

Jorge Luis Carelli

La espectroscopía Auger en el estudio de superficies

de Mo, Co/Mo, Co/MoO₃/Mo.

Su interacción con el CO₂

Tesis dirigida por el

Prof. Dr. José María Heras (desde 4/1998 hasta 3/2002)

y por el

Prof. Dr. Eduardo E. Mola (desde 4/2002 hasta 2005)

-2005-

Realizada en el

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas

Teóricas y Aplicadas, INIFTA

Departamento de Química

Facultad de Ciencias Exactas

UNIVERSIDAD NACIONAL de LA PLATA

A mi esposa Rosana Paula Vinci,
y a mis padres,
María Graciela Gorrini y Luis Jorge Carelli

Capítulo 1 Introducción

1.1 Conceptos básicos

1.1.1 Definición de algunos términos, unidades y símbolos

Longitud de atenuación (LA): se define como la distancia media que viajaría un electrón de energía E entre colisiones inelásticas sucesivas en un modelo donde se desprecian las colisiones elásticas. De la definición resulta que la probabilidad de escapar de un electrón de energía determinada cae exponencialmente con la distancia entre su origen y la superficie en la dirección del detector y no la trayectoria real que recorrió en el material. En la literatura la LA puede aparecer nombrada, con menor propiedad, como camino libre medio [1].

Debye [D]: Para trabajar en unidades prácticas en la escala molecular, se define el Debye como 10^{-18} uee.cm (es el dipolo construido con dos cargas de signo opuesto de 10^{-10} ues separadas una distancia de 1 Å). Por ser $1C=3 \cdot 10^9$ ues es que $1D=1/3 \cdot 10^{-29}$ Cm.

Langmuir [L]: Unidad de exposición. Corresponde a exponer una superficie a una presión de 1 μ Torr ($=1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa) de una gas durante 1 segundo. Su utilidad reside en que, si toda molécula que incide en la superficie se adhiere, con una exposición de 1 L se cubre aproximadamente toda la superficie.

Adsorbato: especie química adsorbida.

- Clasificación de la adsorción según las energías involucradas

Fisorción: tipo de adsorción que se distingue por exhibir una débil interacción entre el sustrato y el adsorbato. La energía de enlace típica es, por partícula, del orden de 0.1 eV o menor. La naturaleza de la ligadura se encuentra dominada por efectos físicos y sólo aparecen ligeras influencias de la estructura electrónica del adsorbato.

Quimisorción: tipo de adsorción con un fuerte acople entre el sustrato y el adsorbato, con energías de enlace en el rango de 0.7 eV a varios eV por partícula. El acople resulta de la formación de enlace químico entre la superficie y el adsorbato. Esto altera fuertemente la estructura electrónica del adsorbato y puede modificar su geometría.

Si clasificamos por tipo de enlace entre sustrato y adsorbato encontramos que la fisorción coincide con la adsorción de van der Waals. El enlace en este caso queda determinada por un juego entre atracciones de largo y de corto alcance, el último siendo debido a interpenetración de carga entre el sustrato y el adsorbato. El origen físico de la atracción de largo alcance se describe por el acople entre multipolos inducidos o por la superposición mecanocuántica entre estados de sistemas polarizables. La partícula se estabiliza a mayor distancia de la superficie que en los diferentes tipos de quimisorción [2].

1.1.2 Necesidad del Ultra Alto Vacío (UAV) [3]

Las espectroscopías electrónicas que se usarán a lo largo de esta tesis, como la Espectroscopía de Electrones Auger (más detalles en 1.2.2), exigen que los electrones viajen entre el cañón y la muestra sin perturbaciones, lo que supone usar presiones menores a 10^{-2} Pa para evitar complicaciones con el camino libre medio de los electrones. También se requiere que durante el estudio la superficie no cambie y esto significa, en particular, evitar la adsorción de impurezas.

La teoría cinética de los gases ideales nos permite estimar la presión máxima de trabajo compatible con esta nueva condición.

- Cálculo de la presión máxima de trabajo

La cantidad A de partículas que golpean una superficie por cm^2 por segundo está dada por

$$A = \frac{1}{4} N v$$

donde N es el número de moléculas de gas por cm^3 y v su velocidad térmica media.

Si es R la constante de los gases, T la temperatura en K, M el peso molecular en gr y P la presión en mb sabemos que

$$\frac{R}{k} = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$P = NkT$$

de donde resulta:

$$A = \frac{2,710^{22} P}{\sqrt{MT}} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{seg}}$$

Para estimar A en condiciones usuales de trabajo suponemos que una monocapa adsorbida contiene $3 \cdot 10^{14}$ partículas cm^{-2} , un peso molecular promedio de $M = 28$ gr y $T = 300$ K, suplantando tenemos:

$$A = 10^6 P \frac{\text{monocapas}}{\text{seg}}$$

lo que significa que a $P = 10^{-6}$ mb (10^{-4} Pa), en un segundo chocan sobre la superficie la cantidad de partículas necesaria para formar una monocapa.

El tiempo t para formar una monocapa depende del coeficiente de adhesión S (la probabilidad de que una molécula que chocó se adsorba), entonces, usando a P en Pa:

$$t = \frac{1}{AS} = \frac{10^{-4}}{SP} \text{seg}$$

En el peor de los casos $S \approx 1$, entonces si queremos que el tiempo para realizar una medida sea de una hora, despejamos P obteniendo:

$$P \approx 10^{-7} \text{ Pa}$$

que cae en la región del UAV para presión parcial de gases reactivos. Gases inertes como el argón que no muestran quimisorción pueden ser tolerados a presiones varios órdenes de magnitud más altas [4].

1.2 Técnicas experimentales

La ciencia de superficie se nutre de técnicas experimentales que le son propias, muchas de ellas sólo posibles en UAV.

Las técnicas experimentales que han sido desarrolladas para el estudio de volúmenes también se emplean a modo de herramientas de superficie en muestras donde la relación de la superficie al volumen es suficientemente grande. Ejemplos de estos materiales son los diferentes polvos o zeolitas. La información así obtenida sufre de severas limitaciones. Los límites se encuentran principalmente en el control de las características de la superficie y en la baja relación señal / ruido. Esto último debido a que la cantidad total de átomos involucrados en algunos gramos de materia ronda las 10^{23} unidades mientras que superficies planas de 1 cm^2 poseen solo 10^{15} unidades.

Por cada problema idealmente se podría optar por grupos de técnicas que midan el total de parámetros bajo estudio. Incluso cada técnica dispone de diferentes grados de sofisticación como son el tiempo de adquisición de cada espectro para estudiar procesos y el área mínima analizable para obtener micrografías de muestras no homogéneas.

1.2.1 Listado de técnicas sensibles a la superficie

A continuación listo una selección de técnicas experimentales para superficies ordenados según [3].

- Métodos sensibles a la geometría de la superficie

- Difracción de electrones de baja energía (LEED, Low Energy Electron Diffraction)
- Difracción de electrones de alta energía (RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction)
- Difracción de electrones de energía media (MEED, Medium Energy Electron Diffraction)
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)
- Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy)
- Microscopía de efecto túnel (STM, Scanning Tunnelling Microscopy)
- Microscopía de iones emitidos por efecto de campo (FIM, Field-Ion Microscopy)
- Dispersión de iones de baja, media, y alta energía (LEIS, MEIS y HEIS para Low, Medium y High Energy Ion Scattering)
- Estructura fina de absorción de rayos X sensible a la superficie (SEXAFS, Surface sensitive Extended X-ray Absorption Fine Structure)
- Estructura Fina de la Pérdida de Energía de los Electrones en Rango Extendido de Energías (EELFS, Extended Energy Loss Fine Structure)
- Espectroscopía de neutralización iónica (INS, Ion Neutralization Spectroscopy)
- Ionización Penning Superficial (SPI, Surface Penning Ionization)

- Métodos sensibles a la distribución electrónica en la superficie

- Función trabajo (WF, Work Function)
- Fotoemisión inversa (IPE, Inverse Photoemission)
- Espectroscopía de potenciales de aparición (APS, Appearance Potential Spectroscopy)
- Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy)

Espectroscopía de fotoemisión ultravioleta resuelta angularmente (ARUPS, Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

- Métodos sensibles a la composición química de la superficie

Espectroscopía de electrones Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy)

Espectroscopía de electrones producidos por rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Espectroscopía de electrones producidos por radiación ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

Espectroscopía de desorción térmica (TDS, Thermal Desorption Spectroscopy)

Elipsometría

Espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy)

Espectrometría de masa de bombardeo con átomos rápidos (FABMS, Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry)

Espectroscopía de dispersión de iones (ISS, Ion Scattering Spectroscopy)

Espectroscopía de masa de partículas neutras emitidas (SNMS, Sputtered Neutrals Mass Spectroscopy)

Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS, Rutherford Back-scattering Spectroscopy)

- Métodos sensibles a la estructura vibracional de la superficie

Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones de alta resolución (HREELS, High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)

Espectroscopía de efecto túnel (ETS, Electron Tunneling Spectroscopy)

Espectroscopía infrarroja y Raman

1.2.2 Técnicas seleccionadas para esta tesis

- Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

La técnica AES se usa comúnmente para medir la concentración de las diferentes especies atómicas presentes en la superficie. Los espectros son también afectados en menor grado por la geometría y el estado de las especies químicas superficiales. Los espectros de algunos óxidos en particular se encuentran bien estudiados [5].

- Espectroscopía de Estructura Fina de la Pérdida de Energía de los Electrones en Rango Extendido de Energías (EELFS)

El mismo espectrómetro Auger permite el empleo de la técnica EELFS que, en el modo reflexión, conduce a la determinación del orden local de las capas superiores en un sólido conductor [6].

- Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS)

La técnica TDS informa sobre la energética y estequiometría superficial de adsorbatos provenientes de gases controlados sobre superficies preparadas [7].

Para una reseña general del estudio de reacciones en superficies con estas técnicas ver las revisiones [8, 9, 10].

1.3 Estado actual del conocimiento sobre el tema

Varios catalizadores actualmente patentados fueron diseñados a partir de la base de conocimientos básicos logrados con las técnicas de UAV [11]. Se dispone de una gran variedad de métodos teóricos para estudiar la quimisorción y las reacciones de adsorbatos sobre superficies metálicas, con muchos resultados obtenidos relevantes a la catálisis heterogénea [12]. Incluso se puede simular en forma bastante completa la cinética de una reacción catalítica [13]. Como modelo de catalizador planteamos el uso de partículas de metal crecidas por deposición del vapor sobre óxidos con superficies limpias y definidas. Estos estudios, a diferencia de los

llevados a cabo en monocristales, permiten estudiar efectos del tamaño de partícula y del soporte. Para ello, es necesario controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas que afectan las propiedades electrónicas y las propiedades de quimisorción [14].

En la literatura se informan métodos generales de preparación de superficies metálicas limpias y de óxidos, que deben ser adaptados a cada equipo en particular [15]. También se conoce el crecimiento de películas de óxido por epitaxia con haces moleculares [16]. Muy recientemente se informa sobre la producción de películas por depósitos de racimos atómicos en el rango de 1-10 nm, seleccionados en masa y preformados, con la intención de controlar el tamaño, la densidad y la morfología de las partículas [17].

Las diferentes superficies estudiadas en esta tesis son el resultado de la deposición de Co sobre Mo puro u oxidado aprovechando la experiencia previa en el grupo [18].

En lo que a quimisorción se refiere, la molécula de CO₂ se utiliza tradicionalmente en la síntesis industrial de: urea; ácido salicílico; carbonatos orgánicos cíclicos y epóxidos; pero fue su participación en la síntesis del metanol lo que atrajo el interés de la Ciencia de Superficies [19]. El CO₂ sobre superficies metálicas es utilizado como reactivo de bajo costo en reacciones de metanación [20].

Recientemente el grupo al que estoy integrado ha investigado la adsorción de CO₂ sobre Mo policristalino [21]. Durante el trabajo para esta tesis realicé estudios sobre la adsorción de CO₂ en los sistemas Mo metálico y Mo/Co.

En la literatura se informa acerca de la hidrogenación del CO₂ sobre chapitas de Co [22] y Co soportado pero la mayoría de los trabajos se refieren al gas CO. Como ejemplo puedo mencionar un trabajo acerca de la estructura fina vibracional del CO sobre Co(0001) [23] y otro del CO sobre Mo(110) donde se relaciona la inclinación de la molécula de CO con la temperatura y las diferentes energías del orbital C(1s) [24].

Fuera de nuestro grupo ningún trabajo fue publicado sobre Co soportado en óxidos de Mo ni experimentos donde el CO₂ y el Co soportado estuvieran involucrados.

1.3.1 Estado actual de la investigación sobre el MoO₃

El trióxido de molibdeno es un catalizador activo y selectivo para la oxidación parcial de alcoholes e hidrocarburos. Los catalizadores basados en MoO₃ son ampliamente usados para la oxidación del metano. Las propiedades superficiales de los óxidos del Mo han sido objeto de repetidas investigaciones durante décadas. El MoO₃ exhibe una intrínseca variabilidad en el contenido de oxígeno y una amplia gama de estructuras ordenadas, deficientes en oxígeno, existen en el rango del MoO₃ al MoO₂. Estas estructuras deficientes pueden ser producidas a partir del MoO₃ por tensión mecánica. Las deficiencias modifican las propiedades electrónicas del material, esto se observa en la relación entre los diferentes planos del cristal de MoO₃, y su contribución al comportamiento de la catálisis son muy importantes para identificar los sitios activos en la catálisis. Más aún, la naturaleza del soporte y la morfología de su superficie influye en la dispersión del MoO₃, el que a su vez influencia el comportamiento de partículas adsorbidas (por ej.: átomos de cobalto). Catalíticos como el Co-Mo también muestran versátiles propiedades catalíticas y son ampliamente usados en los procesos de hidrodesulfuración del petróleo crudo, donde la actividad catalítica deriva de un estado reducido del Mo⁶⁺. En realidad, junto al Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺, cantidades substanciales de Mo⁵⁺ han sido detectadas con XPS bajo activación de un catalizador de cobalto-molibdena-alúmina por reducción. Muchos trabajos se refieren a las reacciones de oxidación superficiales de cobalto y de molibdeno estudiadas por medio del XPS.

Dentro del campo de la microelectrónica, el MoO₃ es de gran interés técnico en la construcción de pantallas, porque cambia de color reversiblemente cuando es irradiado con luz visible. A sus propiedades fotocromáticas se agregan también las electrocromáticas y las termocromáticas. La falta de estequiometría está asociada con la formación de centros de color y el color se produce por el atrapado de electrones en las vacancias de oxígeno.

1.4 Objetivos de la Tesis Doctoral

Las superficies metálicas investigadas en esta tesis son el Mo metálico y el resultado de la deposición de Co sobre Mo o MoO₃. El sistema Mo/MoO₃/Co muestra propiedades catalíticas versátiles y es ampliamente usado en reacciones de hidrogenación y oxidación selectiva, a pesar de ello, la estructura real que confiere la actividad y selectividad en estas reacciones es actualmente tema de discusión.

Exponiendo las superficies mencionadas a dosis controladas de moléculas simples como el CO₂ se podrán proponer modelos de interacción. Por ejemplo, el CO₂ sobre superficies metálicas es reconocido como un reactivo de bajo costo en reacciones de metanación. El objetivo final de esta línea de investigación, aquél al que se orienta esta tesis, es lograr el control de la preparación de la superficie y su modificación conociendo la relación entre la topología y las características electrónicas.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] C. J. Powell, *Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena* 47(1988)197-214.
 - [2] Presentación del Fritz Haber Institute of the Max Planck Society (Berlin), impreso por Format-Druck GmbH & Co. KG, Rosenheim.
 - [3] G. A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, (1981).
 - [4] Capítulo 14 de la obra que será citada varias veces en esta tesis: D. Briggs, P. M. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., 1983.
 - [5] D. Briggs, P. M. Seah, *Practical Surface Analysis*, Second Ed., Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., 1994.
 - [6] M. De Crescenzi, *Surf. Sci. Rep.* 21(1995)89.
 - [7] M. C. Ma, T. C. Brown, B. S. Haynes, *Surf. Sci.* 297(1993)312.
 - [8] C. J. Powell, "Inelastic interaction of electrons with surfaces: application to Auger-electron spectroscopy", *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 34-48.
 - [9] G. Ertl, "Reaction at well-defined surfaces", *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 742-754.
 - [10] G. A. Somorjai, "The surface science of heterogeneous catalysis", *Surf. Sci.* 299/300 (1994)849-866.
 - [11] J. H. Larsen, I. Chorkendorff, *Surf. Sci. Rep.* 35(1999)163-222.
 - [12] J. L. Whitten, H. Yang, *Surf. Sci. Rep.* 218(1996)55-124.
 - [13] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* 39(2000)25-104.
 - [14] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* 31(1998)231-325.
 - [15] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* 27(1997)1-111.
 - [16] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* 39(2000)105-180.
 - [17] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* 44(2001)1-49.
 - [18] R. Kleyana, H. Mex, M. Voss, D. Borgmann, L. Viscido and J. M. Heras, *Surf. Sci.* 433/435(1999) 723-727.
 - [19] H. J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* 25(1996)225-273.
 - [20] H. Körner, H. Landes, G. Wedler, H. J. Kreuzer, *Appl. Surf. Sci.* 18(1984)361.
 - [21] L. D. López-Carreño, A. J. Ramírez-Cuesta, L. Viscido, J. L. Heras, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 3001(2000)1-7.
 - [22] U. Kestel, G. Fröhlich, D. Borgmann, G. Wedler, *Chem. Eng. Technol.* 17(1994)390.
 - [23] T. Ramsvik, A. Borg, M. Kildemo, S. Raaen, A. Matsuura, A. J. Jaworowski, T. Worren, M. Leandersson, *Surf. Sci.* 492(2001)152-160.

[24] A. J. Jaworowski, M. Smedh, M. Borg, A. Sandell, A. Beutler, S. L. Sorensen, E. Lundgren, J. N. Andersen, *Surf. Sci.* **492**(2001)185-194.

Capítulo 2

Equipo experimental

- 2.1 La fuente de excitación primaria**
- 2.2 El analizador de energías**
 - 2.2.1 La resolución en energía**
- 2.3 La muestra**
- 2.4 El sistema detector**
 - 2.4.1 Descripción del multiplicador de electrones**
 - 2.4.2 El amplificador Lock-In**
 - 2.4.3 Descripción del Control Auger**
 - 2.4.4 La adquisición de datos**
- 2.5 Sistema que mantiene el ultra alto vacío (UAV)**
 - 2.5.1 Producción del UAV**
 - 2.5.2 La cámara**
 - 2.5.3 Control de la atmósfera en la cámara**
- 2.6 Preparación de la superficie**
 - 2.6.1 El evaporador de metales**
 - 2.6.2 Cañón de iones**

Capítulo 2 Equipo experimental

El sistema Auger a grandes rasgos consiste [1] en la fuente de excitación primaria, la muestra, el analizador de energías y el sistema detector (ver figura 1). Dispone además de un cañón de iones de cátodo frío para limpiar la superficie de la muestra. Dadas sus características, este mismo cañón luego se utilizó para la oxidación. Todo en un recinto que mantenga la muestra en constante ultra alto vacío (UAV, presión $< 10^{-7}$ Pa). Por ser una técnica superficial el UAV es necesario porque cualquier sustancia contaminante que se deposite perturbaría la medida.

Se describen a continuación las distintas partes [2].

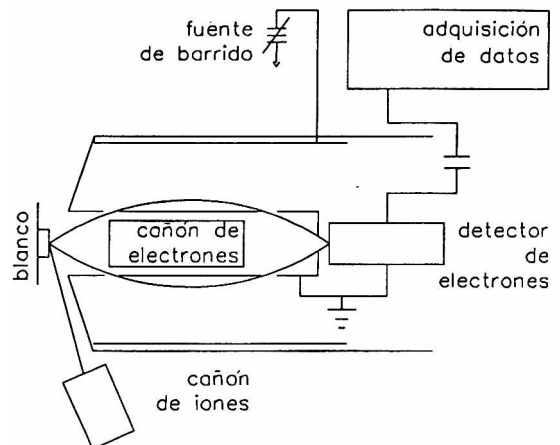


Figura 1. Aparato usado en espectroscopía Auger

2.1 La fuente de excitación primaria

Consiste en un cañón de electrones marca PERKIN-ELMER modelo PHI 10-155. Su función consiste en ionizar las capas electrónicas internas de los átomos de la muestra con intención de iniciar la transición Auger. La energía del haz debe ser la suficiente como para ionizar las capas internas, usualmente se usa un haz con 4 o 5 veces la energía de ionización mayor porque en esas circunstancias se encuentra el máximo de la sección transversal de ionización [3]. En nuestra experiencia esta energía fue de 2000 eV.

El cañón de electrones produce un haz de 400 μ m de diámetro a 20 μ A y 2.5keV [4]. Sin selector de energía, el ancho está limitado por la dispersión térmica según la distribución de Boltzmann de 0.3 a 0.5 eV. La fuente de electrones, del tipo de emisión por filamento caliente, es una banda de wolframio calentada a suficiente temperatura para emitir la cantidad de electrones que se requiera; a mayor temperatura mayor corriente emitida. La emisión está gobernada por la ecuación de Richardson-Dushman [5]:

$$J = A(1-r)T^2 e^{-\frac{e\Phi}{kT}} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde

J: densidad de corriente [A/cm²]

A: constante de Richardson (Aprox. 120 [A/cm² grado²])

r: coeficiente de reflexión de campo cero para electrones incidentes

T: temperatura absoluta [K]

Φ : Función Trabajo

La Función Trabajo, es decir, la energía necesaria para remover un electrón completamente de un material, es de varios eV de magnitud y representa una barrera superficial al escape de electrones (más detalles en el capítulo 6). Como la emisión depende inversamente de la Función Trabajo y muchas sustancias contaminantes adsorbidas aumentan usualmente el valor de la Función Trabajo, siempre se calienta la banda de wolframio para desorber cualquier suciedad. Se calienta en forma relámpago, es decir, en breve tiempo a muy alta temperatura.

El conjunto consiste en un filamento de wolframio con forma de V y en un cilindro de WEHNELT como primer electrodo. La diferencia de potencial entre ellos extrae los electrones del filamento. Los electrones que absorbe el WEHNELT se miden como corriente de emisión y son indicadores de la intensidad del haz de electrones. El cilindro se monta sobre un fuelle

flexible y tiene tornillos de alineación para alinear al filamento y al orificio en el WEHNELT, por donde salen los electrones recién extraídos con el resto de la óptica (ver figura 2).

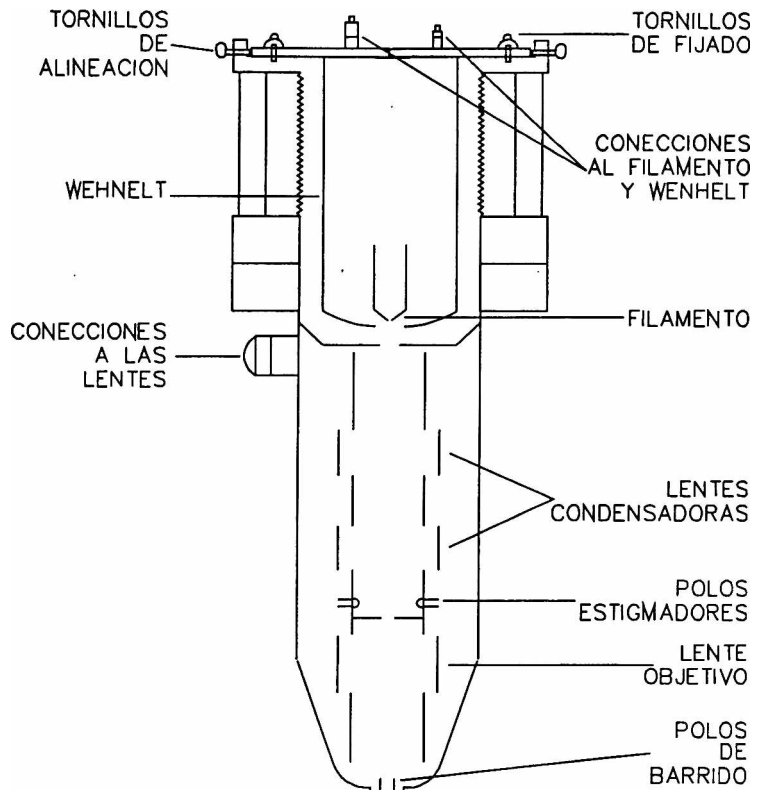


Figura 2. Cañón de electrones electrostáticamente enfocado.

El haz de electrones se pone en foco con dos lentes condensadoras y el astigmatismo (enfoque en la dirección X e Y no coincidentes) puede ser corregido por un conjunto de polos estigmatadores antes de la lente objetivo (última lente).

El vacío en el cañón se mantiene bombeando a través de su abertura final. Esta abertura es pequeña, lo que produce una baja velocidad de bombeo del cuerpo del cañón, particularmente en la región del filamento, que debe mantenerse desgasificado para evitar un aumento violento de presión alrededor del filamento al ser encendido. Durante los experimentos el bloque que forman el cañón de electrones y el analizador de energías se mantuvo a 390K.

Control del cañón de electrones. La electrónica asociada al cañón de electrones es el controlador modelo PHI 11-010 ELECTRON GUN CONTROL de la firma PERKIN-ELMER.

2.2 El analizador de energías

Es un analizador dispersivo del tipo Analizador de Espejo Cilíndrico (CMA, Cylindrical Mirror Analyzer). Consiste en dos cilindros metálicos concéntricos de radios R_1 y R_2 ($R_1 < R_2$). Los electrones provenientes de la muestra entran por una ranura anular ubicada en el cilindro interior. El cilindro interior está conectado a tierra, mientras que el cilindro exterior se mantiene a un potencial negativo V formado por una parte constante V_0 a la que se suma una componente alterna; esto hace que los electrones curven sus trayectorias hacia el cilindro interior. La frecuencia de la alterna sumada al potencial del cilindro externo es de 30 kHz y de amplitud ajustable. Sólo los electrones con energía E_0 bien delimitada que entraron formando un ángulo α con el eje logran pasar a través de la ranura de salida hacia el MULTIPLICADOR DE ELECTRONES (ver figura 3).

Puede haber dependencia entre la energía y la modulación pero se mantiene y no afecta a las medidas, es parte de la función de transmisión [6].

La relación entre V y E_0 es

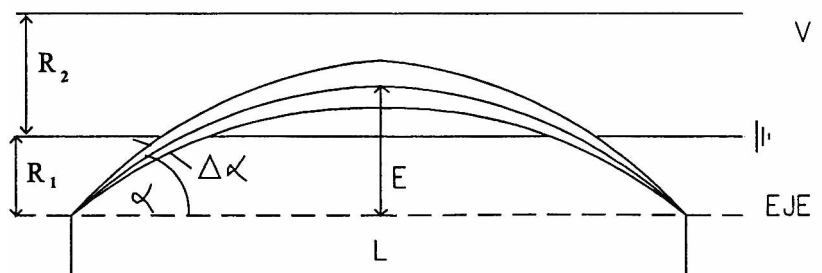


Figura 3. Ángulos y trayectorias en el CMA

$$E_0 = \frac{eCV}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde C es cierta constante. Cuando $\alpha = 42^\circ 18'$ el CMA se vuelve un instrumento de *enfoque de segundo orden* [7].

Si α tuviera realmente un valor único no podría pasar ningún electrón, por eso existe un $\Delta\alpha$ que es usualmente de 6° para equilibrar el compromiso entre la resolución (ΔE) y la sensibilidad. Por ser $\alpha = 42^\circ 18.5'$ tenemos que la distancia medida sobre el eje entre la fuente y el foco debe ser de $6.13 R_1$ [8].

2.2.1 La resolución en energía

Hay dos definiciones de la resolución en energía que se usarán: absoluta y relativa. La resolución absoluta ΔE se define como el ancho total a media altura del pico en cuestión (FWHM, Full-Width Half-Maximum). El pico es alguno que se toma de referencia (figura 4-A). Otra forma de definirla es el ancho del pico en su base (figura 4-B), pero su valor está muy afectado por el ruido de la línea base.

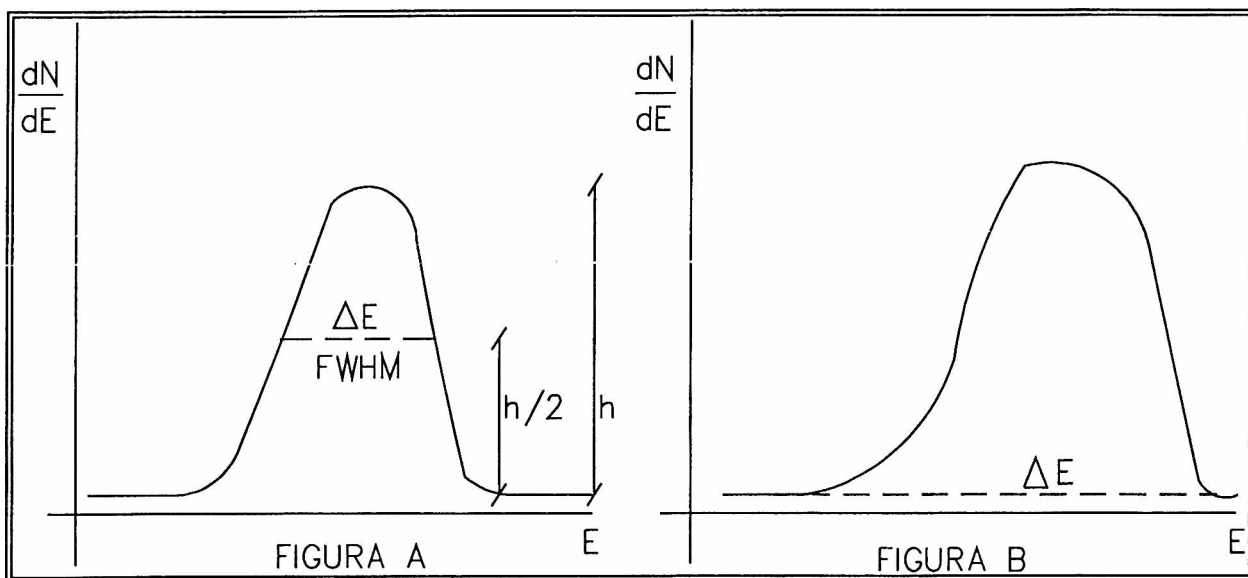


Figura 4. Diferentes definiciones de resolución en energía

La resolución relativa es $\Delta E / E_0$, donde ΔE es la resolución absoluta y E_0 es la energía del pico en que se midió ΔE . La resolución relativa del sistema empleado es constante y vale aprox. 0.6%, por lo tanto los picos de alta energía carecen de detalle.

La intensidad de la corriente de salida $i = i(E)$ es proporcional al total de electrones que entran al CMA por unidad de tiempo.

Llamando $N(E)$ a la cantidad de electrones por unidad de energía y de tiempo que salen de la muestra se tiene un total de electrones proporcional a $N(E) \Delta E$ a la salida del CMA. Usando que ΔE es proporcional a E se obtiene la ecuación:

$$i = Cte E N(E) \quad \text{Ecuación 3}$$

2.3 La muestra

En cada experimento la muestra es el sustrato que se investiga. Los sustratos utilizados fueron diferentes chapitas de Mo recortadas de una lámina original de 0.05 mm de espesor (Goodfellow Metals 99.9%, N° de catálogo 000250) en rectángulos de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, a los que, según el caso, se

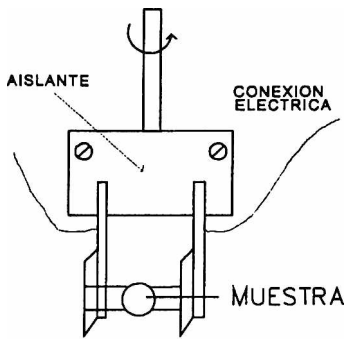


Figura 6. El manipulador

limpia, contamina, adsorbe o depositan materiales de interés (detalles de la composición y preparación se presentan más adelante en la descripción de cada experimento). Está montada sobre un *manipulador de alta precisión* marca HUNTINGTON MECHANICAL LABORATORIES INC., modelo PCM-640. El movimiento que puede realizar el manipulador es libre en el eje Z y de tipo polar sobre el plano X-Y (ver figura 5). El Co y el Mo son metales de transición, pero los óxidos del Mo son dieléctricos en geometrías que permitan el desarrollo de sus propias bandas de energías electrónicas permitidas. Pese a ello, no se observaron efectos de carga superficial gracias a que la capa de óxido se mantuvo lo suficientemente delgada. La corriente que fluye a tierra desde la muestra es medida por un μ amperímetro estándar (ver figura 6).

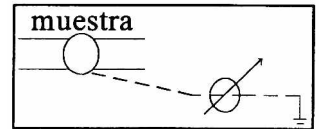


Figura 5. La muestra conectada a tierra.

2.4 El sistema detector

De la ranura de salida del CMA los electrones pasan al multiplicador de electrones. El cañón de electrones, el CMA y el multiplicador de electrones están contruidos en un mismo cuerpo.

2.4.1 Descripción del multiplicador de electrones

Se utilizaron dos diferentes multiplicadores: el CHANNELTRON y otro formado por 14 dinodos de BeCu. Su funcionamiento está controlado por la fuente marca PERKIN-ELMER modelo PHI 20-075 ELECTRON MULTIPLIER SUPPLY.

El multiplicador es el primer amplificador de la corriente de los electrones que poseen una energía determinada por el CMA. La amplificación es la suficiente para que la siguiente etapa, el amplificador Lock-In, pueda manejar la corriente.

El multiplicador está formado por dinodos ya sea en etapas o diferenciales. Los electrones que llegan al primer dinodo producen una primera avalancha de electrones que el segundo dinodo vuelve a multiplicar y así hasta el último dinodo. Los electrones de cada dinodo pasan al dinodo siguiente gracias a la diferencia de potencial entre ellos. De la suma total de esas diferencias de potencial se habla al referirnos al alto voltaje. Los electrones del último dinodo son recibidos por un colector que los manda al equipo *Control Auger*.

2.4.2 El amplificador Lock-In

Modelo PAR 128A, mejora la medida de señales perturbadas por ruido de banda ancha. La mejora se logra por medio de un detector de bandas muy estrecho que tiene el centro de su pasabanda alrededor de la frecuencia de la señal a ser medida. La señal aplicada a la entrada es enviada a través de una serie de etapas amplificadoras las cuales permiten rangos de sensibilidad en toda la escala hasta $1 \mu\text{V}$. En el *detector sensible a la fase* la señal es comparada con la señal de referencia derivada desde el experimento. Sólo aquellas componentes que sean sincronas con la referencia producen una salida del detector neta (en CC). Ruidos y otras señales asincronas no producen una salida en CC neta, sino sólo fluctuaciones (en AC), las cuales pueden ser reducidas a cualquier valor arbitrario seleccionando la Constante de Tiempo (0.1-100 seg). La ganancia tiene un error del $\pm 2\%$ (más información relativa al comportamiento no-ideal en la ganancia en la cita [6]).

2.4.3 Descripción del Control Auger

De marca PERKIN-ELMER y modelo PHI 11-500 AUGER SYSTEM CONTROL. Este sistema es quien aplica un rango de voltajes continuos (V_0) sobre el cilindro exterior del CMA. Los

límites del barrido y la velocidad de barrido se pueden fijar convenientemente. Al potencial V_0 se le suma un potencial alterno del oscilador contenido en el Lock-In.

La fuente del multiplicador de electrones alimenta al *Control Auger* e este aplica el voltaje al multiplicador de electrones. Sólo la componente alterna de la corriente resultante del colector del multiplicador de electrones es amplificada por el *Control Auger* y de ahí se manda al Lock-In.

2.4.4 La adquisición de datos

Los datos fueron obtenidos a través de dos PC, una tipo i486 y otra Pentium II, ambas clones, con plaqueta adquisidora de datos analógicos marca PC-LabCard modelo PCL-812, con una resolución de 12 bits y 10 kHz de velocidad de muestreo. Con programas escritos en QuickBasic 4.5, Visual Basic en varias versiones, ambas de la firma Microsoft y las subrutinas provistas en cada caso por el fabricante de la plaqueta se tiene acceso a los datos y al canal de salida analógica. Estas plaquetas se conectan al *Control Auger* de manera de poder controlar la rampa de barrido en energía y leer la salida del Lock-In (la intensidad).

2.5 Sistema que mantiene el ultra alto vacío (UAV)

El UAV se logra a través de sucesivas etapas en que se disminuye la presión progresivamente. Estas etapas incluyen las bombas: mecánica, turbomolecular y trampa de frío.

2.5.1 Producción del UAV

- **Bomba mecánica.** Es la primera etapa de bombeo. Se usó el modelo TRIVAC D4A de paleta rotatoria sellada al aceite de la firma Leybold, con velocidad de bombeo nominal de $6.4 \text{ m}^3/\text{h}$ y velocidad de bombeo promedio de $4.7 \text{ m}^3/\text{h}$. Alcanza una presión final $<2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$.

- **Bomba de vacío molecular.** Funciona entregando energía cinética a las moléculas del gas por impacto contra las aspas del rotor con la dirección de flujo requerida. Las aspas del rotor junto con las del estator forman los canales por donde circula el gas. Como las aspas del rotor son del tipo de las aspas de turbina se denomina bomba turbo molecular (ver figura 7). El rotor gira a 43000 revoluciones por minuto, por lo que un mecanismo electrónico de control regula su velocidad de arranque y mantiene su velocidad constante.

- **Trampa de frío.** A bajas temperaturas todas las sustancias tienen bajas presiones de vapor. Una superficie convenientemente enfriada en la cámara de vacío puede condensar todos los gases presentes en ella. Para evitar la contaminación con carbono proveniente de los aceites utilizados por las bombas, se construyó e instaló la *trampa de frío*. La parte activa consiste en una persiana de cobre enfriada por aire líquido.

2.5.2 La cámara

El centro del equipo es una cámara de acero inoxidable de 32 bocas. Cada boca termina en una brida y sólo puede conectarse con otra brida igual quedando la estanqueidad asegurada por una junta de cobre de alta calidad.

En la boca superior se ubica el *manipulador*. Sobre el manipulador se encuentra el *rotador* para permitir rotar a la muestra alrededor del eje Z que pasa por su centro. Sobre el rotador está

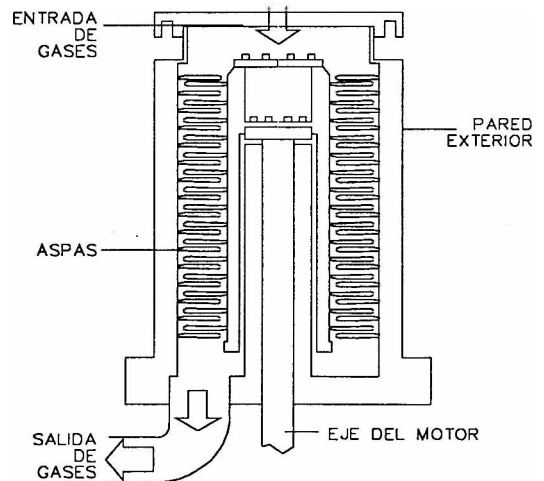


Figura 7. Corte transversal de la bomba turbomolecular

montado un dispositivo en forma de Dewar para soportar la muestra. Esta puede enfriarse a 77K y calentarse por efecto Joule hasta 1000K. La temperatura en la muestra se mide con una termocupla tipo E o K unida por soldadura de punto.

En la boca inferior se conecta el sistema de evacuación consistente en dos bombas

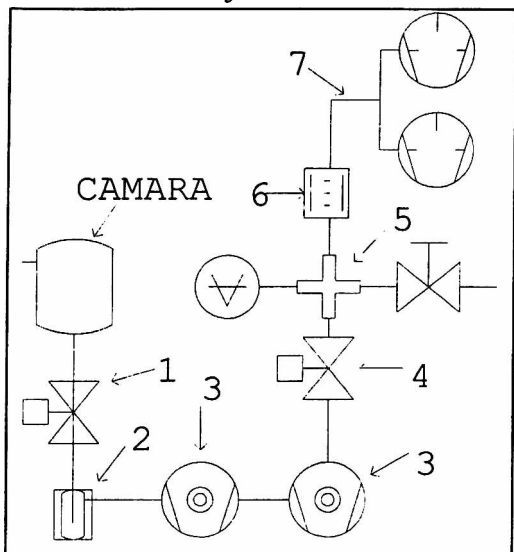


Figura 8. Sistema de evacuación de la cámara.

- 1-Válvula electroneumática
- 2-Trampa de aceite (rejilla de cobre enfriada con aire líquido)
- 3-Bomba turbomolecular
- 4-Válvula electroneumática
- 5-Cruz con manómetro y válvula manual hacia el exterior.
- 6-Trampa de aceite marca HUNTINGTON, modelo FT-103-SF. Consiste en un depósito de zeolitas por donde pasa el gas bombeado o un posible reflujo.
- 7-Pieza T conectada a dos bombas mecánicas

turbomoleculares en serie y bombas de paleta de prevacío (ver figura 8).

2.5.3 Control de la atmósfera en la cámara

- **El manómetro.** Como control de la presión en la cámara en que se encuentra la muestra se usa el MANOMETRO DE IONIZACION tipo extractor marca LEYBOLD-HERAEUS modelo IONIVAC IM-510. Es de filamento caliente. El cabezal medidor, (la parte no electrónica) está desnuda, es decir, no está conectado el medidor a la cámara por un tubo, sino que se encuentra dentro de la cámara.

Su rango de medida es de 1×10^{-2} - 2×10^{-10} Pa. La temperatura en la cámara no debe superar los 353K mientras se mide. La presión indicada es la presión equivalente de nitrógeno.

El funcionamiento es el siguiente: una porción de las partículas del gas es ionizada por el impacto de electrones. Los iones producidos entregan su carga positiva al electrodo de medida del sistema. La corriente de iones resultante es una medida de la presión. El sistema consiste de tres electrodos (cátodo, ánodo y colector de iones) donde el cátodo es un filamento caliente y el colector un delgadísimo alambre (ver figura 9).

El manómetro de ionización es del tipo extractor, diseñado por Redhead [9]. Los iones son formados dentro del ánodo cilíndrico (cerrado por arriba para que los iones no puedan escapar hacia arriba) y son enfocados sobre un colector de iones muy delgado y corto. El colector de iones está puesto en una región en la cual la pared trasera está formada por un electrodo con forma de copa que es mantenido al potencial del ánodo tal que este no puede ser alcanzado por iones que surjan desde el espacio exterior al cilindro del ánodo (ver figura 10).

Debido a las diferentes probabilidades de ionización la presión medida por el manómetro de ionización depende de la naturaleza del gas y para calcular la presión es necesario introducir la corrección de la Tabla 1.

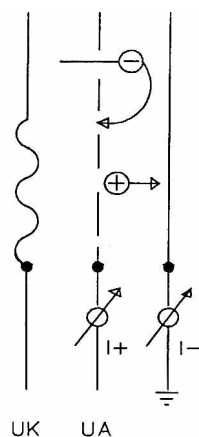


Figura 9

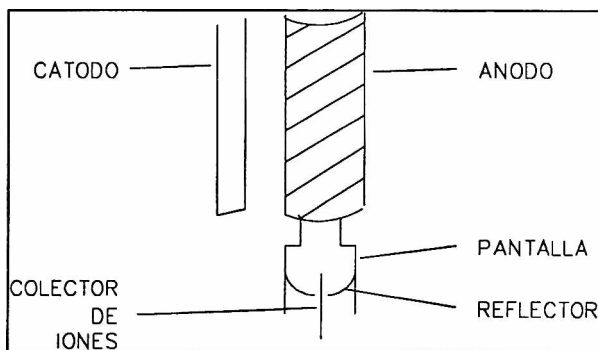


Figura 10. Manómetro de ionización tipo extractor

Tabla 1. Factores de multiplicación con respecto al N₂

Elemento	Factor	Elemento	Factor
He	6.9	Hg	0.303
Ne	4.35	H ₂	2.4
Ar	0.83	CO	0.92
Kr	0.59	CO ₂	0.69
Xe	0.33	CH ₄	0.80

- **Espectrómetro de masas.** De tipo cuadrupolar, modelo QUADRUVAC Q200 y marca LEYBOLD-HERAEUS, de cabeza para detección de iones con copa de Faraday, con un rango de medida de 1 a 200 u.m.a., 10⁻⁹ Pa de presión parcial mínima detectable, resolución (valle al 10%) < 1 u.m.a y modo de sensibilidad constante.

2.6 Preparación de la superficie

Para adaptar la superficie de la muestra a las condiciones requeridas en cada experimento se requiere equipamiento específico compatible con el UAV.

2.6.1 El evaporador de metales

El evaporador fue diseñado y construido en el laboratorio. Funciona calentando el metal por efecto Joule. Se encuentra formado por un alambre de Co tipo 5N (una pureza del 99.999%) con forma de hélice, quemado en atmósfera de H₂, soldado a soportes de níquel por donde circula corriente. La corriente se regula con una fuente de tensión y corriente. El filamento y los soportes se encuentran ubicados en una pequeña cámara de doble pared enfriada por agua con un diafragma frontal para limitar el haz de átomos de Co. El sistema produce un flujo parejo de vapor de Co sobre la muestra. En tablas [10] se encuentra que el Co funde a los 1763K; a T=1620K la presión de vapor es de 10⁻² Pa, suficiente para realizar las deposiciones. La temperatura se mide con un pirómetro óptico a través de una ventana de vidrio de la cámara.

2.6.2 Cañón de iones

Modelo AG2 de vg MICROTECH. Emite iones positivos (en nuestro caso de Ar, O₂ y H₂, todas de garrafas marca MESSER GRIESHEIM) con energías entre 1.5 y 5 keV de forma estable. Es del tipo de cátodo frío, y puede controlar la aceleración y el enfoque del haz de iones. La entrada del gas requiere de una válvula de metal para controlar con precisión la presión dentro del cañón. También se utilizó un cañón de cátodo caliente, sólo con Ar⁺, para propósitos de limpieza.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Los conocimientos generales son de:

- D. Briggs, P. M. Seah, Practical Surface Analysis, John Wiley & Sons Ltd., 1983.
- L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Elsevier Science Publishing Co., Inc., NY, 1986.
- G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Ed. VCH, Weinheim, 1985.
- J. T. Grant, *Appl. Surf. Sci.* 13(1982)35-62.
- R. Weissman, K. Müller, *Surf. Sci. Rep.* 1(1981)251-309.

[2] La descripción de los aparatos fue tomada de sus respectivos manuales

[3] Se observa del estudio de las secciones transversales para la ionización de un nivel electrónico X calculadas por Bethe, Gryzinski y Lotz:

- H. Bethe, *Ann. Phys. (Leipzig)* **5**(1930)325.
- M. Gryzinski, *Phys. Rev. A* **138**(1965)336.
- W. Lotz, *Z. Physik* **232**(1970)101.

También se encuentra en resultados experimentales, por ejemplo para el Be:

- K. Goto, K. Ishikawa, T. Koshikawa y R. Shimizu, *Surf. Sci.* **47**(1975)477.
- y C, Si, Ag, Ga:

- D. M. Smith y T. E. Galon, *J. Phys.* **D 7**(1974)151.

[4] Medido en este laboratorio por J. M. Heras y L Viscido, aprovechando la oxidación de la superficie de Cu con H₂O adsorbida en presencia del haz de electrones.

[5] Una deducción de la ecuación de encuentra en :

- Neil W. Ashcroft y N. David Mermin, *Solid State Physics*, Capítulo 18, Saunders College Published, 1976.

[6] M. P. Seah y M. W. Holbourn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **42**((1987)255-269.

[7] V. V. Zashkvara, M. I. Korsunskii y O. S. Kosmachev, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **11**(1966)96.

[8] H. Hafner, J. A. Simpson y C. E. Kuyatt, *Rev. Sci. Inst.* **39**(1968)33.

[9] *Vacuum Technology: Its Foundations, Formulae and Tables*, Leybold-Heraeus Vacuum Products, Inc., Export, Pennsylvania, 1972.

[10] R. Glang, R. A. Holmwood and J. A. Kurtz, *High Vacuum Technology*, en: *Handbook of Thin Film Technology*, Eds. L I. Massel y R. Glang, MacGraw – Hill, New York, 1970.

