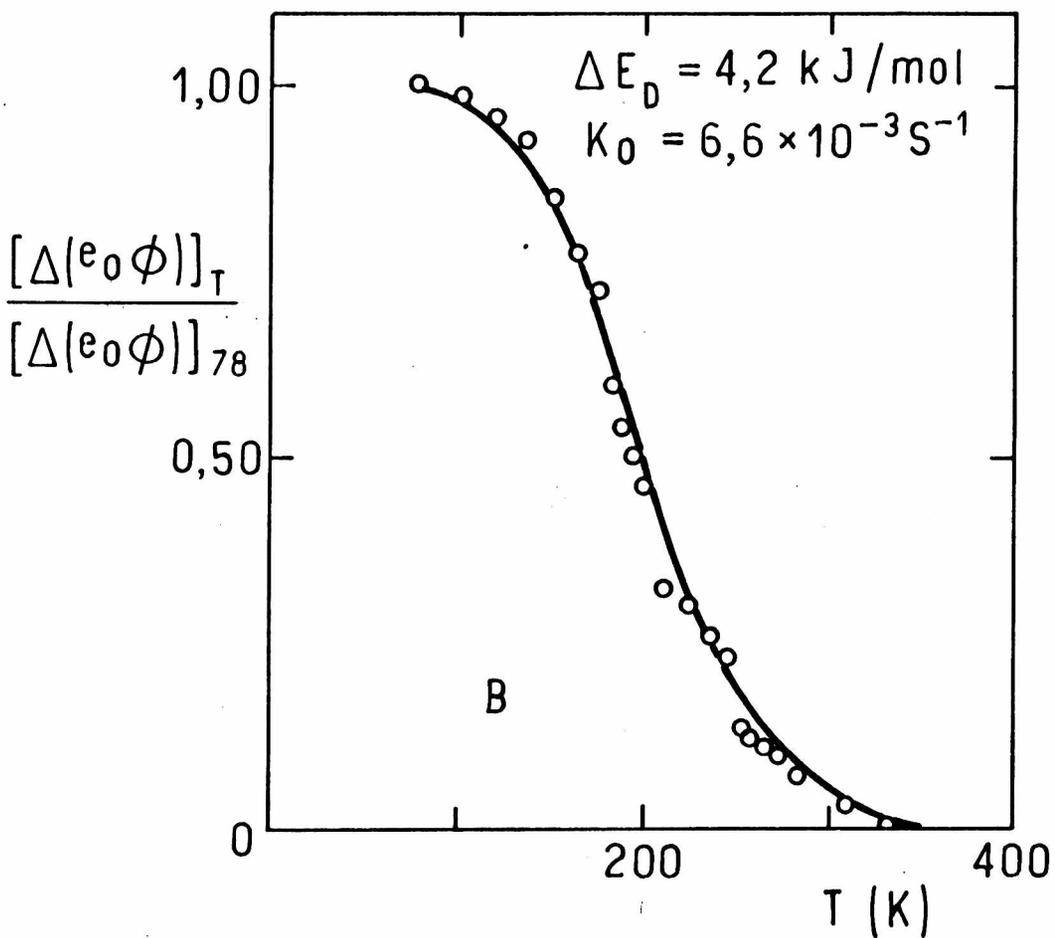
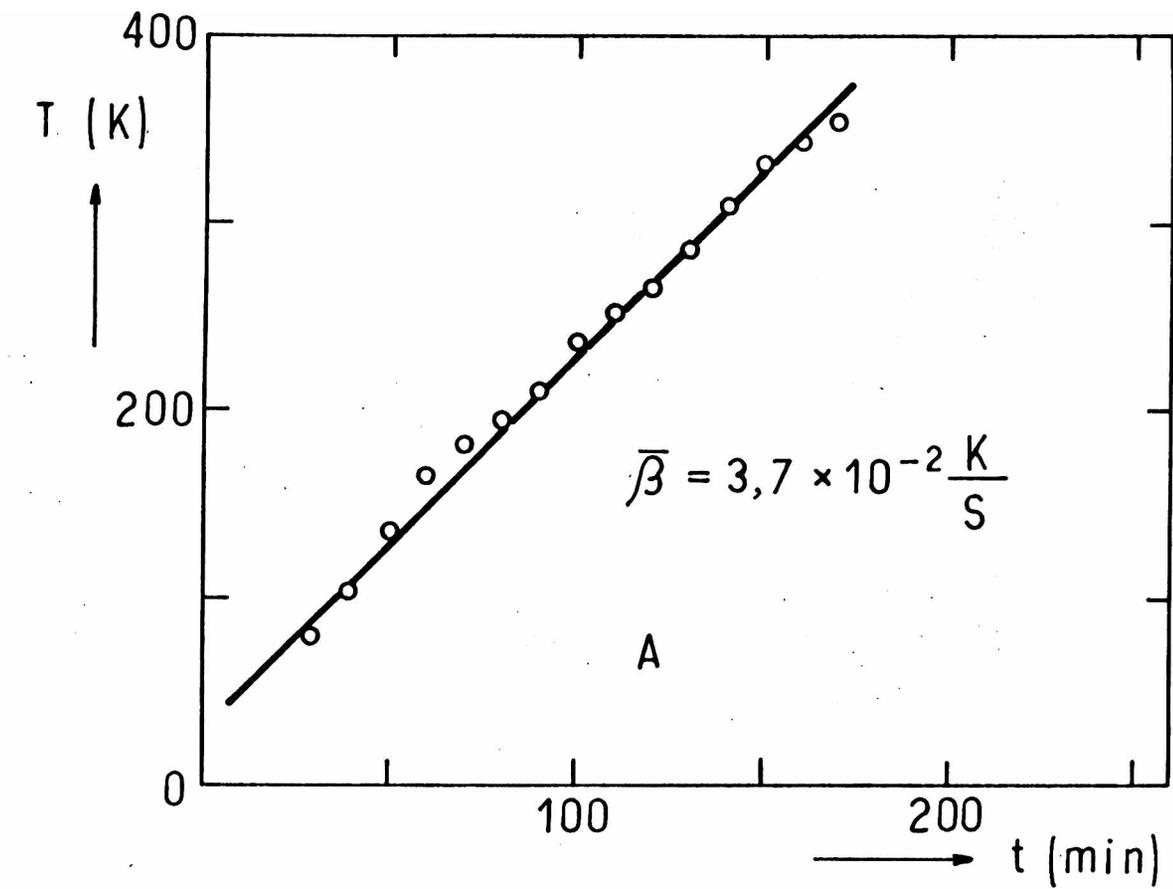


fig. III-19

Interpretación de los cambios de F.T. durante la D.T.

( $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua)

A - Variación de la temperatura en función del tiempo

B - Ajuste de los valores experimentales a la ecuación III-16

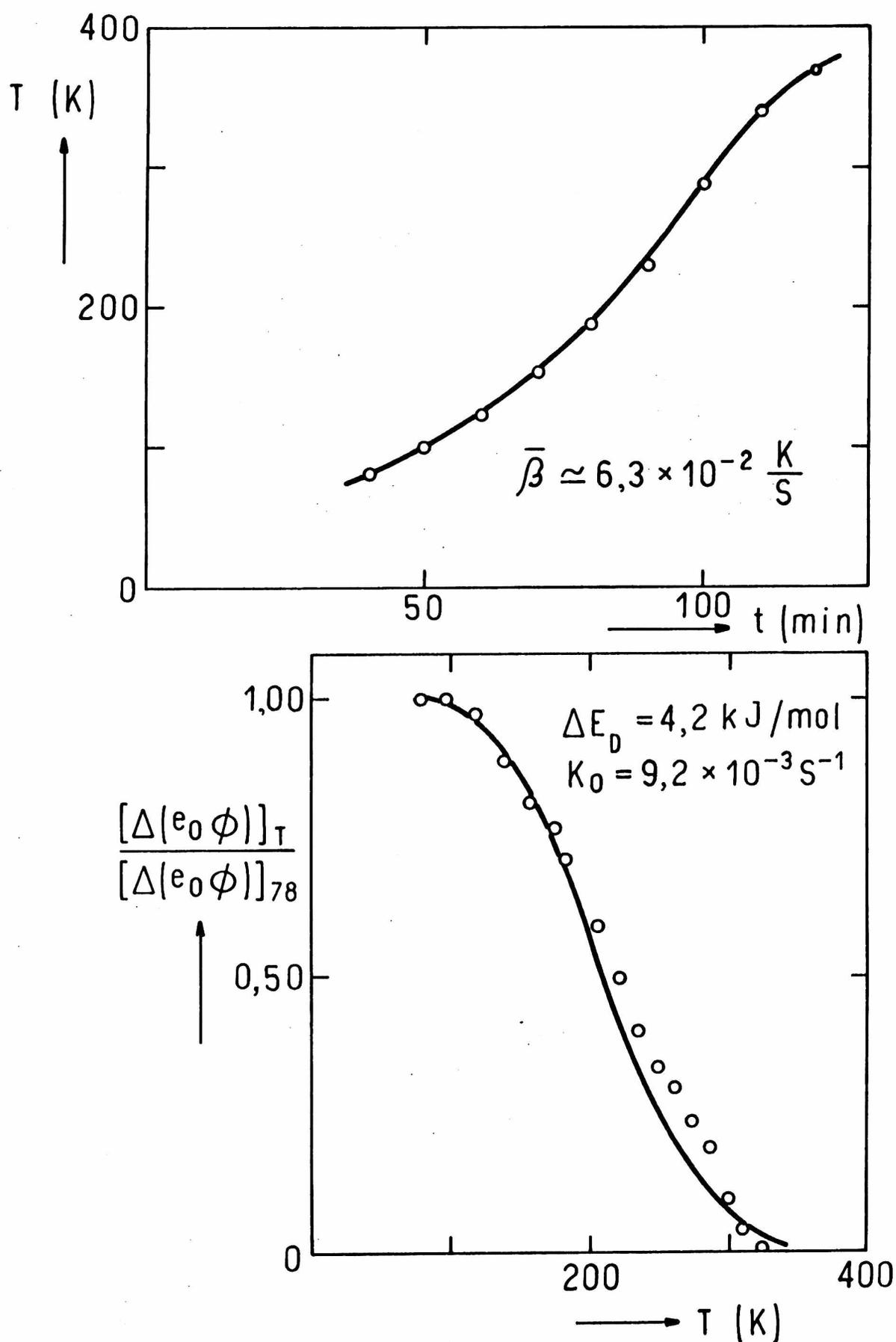


fig.III-20

Interpretación de los cambios de F.T. durante la D.T.  
( $8,7 \times 10^{16}$  moléculas)

A- Variación de la temperatura en función del tiempo

B- Ajuste de los datos experimentales a la ecuación III-16.

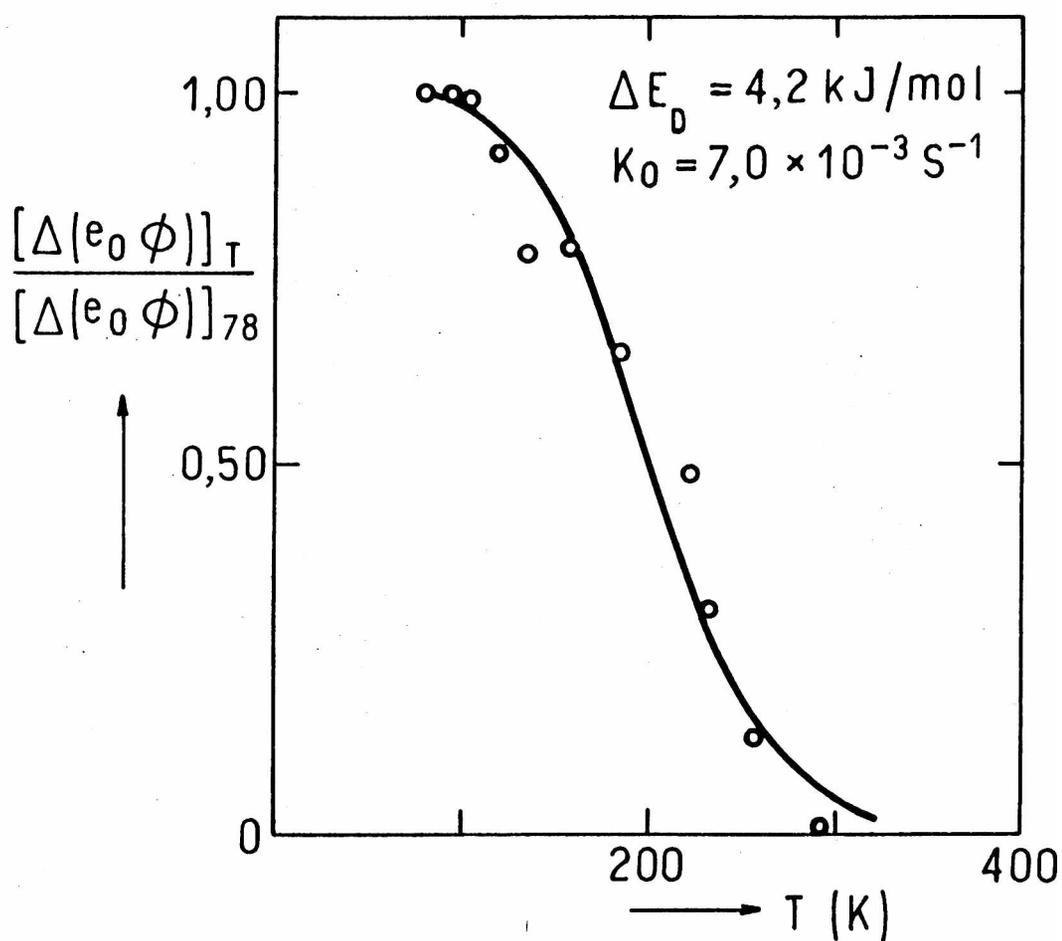
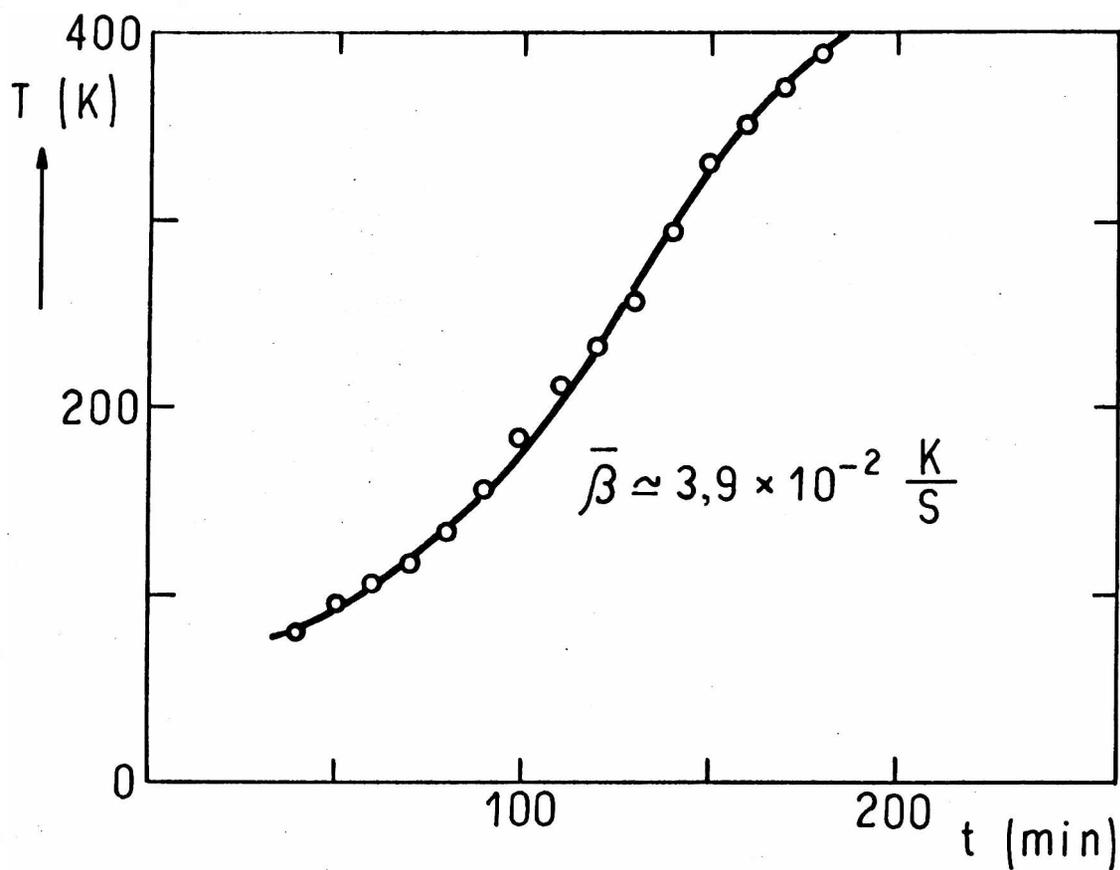


fig.III-21

Interpretación de los cambios de F.T. durante la D.T.  
( $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua)

A- Variación de la temperatura en función del tiempo

B- Ajuste de los valores experimentales a la ecuación III-16.

#### III-7-4 Diferentes cambios de la F.T. durante la adsorción, según el agua se dosifique con o sin difusor

La figura III-22 muestra los cambios de la F.T. a medida que se incrementa el cubrimiento  $\Theta$ , según el agua se dosifique sin difusor ( curva I) o con el ( curva II). Como las películas poseen aproximadamente el mismo valor inicial de F.T., cabría esperar que presenten idéntico comportamiento durante la adsorción. Por ello, es admisible asignar la diferencia entre ellas a la presencia o no del difusor. Con éste probablemente se logra una mejor distribución de las moléculas sobre la superficie. Esto hace que para igual número de moléculas dosificadas los cambios sean menores ( menor número de moléculas/cm<sup>2</sup> de superficie). Aunque, el número total de moléculas dosadas en ambos casos no fue el mismo, se aprecia que los cambios en la saturación difieren muy poco. La diferencia de comportamiento es notable para bajos cubrimientos, como era de esperar por la razón apuntada.

#### III-7-5 Caracterización de las películas atacadas con agua

Los sitios ocupados con moléculas de agua durante la adsorción quedan finalizada la D.T., probablemente, ocupados por grupos OH. Se produce así un incremento en la R.E y en la F.T., respecto a los valores de las películas sin tratar, independientes de la temperatura de medida.

El incremento en la función trabajo significa que se ha incrementado la electronegatividad (E.N.) de la superficie del depósito; tanto el grupo OH como el O pueden ser responsables del efecto<sup>(90,91)</sup>.

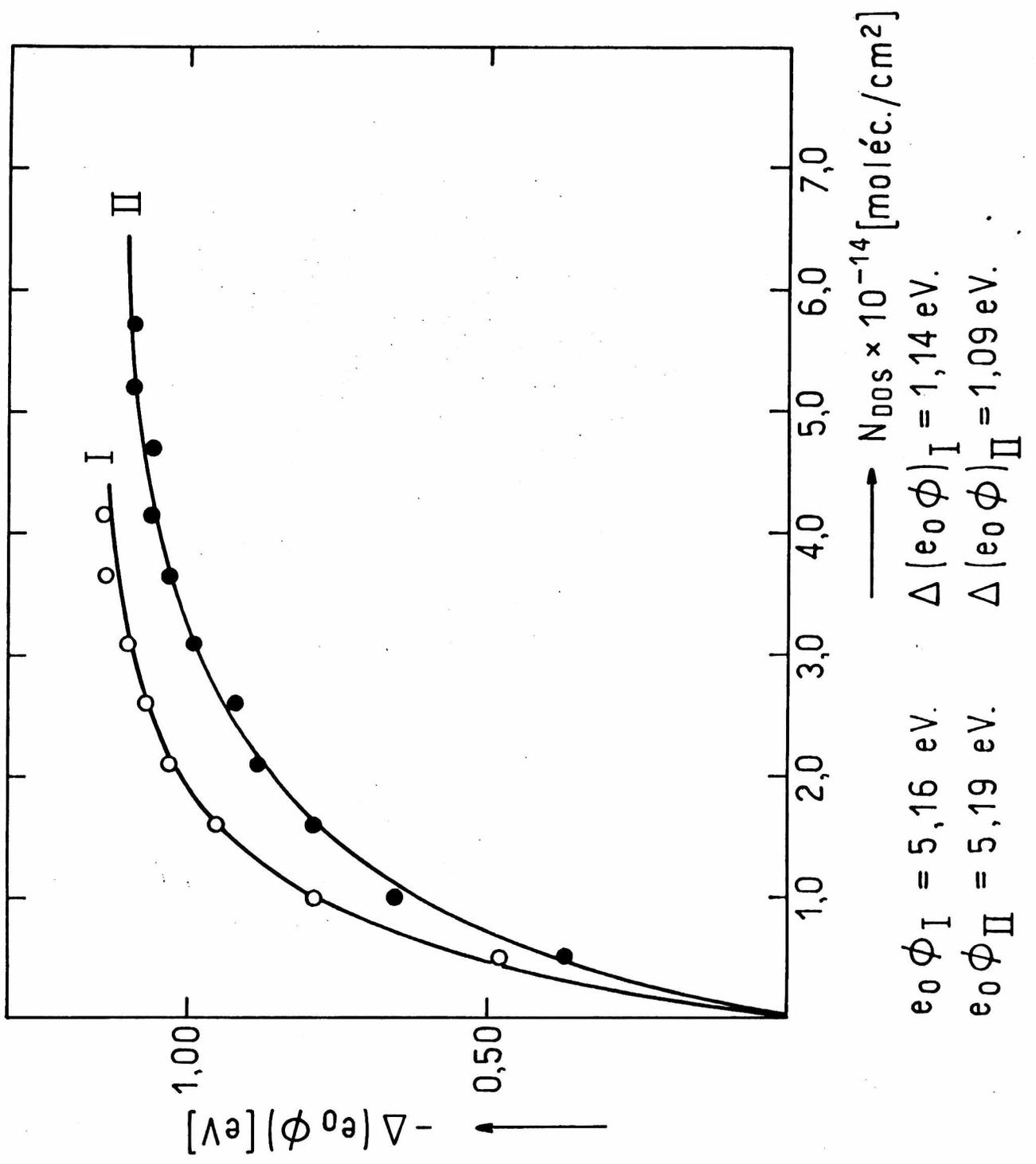


fig.III-22

Diferentes cambios de F.T. durante la adsorción según el agua se dosifique con (II) o sin (I) difusor.

Por su parte, los incrementos de la R.E. independientes de la temperatura, indican que ha aumentado la R.R. del depósito; disminuye la movilidad de los electrones de conducción <sup>(93)</sup>.

En la figura III-23 se ha representado en función de la temperatura, el valor de la F.T. (curva A) y los que toma la R.E. (curva B). Las curvas I se refieren al depósito limpio y las II a los valores medidos finalizado el tratamiento con agua. El depósito fue tratado con  $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua. En este caso el incremento en la F.T. y en la R.E. (o en la R. R.) alcanzaron a 3,5 % y a 7,1 % respectivamente.

Un resumen de los resultados obtenidos se da en la tabla III-5. En la primera columna se indica el valor de la F.T. de los depósitos antes del tratamiento; en la segunda el respectivo valor que toma la R.E.; en la tercera el número de moléculas de agua por centímetro cuadrado de superficie geométrica con que se trató el depósito; en la cuarta la disminución de la F.T. que su adsorción produce; en la quinta el correspondiente cambio relativo de R.E.; en la sexta el incremento de la F.T. posterior a la D.T.; en la séptima y octava, los incrementos relativos de la R.E. y de la F.T. posteriores a la desorción y en la novena la temperatura de recocido.

Los máximos incrementos medidos que alcanzaron a un 22,4 % para la R. E. y a un 8,1 % para la F.T. corresponden a depósitos de baja F.T. Siempre se observó un incremento en la R.R. posterior a la D.T., aún cuando durante la adsorción hubiese disminuido la R.E.

En la tabla III-5, si se comparan dentro de una misma temperatura de recocido los  $\Delta R_{ox}/R_o$  de los depósitos N° 2 y 4 o 5 y 8 se evidencia como el ataque de la superficie incrementa la R.R. en forma acorde con los cambios durante la adsorción.

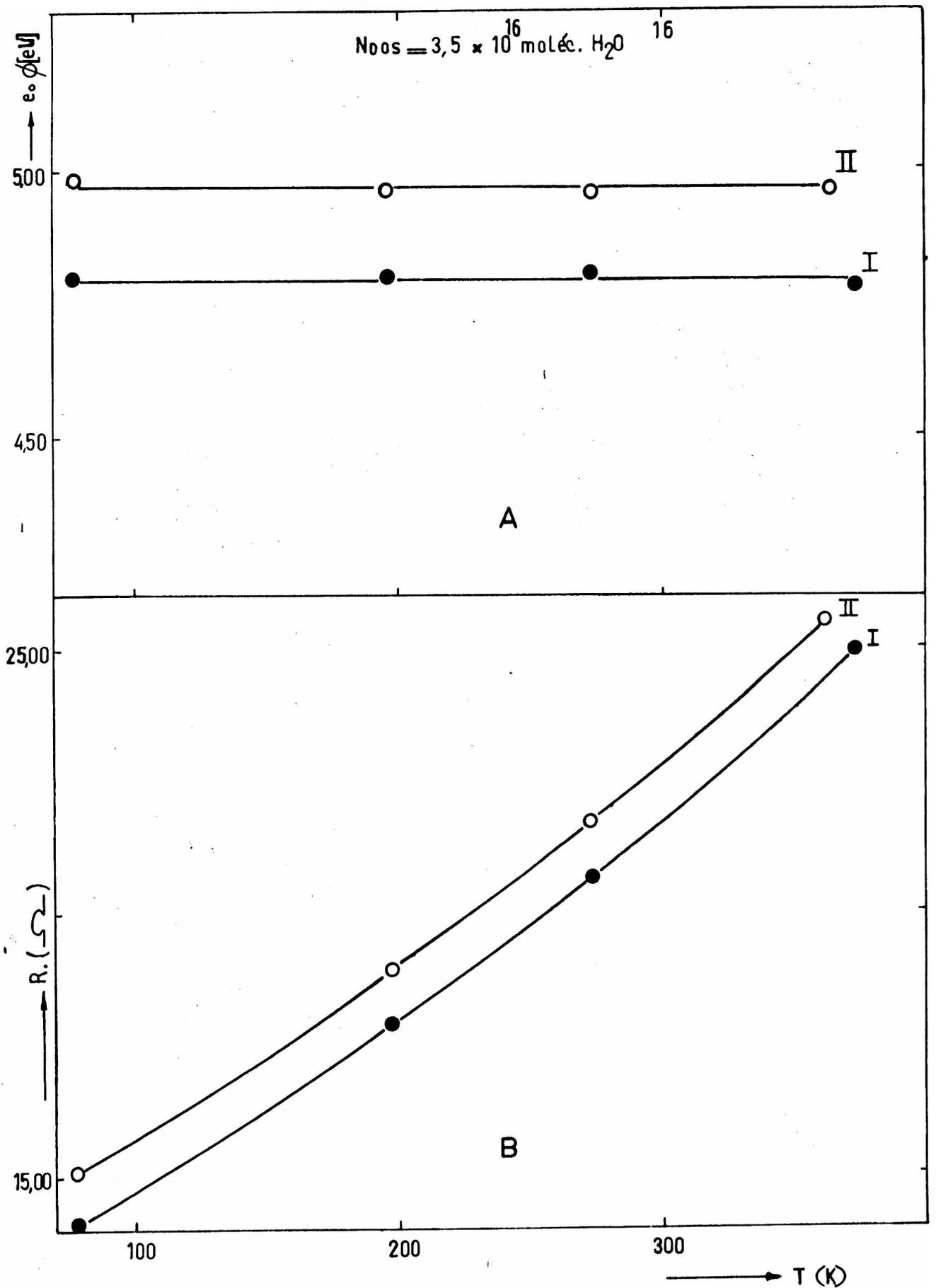


fig.III-23

Valores previos (I) y posteriores (II) que toman la F.T. (A) y la R.E. (B) al tratamiento del depósito con  $3,6 \times 10^{16}$  moléc. de agua.

Depósito Nº	$(e_0\phi)_{in}$ (eV)	$R_{in}$ ( $\Omega$ )	$N_{ADS} \times 10^{-14}$ (moléc./cm <sup>2</sup> )	$-\Delta(e_0\phi)_{H_2O}$ (eV)	$\frac{\Delta R_{H_2O} \times 10^3}{R_{in}}$	$\Delta(e_0\phi)_{ox}$ (eV)	$\frac{\Delta R_{ox} \times 10^2}{R_{in}}$	$\frac{\Delta(e_0\phi)_{ox} \times 10^2}{(e_0\phi)_{in}}$	$T_r$ (K)
1	4,84	18,740	2,2	0,69	23,4	0,26	9,3	5,4	323
2	4,83	24,275	2,6	1,10	13,4	0,15	11,6	3,1	323
3	4,96	356,12	4,2	1,12	14,7	0,17	8,3	3,4	323
4	4,91	29,200	4,2	1,22	-10,3	0,28	5,0	5,7	323
5	4,93	17,151	5,8	1,24	-16,5	0,25	9,0	4,7	373
6	4,80	14,060	1,0	0,71	20,6	0,18	7,3	3,8	371
7	5,16	12,955	2,6	0,81	-18,5	0,16	6,7	3,1	373
8	4,83	11,126	5,9	0,57	15,5	0,39	20,1	8,1	373
9	4,82	8,374	5,7	0,97	52,9	0,39	22,4	8,1	473

Tabla III-5

### III-8 Adsorción de agua sobre películas pretratadas

Denominaremos películas pretratadas a los depósitos que han sufrido uno o mas ciclos de adsorción de agua a 78 K seguidos de una desorción térmica por calentamiento hasta generalmente 373 K.

#### III-8-1 Cambios en la resistencia eléctrica y en la función trabajo

La adsorción de agua sobre las películas pretratadas produjo en todos los casos estudiados una disminución en su R.E. y F.T. independientemente del comportamiento durante el primer tratamiento. La disminución de estas propiedades en función del tiempo por la adsorción de  $1,7 \times 10^{16}$  moléculas de agua se muestra en las figuras III-24 y III-25. La primera de ellas corresponde a un depósito cuya F.T. de la película limpia era de 4,80 eV y en consecuencia incrementó su R.E. durante el primer tratamiento. La segunda, a un depósito con F.T. de 5,12 eV el cual disminuyó su R.E. Por su parte A, representa la disminución de la F.T. relativa al máximo y en la B la correspondiente disminución relativa de resistencia. El tiempo comienza a ser medido a partir del instante en que se comunica el volumen calibrado con la presión de agua conocida, con la celda de medida (ver sección II-1-1). Teniendo en cuenta dispersiones en las medidas, ambas figuras presentan el mismo comportamiento tanto en su parte A como B. Sin embargo, mientras el cambio final en la F.T. es similar, las disminuciones de la R.E. (tanto en valores absolutos como relativos al inicial) son muy diferentes, siendo del 7,8 y 4,6 ‰.

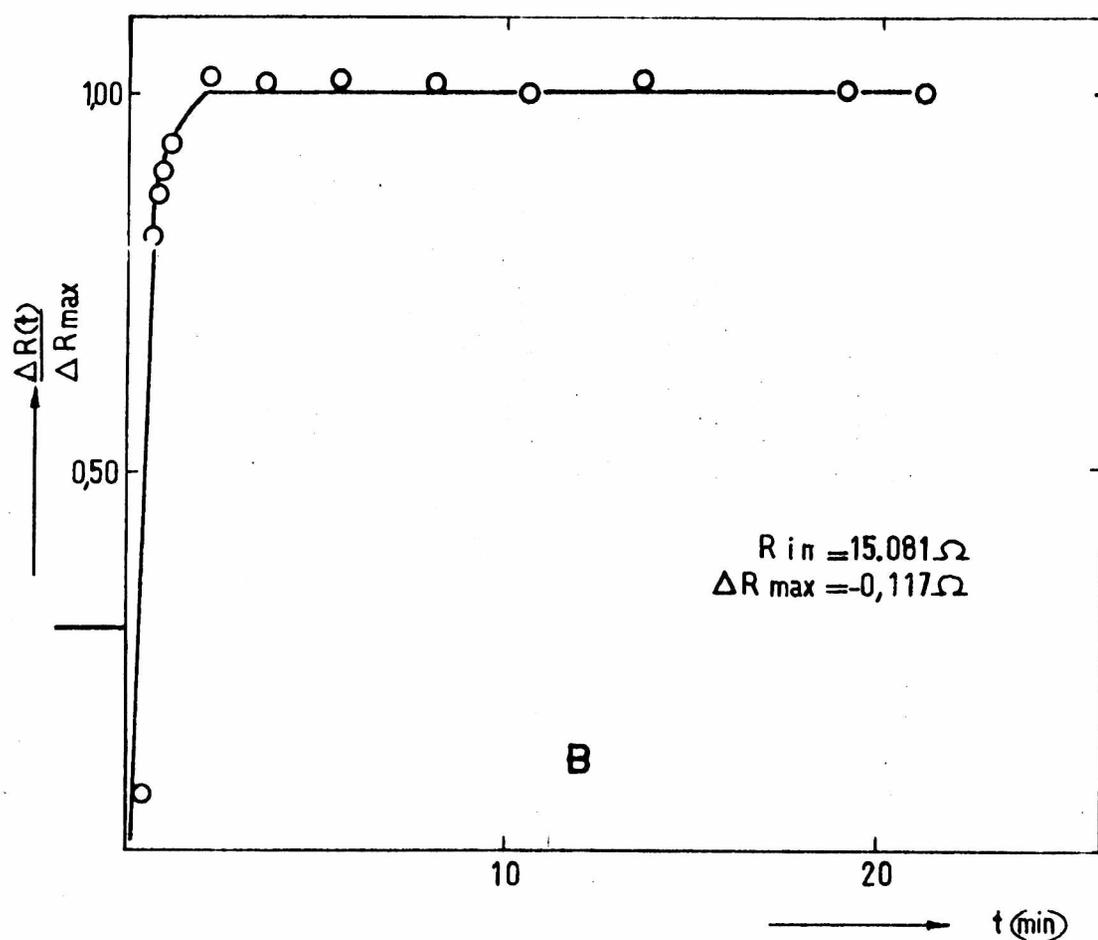
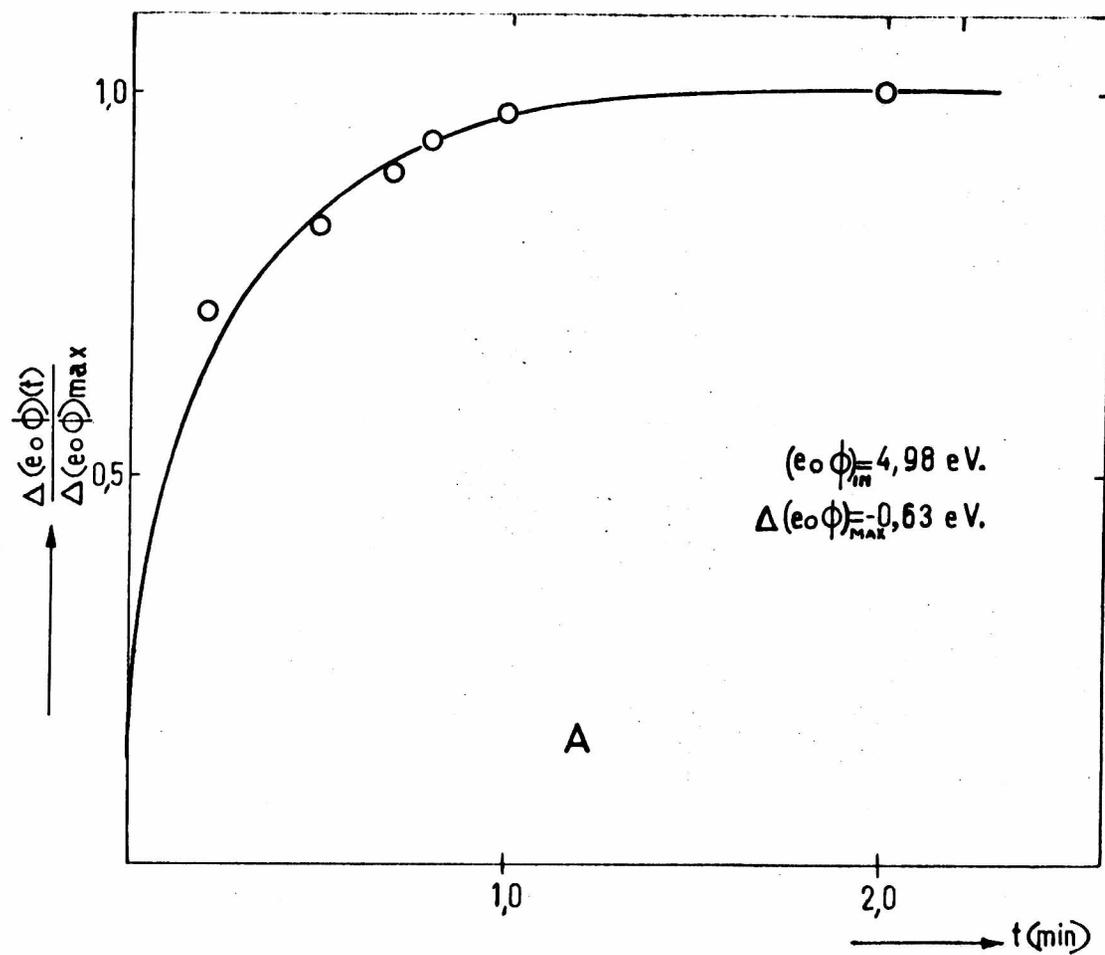


fig. III-24

Disminución de la F.T. (A) y de la R.E. (B) en función del tiempo, durante la dosificación de agua. Película pretratada.