Capítulo 3

Espectroscopía de Electrones Auger

- 3.1 Desarrollo histórico de la espectroscopía de electrones Auger**
- 3.2 Espectro de electrones secundarios excitados por electrones**
- 3.3 Origen de los electrones Auger**
- 3.4 Intensidad de las transiciones Auger**
 - 3.4.1 Consideraciones acerca de la cuantificación**
 - 3.4.2 Intensidad directamente proporcional a la fracción molar**
 - 3.4.3 Cálculo de la Longitud de Atenuación**
 - 3.4.4 Términos propios del espectrómetro**
 - 3.4.5 Medida de la intensidad**
- 3.5 Nomenclatura de las Transiciones Auger**
 - 3.5.1 El acople j-j**
 - 3.5.2 El acople L-S**

Capítulo 3 Espectroscopía de Electrones Auger

3.1 Desarrollo histórico de la espectroscopía de electrones Auger [1]

P. Auger [2] en 1925 mostró que bombardeando placas fotográficas *con rayos X duros* aparecían trazas de electrones sobre las mismas. Él concluyó que los rayos X producían la liberación de un electrón de las capas exteriores, cuya energía era la del llenado de un agujero en alguna de las capas interiores. Fue J. J. Lander [3] en 1953 quién mostró que bombardeando sólidos *con electrones lentos* aparecían en la distribución de energía de los electrones secundarios unos pequeños picos que atribuyó a los electrones Auger (ver figura 1-3). Palmberg y otros [4] en 1969 introdujeron el uso del Analizador de Espejo Cilíndrico (CMA, por sus siglas en inglés) para discriminar en energía a estos electrones, lo que introdujo una considerable mejora en la resolución y la sensibilidad. En esas mismas fechas comenzó el estudio de la adsorción y deposición de monocapas, por ejemplo Weber Y Peria [5] en 1967 estudiaron la adsorción de Cs y K sobre superficies de Ge y Si. Palmberg y Rhodin [6] realizaron el primer estudio del crecimiento de películas multicapa metálicas utilizando AES para registrar la variación temporal de las señales del sustrato y del adsorbato. Gallon [7] analizó el crecimiento de la deposición capa por capa. Bauer y Poppa [8] en 1972 encontraron clara evidencia de que cambios en la pendiente de la señal Auger en función del tiempo de evaporación se producen en varios sistemas del tipo condensación / sustrato. La investigación de superficies de sólidos en cuestiones de física, química o tecnología se hace notable en la década del '70 gracias a la introducción del AES, LEED y otras técnicas que le siguieron. El AES determinaba la composición superficial y la presencia de impureza, mientras que el LEED caracterizaba la cristalografía de superficies ordenadas; esta combinación permitió disponer de las superficies limpias y bien ordenadas fundamentales para la investigación.

3.2 Espectro de electrones secundarios excitados por electrones

Una superficie de un sólido excitada por un haz de electrones responde emitiendo electrones secundarios con una distribución específica en energía. En la figura 3 se muestra una curva típica. El haz incidente se compone de electrones provenientes del cañón de electrones. Estos electrones poseen su propia distribución de energía centrada en lo que llamaré la *energía del haz incidente*, por lo que alrededor de ella hay en el espectro de la superficie un gran pico estrecho llamado "pico elástico" que corresponde a los electrones del haz incidente elásticamente dispersado. Asociado al pico elástico y con menor energía hay una serie de pequeños y anchos picos (20 eV) cuya intensidad decrece al alejarnos del pico elástico. Son los electrones del haz incidente que entregaron su energía a plasmones. A muy bajas energías (0-30 eV) hay otro pico con máximo ubicado en unos pocos eV y extendiéndose varias decenas de eV hacia mayores energías. Lo forman electrones llamados, por razones históricas, "electrones secundarios verdaderos". Se generan en procesos de cascada.

Entre el pico elástico y el pico de electrones secundarios verdaderos, y a veces también sobre la pendiente del último, se encuentran los picos formados por los electrones Auger. Los picos restantes que no son Auger suelen ser de mucha menor intensidad y provienen de pérdidas de energía por ionizaciones o plasmones. Estudiando la derivada de la distribución de energía se distinguen más fácilmente los picos y se quita el fondo que en general es lentamente variable con la energía. Al momento presente no hay una teoría satisfactoria que permita en la práctica restar el fondo aunque más adelante se describirá un método que puede aplicarse en ciertos casos.

3.3 Origen de los electrones Auger

Un átomo que ha sido ionizado en una de sus capas internas puede relajarse en dos formas diferentes:

- Un electrón de un nivel energéticamente más alto salta a la capa interna y la diferencia de energía es emitida como un cuanto de radiación X característico de esta transición. Ver figura 4.
- Un electrón más exterior llena la capa interna, pero esta vez la energía disponible se transmite a otro electrón que escapa del átomo con una energía característica. Este proceso es el llamado efecto Auger.

Este es el llamado modelo de dos huecos. Es claro que dentro de la estructura de una transición Auger conviven electrones provenientes de procesos que involucran más electrones y todas las transiciones que no dejan al átomo completamente relajado. Los electrones emitidos en el efecto Auger de nuestro interés poseen energías de entre 30 y 2500 eV por lo que su longitud de atenuación (LA) es de menos de 10 monocapas, esta es la razón por la cual los electrones Auger traen fundamentalmente información de la superficie y no del interior del material. Ver figura 5.

3.4 Intensidad de las transiciones Auger

3.4.1 Consideraciones acerca de la cuantificación

La intensidad de una línea Auger particular dentro de un espectro Auger refleja la concentración atómica N_A de un elemento A en la región superficial. Para calcularla se utilizará un modelo de tres etapas como el propuesto originalmente por Berlung y Spicer [9]. La primera etapa consiste en la excitación de un átomo A por la corriente de los electrones, tanto la primaria I_0 , como la retrodispersada rI_0 . El valor de esta corriente es entonces:

$$I_0 (1 + r) \quad \text{ecuación 1}$$

En la segunda etapa la emisión de electrones Auger se supone isotrópicamente distribuida y por último se toma en cuenta el transporte de electrones a la superficie. En el caso de concentraciones N_A uniformes en profundidad y con los electrones primarios incidiendo normal a la superficie la eficiencia Auger es [10, 11, 12]

$$I_A = C I_0 (1 + r) \sigma_j \alpha(jkl) \lambda N_A \quad \text{ecuación 2}$$

donde σ_j es la sección transversal de ionización para una capa interna j del átomo A, $\alpha(jkl)$ es la probabilidad de emisión Auger cuando se ioniza la capa j y λ la longitud de atenuación del electrón. La constante C incluye el factor de colección del analizador y la amplificación electrónica.

La configuración de las capas internas de un dado átomo es independiente del entorno químico (la matriz en que se encuentra) por lo que σ_j y $\alpha(jkl)$ son constantes atómicas y pueden ser determinadas a partir de muestras estándar. Los factores críticos para el análisis cuantitativo son el factor de retrodispersión $(1+r)$ y la longitud de atenuación λ .

3.4.2 Intensidad directamente proporcional a la fracción molar

En la práctica hay tres rutas alternativas a la cuantificación: (a) el cálculo de todos los términos relevantes desde primeros principios, (b) el uso de bases de datos publicadas y (c) el uso de bases de datos y estándares locales.

La exposición siguiente difiere del tratamiento usual [13, 14] en vista de un mejor entendimiento del próximo capítulo. En una muestra homogénea la intensidad de una señal I_A proveniente del

elemento A, que bien pudiera ser la corriente detectada a una energía determinada, es en primera aproximación proporcional a la fracción molar X_A . La relación como ecuación sería:

$$I_A = I_A^\infty X_A \quad \text{ecuación 3}$$

donde la constante de proporcionalidad I_A^∞ es el valor de la intensidad para un material compuesto exclusivamente del elemento A ($X_A = 1$). Considerando que el valor de I_A^∞ suele ser difícil de conseguir pero el cociente I_A^∞ / I_B^∞ ser más accesible, se utiliza la fórmula

$$\sum_j X_j = 1 \quad \text{ecuación 4}$$

para multiplicar el miembro derecho de la ecuación anterior

$$I_A = I_A^\infty X_A \sum_j X_j \quad \text{ecuación 5}$$

y luego multiplicar ambos miembros de la igualdad por I_B^∞

$$I_A I_B^\infty = I_A^\infty X_A \sum_j I_B^\infty X_j \quad \text{ecuación 6}$$

usando ahora la ecuación 3 para cada uno de los X_j y llamando *sensibilidad Auger* s_j a los cocientes

$$s_j = \frac{I_B^\infty}{I_j^\infty} \quad \text{ecuación 7}$$

la ecuación 6 queda escrita como

$$I_A s_A = X_A \sum_j s_j I_j \quad \text{ecuación 8}$$

Despejando la fracción molar del elemento A encontramos como calcularla en función de intensidades medidas

$$X_A = \frac{s_A I_A}{\sum_j s_j I_j} \quad \text{ecuación 9}$$

La condición para cuantificar a partir de la ecuación 9 es conocer previamente los s_j involucrados.

3.4.3 Cálculo de la Longitud de Atenuación (λ)

Algunas palabras acerca del cálculo de la longitud de atenuación (LA, ver introducción). Entre las fórmulas más usadas y exactas se encuentran las obtenidas por Seah y Dench [15]. Son válidas en el rango de 1 eV a 6 keV. Están organizadas según tres tipos de materiales¹:

¹ Las magnitudes son el producto de un coeficiente por su unidad. Las ecuaciones pueden establecerse entre magnitudes o entre coeficientes, indicando en el segundo caso la unidad en que el coeficiente debe ser ingresado en

(a) para elementos puros,

$$\lambda = \frac{538}{E^2} r_a + 0.41 \sqrt{r_a^3 E} \pm 1.36 \lambda \quad \text{ecuación 10}$$

(b) para compuestos inorgánicos,

$$\lambda = \frac{2170}{E^2} r_a + 0.72 \sqrt{r_a^3 E} \pm 1.38 \lambda \quad \text{ecuación 11}$$

(c) para compuestos orgánicos,

$$\lambda = \left(\frac{49}{E^2} + 0.11 \sqrt{E} \right) \left(\frac{10^3}{\rho} \right) \pm 2.10 \lambda \quad \text{ecuación 12}$$

donde

λ : longitud de atenuación [nm]

E : energía cinética del electrón incidente [eV]

r_a : parámetro ligado al tamaño atómico medio del sustrato [nm]. El parámetro r_a se deduce de la ecuación $\rho n N r_a^3 = 10^{27} A$, siendo ρ la densidad [g/cm³], N el número de Avogadro, n el número de átomos en la molécula y A el peso atómico o molecular [g/mol].

En el caso (b) la mayor parte de los compuestos considerados fueron óxidos o haluros alcalinos y el factor 0.72 en la ecuación 11 puede ser reemplazado por 0.55 ($\pm 1.37 \lambda$) y 0.89 ($\pm 1.19 \lambda$) en los casos nombrados.

Estas mismas fórmulas también aparecen en la literatura dividido por r_a , considerado como el espesor de una monocapa en nm, dando entonces λ en monocapas.

Existen cálculos de primeros principios para el Camino Libre Medio Inelástico (IMFP, por sus siglas en inglés) [16, 17], cantidad que refiere a la distancia total que un electrón viaja entre dos dispersiones inelásticas sucesivas. A causa de que el electrón también sufre dispersiones elásticas, la distancia neta recorrida (LA) es siempre menor. *La distancia que aparece en las ecuaciones de la espectroscopía Auger será siempre la LA.*

Se sabe que a 1 keV, a mayor Z , mayor será la razón IMPF/LA [18]. Existen ecuaciones que relacionan a la LA con la IMFP, pero por simplicidad, y por no existir datos con suficiente precisión experimental acerca de estas dos distancias, en la práctica se prefiere a las ecuaciones empíricas 10-12.

A pesar de los efectos de la dispersión elástica, en el promedio, la emisión angular de electrones depende del coseno del ángulo medido respecto a la normal [19, 20] y la atenuación se puede aproximar por una caída exponencial [19, 20].

3.4.4 Términos propios del espectrómetro

En los espectrómetros de electrones la intensidad medida, $I(E)$, se relaciona con la intensidad espectral, $n(E)$, por

$$I(E) = H(E)T(E)D(E)F(E)n(E) \quad \text{ecuación 13}$$

la ecuación. Debido a la variedad de formas en que estas fórmulas aparecen en la literatura, hago hincapié en que las siguientes ecuaciones se encuentran como igualdades entre coeficientes, y que la magnitud LA resultante tiene por unidad el nanómetro.

donde $H(E)$ es el término que toma en cuenta los campos magnéticos no deseados, las tolerancias de diseño y aberraciones y $F(E)$ representa los términos de transferencia electrónicos para los componentes que operan entre la salida del espectrómetro y el almacenamiento de datos. Suponemos que $H(E)$ es la unidad, pero, notando que los campos magnéticos indeseados, generalmente causan que el valor de $H(E)$ disminuya para los electrones de baja energía. A $F(E)$ se lo tratará como la unidad también, aunque más cuidado debería ser tenido durante la adquisición de espectros diferenciales. La eficiencia del detector tipo CEM (por sus siglas en inglés, Channel Electron Multiplier) se considera con el factor $D(E)$. El factor $T(E)$, para espectrómetros Auger operados en el modo de $\Delta E/E$ constante (conocido como “a razón de retardo fija”), es simplemente proporcional a E mientras $D(E)$ es una función más complicada [21].

En la figura 6 se observa la variación de $D(E)$ con la energía del electrón para detectores con multiplicador de electrones “channeltron” en el modo análogo con un CMA (ver capítulo 2, párrafo 2.2) del mismo tipo que el usado en nuestro equipo [21, 22].

Por lo expuesto, la expresión para la corriente de electrones Auger detectada por nuestro espectrómetro (de CMA y cañón coaxial) cuando la muestra forma un ángulo θ con la dirección del haz primario, es:

$$I_A(E) = I_0 T(E) D(E) \alpha(jkl) \sigma_j(E_0) \sec(\theta) (1+r(E)) \int_0^{\infty} N_A(z) e^{-\frac{z}{\lambda}(E)\cos(\theta)} dz \quad \text{ecuación 14}$$

con las definiciones dadas para la ecuación 2.

3.4.5 Medida de la intensidad

Diferentes espectrómetros miden el espectro de energía de los electrones que alcanzan al analizador o la derivada de dicho espectro. En nuestro equipo los datos fueron adquiridos en el modo derivado. El espectro directo se mide cuando el sistema de detección cuenta pulsos e implica un dispositivo detector específico con su electrónica asociada.

- El espectro diferencial

En este caso la intensidad medida es la altura pico a pico, ya que suponiendo una forma gaussiana a cada transición Auger, su derivada será una curva donde el máximo del pico integrado corresponde al cero y las excursiones positiva y negativa en sus lados exhiben una forma tal que su altura pico a pico es una cantidad muy conveniente de ser medida (ver figura 7). Los I_A medidos y los I_A^∞ de los espectros de referencia, para ser comparables deben ser tomados en igual resolución, misma modulación y que la misma forma del pico se observe en los dos espectros. En este último punto repararemos en que el espectro de referencia puede contener al elemento en cuestión en diferente estado y entorno químico. En los cuatro manuales de espectros de referencia accesibles en 1994 [23, 24, 25, 26] se observa que los factores de sensibilidad no coinciden. Existen predicciones teóricas de los factores de sensibilidad para el modo diferencial [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33] que se usan de estimación cuando no existe el dato experimental en condiciones particulares de medida.

El efecto de cambiar la modulación en picos aislados se describe por la *curva universal* y permite calcular la sensibilidad al cambiar la modulación [34]. Esto sirve para comparar intensidades de dos espectrómetros con diferentes resoluciones, ya que el cambio en la resolución se puede tratar como igual proporción de cambio en la modulación. En la figura 7 se encuentra la definición de la intensidad de excursión negativa h y el semiancho W . Considerando que en el caso ideal de picos gaussianos hW^2 es independiente de la resolución del espectrómetro y de la modulación, se puede usar esta cantidad como medida alternativa de intensidad de picos aislados.

Un último efecto que se considera al medir intensidades es el fenómeno del cambio de forma de los picos Auger debidos al cambio en el entorno químico [35, 36, 37] como puede verse en la figura 8.

En este caso, o se utilizan picos menos afectados como los de alta energía, o se usan espectros Auger de referencia tomados en entornos químicos que tengan formas similares.

- El espectro directo

Presento este apartado debido a su importancia en el capítulo siguiente a pesar de no haber sido adquiridos espectros Auger en este modo. Se entiende por *espectro Auger directo* al espectro sin diferenciar.

En un *espectro Auger directo* tomado en un intervalo de energía que contenga un pico A asignado a una dada transición Auger, se asocia la intensidad I_A con el área bajo el pico considerado ya que, en el caso ideal, equivale a contar todos los electrones provenientes de la transición Auger asociada al pico A. Los factores de sensibilidad cambian fuertemente respecto a los factores de sensibilidad del modo diferenciado. No hay dependencia con la resolución ni con la modulación.

Al amplificar $n(E)$ se amplifica también el fondo. Este efecto, junto con el rango finito de intensidades que la electrónica puede detectar, no permite medir con la amplificación que sí se logra en el modo diferenciado, donde el fondo lentamente variable es eliminado. Ver figura 9-A y 9-B.

La forma rápida de medir una intensidad es tomar la altura máxima del pico respecto al fondo, que sigue siendo independiente de la resolución y de la modulación. Esta forma de medir es recomendada por Sekine y otros [26, 38]. La dificultad principal en medir el área bajo la curva es restar el fondo de electrones secundarios.

Existe un método práctico de remoción de fondos basado en polinomios Spline [39] pero que no es plenamente confiable. Un método aceptado consiste en sacar por etapas las diferentes contribuciones al total de los electrones secundarios. Se comienza con el método de Jousset y Langeron [40], que predice con un tratamiento teórico que el fondo de electrones secundarios primarios B_p del espectro $n(E)$ provocados por el haz incidente de energía E_p es proporcional a la $\exp(E)$. En el modo $\Delta E/E$, que es el usado en este trabajo, el espectro adquirido tiene un fondo proporcional a

$$B_p \propto E D(E) e^{\frac{E}{E'}} \quad \text{ecuación 14}$$

donde E' es un parámetro de ajuste. El espectro que queda luego de restar esta función sólo contiene el fondo B_s proveniente de la cascada de electrones secundarios que sigue una ley de potencias [41, 42]. La función B_s se construye sabiendo que es proporcional a E^{-m} donde m es un parámetro a ser ajustado. El espectro en esta etapa sólo muestra a los picos Auger montados en *escalones* provenientes de la dispersión inelástica de los mismos electrones Auger generados en capas más profundas. Ver figura 9-C. Si es de interés su remoción se usan los mismos métodos que en el caso de espectros XPS [43].

3.5 Nomenclatura de las Transiciones Auger

El primer paso antes de describir las nomenclaturas propiamente dichas es volver al *momento angular orbital* asociado a los electrones ligados a un núcleo. Como partículas cargadas que son, inducen un campo magnético de cierta intensidad y dirección caracterizado por el momento angular orbital que se encuentra cuantizado, se simboliza con la letra l y toma valores en los números naturales incluido el cero. A este momento orbital se le suma el momento de espín s de valores $\pm 1/2$. Se simboliza con la letra j a la suma del momento orbital y de espín de un electrón. El momento de un átomo es la suma de los momentos de todos sus electrones. Dos formas de obtener el momento total de un átomo se llaman (a) acople j-j y (b) acople L-S o de Russell-Saunders.

3.5.1 El acople $j-j$

Se suman los momentos j de cada electrón. Los valores se calculan de $j = l + s$. A la suma total se la simboliza con J . Estrictamente hablando, esta descripción sólo es buena para átomos con número atómico $Z \geq 75$. A pesar de ello esta notación se utiliza para toda la tabla en espectroscopía Auger aunque lleva a ciertos problemas que se indicarán más adelante. En este acople la nomenclatura utiliza el número cuántico principal n , junto a l y j . En la notación histórica de rayos X a los $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ se los refiere como K, L, M, N, ... mientras estados con varias combinaciones de l y j llevan el subíndice según la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Notación de rayos X y espectroscópica

Números cuánticos			Subíndice de rayos X	Nivel de rayos X	Nivel espectroscópico
n	l	j			
1	0	$\frac{1}{2}$	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	L ₁	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	L ₂	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	L ₃	$2p_{3/2}$

En la notación espectroscópica por cada estado se anota n , l y luego j de subíndice, pero los $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ son designados como s, p, d, f, \dots

3.5.2 El acople $L-S$

Se suma en este caso el total del momento orbital y del espín por separado (L y S respectivamente) dando un J que se moverá entre $L \pm S$, de donde proviene el nombre del acople. El acople se cumple bien para elementos de $Z \leq 20$. La notación de la configuración de átomos en este caso se anota $(2S+1)L$. Ver tabla 3.2.

Tabla 3.2 Notación en acople $L-S$

Transición	Configuración	L	S	Término
KL ₁ L ₁	$2s^0 2p^6$	0	0	1S
KL ₁ L _{2,3}	$2s^1 2p^5$	1	0	1P
		1	1	3P
KL _{2,3} L _{2,3}	$2s^2 2p^4$	0	0	1S
		1	1	3P [Prohibido]
		2	0	1D

En todos los demás casos se habla de acople intermedio (IC, por sus siglas en inglés). Debido al desdoblamiento en multipletes los estados atómicos se indican según el J como $(2s+1)L_J$. De las 10 transiciones Auger KLL una está prohibida por razones de conservación de la paridad [44].

BIBLIOGRAFÍA

[1] Los conocimientos generales son de:

- D. Briggs, P. M. Seah, Practical Surface Analysis, John Wiley & Sons Ltd., 1983
- L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Elsevier Science Publishing Co., Inc., NY, 1986.
- G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Ed. VCH, Weinheim, 1985.
- J. T. Grant, *Appl. Surf. Sci.* **13**(1982)35-62.

- R. Weissman, K. Müller, *Surf. Sci. Rep* 1(1981)251-309.
- [2] P. Auger, *J. Phys. Radium* 6(1925) 205.
- [3] J. J. Lander, *Phys. Rev.* 91(1953)1382.
- [4] Palmberg y otros, *Appl. Phys. Lett.* 15(1969)254.
- [5] R. E. Weber y W. T. Peria, *J. Appl. Phys.* 38(1967)4355.
- [6] P. W. Palmberg y T. N. Rhodin, *J. Appl. Phys.* 39(1968)2425.
- [7] T. E. Gallon, *Surf. Sci.* 17(1969)486.
- [8] E. Bauer y H. Poppa, *Thin Solid Film* 12(1972)167.
- [9] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* 136(1964)1030.
- [10] P. W. Palmberg, *Anal. Chem.* 45(1973)549A.
- [11] P. Staib and J. Kirschner, *Appl. Phys.* 3(1974)421.
- [12] P. M. Hall and I. M. Morabito, *Surf. Sci.* 83(1979)391.
- [13] Luis Demetrio López-Carreño, *Tesis Doctoral*, Fac. de Cs. Ex., UNLP, La Plata (1997).
- [14] Guillermo Alfredo Benitez, *Tesis Doctoral*, Fac. de Cs. Ex., UNLP, La Plata (2001).
- [15] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1(1979)2.
- [16] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 11(1988)577.
- [17] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Sci.* 192(1987)L849.
- [18] H. Ebel, M. F. Ebel, P. Baldauf and A. Jablonski, *Surf. Interface Anal.* 12(1988)172.
- [19] A. Jablonski, *Surf. Sci.* 188(1987)164.
- [20] A. Jablonski, B. Lesiak, H. Ebel and M. F. Ebel, *Surf. Interface Anal.* 12(1988)87.
- [21] M. P. Seah, *J. Electron Spectrosc.* 50(1990)137.
- [22] M. P. Seah and G. C. Smith, *NPL Report DMM(D)* 9.
- [23] Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries.
- [24] G. E. McGuire, Auger Electron Spectroscopy reference Manual, Plenum (1979).
- [25] Y. Shiokawa, T. Isida and Y. Hayashi, *Auger Electron Spectra Catalogue- A Data Collection of Elements*, Anelva Corp., Tokyo (1979).
- [26] T. Sekine, Y. Nagasawa, M. Kudoh, Y. Sakai, A. S. Parkes, J. D. Geller, A. Mogami and K. Hirata, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, JEOL, Tokyo (1982).
- [27] S. Mroczkowski and D. Lichtman, *Surf. Sci.* 131(1983)159.
- [28] S. Mroczkowski and D. Lichtman, *Surf. Sci.* 127(1983)119.
- [29] S. Mroczkowski and D. Lichtman, *Surf. Sci.* 154(1985)L221.
- [30] S. Mroczkowski and D. Lichtman, *J. Vac. Sci. Technol.* A3(1985)1860.
- [31] J. Ferron, L. S. De Bernardez and R. H. Buitrago, *Surf. Sci.* 145(1984)L501.
- [32] R. Payling, *J. Electron Spectrosc.* 37(1985)225.
- [33] R. Payling and J. Szajman, *J. Electron Spectrosc.* 43(1987)37.
- [34] M. T. Anthony and M. P. Seah, *J. Electron Spectrosc.* 32(1983)73.
- [35] H. H. Madden, *J. Vac. Sci. Technol.* 18(1981)677.
- [36] F. P. Netzer, *Appl. Surf. Sci.* 7(1981)289.
- [37] C. G. Pantano and T. E. Madey, *Appl. Surf. Sci.* 7(1981)115.
- [38] T. Sekine, A. Mogami, M. Kudoh and K. Hirata, *Vacuum* 34(1984)631.
- [39] R. Hesse, U. Littmark and P. Staib, *Appl. Phys.* 11(1976)233.
- [40] D. Jousset and J. P. Langeron, *J. Vac. Sci. Technol.* A5(1987)989.
- [41] D. C. Peacock and J. P. Durand, *Surf. Interface Anal.* 8(1986)1.
- [42] J. A. D. Matthew, M. Protton, M. M. El Gomati and D. C. Peacock, *Surf. Interface Anal.* 11(1988)173.
- [43] S. Tougaard, *Solid State Commun.* 61(1987)547.
- [44] R. M. Eisberg, *Fundamentals of Modern Physics*, p.436, John Wiley and Sons, New York.

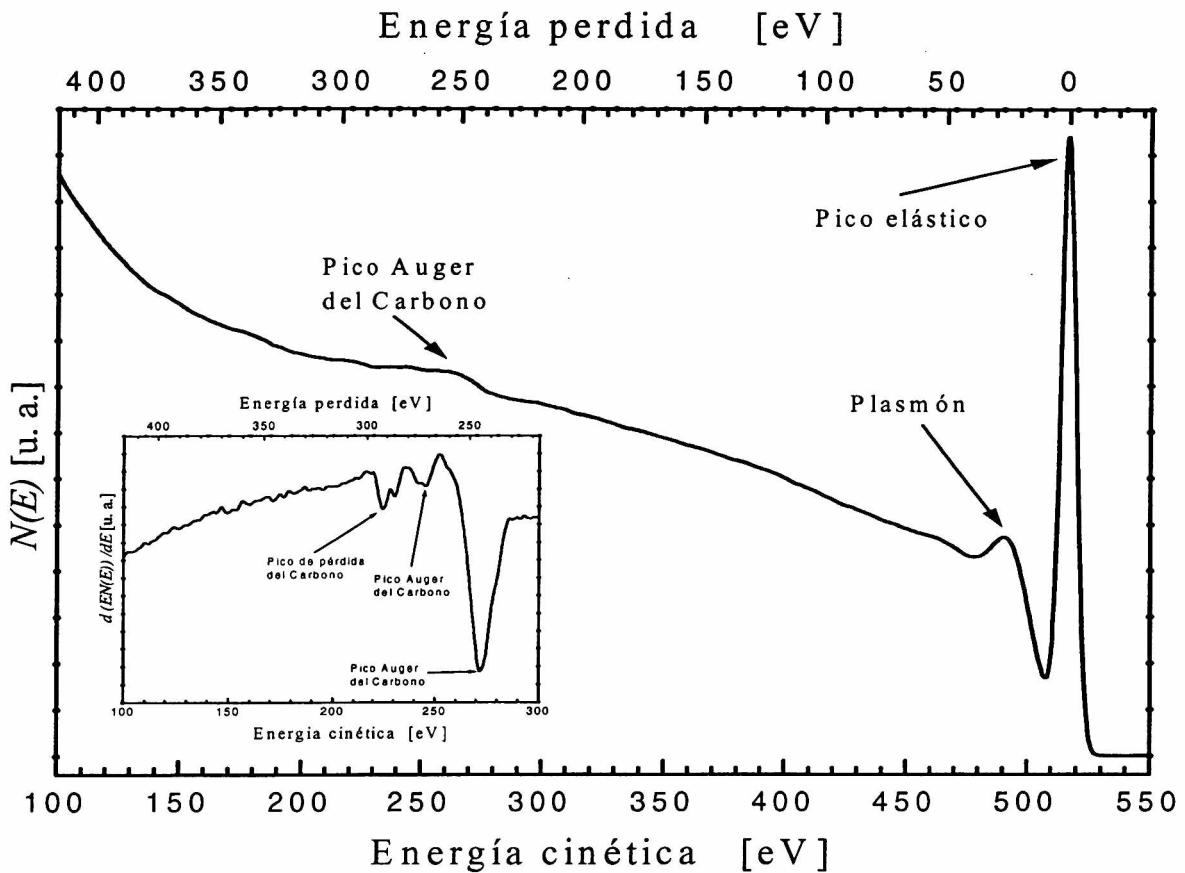


Figura 3. Espectro de una superficie al ser excitada por un haz de electrones. En el gráfico inserto se muestra una región del mismo espectro en el modo derivado para resaltar claramente la transición Auger respecto a la lenta variación del fondo. El mismo espectro se explica con mayor profundidad en las figuras 2 y 3 del capítulo sobre EELFS.

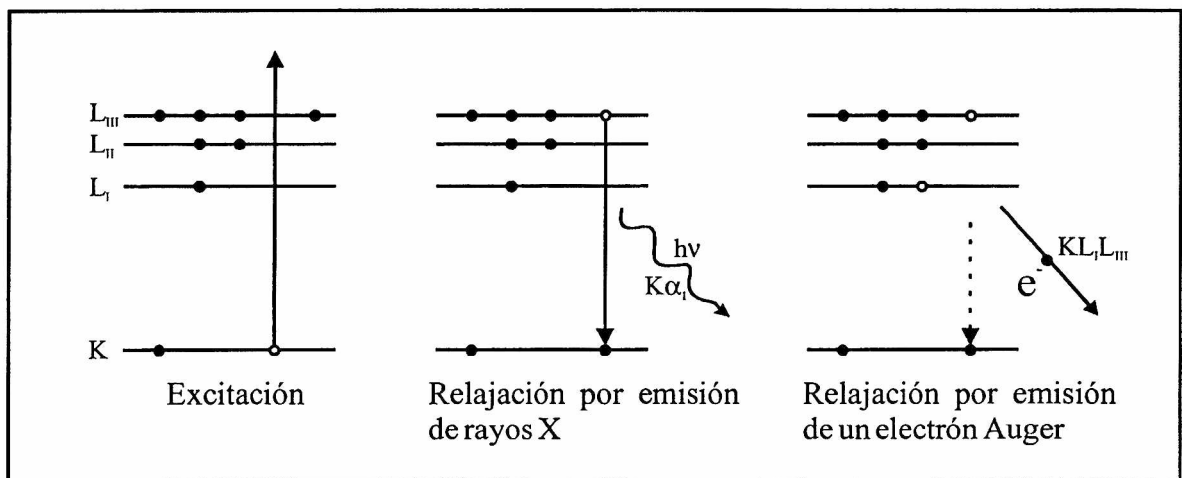


Figura 4. Proceso de desexcitación de capas internas. El estado original del sistema es alterado al producirse un hueco, en este ejemplo, en la capa K. Existen dos caminos principales que conducen a un nuevo equilibrio liberando la energía excedente a través de: cuantos de radiación o electrones Auger.

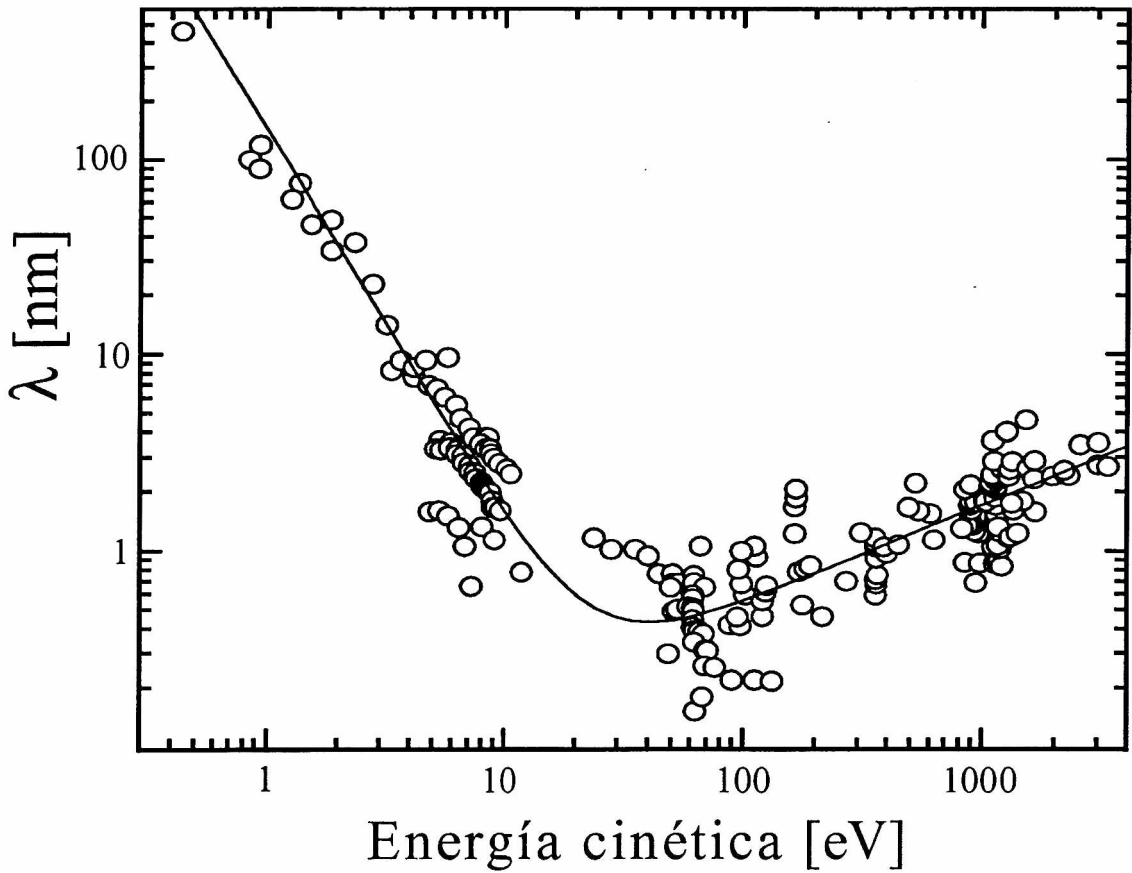


Figura 5. Varias medidas experimentales de la Longitud de Atenuación junto con una curva que la ajusta.

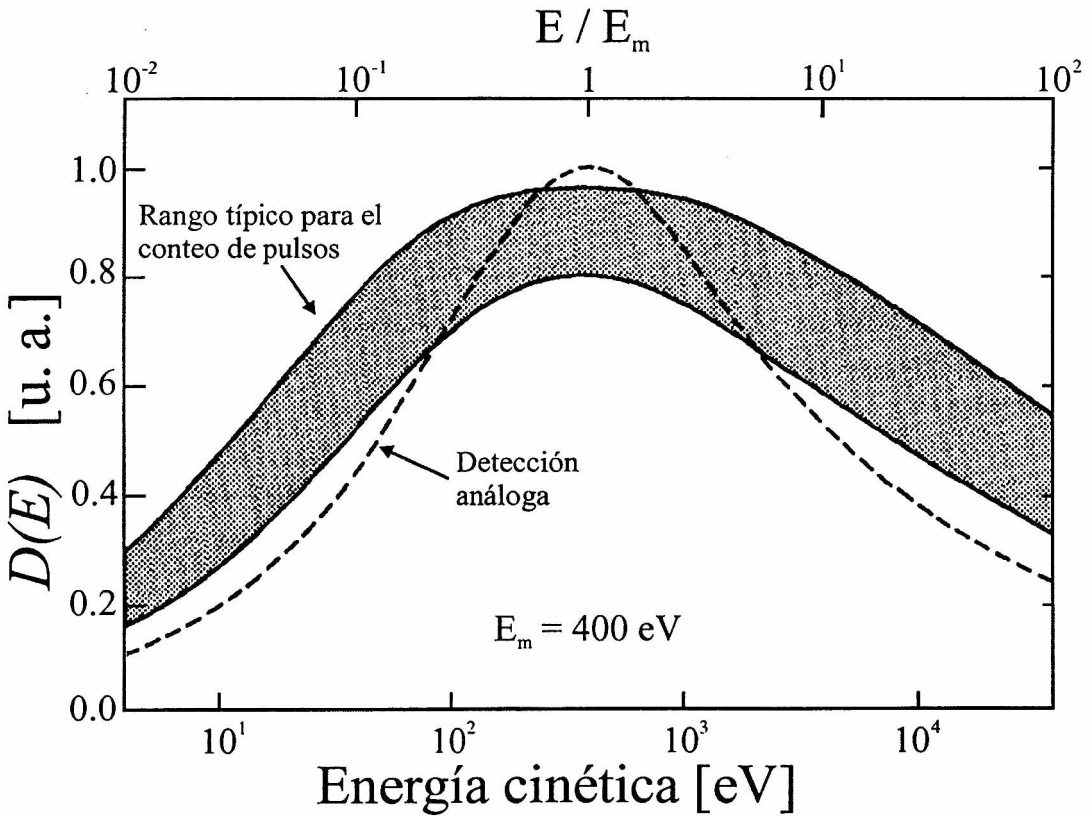


Figura 6. La eficiencia $D(E)$ del detector tipo CEM (por sus siglas en inglés, Channel Electron Multiplier) en los modos análogo y de conteo de pulsos como función de la energía cinética del electrón incidente (la figura de Seah [22]).

Variación de la forma con el entorno químico

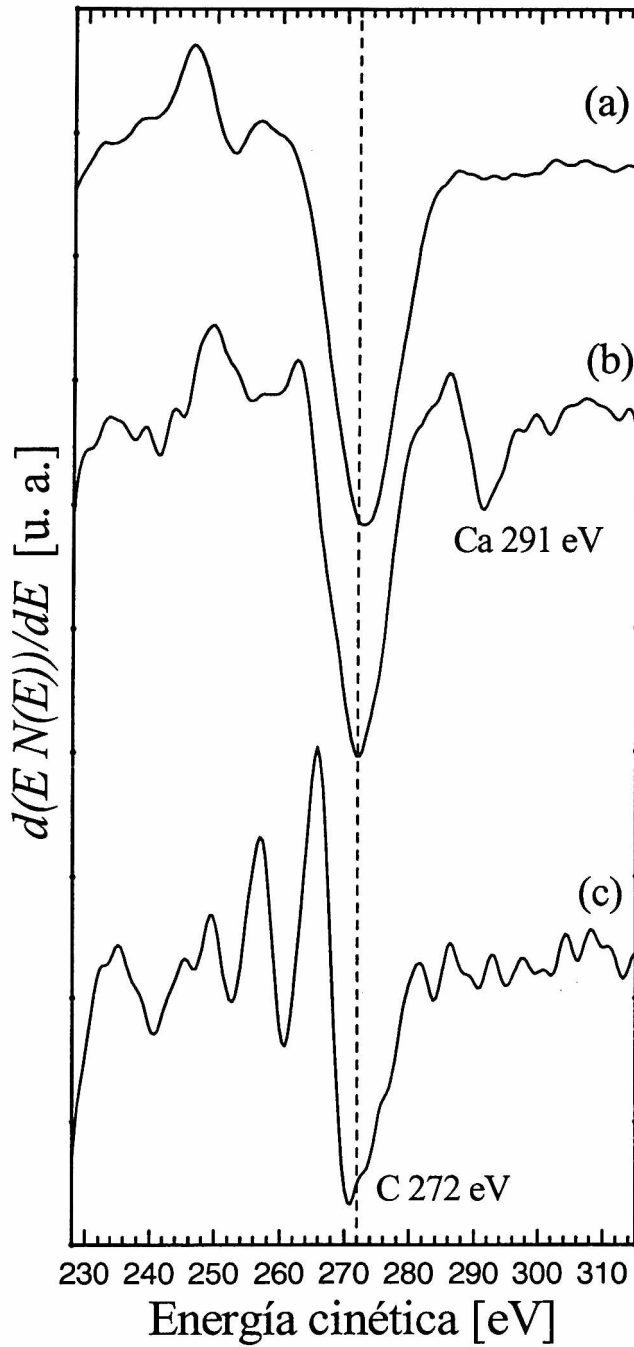


Figura 8. Ejemplo de cambio de forma por cambio del entorno y estado químico. Los espectros los he tomado en el rango de 228 a 315 eV con $1 V_{pp}$ de modulación para capturar el pico de Carbono $KL_{2,3}L_{2,3}$. La escala de intensidad en cada caso se eligió de manera de comparar las formas. La muestra es una chapita de Mo: (a) recién instalada; (b) y (c) durante el proceso de limpieza consistente en ciclos de calentamiento y pulverizado catódico con iones Ar^+ .

Capítulo 4

Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS)

4.1 Introducción

4.1.1 Generalidades de la técnica

4.2 Análisis de espectros TDS

4.2.1 Método de la temperatura en el pico de desorción de Redhead

4.2.2 Análisis de la forma de la línea: espectros TDS de un solo pico

4.1 Introducción

Entre las técnicas más comunes utilizadas en el estudio de la interacción gas-superficie se encuentra la TDS (por sus siglas en inglés, Thermal Desorption Spectroscopy, Espectroscopía de Masa por Desorción Térmica). La técnica consiste en exponer la superficie a una cierta cantidad de gas y la desorción ocurre al calentar la muestra, usualmente en forma lineal con el tiempo, con evacuación del gas desorbido, mientras se registra el cambio en la presión de los gases desorbidos en función de la temperatura de la muestra. Con TDS se determina: la cobertura superficial relativa; las tasas de desorción y adsorción; las energías de activación; y los factores preexponenciales. Actualmente es muy utilizada para caracterizar la adsorción y la reacción de moléculas sobre superficies.

La técnica de Desorción Térmica Programada en Temperatura fue primero descrita por Apker [1]. A partir de 1950 comienza a extenderse su uso como medio de caracterizar la energética y estequiometría de adsorbatos sobre filamentos y cintas policristalinas [2, 3, 4], luego sobre planos monocristalinos.

Ya que la adsorción sobre superficies metálicas limpias no es comúnmente un proceso activado, la *energía de activación de la desorción* es aproximadamente igual al *calor diferencial de adsorción*.

Esta técnica permite, en forma simple, determinar la energía de adsorción. Es posible también determinar el *orden de la desorción* estudiando el espectro de termodesorción correspondiente a diferentes cubrimientos iniciales. El orden de la desorción permite establecer si la desorción es (no es) disociativa.

Si el volumen de la cámara y la velocidad de bombeo son conocidas entonces se puede determinar la cantidad de adsorbato presente sobre la superficie previo al calentamiento.

La interpretación detallada de un espectro suele sufrir de cierta ambigüedad, particularmente en ausencia de datos estructurales. El análisis de los datos depende del modelo estructural supuesto para la capa adsorbida. La curva obtenida es fuertemente dependiente de la estructura superficial, como mostraron McCabe y Schmidt [5] al medir TDS en diferentes caras del Pt.

Existen modelos analíticos que permiten caracterizar la energética de la desorción para los casos de desorción monomolecular sin interacciones laterales o cuando la interacción es muy pequeña [3, 6]. Sin embargo, cuando existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas o hay varios procesos compitiendo sobre la superficie, estos modelos analíticos dejan de ser válidos [7, 8].

4.1.1 Generalidades de la técnica

Durante el experimento de TDS se calienta al sistema sustrato-adsorbato, si es posible linealmente en el tiempo, registrando la presión mientras se mantiene el bombeo. La velocidad de desorción se calcula de la expresión

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{AkT_g} \left[\frac{d\Delta P}{dt} + \frac{S}{V} \Delta P \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

donde

N : es la cobertura superficial en (moléculas / cm²),

ΔP : es el incremento en la presión a partir de la presión de equilibrio antes del calentamiento,

V : es el volumen de la cámara,

S : es la velocidad de bombeo del sistema,

A : es el área del adsorbente y

T_g : es la temperatura de la fase gaseosa.

En los experimentos de TDS realizados para esta tesis se han elegido condiciones de medida que simplifican la dependencia entre la velocidad de desorción y el incremento en la presión. El propósito fue desprestigiar la derivada temporal del incremento en la presión con respecto al término proporcional al incremento en la presión, en símbolos, $d\Delta P/dt \ll (S/V)\Delta P$. Esta relación se logra cuando S/V es suficientemente grande y la velocidad de calentamiento ($dT/dt = \beta$) es suficientemente baja. En tales condiciones la velocidad de desorción es proporcional sólo al incremento de presión ΔP .

Varias causas conducen al ensanchamiento en los picos de termodesorción: el gradiente de temperatura sobre la muestra en la unión con los soportes, la desorción desde los soportes [9] y los efectos de adsorción-desorción en las paredes del sistema. Dificultades de interpretación suceden: si el adsorbato cambia de estado durante el calentamiento (por ej. si pasa de ser molecular a ser atómico), si la capa adsorbida no se encuentra en equilibrio cuando se inicia la termodesorción el espectro TDS no reflejará la distribución del adsorbato previa al calentamiento. Por último, si es baja la velocidad de bombeo y de calentamiento crece el efecto de la re-adsorción (si $P \sim 10^{-9}$ Pa entonces se recomienda que $\beta > 50 \text{ Ks}^{-1}$ para evitar la re-adsorción).

Espectros TDS con varios picos y hombros se interpretan tradicionalmente como generados por diferentes estados de enlace del adsorbato con el sustrato. Por ejemplo, sobre wolframio [2] se ha observado el γ -nitrógeno, una especie molecular y el β -nitrógeno, atómico, cada uno con su propia energía de activación para la desorción [3]. En muestras policristalinas los picos pueden provenir de diferentes planos policristalinos. Pero aún en monocristales lo usual es hallar múltiples picos, se ha mostrado que esto surge de interacciones laterales repulsivas entre especies adsorbidas [10, 11, 12, 13]. Las dos interpretaciones requieren diferentes modelos para calcular parámetros. Una segunda técnica se usará en estos casos para seleccionar el modelo correcto.

4.2 Análisis de espectros TDS

Una compilación de las técnicas analíticas para determinar los parámetros de la desorción ha sido realizada por Falconer y Schwartz [14]. En el modelo de Polanyi-Wigner se supone que la velocidad de desorción de una especie adsorbida en el estado i en una superficie con una expresión de la forma de Arrhenius:

$$-\frac{dN_i}{dt} = \nu_i N_i^{x_i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad \text{ecuación 2}$$

donde x_i es el orden de reacción para la desorción desde el estado i , ν_i es el factor de frecuencia, E_i la energía de activación de la desorción y N_i es la población en ($\text{moléculas}/\text{cm}^2$) en el estado i . Con esta forma, y a partir de varios criterios y supuestos, se calculan parámetros de interés fisicoquímico según los siguientes métodos.

4.2.1 Método de la temperatura en el pico de desorción de Redhead

Si la velocidad de bombeo y calentamiento es tal que la velocidad de desorción es proporcional al incremento en la presión ΔP , y ν_i es independiente del cubrimiento, Redhead [3] mostró que en desorciones de primer orden ($x_i = 1$) E_i queda determinada por la temperatura T_{pi} del máximo de $\Delta P(T)$, siendo la relación aproximada:

$$E_i = RT_{pi} \left[\ln\left(\frac{\nu_i T_{pi}}{\beta}\right) - 3.46 \right] \quad \text{ecuación 3}$$

El método exige adivinar ν_i ($\sim 10^{13}$ Hz).

Se ve entonces que, si la desorción es de primer orden, E es independiente del cubrimiento si y solo si T_{pi} es independiente del cubrimiento. Medir espectros TDS a diferentes coberturas sirve para descartar si el proceso es de primer orden, aunque no lo confirma.

Si la desorción es de segundo orden, T_{pi} decrece al aumentar la cobertura. Realizando el gráfico de Redhead se ve si descartar el primer orden y, en caso de ser de segundo orden, a bajas coberturas es guía para obtener E_i .

4.2.2 Análisis de la forma de la línea: espectros TDS de un solo pico

- Análisis completo

En el caso general el estudio será reproducir los resultados desde algún modelo.

Si E y ν pueden depender de la cobertura, la ecuación para un solo estado (un solo pico) es:

$$-\frac{dN}{dt} = \nu(N)N^x e^{-\frac{E(N)}{RT}} \quad \text{ecuación 4}$$

Dos resultados conocidos [3] para distinguir entre desorciones de primer y segundo orden son:

1) Sea A_1 la integral del pico de termodesorción desde el comienzo del calentamiento hasta su máximo y A_2 desde dicho máximo hasta completar la desorción, para cualquier velocidad de calentamiento, con velocidad de bombeo suficientemente alta y energía de activación independiente de la cobertura inicial, con V/S mucho menor que la diferencia entre el tiempo que tarda en alcanzar el máximo y el que tarda en terminar la desorción, vale que: a) en desorciones de primer orden, $A_1/A_2 \sim 1.72$; b) en desorciones de segundo orden $A_1/A_2 \sim 1$.

2) Para cualquier velocidad de calentamiento, aunque la energía de activación dependa del cubrimiento inicial, en desorciones de primer orden, la temperatura a la cual se *completa* la desorción es constante; mientras en reacciones de segundo orden no lo es.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Apker, *Ind. Eng. Chem.* **40**(1948)846.
- [2] G. Ehlich, *Advan. Catalysis* **14**(1963)255; *J. Appl. Phys.* **32**(1961)4.
- [3] P. A. Redhead, *Vacuum* **12**(1962)203.
- [4] P. A. Redhead, J. P. Hobson and E. V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultra High Vacuum*, ed. Chapman and Hall, London, 1968.
- [5] R. W. McCabe and L. D. Schmidt, en Proc. 7th Int. Vacuum Cong. and 3rd Int. Conf. On Solid Surfaces, Viena, 1977, p.1201
- [6] J. L. Falconer, R. J. Madix, *J. Catal.* **66**(1977)391.
- [7] J. Sales, G. Zgrablich, *Surf. Sci.* **187**(1987)1.
- [8] J. M. Heras, P. A. Velasco, L. Viscido, G. Zgrablich, *Langmuir* **47** 3(1991)1124
- [9] R. R. Rye and B. D. Barford, *Surf. Sci.* **27**(1971)667.
- [10] T. Toya, *J. Vacuum Sci. Technology* **9**(1972)890.
- [11] C. G. Goymour and D. A. King, *J. Chem. Soc. Faraday B* **69**(1973)749.
- [12] D. L. Adams, *Surf. Sci.* **42**(1974)12.
- [13] E.E. Mola.
- [14] J. L. Falconer, J. A. Schwartz, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **25** 2(1983)141-227.

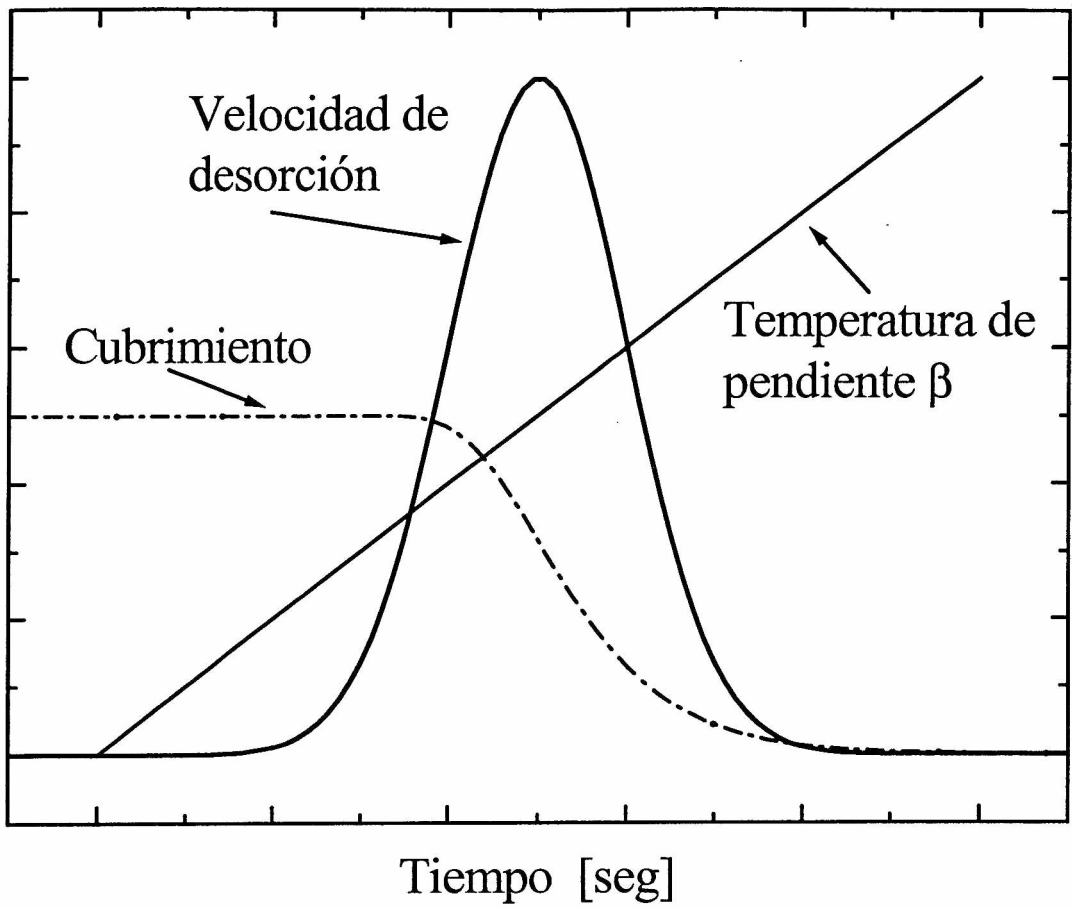


Figura 1. Esquema de las funciones implicadas en un experimento de TDS

Capítulo 5

Espectroscopía de Estructura Fina de la Pérdida de Energía de los Electrones en Rango Extendido de Energías (EELFS)

- 5.1 Introducción**
- 5.2 Acerca de las espectroscopías inducidas por electrones**
- 5.3 Espectroscopías de electrones retrodispersados reflejados**
- 5.4 Equipamiento experimental**
- 5.5 Introducción histórica. Peculiaridades del EELFS**
- 5.6 El fenómeno de las oscilaciones EXAFS**
- 5.7 El mecanismo EELFS**
- 5.8 Sección transversal inelástica**
- 5.9 La aproximación dipolar**
- 5.10 La equivalencia EELFS-EXAFS**
- 5.11 Análisis de los datos EELFS**
- 5.12 La región NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure)**
- 5.13 La región tipo NEXAFS.**
- 5.14 Desarrollo y Aplicación de un Método para aislar la señal tipo NEXAFS del fondo de electrones secundarios**

Capítulo 5 Espectroscopía de Estructura Fina de la Pérdida de Energía de los Electrones en Rango Extendido de Energías (EELFS) [1]

5.1 Introducción

¿Por qué una nueva técnica? Las herramientas actuales de investigación de superficies son complementarias en el sentido de requerir varias técnicas diferentes para obtener información sobre cualquier fenómeno fisicoquímico superficial. Estas herramientas pueden ser costosas e imposibles de ser utilizadas sobre una misma muestra. Resulta usual que para analizar un fenómeno específico con cierta profundidad deba ser construida la herramienta a medida. A esto se agrega la demanda de dinero, tiempo, insumos, lugar y personal capacitado. En este marco, el surgimiento de nuevos modos de obtener información con equipos ya instalados y con métodos de análisis de datos ya desarrollados para otra técnica implica, por un lado, un gran ahorro para la investigación y, por otro, una mejora en la calidad de los datos por ser adquiridos in situ.

El uso de electrones de baja energía ($E_p = 10\text{-}3000$ eV) en geometrías que aprovechan la dispersión de la reflexión ha contribuido grandemente al conocimiento de una amplia serie de parámetros superficiales en la escala atómica a causa de su pequeña profundidad de penetración (5-20 Å).

Convencionalmente, AES (por sus siglas en inglés, Auger Electron Spectroscopy, Espectroscopía de Electrones Auger, técnica explicada en el capítulo correspondiente, una referencia general en [2]) y LEED (por sus siglas en inglés, Low Energy Electron Diffraction, Difracción de electrones de baja energía; una referencia de sus principios básicos en [3]) estudian las propiedades fisicoquímicas y la geometría cristalográfica de superficies limpias, mientras la fotoemisión refleja la densidad electrónica de los estados ocupados por debajo y sobre (fotoemisión inversa) el nivel de Fermi [4].

Deducir el arreglo atómico de la celda unidad es mucho más difícil debido a que éste requiere un modelado sofisticado y cálculos complejos, ya sea el caso del LEED o de experimentos de difracción de fotoelectrones [5]. La situación para sistemas aperiódicos es similarmente complicada; a causa de la falta de estructuras difractantes bien ordenadas. STM (por sus siglas en inglés, Scanning Tunnelling Microscopy, Microscopía de efecto túnel) puede ciertamente presentar una solución a un gran número de estos problemas por entregar una imagen del espacio real midiendo directamente la densidad electrónica de estados [6]. Al momento presente, el análisis estructural de superficies está básicamente localizado en la primer monocapa, con técnicas no sensibles al tipo de sitio y, además, un gran número de especies quimisorbidas no son detectables en forma directa [7].

Aparece entonces la técnica EELFS [8, 9], que se fundamenta en la detección de pérdidas de energía por sobre niveles de carozo. Desde estas pérdidas se extrae la *Función de Distribución Radial* $F(R)$ particular del átomo investigado. La $F(R)$ se consigue aplicando a los datos experimentales EELFS la transformada de Fourier (TF) y el análisis teórico utilizado en espectroscopía EXAFS (por sus siglas en inglés, Extended X-Ray Absorption Fine Structure, Estructura fina de la absorción de los rayos X [10, 11, 12]).

Las ventajas más evidentes de esta técnica, cuando se la aplica al estudio de superficies limpias y sus interacciones con adsorbatos, son: a) la simplicidad del aparato (cañón de electrones y analizador de energías para Auger, ambos aparatos descritos en el capítulo sobre AES); b) uso de corrientes similares a las requeridas en AES que evitan la desorción, el calentamiento y la destrucción de la muestra; c) tiempos cortos de adquisición de datos; d) reducción de datos sin excesivas complicaciones; e) posibilidad de usar la parte del espectro cercana al canto de absorción para obtener información sobre la Densidad de Estados cercanos al Nivel de Fermi.

5.2 Acerca de las espectroscopías inducidas por electrones

Los electrones reflejados por una muestra se dividen según el proceso que hallan sufrido. Los procesos pueden ser elásticos o inelásticos. De la primera clase son las colisiones con átomos en los cuales solo la energía cinética se encuentra involucrada, no suceden excitaciones ni modificaciones del átomo golpeado. Como consisten esencialmente en la *interacción con el núcleo*, la pérdida de energía es pequeña debido a la diferencia de masas entre el electrón incidente y el núcleo y por lo tanto $|k'| = |k|$. Entre las interacciones inelásticas hay las colisiones en las cuales el estado cuántico del átomo cambia o la muestra ha sido modificada. La energía intercambiada no es solo cinética (por ejemplo puede haber ionización). En el caso de la *interacción con los electrones de la muestra*, $|k'| \neq |k|$ y generalmente $|k'| < |k|$. Las pérdidas de energía son importantes porque el electrón incidente puede transferir de acuerdo al esquema de la figura 1, la totalidad de su propia energía a la muestra. Pérdidas características o ionización de capa interna (excitaciones de los niveles 1s(K), 2p(L), 3p(M), ...) son usados para identificación y análisis químico por la técnica EELS (por sus siglas en inglés, Electron Energy Loss Spectroscopy, Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones [13]). De-excitaciones (llenado por un electrón de la vacante más profunda creada durante la ionización) puede ocurrir por dos procesos en competencia: la emisión de un fotón de rayos X o de un electrón Auger. La creación de plasmones debido a las oscilaciones colectivas de los electrones libres (modos longitudinales de oscilación). Hay del tipo superficial y también de volumen [14]. Excitaciones radiativas como Bremsstrahlung, la que es emitida como consecuencia de la aceleración o frenado de los electrones al pasar cerca de un núcleo. Este efecto permite la BIS (Bremsstrahlung Isocromat Spectroscopy) en el rango de los rayos X [15] y la Fotoemisión Inversa en el rango ultravioleta [16], técnica que mide la densidad de estados vacíos por arriba de la E_F sin excitar niveles de carozo. Finalmente, es importante remarcar el fenómeno de la radiación Cherenkov que aparece cuando la velocidad de la luz en el medio es inferior a la velocidad de la partícula incidente [14].

5.3 Espectroscopías de electrones retrodispersados reflejados

Para ejemplificar las diferentes interacciones entre electrones descritas anteriormente, presento en la figura 2 al espectro $N(E)$ de electrones emitidos por una superficie al ser incidiada por un haz de 517 eV. La muestra es de Mo 99.9 % (Goodfellow), sin ningún proceso posterior a su instalación en el UAV. En la figura sólo se observa la transición Auger del C posiblemente proveniente de hidrocarburos (la transición Auger del O no es observable por la energía primaria elegida y el H no posee tres electrones como para producir una transición Auger característica). El espectro se grafica como función de la energía cinética medida o como función de la energía perdida referida al pico elástico [4]. El pico más prominente corresponde al de los electrones dispersados elásticamente (sin pérdida de energía). Su análisis en función del ángulo de recolección sobre monocristales y materiales amorfos ha mostrado interesantes propiedades como herramienta estructural [17, 18]. Seguidamente se encuentran diferentes estructuras en el rango de 0 a 30 eV relacionadas a transiciones interbandas y excitaciones colectivas [14]. Su investigación (ELS) da información útil acerca de la estructura electrónica superficial [19, 20]. El análisis Kramers - Kronig de esas estructuras da la función dieléctrica, tanto la parte real como la imaginaria, sobre una extensa región, la que puede ser directamente relacionada con las propiedades ópticas del material investigado [21]. Según Ibach y Mills [22] es posible también investigar las propiedades fonónicas de una superficie a través del análisis de estructuras ubicadas a unos pocos cientos de meV del pico elástico. Su detección requiere de sofisticados monocromadores del haz primario y dispersarlo para alcanzar la resolución de unos pocos cientos de meV para competir ventajosamente con la espectroscopía de absorción infrarroja. Las transiciones Auger y las contribuciones a $N(E)$ debidas a los electrones secundarios aparecen con energías cinéticas fijas sin importar cual sea la energía cinética primaria.

La técnica EELFS detecta [9, 10] y analiza las estructuras extendidas varios cientos de eV por sobre los cantos de absorción de carozo. La intensidad de estas estructuras es un orden de magnitud menor que sus correspondientes transiciones Auger, hecho que explica las dificultades experimentales encontradas algunos años atrás. Como ejemplo de esto en la figura 3 se muestra con mayor detalle el espectro de la figura 2. La transición Auger del carbono es bien reconocible (C_{KLL} , de 272 eV, adquirida en modo derivado) y aparece junto con las estructuras EELFS y las π^* y σ^* tipo NEXAFS (cercasas al canto K) al excitar la muestra con una energía primaria seleccionada (de 516 eV) con este fin.

5.4 Equipamiento experimental

Los equipos diseñados originalmente para AES o LEED sirven perfectamente para EELFS. Sean con analizadores CMA (por sus siglas en inglés, Cylindrical Mirror Analyser, analizador de espejo cilíndrico, ya descrito en el capítulo sobre equipamiento) o de otro tipo; sean con cañones de electrones coaxiales (descrito en el capítulo sobre equipamiento) o no. La única condición en este caso es la estabilidad de la energía del haz primario, condición cumplida en nuestro caso durante la medida. Un detalle es medir antes de cada espectro EELFS la posición del pico elástico ya que el CMA está mejor calibrado que el potencial de aceleración del cañón. Luego de experimentos previos que mostraron la importancia de optimizar los parámetros experimentales, la óptica electrónica fue mandada a recalibrar y se adquirió un filamento emisor alineado en su cilindro de Wehnelt, obteniendo sustanciales mejoras en la resolución, la relación señal-ruido y la intensidad del haz primario.

Con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados experimentales, se midió el canto Cu $M_{2,3}$ del cobre del barrote del portamuestra y se comparó con el espectro publicado en De Crescenzi et al.[23]. Recordemos que el portamuestra, construido en cobre OFHC (libre de oxígeno, alta conductividad), se encuentra unido a la muestra y puede ser usado, a su vez, como muestra. El barrote fue bombardeado con iones Ar^+ de 5 keV, manteniendo la corriente a tierra en 61.1 μA durante 30 minutos, tiempo en que la superficie se mostró limpia en espectros Auger (ver figura 4). El resultado del experimento coincidió más que satisfactoriamente, como podemos observar de la figura 5. El espectro tomado por nuestro grupo posee mayor resolución, lo que explica las diferentes intensidades de iguales picos. Otro hecho a considerar al comparar espectros se encuentra en que no es estándar el mecanismo de sustracción de la línea base. Pero no es el espectro de intensidad EELFS lo que buscamos, sino que coincidan las distancias al primer vecino calculadas a partir de ellos. Para esto se calculó la integral del espectro, y a esta, la Transformada de Fourier (ver figura 6). Con esto ya se obtiene la distancia al primer vecino (2.12 Å) idéntica a la obtenida por De Crescenzi et al.[23]. Para achicar el error en la distancia por este método (0.4 Å) se han desarrollado muchas herramientas matemáticas, pero no fueron utilizadas en ese trabajo. Una fuente de error notable procede de la dependencia con la energía del canto, que puede ser minimizada por otros métodos más sofisticados. Más adelante se aclararán estos puntos.

Volviendo al equipo, como las estructuras EELFS se encuentran separadas entre sí por intervalos de entre 20 y 30 eV la resolución no constituye un problema. Nuestro CMA trabaja al 0.6 % de resolución relativa, dando una resolución absoluta de 12 eV a 2000 eV. Esto permite aplicar voltajes de modulación mayores a 1 V_{PP} para mejorar la relación señal-ruido donde fuere necesario. En el trabajo diario se observó que esta ganancia no era útil debido al fuerte incremento en la pendiente del fondo de electrones secundarios que causaba. La adquisición de espectros en donde interesa la estructura fina fue realizada a energías tan bajas como fuera posible y a 1 V_{PP} con tiempos de medida de hasta 30 min. La densidad de corriente utilizada fue la usual en Auger, especialmente considerando que las muestras utilizadas pueden ser afectadas por el haz de electrones primarios como sucede con el MoO_3 [24]. Vale entonces mencionar que otras técnicas electrónicas utilizan densidades varios órdenes de magnitud superior como en los casos del BIS [25], fotoemisión inversa [26], APS (por sus siglas en inglés, Appearance Potential

Spectroscopy, Espectroscopía de potenciales de aparición) [27, 28] o la ya establecida EELS en modo transmisión.

5.5 Introducción histórica. Peculiaridades del EELFS

El reciente desarrollo de la técnica EELFS como una herramienta para la determinación del orden local en la región superficial de un sólido está basado en la cercana analogía con la espectroscopía EXAFS. El uso de electrones como una alternativa válida a los rayos X para ionizar electrones del carozo fue demostrada en 1974 por Ritsko, Gibbons y Schnatterly [29]. Ellos mostraron la posibilidad de detectar una señal de tipo EXAFS analizando electrones muy rápidos ($E_p > 100$ keV) pasando a través de una delgada y auto soportada película usando un microscopio de transmisión de electrones estándar. Luego en 1981, De Crescenzi et al. [30] fueron capaces de medir la estructura extendida por sobre el canto de ionización en el espectro de electrones dispersados desde una superficie sólida. Su éxito en la determinación de importantes parámetros estructurales tales como la distancia entre vecinos más cercanos, amplitud de retrodispersión y cambios de fase, ha permitido concluir que el formalismo EXAFS es un método correcto para interpretar también señales EELFS en el modo reflexión.

La técnica EELFS no puede proveer la misma precisión en determinar la distancia que la obtenida por EXAFS cuando mide señales de cantos profundos, a causa del menor rango de energía explorado. Sin embargo, este rango de energía es comparable al explorado en SEXAFS (Surface EXAFS o, Surface sensitive Extended X-ray Absorption Fine Structure, Estructura fina de absorción de rayos X sensible a la superficie) [31]. La técnica EELFS ofrece algunas ventajas nada despreciables: usa equipamiento experimental de UAV muy simple y no necesita radiación de sincrotrón. Además, ofrece una ventaja complementaria al compararla con técnicas de difracción más establecidas (LEED, Auger o fotoelectrones difractados [5]) porque puede extraer información estructural de sistemas y materiales sin periodicidad de largo rango. Más aun, es sensible a la especie química porque es una medida selectiva del entorno atómico local. Finalmente, uno puede investigar los cantos K de elementos livianos sin recurrir a costosos y sofisticados monocromadores en UAV como los necesarios para medir los rayos X en el rango de 100 – 1000 eV. Entre las principales desventajas se encuentra ciertamente la baja señal intrínseca que impone técnicas derivativas en vez de medir directamente $N(E)$, el relativamente escaso número de cantos profundos que pueden ser excitados usando un haz de electrones primario de unos pocos keV y, por último, la convolución con los demás procesos electrónicos. Una mayor resolución en energía posibilitaría aprovechar la información del canto mismo.

5.6 El fenómeno de las oscilaciones EXAFS

Una breve descripción del fenómeno EXAFS ayudará a comprender la importancia y utilidad del análisis de corto rango comparado con el proceso de difracción el cual es, por otra parte, ampliamente usado en el análisis de la estructura de la materia.

Cuando un haz colimado y monocromático de rayos X atraviesa la materia es atenuado progresivamente vía interacción con el material. La pérdida en intensidad I es proporcional a la intensidad original I_0 y a la distancia recorrida x :

$$dI = -\mu I dx$$

Ecuación 1

siendo la constante de proporcionalidad μ el *coeficiente de absorción (atenuación) lineal*. Integrando la ecuación para muestras homogéneas obtenemos otra forma útil:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$

Ecuación 2

El coeficiente de absorción $\mu(k)$ sufre algunas discontinuidades en ciertas energías propias de cada material. Estas discontinuidades corresponden a transiciones electrónicas de electrones interiores al carozo hacia estados desocupados por sobre el nivel de Fermi. En el caso de sólidos cristalinos, los átomos excitados por rayos X emiten un fotoelectrón descrito por una onda esférica saliente centrada en el átomo blanco. El proceso se encuentra esquematizado en la Figura 7. El fotoelectrón es retrodispersado por los electrones de los átomos más cercanos. Esta retrodispersión está representada por ondas esféricas centradas en los sitios de los átomos vecinos. Una porción de estas ondas interfiere con la primera onda saliente y da surgimiento a una modulación en el coeficiente de absorción $\mu(k)$. Midiendo $\mu(k)$ la técnica EXAFS refleja al orden local, ya que la amplitud de las oscilaciones depende del número de coordinación de vecinos N_j de tipo j ubicados a distancia r_j del átomo central absorbente. El EXAFS es una técnica para el volumen, pero se ha desarrollado también para estudiar superficies y especies adsorbidas, monitoreando el espectro en energía de electrones emitidos luego de la absorción [31] o a los electrones Auger [32] (SEXAFS [33]).

El espectro de absorción $\mu(k)$ está compuesto de tres regiones (esquematizadas en la figura 8): i) la *elevación del canto* (contiene a la energía umbral E_0) correspondiente a la transición de un electrón de carozo al nivel de Fermi, ii) la región cercana al canto llamada *región NEXAFS* (por Next o Not EXAFS) [34] o de las estructuras de Kossel, donde el fotoelectrón emitido tiene poca energía cinética y a causa del gran camino libre medio los efectos por dispersión múltiple son importantes y reflejan la geometría y la dirección de la ligadura, y iii) una región que muestra oscilaciones de pequeña intensidad llamada *región EXAFS* o de las estructuras de Kronig, caracterizada básicamente por un régimen de dispersión simple. Entendemos por *intensidad absoluta* de esas estructuras finas al referirlas al coeficiente de absorción del átomo aislado $\mu_0(k)$ y en general son del orden del 10 al 20% de la absorción total.

El comportamiento oscilatorio del coeficiente de absorción está dado en el caso de un canto K por la siguiente relación [10, 11]:

Ecuación 3

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = (-1)^l \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |F_j(k, \pi)| \text{sen}(2kr_j + \psi(k)) \exp\left(-2\left(\sigma_j^2 k^2 + \frac{r_j}{\lambda(k)}\right)\right)$$

donde l es el momento angular final, k es el vector de onda del átomo libre medido desde el nivel de Fermi, r_j es la distancia entre el átomo central excitado y sus átomos vecinos, N_j es el número de átomos del tipo j alrededor del átomo central. $F_j(k, \pi)$ es la amplitud de retrodispersión del átomo j -ésimo definido como [35]:

$$F_j(k, \pi) = |F_j(k, \pi)| \exp(i\phi_j(k)) = \frac{1}{2ik} \sum_j (2l+1) [\exp(i\phi_j(k)) - 1] (-1)^l. \quad \text{Ecuación 4}$$

El cambio de fase total del término seno es:

$$2kr_j + \psi(k) = 2kr_j + \phi_j(k) + 2\delta_j(k). \quad \text{Ecuación 5}$$

En forma cualitativa el cambio de fase se puede descomponer en tres términos:

- El cambio de fase de la onda propagándose desde el átomo absorbente hacia el átomo tipo j : $kr_j + \delta(k)$. La fase $\delta(k)$ proviene del trayecto del fotoelectrón en el átomo central.
- La reflexión de la onda por el mismo átomo j : $\phi(k) = \arg |F(k, \pi)|$.
- El retorno al átomo central de la onda retrodispersada: $kr_j + \delta(k)$. Esta describe el segundo pasaje del fotoelectrón en el potencial del átomo central. Este término es la diferencia fundamental entre la espectroscopia EXAFS y las técnicas de difracción (como el LEED y la difracción de fotoelectrones).

En la definición de $\chi(k)$ aparecen algunos factores de atenuación que toman en cuenta:

- $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$: las vibraciones termales atómicas alrededor de la posición de equilibrio consideradas a través del término de Debye-Waller [36, 37, 38].
- $\exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda(k)}\right)$: la difusión inelástica del electrón.

$\lambda(k)$ es el camino libre medio del fotoelectrón emitido y por esta razón puede ser usado en espectroscopía de fotoemisión y Auger [39, 40]. La utilidad de la espectroscopía EXAFS se prueba por la amplia literatura aparecida en las últimas dos décadas y las numerosas conferencias internacionales organizadas en los últimos años [41, 42]. El considerable interés teórico y experimental está principalmente basado en los siguientes puntos: i) la capacidad de dar información estructural local, ii) su exactitud en la determinación de los parámetros de red de 0.01 a 0.005 Å, iii) la posibilidad de investigar en la práctica todos los estados fisicoquímicos y biológicos de la materia y, en particular, las especies quimisorbidas y las superficies. Esta información puede ser considerada en conjunto para estudiar la longitud y dirección de la ligadura química y la proyección de la densidad de estados por sobre el nivel de Fermi al analizar las características de la región cercana al canto.

5.7 El mecanismo EELFS

La fenomenología del proceso EELFS es similar al explicado para el fotoelectrón que genera la estructura EXAFS reportado en la figura 6. La fuente de excitación primaria es un haz de electrones monoenergético el cual pierde cantidades discretas de energía al menos iguales a la necesaria para ionizar un electrón de carozo en el material.

La distribución de energía de estos electrones inelásticos muestra las mismas estructuras del coeficiente de absorción, como se muestra esquemáticamente en la figura 9. En la absorción es la radiación $h\omega$ la que selecciona la transición del átomo entre el estado fundamental y el excitado (ver figura 9-a). Esto hace que la energía del fotón sea continuamente variada para medir el arranque de la región de los estados desocupados por sobre el nivel de Fermi (E_F). En EELFS (ver figura 9-b) la transición medida tiene una amplitud de energía variable mientras la energía de excitación permanece estrictamente fija. En esta forma uno mide el número de electrones dispersados pertenecientes al haz primario que han excitado a los electrones del carozo del medio hasta el mismo estado de interferencia final que en el proceso de absorción de rayos X.

A continuación se tratará de explicar el proceso EELFS a través del cálculo de la dispersión inelástica de una partícula cargada cuya onda es difundida por un potencial constituido por los electrones del carozo y el núcleo. Seguidamente se discutirán los límites de aplicabilidad de la aproximación dipolar.

5.8 Sección transversal inelástica

Una evaluación de la sección transversal de dispersión se hace usualmente en la aproximación de Born. Esta puede ser aplicada cuando la velocidad del electrón incidente es mayor que la del electrón ligado en un orbital atómico de radio r_a .

La probabilidad de transición entre un estado inicial de energía E_i del átomo neutro y el estado final de energía E_f del átomo excitado está dada por [43, 44]:

$$d\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |M(E_i, E_f; p_{inc}, p_d)|^2 \delta\left(\frac{p_{inc}^2 - p_d^2}{2m} + E_f - E_i\right) d^3 p_d, \quad \text{Ecuación 6}$$

donde $\Delta E = \left(\frac{p_{inc}^2 - p_d^2}{2m}\right)$ es la ganancia de energía del electrón en el átomo y $|M|^2$ es el elemento de matriz que describe la interacción del electrón incidente con el átomo aislado:

$$M = \langle \psi_f, \varphi_d | U(r) | \psi_i, \varphi_{inc} \rangle, \quad \text{Ecuación 7}$$

con ψ_i y ψ_f las funciones de onda del sistema antes y después de la dispersión inelástica y φ_{inc} y φ_d son las funciones de onda del electrón libre incidente y dispersado considerados como ondas planas. $U(r)$ es la interacción Coulombiana del electrón incidente con la carga de los electrones del carozo y el núcleo atómico:

$$U(r) = \left(\frac{Ze^2}{r}\right) - \sum_{a=1}^Z \frac{Ze^2}{r - r_a}. \quad \text{Ecuación 8}$$

Definiendo a $q = k_{inc} - k_d$ como el momento transferido al átomo (ver figura 1), el elemento de matriz M se escribe:

$$M = \langle \psi_f | \int e^{iq \cdot r} \left(\frac{Ze^2}{r}\right) dV | \psi_i \rangle - \langle \psi_f | \int e^{-q \cdot r} \sum_{a=1}^Z \left(\frac{Ze^2}{r - r_a}\right) dV | \psi_i \rangle. \quad \text{Ecuación 9}$$

El primer término contiene la TF del potencial de Coulomb $1/r$, que da $\frac{4\pi}{q^2}$, y a causa de la ortogonalidad entre ψ_f y ψ_i su integral se anula. En el segundo término, la TF del cociente $1/r$ demorado en r_a lleva a definir la sección transversal inelástica como:

$$\frac{d^2\sigma}{dEdq} = \frac{8\pi}{q^3} \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 |\langle \psi_f | e^{-iq \cdot r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \Delta E), \quad \text{Ecuación 10}$$

donde v es la velocidad del electrón incidente.

5.9 La aproximación dipolar

En el caso de ser $q \cdot r_a \ll 1$ se encuentra justificada la *aproximación dipolar* y el término exponencial puede ser desarrollado como:

$$e^{iq \cdot r_a} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} (q \cdot r_a)^n = 1 - q \cdot r_a + \frac{(q \cdot r_a)^2}{2} - \dots$$

Ecuación 11

El primer término es constante y, al suplantarlo en la sección transversal diferencial nuevamente da cero por razones de ortogonalidad. Despreciando términos multipolares superiores tenemos [45]:

$$\frac{d^2\sigma}{dE dq} = \frac{8\pi}{q} \left(\frac{e^2}{\hbar\nu} \right)^2 |\langle \psi_f | \varepsilon_q \cdot r_a | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \Delta E),$$

Ecuación 12

donde ε_q es el versor unitario en la dirección del vector q .

5.10 La equivalencia EELFS-EXAFS

En el siguiente razonamiento se relaciona la señal detectada en espectroscopía EXAFS con la detectada en EELFS. Sea la función de la energía $N(E)$ el espectro en energía de los electrones dispersados medidos por nuestro sistema. $N(E)$ es proporcional a la sección transversal diferencial integrada entre el impulso mínimo (q_{\min}) y el impulso máximo (q_{\max}) transferido. Estas dos últimas cantidades se aclararán en breve. En símbolos, luego de integrar obtenemos:

$$N(E) \propto \frac{d\sigma}{dE} \propto |\langle \psi_f | \varepsilon_q \cdot r_a | \psi_i \rangle|^2 \log \left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}} \right).$$

Ecuación 13

Esta fórmula es, como una primera aproximación, similar a la del coeficiente de absorción [46] de acuerdo a la siguiente equivalencia:

$$\text{EELFS: } N(E) \propto |\langle \psi_f | \varepsilon_q \cdot r_a | \psi_i \rangle|^2,$$

Ecuación 14

$$\text{EXAFS: } \chi(E) \propto |\langle \psi_f | \varepsilon \cdot r_a | \psi_i \rangle|^2,$$

Ecuación 15

donde ε es el versor unitario del campo eléctrico en la dirección de la polarización de los rayos X.

El átomo aislado produce su propia señal. Las estructuras superpuestas a las del átomo aislado originadas en el estado final $|\psi_f\rangle$ pueden ser escritas como la suma de una onda esférica saliente del átomo absorbente y su porción retrodispersada en los átomos vecinos. Esta descripción del estado final es la que conduce al mismo comportamiento sinusoidal que $\chi(E)$ [44].

Las consideraciones previas están generalmente bien aceptadas y verificadas experimentalmente en el caso de electrones rápidos ($E_p > 50$ keV) transmitidos a través de películas delgadas autoportadas. Como muestra de esto, aparte de los trabajos citados en la introducción, cito a

Kincaid et al. [47] por su estudio del canto K en el grafito y a Leapman et al. [48] en elementos más pesados como el cromo.

En EELFS la energía primaria se mantiene en el rango de 1 a 3 keV por lo que se espera que el producto $q \cdot r_a$ en el elemento de matriz de dispersión M pueda exceder a 1 y la equivalencia entre EELFS y EXAFS deje de valer.

Para ilustrar este punto calculemos $q \cdot r_a$ para los casos de nuestro interés. Usando la ley de conservación de la energía y el momento, graficado en la figura 1, la relación entre el momento transferido q y los vectores k de las ondas incidente y dispersada (k_{inc} y k_d) en un ángulo θ es:

$$q^2 = k_{inc}^2 + k_d^2 - 2k_d k_{inc} \cos(\theta) . \quad \text{Ecuación 16}$$

Esto implica que para una misma pérdida de energía $\Delta E = E_{inc} - E_d$, los momentos transferidos mínimo y máximo al electrón de carozo son:

$$q_{min} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left[E_{inc}^{1/2} - (E_{inc} - \Delta E)^{1/2} \right], \quad \text{Ecuación 17}$$

$$q_{max} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left[E_{inc}^{1/2} + (E_{inc} - \Delta E)^{1/2} \right]. \quad \text{Ecuación 18}$$

Calculamos el q_{min} , q_{max} y $q \cdot r_a$ con r_a evaluado a partir de la fórmula [46]:

$$r_a = \frac{a_0 n^2}{Z} \left[1 + \frac{l(l+1)}{2n^2} \right], \quad \text{Ecuación 19}$$

donde a_0 es el radio de Bohr, $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, n y l son los números cuánticos del nivel de carozo y Z es el número atómico.

Algunos resultados se muestran en la tabla 1.

Átomo blanco	Energía del canto	Energía de ionización [eV]	E_{inc} [eV]	r_a [Å]	$q_{min} \cdot r_a$	$q_{max} \cdot r_a$
Cu	$M_{2,3} (3p_3)$	73.6 ± 0.4	517	0.219	0.1885	4.912

5.11 Análisis de los datos EELFS

Los datos, que procesados formarán la Intensidad EELFS, se adquieren como $\frac{d(E_C \cdot N_T(E_C))}{dE_C}$.

Esta forma de medir tiene ventajas técnicas que se encuentran aclaradas en el capítulo 3 sobre AES. La función $N_T(E_C)$, el espectro en energía de *todos* los electrones medidos, contiene al fondo de electrones secundarios, contribución que no había sido considerada útil hasta el momento.

Para conseguir la equivalencia con EXAFS el primer paso es obtener $N(E_C)$, el espectro en energía de los electrones *dispersados*. Esto se logra aprovechando técnicas desarrolladas para

extraer el fondo de electrones secundarios de espectros Auger. De los datos adquiridos se resta el fondo utilizando *suavizado por polinomios Spline* (aclarado en el capítulo 3). Como ejemplo gráfico en la figura 10 al canto del Mo $M_{IV}(3d)$ y $M_V(3d)$ de una muestra de MoO_3 al ser excitados con 1045 eV.

E_C es la energía cinética del electrón detectado. Está relacionada con la energía perdida por el haz incidente con

$$E_p = E_{inc} - E_C, \quad \text{Ecuación 20}$$

Se integra para obtener $E_C \cdot N(E_C)$. Al dividir obtenemos $N(E_C)$ (ver figura 11 para seguir con el ejemplo).

Revisando la fórmula de la parte oscilatoria del coeficiente de absorción, χ , encontramos que la dependencia con la energía y especialmente con la función seno es a través del número de onda k ($\chi = \chi(k)$). Como $N(E_C)$ fue adquirida como una colección de pares $(E_C, N(E_C))$, la forma más directa de cambio de variable es suplantarlo por sus k correspondientes. En este punto cabe destacar que, por conservación de la energía, la energía perdida por el electrón incidente que arrancó un electrón ligado, es la de ligadura del electrón arrancado más la energía cinética con que este haya quedado. Entonces, el número de onda que buscamos es el de la energía cinética del electrón expulsado.

Se impone a continuación el trabajo de calcular y medir esta función ($k = k(E_C)$). De tablas de rayos X [49] obtenemos una estimación de dónde estará la energía de ionización, y de aquí, el canto de absorción en nuestro experimento. Para esto se adquiere un espectro en la región de energías donde se encuentra el pico elástico. A partir de este espectro se determina con precisión la energía E_{inc} (como energía cinética E_C) del electrón incidente. Si a esta energía le restamos la de la tabla obtenemos una buena estimación de la energía cinética con que aparecerá el canto de la transición electrónica buscado. Por motivos que más adelante veremos, lo más práctico es encontrar una energía fácil de medir sobre el gráfico de $N(E_C)$ y usarla como energía total del electrón ligado (también llamada energía umbral, es la mínima energía requerida para expulsar a un electrón ligado). Llamaremos a esta energía E_0 , y E_{ca} a la energía cinética del electrón arrancado. Las fórmulas a utilizar son:

$$E_{ca} = E_0 - E_C, \quad \text{Ecuación 21}$$

que invierte y traslada al espectro;

$$k = k(E_C) = \frac{(2mE_{ca})^{1/2}}{\hbar}, \quad \text{Ecuación 22}$$

con k en \AA^{-1} y ΔE en eV, que produce un escaleo del espectro y compresión de la zona de energía más alejada del canto. Para que k sea un valor real sólo consideraremos a los electrones detectados con $E_C < E_0$. Con este procedimiento hemos hallado $N(k)$, que es nuestra medida del efecto del canto de absorción sobre los electrones dispersados por la muestra (ver figura 12). Los k con significado físico son los únicos que mantienen válida la equivalencia entre EELFS y EXAFS y se encuentran en el intervalo (q_{min}, q_{max}) , de valores típicamente acotados en $q_{min} > 2 \text{\AA}^{-1}$ y $q_{max} < 10 \text{\AA}^{-1}$.

El paso siguiente consiste en calcular la Función de Distribución Radial $F(R)$ (FDR). Entre la diversidad de métodos actualmente disponibles [12] preferimos el filtrado de Fourier por la extensión de su uso, la información y los programas disponibles:

$$F(R) = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \chi(k) W(k) k^n e^{-2ikR} dk \right|,$$

Ecuación 23

La función de ventana $W(k)$ sólo se incluye para evitar los efectos de corte y ondas espurias en el análisis de Fourier, en especial para pequeños valores de R (donde por otro lado no debiera haber vecinos). De la variedad de ventanas conocidas, en la práctica se muestra la gaussiana más efectiva que la de Hanning en corregir efectos de corte básicamente generados en sustracciones incompletas de la línea base, aunque ensancha los picos más que aquella. La función de ventana se deberá elegir dependiendo de la relación señal-ruido, la diferencia $q_{\max} - q_{\min}$ y la exactitud de la línea base calculada. Sin perder de vista que la TF es calculada para despejar R de la Fórmula EXAFS donde se comporta como una frecuencia, al revisar la fórmula hallamos un factor explícito $1/k$. Más dependencia es esperada desde el factor de retrodispersión. En una FDR se esperan ciertas condiciones que ayudan a elegir el n en cada caso. Como criterio general cito de Teo y otros [35] para átomos de número atómico z :

$$z < 36 \quad n = 3, \quad 36 < z < 57 \quad n = 2, \quad 57 < z < 86 \quad n = 1$$

Diferentes picos se refieren a diferentes vecinos pero en esta tesis nos restringimos a los más importantes. Si la muestra posee más de un tipo de sitio para igual especie atómica los cantos se suman linealmente. Efectos provenientes de múltiples dispersiones no son importantes en la región EXAFS ya que todas las trayectorias de dispersión múltiple son sustancialmente mayores que la longitud de una trayectoria de dispersión simple en la estructura de capas del vecino más cercano (para casos excepcionales ver [50]). Efectos de shake-off y shake-up que suceden cuando el átomo blanco queda excitado o pierde otro electrón además del ya considerado, no aparecen en el rango de medida ($k < 8 \text{ \AA}^{-1}$). El máximo principal de la FDR da la distancia al primer vecino en primera aproximación. Para calcular con mayor precisión la distancia al primer vecino, $F(R)$ debe ser corregida por "cambios de fase", lo que implica cambios del orden de 0.3 \AA en la posición de los máximos obtenidos. Las correcciones se pueden obtener de la literatura [35], tabulados según elemento y canto junto con las amplitudes de retrodispersión (para ajustar la fórmula EXAFS). La resolución de la FDR queda determinada, al ser una TF, por el rango de medida:

$$\Delta R = \frac{\pi}{(k_{\max} - k_{\min})}$$

Ecuación 24

En los espectros usuales la resolución es de 0.7 \AA . No obstante, con cualquier método de refinamiento, como el consistente en: seleccionar el pico principal en la FDR con una función ventana, hacer la transformada de Fourier inversa y ajustar al resultado la fórmula EXAFS para una sola capa reflectora reduce la incerteza a 0.05 \AA . Para el análisis de los espectros utilicé la aplicación Winxas 97 versión 2.1 de Thorsten-Ressler. La implementación de la técnica EELFS fue exclusiva responsabilidad mía.

5.12 La región NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) [34, 12].

Los espectros de absorción de rayos X en la zona inmediata al *canto K*, llamada Línea Blanca o región NEXAFS, poseen una estructura fina (estructura de Kossel) debida a la dependencia de la sección eficaz de absorción con los detalles del orbital excitado (ver figura 8). En moléculas de bajo número atómico, algunos detalles son: la direccionalidad del enlace covalente, y su corta longitud (de 110 a 150 pm) que es dependiente de la hibridación.

La técnica es útil para el estudio de la estructura de moléculas adsorbidas en superficies. Permite medir el largo de enlaces intra y extra moleculares y obtener la orientación de moléculas o grupos funcionales sobre superficies. Puede revelar la presencia de ligaduras específicas en

moléculas e identificar a los orbitales implicados en la adsorción si se comparan espectros de moléculas libres contra espectros de moléculas adsorbidas.

5.13 La región tipo NEXAFS.

En un espectro EELFS (siempre refiriéndonos al modo reflexión) la zona inmediata al canto de absorción de un orbital atómico dado se corresponde en la técnica de absorción de rayos X [4] con un espectro NEXAFS [34]. Más específicamente con la primera región en espectros SEXAFS, modalidad que actualmente no tiene un nombre propio y en la literatura aparece como NEXAFS. En el modo transmisión la técnica se denomina ELNES (por sus siglas en inglés, Energy Loss Near Edge Structure, Estructura cercana al canto de la Pérdida de Energía), técnica implementada usualmente sobre microscopios TEM (por sus siglas en inglés, Transmission Electron Microscopy, Microscopía electrónica de transmisión). Ver figura 13 para un esquema de espectro ELNES. El reducido rango en energía (< 60 eV) de esta técnica libera de uno de los problemas que sufre el EELFS, donde la pendiente del fondo de electrones secundarios crece proporcionalmente a la ganancia utilizada durante la medida y cualquier exceso en la ganancia satura la ventana (1 Voltio) del Lock-In (ver párrafo 3.4.5, discusión sobre el espectro directo). El origen físico de esta zona [12] recién comienza a comprenderse. Pocos eV alrededor o incluso antes del canto la estructura esta dominada por la excitación de electrones del orbital de carozo considerado hacia los estados desocupados por encima del nivel de Fermi en los materiales conductores de nuestro interés, pudiendo en algunos casos identificarse los picos de absorción con bandas correspondientes a orbitales de estados excitados del átomo aislado. Se percibe entonces la dependencia de las estructuras tipo NEXAFS con la densidad local de estados desocupados (LDOS, Local Density of States). Esta región del precanto contiene información sobre la ligadura [35], como ser: la energética de los orbitales virtuales, la configuración electrónica y la simetría del sitio [51]. La posición del propio canto también posee información acerca de la carga del átomo blanco. Cabe destacar que a medida que la energía perdida es mayor, aumenta la cantidad de las posibles transiciones (los canales de reacción) que contribuyen a la intensidad total aunque cada transición por separado tiene un máximo y luego decae monótonamente; para visualizar esto recordemos que el electrón incidente que ha interactuado con un orbital puede sufrir nuevas pérdidas de energía en su viaje hacia el detector. Cuando la energía perdida por el electrón incidente es suficiente para excitar electrones del orbital en cuestión más allá del Nivel de Vacío nos encontramos en el régimen de oscilaciones tipo EXAFS. En la práctica existe un rango donde las dos regiones se superponen. Dicho rango se descarta por la dificultad en la interpretación de los espectros. Entre el precanto y la región EXAFS se suman muchos otros efectos a considerar: interacciones propias del modelo de Muchos Cuerpos (Many Body), dispersiones múltiples, estructuras de bandas, distorsión de la función de onda del estado excitado debidas al campo de Coulomb, etc. En los casos donde la forma exacta de la estructura fina no se pueda interpretar directamente, la comparación con espectros tomados en condiciones conocidas permite discriminar entre superficies similares o diferentes, en particular entre dos estados cristalográficos de un mismo compuesto [52].

5.14 Desarrollo y Aplicación de un Método para aislar la señal tipo NEXAFS del fondo de electrones secundarios

En la literatura existe un vacío referente a métodos o teorías que permitan aislar en forma simple y precisa la señal, producto de la absorción, del fondo de electrones secundarios [53-54]. El uso de suavizado con polinomios Spline resulta indicado para separar oscilaciones de señales lentamente variables pero no para el mismo canto, que en la región tipo NEXAFS se comporta como un salto y el Spline tiende a eliminarlo. Esto me estimuló a desarrollar un *método* casero de construir y restar una función $G(E)$ a los espectros de Pérdida de Energía que revele la estructura fina de los cantos de absorción. Es de remarcar la potencia en revelar estructuras que de otra forma permanecerían indiscriminadas entre el ruido y el auténtico fondo de electrones secundarios (ver figuras 14 y 15). La comparación de series de espectros tomados en superficies

perfectamente controladas tratados con esta función confirma la utilidad del *método* porque las estructuras reveladas conservan la forma y la posición mientras evolucionan con el proceso físico sufrido (ver figura 16).

El *método* parte de suponer nula la pendiente entre picos de Pérdida de Energía no superpuestos. Se propone por simplicidad que la función $G(E)$ sea continua y lineal a trozos. Por ser la señal fruto de electrones provenientes de un proceso de absorción que se suma al fondo de electrones secundarios, $G(E)$ no debe ser mayor en todo punto al espectro de Pérdida de Energía. Para asegurar este paso y lograr que el fondo sea cóncavo ($G''(E) > 0$) se puede sumar, de ser necesario, una parábola al espectro medido. El algoritmo que he desarrollado es el siguiente:

Sea $\{E_1, \dots, E_n\}$ el conjunto de valores de la energía en donde se ha medido el conjunto de valores del espectro de Pérdida de Energía de Electrones $\{p(E_1), \dots, p(E_n)\}$.

A partir de la recta que pasa por los puntos inicial y final del espectro de Pérdida de Energía se calcula el punto más alejado ubicado por debajo de ella. Si coincide con los extremos el proceso termina, en caso contrario se guarda el punto y se lo elige como último punto del conjunto a analizar. El proceso se repite hasta acabar con estos puntos. Luego se corre el punto inicial al de valor superior siguiente en el conjunto de resultados. Este nuevo conjunto a analizar se trata como si fuera un nuevo espectro de Pérdida de Energía. El proceso completo se termina cuando el punto inicial y el final del conjunto a ser analizado coinciden. La función se construye corriendo una aplicación de computadora desarrollada en lenguaje FORTRAN 77 (g77) de licencia GNU GPL (General Public License). En la figura 17 presento el diagrama de flujo del algoritmo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Las ideas fundamentales y la guía de este capítulo se encuentran en M. De Crescenzi, *Surf. Sci. Reports*, **21** (1995) 89
- [2] R. Weissmann and K. Müller, *Surf. Sci. Rep.* **1**(1981)251.
- [3] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974);
M. A. Van Hove, W. H. Weinberg and C. M. Chan, *Low Energy Electron Diffraction* (Springer, Berlin, 1986).
- [4] G. Ertl and Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry Analysis*, 2nd ed. (VCH, Weinheim, 1985);
L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of Surfaces and Thin Film Analysis* (North-Holland, New York, 1986).
- [5] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **16**(1992)261.
- [6] J. A. Stroscio and W. J. Kaiser, Eds., *Scanning Tunneling Microscopy*, Vol. 27 of *Methods of Experimental Physics* (Academic Press, Boston, MA, 1993).
- [7] Ph. Avouris and R. Volkow, *Phys. Rev. B* **39**(1989)5091;
Ph. Avouris and I. W. Lyo, *Surf. Sci.* **242**(1991)1;
J. Yoshinobu, D. Fukushi, M. Uda, E. Nomura and M. Aono, *Phys. Rev. B* **46**(1992)9520.
- [8] M. De Crescenzi, L. Papagno, G. Chiarello, R. Scarmozzino, E. Colavita, R. Rosei and S. Mobilio, *Solid State Commun.* **40**(1981)616.
- [9] M. De Crescenzi and G. Chiarello, *J. Phys C* **18**(1985)3595;
M. De Crescenzi, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**(1989)279; *Surf. Sci.* **162**(1985)838;
J. Vac. Sci. Technol. A **5**(1987)869.
- [10] E. A. Stern, D. E. Sayers and F. W. Little, *Phys. Rev. B* **11**(1975)4836.
- [11] P. A. Lee, P. M. Citrin, P. Eisenberger B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**(1981)769.
- [12] B. K. Teo and D. C. Joy, *EXAFS Spectroscopy and Related Techniques* (Plenum, New York, 1981);
B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* (Springer, Berlin, 1986).
- [13] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum, New York, 1986).