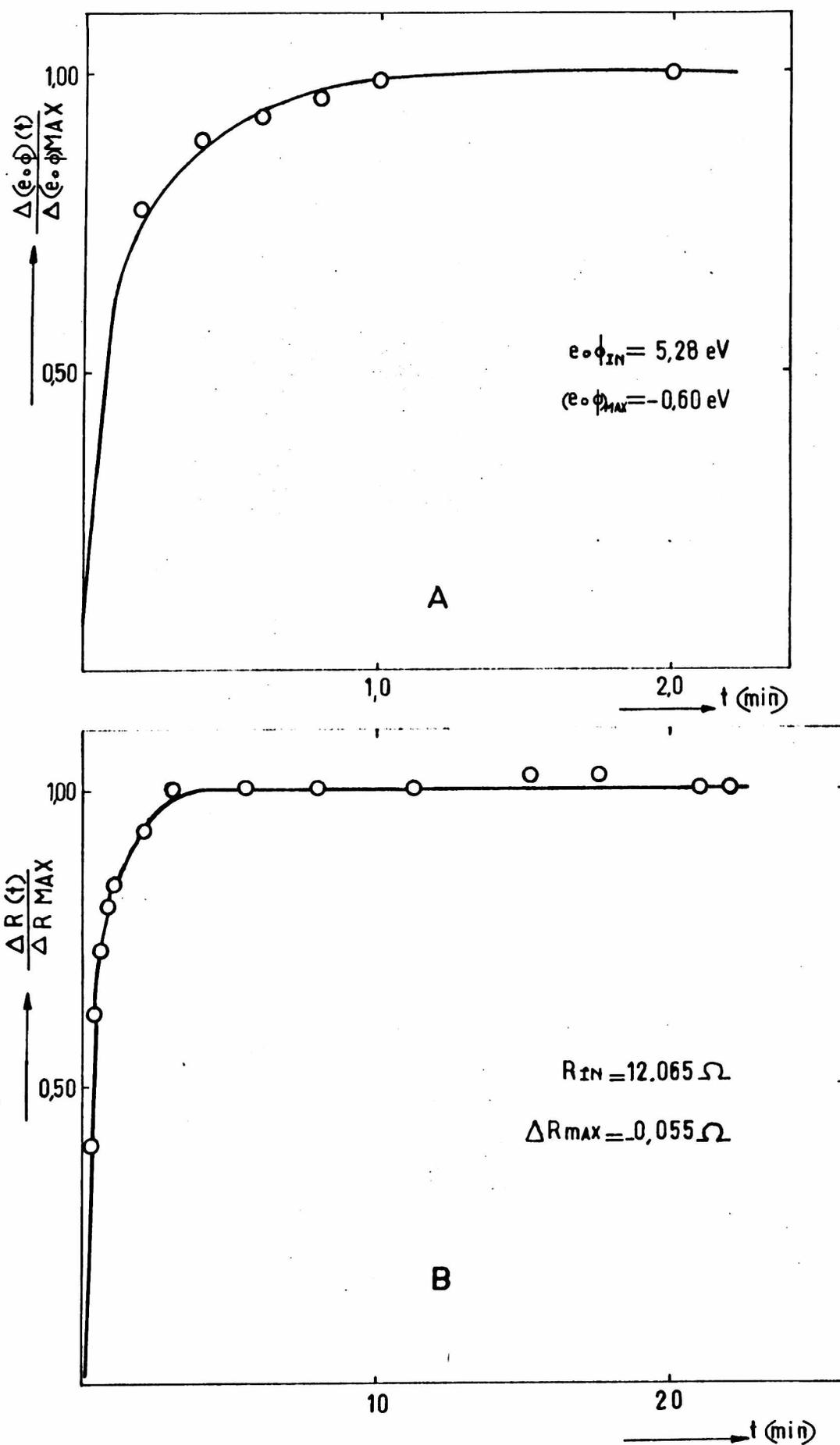


fig. III-25

Disminución de la F. T. (A) y de la R.E. (B) en función del tiempo, durante la dosificación de agua. Película pretratada.

Como el depósito cuyos cambios se representan en la figura III-24 posee una menor F.T. inicial, presenta una mayor actividad superficial y la adsorción de agua produce perturbaciones mayores.

En la tabla III-6 se han tabulado las disminuciones en la R.E. relativas al valor de la película limpia, en tratamientos sucesivos con el número de moléculas de agua que se indica en la primera columna. En ella se observa una clara tendencia a producir cambios en valor absoluto, cada vez menores.

$N_{\text{ADS}} \times 10^{-16}$ (moléculas)	$\frac{\Delta R_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^3}{R_{\text{in}}}$		
	Tratamientos		
	II	III	VI
8,7	-25,7	-19,4	----
6,9	-16,1	-11,0	----
3,7	-13,7	-8,7	-4,9
3,3	-14,1	-9,2	-2,9
3,3	-14,0	-6,1	-7,3
3,3	-13,7	-22,0	-20,0

Tabla III-6

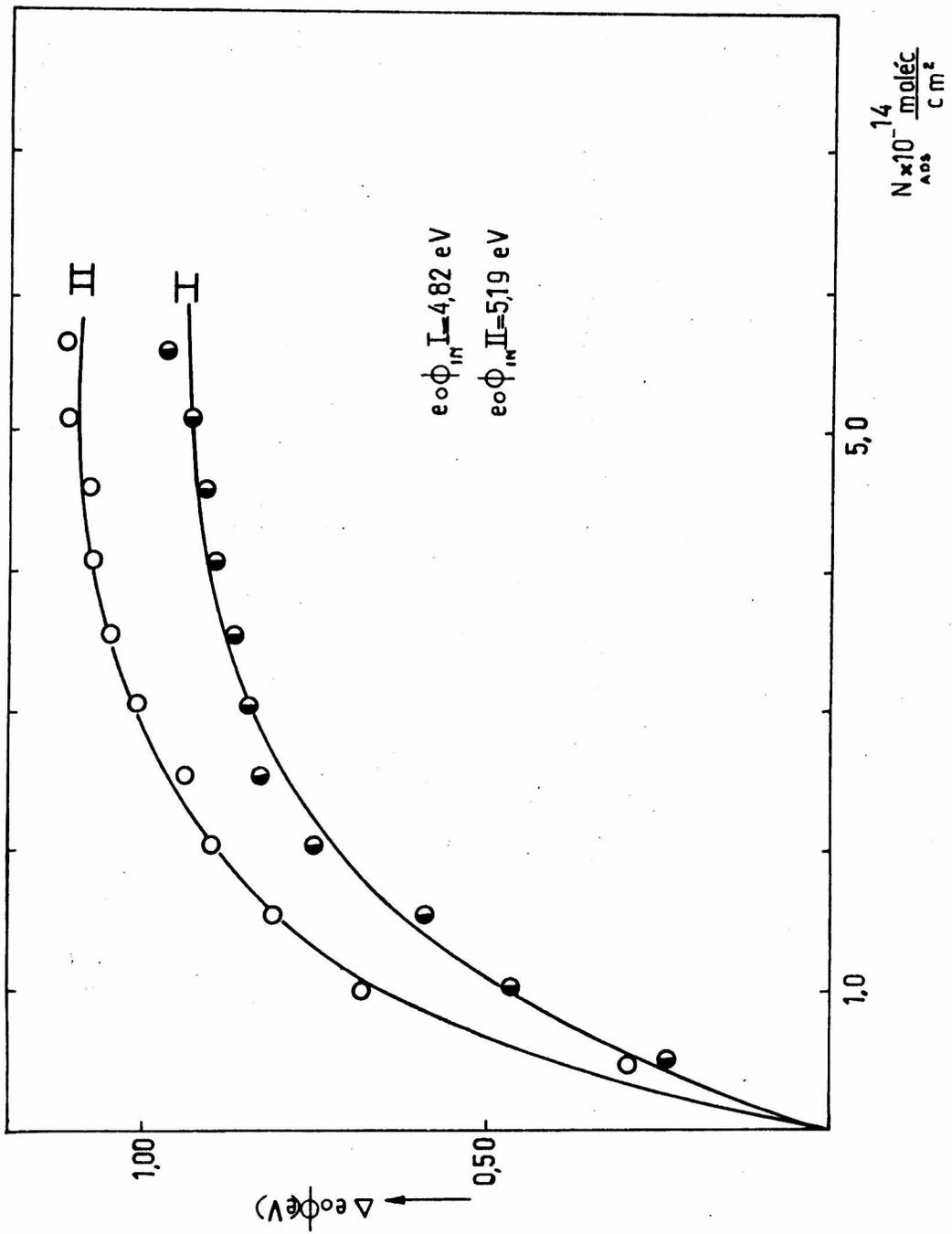


fig.III-26

Disminuciones de F.T. posteriores a los dosajes de agua

I- Primer tratamiento

II- Segundo tratamiento

Con respecto a la disminución en la F.T. podemos decir que ésta es mayor para las películas pretratadas que para las limpias y que ya después del segundo tratamiento los cambios, dentro de los errores experimentales, son prácticamente iguales. Este efecto se muestra en la tabla III-7. En ella, en la primera columna se indica el número de moléculas de agua adsorbidas y en las siguientes la correspondiente disminución que su adsorción produce en la F.T. en sucesivos tratamientos (el I corresponde a la película limpia).

$N_{\text{ADS}} \times 10^{-14}$ (moléc./cm <sup>2</sup> )	$-\Delta(e_0\phi)$ (eV)			
	Tratamiento			
	I	II	III	VI
1,0	0,36	0,65	0,67	0,66
1,0	0,71	0,90	0,91	0,92
2,6	1,09	1,16	1,15	----
1,0	0,51	0,59	----	----
5,7	0,96	1,11	----	----

Tabla III-7

En la figura III-26 se han representado las disminuciones en la F.T. posteriores a cada dosaje, en función del número de moléculas adsorbidas. La curva I corresponde al primer tratamiento y la II al segundo. Su forma es similar, pero difieren en el valor de la pendiente inicial ( $d(\Delta e_0\phi)/dN_{\text{ADS}}$ ) y en el cambio total que es mayor para el depósito pretratado. A pesar de tratarse de un mismo depósito los valores iniciales de su F.T. son diferentes, siendo mayor para el pretratado. Debemos recalcar que nuevamente a mayor F.T. inicial mayor es

su cambio por la adsorción de igual número de moléculas de agua, hecho que sugiere una menor interacción adsorbente-adsorbato.

Independientemente del valor de sus cambios tanto para las películas limpias como para las pretratadas la F.T. disminuye cuando se adsorbe el agua. Igual signo en el cambio es indicativo que en ambos casos la molécula se enlaza a la superficie por medio del oxígeno.

### III-8-2 Desorción térmica

Similarmente a lo efectuado con las películas limpias, después de la dosificación de agua se incrementó la temperatura del depósito para realizar la desorción térmica de las especies adsorbidas.

En las figuras III-27 y III-28 se han representado para el segundo ciclo los cambios de F.T. (parte A) y la composición de la fase gaseosa (parte B) en función de la temperatura, para dos casos extremos. En el primero (figura III-27), el depósito fue tratado con  $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua en ambos tratamientos. En el otro (figura III-28), se trató con  $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua en ambos ciclos. Como se observa en la figura III-27 la F.T. (curva A) comienza a incrementarse cuando la temperatura es aproximadamente de 100 K. Este incremento continúa a pesar de que al llegar a 280 K comienza la desorción de hidrógeno (curva B). Cuando a 360 K se suspende el calentamiento, de la figura se evidencia que el hidrógeno aún no alcanzó su máximo de desorción. El número de iones  $H_2^+$  contados por el E.M. fue de  $1,9 \times 10^{11}$ .

Aquí, como en las películas limpias finalizada la D.T. la F.T. se incrementó con respecto al valor inicial. El incremen-

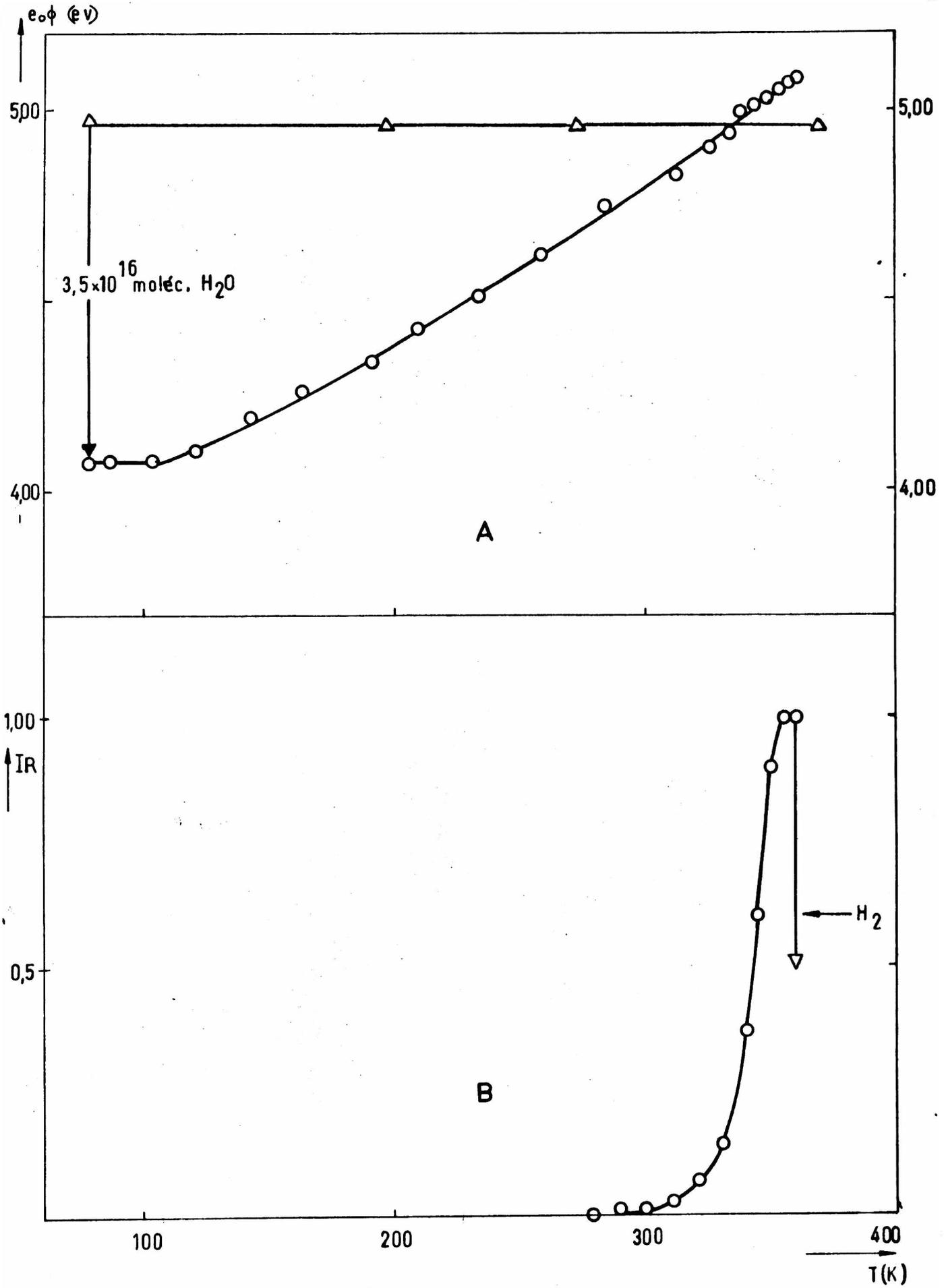


fig. III-27

Desorción térmica -  $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua. 2 do tratam.

A - Evolución de la F.T.