- [14] H. Reather, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Vol. 88 of Springer Tracts in Modern Physics (Springer, New York, 1980).
- [15] W. Speier, J. C. Fuggle, R. Seller, B. Ackermann, K. Szot, F. U. Hillebrecht and M. Campagna, *Phys. Rev. B* **30**(1984)6921, junto con las referencias que este incluye.
- [16] D. Straub, L. Ley and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **33**(1986)2607.
- [17] B. Y. Lin and A. Kahn, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**(1989)1841; *Surf. Sci.* **216**(1991)387.
- [18] A. B. Bondarchuk, S. N. Goysa, I. F. Koval, P. V. Mel'nik and N. G. Nakhodkin, *Surf. Sci.* **258**(1991)239.
- [19] Y. Ohno, *Phys. Rev. B* **39**(1989)8209.
- [20] G. Chiarello, M. De Crescenzi, E. Colavita and S. Nannarone, *Phys. Rev. B* **29**(1984)4878.
- [21] S. Tougaard and J. Kaaer, *Phys. Rev. B* **43**(1991)1651.
- [22] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York, 12);
H. Ibach, *Surf. Sci.* **299/300**(1984)116, junto con las referencias que este incluye.
- [23] M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi and S. Santucci, *Phys. Rev. B* **35**(1987)5997.
- [24] J. L. Carelli, G. Benitez, L. Viscido y J. M. Heras, "Modifications of MoO₃ surfaces by an electron beam or by Co deposition", in *Proceedings of the 4th International Conference on Electric Charges in Non-Conductive Materials*, Tours, France. Vide, *Science Technique et application* (2001) pp. 249-252.
- [25] W. Speier, J. C. Fuggle, R. Zeller, B. Ackermann, K. Szot, F. U. Hillebrecht and M. Campagna, *Phys. Rev. B* **30**(1984)6921.
- [26] D. Straub, L. Ley and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **33**(1986)2607.
- [27] T. Tyliczszak and A. P. Hitchcock, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**(1986)1372.
- [28] M. L. Den Boer, T. L. Einstein, W. T. Elam, R. L. Park, L. D. Roelofs and G. E. Laramore, *Phys. Rev. Lett.* **44**(1980)496.
- [29] J. J. Ritsko, P. C. Gibbons and S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. Lett.* **36**(1974)326.
- [30] M. De Crescenzi, L. Papagno, G. Chiarello, R. Scarmozzino, E. Colavita, R. Rosei and S. Mobilio, *Solid State Commun.* **40**(1981)616.
- [31] J. Stöhr, en: *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of SEXAFS and XANES*, vol. 92, Eds. D. C. Koningsberger and R. Prins (Wiley, New York, 1988) p. 443;
J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta, *Phys. Rev. B* **20**(1979)664.
- [32] F. Comin, J. E. Rowe and P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **51**(1983)2402.
- [33] P. H. Citrin, P. Eisenberger and R. C. Hewitt, *Phys. Rev. Lett.* **41**(1978)309.
- [34] J. Stöhr, *NEXFAS Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1992).
- [35] B. K. Teo and P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **101**(1979)2815.
- [36] R. B. Gregor and F. W. Litle, *Phys. Rev. B* **20**(1979)4902.
- [37] E. Sevillano, H. Meuth and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **20**(1979)4908.
- [38] M. C. Desjonquieres and G. Treglia, *Phys. Rev. B* **34**(1986)6662.
- [39] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1**(1979)2.
- [40] C. J. Powell, *Surf. Sci.* **299/300**(1994)34.
- [41] P. Lagarde, D. Raoux and J. Petiau, Eds., *EXAFS and Near Edge Structure IV*, *J. Phys. C* **8** **47**(1986).
- [42] J. Mustre de León, E. Stern, D. Sayers, Y. Ma and J. J. Rehr, Eds., *XAFS V*, *Phys. B* **158**(1989).
- [43] L. Landau and E. Lifshitz, *Mecanique Quantique Theorie Non-relativistique*, 3rd ed. (Mir, Moscow, 1974).
- [44] W. L. Schaich, *Phys. Rev. B* **29**(1984)6513.
- [45] R. D. Leapman, P. Rez and D. F. Mayers, *J. Chem. Phys.* **72**(1980)1232.
- [46] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics* (Wiley, New York, 1974) p. 315.
- [47] B. M. Kincaid, A. E. Meixner and P. M. Platzmann, *Phys. Rev. Lett.* **36**(1978)326.

- [48] R. D. Leapman, L. A. Grunes and P. L. Fejes, *Phys. Rev. B* **26**(1982)614.
- [49] R. C. Weast and M. J. Astle, Eds., *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. 60th, CRC Press, inc., 1980.
- [50] G. Bunker and E. A. Stern, *Phys. Rev. Lett.* **52**(1984)1990.
- [51] M. Nelhiebel, P. H. Louf, P. Schattschneider, P. Blaha, J. B. Schwarz, *Phys. Rev. B* **59**(1999)12807-12814.
- [52] J. A. Rodriguez, J. C. Hanson and S. Chaturvedi, A. Maiti; J. L. Brito, *J. Chem. Phys.* **112**(2000)935.
- [53] D. Briggs, P. M. Seah, "Practical Surface Analysis", John Wiley & Sons Ltd., 1983.
- [54] T. Nagatomi, R. Shimizu, R. H. Ritchie, *Surf. Sci.* **419**(1999)158.

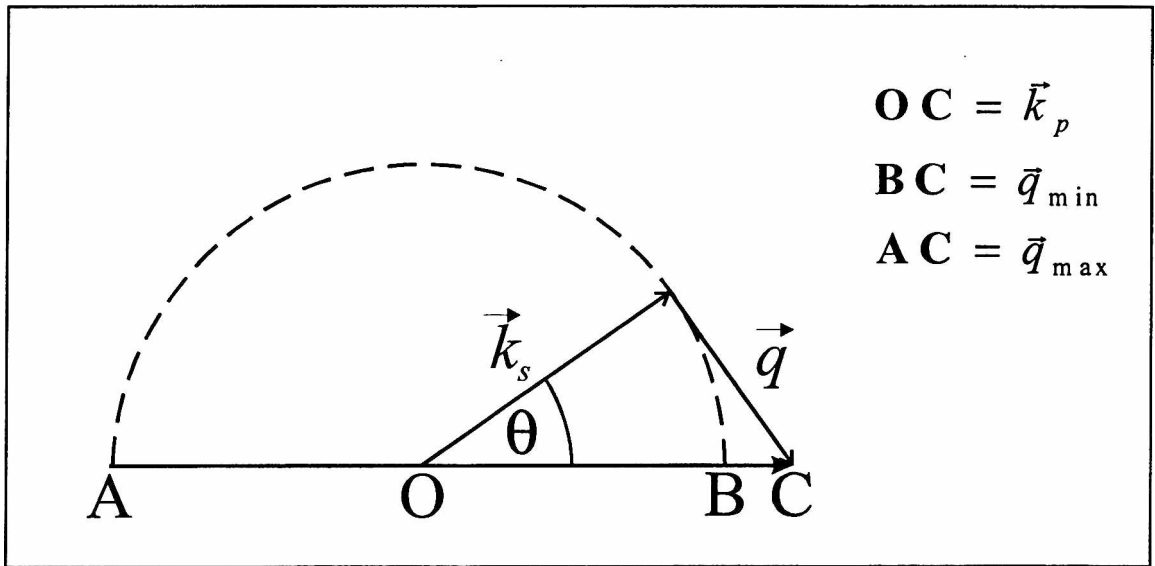


Figura 1. Diagrama esquemático del proceso de dispersión electrónico inelástico para una dada pérdida de energía ΔE .

$$k_p = \left[\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) E_p \right]^{1/2}, k_p \text{ es el momento del electrón que incide con energía } E_p.$$

$$k_s = \left[\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) (E_p - \Delta E) \right]^{1/2}, k_s \text{ es el momento del electrón dispersado en un ángulo } \theta, q \text{ es el momento transferido, } q_{\min} \text{ y } q_{\max} \text{ son sus valores mínimo y máximo.}$$

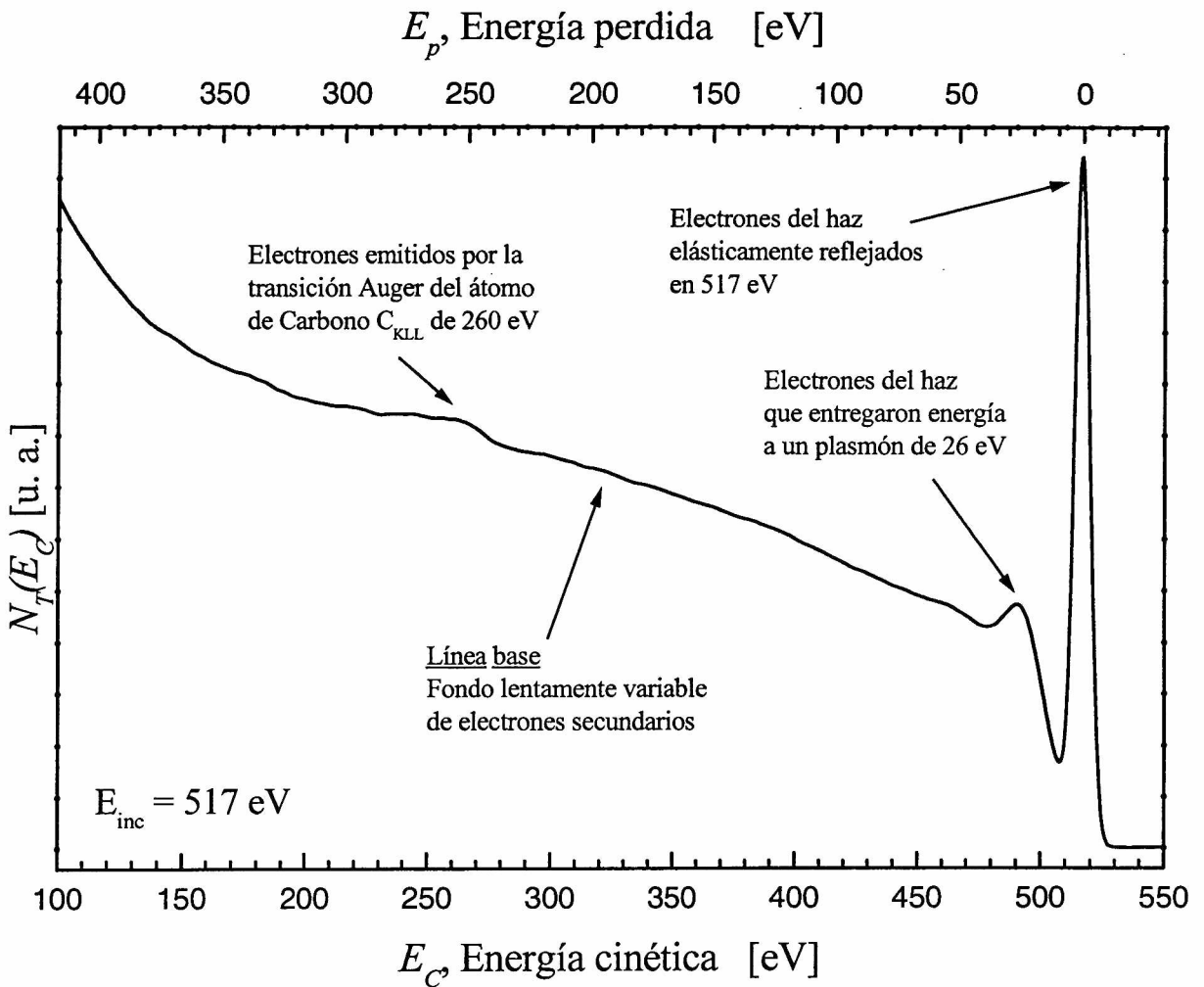


Figura 2. Espectro de una muestra recién instalada de Mo. El tratamiento de las partes expuestas al UAV consiste en desgrasar por inmersión en ciclohexano y luego en alcohol isopropílico. La acción de los solventes es combinada con la aplicación simultánea de ultrasonido. Sin posterior tratamiento de limpieza (como ciclos de calentamiento y bombardeo) luego de ser instalada. En el gráfico se aprecian las estructuras mayores de un espectro estándar.

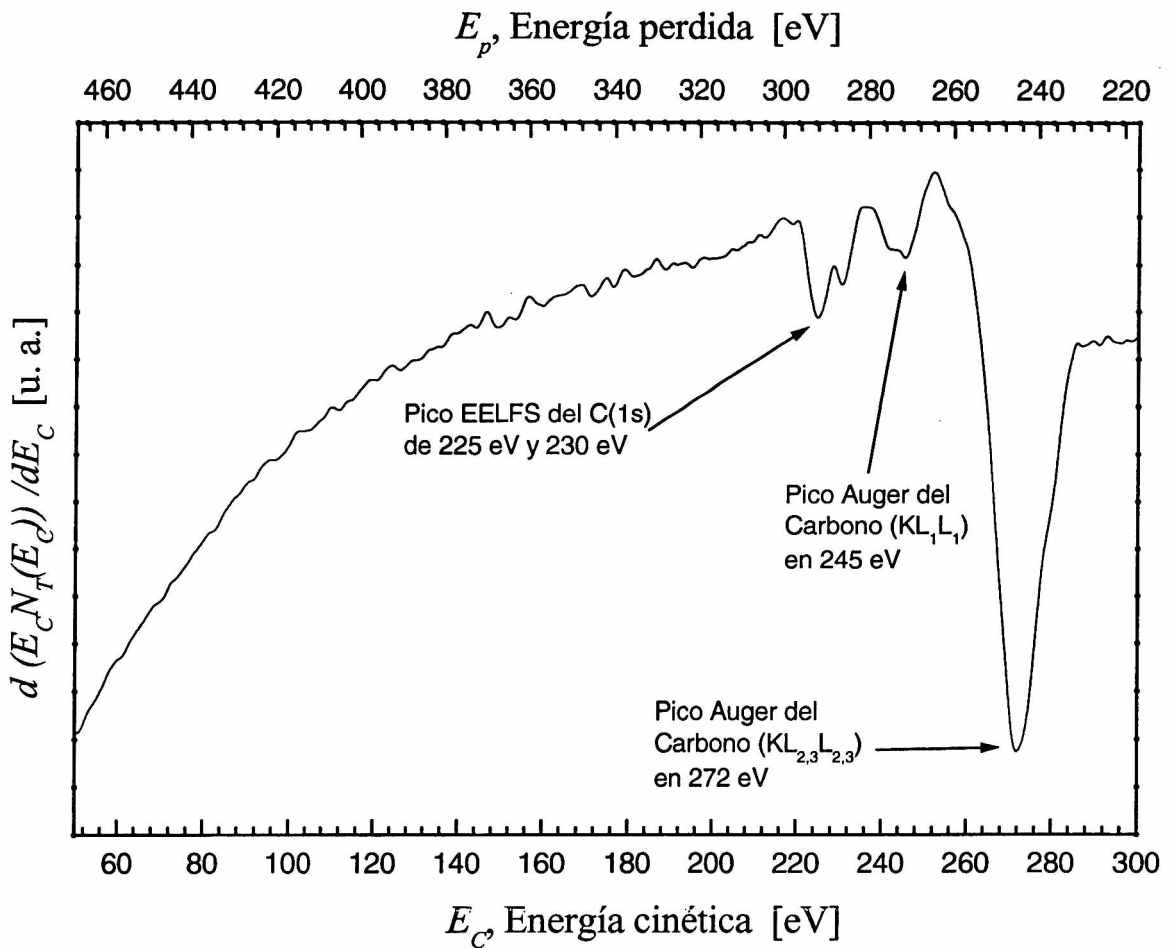


Figura 3. Esta figura es una ampliación del espectro anterior representado en el modo $d(E_C N_T(E_C))/dE_C$. Se observa el detalle de las transiciones del Carbono $KL_{2,3}L_{2,3}$ en 271.8 eV y KL_1L_1 en 245.2 eV y también las C(1s) procedentes de la pérdida de energía de electrones del haz principal:

$$E_{inc} = 516.7 \text{ eV}$$

$$^{(a)} \text{ Energía de } C(1s)\pi^* = E_{inc} - E_C = E_p = 516.7 \text{ eV} - 230.3 \text{ eV} = 286.4 \text{ eV}$$

$$\text{Energía de } C(1s)\sigma = E_{inc} - E_C = E_p = 516.7 \text{ eV} - 224.6 \text{ eV} = 292.1 \text{ eV}$$

Nota sobre la asignación de transiciones ^(b). Por la forma del pico el carbono es grafitico. Las transiciones son hacia la banda de valencia (KVV), pero conserva picos en zonas calculadas para el átomo de carbono aislado.

^(a) K. Seigbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, ESCA-Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy (North-Holland, Amsterdam, 1967).

^(b) T. W. Haas, J. T. Grant and G. J. Dooley III, J. Appl. Phys. 43(1972)1853.

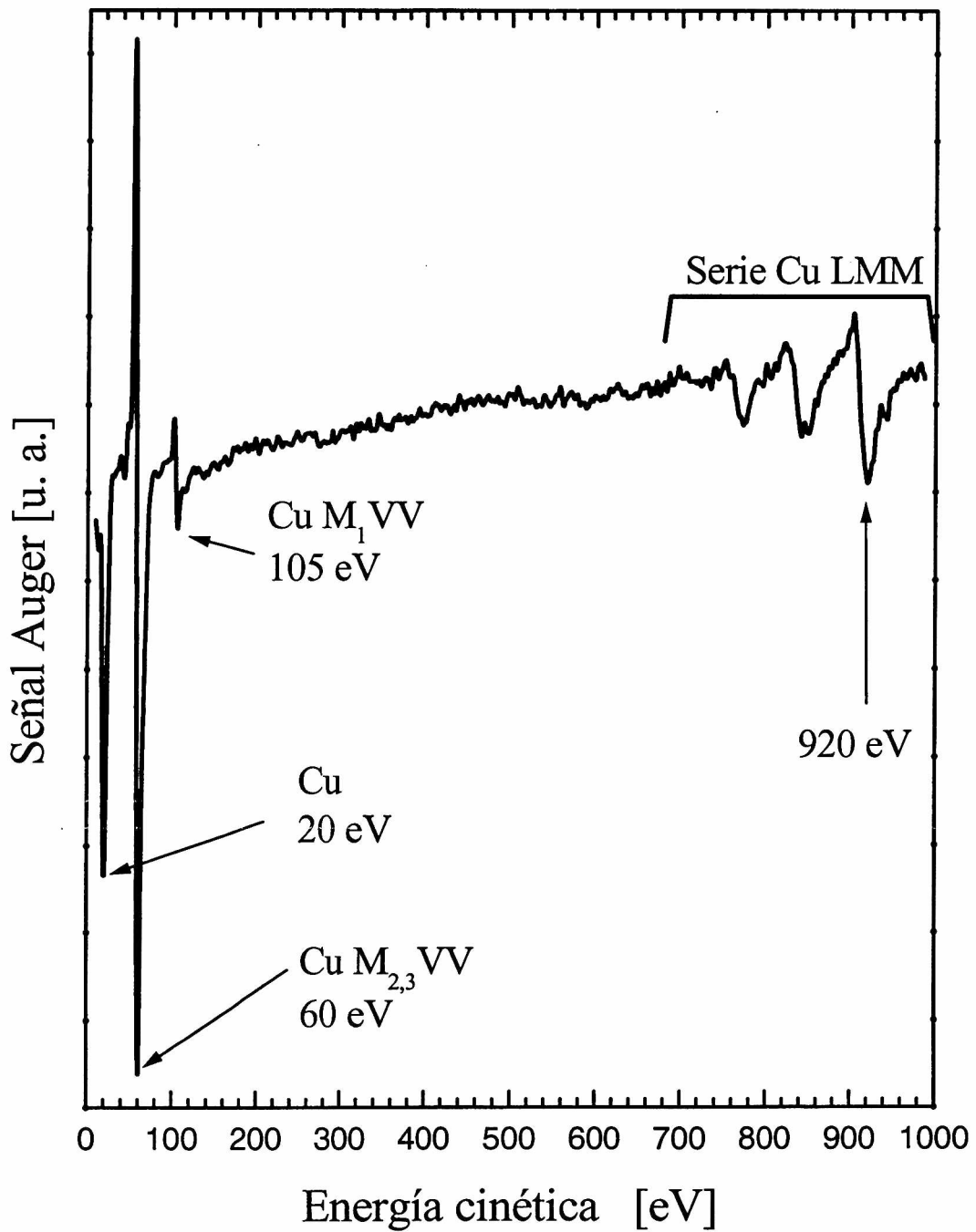


Figura 4. Espectro Auger del barrote de cobre del portamuestras luego de ser bombardeado (pulverizado) con iones Ar^+ . La superficie se considera limpia, sólo pueden encontrarse trazas de C y O.

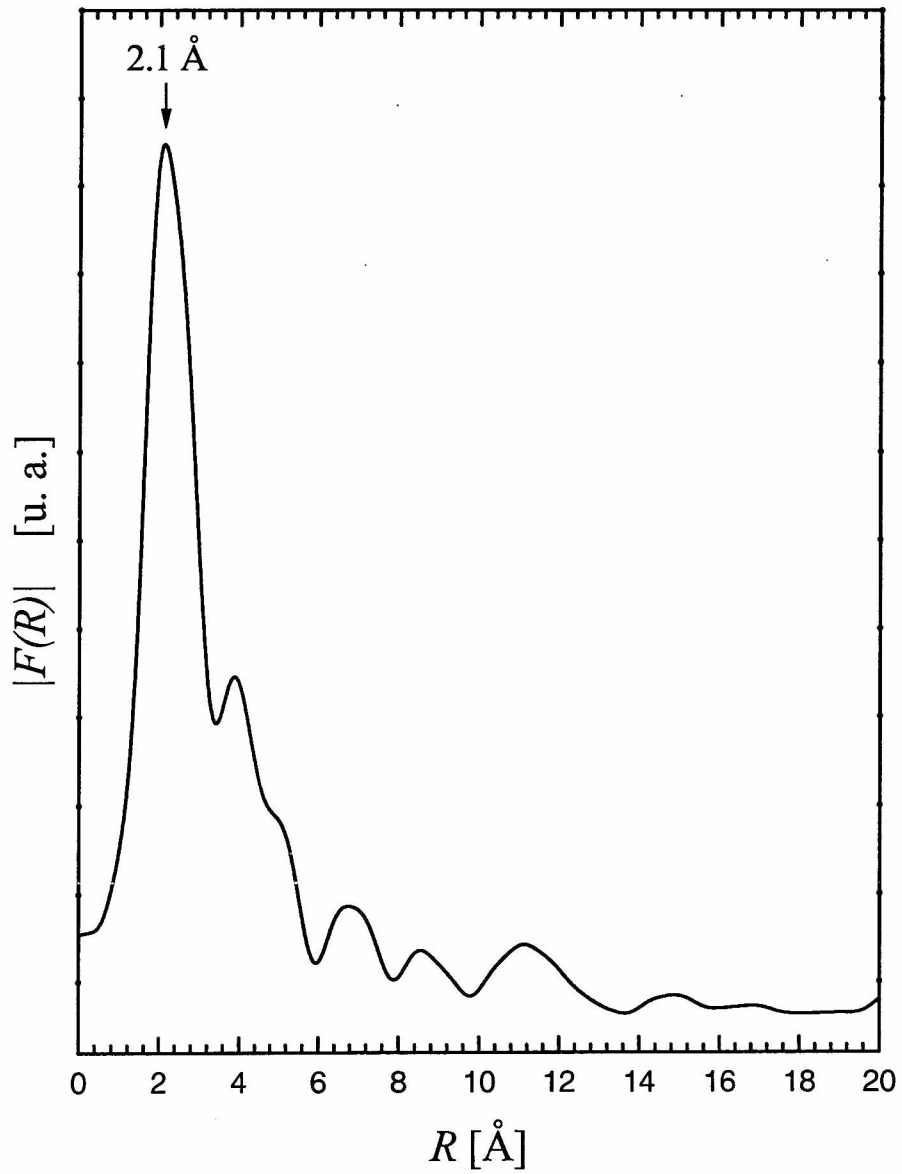


Figura 6. Integración de Fourier del espectro EELFS del barrote de Cobre. El máximo se encuentra en 2.1 Å.

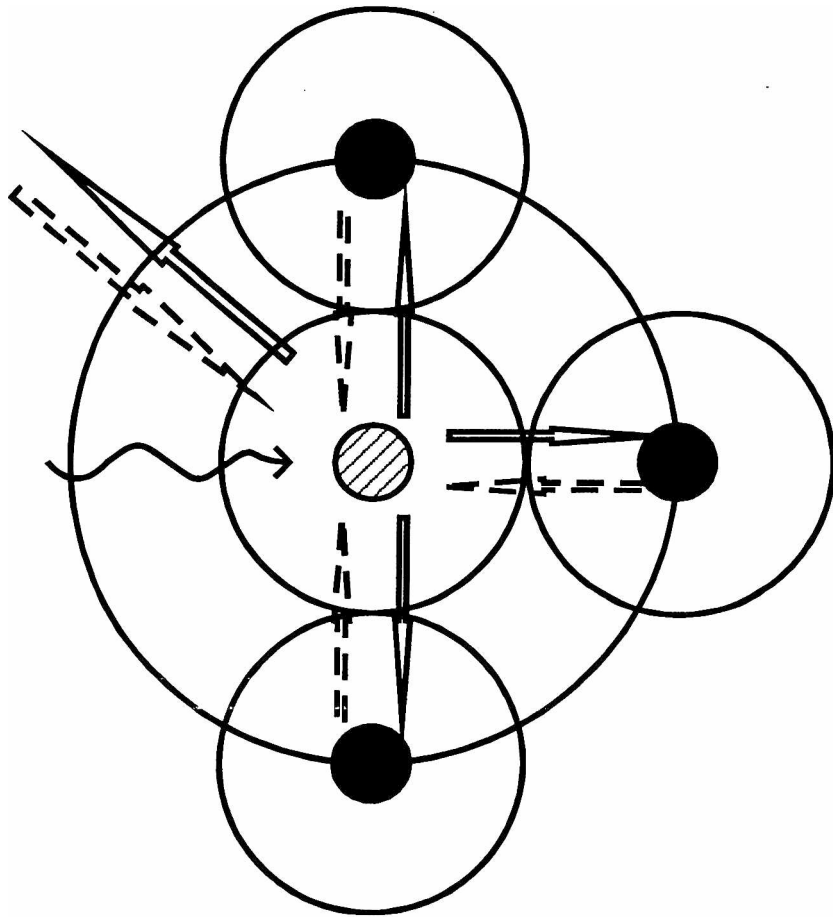


Figura 7. Esquema simplificado ilustrando la absorción de un fotón de rayo X por un átomo central rodeado de sus primeros vecinos. Las flechas en línea continua indican la dirección de la onda saliente en esa zona y en guiones la dirección de los ecos generados en los átomos vecinos. La superposición dará la oscilación de frecuencia dependiente de la distancia al primer vecino. Detalles en el texto.

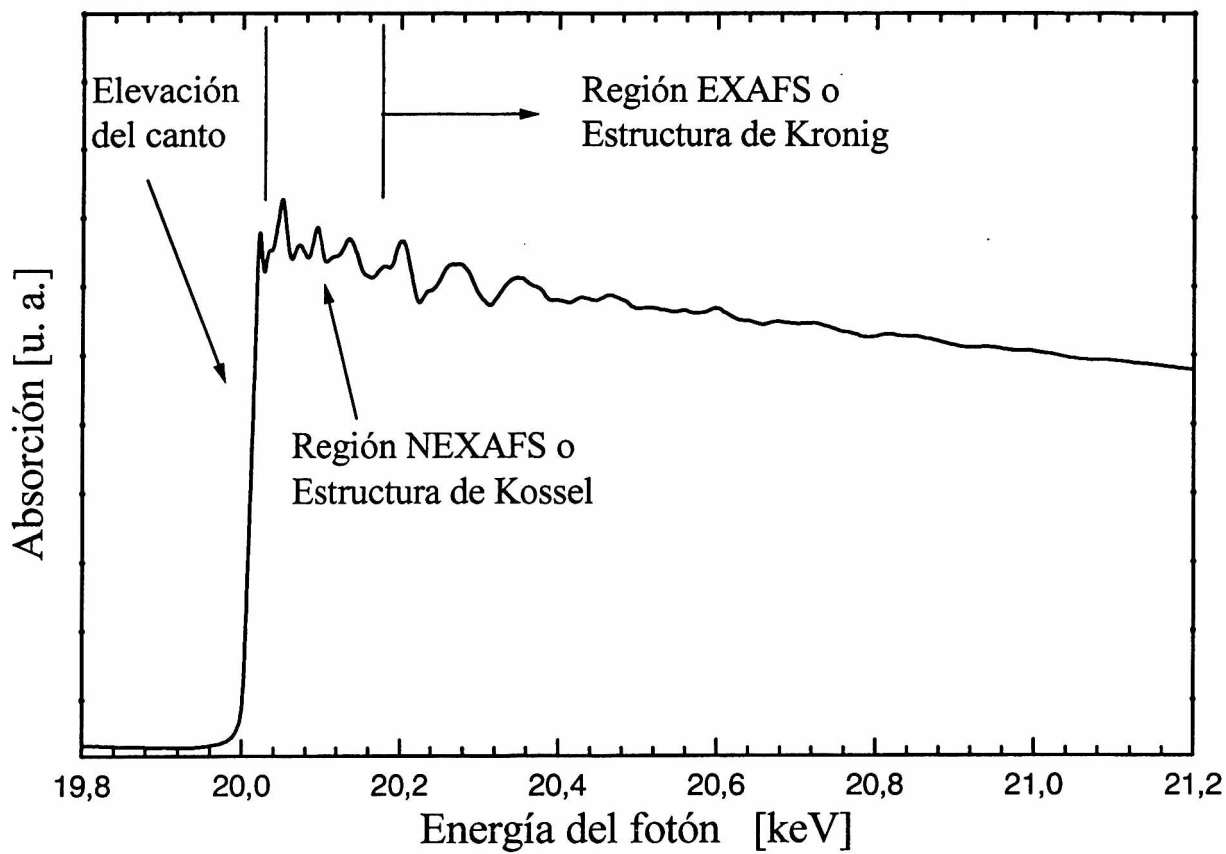


Figura 8. Espectro de absorción ($\mu(E)$ vs E) del Mo metálico en la región del canto K (19.999 keV).

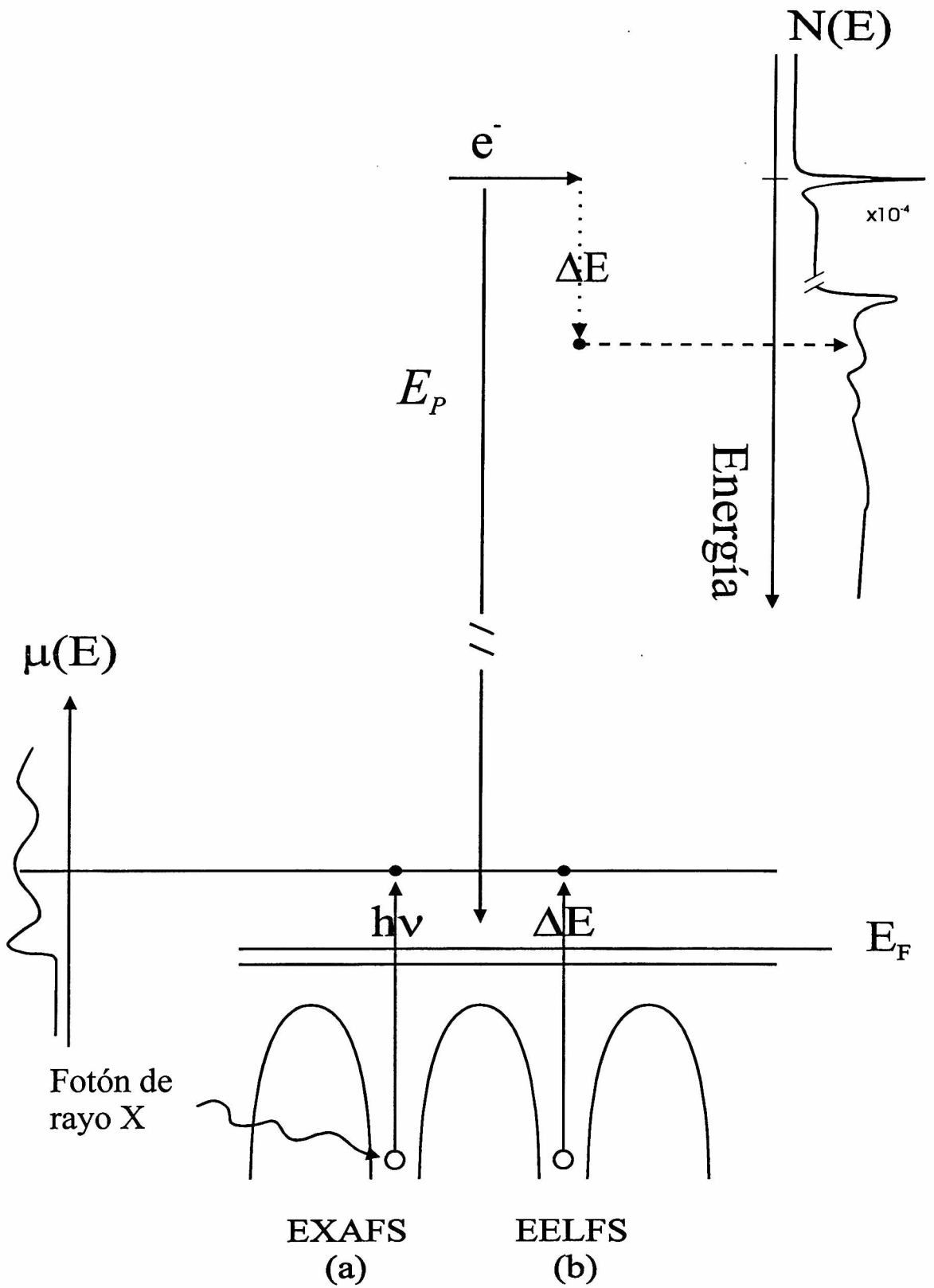


Figura 9. Esquema comparativo de las espectroscopías EXAFS y EELFS.

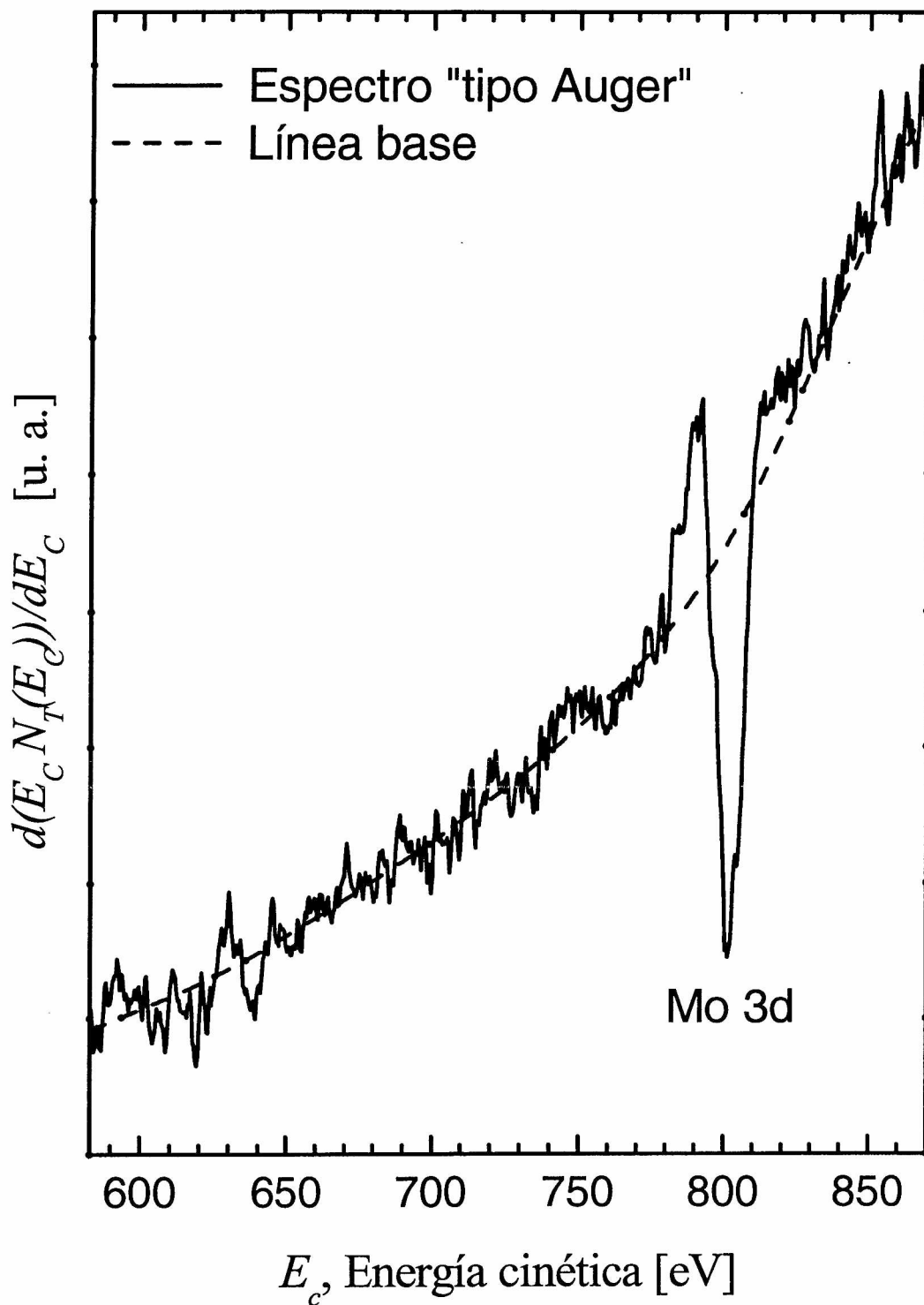


Figura 10. En línea sólida el espectro tal como es adquirido en el equipo Auger en el modo tradicional $d(E_c \cdot N_T(E_c))/dE_c$. Con guiones se grafica la línea base (debida a electrones secundarios) calculada con polinomios Spline a partir del mismo espectro.

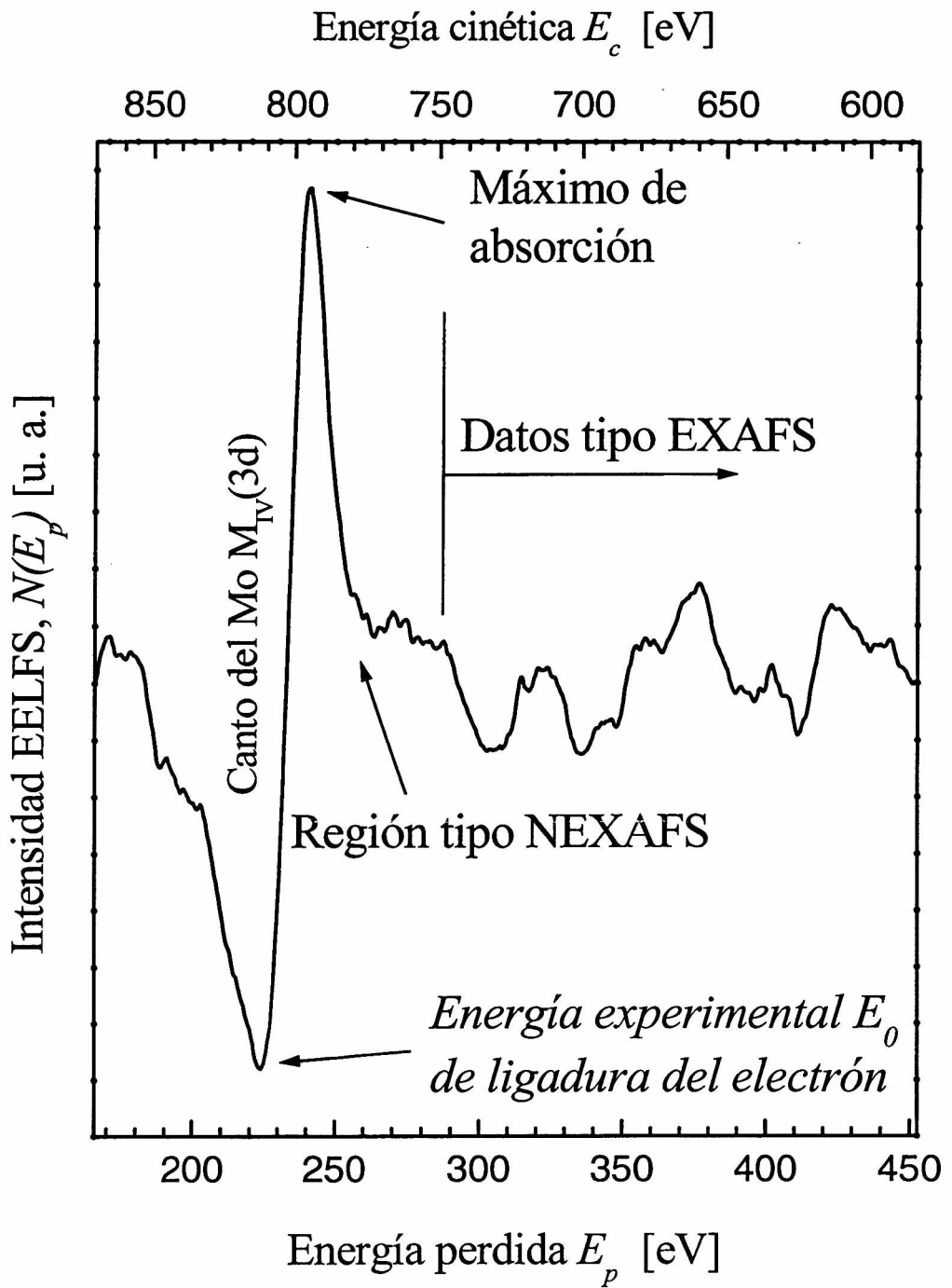


Figura 11. Los datos tipo Auger sin línea base e integrados constituyen el espectro $N(E_p)$, también llamado intensidad EELFS, al representarlos como función de la energía perdida por el electrón incidente

Conversión de energía a número de onda

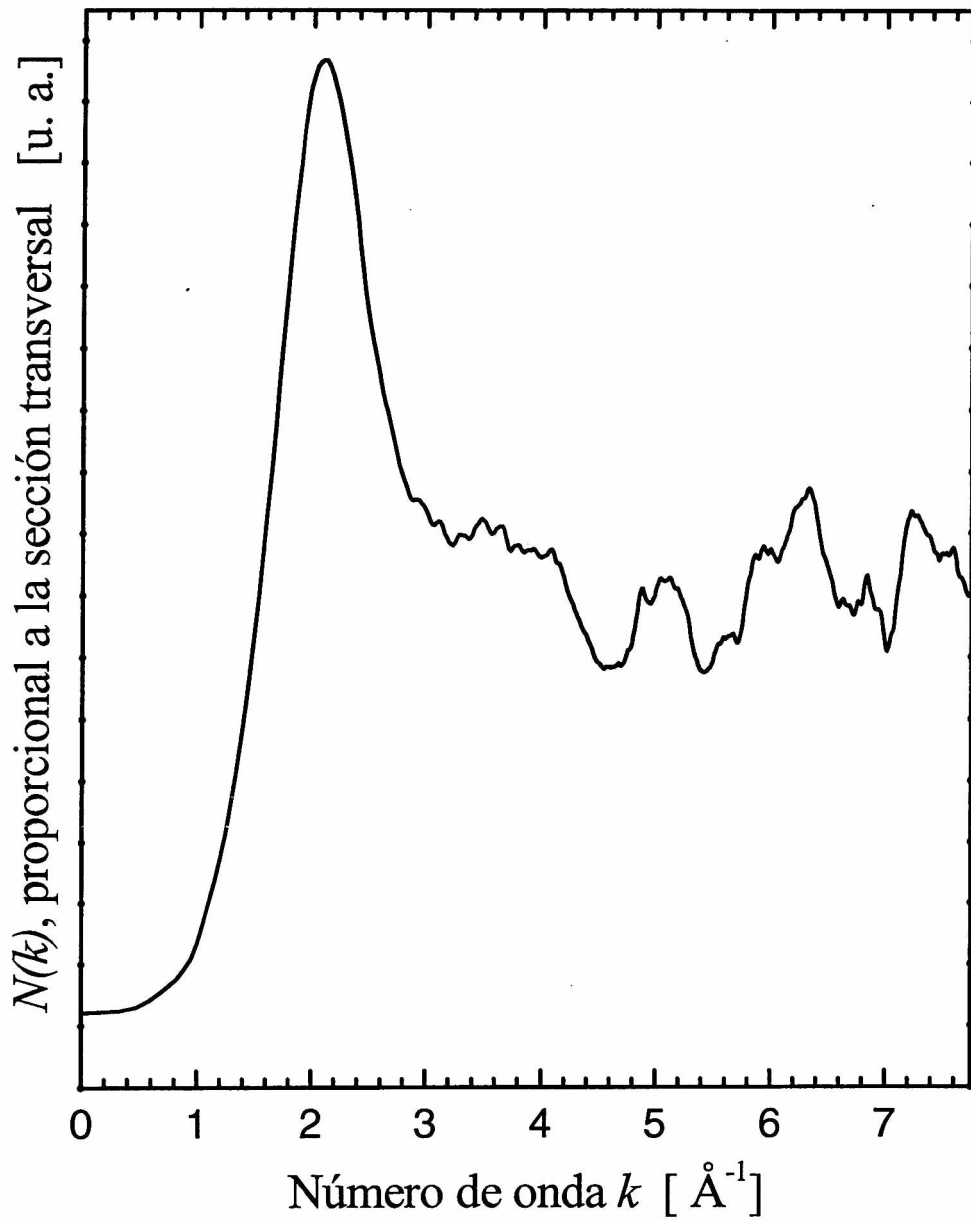


Figura 12. Gráfico de $N(k)$, donde se aprecia la semejanza entre la intensidad y la sección transversal de absorción. El número de onda es el de la función de onda asociada al electrón emitido desde el orbital Mo 3d.

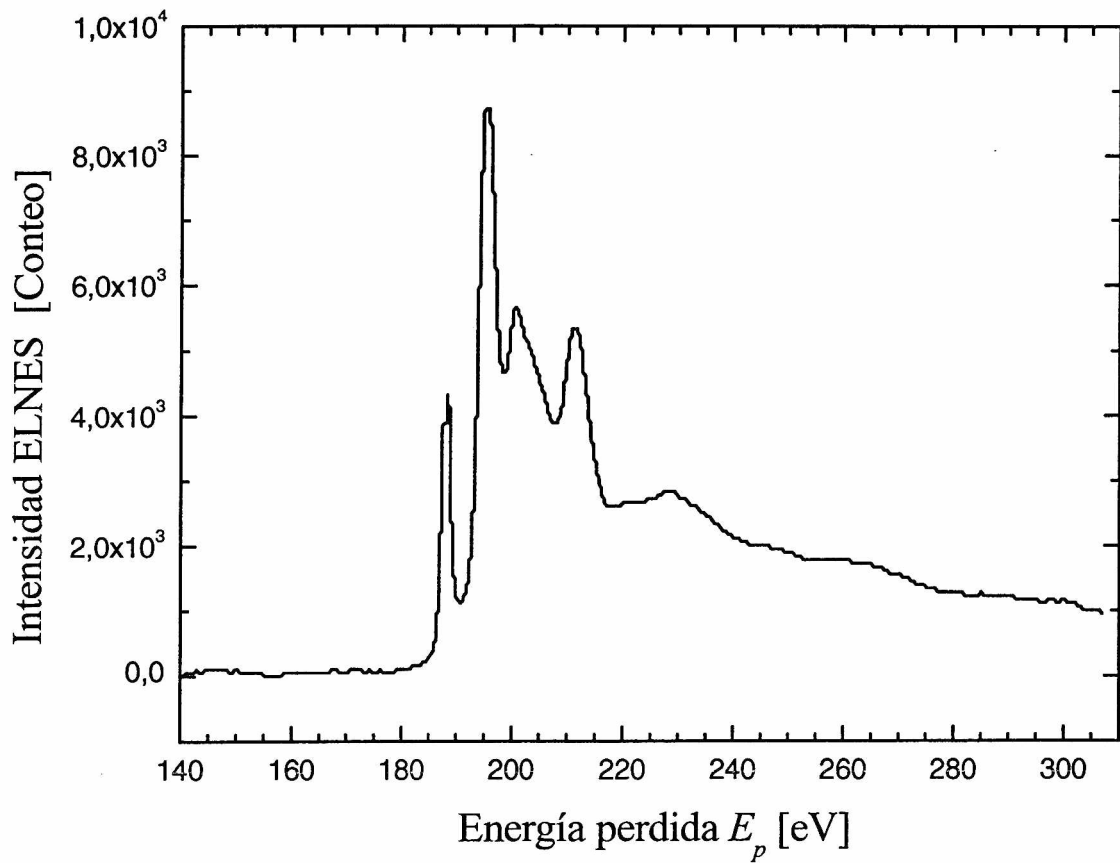


Figura 13. Esquema de un espectro ELNES con la técnica implementada sobre un microscopio TEM.

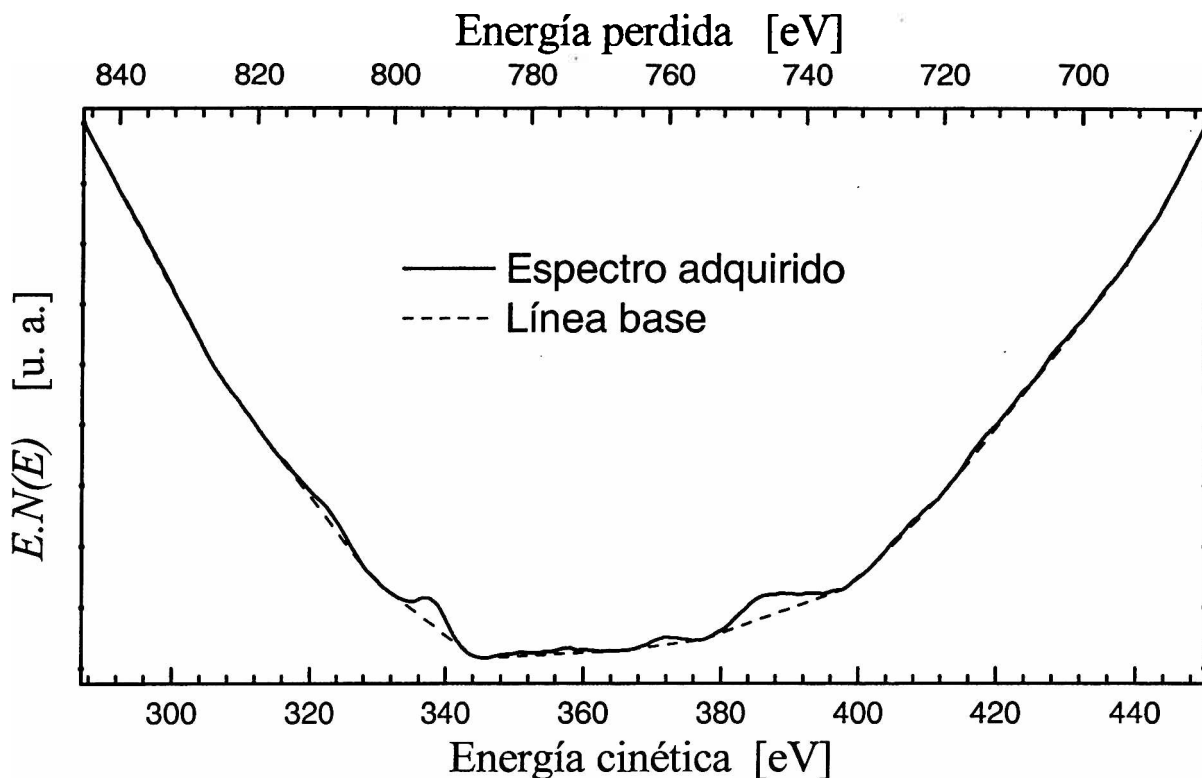


Figura 14. Gráfica de un espectro de la superficie del MoO_3 luego de ser expuesto durante 10.52 min al evaporador de Co. En línea sólida se muestra el espectro adquirido luego de haber restado su media e integrarlo. Con guiones se muestra la línea base construida con el *método* propuesto en esta tesis. Se buscan los cantos Co L_{II} y Co L_{III} .

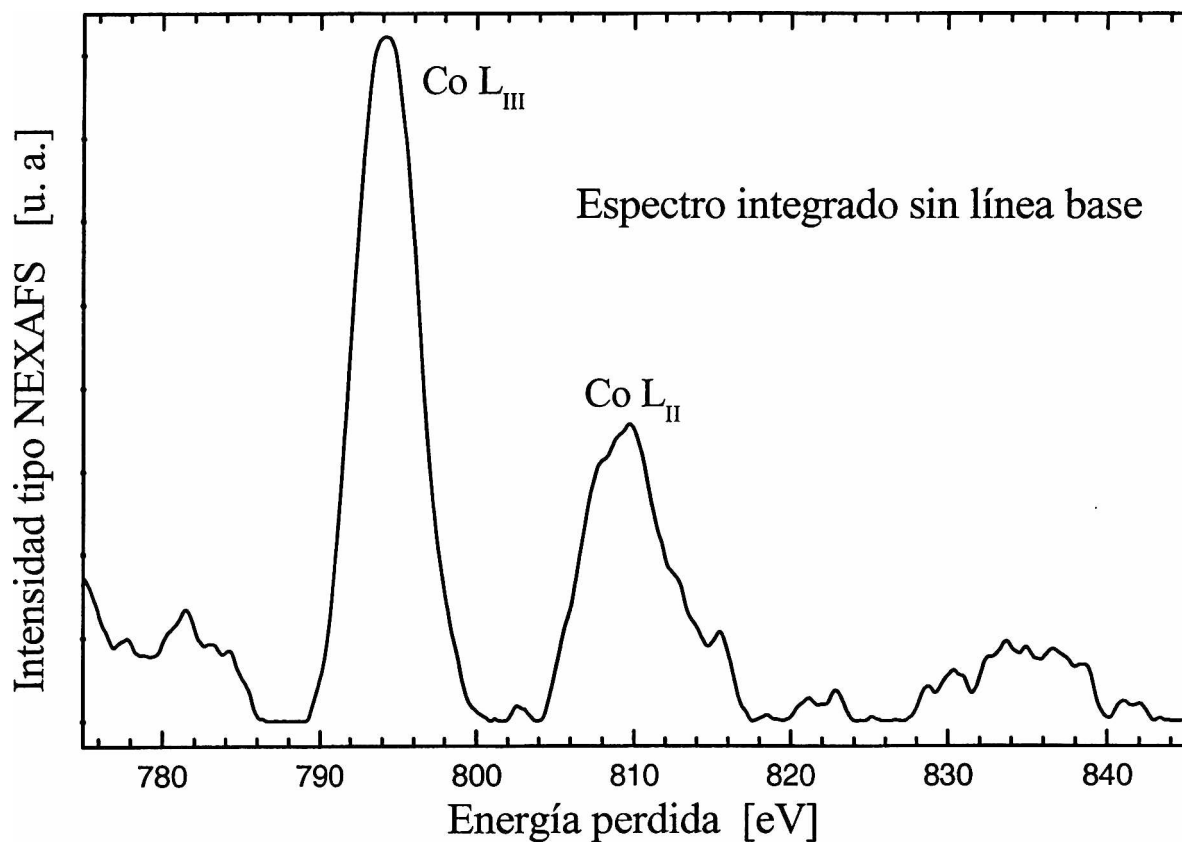


Figura 15. Se muestra la diferencia entre el espectro adquirido y la línea base calculada (sin suavizado).

El $\text{Co L}_{\text{II}}(2p_{1/2})$ en tablas de rayos X [49] 793.6 eV, en el espectro 809.2 eV.

El $\text{Co L}_{\text{III}}(2p_{3/2})$ en tablas de rayos X [49] 778.6 eV, en el espectro 794.2 eV.

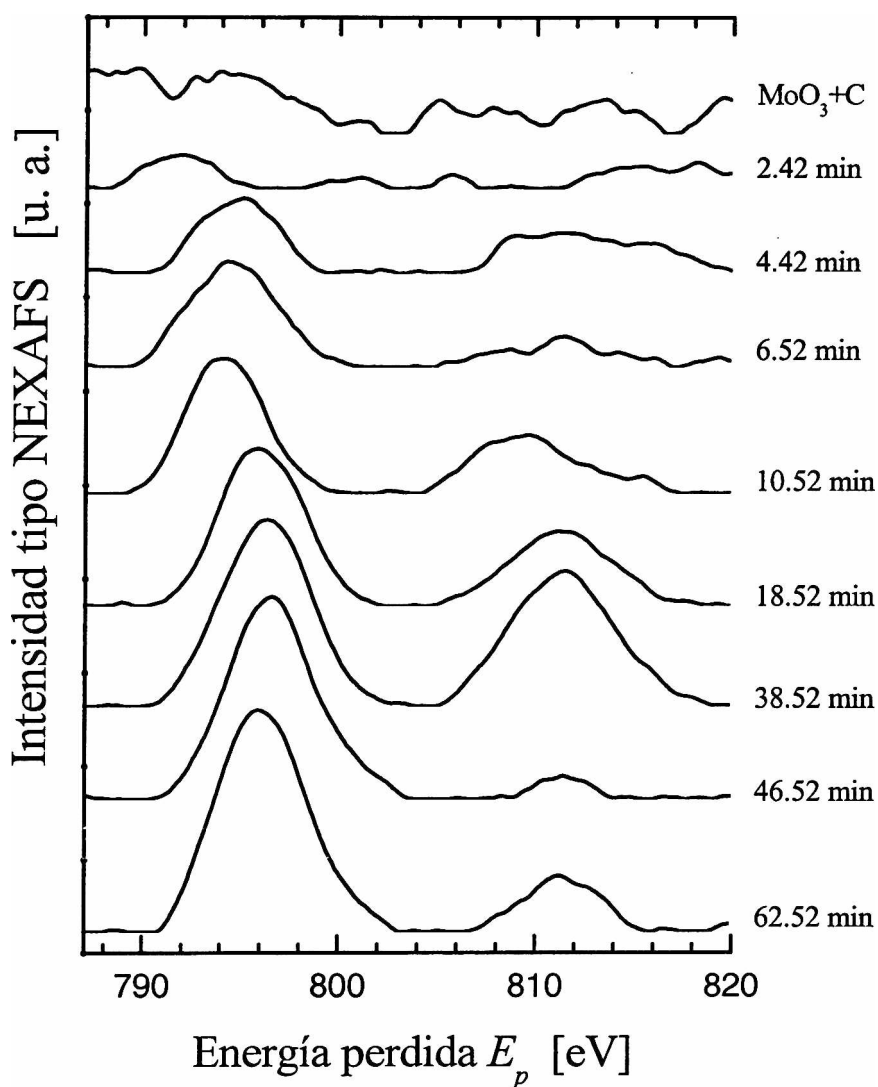


Figura 16. Espectros tomados a medida que avanza la evaporación de Co. Un análisis detallado se dará en el capítulo sobre el sistema Co/MoO₃/Mo. La intensidad de la señal fue normalizada a la pendiente de la derivada, supuesta constante. Así tratada la altura del pico principal resulta proporcional a la señal Auger del Co. Se observa evolución de la forma, la intensidad y posición del canto Co L_{II}.

Recordemos que:

Co L_{II} 793.6 eV 2p_{1/2}

Co L_{III} 778.6 eV 2p_{3/2}

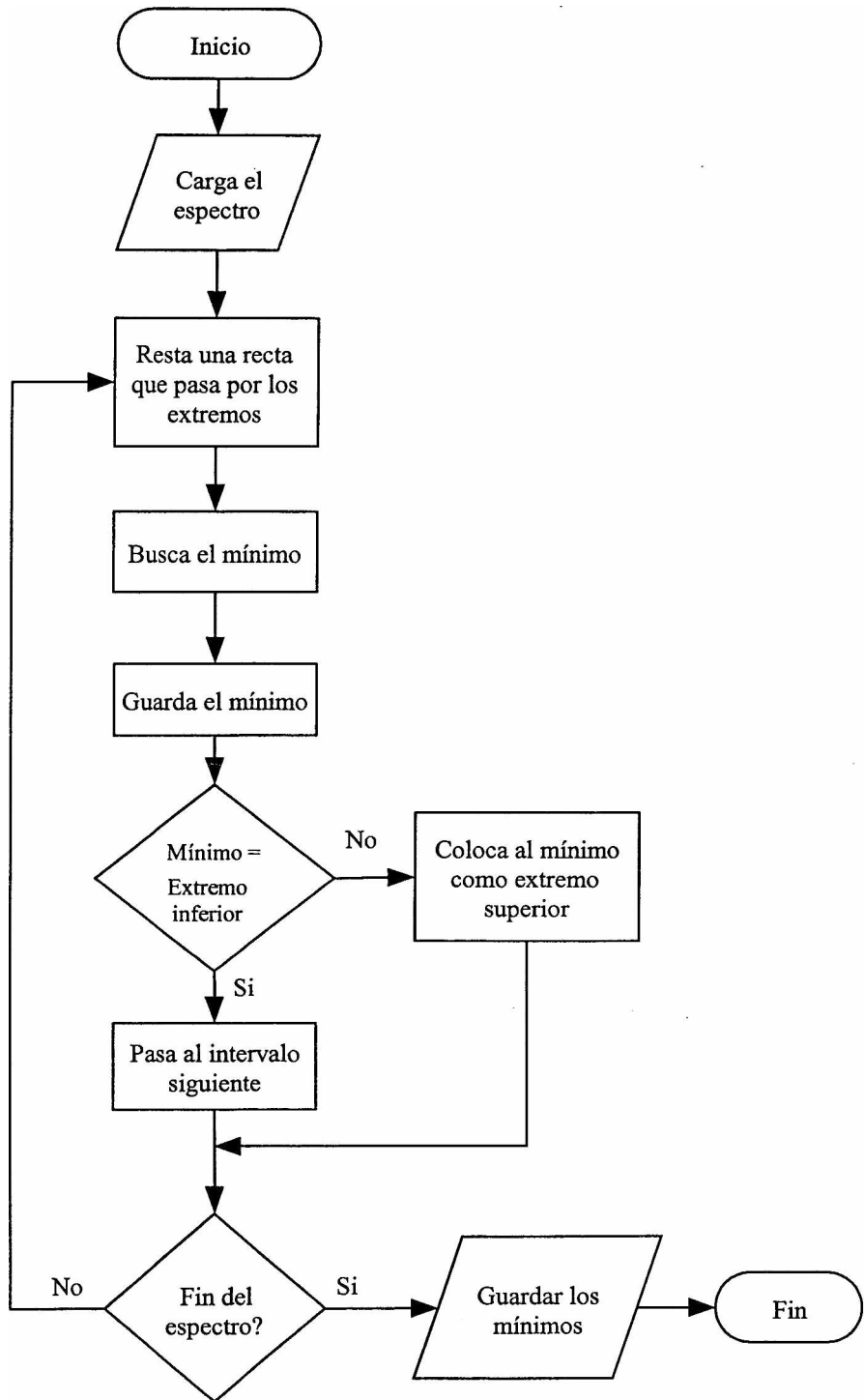


Figura 17. Diagrama de flujo del algoritmo desarrollado para distinguir los picos de Pérdida de Energía de Electrones del fondo de electrones secundarios verdaderos.

Capítulo 6

Espectroscopía de cambio de la función trabajo por cambio del umbral de aparición del fondo de electrones secundarios en el espectro de energía

- 6.1 Definición de Función Trabajo (WF)**
- 6.2 Discusión cualitativa de potenciales y energías cerca de una superficie metálica limpia**
- 6.3 Medida del cambio en la WF**

Capítulo 6 Espectroscopía de cambio de la función trabajo por cambio del umbral de aparición del fondo de electrones secundarios en el espectro de energía

6.1 Definición de Función Trabajo (WF)[1]

Muchos vocablos de la jerga científica aparecen fuertemente relacionados al modelo utilizado para describir los fenómenos. La variedad en la interpretación de la interacción de la superficie estudiada con los diferentes armados experimentales llevó a usar expresiones como función trabajo fotoeléctrica, resaltando así los diferentes valores obtenidos de WF según la forma de medir. En forma compacta se la define como la energía mínima necesaria para arrancar un electrón ligado a una superficie, llevarlo al infinito y dejarlo en reposo. Sabemos que un concepto es realmente fructífero si cumple con ciertas condiciones, en este caso la utilidad de la función trabajo reside en ser dependiente sólo de la superficie. Toda interpretación física que considere el traslado de una carga debe representar las fuerzas de origen electromagnético y las interacciones provenientes del carácter netamente cuántico de un electrón. De la superficie sabemos que, como zona de discontinuidad entre el material y el exterior, no posee propiedades homogéneas en toda su extensión. Llamando cara cristalina a cada porción homogénea, la definición deseable debe aislar al electrón proveniente de una cara cristalina de las demás y de todo otro elemento extraño durante el viaje al infinito. Una definición de WF más fructífera es entonces: el cambio de energía de una cara que perdió un electrón ligado y quedó en reposo a una distancia donde es despreciable la interacción con otras caras (ver figura 1). En adelante se considerará a la WF una cantidad termodinámica y se desarrollará el modelo de partícula única. Para el caso del cero absoluto de temperatura la ecuación es

$$\Phi = E(n-1) + \phi_v - E(n) \quad \text{ecuación 1}$$

Donde Φ es la WF, $E(n)$ es la energía de la cara cuando contiene n partículas y ϕ_v es la energía potencial electrostática del electrón en el vacío.

En sistemas reales donde la temperatura es finita la termodinámica nos ofrece, para representar el cambio de energía debido al cambio en el número de partículas, a la derivada de la Energía Libre de Helmholtz F de la cara considerada:

$$\Phi = \phi_v - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \phi_v - \mu \quad \text{ecuación 2}$$

En la figura 2 se encuentran esquematizadas las diferentes energías. Usualmente la WF de las superficies bien definidas se encuentra tabulada, lo que sirve entonces para evaluar la limpieza midiendo la WF de nuestra superficie y comparándola con los valores conocidos. Los cambios en la WF de superficies que han sufrido algún proceso controlado pueden ser una fuente importante de información acerca del detalle del proceso que esté ocurriendo si se logra ajustar la desviación a soluciones de modelos propuestos. Existen variadas técnicas para obtener la WF debido principalmente a que ésta interviene en la expresión analítica de muchas leyes, especialmente si en ellas está involucrada la emisión de electrones.

6.2 Discusión cualitativa de potenciales y energías cerca de una superficie metálica limpia

En este apartado los actores fundamentales que determinan la WF serán desarrollados en forma cualitativa por medio de un panorama simple [2, 3] con resultados actualmente confirmados por la teoría formal [4].

La primera cantidad a ser considerada es el potencial electrostático ϕ generado por una densidad de carga [5]

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_{tot}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{ecuación 3}$$

donde ρ_{tot} es la densidad de carga total del cristal. La dependencia de ϕ con una coordenada perpendicular a la superficie es esquemáticamente mostrada por una curva punteada en la figura 3.

En la ecuación 3 no aparece la correlación entre electrones individuales. Los electrones tienden a mantenerse alejados entre sí debido a dos razones: por su naturaleza fermiónica, el módulo de la función de onda de dos electrones en igual estado tiene la parte espacial antisimétrica y por lo tanto decrece hasta anularse cuando se acercan a un mismo punto a la vez; por otro lado, los electrones se repelen vía interacción de Coulomb. Estos mecanismos dan surgimiento a los potenciales de intercambio y correlación respectivamente. En una buena aproximación, el fondo de iones positivos se mantiene inmóvil frente al paso de un electrón, de donde surge el modelo "jellium" (o gelatina), que consiste en considerar a este fondo formado por una densidad constante de carga positiva [3]. En la figura 4 se muestra un esquema del marco físico elegido. Una grosera estimación de estos potenciales se obtiene al considerar un electrón en tres posiciones diferentes:

(i) El electrón se asume lo suficientemente alejado de la superficie del metal (ver la figura 5). En esta situación el electrón es repelido por los electrones de la superficie. Entonces la densidad de carga asumida en la ecuación 3 se modifica. La diferencia consiste en una densidad de carga superficial indicada por la zona sombreada en la figura 5. Esta densidad de carga superficial neta positiva atrae al electrón. El potencial correspondiente es bien conocido de la electrostática elemental, se llama *potencial imagen*, $-e^2(4x)^{-1}$, donde x denota la distancia del electrón a la carga superficial.

(ii) El concepto de una carga imagen claramente se invalida al entrar el electrón en la densidad superficial. Este caso se muestra en la figura 6. La repulsión de los electrones vecinos resulta en una nube positiva rodeando al electrón en la región superficial. Como la densidad de carga es mayor del lado metálico, el centro de gravedad de la carga no se encuentra en la posición del electrón sino más hacia el interior del metal. Entonces la nube positiva atrae al electrón hacia el interior del metal. Consecuentemente el potencial decrece en la dirección $-x$.

(iii) Con el electrón en el interior del metal, caso mostrado en la figura 7, la nube positiva que lo rodea se vuelve aproximadamente esférica. Por simplicidad suponemos que la densidad de carga de la nube a una distancia r del electrón esta dada por

$$\rho_h(\mathbf{r}') = \begin{cases} en(\mathbf{r}), & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq r_s' \\ 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > r_s' \end{cases} \quad \text{ecuación 4}$$

Donde n denota la densidad de electrones no perturbados; con esto proponemos que todos los electrones de la densidad no perturbada se han ido del entorno de radio r_s' . Acorde con que la carga total de la nube debe ser e , r_s' es entonces el llamado *radio de Wigner-Seitz*, y se encuentra relacionado con la densidad electrónica por la fórmula:

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} r_s'^3 \quad \text{ecuación 5}$$

Ahora es fácil mostrar que el potencial del electrón en el campo de la nube de carga es $-cn^{1/3}$, con c una constante positiva. Para densidades metálicas típicas ($2 \text{ \AA} < r_s < 6 \text{ \AA}$) esto es del orden de

algunos eV, lo que claramente demuestra la importancia de los potenciales de intercambio y correlación en la WF.

Combinando estos resultados el potencial de intercambio y correlación, que denotaremos por V_{XC} , es idéntico al potencial imagen para el caso del electrón fuera del metal. Luego decrece continuamente en la región superficial y varía con la densidad electrónica como $-cn^{1/3}$ dentro del metal. Sumando el potencial de intercambio y correlación al potencial electrostático obtenemos el potencial efectivo:

$$V_{eff}(r) = \phi(r) + V_{XC}(r) \quad \text{ecuación 6}$$

El potencial efectivo se encuentra graficado en la figura 3 en línea sólida.

Como los electrones se mueven en este potencial efectivo $V_{eff}(r)$, los autoestados son las soluciones de la ecuación de Schrödinger con el potencial $V_{eff}(r)$. Debido a la periodicidad del potencial las energías permitidas de los sólidos extensos caen en bandas de energía, pudiendo también existir bandas de estados superficiales. La amplitud de los estados superficiales sólo es considerable cerca de la superficie y decaen hacia el interior del metal. Por definición, a temperatura cero los estados electrónicos están ocupados hasta la energía de Fermi ϵ_F . En la figura 3 las energías permitidas se indican con un relleno de líneas diagonales y los estados ocupados con cruces. Se ve entonces que la WF Φ , definida como la energía mínima requerida para remover un electrón del cristal, es la diferencia entre la energía potencial electrostática en el vacío ϕ_V y la energía de Fermi ϵ_F .

$$\Phi = \phi_V - \epsilon_F \quad \text{ecuación 7}$$

Una comparación con la ecuación 2 nos dice que ϵ_F corresponde al potencial electroquímico

$$\mu = E(n) - E(n-1) \quad \text{ecuación 8}$$

a temperatura cero.

Este esquema nos permite calcular la WF ya que el formalismo del Funcional Densidad, que parte de considerar al metal como un problema de muchos cuerpos, se reduce a la forma de un solo cuerpo y permite una interpretación muy similar a la expuesta.

6.3 Medida del cambio en la WF

El espectrómetro Auger equipado con CMA (ver capítulo 2) puede ser usado para medir cambios en la WF de superficies conductoras [6]. Gracias a lo pequeño del área investigada (0.4 mm de diámetro en nuestro caso) la técnica permite levantar mapas de WF de la superficie investigada [7]. Para lograrlo se toman espectros en el rango de baja energía correspondientes a electrones muy lentos.

Las energías de Fermi de dos metales conectados se igualan. Si se intercala una f.e.m., la diferencia entre los niveles de Fermi de ambos materiales será el trabajo contra la f.e.m. Para medir la energía en que dejan de llegar electrones, la muestra se polariza a tensiones que optimizan los parámetros experimentales, la que en nuestro caso resultará de ~ 30 V. El método se basa en el cálculo (ver capítulo 3) de la energía cinética con que llegan los electrones al analizador. Cambios en la WF de la superficie repercuten directamente en la posición en energía de los electrones secundarios verdaderos. Para evitar efectos debidos a electrones provenientes de otras fuentes se registra el despegue del espectro, también llamado el *umbral de electrones secundarios*. Ver figura 8.

A causa de la resolución finita en energía del CMA (0.6% en nuestro caso) el despegue no es

abrupto sino gradual (a 30 eV la resolución es de 0.2 eV). Una revisión sobre el error en la determinación de $\Delta\Phi$ (de 0.05 eV en nuestro caso) puede verse en [8].

- Ventajas y desventajas

Cabe puntualizar dos ventajas de la WF respecto al AES: 1) es sensible a capas atómicas más superficiales que el AES que registra toda una profundidad de escape de electrones y 2) exige una menor densidad de corriente perturbando menos a la muestra.

Como desventaja se encuentra que en muestras calientes los electrones térmicos que esta emite afectan a la medida por el método del despegue mientras los electrones Auger no son afectados.

En muestras policristalinas la medida puede sufrir de la indeterminación discutida en la primera sección de este capítulo, esto es, los electrones provienen de una cara cristalina particular pero su trayectoria es modificada por otra cara cristalina diferente, en cuyo caso se denomina Potencial Superficial [9] a la medida resultante y no WF.

- La cantidad medida

Experimentalmente se mide el cambio en la WF como el cambio en la posición en energía de un mismo valor de $N(E)$. En símbolos:

$$N_1(E_1) = N_2(E_2) \rightarrow \Delta\Phi = E_1 - E_2$$

Este método resultó el más adecuado y fue el utilizado en esta tesis (ver figura 8-A). Se mantienen dos subíndices diferentes para remarcar que el comienzo del espectro medido pertenece a dos distribuciones en principio diferentes y no es estrictamente el mismo trasladado en una función trabajo.

Un segundo método fue evaluado. Consiste en calcular la diferencia en energía del punto de intersección de la tangente al espectro en su punto de inflexión con la recta de intensidad nula (ver figura 8-B). Tiene la ventaja de ser insensible a cambios en la intensidad del haz incidente pero es más ruidoso en sus resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Hölzl, F. K. Schulte, H. Wagner, "Solid Surface Physics", vol. 85, Springer Tracts in Modern Physics, editorial Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- [2] E. Wigner, J. Bardeen, *Phys. Rev.* **48**(1935)84.
- [3] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **49**(1936)653.
- [4] E. E. Mola and J. L. Vicente, *J. Chem. Phys.* **84**(1986)2876.
- [5] J. D. Jackson, *Electrodinámica Clásica*, Ed. Alambra S. A., Madrid, 1980.
- [6] K. G. Eyink, B. C. Lamartine and T. W. Haas, *Appl. Surface Sci.* **21**(1985)29-36.
- [7] G. Bachmann, H. Oechsner and J. Scholtes, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **329**(1987)195-200.
- [8] G. Eng and H. K. A. Kan, *Appl. Surface Sci.* **8**(1981)81-94.
- [9] A. P. Janssen, P. Akhter, C. J. Harland and J. A. Venables, *Surf. Sci.* **93**(1980)453-470.

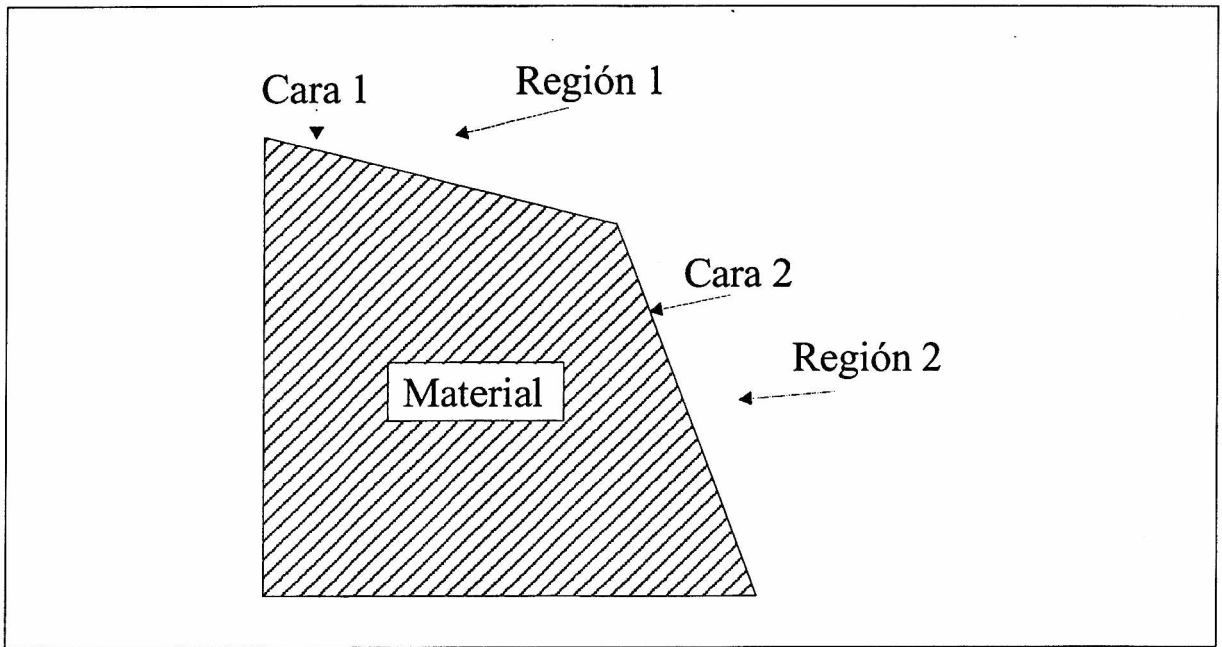


Figura 1. Se busca una definición de la WF que dependa sólo de la cara en cuestión y no de toda la superficie del material. En este esquema observamos que la WF de la cara 1 es la mínima energía requerida para extraer a un electrón de dicha cara y dejarlo en reposo en la región 1.

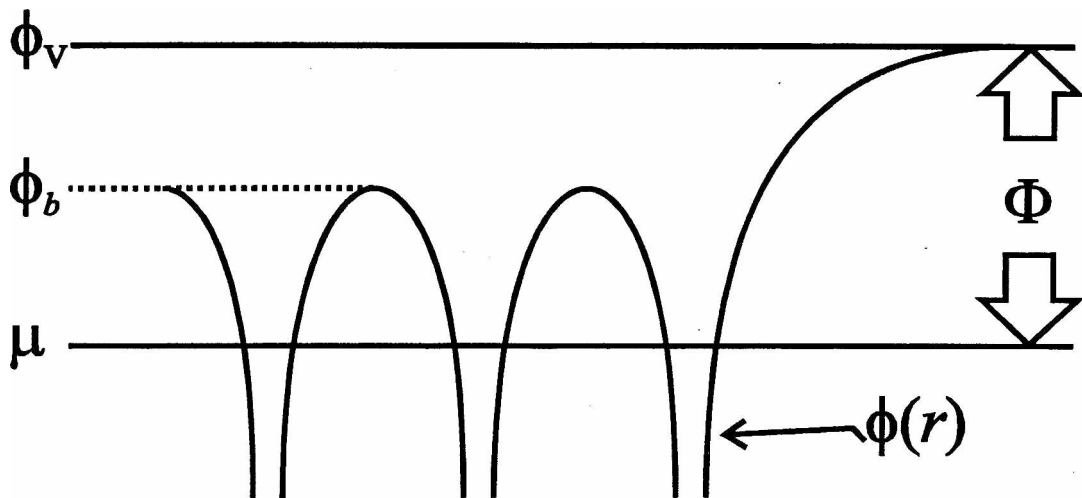


Figura 2. Esquema donde se observan varias de las cantidades y funciones implicadas en la definición matemática de la WF (Φ). La energía potencial electrostática ϕ se hace profunda en el entorno de la posición de los iones positivos y tiende a ϕ_v al avanzar hacia el vacío. Una energía característica del material como ϕ_b puede usarse para separar regiones propias del volumen de las dependientes sólo de la superficie.

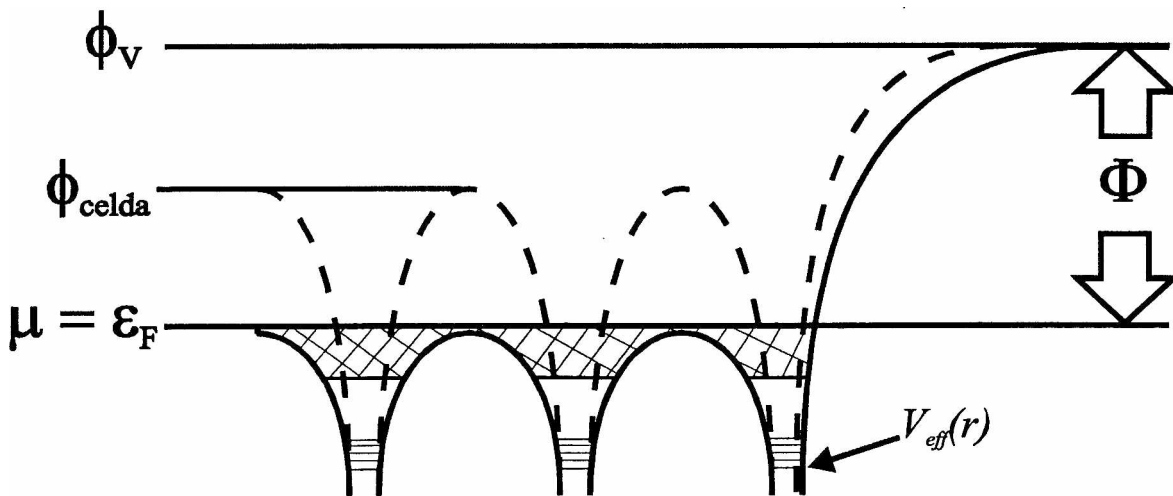


Figura 3. En este esquema se detalla la estructura de bandas existente en el metal. En línea de guiones el potencial electrostático generado por todas las cargas del metal, tanto positivas como negativas. En línea sólida el potencial efectivo. Se indica además que en primera aproximación el potencial electroquímico coincide con la energía de Fermi.

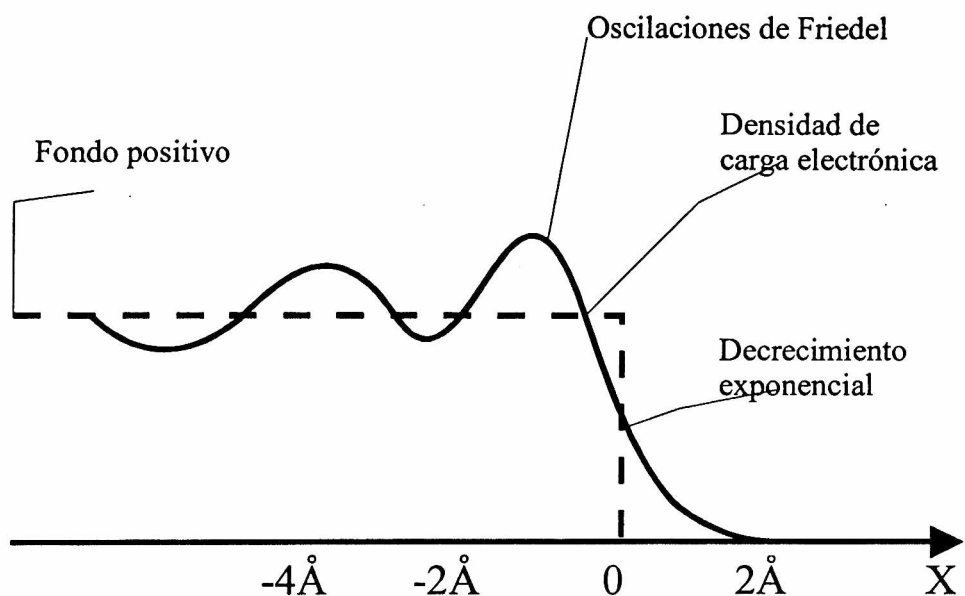


Figura 4. Esquema del marco físico elegido. En línea de guiones se grafica la densidad de carga positiva y, en línea continua, la densidad de carga negativa. La zona oscilatoria y la caída exponencial son comportamientos característicos de la densidad negativa.

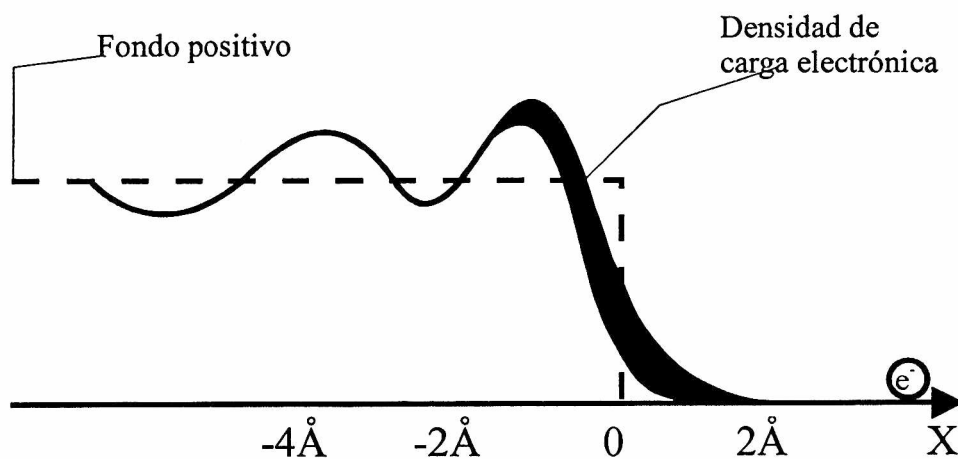


Figura 5. Redistribución en la densidad de cargas negativas de la interfaz metal-vacío por la presencia de un electrón en el vacío cercano.

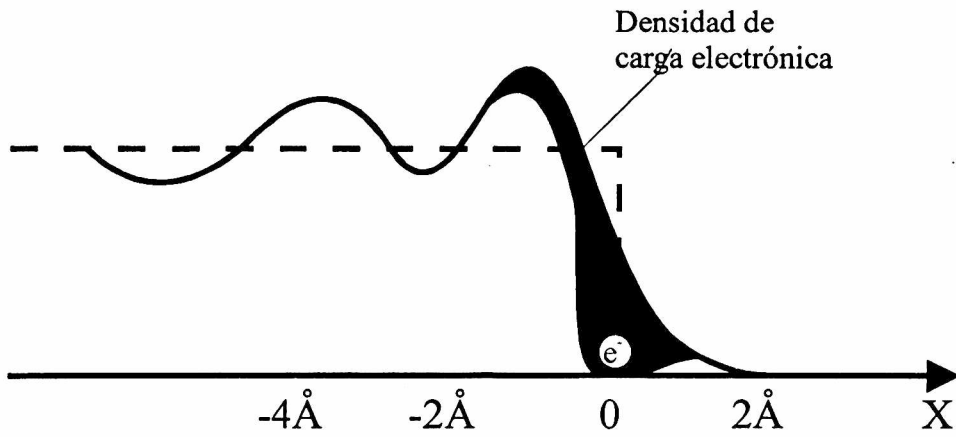


Figura 6. Se alejan los electrones del material del electrón incidente, pero al haber más carga del lado del material que del lado del vacío, resulta una atracción neta hacia el interior del material.

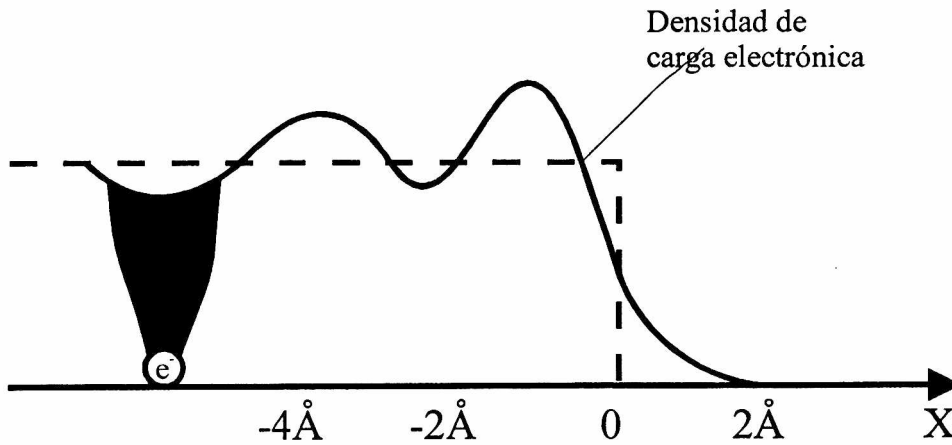


Figura 7. Nube de carga positiva simétrica alrededor del electrón en el interior del material pero alejado de la superficie. El radio de esta nube se denomina *radio de Wigner-Seitz*.

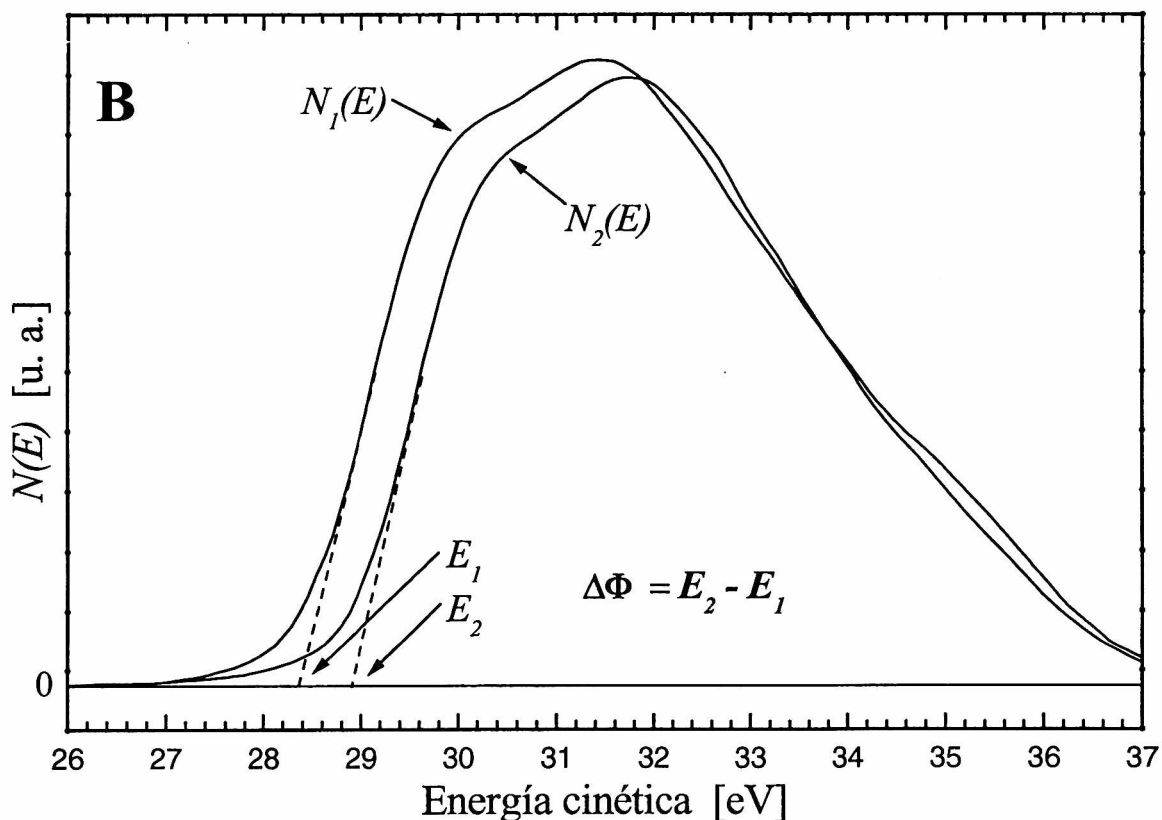
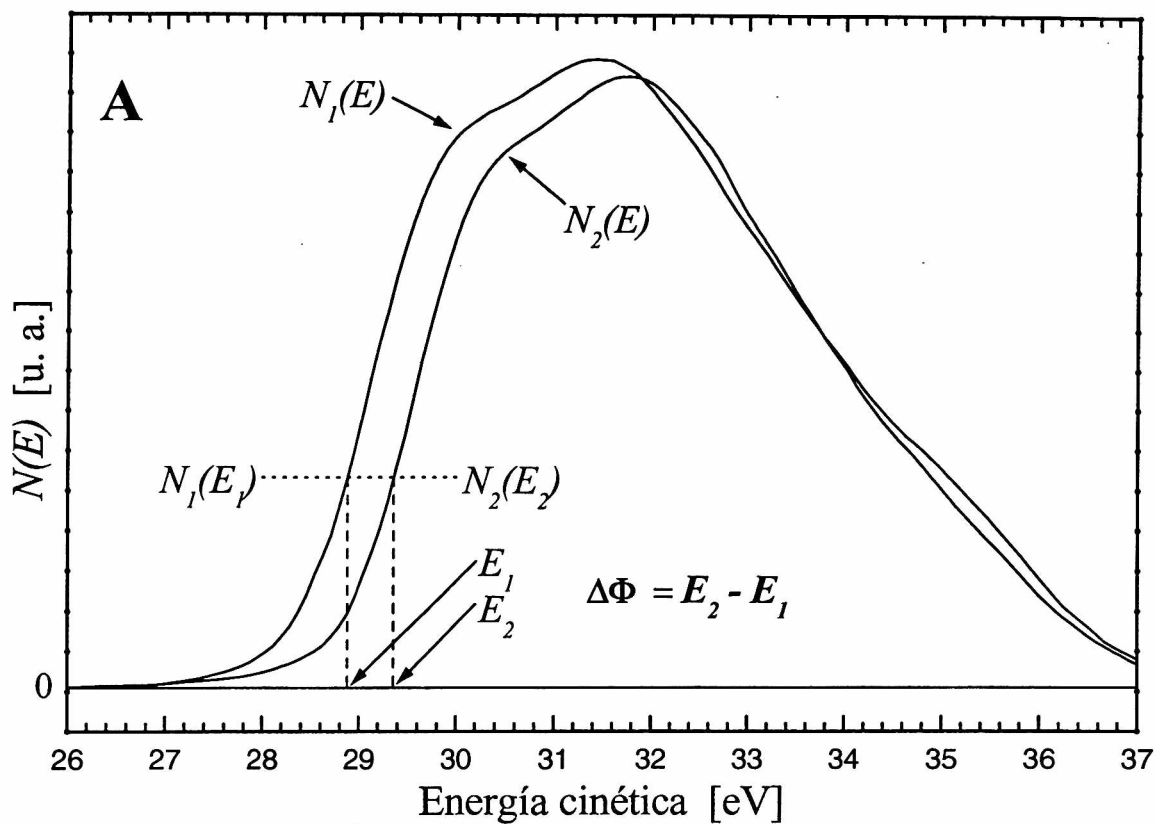


Figura 8. Ilustración de dos espectros obtenidos en nuestro laboratorio para esta tesis. Se tomaron en el rango de bajas energías dos distribuciones de electrones secundarios $N_1(E)$ y $N_2(E)$. En la figura A) se exhibe el método de cálculo de $\Delta\Phi$ elegido y en la figura B) el método de las tangentes al punto de inflexión.

Capítulo 7

Chapa de molibdeno

- 7.1 Generalidades**
- 7.2 El espectro Auger del Mo**
- 7.3 Efecto de los diferentes procedimientos de limpieza**
- 7.4 Termodesorción del CO₂ desde la chapa de Mo**
 - 7.4.1 La primera serie**
- 7.5 Conclusiones de la termodesorción del CO₂ de la chapa de Mo oxidado**
- 7.6 Evolución de los espectros AES del Mo oxidado durante la exposición al CO₂**
 - 7.6.1 Dependencia del Cubrimiento con la Exposición**
 - 7.6.2 Coeficiente de adhesión**
- 7.7 Cambio de la WF del Mo oxidado durante la exposición al CO₂**
 - 7.7.1 Relación entre WF y cubrimiento**

Capítulo 7 CHAPA DE MOLIBDENO

7.1 Generalidades

Los sustratos utilizados fueron diferentes chapitas de Mo recortadas de una lámina original de 0.05 mm de espesor (Goodfellow Metals 99.9%, N° de catálogo 000250) en rectángulos de 10x10 mm². El análisis típico del material entregado por la firma indicaba la siguiente contaminación en unidades de partes por millón: Al<20, Cu<20, Mg<20, Ti<30, Ca<20, Fe<50, Pb<30, W<10, Cr<50, K<2, Si<50, C<40, H<5, N<10, O<30. De estas sólo el Ca y K migraban a la superficie bajo calentamientos altos o prolongados. El S también apareció pero no estaba indicado como contaminante por la firma proveedora. El montaje de esta muestra en el manipulador fue descrito en la Parte Equipo Experimental. El Mo cristaliza en el sistema cúbico con red de Bravais centrada en el cuerpo, con parámetro de red $a_0 = 0.31472$ nm [1]. La caracterización de la chapa de Mo se realizó mediante todas las técnicas de superficie accesibles en el sistema: AES, EELFS, WF; con el fin extra de utilizar los espectros patrón obtenidos para posteriores interpretaciones de espectros complejos. El procedimiento estándar para la obtención de superficies libres de impurezas y contaminantes involucra sucesivos ciclos de bombardeo de la superficie con iones, seguido de un recocido de la muestra a una temperatura determinada [2]. Con el bombardeo iónico se remueven las primeras capas atómicas de la superficie eliminando así las impurezas que se hayan segregado durante el calentamiento o depositado desde el exterior del material aunque se crean nuevos defectos estructurales. En el caso particular de la chapa de Mo, para el bombardeo se utilizaron iones argón Ar^+ o H^+ de energías en el rango de 0.5 keV a 5 keV incidiendo en ángulos de 0° a 90°. La energía de los iones está limitada por la geometría y características propias del cañón (ver capítulo 2, párrafo 2.6.2).