B - " de la composición de la fase gaseosa

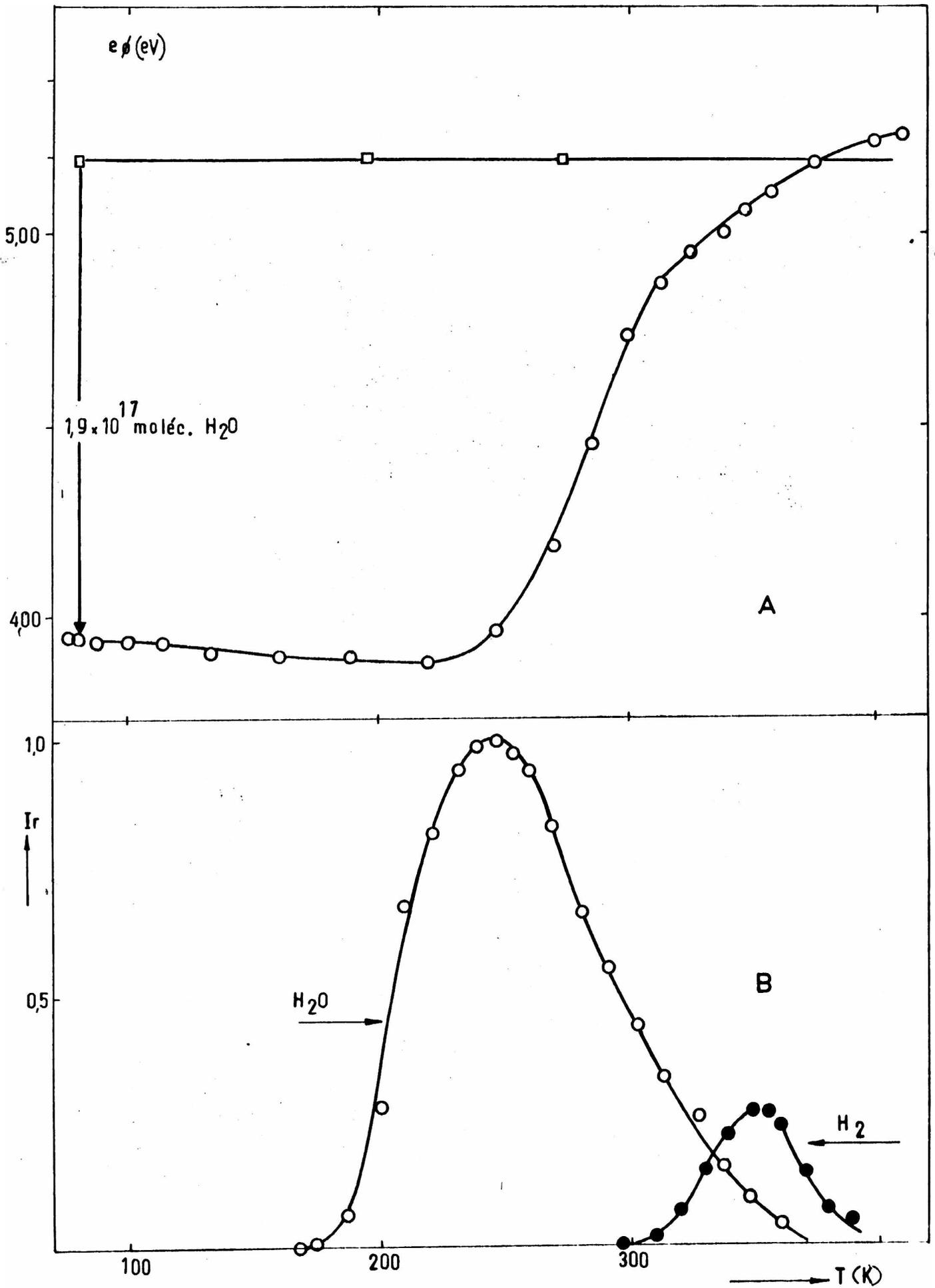


fig. III-28

Desorción térmica -  $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua. 2 do tratam.

A - Evolución de la F.T.

B - " de la composición de la fase gaseosa.

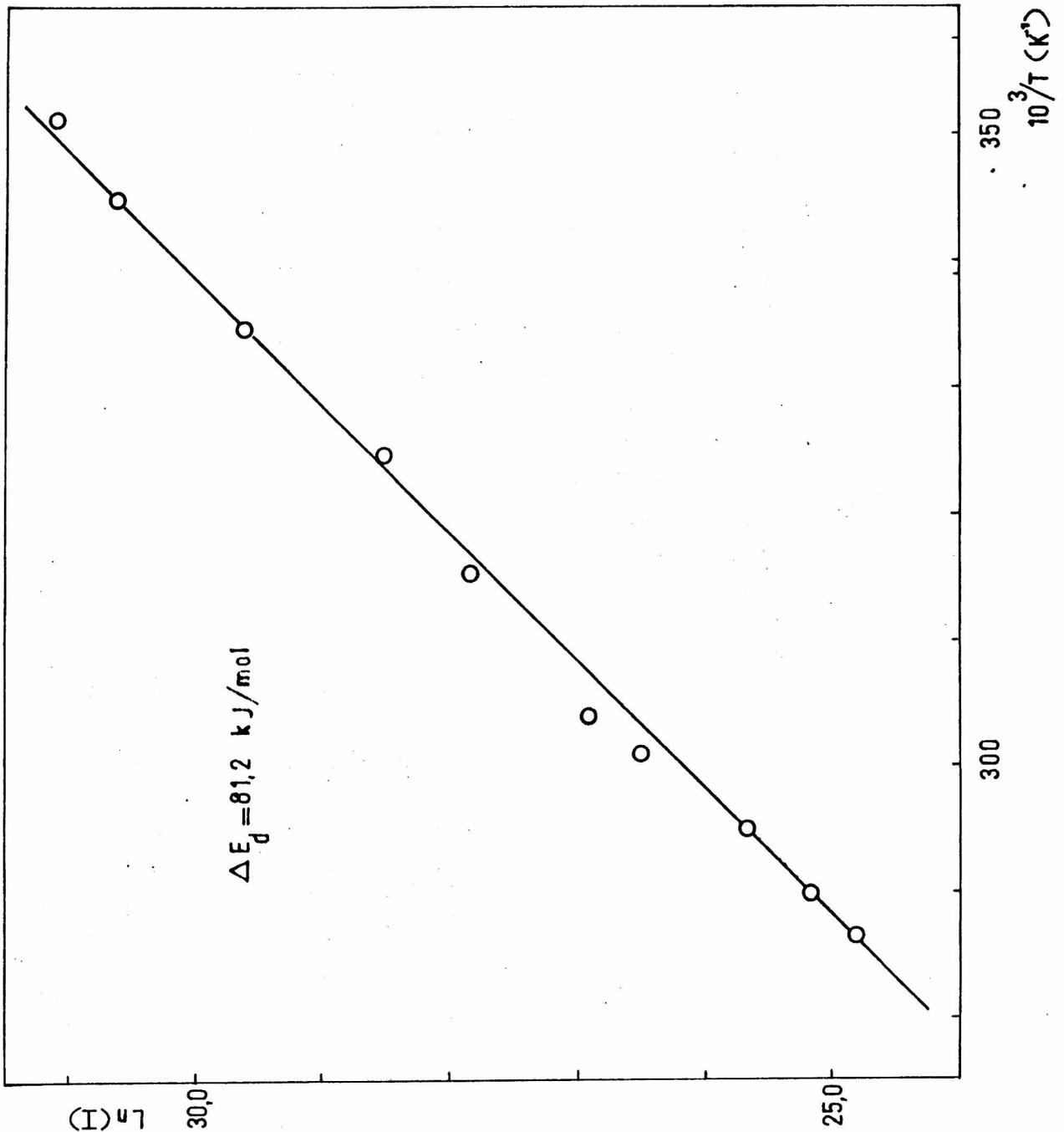


fig.III-29

Gráfica de ARRHENIUS ( $\ln I$  vs  $1/T$ ) para la desorción de hidrógeno. Depósito tratado por segunda vez con  $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua; de la pendiente se obtiene  $\Delta E_d = 81,2 \text{ kJ/mol}$ .

to en este caso fue de 0,15 eV. Es decir, dos tratamientos con  $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua cada uno, incrementaron el valor de la F.T. respecto de la película sin tratar en 0,31 eV.

Podemos estimar la energía de activación para la desorción de hidrógeno representando (ver sección III-7-2-b) el  $\ln(I)$  (señal indicada por el E.M. en amperes) en función de  $1/T$  (figura III-29). De la pendiente se encuentra un valor de  $\Delta E_d$  de 81,2 K J/mol. La desorción de hidrógeno únicamente, indica que la película conserva intacta su capacidad para descomponer el agua.

Por el contrario, en el caso representado en la figura III-28 la actividad de la superficie para descomponer el agua ha cesado casi totalmente. En la parte A, de esta figura se ve que al comenzar el calentamiento la F.T. disminuye levemente (aproximadamente 0,07 eV) hasta los 220 K. Esta disminución puede ser producida por difusión superficial de moléculas de agua, que migran desde zonas del depósito que se encuentran a mayor temperatura hacia el fondo de la celda que siempre está a una menor temperatura. Esto es perfectamente admisible, ya que la barrera de energía que deben superar las moléculas para moverse sobre la superficie debe ser menor que para las películas limpias. Esto indicaría una interacción más débil entre el agua y los átomos del depósito, que está de acuerdo con los mayores cambios de F.T. observados durante la adsorción y las correspondientes mayores cantidades de agua termodesorbidas (parte B). Esta disminución debiera ser notada únicamente en los depósitos que presentan mayor F.T., que son los que poseen menor actividad para descomponer el agua (ver por ejemplo las figuras III-31 y III-32).

A 190 K comienza la desorción de agua, sin embargo la F.T. se incrementa recién a partir de 220 K. El máximo de desorción de agua se produce recién a 245 K, temperatura para la cual

la F.T. toma igual valor que al comenzar el calentamiento. Mientras la desorción progresa la F.T. se incrementa y cuando la temperatura llega a aproximadamente 300 K comienza la desorción de hidrógeno, estando su máximo a 355 K.

Finalizada la desorción el número de iones  $H_2O^+$  y  $H_2^+$  contados por el E.M. fue de  $1,1 \times 10^{13}$  y  $3,1 \times 10^{11}$  respectivamente. Por su parte, la F.T. únicamente sufrió un incremento de 0,04 eV lo que concuerda con la pobre capacidad del depósito para descomponer al agua.

Las energías de activación que caracterizan las desorciones de agua e hidrógeno son respectivamente de 16,3 y 66,9 k J/ mol.

Como se mencionó, las figuras III-14 y III-27 juntamente con las III-30 y III-31 configuran un ejemplo de pasivación sucesiva ya que recién durante el tercer tratamiento (figura III-30) con  $3,5 \times 10^{16}$  moléculas de agua, se desorbe una pequeña cantidad de ésta y al comenzar el calentamiento se observa una pequeña disminución de F.T. Durante el cuarto tratamiento la cantidad de agua desorbida fue aún mayor (curva B, figura III-31).

Estas características, pero en forma mas notoria aún, se observan en la figura III-32. Corresponde al tercer tratamiento con  $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua del depósito cuya D.T. para el primer tratamiento se representó en la figura III-18.

Claramente se observa con estos ejemplos que cuando el depósito se pasiva, la F.T. no se incrementa por sobre el valor previo a la dosificación.

La tabla III-8 resume los principales resultados obtenidos con películas pretratadas. En ella se ha tabulado en la primera columna el número del depósito; en la segunda el número de tratamientos; en la tercera el valor de la F.T. que tenía el depósito antes de la adsorción del número de moléculas/cm<sup>2</sup> que se indica en la cuarta columna; en la quinta se indica el

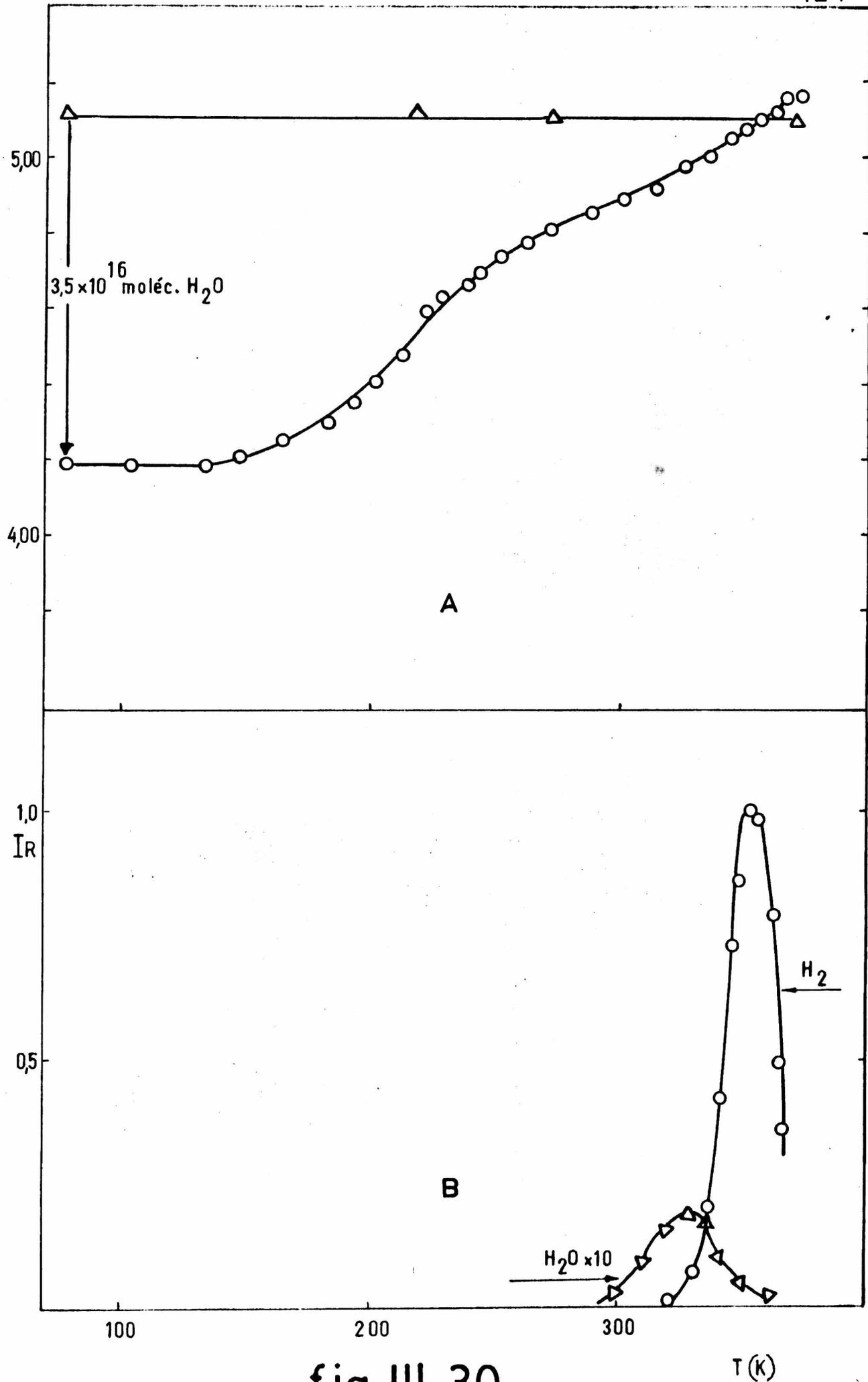


fig.III-30

Desorción térmica -  $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua. 3 or tratam.

A - Evolución de la F.T.

B - " de la composición de la fase gaseosa.

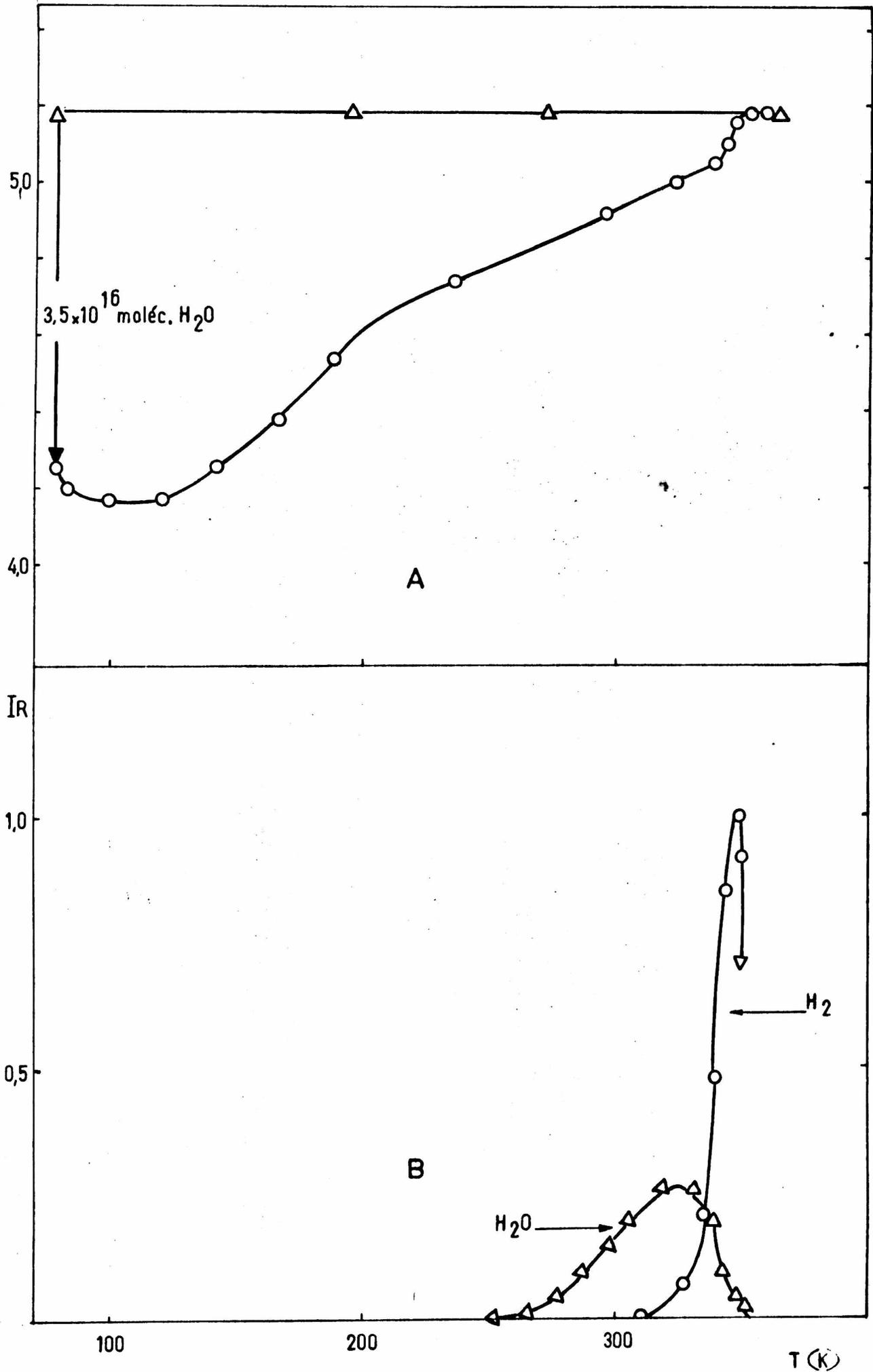


fig.III-31

Donación térmica -  $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua. 4 to tratam.

A - Evolución de la F.T.