Con el programa SRIM 2000 versión 40 [3] calculé la eficiencia en extraer átomos de la superficie por ión del bombardeo de una muestra de MoO con Ar^+ como medio para elegir parámetros que enriquezcan la superficie en Mo frente al O que resultó difícil de quitar. Los resultados en la tabla siguiente:

Tabla 1. Eficiencia del bombardeo con Ar^+ según el ángulo de incidencia y la energía.

Energía del Ar^+ [keV]	Eficiencia en átomos / ión (<i>sputtering yield</i> en inglés)			
	Mo 0°	O 0°	Mo 45°	O 45°
1	0.59	1.31	0.93	2.26
2	0.83	2.02	1.35	3.09
3	0.98	2.29	1.61	3.73
4	1.09	2.63	1.76	3.80
5	1.04	2.34	1.74	4.08
10	1.24	2.88	2.28	4.87

El cociente más alto ocurre con una energía del ión de 3 keV a 45° de incidencia respecto a la normal al plano de la muestra.

En el Mo policristalino, el proceso de laminado durante su producción dictamina la alineación preferencial de sus cristales en la dirección [110] y la orientación (100) de los planos paralelos a la superficie de la chapa [4]. Para la chapa utilizada estos datos fueron corroborados en [5] donde también se mide el tamaño medio de los cristales (~60 nm).

La composición del gas residual en contacto con las superficies a estudiar fue controlada mediante espectrometría de masa. La presión total rondó los 5×10^{-8} Pa, constaba principalmente de H_2 , con presión parcial de O_2 siempre por debajo de 10^{-9} Pa.

7.2 El espectro Auger del Mo

La configuración electrónica del Mo es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ y exhibe en nuestros espectros dos familias de transiciones Auger, una generada a partir de un hueco en la capa N (NVV) y otra a partir del hueco en la capa M (MVV). En el presente trabajo se prestará especial atención a esta última a pesar de no ser la de mayor intensidad debido a que contiene información química de la superficie y tiene picos en la región de estabilidad del espectro. Las transiciones Auger correspondientes a huecos en capas más profundas no son observados porque se han utilizado energías de excitación de 2 keV (ver tabla 1).

Tabla 1. Energía de enlace de los electrones en el Mo. Se toma como cero de energía el nivel de Fermi [6].

Nivel	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
eV	504.6	409.7	392.3	230.3	227.0	61.8	34.8	34.8	1.8	1.8

En la figura 1 se muestra el espectro Auger de una superficie de Mo limpio con las transiciones Auger identificadas. La familia de transiciones NVV aparece en el rango de 10 a 30 eV y la familia MVV en el rango de 110 a 230 eV, por lo que ambas traen información de igual profundidad (~1 nm) según la curva de la figura 5 del capítulo 3. La familia NVV está montada sobre el pico de electrones secundarios verdaderos y es muy dependiente de la limpieza de la superficie y de parámetros propios del espectrómetro Auger, que entra en régimen de funcionamiento a energías de más de 30 eV.

La energía de una transición Auger se indica por el mínimo de la excursión de alta energía en el modo derivado, que coincide con el punto de inflexión del pico Auger integrado. Las tablas de referencia con el máximo de los picos integrados y las fórmulas semiempíricas o teóricas para calcularlos, se dan con referencia al nivel de Fermi del material, en cambio en el modo derivado se dan con referencia al nivel de vacío. La diferencia en las tablas debido a la existencia de la Función Trabajo del material tienden a compensarse con el corrimiento entre el máximo del pico integrado y su punto de inflexión del lado de alta energía. En el caso del Mo policristalino, a diferencia del átomo aislado, la línea N_{4,5} se considera en la banda de valencia por ser el último nivel y se anota V. En la tabla se muestran las transiciones de más altas intensidades. La identificación de las transiciones correspondientes a los picos observados en la figura 1 coincide con las publicadas en [7]. La expresión físicamente correcta para calcular la energía cinética de un electrón expulsado durante una transición Auger es:

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - F(BC : x) + R_x^{\text{int}} + R_x^{\text{ext}} \quad \text{ecuación 1}$$

Los términos usados son los siguientes: E_{ABC} es la energía de la transición Auger que involucra a electrones de las capas A, B y C; E_A , E_B y E_C son las energías de las líneas A, B y C; $F(BC:x)$ es la energía de interacción entre los huecos en B y C en el estado atómico final x . R_x es la energía de relajación, proviene del apantallamiento adicional que recibe el núcleo atómico al formarse el hueco. Este es producido por los orbitales electrónicos más exteriores al contraerse alrededor del núcleo. Se compone de dos términos: a) R_{int}^x es la energía de relajación *intra-atómica*, propia del átomo aislado, y b) R_{ext}^x es la energía de relajación *extra-atómica*, que toma en cuenta los cambios en la banda de valencia y en los vecinos causados por los huecos del átomo emisor.

La figura 1 muestra un espectro de Mo limpio (sin contaminantes detectados por espectroscopía Auger). La limpieza fue obtenida por ciclos de bombardeo y calentamiento como se indica en la sección 7.3. Las condiciones en que se tomó el espectro fueron: a) energía del haz incidente: 2 keV, b) amplitud de modulación: 1 eV_{p-p}, c) sensibilidad: 100 μV, d) constante de tiempo: 0.3 seg, e) rango de medida: 6-256 eV, f) pasadas: 1, g) promediado: 600 medidas / punto. La energía en que aparecen los picos en un espectro experimental depende de la calibración de la escala de energía [8], la que fue elegida de manera que el carbono tuviese su pico principal (C KL_{2,3}L_{2,3}) en 272 eV y el oxígeno (O KL_{2,3}L_{2,3}) en 503 eV. Debido a la fuerte dependencia de la energía de los picos con la distancia de la muestra a la boca del analizador, luego de instalar la

muestra y antes de completar la limpieza se aprovechó la existencia de carbono como contaminante para calibrar la posición.

Una aproximación a la energía E_{ABC} en un átomo de número atómico Z útil para propósitos prácticos fue la derivada empíricamente por Chung y Jenkins [9]:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - \frac{1}{2}[E_B(Z) + E_B(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_C(Z) + E_C(Z+1)] \quad \text{ecuación 2}$$

donde $E_i(Z)$ es la energía de ligadura del nivel i en el elemento de número atómico Z y $E_i(Z+1)$ corresponde al mismo nivel pero del siguiente elemento en la Tabla Periódica. Esta fórmula se apoya en la *aproximación de Burhop* [10], quien ha sugerido que la energía del orbital i en presencia de un hueco en un ión de carga unitaria y número atómico Z se asemeja a la del mismo orbital en un átomo neutro pero de número atómico $Z+1$. Larkins [11] ha desarrollado un método semiempírico que permite discriminar las diferencias esperadas en transiciones Auger que se distinguen por el estado final del átomo emisor (marco del acople intermedio). Usando valores experimentales para la energía de ligadura de electrones en subcapas y combinando con valores de integrales de Slater, corrección por relajación adiabática y de interacción con el resto del sólido y cálculos tipo Hartree - Fock, Larkins construyó una tabla de transiciones Auger iniciadas en niveles seleccionados. Para obtener los casos de nuestro interés se cambió solamente la energía de ligadura del hueco inicial según la fórmula recomendada en el mismo trabajo:

$$E_{ABCx}(Z) = E_{A'BCx}(Z) - E_{A'}(Z) + E_A(Z) \quad \text{ecuación 3}$$

donde al subíndice ABC se le agrega el estado atómico final x . La energía $E_{A'BCx}(Z)$ se obtiene de la tabla de Larkins [11] junto con las energías de ligadura. La cota de error es de 5 eV.

Una tercer fórmula para estimar transiciones Auger usada en algunos trabajos [12, 13] fue propuesta por Bergstrom - Hill [14]:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z) - \lambda[E_C(Z+1) - E_C(Z)] \quad \text{ecuación 4}$$

donde λ es un parámetro de ajuste, generalmente estimado en 0.7 para Z grande. En el caso del Mo, variando λ de 0.7 hasta 1 las energías cambian en menos de 1.23 eV para las transiciones consideradas. En la tabla 2 se presentan los resultados para el caso del Mo. Se usó $\lambda = 0.7$ en la ecuación 4. Si alguna transición Auger es conocida de antemano puede usarse para estimar λ con más precisión.

Tabla 2. Transiciones Auger calculadas

Sólido	Aislado	Estado final	Ec 2	Ec 3	Ec 4
$N_1N_{2,3}V$	$N_1N_{2,3}N_{4,5}$	$^3P, ^3D$	23.1	28.8	25.1
		3F		30.8	
$N_{2,3}VV$	$N_{2,3}N_{4,5}N_{4,5}$	$^3P, ^1G$	31.0	35.8	31.1
		$^3F, ^1D$		36.8	
$M_{4,5}N_1N_{2,3}$	$M_4N_1N_{2,3}$	$^3P_2, ^2P_1$	128.6	131.4	130.8
		1P_1		120.1	
	$M_5N_1N_{2,3}$	$^3P_2, ^3P_1$	125.3	128.1	127.5
		3P_0		128.1	
$M_2M_{4,5}N_{2,3}$	$M_2M_4N_{2,3}$	$^3F_2, ^1F_3$	140.5	135.5	141.7
		3D_2		136.2	
	$M_2M_5N_{2,3}$	$^3P_2, ^3F_3$	143.8	138.8	143.0
		1D_2		140.2	
$M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$	$M_4N_{2,3}N_{2,3}$	$^3P_1, ^3P_2$	156.6	156.8	157.8

		1D_2		154.4	
	$M_5N_{2,3}N_{2,3}$	$^3P_1, ^3P_2$	153.3	153.5	154.5
		1D_2		151.1	
$M_{4,5}N_1V$	$M_4N_1N_{4,5}$	3D	163.5	168.3	166.6
		1D		167.3	
	$M_5N_1N_{4,5}$	3D	160.2	165.0	163.3
		1D		164.0	
$M_{4,5}N_{2,3}V$	$M_4N_{2,3}V$	1P	191.6	193.3	193.6
		1F		192.3	
	$M_5N_{2,3}V$	$^3P, ^3D$	188.3	192.0	190.3
		1D		189.0	
$M_{4,5}VV$	$M_4N_{4,5}N_{4,5}$	$^3P, ^1G$	226.5	231.3	226.6
	$M_5N_{4,5}N_{4,5}$	$^3P, ^1G$	223.2	228.0	223.3
		$^1D, ^3F$		229.0	

Todos los picos que aparecen en la figura 1, incluyendo los de menor intensidad corresponden a transiciones Auger y no a picos de pérdida de energía. Esto se verifica al comparar con un espectro adquirido con diferente energía de excitación (ver figura 2). Las condiciones en que se tomó el espectro de la figura 2 fueron: a) energía del haz incidente: 411 eV, b) amplitud de modulación: 1 eV_{p-p}, c) sensibilidad: 25 μ V, d) constante de tiempo: 0.1 seg, e) rango de medida: 6-350 eV, f) pasadas: 7, g) promediado: 400 medidas / punto. La energía de excitación era menor que la energía del orbital M_2 y apenas por sobre M_3 , lo que implica que sólo transiciones Auger iniciadas en orbitales M_4 o más superficiales son excitados. La baja intensidad de las transiciones iniciadas en huecos M_4 o M_5 fue compensada dividiendo la escala de intensidades por 4 en la región de interés. En este análisis se toma en cuenta que la sección eficaz de choque para un dado orbital tiene el máximo usualmente en una energía tres veces superior a la del orbital en cuestión y luego tiene una meseta de varios keV. La fuerte pendiente debida a la cercanía del pico elástico fue quitada restando una recta conveniente del fondo. Se observa con claridad en la región amplificada todas las transiciones iniciadas en $M_{4,5}$ ya identificadas en la figura 1. De las pequeñas ondulaciones nada se puede afirmar por el nivel de ruido presente, sin embargo la transición que la literatura identifica con $M_2M_{4,5}N_{2,3}$, como era esperado, no se observa en su posición más que ruido y la posible pérdida por plasmón del $M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$ (ver figura 3). La transición $M_5N_{2,3}V$ es de particular importancia porque se espera que las transiciones que contienen a la banda de valencia reflejen cambios en el estado químico del Mo.

7.3 Efecto de los diferentes procedimientos de limpieza

Antes de introducir la muestra a la cámara de UAV se efectúa el proceso usual de desgrasado utilizado por el laboratorio en todos los elementos, consistente en sumergir la muestra en alcohol isopropílico y luego en ciclohexano, ambos casos en presencia de ultrasonido. Existen en la literatura diferentes procedimientos de limpieza recomendados para la obtención de Mo puro a partir de la chapa adquirida una vez introducida en la cámara [15, 16]. Todos involucran calentamientos y bombardeos. Como las muestras poseen diferentes contaminantes que segregan a la superficie durante el calentamiento, la primer etapa será siempre calentar hasta las temperaturas que serán usadas en etapas posteriores. Las sustancias segregadas se quitan con bombardeos con Ar^+ . Cuando ya nada segrega se puede pasar a la segunda etapa de limpieza. En este momento la contaminación no procede de la propia muestra sino de las superficies que la rodean y generan la atmósfera residual junto al pequeño reflujo de aceite proveniente de las bombas. Recordemos que cada proceso de limpieza colabora en contaminar la cámara de UAV. Un ejemplo son los gases desorbidos por el entorno de la muestra al calentarla, otro los gases

ingresados o arrancado de las paredes de la cámara durante el bombardeo. La temperatura del calentamiento se encuentra limitada por la termocupla tipo K adosada al dorso de la muestra que, según el manual [17], no permite ser calentada a más de 1144 K por largos períodos, principalmente debido a cambios en su composición (aleación de NiCr) por el Cr que se evapora en vacío a esa temperatura. Los masivos barrotos de cobre del soporte evitan mayores problemas durante los calentamientos de la muestra. Cortos períodos de calentamiento de la muestra en alta temperatura seguidos de lapsos suficientes para disipar el calor del entorno alivian este asunto. El problema del reflujo se redujo notablemente con el uso de trampas de aceite, en particular la última trampa en la boca de la cámara, construida en cobre y refrigerada con aire líquido. Con todos los recaudos tomados la superficie presenta rastros de C y O. El C con la firma Auger de los carburos y el O mucho más estable que el considerado óxido más estable del Mo: el MoO_3 funde a 1068 K [18] mientras que este O permanece inalterado dentro de la matriz del Mo, aún en pruebas con la muestra sin termocupla y con la temperatura controlada con pirómetro óptico registrando 1518 K. A pesar de controlar la composición química en cada etapa con AES y confirmando la ausencia de cualquier otra impureza diferente al C y O, la chapa mostraba diferentes relaciones en las concentraciones de C, O y Mo en su superficie aún habiendo sido tratada toda su superficie en forma pareja. Los espectros del Mo puro (figura 1 y 2) corresponden a regiones específicas de esta muestra mientras que el resto de la superficie queda representada en la figura 4. A este sistema estable y fácilmente repetible corresponden las medidas de termodesorción reportadas a continuación.

7.4 Termodesorción del CO_2 desde la chapa de Mo

Durante los experimentos de TD, la temperatura de la chapa de Mo se midió con una termocupla tipo K con referencia a cero (agua destilada con hielo de agua destilada en equilibrio en un vaso Dewar). La diferencia de potencial se registraba en forma automática a través de una interfaz de computadora y un programa de adquisición desarrollado por un miembro del laboratorio [19]. Las funciones para convertir tensión del termopar en temperatura en la escala de Kelvin son del manual [17].

La superficie se controla por AES antes de cada adsorción previa a la desorción. En algunos casos se recurrió al calentamiento flash hasta 1150 K para asegurar que la adsorción comience con un cubrimiento nulo. También se verificó que la superficie (su espectro AES) no cambia al terminar una termodesorción. La figura 4 es el paradigma de estos espectros debido a que no se observan cambios de intensidad superior al nivel de ruido ni cambios en la forma de los picos.

Se utilizó el gas CO_2 99.995% de pureza nominal provisto por la firma Messer-Griessheim de Alemania. La presión parcial de este gas se siguió durante la experiencia con el espectrómetro de masa cuadrupolar usado normalmente para medir la atmósfera residual en la cámara de UAV.

Para asegurar que las partículas detectadas proviniesen de la cara controlada de la muestra se utilizó una boquilla desarrollada en el laboratorio. La cámara se encontraba en buenas condiciones de limpieza antes de la experiencia. La presión de la atmósfera residual era de $2.4 \cdot 10^{-8}$ Pa, compuesta principalmente de H_2 , los demás gases mantenían una presión parcial $< 10^{-10}$ Pa.

El gas, al ingresar desde la garrafa comercial hasta la cámara de UAV, se puede contaminar, esencialmente por arrastre de gases. Para controlar esto se tomó un espectro de masas en flujo de CO_2 a presión total de $2.4 \cdot 10^{-6}$ Pa (ver figura 5). Como la presión de la atmósfera residual era dos órdenes de magnitud inferior, el espectro de masas sólo refleja a la composición del gas ingresado, este era constante en la proporción $\text{CO}_2:\text{H}_2$ 1:1.26. Se calculó usando la sensibilidad relativa al N_2 del manual [20] para 100 eV de energía de ionización ($\text{H}_2 = 0.44$; $\text{H}_2\text{O} = 0.90$; $\text{CO}_2 = 1.40$; $\text{CO} = 1.05$). Los picos correspondientes a los fragmentos de la molécula de CO_2 sirven para calcular el patrón de cracking. Los resultados son $\text{CO}_2 = 100$ (100); $\text{CO} = 7.10$ (13.0); $\text{O} =$

11.99 (16.0) y $C = 9.05$ (9.7), entre paréntesis se indican los resultados del manual [20] para 90 eV de energía de ionización. No hay indicios de moléculas doblemente ionizadas.

Se realizó una serie de experimentos para determinar energías de activación de la termodesorción y orden de reacción. La energía de activación de la desorción es igual a la de activación de la adsorción más el calor de adsorción., pero en superficies de metales de transición se cree que moléculas simples como O_2 , CO_2 , CO , H_2 y N_2 no requieren activación para la adsorción. Esta es la razón por la que se considera a la energía de activación de la desorción una buena aproximación al calor de adsorción [21]. Para lograr este objetivo se utilizó la chapa de Mo en el estado estable de limpieza con oxígeno. Luego de las termodesorciones se comprobó el estado superficial y ningún cambio se observó.

7.4.1 La primera serie.

Consistió en adsorber CO_2 a baja temperatura (~ 107 K) de 2 L hasta 20 L aumentando la dosis en 2 L cada vez siguiendo la intensidad de corriente de la relación masa / carga 44 correspondiente al ión CO_2^+ y luego todo fue repetido para la relación masa / carga 28 que corresponde al ión CO^+ .

El calentamiento de la muestra se realizó en todos los casos por efecto Joule con igual corriente (11.5 A). Cabe aclarar que, a igual tiempo desde conectada la corriente, la temperatura difiere ligeramente porque no se parte de idéntica temperatura inicial de la muestra y su entorno.

La velocidad de calentamiento promedio fue de ~ 80 K / seg.

Como el calentamiento no es estrictamente lineal, para el análisis de los picos encontrados se ha calculado la velocidad de calentamiento promedio de cada pico y cada espectro. La recta que aproxima difiere en 0.01% de la curva real de temperatura versus tiempo, por debajo del error estimado al medir temperaturas (2% para temperaturas > 273 K, no está en tablas el error para temperaturas menores). Antes de cada adsorción se realizó un calentamiento relámpago hasta 1150 K para asegurar que la superficie quede libre de adsorbatos y evitar cualquier reordenamiento de la superficie que no provenga de la interacción con el CO_2 .

- La señal del CO_2^+

En espectros donde se siguió al ión CO_2^+ una gran estructura aparece al comienzo con un hombro y un máximo. Esto se interpreta como formado por dos picos, de donde supondremos la existencia de dos tipos de sitios donde el CO_2 se ha adsorbido.

El mejor ajuste se logra proponiendo una forma gaussiana para el primer pico y otra gaussiana modificada para tomar en cuenta la cola, que la estructura muestra, hacia temperaturas mayores (ver figura 6). A continuación la expresión analítica de las funciones gaussiana y gaussiana modificada [22]:

$$y = a_0 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t-a_1}{a_2} \right)^2} \quad \text{ecuación 5}$$

$$y = a_0 e^{\frac{a_2^2}{2a_3^2} + \frac{t-a_1}{a_3}} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{t-a_1}{a_2} - \frac{a_2}{a_3} \right) \right] \right\} \quad \text{ecuación 6}$$

Los parámetros a_0 , a_1 y a_2 son respectivamente, la altura, el centro y el ancho. El parámetro a_3 , propio de la gaussiana modificada, determina su caída exponencial. Se utilizó para los ajustes una aplicación comercial [23] que emplea el algoritmo de Ajuste por Cuadrados Mínimos no Lineal, el algoritmo de Levenberg – Marquardt y el método Simplex.

El primer dato a considerar es la temperatura a que aparece el máximo de la señal. Esta es constante para los dos picos: Pico 1 = 132.5 ± 0.6 K y Pico 2 = 159.9 ± 0.6 K. Por ser la

temperatura independiente de la cobertura se deducen del modelo de Polanyi-Wigner las conclusiones:

- la reacción es de primer orden y
- la energía de activación de la desorción es independiente del cubrimiento.

Con estos datos, suponiendo un factor de frecuencia ($\nu_i = 10^{13}$ Hz), se puede calcular la energía de activación de la desorción E_i , para cada sitio i , a partir de la expresión:

$$\frac{1}{T_{m,i}} = \frac{R}{E_i} \operatorname{Ln} \left[\left(\frac{RT_{m,i}}{E_i} \right) \frac{\nu T_{m,i}}{\beta} \right] \quad \text{ecuación 7}$$

La energía E_i se obtuvo por cálculo numérico con el método de bisección implementado en un programa en lenguaje Fortran escrito para la ocasión.

Como cada espectro TDS tiene su propia velocidad de calentamiento y temperatura del máximo (ver tabla 3), se calculó la energía en cada caso y el promedio se presenta como valor verdadero. Los resultados son $E_1 = 29.86 \pm 0.13$ kJ / mol (0.3095 ± 0.0014 eV) y $E_2 = 36.28 \pm 0.04$ kJ / mol (0.3760 ± 0.0014 eV).

Tabla 3. Resultados CO_2^+

Dosis [L]	Velocidad de calentamiento [K/seg]	Temperatura 1 [K]	Energía 1 [kJ / mol]	Temperatura 2 [K]	Energía 2 [kJ / mol]
2	83.64	132.49	29.85	160.95	36.51
4	83.48	132.47	29.84	160.38	36.38
6	83.21	131.86	29.70	159.62	36.20
8	84.50	132.03	29.73	159.63	36.19
10	83.77	131.91	29.71	159.64	36.20
12	83.74	132.62	29.88	160.05	36.30
14	84.47	133.62	30.10	160.28	36.34
16	81.59	132.18	29.80	158.70	36.01
18	81.51	133.04	30.00	159.73	36.25
20	81.81	133.01	29.99	160.38	36.40
Promedio	83.17	132.5	29.86	159.9	36.28
Desviación std.	1.13	0.6	0.13	0.6	0.14

- La señal del CO^+

Los espectros TDS siguiendo al ión CO^+ poseen una estructura a baja temperatura (100 K a 500 K) y otra en alta (800 K a 1100 K), como se ve en la figura 7.

La primera estructura se encuentra fuertemente dominada por la contribución al espectro proveniente del fragmento CO^+ de la molécula de CO_2 . Para descontar esta componente se restó una proporción del espectro TDS del ión CO_2^+ correspondiente a igual dosis. La fórmula utilizada fue

$$S = S_{\text{CO}} - aS_{\text{CO}_2} + b \quad \text{ecuación 8}$$

donde

S : señal del CO^+ proveniente de la muestra

S_{CO} : señal del CO^+ total

S_{CO_2} : señal del CO_2^+ obtenida en otro experimento en iguales condiciones

a : parámetro que considera la proporción de CO_2 que se detecta como CO^+ por cracking durante la ionización y la diferente sensibilidad con que se tomaron los espectros.

b : parámetro que compensa la diferencia en las líneas base entre las señales S_{CO} y S_{CO_2} .

El parámetro a se calcula con el método de los Cuadrados Mínimos. El parámetro b se calcula para que la región entre 550 K y 750 K, que no tiene picos ni la cola de ninguna función, tuviera media nula. El resultado se presenta en la figura 8.

La presencia de una señal S no nula implica la adsorción disociativa de la molécula de CO_2 sobre esta superficie.

La señal S se ajusta convenientemente con tres funciones, una gaussiana y dos gaussianas modificadas. Al igual que en el caso de la señal del CO_2^+ , se supone la presencia de tres sitios en la superficie estudiada capaz de adsorber CO , cada uno con su propia energía. Los resultados del ajuste se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 4. Resultados CO^+

Dosis [L]	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Temperatura [K]	Velocidad de calentamiento [K/seg]	Temperatura [K]	Velocidad de calentamiento [K/seg]	Temperatura [K]	Velocidad de calentamiento [K/seg]
2	251.55	75.86	311.44	83.42	920.22	80.60
4	252.73	76.13	314.07	83.59	924.74	80.77
6	250.51	75.96	293.43	83.58	920.79	80.68
8	248.91	76.09	322.23	83.54	920.70	80.68
10	247.11	75.55	329.09	83.15	912.91	80.47
12	246.91	76.32	321.61	83.63	913.70	80.22
14	246.83	75.70	318.80	83.18	907.28	80.46
16	245.02	75.72	306.63	83.25	907.99	80.38
18	243.99	75.61	317.20	83.06	911.24	80.17
20	245.88	75.62	319.72	83.18	913.11	80.38
Promedio	247.94	75.86	315.42	83.36	915.27	80.48
Desv std	2.88	0.26	9.91	0.22	5.96	0.20

La temperatura del máximo de cada función muestra una desviación estándar mayor que en el caso de la señal de CO_2^+ . Esta observación lleva a calcular las energías de adsorción suponiendo otras opciones además del caso $n=1$ con energía independiente de la dosis.

Cálculos suponiendo $n=1$ con energía independiente de la dosis

Se usa la ecuación 7 en los tres picos. El resultado en la tabla siguiente.

Tabla 5. Energías para una desorción con $n=1$ y energía independiente del cubrimiento

Dosis [L]	Energía 1 [kJ/mol]	Energía 2 [kJ/mol]	Energía 3 [kJ/mol]
2	58.16	72.30	221.89
4	58.43	72.93	223.00
6	57.91	67.97	222.02
8	57.52	74.89	222.00
10	57.10	76.55	220.08
12	57.04	74.74	220.30
14	57.03	74.08	218.68
16	56.60	71.15	218.86
18	56.36	73.69	219.69
20	56.81	74.30	220.14

Promedio	57.3	73.3	220.7
Desviación estándar	0.7	2.4	1.5

El pico 2, con máximo en 315 K, es el más ancho de los tres, por lo que se espera una mayor incerteza en la temperatura del máximo, no exhibe una tendencia en la temperatura del máximo al aumentar la dosis.

En los picos 1 y 3, la temperatura del máximo decrece con el aumento de la dosis de CO₂. Las posibilidades son entonces de que sea una reacción de segundo orden con energía de activación fija o de primer orden con energía dependiente del cubrimiento.

Cálculos suponiendo n=2 con energía independiente de la dosis

Para la reacción de segundo orden con energía de activación fija, se cumple que:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{E} \ln \left[\frac{\nu_2 R}{E \beta} \varepsilon T_m^2 \right] \quad \text{ecuación 9}$$

En lugar del cubrimiento σ se usó la exposición ε , considerándola proporcional al cubrimiento. De la expresión se percibe inmediatamente que la temperatura del máximo depende del cubrimiento inicial. Al factor de frecuencia (típicamente $\nu = 10^6$ Hz) se le agregó un subíndice 2 para distinguirlo del usado en cinéticas de primer orden y porque contiene el factor de proporción entre el cubrimiento y la exposición.

Para calcular la energía E y el factor de frecuencia ν_2 se ajustó el miembro derecho de la ecuación 9, por el algoritmo de Levenberg – Marquardt, al miembro izquierdo.

Las energías obtenidas para los picos 1 y 3 son: 77 ± 10 kJ / mol y 281 ± 14 kJ / mol. Se descarta este modelo de desorción por ser el error relativo en la energía calculada mayor al obtenido en el caso anterior.

El modelo de desorción que ajusta los datos experimentales aumentando sólo un paso la complejidad es el caso de primer orden de reacción con energía dependiente del cubrimiento. El supuesto más simple es el de una dependencia lineal de la energía con el cubrimiento:

$$E = E_0 + \alpha \varepsilon \quad \text{ecuación 10}$$

Cálculos suponiendo n=1 con energía dependiente de la dosis

La ecuación 7 se transforma en este caso en

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{E} \ln \left[\left(\frac{RT_m - \alpha \varepsilon}{E_0 + \alpha \varepsilon} \right) \frac{\nu T_m}{\beta} \right] \quad \text{ecuación 11}$$

Los datos deben permitir ajustar E_0 y α . Se usó el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en el Origin. Se supone un factor de frecuencia, como es usual, de $\nu = 10^{13}$ Hz (dejado como parámetro se ajusta con $1.2 \cdot 10^{13}$ Hz). Los resultados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Energías en el modelo n = 1 con energía dependiente del cubrimiento.

Función	Temperatura [K]	E_0 [kJ / mol]	α [kJ / mol-L]
1	248	59.4 ± 0.3	$-4.7 \cdot 10^{-4} \pm 7.1 \cdot 10^{-5}$
3	915	229.0 ± 3.4	$-3.3 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$

El error relativo en el ajuste de E_0 indica que es buen modelo para los casos de 248 K (0.5%) y 915 K (1.5%). Este modelo se descarta porque el valor de α es tan bajo, que la corrección en la energía para cada dosis investigada es menor en todo caso al error en E_0 .

Respecto a las incertezas, cabe acotar que la señal del CO^+ se adquiere con un orden más alto de ganancia que la del CO_2^+ , y al espectro resultante se le restó la contribución por fragmentación del CO_2 que era 7 veces superior en intensidad a cualquier otro pico del CO^+ proveniente de la muestra.

7.5 Conclusiones de la termodesorción del CO_2 de la chapa de Mo oxidado

La serie de experimentos realizados permiten proponer un esquema de interacción de la molécula de CO_2 adsorbida a 107 K sobre el Mo oxidado.

De los espectros TDS siguiendo la señal de CO_2^+ se concluye:

- la existencia de dos tipos de sitios de adsorción, uno con temperatura de desorción 132.5 K y otro 159.9 K,
- ambos sitios desorben con una reacción de primer orden,
- la energía de activación de la desorción es independiente del cubrimiento y
- las bajas energías de activación indican que la molécula de CO_2 se encuentra *fisisorbida* en la chapa.

Las conclusiones para la señal del CO^+ son:

- la señal no nula implica la adsorción disociativa de una parte pequeña del CO_2 ,
- existen tres tipos de sitios de adsorción, con temperaturas de desorción de 248 K, 315 K y 915 K;
- desde todos los sitios se desorbe con una reacción de primer orden.
- En los sitios de 248 K y 915 K se buscó una dependencia de la energía con el cubrimiento, dando por resultado que la energía de activación disminuye con la cobertura, por lo que el potencial de interacción entre vecinos sería repulsivo. Sin embargo, este tratamiento fue descartado por lo pequeño del acople.
- el sitio de 315 K es el más ancho y se ajusta con energía de activación independiente del grado de cubrimiento. La relación señal / ruido no permite discriminar si se compone de varios picos poco intensos.

7.6 Evolución de los espectros AES del Mo oxidado durante la exposición al CO_2

La figura 9 muestra la evolución de los espectros Auger de la chapa de Mo oxidado con la exposición al CO_2 gaseoso tomados con 2 keV de energía de excitación y 1 V_{pp} de modulación. Ningún cambio notable sucede por la exposición creciente al CO_2 salvo el esperable crecimiento del pico de C KLL (272 eV). El Mo $M_{4,5}N_{2,3}V$ (186 eV) decrece en intensidad y mantiene la posición, tal como se espera de una especie mientras que es tapada por otras especies. El O KLL (510 eV) mantiene su intensidad y decrece levemente su posición en energía. Esto se explica porque el O recién adsorbido del CO_2 compensa el de la superficie que es tapado, pero tiene su transición AES a menor energía. El último espectro, indicado con la letra G, fue tomado en un punto virgen un milímetro debajo del punto anterior, elegido así porque el haz mide 0.4 mm de diámetro. No se observa ningún cambio, por lo tanto se concluye que el haz no afecta en esta resolución al sistema.

El detalle de la transición Auger del carbono adsorbido se muestra en la figura 10 (2 keV de energía de excitación y 1 V_{pp} de modulación). Se observa que mientras la dosis aumenta la forma [24] se ensancha, la posición del mínimo se corre hacia menores energías (de 274 eV a 272 eV) y la intensidad aumenta.

El último espectro, indicado con la letra G, fue tomado en un punto virgen un milímetro sobre el punto anterior. En él se percibe menor intensidad, por lo que se concluye que algún efecto ha causado el haz de electrones.

Al considerar la forma del C KLL a lo largo de la exposición, destaca inmediatamente que la forma NO corresponde al típico carbono amorfo.

Todos los espectros son TIPO CARBURO. Esto sigue de observar las ondas que exhiben entre 240 eV y 265 eV.

Se descarta el caso de ligadura con el Mo por falta de cambio en la forma o posición del Mo M_{4,5}N_{2,3}V, por lo tanto el C se encuentra ligado al oxígeno.

7.6.1 Dependencia del Cubrimiento con la Exposición

Para calcular el coeficiente de adhesión s es conveniente introducir el cubrimiento superficial en las ecuaciones. Se define el cubrimiento superficial σ como el número de átomos de carbono adsorbidos por cada átomo de la superficie,

$$\sigma = \frac{N_C^{ads}}{N_{Mo+O}^S} \quad \text{ecuación 11}$$

Con el uso de cocientes de intensidades Auger, muchos factores propios del espectrómetro y de la transición involucrada son cancelados (ver capítulo 3 para más detalles). Surge la cuestión de determinar la conveniencia de usar a) la intensidad superficial de un espectro bajo el supuesto de que no han cambiado los parámetros del espectrómetro durante el experimento o, b) para cada espectro, calcular la intensidad superficial con un modelo para la caída de la señal con el material adsorbido. El control realizado sobre los parámetros experimentales apoya al método a) y el error en los parámetros del modelo desalienta el método b), por lo tanto se usará el método a).

Los valores calculados para las sensibilidades respecto al Mo a partir del manual de Auger [obra citada en el Cáp. 3, cita 3.1]: α_{C272} grafito = 1.00; α_{C272} carburo = 0.72; α_{O510} = 4.14.

Supongamos que el Mo oxidado estable esté formado por una capa homogénea hasta la profundidad de análisis, cuya composición en fracciones molares es $X_{Mo} = 8/9$, $X_O = 1/9$.

El espectro Auger de la transición del carbono que crece durante la exposición tiene forma mucho más cercana al carburo que al grafito o al carbono amorfo, por lo que para calcular concentraciones se usa el factor de sensibilidad propio del carburo. Las concentraciones en sistemas de varias capas se calculan a partir del ajuste de Chang [25].

El sistema en este caso es un sustrato homogéneo de estequiometría Mo₈O₁ con el CO₂ adsorbido. Se supone:

- 1) tantos sitios de adsorción como átomos en la superficie de nuestro sustrato,
- 2) que cada molécula adsorbida de CO₂ usa tres sitios esté o no disociada y
- 3) que el crecimiento es capa por capa (modo Frank – van der Merwe [26]).

Del primer supuesto se tiene que la densidad de partículas por unidad de área del adsorbato es igual a la del sustrato en cada capa adsorbida. La fracción molar del carbono en el adsorbato es 1/3.

Suponiendo que el volumen de cada átomo no depende de su entorno, la densidad de partículas de una mezcla de l componentes se calcula de:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^l \frac{X_i}{\rho_i} \quad \text{ecuación 12}$$

Usando $\rho_{Mo} = 64.02 \text{ nm}^{-3}$, $\rho_O = 42.91 \text{ nm}^{-3}$, se calcula $\rho = 60.70 \text{ nm}^{-3}$ para ser usado en la expresión de la cantidad de partículas en el sustrato por capa y por unidad de área:

$$N_{Mo+O}^S = \rho^{2/3} \quad \text{ecuación 13}$$

Con la densidad calculada se tiene $N_{Mo+O}^S = 15.45 \text{ nm}^{-2}$

En este marco se deducen [25, 26, 27] las siguientes relaciones para el cubrimiento y entre la intensidad Auger y el grosor $d(i)$ de la capa adsorbida para cada exposición i ,

$$\sigma(i) = \frac{1}{3} \rho^{1/3} d(i) \quad \text{ecuación 14}$$

$$\frac{A_C(i)}{A_{Mo}(i)} = \frac{\alpha_{Mo}}{\alpha_C} \frac{I_C(i)}{I_{Mo}(i)} = \frac{X_C}{X_{Mo}} \frac{\lambda_C}{\lambda_{Mo}} \frac{1 - e^{-d(i)/\lambda_C}}{e^{-d(i)/\lambda_{Mo}}} \quad \text{ecuación 15}$$

$$\frac{I_C(i)}{I_{Mo}(i)} = 0.326 e^{d(i)/\lambda_{Mo}} (1 - e^{-d(i)/\lambda_C}) \quad \text{ecuación 16}$$

Para calcular la longitud de atenuación (LA) de los electrones provenientes del Mo y del C a través del adsorbato se considera la relación propuesta por Seah (obra citada en el capítulo 3, la relación es la ecuación 11) para el caso de óxidos. Los resultados obtenidos son: $\lambda_{Mo} = 0.97 \text{ nm}$; $\lambda_C = 1.16 \text{ nm}$. Observemos que $\alpha_C X_C \lambda_C / \alpha_{Mo} X_{Mo} \lambda_{Mo} = 0.326$

Con esto se calcula $d(i)$ de la ecuación 16 (para el caso se implementó en lenguaje Fortran un pequeño programa con el método de bisección) y de la ecuación 14 se calcula el cubrimiento.

El caso de la adsorción a 107 K

Se realiza la exposición al CO_2 gaseoso del sustrato de Mo oxidado mantenido a 107 K. Este experimento investiga el momento de la adsorción previo a las termodesorpciones. En la figura 11 se muestra el cociente de señales Auger medido durante la exposición.

Considerando que el cubrimiento por CO_2 de la superficie es tres veces el cubrimiento por carbono se obtiene el resultado expuesto en la figura 12. Al ser evidentemente lineal la relación entre dosis y cubrimiento se calculan los parámetros de la recta que la ajusta: pendiente 0.0171 ± 3.10^{-4} [monocapa / L] y ordenada al origen 0.24 ± 0.02 [monocapa]. La ecuación es $\sigma_{CO_2} = 0.0171 \varepsilon + 0.24$, donde la exposición se usa en L y el cubrimiento en monocapas.

La interpretación con porcentajes dice que 1.7 % de monocapa crece por cada Langmuir de CO_2 a que se expone la superficie y que son suficientes 58 L para formar una monocapa de CO_2 (alcanzan 44 L al principio debido al .24 de monocapa del comienzo). La recta muestra que la adsorción no depende del sitio (sea del sustrato o de CO_2 adsorbido, con o sin CO_2 vecinos, con o sin disociación).

El hecho de que la ordenada al origen no sea nula implica que un modelo detallado debe considerar un comportamiento particular durante el comienzo de la exposición. Sin embargo, en este punto corresponde agregar una discusión acerca de los límites de detección en espectroscopía Auger.

Existe un límite en la detección de concentraciones en Espectroscopía Auger. Esto es debido principalmente al ruido de fondo. Se estima este valor partiendo de que una señal Auger normalizada del 1% es aceptable considerarla límite de detección de señal. No es este el límite de

cuantificación sino el mínimo tal que se sabe que existió al comienzo del experimento una traza de la especie que produce la señal, en nuestro caso Carbono. Las señales útiles a nuestro cálculo, la proveniente del C y del Mo son, por casualidad, de pobre sensibilidad al compararla con otros elementos (1:1:4 en Mo:C:O).

La técnica Auger permite mejorar estas sensibilidades y la relación señal/ruido cambiando la amplitud de modulación de la señal. Con esto se logra que más carga corresponda a igual punto del espectro aumentando la intensidad. El precio de tal esfuerzo es una disminución en la resolución. El compromiso elegido fue tal que permitiera medir sin perder la capacidad de discriminar entre señal tipo carbura o tipo grafito y entre Mo metálico y Mo oxidado.

Un segundo punto contribuyó a dificultar la cuantificación. Esto es que el adsorbato contiene 1/3 de carbono, no puro carbono, y que el sustrato tiene 8/9 de Mo.

El 1% de señal detectada corresponde a un 1% del total de átomos en una muestra homogénea. Considerando que el volumen de detección implica una LA y que el grosor de nuestra monocapa es de $\rho^{-1/3}=0.25$ nm, estimamos LA=4.6 monocapas.

El límite de detección de monocapas es $1\% * 4 * 3 * 9 / 8 * 4.6 \text{ monocapas} = 62\% \text{ monocapas}$. En estas condiciones, detectar 22% de monocapa se encuentra dentro de la incertidumbre aceptable. Esta estimación es demasiado burda y vale para cada punto de la curva cubrimiento-exposición (figura 12). La función lineal ajustada contiene 76 de estos puntos, la mayor parte alejados del límite de detección. La conclusión es que, aunque no sea plenamente confiable el valor del primer punto (21% de monocapa), sí lo es la ordenada al origen de la función lineal (24% de monocapa).

Para comprender la dificultad en precisar estos datos basta observar las intensidades relativas en la figura 9. En estas series, como en las siguientes, se usó para medir suavizado por polinomios Spline, interpolación para aumentar la densidad de puntos y búsqueda de máximos y mínimos en intervalos de energía prefijados. El programa que realiza todas estas operaciones fue desarrollado en lenguaje Fortran. Este método de medir intensidades se consideró la manera más objetiva de medir una misma serie de espectros Auger. Para validar el método se midió en forma manual y en forma automática, dando por resultado que ambos métodos coinciden en el nivel de incertidumbre usual.

7.6.2 Coeficiente de adhesión

El coeficiente de adhesión s se define como la probabilidad de que una molécula que golpee la superficie quede adsorbida. En este caso la molécula es CO_2 y la superficie el Mo oxidado. Matemáticamente se define desde la igualdad,

$$dN_{Ads}^{CO_2} = s dN_{Inc}^{CO_2} \quad \text{ecuación 17}$$

donde el diferencial de la izquierda es el número de moléculas de CO_2 por unidad de área que se adsorben y el de la derecha el número de moléculas de CO_2 incidentes desde la fase gaseosa. La ecuación 17 supone la ausencia de desorción. En caso de existir desorción la función s se denomina "coeficiente de adhesión aparente".

El coeficiente de adhesión se puede calcular con la ayuda de dos relaciones, la primera utiliza la densidad superficial N_{Mo+O}^S , y considera que $N_{Ads}^{CO_2} = N_{Ads}^C$ y que $\sigma_{CO_2} = 3 N_{Ads}^{CO_2} / N_{Mo+O}^S$

$$dN_{Ads}^{CO_2} = N_{Mo+O}^S \frac{d\sigma_{CO_2}}{3} \quad \text{ecuación 18}$$

la segunda utiliza el número de impactos por cm^2 calculada de la teoría cinética de gases ideales [28],

$$dN_{inc}^{CO_2} = (2\pi mkT)^{-1/2} d(pt)$$

ecuación 19

Simbolizando la exposición al gas CO₂ con la letra griega ε (ε = pt, recordando que 1L = 1.33 10⁻⁴ Pa seg), la relación buscada queda:

$$d\sigma_{CO_2} = \frac{3s}{N_{Mo+O}^s} \frac{1}{\sqrt{2\pi kmT}} d\epsilon$$

ecuación 20

Como se encontró una relación lineal entre el cubrimiento y la exposición, la pendiente de la recta coincide con el cociente de diferenciales, $d\sigma_{CO_2}/d\epsilon = 0.0171 \text{ monocapas/L}$. Usando que $m = 7.31 \cdot 10^{-23}$ gr; $T = 300$ K (es la temperatura del gas y no la temperatura de la superficie), resulta $s = 0.03$

A modo de referencia se pueden citar otros trabajos que investigaron el CO₂ sobre Mo puro policristalino. Los valores encontrados fueron: $s_0 = 0.6$ a $T = 300$ K [29] y $s_0 = 0.18$ a $T = 130$ K [5]. Los valores no se pueden comparar directamente porque, además de no utilizar el Mo oxidado, corresponde a modelos con coeficientes dependientes de la dosis, que no es el caso, donde el coeficiente de adhesión inicial s_0 supera al coeficiente s para exposiciones superiores a 30 L. Otro punto a considerar aparece en el trabajo [29], donde también se estudió la co-adsorción de CO₂ y O₂ sobre Mo policristalino a 300 K, usando AES y SIMS. Se encontró que la adsorción de CO₂ es inhibida parcialmente por la presencia de oxígeno fuertemente ligado a la superficie.

7.7 Cambio de la WF del Mo oxidado durante la exposición al CO₂

Se espera que la capa adsorbida tenga un campo propio que será aproximado en primer orden como un campo dipolar y producirá un consiguiente cambio en la WF. Los parámetros de los espectros AES utilizados para calcular la WF son: 2 keV de energía incidente, 1 V_{pp} de modulación, 600 medidas promediadas por punto en el rango de 26 eV a 37 eV. El sistema se puso en régimen de medida polarizando la muestra respecto a tierra con 28.046 V. La presión residual era de $2.8 \cdot 10^{-8}$ Pa, en tanto que la del CO₂ era tres órdenes de magnitud superior a cualquier contaminación detectada. Se tomó un espectro Auger confirmando que la superficie era el Mo oxidado estable. Antes de comenzar la medida se calentó la muestra en relámpago hasta 1165 K para asegurar que nada se encuentre adsorbido. La adsorción se realizó bajo presión constante de $2.0 \cdot 10^{-6}$ Pa de CO₂ manteniendo la muestra a 105 K aumentaba hasta 110 K durante la medida por efecto del haz de electrones. Los espectros se tomaron con un programa escrito al efecto que controlaba los tiempos entre espectros. Cada espectro tardaba 3.7 segundos en ser adquirido. Para minimizar el posible daño inducido por el haz incidente un obturador frente el cañón de electrones obturaba al haz en los tiempos entre espectros. Los espectros comenzaban a adquirirse cada 101 segundos que expresado en Langmuir de exposición de la muestra son 1.52L. El rango de exposición fue 0 L a 70 L. Un espectro Auger tomado al finalizar la exposición muestra que ninguna contaminación fuera del esperado aumento del carbono y el oxígeno se halla sobre la superficie. En la figura 13 se muestra las medidas experimentales junto con un ajuste logrado con la expresión:

$$\Delta\phi = a(1 - e^{-\epsilon/b})$$

ecuación 21

donde ε es la exposición en L y Δφ es el cambio de la WF en eV. El resultado del ajuste arroja de resultado un valor de $a = 0.49 \pm 0.01$ eV y $b = 7.0 \pm 0.7$ L.

7.7.1 Relación entre WF y cubrimiento

El modelo más sencillo que describe el cambio en la WF ($\Delta\phi$) durante la exposición supone la formación de un campo dipolar superficial generado por las moléculas adsorbidas, originalmente propuesto por Langmuir [30] (encuadrado en el modelo del sustrato estático). El $\Delta\phi$ se calcula considerando un condensador de placas paralelas de donde se encuentra la ecuación de Helmholtz:

$$\Delta\phi = \frac{eN_{Ads}^{CO_2} \mu_n}{\epsilon_0} \quad \text{ecuación 22}$$

donde, e es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío y μ_n es la componente perpendicular a la superficie del momento dipolar de la molécula de CO_2 adsorbida. Utilizando el cubrimiento y N_{Mo+O}^S ,

$$\Delta\phi = \left(\frac{eN_{Mo+O}^S \mu_n}{\epsilon_0} \right) \sigma \quad \text{ecuación 23}$$

de la ecuación 21 y la linealidad entre cubrimiento y exposición, se despeja μ_n .

$$\mu_n = \frac{\epsilon_0}{eN_{Mo+O}^S} \frac{\Delta\phi}{\sigma} = \frac{\Delta\phi}{\sigma} \cdot 0.17 D \quad \text{ecuación 24}$$

En la ecuación 24 el cambio en la WF se introduce en eV. La figura 14 muestra la gráfica del momento dipolar normal a la superficie contra la exposición usando las formulas analíticas con que el aumento en el cubrimiento y el cambio en la función trabajo fueron ajustados. Suponiendo válidas estas fórmulas cuando el cubrimiento se acerca a cero se calcula el momento dipolar normal inicial.

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \mu_n(\sigma) = 0.70 D$$

En la referencia [5] se encuentra un $\mu_n = 0.12 D$ constante para CO_2 adsorbido sobre Mo puro a 130 K.

La referencia [31] indica que:

- usualmente la WF no es proporcional a la concentración de adsorbato excepto a muy bajos cubrimientos ($\sigma < 0.1$) y
- el dipolo superficial puede aparecer por la transferencia de carga entre el adsorbato y el sustrato.

Cualquiera de estas observaciones puede explicar que el momento dipolar normal a la superficie, calculado con la ecuación 24, no sea una constante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Heiland and E. Taglauer, *Surf. Sci.* **68**(1977)96.
- [2] R. Glang, R. A. Holmwood and J. A. Kurtz, *High Vacuum Technology*, en: *Handbook of Thin Film Technology*, Eds. L I. Massel y R. Glang, MacGraw – Hill, New York, 1970.
- [3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, (c) 1998, 1999 by IBM Co. Esta aplicación utiliza un algoritmo publicado en:
 - J. P. Biersack, L. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* **174**(1980)257.