B - " de la composición de la fase gaseosa

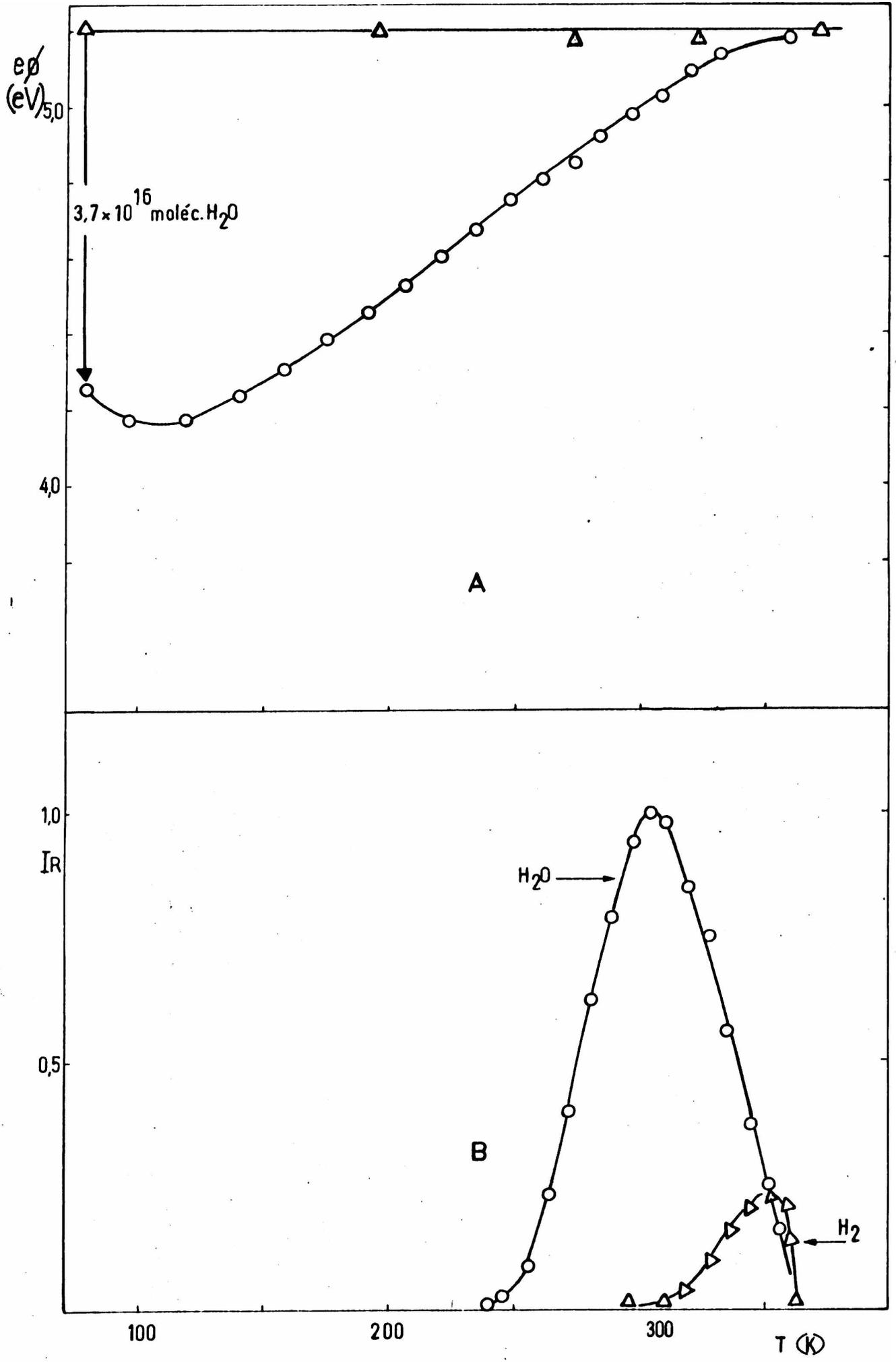


fig.III-32

Desorción térmica -  $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua. 3 er tratam.

A - Evolución de la función trabajo

B - " de la composición de la fase gaseosa



III-8-3 Interpretación de los cambios de la función trabajo durante la desorción térmica

La evolución de la F.T. en función de la temperatura durante la D.T. para el caso representado en la figura III-26 puede realizarse empleando el método descrito para las películas limpias (ver sección III-7-3). El resultado de su aplicación se muestra en la figura III-33. La curva muestra la evolución de la temperatura con el tiempo. La B el resultado del ajuste empleando la ecuación III-16. Nuevamente los datos experimentales se ajustan aceptablemente con un valor de  $E_D$  de 4,2 kJ / mol.

Por el contrario, en la desorción térmica representada en la figura III-28 la evolución de la F.T. con la temperatura es claramente diferente. Casi exclusivamente se desorbe agua y se puede pensar que éste es el proceso que produce los incrementos de F.T.

La cinética de desorción de agua, tal como se indicó en la sección III-7-3 debe ser de primer orden. Un razonamiento análogo al realizado para deducir la ecuación III-16, muestra que los cambios en la F.T. durante la desorción estarían dados por;

$$\ln \left[ \frac{\Delta(e_0\phi)_T}{\Delta(e_0\phi)_{78}} \right] = -K_0 \beta^{-1} \int_{78}^T \exp(-\Delta E_d / RT) dT \quad \text{III-18}$$

donde:  $\Delta(e_0\phi)_T$  y  $\Delta(e_0\phi)_{78}$  son respectivamente las diferencias entre las F.T. medidas durante la desorción a una temperatura T y a 78 K y la F.T. del depósito previo a su tratamiento;  $E_d$  es la energía de activación para la desorción de agua y los demás términos tienen el mismo significado dado en III-7-3.

Los resultados del ajuste de la ecuación III-18 a los datos

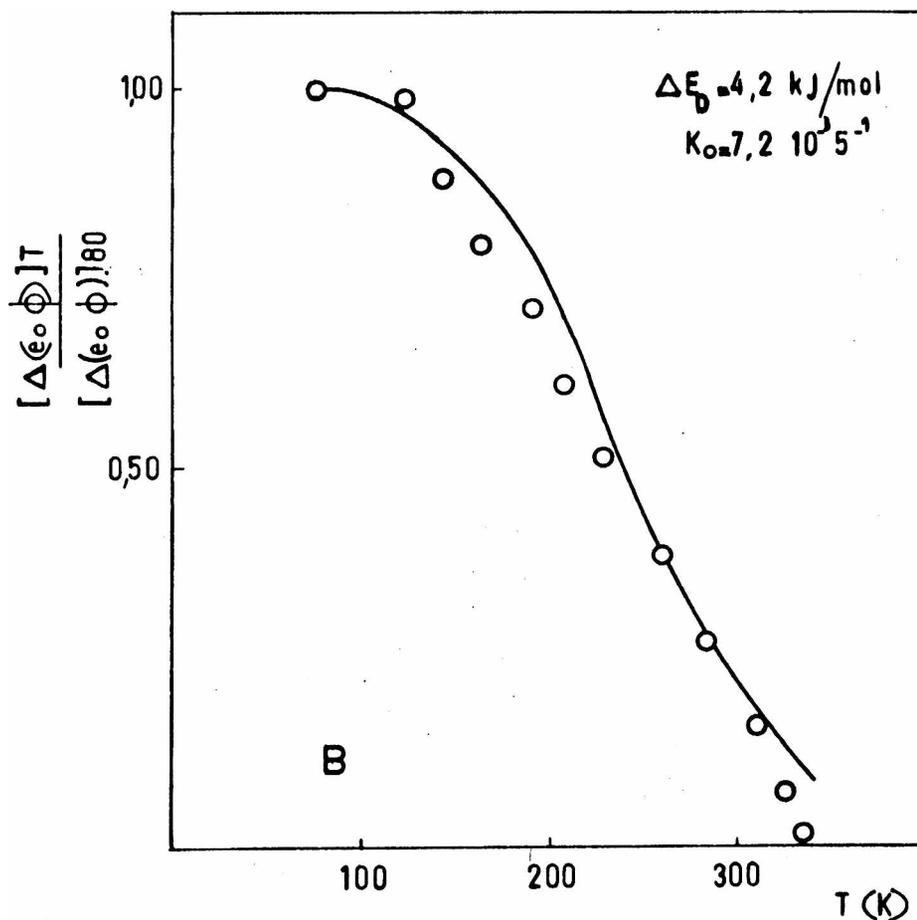
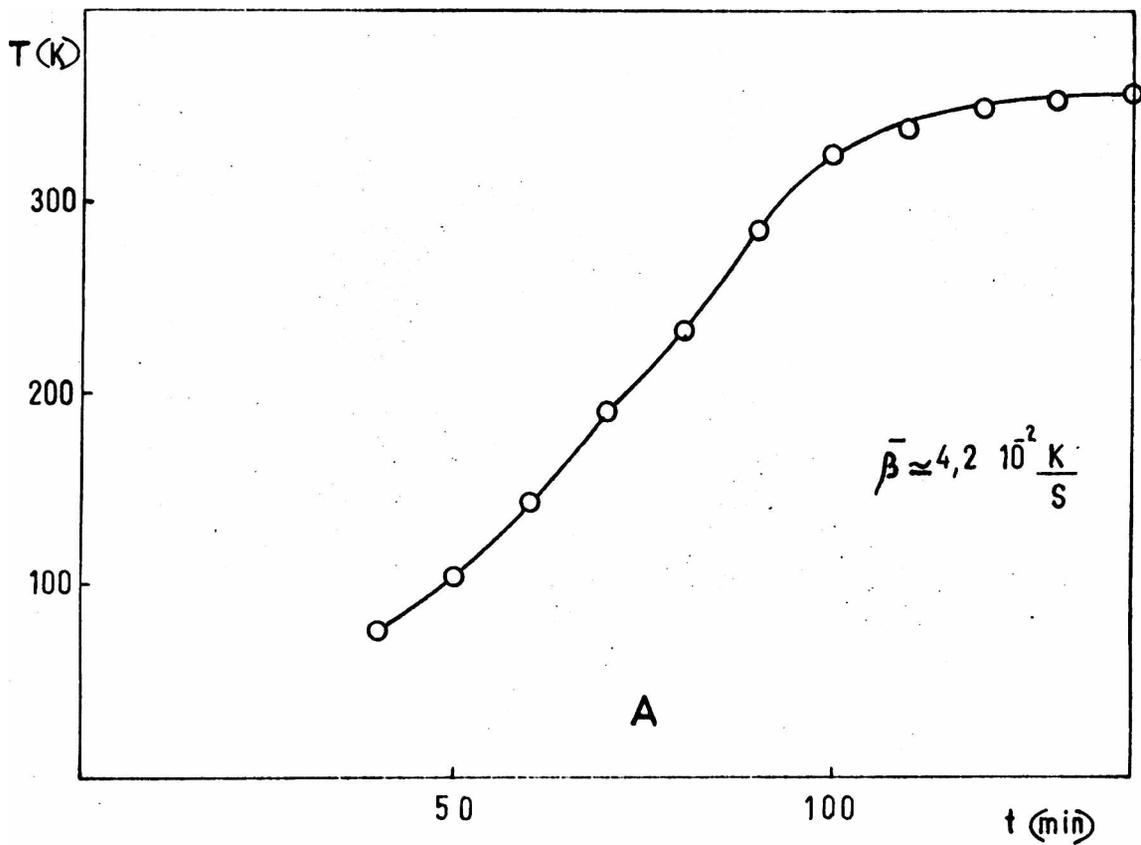


fig. III-33

Interpretación de los cambios de F.T. durante la desorción térmica ( $3,6 \times 10^{16}$  moléculas de agua) Segundo tratamiento.

A - Variación de la temperatura en función del tiempo

B - Ajuste de los valores experimentales a la ecuación III-16.

experimentales se muestra en la figura III-34, B (la parte A indica la función de calentamiento). La energía  $E_d$  que ajusta en forma aceptable a los valores es de 29,3 kJ / mol y el ajuste es muy bueno hasta 300 K. Posiblemente como a esta temperatura comienza la desorción de hidrógeno, los cambios en la F.T. ya no pueden ser ajustados al modelo de una única "reacción" de primer orden.

III-8-4 Incrementos irreversibles en la resistencia eléctrica y en la función trabajo posteriores a los tratamientos con agua

Posteriormente a cada tratamiento con agua se observaron incrementos irreversibles e independientes de la temperatura tanto en la R.E. como en la F.T. Esto significa que se incrementan la R.R. y la E.N. de los depósitos.

Estos efectos se muestran en la tabla III-9. En ella se ha tabulado en la primera columna la F.T.; en la segunda la R.E., ambas de los depósitos limpios; en la tercera el número de moléculas de agua dosificadas en cada tratamiento; en la cuarta su número total y en las quinta y sexta los incrementos de la R.E. y F.T. posteriores a cada tratamiento relativos al valor de la película limpia.

En ella se observa que los depósitos que poseen un valor de F.T. próximo a 4,82 eV incrementan su R.R. al cabo de los tratamientos en casi un 25 % y su F.T. en un 9 %.

Las películas que poseen valores mayores a 4,82 eV, presentan menor actividad para descomponer el agua e incrementan su R.R. y su F.T. en forma mucho más reducida.

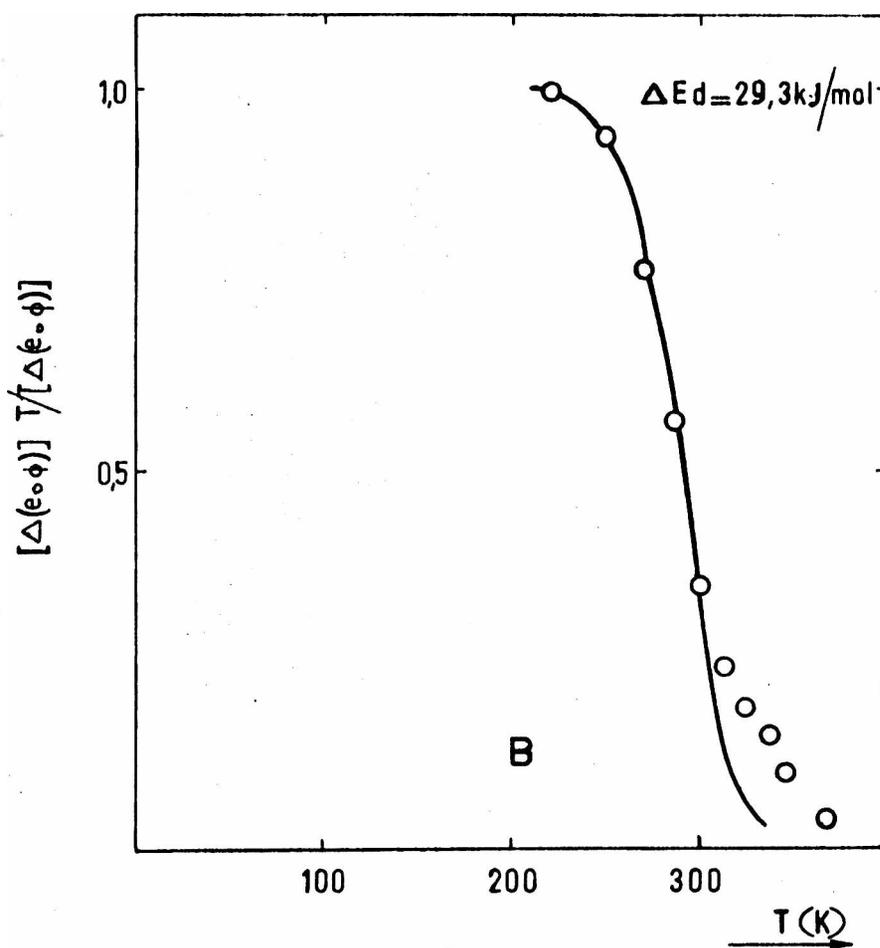
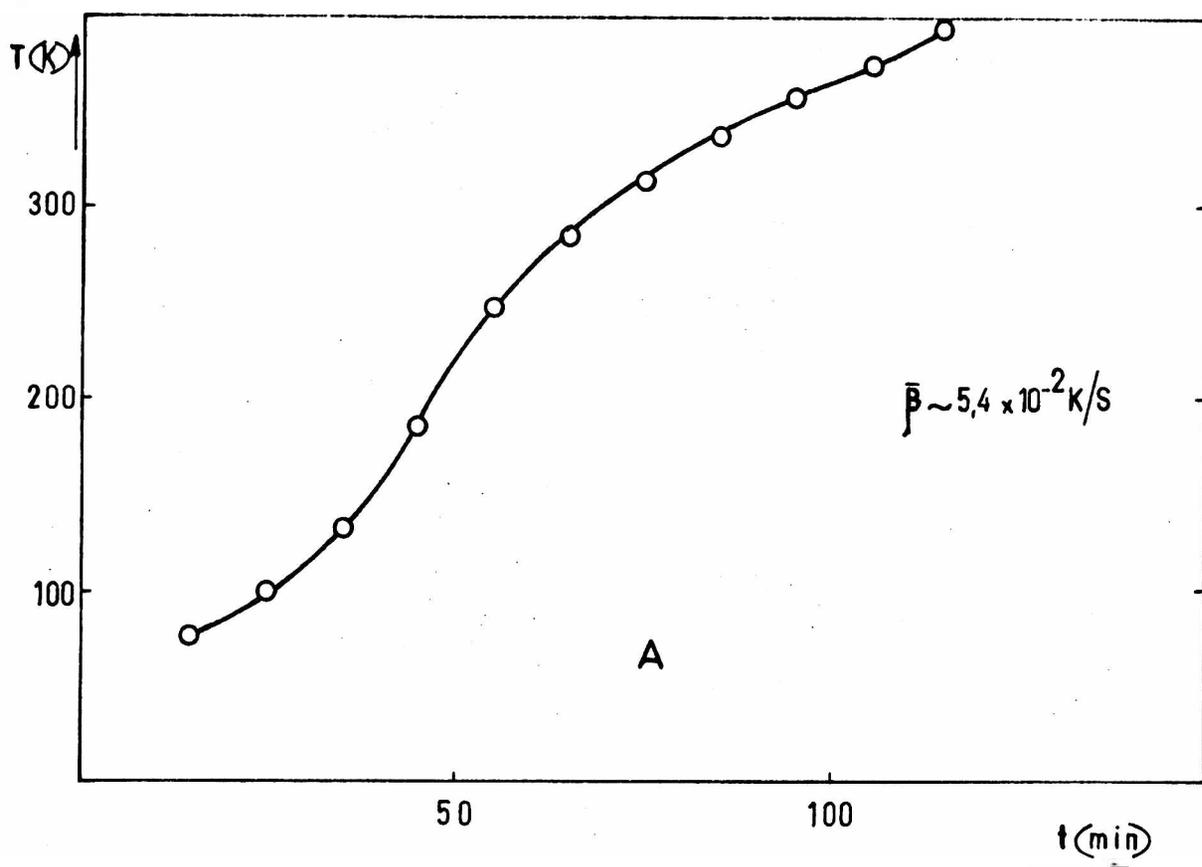


fig.III-34

Interpretación de los cambios de F.T. durante la D.T.

( $1,9 \times 10^{17}$  moléculas de agua) Segundo tratamiento.

A - Variación de la temperatura en función del tiempo

B - Ajuste de los valores experimentales a la ecuación III-18.

$(e_0\phi)_{in}$ (eV)	$R_{in}$ ( $\Omega$ )	$N_{ADS} \times 10^{-14}$ (moléc/cm <sup>2</sup> )	$\sum N_{ADS} \times 10^{-14}$ (moléc/cm <sup>2</sup> )	$\frac{\Delta R \times 10^2}{R_{in}}$	$\frac{\Delta(e_0\phi) \times 10^2}{(e_0\phi)_{in}}$
4,82	8,443	5,7	5,7	21,4	8,1
		5,7	11,4	24,4	8,9
4,82	11,126	5,9	5,9	20,1	7,9
		1,0	6,9	20,6	8,7
		1,0	7,9	20,3	9,1
4,94	17,151	5,8	5,8	9,0	4,7
		1,1	6,9	9,1	5,3
		1,1	8,0	8,8	5,7
5,17	12,955	2,6	2,6	6,6	2,9
		1,0	3,6	7,7	3,1
		1,0	4,6	7,9	3,9
		1,0	5,6	8,1	3,7

Tabla III-9

Para los depósitos que tienen valores de F.T. previos a los tratamientos de 4,82 eV (que tomaremos como más representativos), se han graficado en la figura III-35 los incrementos en la resistencia residual en función del número total de moléculas de agua/cm<sup>2</sup> dosificadas. La gran pendiente inicial que presenta la curva es producida por la descomposición total del agua adsorbida. A medida que se incrementan las cantidades de ésta y no toda es descompuesta, la pendiente disminuye. Cuando se supera la monocapa, el máximo incremento medido en la resistencia residual fue de aproximadamente un 25 %.

Un comportamiento similar presenta la F.T., tal como se observa en la figura III-36. La descomposición total del agua produce inicialmente grandes incrementos en la F.T. A medida que crece el número de moléculas dosificadas y no ser toda descompuesta, la pendiente disminuye. Alcanzado, en este caso, un valor de cubrimiento ligeramente menor a la monocapa, los incrementos cesan. El máximo incremento de F.T. observado fue próximo al 9 %.

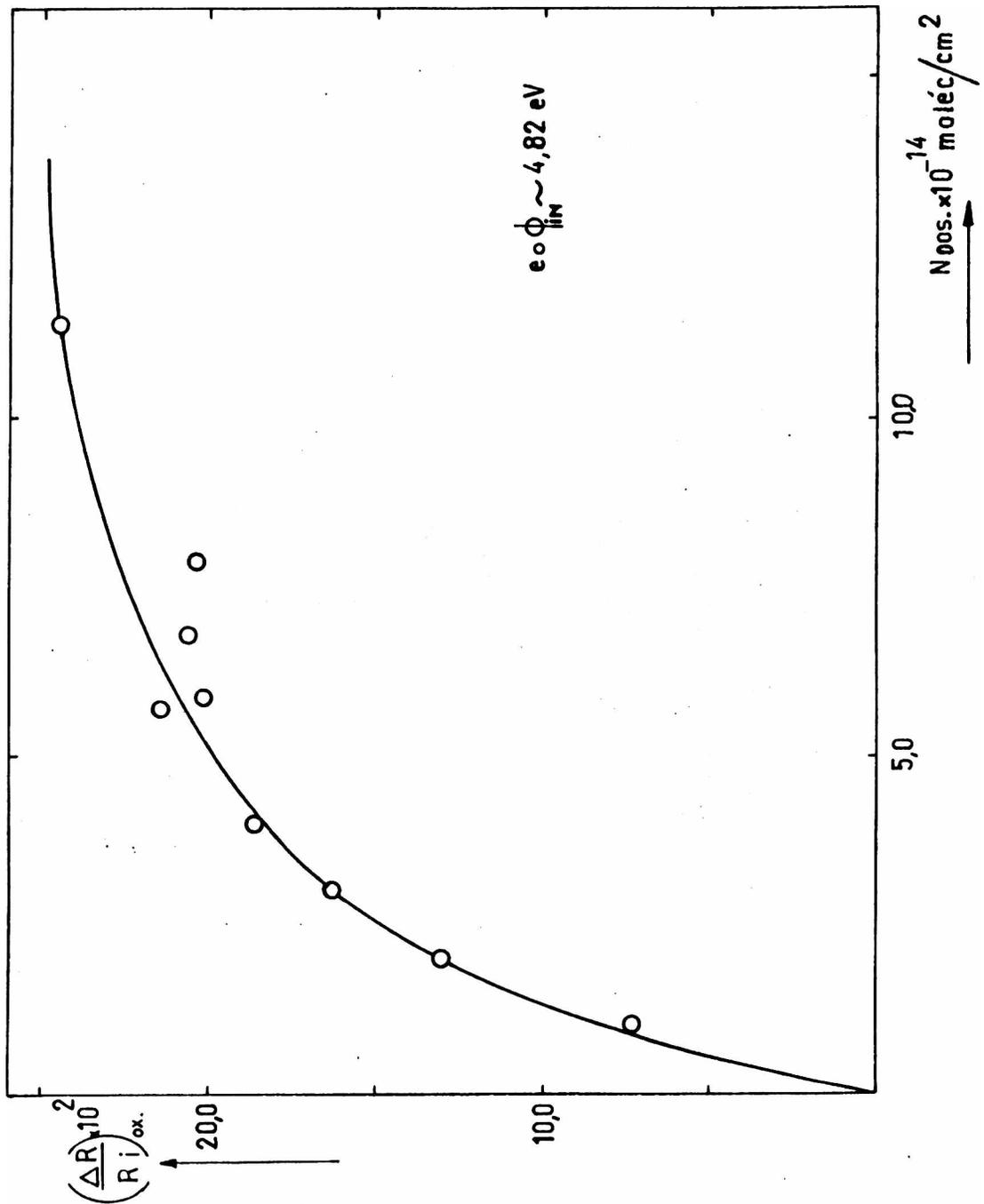


fig.III-35

Incrementos irreversibles e independientes de la temperatura relativos al valor del depósito sin tratar, que se producen en la R.E. posteriormente a cada tratamiento, en función del número total de moléculas/  $\text{cm}^2$  dosadas.

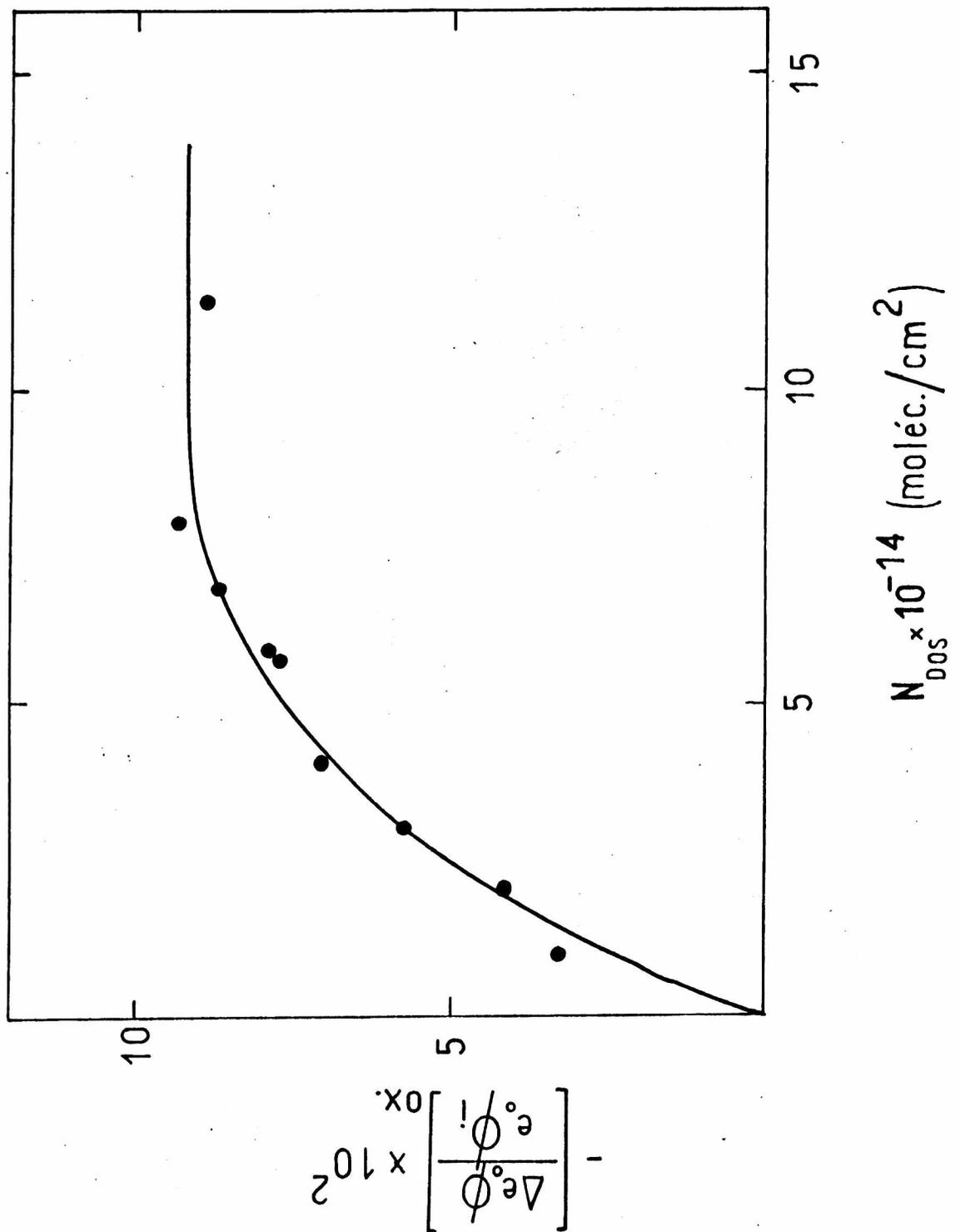


fig. III-36

Incrementos irreversibles e independientes de la temperatura relativa al valor del depósito sin tratar, que se producen en la F.T. posteriormente a cada tratamiento, en función del número total de moléculas/cm<sup>2</sup> dosadas.

#### IV DISCUSION Y CONCLUSIONES

Tanto la obtención como la caracterización de las películas mediante la medición de la R.E. y F.T., fueron realizadas bajo condiciones de U.A.V. con el fin de asegurar una mínima contaminación superficial. Por ello, podemos decir que el estudio de adsorción que presentamos no está enmascarado por procesos secundarios debido a la presencia de moléculas diferentes de las de agua. Además, como la elección de las condiciones operativas se efectuó teniendo en cuenta, tanto la descomposición del agua por los filamentos incandescentes del M.I. y del E.M., como el intercambio de ésta con contaminantes de las paredes de vidrio (secciones II-1-3, III-1 y III-2), podemos afirmar que los cambios observados en las características y propiedades de los depósitos, se debieron a la acción del agua dosificada y no a la preadsorción de contaminantes.

##### IV-1 Cambios en la resistencia eléctrica y función trabajo con la temperatura.

La excelente concordancia que presentan los valores de F.T. para los depósitos envejecidos a 78 K, indica características superficiales iguales para todos ellos (sección III-3 y tabla III-2).

Estos depósitos, sin embargo, poseen resistividades mucho mayores que las correspondientes al metal masivo (sección III-3). Parte de esta resistividad adicional, es eliminada durante los procesos de envejecimiento y recocido. Las mediciones indican que a 373 K, se ha eliminado un 70 % de esta resistividad. El 30 % restante tiene dos aportes:

- a- defectos puntuales aún no eliminados
- b- contornos físicos de los cristalitos que requieren temperaturas de recocido mayores de 400 K para migrar.

Estos depósitos, poseen coeficientes de temperatura de la R.E. positivos (figura III-8), lo que indica un mecanismo de conducción esencialmente metálico.

Dado que la ecuación III-4 interpreta satisfactoriamente el comportamiento de la resistencia residual en las etapas de envejecimiento y recocido a 78, 323 y 373 K (secciones III-4, III-4-1 y III-4-2), podemos decir que es correcto el mecanismo propuesto para la eliminación de defectos. En consecuencia, los defectos poseen un carácter puntual, son eliminados por difusión a sumideros fijos de acuerdo a una cinética de primer orden, ecuación que implica que ambos, defectos y sumideros, están aleatoriamente distribuidos.

Respecto a los valores calculados de energías de activación (correctamente hablando son entalpías de activación, pero como los cambios de volumen que en estos procesos se producen son muy pequeños, ambas no difieren apreciablemente)(tabla III-1) y de su dependencia con la temperatura (ecuación III-7), podemos decir que :

- a- no se encuentran publicados en la literatura estudios con metales hexagonales con los cuales efectuar comparaciones
- b- si es aceptable una comparación con metales cúbicos, los valores hallados concuerdan con los dados para oro<sup>(94)</sup> y cobre<sup>(95)</sup>
- c- una dependencia similar entre las energías de activación y la temperatura fue publicada por OVERHAUSER<sup>(95)</sup>, en su estudio del templado isotérmico de alambres de cobre irradiados con deuterones.

Esta dependencia puede ser causada como se mencionó, por la complejidad del proceso de eliminación de defectos (sección III-4-2) o por una dependencia del factor preexponencial (supuesto constante en el análisis realizado) con la temperatura<sup>(96)</sup>.

Una dependencia con la temperatura del factor preexponencial  $D_0$ , según la ecuación III-5, se traduce en una dependencia del coeficiente de difusión  $D$  (o de  $\alpha D$ ). Suponiendo que la temperatura es separable en el término  $\alpha D_0$ , la ecuación III-5, puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$\alpha D = \alpha D_0 T^n \exp - (\Delta Q/RT) \quad \text{IV-1}$$

aplicando logaritmos resulta:

$$\ln \alpha D = \ln \alpha D_0 + n \ln T - \Delta Q/RT \quad \text{IV-2}$$

la que en forma general, podemos pensar que contiene tres incógnitas:  $\alpha D_0$ ,  $n$  y  $\Delta Q$ .

Tomando de la tabla III-1, para cada temperatura, valores medios de  $\alpha D$  con el objeto de eliminar las dispersiones observadas, es posible construir un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. Este admite una única solución y los valores encontrados de  $\alpha D_0$ ,  $n$  y  $\Delta Q$  fueron:  $7,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , 3 y 3,3 kJ/mol. Este valor de  $\Delta Q$ , es comparable a las energías de activación para migración de intersticiales, ya que según el modelo teórico, para esta migración se han calculado valores del orden de 4,8 kJ/mol y aún mayores<sup>(97)</sup>.

Como conclusión, podemos decir que el conocimiento que en la actualidad se tiene sobre los procesos de recocido es incompleto, por la gran variedad de diferentes procesos involucrados cuyos mecanismos no son bien conocidos.

Simultáneamente a la disminución de la R.E., durante el recocido se producen también incrementos de F.T. Estos son más drásticos cuando la temperatura es superior a 200 K y aún más notables en los depósitos con preevaporación (figura III-9). Evidentemente durante esta etapa, las películas sufren importantes cambios en su morfología y topografía.

Según la ecuación II-8, la F.T. puede variar si lo hacen el potencial químico y/o el potencial de superficie. El potencial químico cambia, cuando varía el tamaño de los cristalitas y por su parte el potencial de superficie lo hará, cuando cambie la concentración de planos cristalográficos superficiales o se produzca una contaminación de la película. Esta última puede descartarse dada las estrictas condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolló el trabajo. Probablemente el comportamiento de la F.T. cuando la temperatura supera los 200 K, se deba a los cambios en la concentración relativa de planos superficiales<sup>(78)</sup>. Este comportamiento es similar al encontrado en otros metales<sup>(98,99,100)</sup>.

En los depósitos con preevaporación este efecto es más notable (una probable explicación se dió en la sección III-5), consecuentemente su F.T. es mayor y sus características estructurales para estudios de adsorción son diferentes.

Respecto de B, el otro término involucrado en la ecuación de FOWLER (ecuación II-14), hemos encontrado que disminuye durante el recocido de los depósitos. Este comportamiento cumple bien las características del sistema: cada vez se requiere más energía para extraer a los electrones.

La importancia del recocido de las películas radica en la estabilización de sus propiedades, que se manifiesta en cambios reversibles de R.E. y en los valores constantes de F.T., al ser sometidos a temperaturas inferiores a la de recocido (figura III-23). Sobre estos depósitos así estabilizados se

pueden realizar estudios de adsorción, ya que las variaciones que se producen en las propiedades medidas, pueden ser únicamente atribuidas al gas bajo estudio o a sus probables reacciones superficiales.

#### IV-2 Cambios en la función trabajo y en la resistencia eléctrica por la adsorción

Los análisis de la composición de la fase gaseosa, realizados con el E.M. durante la dosificación a 78 K, nunca indicaron la presencia de agua. En consecuencia, las moléculas que ingresaban a la celda, eran inmediatamente retenidas por el depósito.

La adsorción de agua tanto en películas limpias como en pretratadas, disminuyó la F.T. (secciones III-7 y III-8). Durante los dosajes, su variación con el tiempo fue rápida (figuras III-10, 11, 24 y 25 A) y el valor inicial influyó sobre su máxima disminución en la saturación: a mayor valor inicial, la adsorción de iguales cantidades de agua produce disminuciones mayores (tabla III-4 y figura III-12).

Respecto de B podemos decir, que para películas limpias su variación también depende del valor inicial de F.T. (tabla III-4). En cambio, para los depósitos pretratados, dentro de los errores que en su determinación se cometen no se observó un cambio destacable.