-
- [4] H. P. Klug y L. E. Alexander, en: *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- [5] Tesis de Luis Demetrio López-Carreño, UNLP, 1997.
- [6] J. T. Grant, T. W. Haas, *Surf. Sci.* **23**(1970)347.
- [7] D. Briggs, P. M. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., 1983.
- [8] M. P. Seah, G. C. Smith, M. T. Anthony, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**(4)(1987)1221-1222.
- [9] M. F. Chung, L. H. Jenkins, *Surf. Sci.* **21**(1970)253.
- [10] E. H. S. Burhop, "The Auger Effect and Other Radiationless Transitions.", Cambridge Univ. Press, London and New York, 1952.
- [11] Explicación junto con la tabla de energías calculadas: F. P. Larkins, *Atomic Data and Nuclear Tables* **20**(1977)311.
- [12] P. G. Lurie, J. M. Wilson, *Surf. Sci.* **65**(1977)476.
- [13] T. W. Haas, J. T. Grant, J. Dooley, *Phys. Rev.* **1**(4)(1970)1449.
- [14] I. Bergstrom, R. D. Hill, *Arkiv Fysik* **8**(1954)21.
- [15] American Society for Testing and Materials, *Surf. and Interface Anal.* **11**(1988)119-124.
- [16] M. Grunze, H. Ruppender, O. Elshazly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(1988)1266-1275.
- [17] Thermocouples Reference Tables Based on the IPTS-68, NBS MN 125, (1974).
- [18] T. Leisegang, A. A. Levin, J. Walter, and D. C. Meyer, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 1/2(2005)95-102.
- [19] AQ211SPL, de G. A. Benitez, versiones del año 2001, La Plata.
- [20] Quadrupole Mass Spectrometer, QMG 125, Balzers, BK 800 125 BE, Liechtenstein, 1990.
- [21] I. Toyoshima, G. A. Somorjai, "Heats of Chemisorption of O₂, H₂, CO, CO₂, and N₂ on Polycrystalline and Single Crystal Transition Metal Surfaces", Marcel Dekker (Inc.), 1979.
- [22] Joe P. Foley, *Anal. Chem.* **59**(1987)1984-1987.
- [23] Microcal Origin, versión 5, Microcal Software Inc., C 1997.
- [24] D. E. Ramaker, *Appl. Surf. Sci.* **21**(1985)243-267.
- [25] C. C. Chang, *Surf. Sci.* **48**(1975)9-21.
- [26] M. Tomellini y G. A. Attard, *Surf. Sci. Lett.* **245**(1991)L179-L184.
- [27] S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccacci, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (2) (1985)387.
- [28] Ver el párrafo 1.1.2 de esta tesis o Velocidad de efusión en distribuciones de Maxwell en: R. K. Pathria, "Statistical Mechanics", Pergamon Press, 1986.
- [29] P. H. Dawson, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1) (1979)1.
- [30] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **54**(1932)2798. También: J. B. Taylor, I. Langmuir, *Phys Rev.* **44**(1933)423.
- [31] G. A. Somorjai, "Chemistry in two dimensions surfaces", Capítulo 2, pág. 72, Cornell University Press, 1981, Ithaca, EEUU.

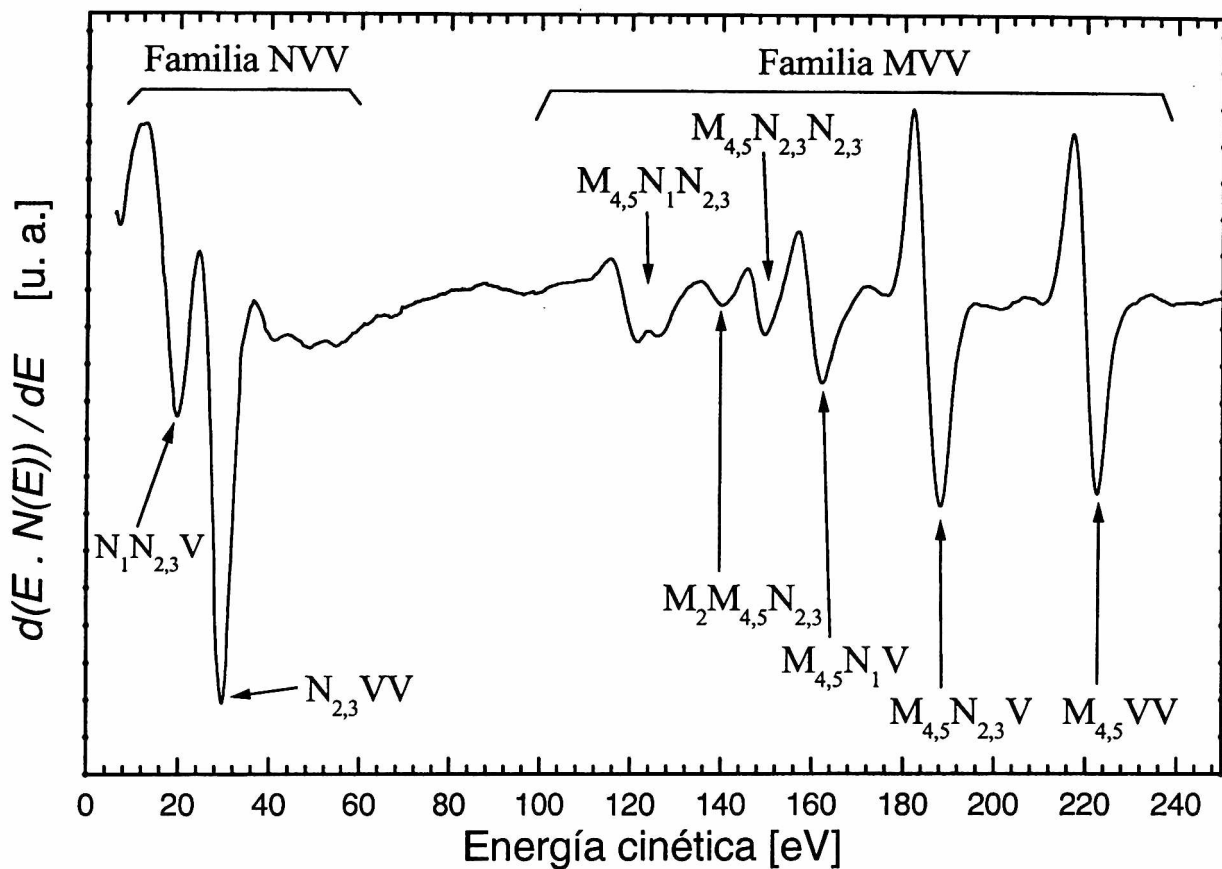


Figura 1. Espectro Auger de la chapa de Mo limpia. Se indican las familias NVV (10-60 eV) y MVV (100-240 eV).

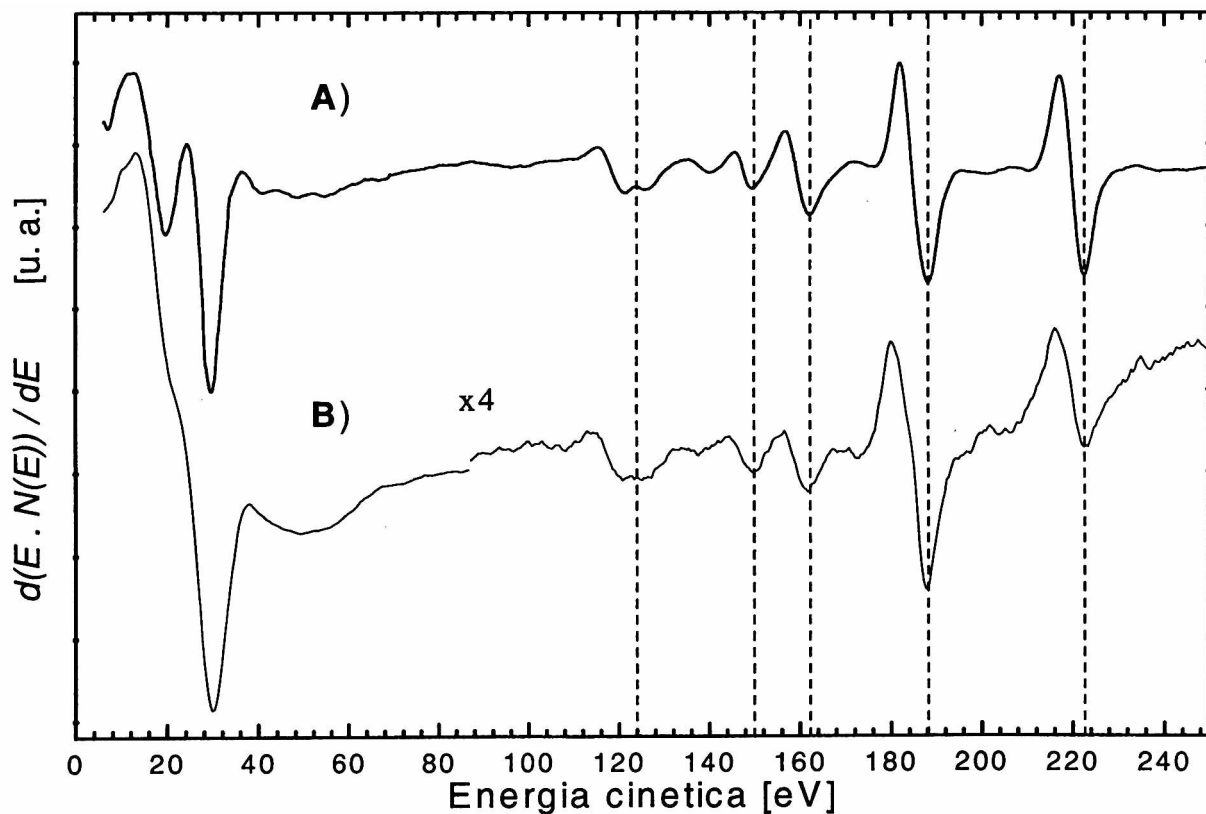


Figura 2. En la parte A) el espectro Auger de la chapa de Mo limpio tomada con 2000 eV de energía de excitación. En la parte B) el espectro de Mo excitado con 400 eV. La comparación muestra a los picos que se inician en huecos M_4 o de menor energía. Las transiciones $M_{4,5}XX$ se muestran con una línea punteada. El Mo del caso B) tenía contaminación con Ca y O.

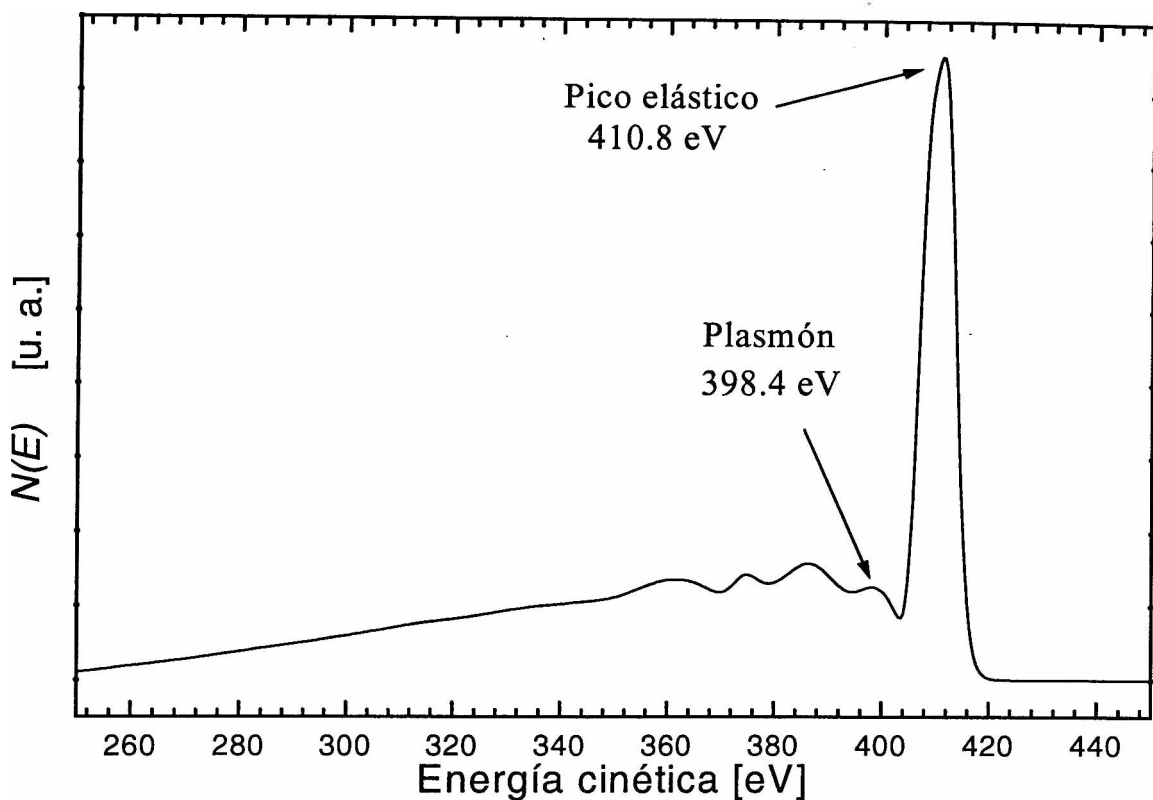


Figura 3. Espectro adquirido ($1 V_{pp}$) en el rango donde se encuentra ubicado el pico elástico. Corresponde al espectro de la figura 2 parte B). Se observan los picos de pérdida por plasmones. Los electrones provenientes de transiciones Auger también tienen sus propias pérdidas detectables en espectros detallados como pequeñas ondulaciones que acompañan a los picos principales. La primera ondulación se espera a $(410.8 - 398.4 \text{ eV}) = 12.4 \text{ eV}$.

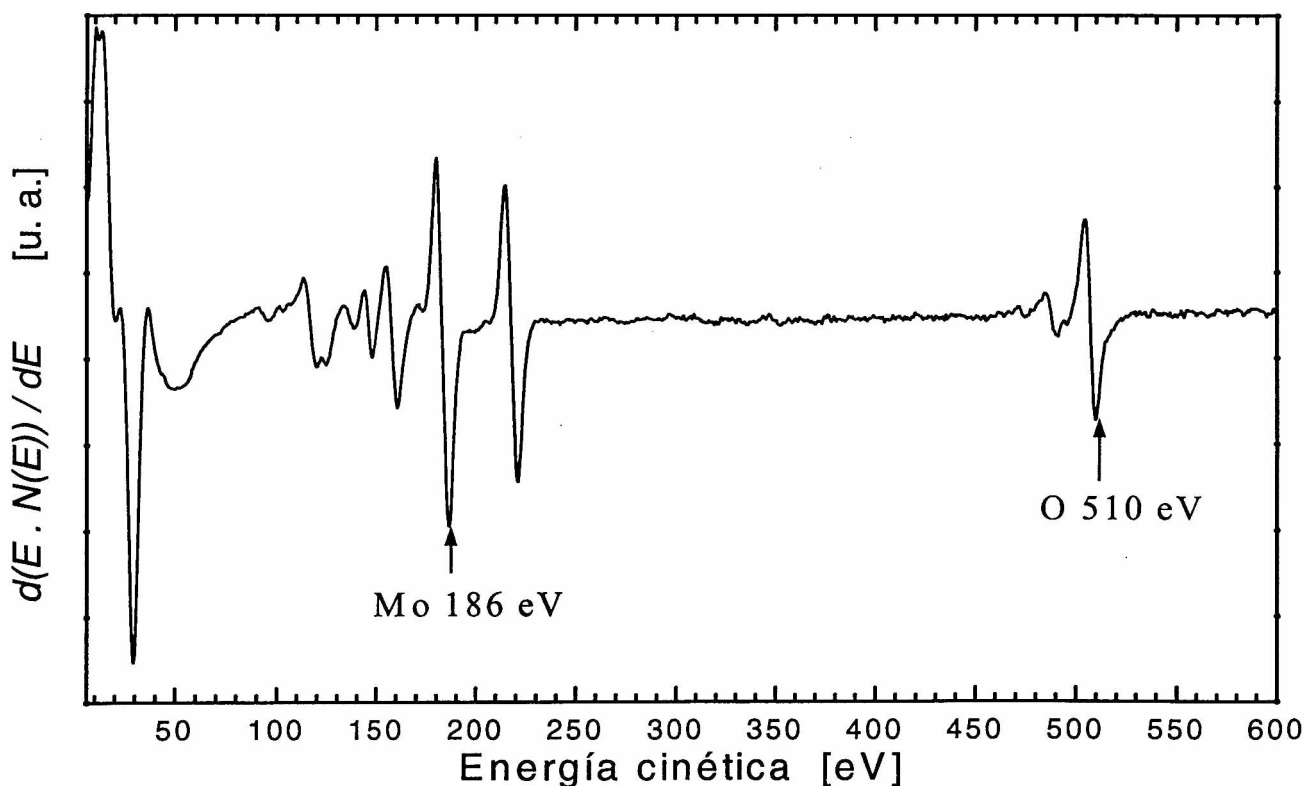


Figura 4. Se grafica el espectro de la superficie estable. Los parámetros de adquisición son $1V_{pp}$ y 2000 eV de energía de excitación.

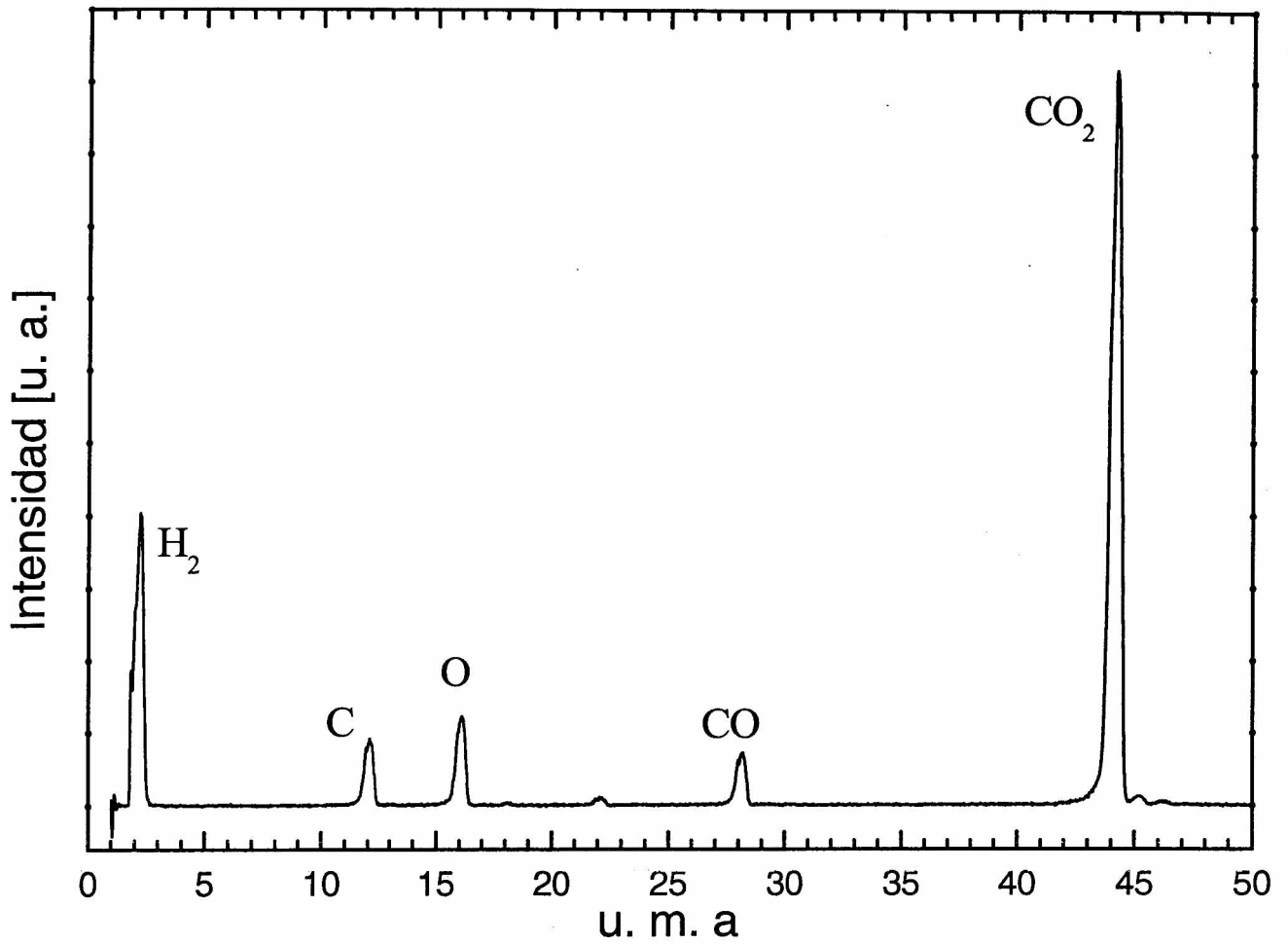


Figura 5. El eje de las abscisas muestra la relación masa/carga. El eje de las ordenadas la corriente de iones detectada. Para obtener las presiones parciales se debe dividir cada intensidad por el coeficiente de sensibilidad para cada gas, por lo que primero se identifican los gases correspondientes a cada pico. Los contaminantes detectados fueron el H_2 y H_2O , los picos de C y CO provienen de la rotura de la molécula de CO_2 al ser ionizada en el espectrómetro (patrón de craking).

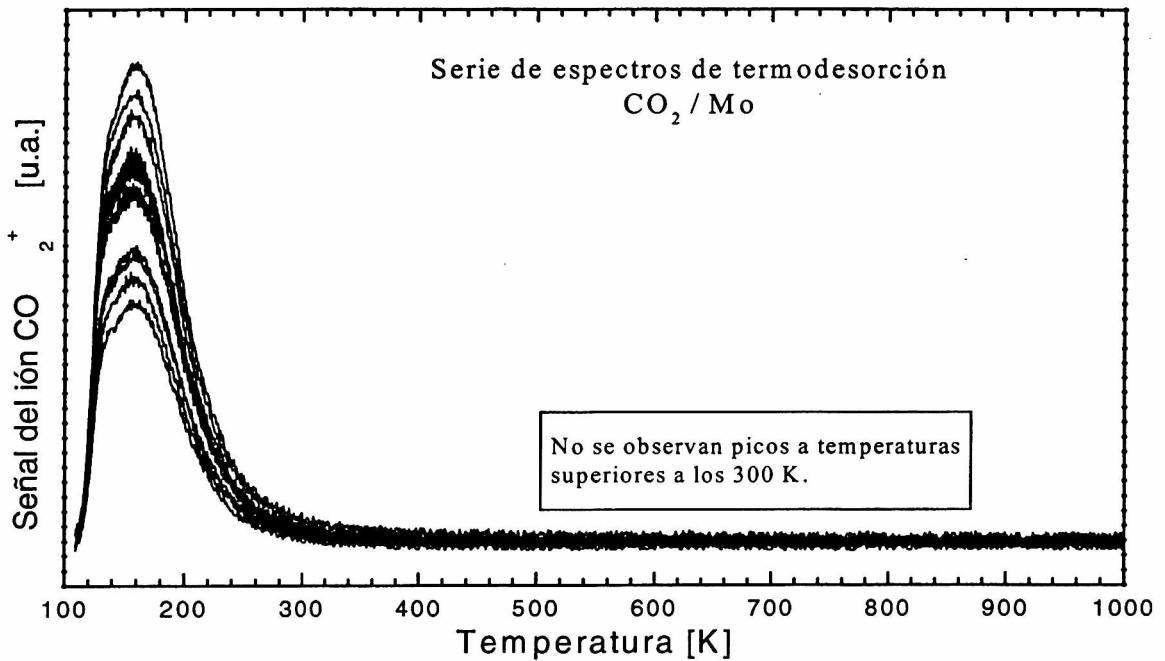


Figura 6. Serie de espectros TDS sobre la chapa de Mo. Se ha seguido la señal del ión CO₂⁺. La velocidad de calentamiento fue de ~80 K/seg. La adsorción del CO₂ se realizó a ~107 K. Los espectros difieren en la exposición al CO₂ en 2 L entre sí (de 2 a 20 L). Se observa una única estructura entre 100 K y 300 K. Cerca del máximo se observa el hombro. De 220 K a 300 K se encuentra la cola que lleva a utilizar una gaussiana modificada para la convolución.

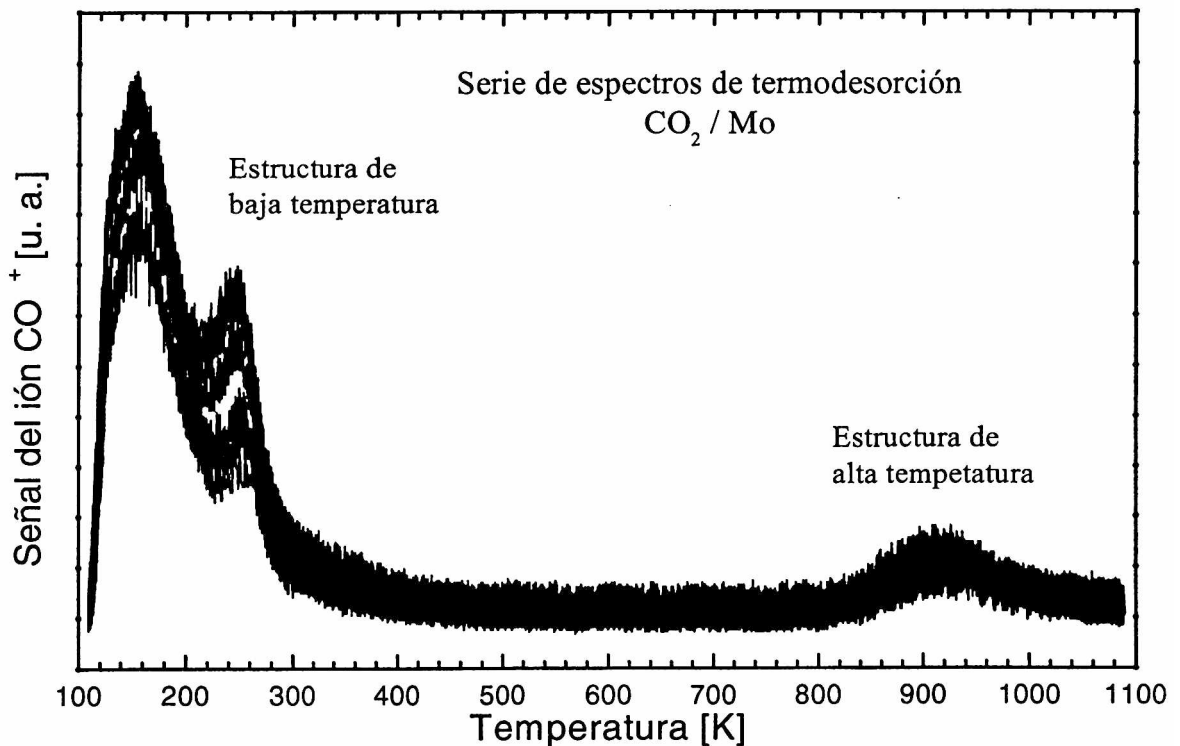


Figura 7. Serie de espectros TDS sobre la chapa de Mo. Se ha seguido la señal del ión CO⁺. La velocidad de calentamiento fue de ~80 K/seg. La adsorción del CO₂ se realizó a ~107 K. Los espectros difieren en la exposición al CO₂ en 2 L entre sí (de 2 a 20 L). Se observan dos estructuras, una de 100 K a 500 K y otra de 800 K a 1100 K. La primera estructura se encuentra dominada por contribuciones de fragmentos de la molécula de CO₂.

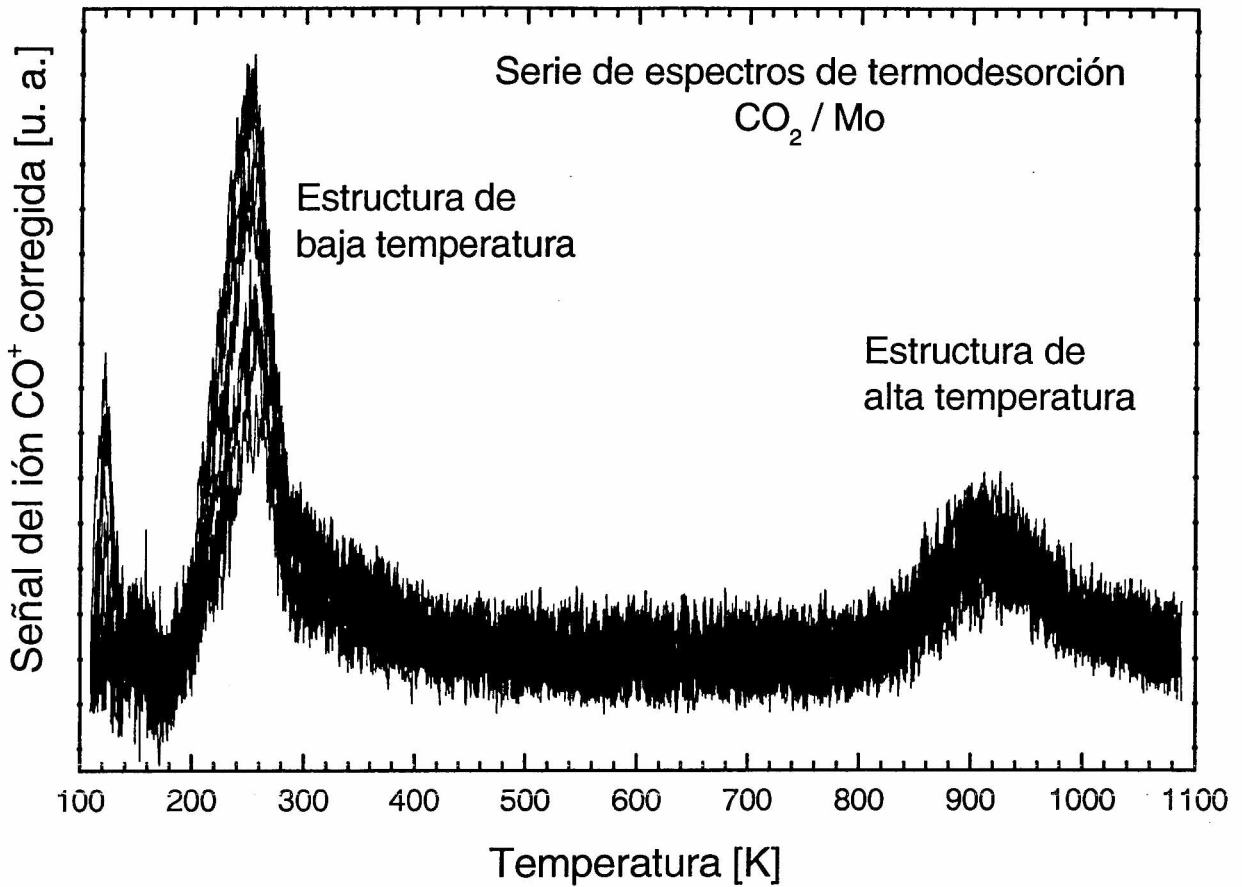


Figura 8. Serie de espectros TDS sobre la chapa de Mo. Se ha seguido la señal del ión CO^+ y luego se ha restado una proporción de la señal del ión de CO_2^+ (más detalles del cálculo en el texto). Se observan dos estructuras, una de 200 K a 400 K y otra de 800 K a 1100 K. Por debajo de 200K se encuentran formas relacionadas con que el método usado para restar espectros no considera correcciones por las ligeras diferencias en las velocidades de calentamiento.

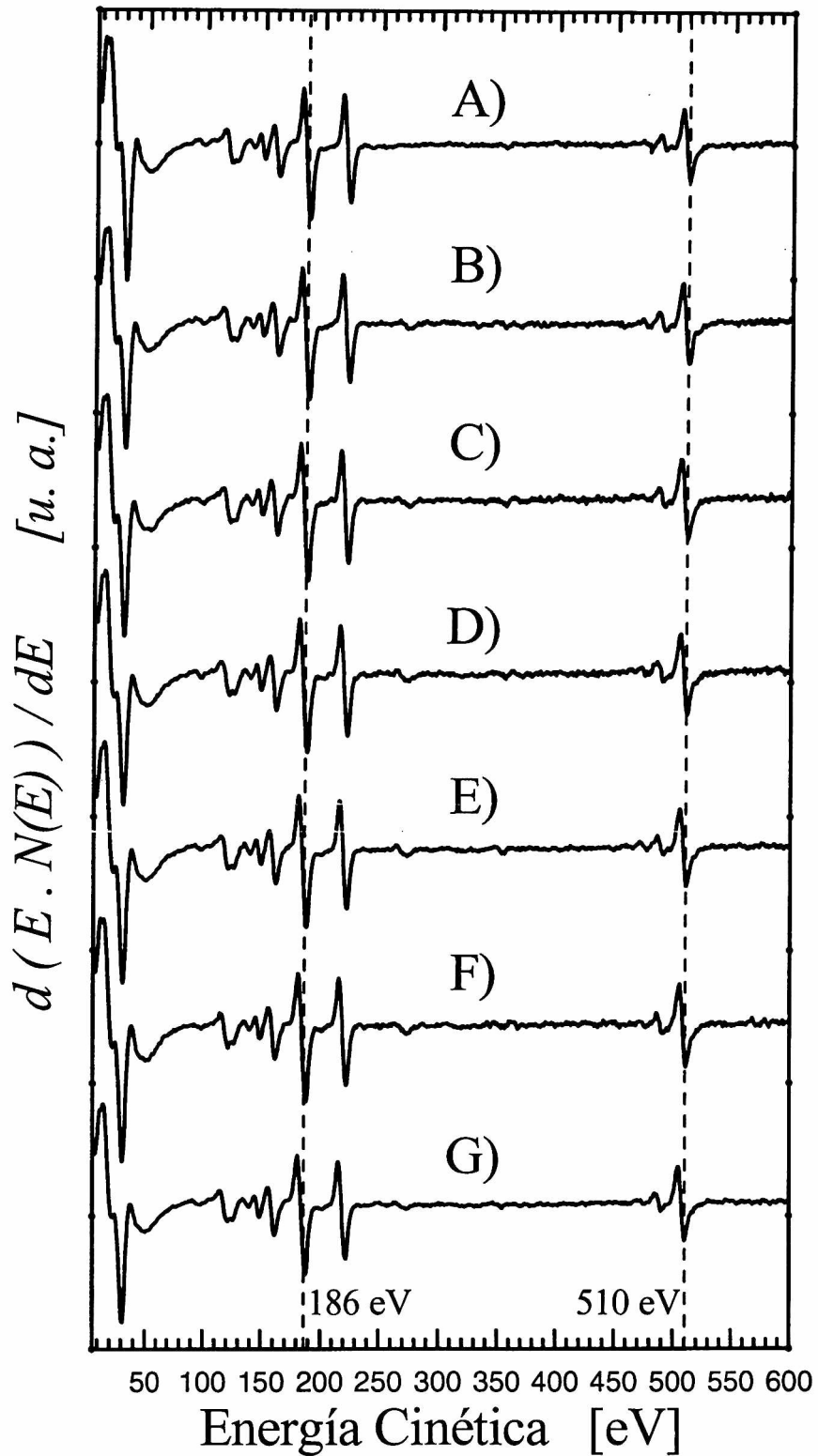


Figura 9. Espectros AES del Mo oxidado a diferentes dosis de CO_2 . La adsorción se realizó a 103.4 K. A) superficie limpia, B) 12 L, C) 83 L, D) 752 L, E) 1504 L, F) 2256 L, G) 2256 L pero incidiendo en un punto virgen para confirmar que el haz incidente no alteró la medida. Se observa el pico en 272 eV correspondiente al carbono.

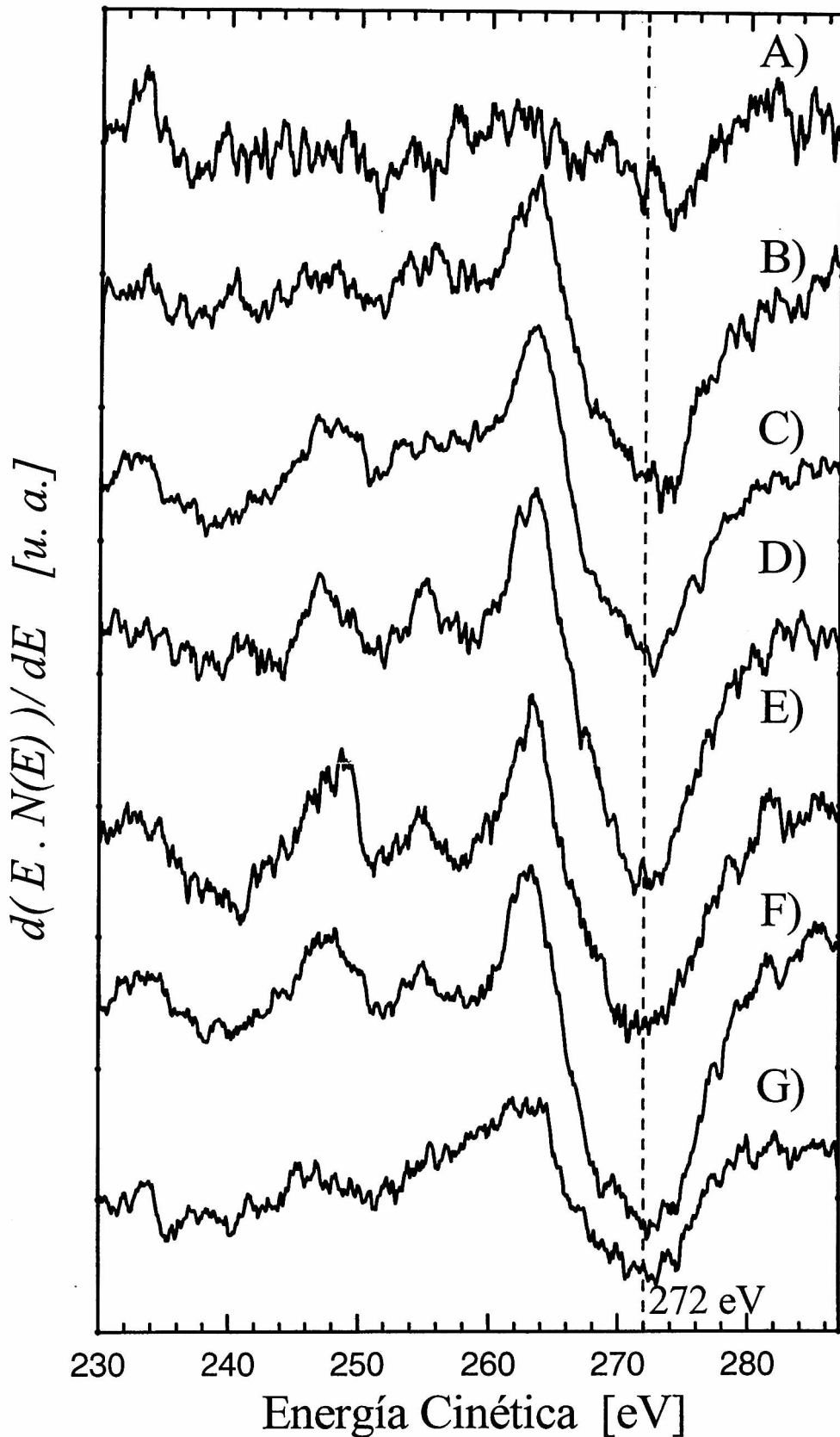


Figura 10. Evolución de espectros AES del Mo oxidado durante la exposición al CO_2 en el rango de la transición C KLL. Se observa que el carbono mantiene su forma. A) 1L, B) 12 L, C) 83 L, D) 752 L, E) 1504 L, F) 2256 L, G) 2256 L en un punto de la muestra virgen para medir el efecto del haz en el C KLL. Se observa que la forma del pico es tipo carburo.

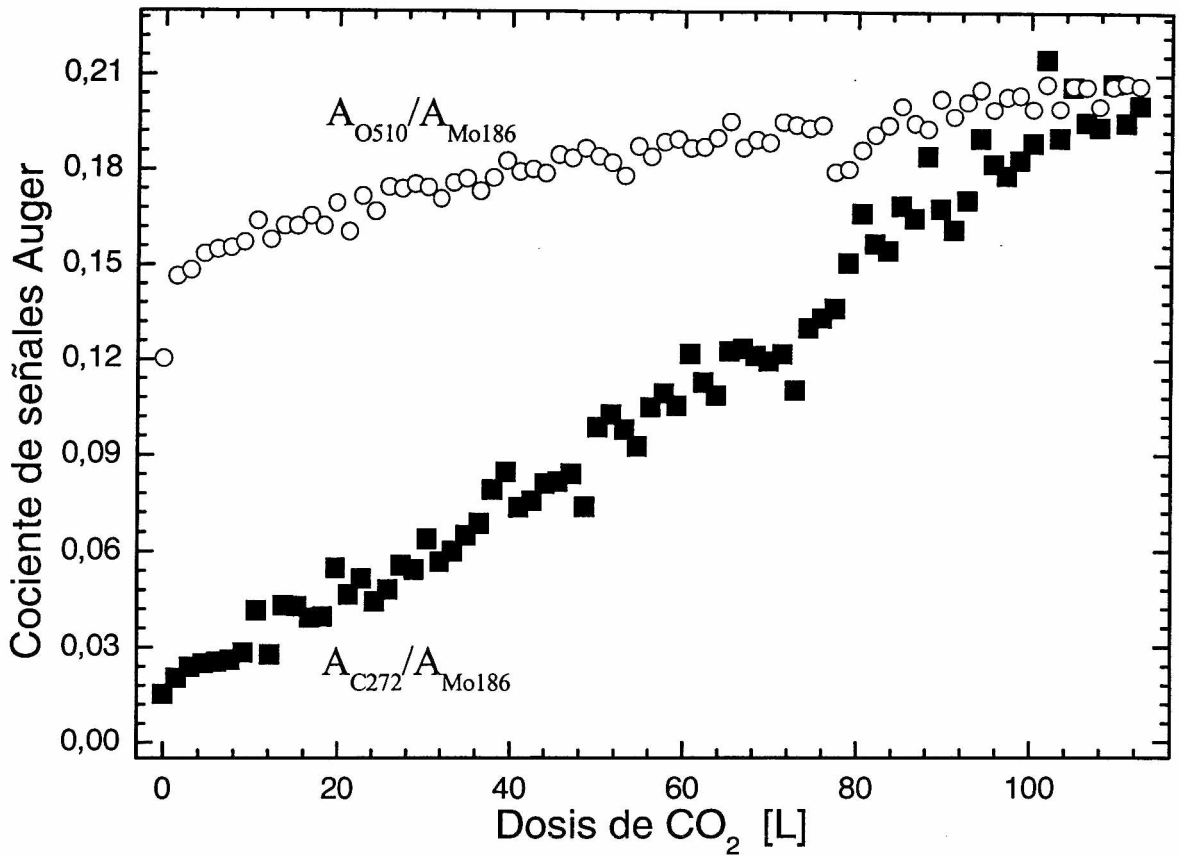


Figura 11. Cociente de señales Auger medidas durante la exposición a CO₂ gaseoso del Mo oxidado a 107 K. En círculos huecos el cociente A_{O510}/A_{Mo186} . El primer punto no da cero porque el Mo está oxidado. En cuadrados rellenos el cociente A_{C272}/A_{Mo186} .

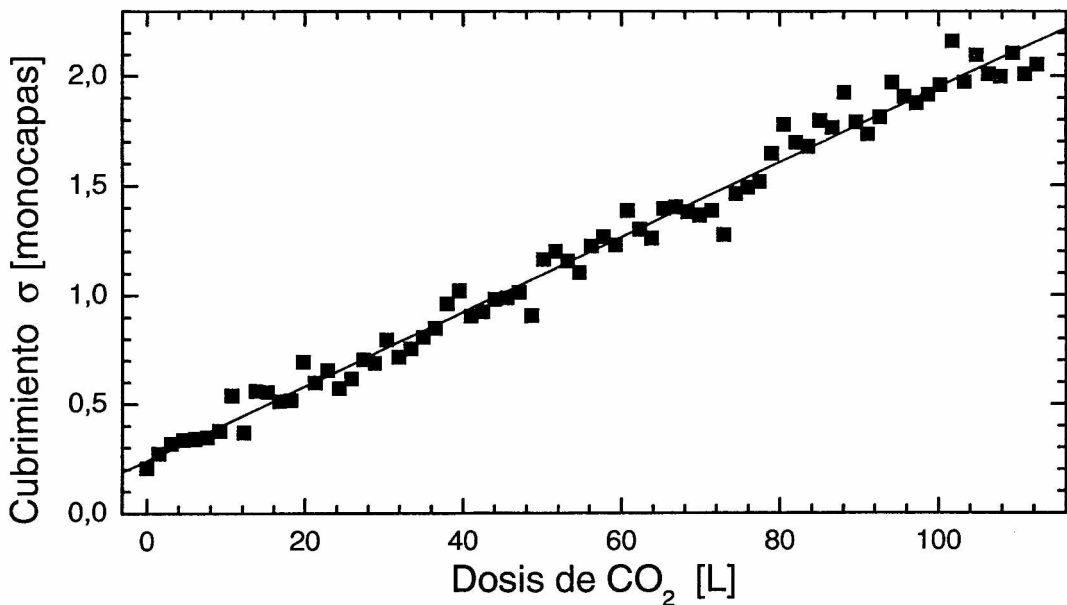


Figura 12. Cubrimiento expresado en monocapas crecidas con la densidad del sustrato. Los cuadrados fueron calculados a partir de los datos de la figura 10. En línea sólida la recta que ajusta los datos.

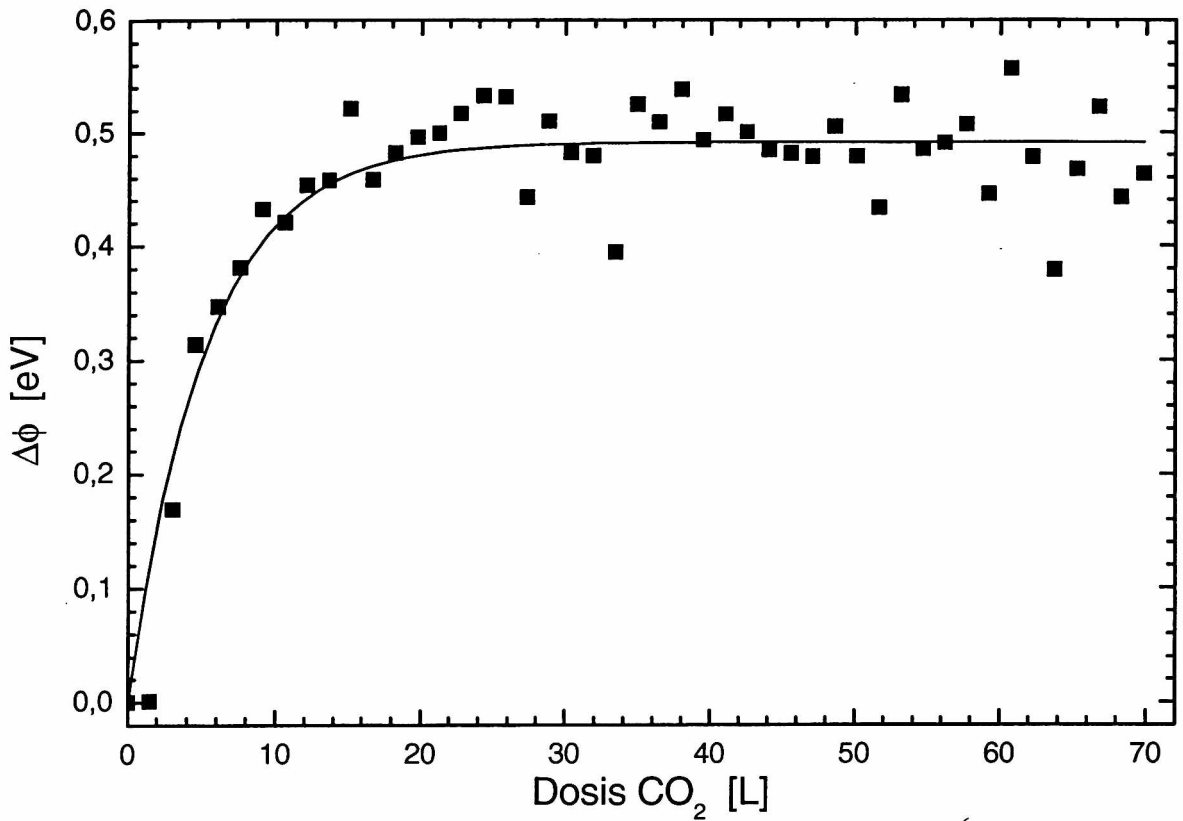


Figura 13. Exposición de una superficie de Mo oxidado limpia a $2.0 \cdot 10^{-6}$ Pa de CO_2 . Pasan 101 seg entre inicio de espectros (1.52L). El obturador se abría sólo durante la medida. Cada espectro dura 3.7 seg. Polarización = 28 V. La temperatura fue de 105 K con obturador cerrado y 110 K con obturador abierto. En línea continua el ajuste.