La F.T. es una propiedad que contiene información exclusiva de las capas superficiales. Diferencias en la topografía de las películas no solo afectan su valor, sino también sus cambios por la adsorción. Así por ejemplo, la adsorción de hidrógeno sobre monocristales de hierro<sup>(101)</sup>, incrementa o disminuye la F.T. según la adsorción se realice sobre un plano cristalino u otro. Un efecto similar se observa cuando se adsorben gases no-

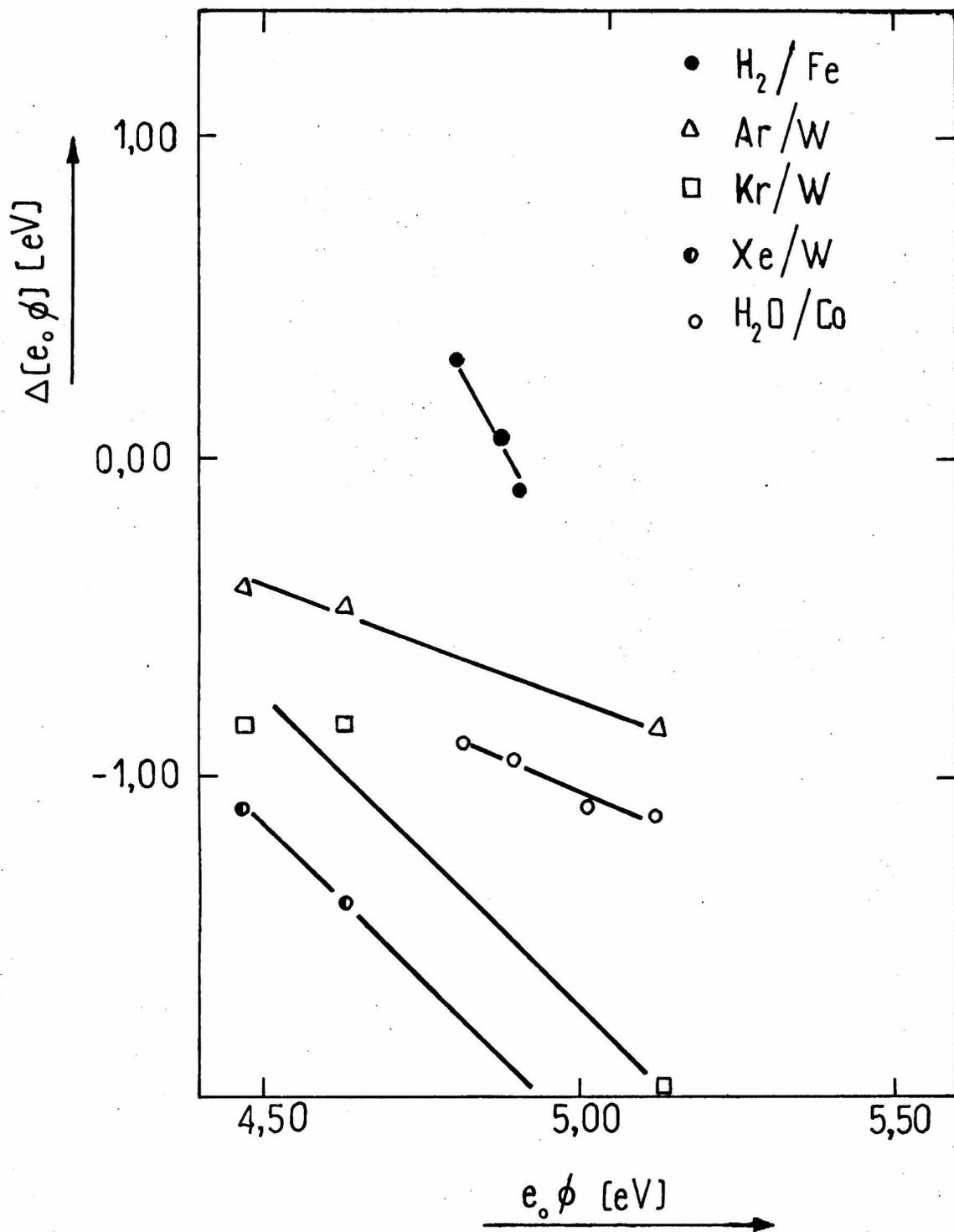


fig. IV-1

Comparación de los cambios por la adsorción de agua vs. los valores de F.T. para los depósitos sin tratar, con los resultados encontrados en la adsorción sobre monocristales

bles (argón, xenón o criptón)<sup>(102)</sup> e hidrógeno<sup>(103)</sup> sobre monocristales de tungsteno. En general, los  $\Delta e_o\phi$  son tanto menores (o más negativos) cuando mayor sea la F.T. Este efecto se observa en la figura IV-1. En ella, hemos representado los valores de F.T. de los diferentes planos cristalinos<sup>(73)</sup> vs. los cambios producidos por la adsorción de una monocapa de gases nobles/W e hidrógeno/Fe. Los valores de agua/Co, son los encontrados en el presente trabajo para las películas limpias (tabla III-4). Aparentemente en todos los casos se tiene el mismo comportamiento.

La disminución de la F.T. por la adsorción de agua, tanto en películas limpias como en pretratadas, muestra claramente que las moléculas se adsorben adoptando siempre la misma posición. Esta puede visualizarse por medio de un modelo en el cual la molécula de agua adsorbida, con momento dipolar  $P_a$ , se enlaza a la superficie a través del oxígeno, encontrándose los hidrógenos más alejados. Según este modelo, la interacción entre el campo eléctrico saliente  $E_s$ , de la superficie y el campo eléctrico entrante  $E_p$ , del dipolo es mínima y como consecuencia de ella la F.T. disminuirá. En forma esquemática se lo ha representado en la figura IV-2.

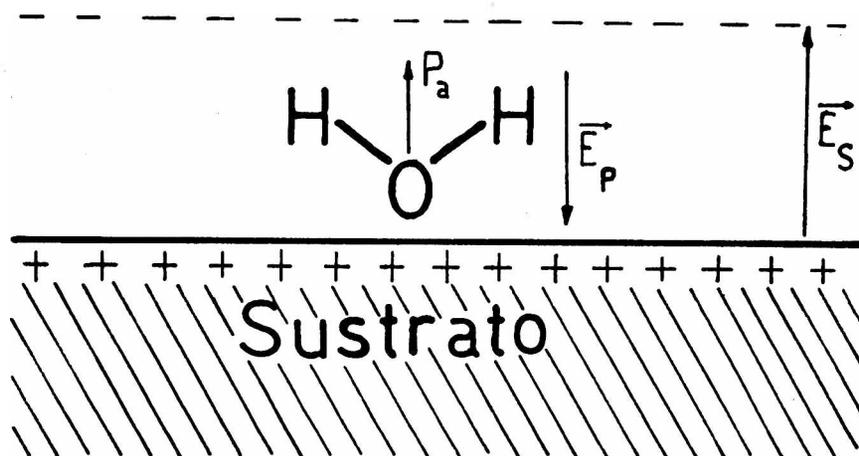


fig.IV-2

Esta posición para la molécula adsorbida fue encontrada por MADEY y colaboradores<sup>(104)</sup>, en el sistema agua/renio (001). Estos autores, analizando la distribución angular de los iones desorbidos mediante estímulo electrónico (ESDIAD), encontraron que sus resultados experimentales pueden explicarse cuando las moléculas de agua, adsorbidas sin disociar, se enlazan a la superficie a través del átomo de oxígeno.

Otra consecuencia de la interacción entre los campos superficial y dipolar, puede ser un incremento del ángulo H-O-H, que se traducirá en una disminución del momento dipolar de la molécula adsorbida, respecto a su valor en la fase gaseosa.

Este efecto, así como la diferente interacción adsorbente-adsorbato, se puede intentar visualizar aplicando la fórmula de TOPPING<sup>(105,106)</sup>, a los datos experimentales de los cambios de F.T. por la adsorción representados en la figura III-26.

Este autor calculó, el efecto de despolarización de los dipolos, supuestos puntuales, por el campo de COULOMB de todos los otros dipolos. De esta forma encontró que el cambio de la F.T. con el número de moléculas adsorbidas está dado por:

$$-\Delta e_o \phi = \frac{4\pi \times 300 \times P_a \times N_{ADS}}{(1 + 9 \times \alpha_a \times N_{ADS}^{3/2})} \quad \text{IV-3}$$

ecuación en la que 300 transforma V a unidades electrostáticas CGS,  $N_{ADS}$  es el número de moléculas adsorbidas/cm<sup>2</sup> de superficie de adsorbente,  $\alpha_a$  es la polarizabilidad de la molécula adsorbida y  $P_a$  su momento dipolar.

Esta ecuación puede ser reescrita en su forma lineal y teniendo en cuenta que en el presente caso,  $N_{ADS} = 5,2 \times 10^{13} \times n_{DOS}$  (número de dosaje) tenemos :

$$- \frac{n_{\text{DOS}}}{\Delta e_0 \phi} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1} \times n_{\text{DOS}}^{3/2} \quad \text{IV-4-1}$$

$$C_1 = 4\pi \times 300 \times 5,2 \times 10^{13} \times P_a \quad \text{IV-4-2}$$

$$C_2 = 9 \times \alpha_a \times (5,2 \times 10^{13})^{3/2} \quad \text{IV-4-3}$$

En la figura IV-3 hemos representado  $n_{\text{DOS}}/\Delta e_0 \phi$  vs.  $n_{\text{DOS}}^{3/2}$ . En ella puede observarse que el ajuste a líneas rectas es aceptablemente bueno (en ambos casos  $r = 0,996$ ). De la pendiente y ordenada al origen, empleando IV-4-3 y IV-4-2, se pueden calcular los valores de  $P_a$  y  $\alpha_a$ . Estos son para la película limpia (primer tratamiento) 1,3 debye y  $1,7 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  respectivamente, en cambio para la película pretratada (segundo tratamiento) 1,8 debye y  $2,2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ .

Los valores de  $P_a$  confirman que la interacción es más intensa en el primero que en el segundo tratamiento.

La magnitud de  $\alpha_a$  es muy grande comparada con el valor de la molécula libre ( $1,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ). Esto, probablemente sea consecuencia de la ecuación misma, ya que no distingue una superficie de otra, ni tiene en cuenta el arreglo geométrico de las moléculas adsorbidas<sup>(105)</sup>.

Con respecto al comportamiento de la R.E. durante el primer tratamiento con agua a 78 K (sección III-7-1), podemos decir que el sentido de sus cambios depende del valor inicial de la F.T. de los depósitos. Los depósitos cuya F.T. inicial era de alrededor de 4,82 eV incrementan su R.E., inicialmente en forma rápida y luego lentamente (figura III-10). En cambio, los depósi-

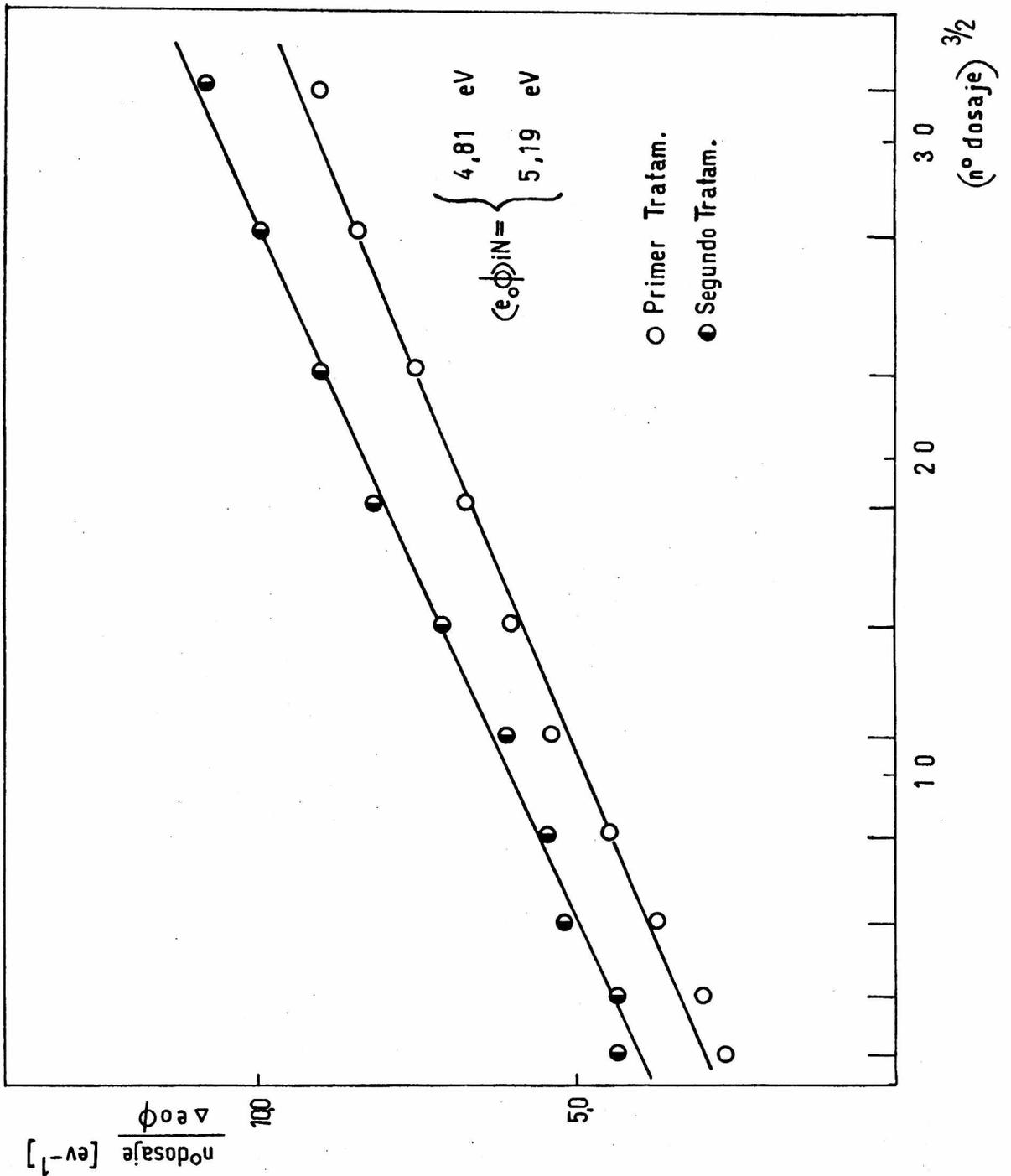


fig.IV-3

Representación gráfica de la ecuación de TOPPING en su forma linealizada, para los datos de adsorción de agua/Co.

$\Delta R / R_0 > F.W. (-)$   
 $\Delta R / R_0 < F.W. (+)$

tos cuya F.T. inicial era mayor, disminuyeron en forma rápida su R.E. (figura III-11). El máximo incremento observado, para un cubrimiento  $\theta = 0,8$  de monocapa, fue de aproximadamente un 5 %. Para el mismo cubrimiento, pero en depósitos de mayor F.T., la máxima disminución observada fue menor al 2 %.

En los depósitos pretratados, la adsorción de agua a 78 K, siempre disminuyó rápidamente la R.E. (sección III-8-1). Estas disminuciones muestran una tendencia a hacerse cero, a medida que crece el número de tratamientos a que ha sido sometido el depósito (tabla III-6). Además, dentro de los errores experimentales, durante los dosajes las variaciones con el tiempo de R.E. y F.T. presentan el mismo comportamiento (figuras III-24 y III-25).

La complejidad de los factores determinantes de la conductividad eléctrica en películas metálicas<sup>(107,108)</sup>, así como de sus cambios, indica que no debe ser extraño que la adsorción de una misma especie, sobre depósitos morfológicamente diferentes, produzca cambios distintos.

Hasta ahora no se han desarrollado interpretaciones teóricas satisfactorias. Una discusión cuantitativa de los cambios de R.E. por la adsorción no puede hacerse, ya que en depósitos delgados ( $d < 10^3$  nm) cabe esperar una dependencia de la resistividad con el espesor y por lo tanto se requiere un estudio de los efectos de la adsorción en función de éste.

Cualitativamente de acuerdo a la ecuación de SOMMERFELD<sup>(109)</sup>, la resistividad  $\rho_0$  del metal masivo está dada por:

$$\frac{1}{\sigma_0} = \rho_0 = \frac{m v}{n_v e_0^2 l_0} = \frac{(2 m E_f)^{\frac{1}{2}}}{n_v e_0 l_0} \quad \text{IV-5}$$

donde:  $v$  es la velocidad de los electrones en el nivel de FERMI

$E_f$  la energía de FERMI

$\sigma_0$  la conductividad del metal masivo

$n_v$  el número de electrones de conducción por unidad de volumen

$l_0$  el camino libre medio de los electrones de conducción

$m$  la masa de los electrones

$e_0$  la carga de los electrones

Si introducimos la dependencia de la resistividad  $\rho$  de las películas según el modelo de MAYADAS - SHATZKES<sup>(110,111)</sup>, tenemos:

$$\frac{1}{\sigma} = \int_0^p = \int_0^p (1 + M(p,r) / k_0) \quad \text{IV-6-1}$$

$$M(p,r) = \frac{3}{8} \left( \frac{3r+1}{1-r} \right) (1-p) \quad \text{IV-6-2}$$

donde:  $k_0 = d / l_0$

$d$  es el espesor de la película

$\sigma$  la conductividad

$p$  el coeficiente de reflexión de los electrones de conducción en la superficie del conductor

$r$  el coeficiente de reflexión de los electrones de conducción en las superficies de los cristalitos.

Variaciones en la R.E. pueden ser atribuidas a cambios en: el número de electrones de conducción<sup>(93,112,113)</sup>, el camino libre medio de los electrones de conducción<sup>(114)</sup>, en el espesor por formación de un compuesto superficial<sup>(107,115,116)</sup>, en el coeficiente de reflexión de los electrones en las superficies de los cristalitos<sup>(117)</sup> o a un cambio simultáneo de varios de ellos.

Los lentos incrementos observados cuando se adsorbe agua sobre películas limpias de baja F.T., pueden ser atribuidos a una lenta incorporación del agua al seno del depósito<sup>(118)</sup> o a

una también lenta descomposición del agua adsorbida, que produce una disminución en el número de electrones de conducción, por formación de enlaces covalentes que localizan electrones de los átomos metálicos. Este comportamiento, así como el que presenta en estos casos la F.T., también se produce cuando se adsorbe agua sobre otros metales<sup>(41,119,120)</sup>.

Como conclusión acerca del efecto que la adsorción de agua produce sobre la R.E. y F.T., podemos decir que muy probablemente la adsorción a 78 K sea parcialmente disociativa. Los depósitos de baja F.T. son más rugosos que los de alta F.T. y por ello presentan una mayor actividad para la descomposición, como resultado incrementan la R.E. y disminuyen en menor magnitud la F.T. Los de mayor F.T. ofrecen al agua que se adsorbe una superficie de reducida rugosidad, se produce una interacción más débil con los átomos metálicos y el agua se descompone en menor proporción. Como consecuencia la R.E. no tiene un comportamiento definido y puede tanto disminuir como aumentar, además, las disminuciones de F.T. son mayores. Este último efecto es similar al que domina en los depósitos pretratados, ya que en estos los sitios más activos han sido previamente ocupados con moléculas de agua, que al descomponerse, son desactivados. En consecuencia, la adsorción disminuye la R.E. y en mayor medida la F.T.

#### IV-3 Termodesorción

Las dificultades que se tuvieron en el desarrollo del trabajo y que hacen que los resultados obtenidos en estas experiencias, no sean lo totalmente útiles que esta técnica experimental admite, han sido ampliamente discutidos en el texto (secciones II-1-8-1 y III-7-2-a).

Durante este proceso, sin lugar a duda, se pone de manifiesto la descomposición del agua adsorbida sobre películas limpias, ya que se desorbe hidrógeno.

La capacidad de descomposición de los depósitos disminuye al aumentar la F.T., independientemente del número de tratamientos a que hayan sido sometidos, cesando aparentemente, cuando la F.T. toma valores del orden de 5,30 eV.

Depósitos tratados sucesivamente con una cantidad de agua correspondiente a un cubrimiento  $\Theta = 0,15$  de monocapa, conservan al cabo de cuatro tratamientos capacidad de descomposición (figuras III-14, III-27, III-30 y III-31). Esto es importante, ya que al ser realizados los tratamientos en días diferentes, indica que la capacidad de descomposición no es sustancialmente afectada por la contaminación de su superficie con los gases que constituyen la atmósfera residual ( la presión total cuando el equipo se encuentra cerrado, puede llegar a tomar valores de hasta  $10^{-5}$  Pa).

Durante la desorción térmica, luego del primer tratamiento a 78 K (sección III-7-2-b), la F.T. invariablemente comenzó a incrementarse cuando la temperatura estaba comprendida entre 100-120 K, sin que se detecte desorción mediante el E.M. Cuando ésta se producía y si el cubrimiento era bajo,  $\Theta < 0,4$  de monocapa, se desorbía únicamente hidrógeno, observándose sus máximos a  $T > 300$  K. En cambio, si  $\Theta > 0,4$ , se desorbían adicionalmente pequeñas cantidades de agua, con sus máximos siempre a temperaturas bastante menores que las correspondientes al hidrógeno.

Los valores calculados de  $\Delta E_d$ , para el agua están comprendidos entre 26,8 y 23,0 kJ/mol y para el hidrógeno entre 113,4 y 28,0 kJ/mol.

Aparentemente de estos resultados surge que para el agua la dependencia entre  $\Delta E_d$  y  $\Theta$  sería pequeña, siendo por el contrario, importante para el hidrógeno. Esta última puede correlacio-

narse con la policristalinidad de los depósitos, sumada a los diferentes estados (o especies) adsorbidos adjudicados a este gas en diversos metales<sup>(84,101,103,121,122)</sup> y también en cobalto<sup>(20)</sup>.

En depósitos pretratados (sección III-8-2), los valores calculados de  $\Delta E_d$  están comprendidos para agua entre 58,6 y 13,6 kJ/mol y para hidrógeno entre 81,2 y 66,9 kJ/mol.

En la literatura no se encuentran publicados valores de  $\Delta E_d$  para la desorción de agua con los cuales comparar los resultados del presente trabajo. Por su parte, el valor de 113,4 kJ/mol, para la desorción de hidrógeno a bajos cubrimientos de agua, es considerablemente mayor que los reportados por DUS y LISOWSKY<sup>(20)</sup>. Estos autores estudiaron la adsorción de hidrógeno sobre depósitos policristalinos de cobalto y encontraron que éste se adsorbe en dos estados, cuyas energías de desorción eran 78,1 y 41,8 kJ/mol. Además, es también mayor que el publicado por BRIDGE y colaboradores<sup>(123)</sup>, en su estudio de la adsorción de hidrógeno sobre cobalto(0001) a temperaturas mayores de 300 K. Según estos autores, la adsorción ocurre mediante un único estado adsorbido caracterizado por una energía de desorción del orden de 67 kJ/mol.

Las dificultades experimentales asociadas al desarrollo de la termodesorción en películas metálicas, indican que los valores de  $\Delta E_d$  pueden estar alterados por errores de magnitud desconocida, pero esto no inhibe la validez de las siguientes conclusiones: descomposición del agua durante el calentamiento 78 - - - 373 K y pasivación de las superficies.

La interpretación de los incrementos de F.T. durante la D.T. que se basó en la suposición, de que éstos son producidos por la descomposición del agua<sup>(18)</sup> y no por migración superficial o aparición de grados de libertad rotacionales sin movilidad, es aparentemente correcta. En efecto, además de la refe-

rencias dadas para sustentar esta hipótesis (18,89), podemos decir que según ANDERSON<sup>(124)</sup>, para especies fisisorbidas que ponen en juego energías de adsorción comprendidas entre 32 y 40 kJ/mol, la movilidad superficial comenzaría a producirse a temperaturas mayores de 300 K. Por otra parte, el resultado de que durante la D.T. el agua se descompone, nos induce a pensar, que la interacción de las moléculas con los átomos metálicos, en ciertos sitios de la superficie, es muy intensa y es de esperar que no exista movilidad a las temperaturas en que son observados los incrementos de F.T.

Los ajustes de los datos experimentales a la expresión teórica desarrollada son llamativamente buenos y la energía de activación calculada para el proceso de descomposición,  $\Delta E_D = 4,2$  kJ/mol, se estima puede ser correcta, ya que la descomposición es previa a la desorción, como se demostró experimentalmente. Lamentablemente, la interpretación propuesta no es lo suficientemente sensible, ya que no permite diferenciar los valores de  $\Delta E_D$  a medida que el depósito es sucesivamente tratado, que deberían ser, cada vez mayores.

La interpretación de los incrementos de F.T. cuando se desorbe casi exclusivamente agua (sección III-8-3, figura III-34), también se estima correcta, ya que el valor calculado,  $\Delta E_D = 29,3$  kJ/mol, concuerda con los encontrados del análisis de los picos de desorción.

#### IV-4 Modificaciones permanentes de los depósitos por la acción del agua

Finalizadas las D.T. tanto las películas limpias (tabla III-5) como las pretratadas (tabla III-9), incrementan la R.E. y la F.T. Como los incrementos de ambas propiedades son independientes de la temperatura de medida, se puede afirmar que

se incrementan la resistencia residual de los depósitos y la electronegatividad de las superficies.

La descomposición del agua adsorbida (probable a 78 K y comprobada durante el calentamiento 78 --- 373 K) produce la formación de un compuesto superficial, el cual teniendo en cuenta las ecuaciones III-5, III-6-1 y III-6-2, provoca preponderantemente una disminución en el número de electrones de conducción ( $n_v$ ), frente a otras perturbaciones posibles.

La identificación del compuesto superficial no se puede realizar, dada la poca información tanto experimental como bibliográfica disponible. De los compuestos posibles:  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}(\text{HO})$  y  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , MOYES y ROBERTS<sup>(18)</sup> sugieren la formación de un no muy bien definido compuesto hidroxilado.

*Valentín Anusubitz*

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1- FARADAY, M.  
Phil. Trans. 147(1857)145
- 2- NAHRWOLD, R.  
Ann. Physik 31(1887)467
- 3- SUHRMANN, R. y THEISSING, H.  
Z. Physik 52(1928)453
- 4- SUHRMANN, R. y BARTH, G.
  - a- Phys. Z. 36(1935)843
  - b- Z. Physik 103(1936)133
- 5- de BOER, J. y KRAAK, H.H.  
Rec. Trav. Chim. 56(1937)1103
- 6- ALPERT, D.
  - a- J. Appl. Phys. 24(1953)860
  - b- Handb. Phys. 12(1958)609
- 7- ANDERSON, J.R.; BAKER, B.G.; GEUS, J.W. y otros.  
Chemisorption and Reactions on Metallic Films  
(ed. ANDERSON, J.R.), Vol. 1 Pág. 42 (Academic Press,  
London, 1971)
- 8- ERTL, G. y KÜPPERS, J.  
Low Energy Electrons and Surface Chemistry  
(ed. EBEL, H.) Pág. 2 (Verlag Chemie, 1974)
- 9- SIMON, H. y SUHRMANN, R.  
Der Lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen  
(2 nd., Springer Verlag, Berlín, 1958)
- 10- COMBRE, R.A.  
The Electric Properties and Applications of Thin Films  
(Sir Isaac Pitman and Son, Ltd., London, 1967)
- 11- CHOPRA, K.L.  
Thin Film Phenomena  
(Mc Graw-Hill Book Co. New York, 1969)

12- LEAVER, K.D. y CHAPMAN, B.N.  
Thin Films  
(Wykeham Publications, London, 1971)

13- BERRY, R.; HALL, P. y HARRIS, M.  
Thin Film Technology  
(Bell Telephone Lab. Series, Van Nostran Reinhold Co,  
Princeton, N.J., 1968)

14- (7) Volúmenes I y II

15- GUNDRY, P.M. y TOMPKINS, F.C.  
Experimentals Methods in Catalitic Research  
(ed. ANDERSON, J.R., Academic Press, New York, 1968)

16- WEDLER, G.  
Chemisorption: an Experimental Approach  
(Butterworths, London, 1976)

17- Mc RAE, E.G.; HAGSTRUM, H.D. y otros  
Treatise on Solid State Chemistry Vol.VI- a  
(ed. HANNAY, N.B, Plenum Press, New York, 1976)

18- MOYES, R.B. y ROBERTS, M.W.  
J. Catalysis 49(1977)216

19- BORRAJO, J.  
Tesis (U.N.L.P., Fac. Cs. Exactas, 1972)

20- DÚS, R. y LISOWSKI, W.  
Surface Sci. 61(1976)635

21- HALL, G.K. y MEE, C.H.B.  
Phys. Stat. Sol. (A) 12(1972)509

22- SMITH, A.W. y ARANOFF, S.  
J. Phys. Chem. 62(1958)684

23- HICKMOTT, T.W. y EHRLICH, G.  
J. Phys. Chem. Solids 5(1958)47

24- REDHEAD, P.A.  
Vacuum 12(1962)203

25- WEDLER, G.; BORGMANN, D. y GEUSS, P.K.  
Surface Sci. 47(1975)592

26- KING, D.A.  
 Surface Sci. 9(1968)375

27- BENNDORF, C. y THIEME, F.  
 Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M) 87(1973)40

28- (16) Pág. 53

29- HOLZL, J. y SCHULTE, F.K.  
 Solid Surface Physics  
 (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1979) Vol. 85  
 Págs. 1 y '85

30- 8 Pág. 115

31- BERRY, C.E.  
 J. Appl. Phys. 25(1)(1954)48

32- GENTSCH, H.  
 Vakuum Technik 18(1969)231

33- GENTSCH, H.  
 Vakuum Technik 14(1965)200

34- LAFFERTY, J.M.  
 J. Vac. Sci. Tech. 9(1972)101

35- HERAS, J.M.; BORRAJO, J. y MOLA, E.E.  
 Anales Soc. Cient. Argentina 191(1971)179

36- MOLA, E.E.  
 Tesis (U.N.L.P., Fac. Cs. Exactas, 1973) Pág. 54

37- (29) Pág. 49

38- FOWLER, R.H.  
 Phys. Rev. 38(1931)45

39- HALL, G.K. y MEE, C.H.B.  
 Phys. Stat. Sol. (A) 5(1971)389

40- ANDERSON, J.R. y colaboradores  
 Australian J. Phys. 42(1959)469

41- BATT, J.R. y MEE, C.H.B.  
 Appl. Opt. 9(1970)79

42- KERR, I.F. y MEE, C.H.B.  
 Comp. Phys. Com. 7(1974)419

43- (16) Pág. 98

- 44- CROWELL, C.R. y colaboradores  
Surface Sci. 32(1972)591
- 45- (16) Pág. 96
- 46- (29) Pág. 85
- 47- SACHTLER, W.M.H. y Van SANTES, R.A.  
Advan. Catal. 26(1977)73
- 48- (16) Pág. 51
- 49- PETERMANN, L.A.  
Progress in Surface Science  
(ed. DAVISON, S.G.) Vol. 3 Pág. 1 (Pergamon Press,  
Oxford, 1973)
- 50- CHAN, C.M. y WEINBERG, W.H.  
Appl. Surface Sci. 1(1978)377
- 51- TAYLOR, J.L. y WEINBERG, W.H.  
Surface Sci. 78(1978)259
- 52- KING, D.A.  
Surface Sci. 47(1975)384
- 53- DAWSON, P.T. y WALKER, P.C.  
Experimentals Methods in Catalitic Research  
(ed. ANDERSON, R.B. y DAWSON, P.T., Academic Press,  
New York, 1976)
- 54- CHAN, C.M. y WEINBERG, W.H.  
Appl. Surface Sci. 1(1978)360
- 55- (46) Pág. 11
- 56- I.U.P.A.C.  
Spectrometric Data for Colorimetric Analisis  
(Butterworths, London, 1963) Pág. 113
- 57- EDGECOMBE, J.  
J. Vac. Sci. Tech. 3(1966)28
- 58- LOWELL, S. y ROLLINSON, E.  
Nature 218 (1968)1179
- 59- (7) Pág. 53

- 60- CULVER, R.; PRITCHARD, J. y TOMPKINS, F.C.  
2 nd. Internat. Congress Surface Activity.  
(Butterworths, London, 1957)
- 61- PRITCHARD, J.  
NATURE (London) 205(1965)1208
- 62- TRAPNELL, B.M.W.  
Proc. Roy. Soc. A218(1953)566
- 63- WISE, H y SANCIER, K.M.  
J. Catalysis 2(1963)149
- 64- GARBE, S. y colaboradores  
Vacuum 10(1960)205
- 65- BÜCKEL, W.  
Structure and Properties of Thin Films  
(Willey, New York, 1959) Pág. 53
- 66- NBS. Survey of Electrical Resistivity Measurements on  
16 Pure Metals in the Temperature Range 0 to 273 K.  
Technical Note N° 365 Pág. 31
- 67- (19) Pág. 186
- 68- BELHACHE, J.; LECORDIER, J.C. y COLOMBANI, A.  
C. R. Acad. Sci. Paris 269(1969)539
- 69- DAMASK, G.G. y DIENES, G.J.  
Points Defects in Metals  
(GORDON and BREACH Scientific Publishers Inc., New York,  
1963) Págs. 77 a 80
- 70- (69) Págs. 32 y 80
- 71- (69) Págs. 10, 31 y 32
- 72- (29) Pág 28
- 73- MÜLLER, J.  
Surface Sci. 42(1974)525
- 74- ISHERWOOD, B.J.  
GEC. Journal of Science and Technology 43(3)(1977)111
- 75- (29) Págs. 75 y 87
- 76- (19) Pág. 190

- 77- MAISSEL, L.I. y GLANG, R.  
Handbook of Thin Films Technology  
(Mc GRAW - HILL Book Co., New York, 1970) Cap. 8-28-a,  
12-12-b y 12-13.
- 78- HERAS, J.M.; DE FRANCESCO, C. y TOSCANO, E.  
Appl. Surface Sci. 3(1979)416
- 79- (7) Pág. 267
- 80- HAYWARD, D.O. y TRAPNELL, B.M.W.  
Chemisorption  
(Butterworth, London, 1964) Cap. III
- 81- (49) Pág. 13
- 82- (16) Págs. 33 a 45
- 83- (7) Págs. 227 a 234 y 265 a 277
- 84- WEDLER, G.; PAPP, H. y SCHROLL, G.  
J. Catalysis 38(1975)153
- 85- Mc CABE, R.W. y SCHMIDT, L.D.  
Surface Sci. 60(1976)85  
Surface Sci. 66(1977)101
- 86- (17) Págs. 372 a 381
- 87- LAPUJOLADE, J. y KENNETH, S.N.  
J. Chimie Physique 5(1973)798
- 88- SMITH, J.R.; LYO, S.K.; SCHMIDT, L.D. y otros  
Topics in Applied Physics  
(ed. GOMER, R., Springer - Verlag, Berlin, 1975) Vol. IV  
Pág. 96 y 118
- 89- (8) Pág. 216
- 90- GORDY, W.  
Phys. Rev. 69(1946)604
- 91- WILMSHURST, J.K.  
J. Chem. Phys. 27(1957)1129
- 92- (53) Pág. 225
- 93- SUHRMANN, R. y SCHULTZ, K.  
Z. Physik. Chem. NF 1(1954)69

- 94- HERAS, J.M. y MOLA, E.E.  
Thin Solid Films 35(1976)75
- 95- OVERHAUSER, A.W.  
Phys. Rev. 90(3)(1953)393
- 96- PRIMAK, W.  
Phys. Rev. 100(6)(1955)1677
- 97- (69) Pág. 33
- 98- HERAS, J.M.  
Thin Solid Films 2(1971)39
- 99- HERAS, J.M. y MOLA, E.E.  
Vuoto 9 1/2 (1976)549
- 100- NIEUWENHUYS, B.E.  
Surface Sci. 49(1975)363
- 101- BOZSO, F., ERTL, G., GRUNZE, M. y WEISS, M.  
Appl. Surface Sci. 1(1977)103
- 102- ENGEL, T. y GOMER, R.  
J. Chem. Phys. 52(1)(1970)5572
- 103- (88) Pág. 80
- 104- MADEY, T.E. y YATES (Jr), J.T.  
Chem. Phys. Letters 51(1)(1977)77
- 105- (8) Pág. 125
- 106- TOPPING, J.  
Proc. Roy. Soc. (London) A 114(1927)67
- 107- (7) Págs. 327 - 487
- 108- (16) Págs. 109 - 119
- 109- SOMMERFELD, A.  
Z. Physik 47(1928)1
- 110- MAYADAS, A.F. y SHATZKES, M.  
Phys. Rev. (B) 1(4)(1970)1382
- 111- (36) Págs. 12 - 21
- 112- SUHRMANN, R.  
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 60(1956)804
- 113- SUHRMANN, R., WEDLER, G. y HEYNE, H.  
Z. Physik. Chem. NF 22(1959)336

- 114- ZWIETERING, P., KOCKS, H.L. y Van HEERDEN, G.  
J. Phys. Chem. Solide 11(1959)18
- 115- SACHTLER, W.M.H. y DORGELÓ, G.J.H.  
Z. Physik. Chem. NF 25(1960)69
- 116- HANSEN, H.  
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 66(1962)726
- 117- (36) Pág.195
- 118- (7) Pág. 469
- 119- SUHRMANN, R., HERAS, J.M., VISCIDO, L. y WEDLER, G.  
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72(1968)854
- 120- HERAS, J.M., Viscido, L., WEDLER, G. y SUHRMANN, R.  
Anales Asoc. Quím. Argentina 53(1965)163  
53(1965)175  
53(1965)189
- 121- (16) Pág. 54
- 122- (7) Pág. 306
- 123- BRIDGE, M.E., COMRIE, C.M. y LAMBERT, R.M.  
J. Catalysis 58(1)(1979)28
- 124- (7) Pág. 21 Vol. II
- 125- HESLOP, R.B. y ROBINSON, P.L.  
Química Inorgánica  
(ed. Alhambra, Madrid, 1962) Pág. 481