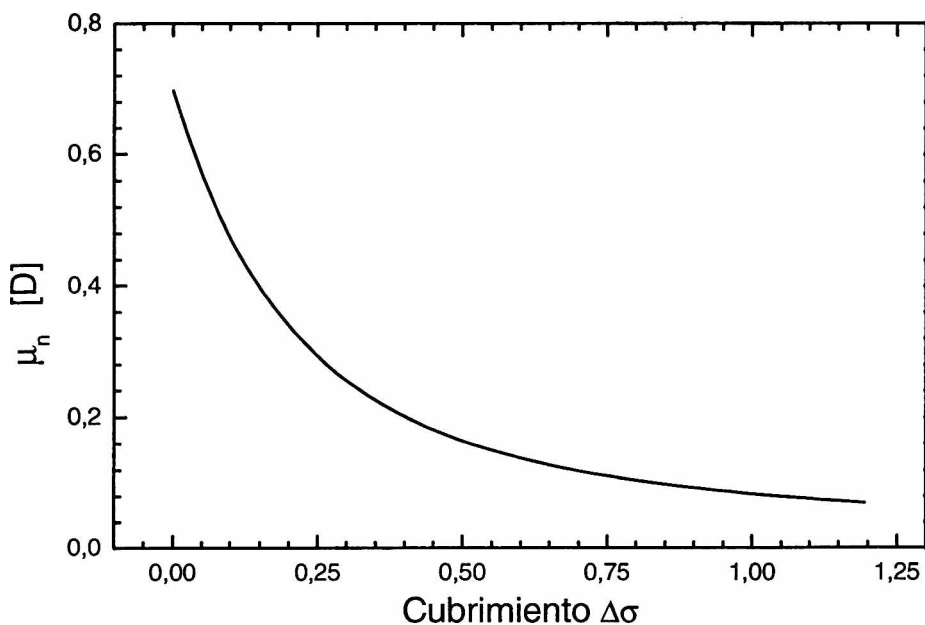


Figura 14. Componente del momento dipolar normal a la superficie del Mo oxidado. La cantidad se expresa en Debyes. Los datos se obtienen del modelo de Langmuir. Las cantidades surgen del ajuste de datos para el cambio en la WF y el aumento del cubrimiento, ambos en función de la exposición.

Capítulo 8

Cobalto evaporado sobre molibdeno

8.1 Introducción

8.1.1 Procedimiento utilizado en la evaporación

8.2 El espectro Auger del Co

8.3 Cambio de la WF del Co / Mo oxidado durante la exposición al CO₂

8.4 Evolución de los espectros AES del Co / Mo oxidado durante la exposición al CO₂

8.4.1 Exposición al CO₂ a temperatura ambiente

8.4.2 Exposición al CO₂ a baja temperatura

8.4.3 Coeficiente de adhesión

8.5 Termodesorción del CO₂ desde el Co / Mo oxidado

8.5.1 Discusión de los resultados experimentales

Capítulo 8 Cobalto evaporado sobre molibdeno

8.1 Introducción

Sobre la superficie de molibdeno oxidado a su estado estable estudiado en el capítulo anterior se depositó cobalto policristalino utilizando un evaporador de metales construido en el laboratorio (alambre de Co 5N, Goodfellow Metals, N° de catálogo C0005110/1, 0.50 mm de diámetro, más detalles en el capítulo 2, párrafo 2.6.1). En condiciones normales de presión y temperatura el Co presenta una *estructura cristalina hexagonal compacta* denominada β Co, con los siguientes parámetros de red: $a_0=0.25071$ nm, $c_0=0.40686$ nm. A 695 K ocurre una transición de fase a una *estructura cúbica centrada en las caras* denominada α Co con parámetro $a_0=0.35447$ nm. Para calcular la densidad superficial del β Co se utiliza el plano basal que forma una red hexagonal simple de parámetro a_0 . Cada triángulo está ocupado por medio átomo. Se encuentra entonces que el plano basal tiene una densidad de $1.84 \cdot 10^{15}$ atom/nm² = $1.84 \cdot 10^{15}$ atom/cm².

8.1.1 Procedimiento utilizado en la evaporación.

Los extremos del filamento evaporador se conectan a una fuente de corriente y tensión estabilizada. El tiempo de evaporación y la caída de tensión en los extremos del filamento se estiman de experimentos anteriores. Previo a la evaporación se desgasifica el filamento y su entorno, esto se logra manteniendo al filamento a 600 K desde el día anterior ya que así la cámara alcanza su presión base ($2 \cdot 10^{-8}$ Pa). Durante la desgasificación se gira la muestra de manera que quede de espaldas al evaporador. Se enciende la fuente con los parámetros elegidos para lograr una temperatura de ~ 1330 K (calibrados con pirómetro óptico anteriormente, es la temperatura a la que la presión de vapor del Co en equilibrio con su fase sólida es de 10^{-4} Pa) durante 10 min hasta que la presión de la cámara desciende a $5 \cdot 10^{-8}$ Pa y se enfrenta luego la muestra al evaporador para hacer la deposición. Luego de transcurrido el tiempo establecido se apaga la fuente, se enfrenta la muestra al cañón de electrones, se corre el obturador que protege al analizador de energías de la evaporación y se toma un espectro Auger del sistema Co/Mo. Este procedimiento se repite hasta alcanzar el espesor deseado, en este caso hasta suprimir completamente la señal Auger del Mo (como $\lambda_{Mo} = 0.97$ nm podemos estimar una capa de 2 nm cuando la señal del Mo es despreciable).

8.2 El espectro Auger del Co

La configuración electrónica del Co es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$. El Co obtenido se caracteriza por AES. En la figura 1 se presenta un espectro completo del Co depositado con las transiciones Auger identificadas. Las condiciones en que se tomó el espectro fueron: a) energía del haz incidente: 2 keV, b) amplitud de modulación: 1 eV_{p-p}, c) sensibilidad: 25 μ V, d) constante de tiempo: 0.3 seg, e) rango de medida: 6-256 eV, f) pasadas: 1 y g) promediado: 600 medidas / punto.

Tabla 1. Energía de los niveles atómicos respecto al nivel de Fermi [1].

Nivel	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V
Co	7708.9	925.6	793.6	778.6	100.7	59.5	59.5	2.9	2.9
Ni	8332.8	1008.1	871.9	854.7	111.8	68.1	68.1	3.6	3.6

Con las energías de los niveles atómicos de la tabla 1 se usa la ecuación 2 del capítulo 7 para identificar el origen de los picos Auger observados. En el rango medido de 0 a 1 keV no aparece ninguna transición iniciada en un hueco K. Las transiciones calculadas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Transiciones Auger calculadas. Como energía experimental se presentan las energías de los picos tal como aparecen al calibrar usando el pico de Mo más notable en 188 eV y el C en 272 eV. El Mo se observa por ser la superficie el resultado de la evaporación de Co sobre Mo y el C es carbono adventicio.

Sólido	Aislado	Energía calculada [eV]	Energía experimental [eV]
M ₂ VV	M ₂ M ₄₅ M ₄₅	53.00	68.5
M ₁ VV	M ₁ M ₄₅ M ₄₅	94.20	107.1
L ₃ M ₁ M ₂₃	L ₃ M ₁ M ₂₃	608.55	574.5
L ₃ M ₂₃ M ₂₃	L ₃ M ₂₃ M ₂₃	651.00	588.3
L ₃ M ₂₃ V	L ₃ M ₂₃ M ₄₅	711.55	623.8
L ₂ M ₂₃ V	L ₂ M ₂₃ M ₄₅	726.55	680.1
L ₃ VV	L ₃ M ₄₅ M ₄₅	772.10	734.4
L ₂ VV	L ₂ M ₄₅ M ₄₅	787.10	746.7

La familia de transiciones MMM aparece en el rango de 10 eV a 100 eV y la familia LMM en el rango de 600 eV a 850 eV, por lo que traen información de diferentes profundidades (~1 nm y 2 nm respectivamente, ver el capítulo sobre AES). Las distintas relaciones de intensidad entre picos Auger de alta y baja energía permite inferir cualitativamente el perfil de distribución del Co depositado.

8.3 Cambio de la FT del Co/Mo oxidado durante la exposición al CO₂

Siguiendo los pasos realizados para la adsorción de CO₂ sobre Mo, se espera que la capa adsorbida tenga un campo eléctrico propio que será aproximado en primer orden como un campo dipolar y producirá el consiguiente cambio en la FT. Los parámetros de los espectros AES utilizados para calcular la FT son: 2 keV de energía incidente, 1 V_{pp} de modulación, 600 medidas promediadas por punto en el rango de 26 eV a 37 eV. El sistema se puso en régimen de medida polarizando la muestra respecto a tierra con 27.956 Voltios. La presión residual era de 2.6 10⁻⁸ Pa, el CO₂ tres órdenes de magnitud por sobre cualquier contaminación detectada. Se tomó un espectro Auger confirmando que la superficie era el Co/Mo oxidado estable. Antes de comenzar la medida se calentó la muestra en relámpago hasta 500 K para asegurar que nada se encuentre adsorbido. La adsorción se realizó bajo presión constante de 2.0 10⁻⁶ Pa de CO₂ manteniendo la muestra a 100 K, con aumentos de hasta 105 K durante la medida por efecto del haz de electrones. Los espectros se tomaron con un programa escrito al efecto que controlaba los tiempos entre espectros. Cada espectro tardaba 3.7 segundos en ser adquirido. Para minimizar el posible daño inducido por el haz incidente un obturador, frente el cañón de electrones, obturaba al haz en los tiempos entre espectros. Los espectros comenzaban a adquirirse cada 100 segundos, tiempo en que la muestra sufría 1.5 L de exposición. El rango de exposición fue de 0 L a 115 L. Un espectro Auger tomado al finalizar la exposición muestra que ninguna contaminación fuera del esperado aumento del carbono y el oxígeno se halla sobre la superficie. En la figura 2 se muestran las medidas experimentales junto al ajuste logrado con la expresión (la exposición ϵ en L, $\Delta\phi$ en eV):

$$\Delta\phi(\epsilon) = a_2\epsilon^2 + a_1\epsilon + a_0 \quad \text{ecuación 1}$$

Los valores de los parámetros son: $a_2 = 8.0 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6} \text{ eV L}^{-2}$, $a_1 = -0.0109 \pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ eV L}^{-1}$. El parámetro a_0 está fijo en cero porque $\Delta\phi(0) = 0$. Esta parábola de ramas hacia arriba presenta un mínimo en 68 L, lo que implica la acción de dos tendencias, una disminuyendo y otra aumentando la FT, anulando sus efectos luego de 136 L.

8.4 Evolución de los espectros AES del Co / Mo oxidado durante la exposición al CO₂

8.4.1 Exposición al CO₂ a temperatura ambiente

La figura 3 muestra la evolución de los espectros Auger de la chapa de Co / Mo oxidado con la exposición al CO₂ gaseoso a temperatura ambiente tomados con 2 keV de energía de excitación y 1 V_{pp} de modulación. Ningún cambio notable sucede por la exposición creciente al CO₂. El tiempo de adquisición de cada espectro es de 33 segundos. El obturador se mantuvo permanentemente abierto para maximizar el efecto del haz sobre el sistema investigado. El tiempo entre inicio de espectros fue de 42 segundos. El experimento se prolongó por 1176 segundos con lo que se obtuvo datos de la exposición en el rango de 0 L a 17.7 L. La corriente que golpea la superficie no se puede medir en nuestro armado experimental pero sí la corriente que la muestra descarga a tierra, resultando ser de 1.8 μA. Para conseguir la corriente total haría falta medir la corriente reflejada por la superficie. El área de incidencia del haz es de 0.05 mm². Usando la corriente a tierra para estimar la corriente total resulta un flujo de 3.58 A/m². La primera conclusión es que no hay adsorción neta de moléculas de CO₂ ni de sus fragmentos, hecho que se podía deducir en el caso de adsorción de CO₂ sobre Mo oxidado por la falta de picos de desorción a temperaturas superiores a la ambiente (todo el CO₂ y sus fragmentos habían desorbido si despreciamos el pequeño pico de CO⁺ a 915 K). La segunda conclusión es que el haz de electrones no produce fijación de la molécula ni la evita; para esto se midió en un mismo punto todo el proceso y luego en un punto virgen encontrando el mismo comportamiento. También se midió en un punto el espectro AES y luego de la exposición fue vuelto a medir; la ausencia de cambios superiores al ruido implican que tomar un espectro no altera las propiedades de adsorción de la superficie. Estos espectros se grafican en la figura 4.

8.4.2 Exposición al CO₂ a baja temperatura

La figura 5 muestra la evolución de los espectros Auger de la chapa de Co / Mo oxidado con la exposición al CO₂ gaseoso a 103 K tomados con 2 keV de energía de excitación y 1 V_{pp} de modulación, en el rango de 6 eV a 850 eV. Cada espectro tarda 92 segundos en ser adquirido. La presión en la cámara era de 2 · 10⁻⁶ Pa de CO₂ con presión de base de 2 · 10⁻⁸ Pa. El tiempo entre inicio de espectros fue de 187.6 segundos. El experimento se prolongó por 7504 segundos con lo que se obtuvo datos de la exposición en el rango de 0 L a 113L.

El Co posee un pico importante de baja energía (54 eV) y otro de alta energía (772 eV) que resulta muy útil para discriminar entre señales provenientes de las primeras monocapas, de origen profundo o de todo el volumen sensado. Considerando las diferentes profundidades de escape (mayor para alta energía que para baja energía) es mayor el pico de baja energía en el caso de Co sólo en la primera monocapa, mayor el pico de alta energía en el caso de Co solo en capas profundas y son aproximadamente de igual intensidad en el caso de existir una concentración constante de Co en todo el volumen sensado, como se observa en la figura 1.

Discusión de los resultados experimentales. En la figura 5 se grafican cuatro espectros adquiridos durante el experimento y en la figura 6 el detalle de la evolución de la señal Auger normalizada. Encontramos la señal del Co siendo tapada progresivamente por el CO₂ adsorbido.

- El pico Co₅₄ es de intensidad superior al Co₇₇₂ antes de la exposición al CO₂. Esto muestra un Co superficial de grosor menor que la profundidad de sensado de la técnica AES. A medida que avanza la exposición la relación de intensidades se invierte.

- La señal del Mo₁₈₆ decrece levemente correspondiente con ser de origen profundo, o sea, una deposición superficial produce un cambio neto pequeño por ser la señal pequeña, pero es importante la variación relativa. Se deduce asimismo que el Mo no ha segregado.
- El azufre es contaminación usual en muestras de Mo y su pico se esconde en una transición propia del Mo, pero un detallado análisis de la forma del pico en 152 eV asegura la ausencia de azufre en la superficie.
- Crece el C junto con el O. No permite distinguir su forma el ruido de esta señal, cuya sensibilidad inversa es cuatro veces menor que la del O.
- La señal del O crece con la exposición al CO₂. Se puede observar un quiebre en la señal del O. En la literatura [2] que investiga el modo de crecimiento de nuevas fases sobre superficies, se asigna el quiebre en la señal Auger al llenado de una monocapa, si bien nunca se ha confirmado en el caso específico de la adsorción de gases.

Estimación de la velocidad de adsorción. De esta propiedad se puede calcular la velocidad de adsorción con mayor exactitud que utilizando solo cálculos basados en un modelo de crecimiento supuesto. Debido a la existencia de ruido en la señal surge cierta ambigüedad en la determinación del punto exacto del quiebre. Siempre son fáciles de hallar cotas superiores e inferiores, dar un valor medio y usar las cotas como medida del error. El criterio elegido fue calcular el suavizado por promedio de 5 puntos, que elimina el ruido, y tomar el punto de quiebre que la figura exhiba como valor verdadero. El gráfico se presenta como figura 6, donde se ha comprimido la escala con el fin de resaltar el cambio de pendiente. El quiebre aparece en la medida 24 que corresponde a 65 L luego de 1^h9^m34^s. Suponiendo constante la velocidad de adsorción tenemos que la relación entre cubrimiento y exposición es $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = 0.0154$ [monocapa / L]. La interpretación con porcentajes dice que 1.5 % de monocapa crece por cada Langmuir de CO₂.

8.4.3 Coeficiente de adhesión

Siguiendo los pasos establecidos en el apartado 7.6.2 podemos calcular el coeficiente de adhesión s para el caso del CO₂ sobre Co. La ecuación adaptada de la ecuación 20 del capítulo 7 es

$$d\sigma_{CO_2} = \frac{3s}{N_{Co}^s} \frac{1}{\sqrt{2\pi kmT}} d\varepsilon \quad \text{ecuación 2}$$

donde N_{Co}^s es la densidad superficial de átomos de Co ($1.84 \cdot 10^{19}$ atom/m²).

Usando la velocidad de adsorción del párrafo anterior, válida antes de completar la primer monocapa, que $m = 7.31 \cdot 10^{-23}$ gr y $T = 300$ K (T es la temperatura del gas y no la temperatura de la superficie), resulta $s = 0.03$, en casual coincidencia con el coeficiente de adhesión del CO₂ sobre Mo oxidado.

8.5 Termodesorción del CO₂ desde el Co / Mo oxidado

Durante los experimentos de TD la temperatura de la chapa de Mo se midió con la termocupla tipo K con referencia a cero (agua destilada con hielo de agua destilada en equilibrio en un vaso Dewar). La diferencia de potencial se registraba en forma automática a través de una interfaz de computadora y un programa de adquisición desarrollado por un miembro del laboratorio [3]. Las funciones para convertir la tensión del termopar en temperatura en la escala de Kelvin son del manual citado en el capítulo anterior, referencia 17.

Antes de la primera adsorción se tomó un espectro de TD para fijar los parámetros de la experiencia y se limpió la superficie por calentamiento flash alcanzando un máximo de 908 K de temperatura. No hubo calentamiento flash a mayores temperaturas entre adsorciones como en el caso del Mo oxidado porque el Co difunde en esta superficie por arriba de los 800 K. Se considerará en el análisis posterior la posible existencia de CO₂ o CO ligado a mayores temperaturas que no se renueva con cada nueva exposición a la atmósfera de CO₂.

La superficie, antes de cada adsorción, se controla por AES. Se encontró que el espectro AES de la superficie cambió al terminar el experimento de termodesorción, mostrando al Co difundido en el Mo a diferencia del Co claramente superficial del comienzo. Esto último se muestra en la figura 7 donde el pico de 30 eV del Mo (el más superficial) crece mientras el pico de 772 eV del Co (de origen más profundo) permanece sin mayor cambio.

Se utilizó el gas CO₂ de pureza nominal 99.995 % provisto por la firma Messer-Griessheim de Alemania. La presión parcial durante la experiencia se siguió con el espectrómetro de masa cuadrupolar usado normalmente para medir la atmósfera residual en la cámara de UAV. Para asegurar que las moléculas o fragmentos de moléculas detectadas proviniesen de la cara controlada de la muestra se utilizó una boquilla desarrollada en el laboratorio. La cámara se encontraba en buenas condiciones de limpieza antes de la experiencia. La presión de la atmósfera residual era de $2.0 \cdot 10^{-8}$ Pa, compuesta principalmente de H₂ mientras la presión parcial de los demás gases se mantenía menor a 10^{-10} Pa. Como al ingresar el gas desde la garrafa comercial hasta la cámara de UAV se puede contaminar, especialmente por arrastre de gases, se tomó un espectro en flujo de CO₂ a presión de $2.1 \cdot 10^{-6}$ Pa (ver figura 8). La atmósfera resulta ser de CO₂ puro según el análisis del capítulo anterior (ver 7.4).

Siguiendo los pasos del capítulo anterior se realizó una serie de experimentos para determinar energías de activación de la termodesorción y orden de reacción. Por ser el Co un metal de transición y el CO₂ una molécula simple, se considera a la energía de activación de la desorción una buena aproximación al calor de adsorción, de igual manera que en el caso del Mo (párrafo 7.4). Para lograr este objetivo se utilizó la chapa de Co / Mo oxidado. El experimento consistió en adsorber CO₂ a ~104 K, variando la exposición desde 1.5 L hasta 15 L aumentando la exposición en 1.5 L cada vez, para luego realizar una TD siguiendo la intensidad de corriente de la relación masa / carga 44 correspondiente al ión CO₂⁺. La presión base antes de iniciar cada espectro era de $2.0 \cdot 10^{-7}$ Pa. Del total de puntos adquiridos son de interés los primeros ~480 en que la muestra se calentaba. Como el corte del calentamiento es manual, guiado por el criterio de no superar los 900 K, la longitud de cada espectro no es idéntica. En la figura 9 se muestran los espectros TD tomados.

8.5.1 *Discusión de los resultados experimentales.*

- Estructura de baja temperatura

Una gran estructura aparece al comienzo de cada espectro, en el rango de 100 K a 400 K, con un hombro, un máximo y una pequeña ondulación. Se interpreta como formado por cuatro picos, de donde supondremos la existencia de cuatro tipos de sitios en donde el CO₂ se ha adsorbido. El mejor ajuste se logra proponiendo una forma gaussiana modificada para tomar en cuenta la cola hacia temperaturas mayores, dos gaussianas para conformar los picos y otra gaussiana propia de la pequeña ondulación. Se utilizó para los ajustes una aplicación comercial [4] que emplea el algoritmo de Ajuste por Cuadrados Mínimos no Lineal, el algoritmo de Levenberg – Marquardt y el método Simplex.

Proponiendo una relación lineal entre cubrimiento y exposición, como se verificó en el caso del CO₂ sobre Mo oxidado (apartado 7.6.1), tenemos que $\sigma(\varepsilon) = 0.0154\varepsilon$, ya que la cobertura es nula antes de la exposición. La pendiente se toma del experimento del apartado 8.4.2. De la estructura de alta

temperatura se discutirá más adelante, pero para presentar los resultados juntos se adelanta como pico 5. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Temperatura del máximo de presión parcial de CO₂ para cada componente deconvolucionada.

Exposición [L]	Cubrimiento [Monocapa]	Pico 1 [K]	Pico 2 [K]	Pico 3 [K]	Pico 4 [K]	Pico 5- Estructura de alta temperatura [K]
1.5	.023	131.3	164.6	189.6	365.1	Monótona creciente
3	.046	131.9	162.5	187.1	366.0	781
4.5	.069	132.2	161.0	182.8	367.0	775
6	.093	133.7	161.8	189.5	367.5	791
7.5	.116	131.9	159.2	189.1	366.5	775
9	.139	132.8	161.5	190.3	368.6	794
10.5	.162	132.8	160.6	189.5	369.3	No hay estructura
12	.185	132.6	160.7	190.7	368.5	775
13.5	.208	132.4	160.9	185.9	368.5	794
15	.232	132.2	161.1	190.0	370.2	778

En todos los casos la temperatura del máximo es dependiente del cubrimiento (ver tabla 3) por lo que se deduce del modelo de Polanyi-Wigner las conclusiones: a) la reacción no es de primer orden y b) la energía de activación de la desorción es dependiente de la cobertura.

La pequeña ondulación (Pico 4). La temperatura a que aparece el máximo de la señal en la pequeña ondulación se encuentra en el intervalo que va de 365 K a 370 K. A la función temperatura del máximo vs. cubrimiento, $T_m(\sigma)$, se le puede ajustar una recta con $r = 0.9$, pendiente positiva de 20.5 [K/ML] por lo que se la considera monótona creciente a pesar del ruido; concluyo entonces que no es de segundo orden, porque en ese caso la temperatura del máximo debería decrecer al aumentar el cubrimiento. Se propone como modelo una desorción de primer orden pero con energía dependiente del cubrimiento. La ecuación a utilizar es la ya presentada en 7.4.1:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{E} \ln \left[\left(\frac{RT_m - \alpha\sigma_m}{E_0 + \alpha\sigma_m} \right) \frac{\nu T_m}{\beta} \right] \quad \text{ecuación 3}$$

El resultado del ajuste da $E_0 = 96.0 \pm 0.1$ [kJ / mol]; $\alpha = 2.8 \pm 0.4$ [kJ / mol / unidad de σ] tomando a $\nu = 10^{13}$ Hz como es usual (si se deja como parámetro de ajuste da $1.2 \cdot 10^{13}$ Hz). El ajuste se considera aceptable porque $\chi^2 = 3 \cdot 10^{-11}$ y el coeficiente variacional es del 1% en E_0 y del 14% en α .

Pico 1. El pico 1 se ajusta con una gaussiana modificada, que en el rango de exposición posee su máximo en temperaturas en el intervalo de 131 K a 134 K. Su particular forma de variar no permite considerarlos constantes pero con ruido. En los primeros 4 puntos crece la $T_m(\sigma)$ con el cubrimiento, en los últimos 4 decrece. Ajustando por el mismo modelo que antes entrega un error del 100% en el α , esto lleva a comparar la bondad de otro ajuste. Una posibilidad es que el tipo de sitio asociado a este pico sufra una profunda transformación en el intervalo de cubrimiento (0.093 ML, 0.116 ML). Se puede ajustar un modelo para los primeros tres puntos y otro para los últimos cuatro. Los resultados, con la consiguiente baja estadística, son:

a) en el primer caso se usa un modelo de primer orden con energía dependiente de la cobertura dando $E_0 = 34 \pm 0.073$ [kJ / mol]; $\alpha = 2.1 \pm 0.7$ [kJ / mol / unidad de σ] tomando a $\nu = 10^{13}$ Hz como es usual (si se deja como parámetro de ajuste crece indefinidamente), la desviación estándar de los parámetros del 0.2% en el primer caso y del 33% en el segundo junto al valor de $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-10}$; b) en el segundo caso se usa un modelo de segundo orden con energía dependiente de la cobertura dando $E_0 = 34 \pm 0.077$ [kJ / mol]; $\alpha = 2.0 \pm 0.2$ [kJ / mol / unidad de σ] tomando a $\nu = 10^{13}$ Hz como es usual (si se deja como parámetro de ajuste crece indefinidamente), el coeficiente variacional de E_0 es del 0.2% y del 12% en α junto al valor de $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-11}$ apoya este ajuste

Observando los resultados la sorpresa es que poseen igual energía de ligadura e igual dependencia con el cubrimiento pero uno con desorción de primer orden y el otro de segundo orden.

Pico 2. El pico 2 es ajustado con una gaussiana que posee su máximo en el intervalo de 159.2 K a 164.6 K. La curva resultante es suave con ondulaciones en igual intervalo que el pico 1. El ajuste que mejor se comporta fue para desorción de segundo orden con energía dependiente de la cobertura dando $E_0 = 39 \pm 127$ [kJ / mol]; $\alpha = 5.9 \pm 0.5$ [kJ / mol / unidad de σ] tomando a $\nu = 10^{13}$ Hz como es usual (si se deja como parámetro de ajuste crece indefinidamente), el coeficiente variacional de E_0 es de 0.3% y del 8% en α , junto al valor de $\chi^2 = 1 \cdot 10^{-9}$ apoya este ajuste.

Pico 3. El pico 3 es ajustado con una gaussiana que posee su máximo en el intervalo de 182.8 K a 190.7 K. La curva $T_m(\sigma)$ no es suave como en anteriores casos donde la suavidad era la razón para calcular con mejor precisión las energías y dependencias, pero no se puede perder de vista que el error estimado en la temperatura es de 2 K en el espectro TD y desde este se ajustó una gaussiana. La segunda observación es que los parámetros de las funciones ajustadas minimizan el χ^2 pero hay casos como ocurre con esta función, en que cambios de 6 K en el máximo de temperatura (que coincide con el centro de la gaussiana) producen cambios de sólo el 0.3% en χ^2 . En el espectro TD la región de la gaussiana 3 se superpone con la cola de la gaussiana extendida. Una forma de tratar este caso es renunciar a los puntos que no mantengan la suavidad esperada. A la función temperatura del máximo vs. cubrimiento, $T_m(\sigma)$, se le puede ajustar una recta con $r = 0.5$ (poca correlación lineal), pendiente positiva de 4 ± 3.2 [K/ML] por lo que se la considera monótona creciente a pesar del ruido; concluyo entonces que no es de segundo orden, porque en ese caso la temperatura del máximo debería decrecer al aumentar la cobertura. Repitiendo el procedimiento empleado en el pico 4 obtengo de resultados: $E_0 = 49 \pm 0.120$ [kJ / mol]; $\alpha = 0.5 \pm 0.4$ [kJ / mol / unidad de σ] tomando a $\nu = 10^{13}$ Hz como es usual. La desviación estándar de los parámetros es del 0.2% en el primer caso y del 74% en el segundo junto al valor de $\chi^2 = 2 \cdot 10^{-10}$ respaldan el ajuste. Debido a la gran dispersión estándar del parámetro α otro ajuste posible, con pequeño costo en la bondad del ajuste es considerar al sitio con dinámica de primer orden pero con energía independiente de la cobertura, o sea $\alpha = 0$ que produce un $\chi^2 = 3 \cdot 10^{-10}$.

- *Estructura de alta temperatura.* Otra estructura aparece en la zona de alta temperatura, en el rango de 600 K a 900 K, con un máximo y base extendida. Su complejo patrón de cambios no admite deconvolucionarla en suma de pocas funciones conocidas con parámetros que sigan un comportamiento suave al aumentar la dosis. A pesar de su forma de campana, una gaussiana puede aproximar el entorno del máximo pero resulta muy mal comportamiento en la región de las colas, lo mismo le sucede a la gaussiana modificada. La solución pasaría por dos gaussianas, pero esto produce saltos tan bruscos en los parámetros que no se consideraron adecuados. Como el intento de usar funciones simples para mejorar la estadística de los máximos no resultó se utiliza la solución estándar de tomar el valor del máximo sin ninguna deconvolución. Para entender esta forma de

evolucionar existen dos razones principales: 1) a temperatura superiores a los 700 K comienza la difusión del Co en la matriz de Mo, esto se puede observar de la figura 7 además de datos obtenidos al probar métodos de limpieza de Co; 2) el cambio de fase que sufre un cristal de Co a 695 K. Esto habilita a suponer que en el mismo rango de temperaturas en que se encuentra el pico de desorción los átomos de Co poseen energía suficiente para cambiar la topología superficial generando nuevos sitios y destruyendo preexistentes. No se encuentran en la literatura modelos simples que permitan ajustar parámetros para obtener información más profunda de este fenómeno.

Para explicar la diferencia en el comportamiento de los picos de alta temperatura y los de baja temperatura se aclarará a continuación los conceptos de *fisisorción* y *quimisorción*.

La *fisisorción* refiere a la retención de moléculas por una superficie por fuerzas de Van der Waals y *quimisorción* a la formación de un enlace químico. Generalmente si la energía del enlace es menor de 60 kJ/mol se supone que es una fisisorción y caso contrario una quimisorción, aunque puedan darse casos de enlaces químicos de menor energía de enlace.

Al momento de comparar se consideran algunas observaciones:

- El calor de quimisorción sobre una superficie policristalina representa un promedio de energías de ligadura de los diferentes sitios superficiales pesados de acuerdo a la concentración relativa de esos sitios.

- El modo de ligarse en la fisisorción es insensible a los detalles estructurales y químicos de la superficie y es entonces en muchos sistemas posible preparar superficies estándar con un mismo valor de calor de fisisorción.

De aquí se desprende que de una molécula,

los picos de TD de baja temperatura son más insensibles a la topografía de la superficie que los de alta temperatura de la superficie.

Comparación de los calores de adsorción encontrados por otros autores. Presento la siguiente tabla a los efectos de comparar las energías de adsorción en sistemas semejantes. La tabla se tomó de Černý y otros [5].

Tabla 4. Medida calorimétrica de adsorción de gases sobre cables, bandas, películas policristalinas y monocristales. Se agregan entre paréntesis los resultados no coincidentes menos confiables.

Gas	Sustrato	Temperatura [K]	Calor de adsorción [kJ/mol]	Referencia
CO ₂	Cr	295	196 (192)	[6]
		295	293 (257)	[6]
	Fe	273	280	[7]
		178	145	
		273	280	[8]
			~235	
		180	145	
		273	300	[9]
		273	300	[10]
		195	300	[10]
	Mo	295	460 (372)	[6]
	Nb		673 (552)	
	Ni		234 (184)	
	Ta		753 (702)	
Ti	777 (681)			

	W		502 (456)	
--	---	--	-----------	--

-
- [1] F.B. Larkins, *At. Data and Nucl. Data Tables* **20**(1977)313.
- [2] C. Argile y G. E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* **10**(1989)277-356.
- [3] Código desarrollado por G. A. Benitez, de nombre AQ211SPL, en sus versiones del año 2001, INIFTA, La Plata.
- [4] Microcal Origin, versión 5, Microcal Software Inc., C 1997.
- [5] S. Černý, *Surf. Sci. Rep.* **26**(1996)1-59.
- [6] D. Brennan y D. O. Hay Ward, *Phil. Trans. R. Soc. (London)* **A 258**(1965)375.
- [7] G. Wedler, en: "Thin Metal Films and Gas Chemisorption", Ed. P. Wissmann, "Studies in Surface Science and Catalysis", vol. 32, Ch. 9, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [8] M. Pirner, R. Bauer, D. Borgmann, G. Wedler, *Surf. Sci.* **189/190**(1987)147.
- [9] A. Erdöhelyi, E. Anneser, T. Bauer, K. Stephan, D. Borgmann, G. Wedler, *Surf. Sci.* **227**(1990)57.
- [10] G. Wedler, I. Ganzmann, D. Borgmann, *Appl. Surf. Sci.* **68**(1993)335.

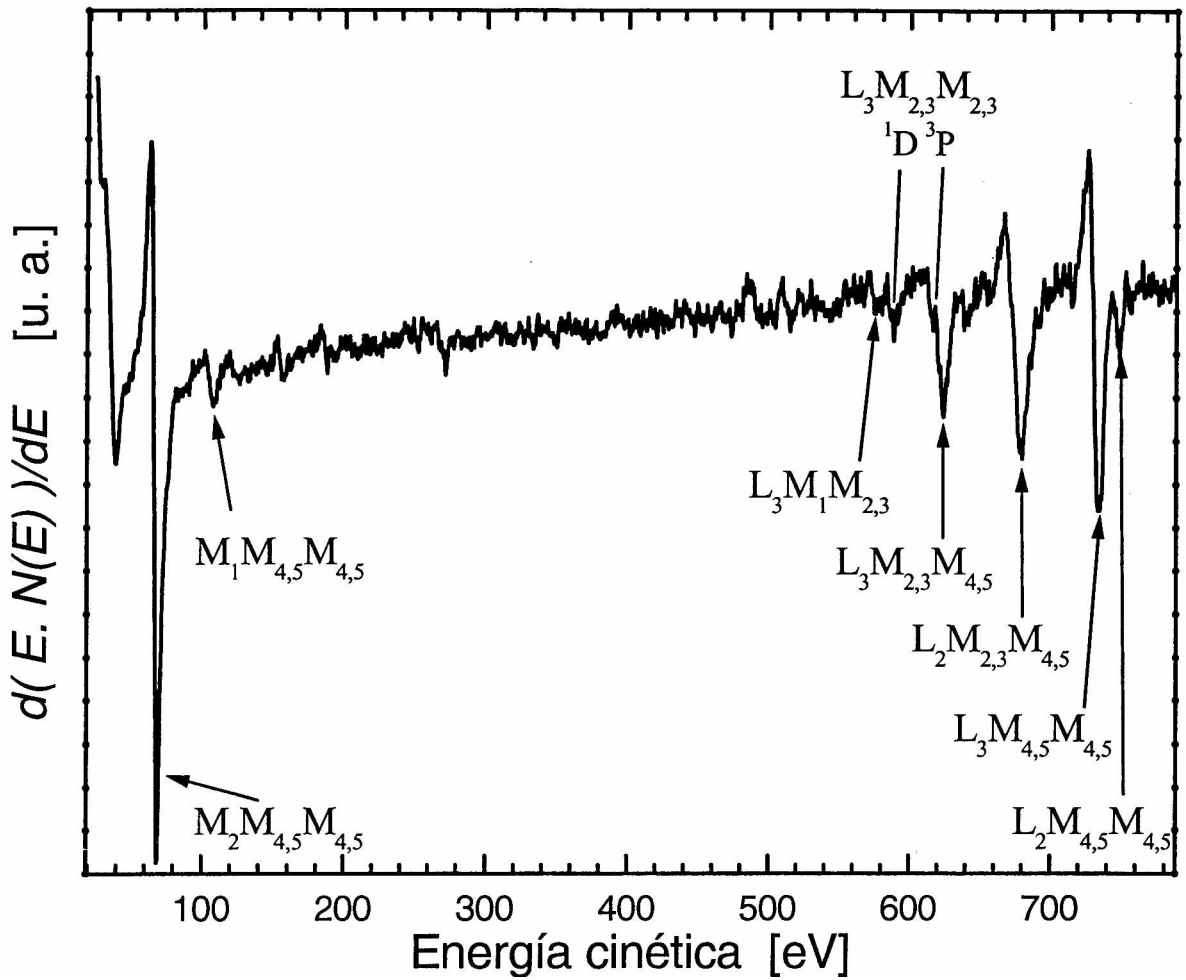


Figura 1. Espectro Auger de Co evaporado sobre Mo oxidado policristalino. Las condiciones del espectro son: $E_p = 2 \text{ keV}$, 1 V_{pp} , $25 \mu\text{V}$.

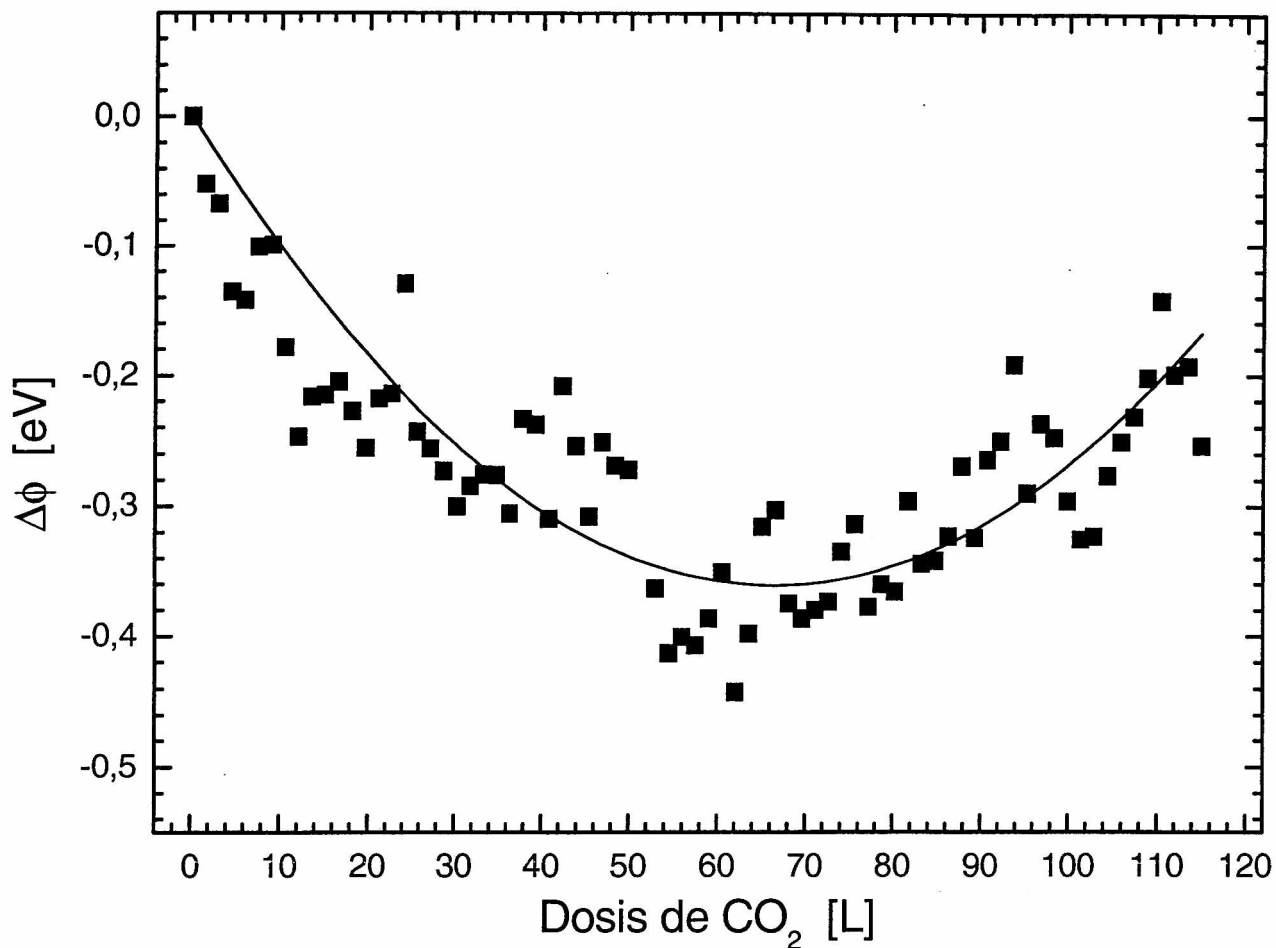


Figura 2. Exposición de una superficie de Co/Mo a $2.0 \cdot 10^{-6}$ Pa de CO₂. El obturador se abría solo durante la medida. Cada espectro dura 3.7 seg. Pasan 100.63 seg entre inicio de espectros (~1.5L). Los parámetros son: $V = 27.956$ Volts ; $I_m = 0.5 - 1.4 \mu\text{A}$; $I_e = 0.35 - 0.40$ mA. La temperatura fue de 100 K con obturador cerrado y 105 K con obturador abierto. En línea continua la parábola que ajusta los datos.

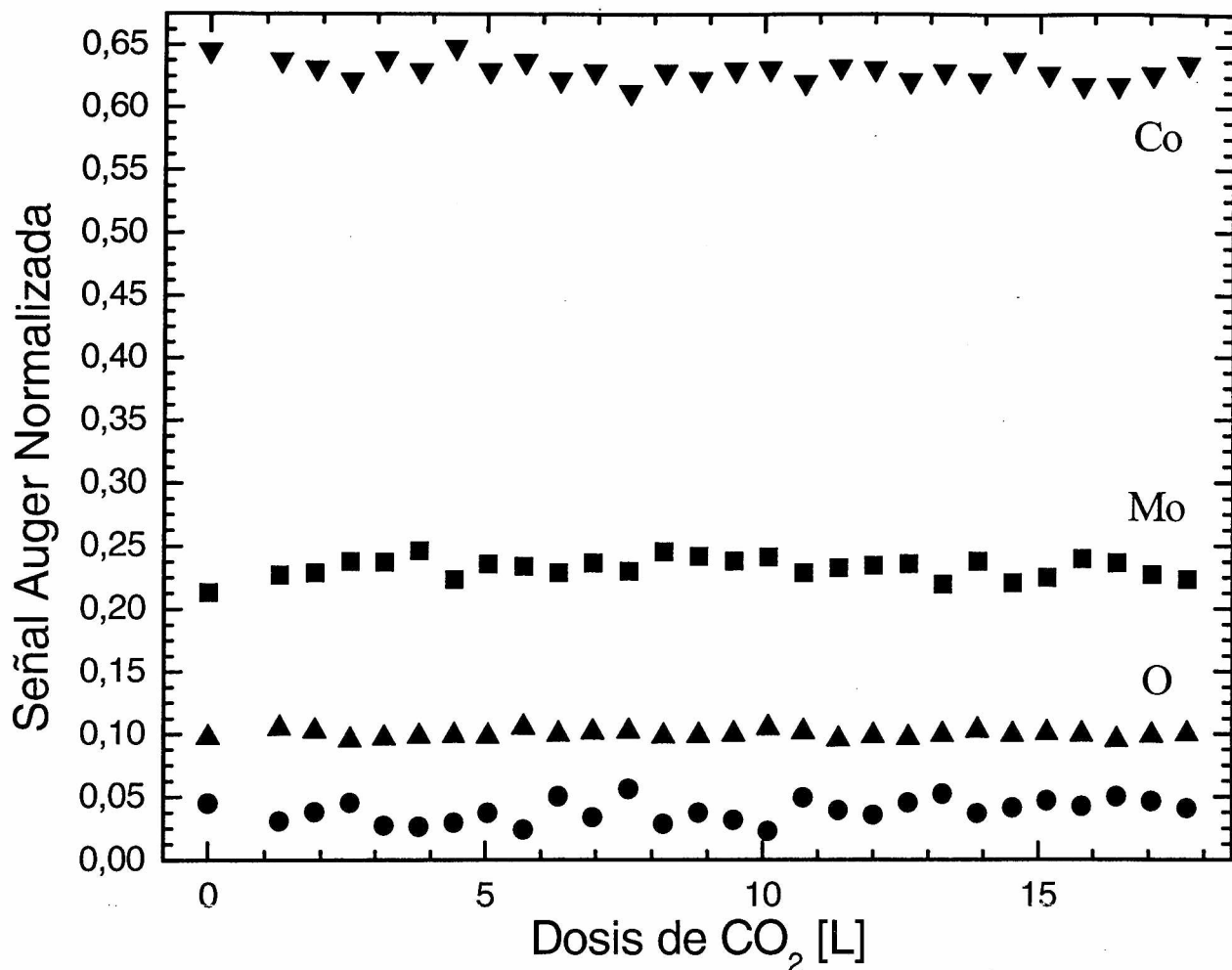


Figura 3. Exposición de la muestra a un haz de electrones en presencia de $2.0 \cdot 10^{-6}$ Pa de CO_2 a temperatura ambiente. El obturador se mantuvo permanentemente abierto. $I_m = 1.8 \mu\text{A}$; $I_e = 0.4 \text{ mA}$. Cada espectro dura 33 seg. No se observan cambios en la señal Auger superiores al ruido experimental. La señal en círculos negros corresponde al C. Los resultados son: 1) ausencia de adsorción neta y 2) el haz de electrones incidentes no modifica a la muestra en presencia de CO_2 .

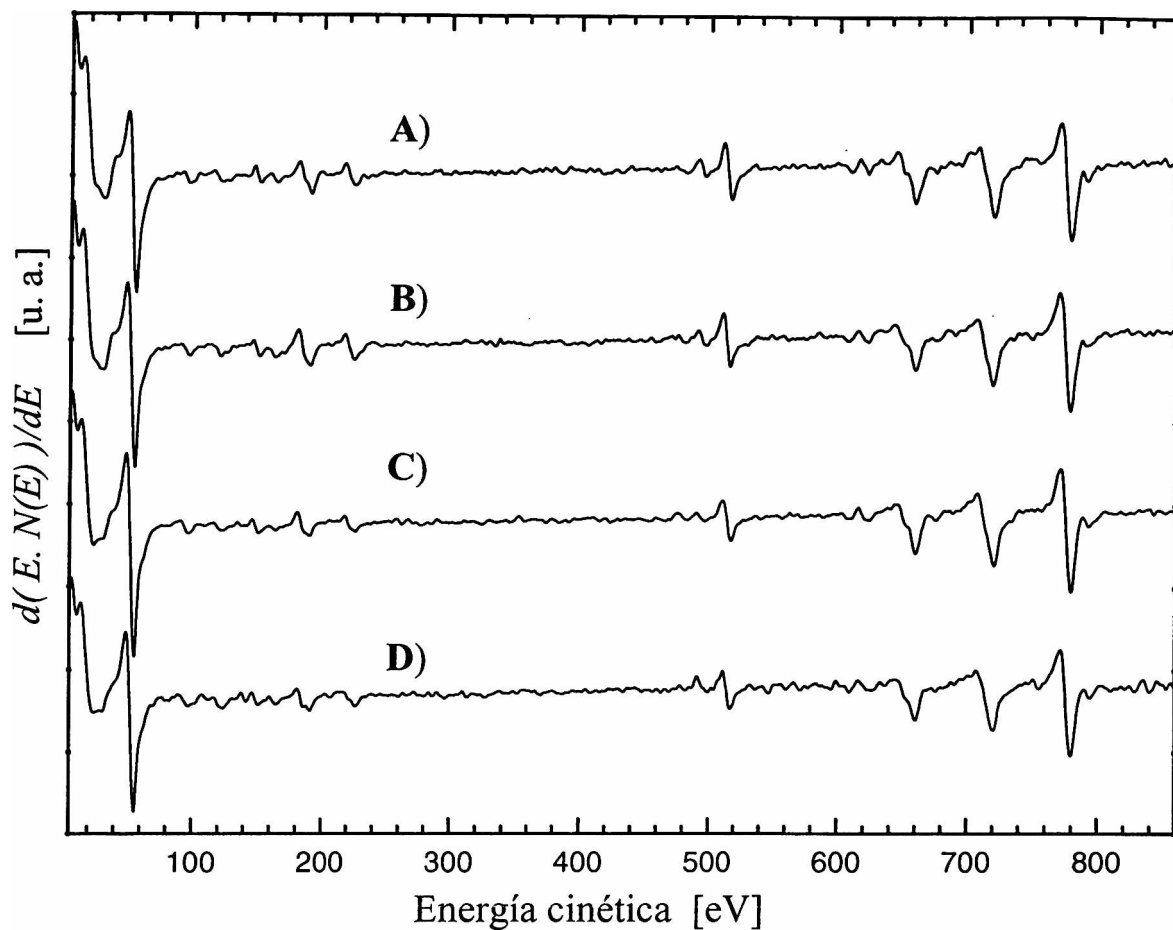


Figura 4. Espectros AES tomados para confirmar que el haz de electrones usado para medir no afecta el experimento. Los espectros A) y B) corresponden a zonas de la superficie donde nunca incidió un haz, A) antes y B) luego de la exposición. Los espectros C) y D) son antes y después de la exposición en un mismo punto para verificar que tomar un espectro no favorece la posterior adsorción por alteración de la superficie.

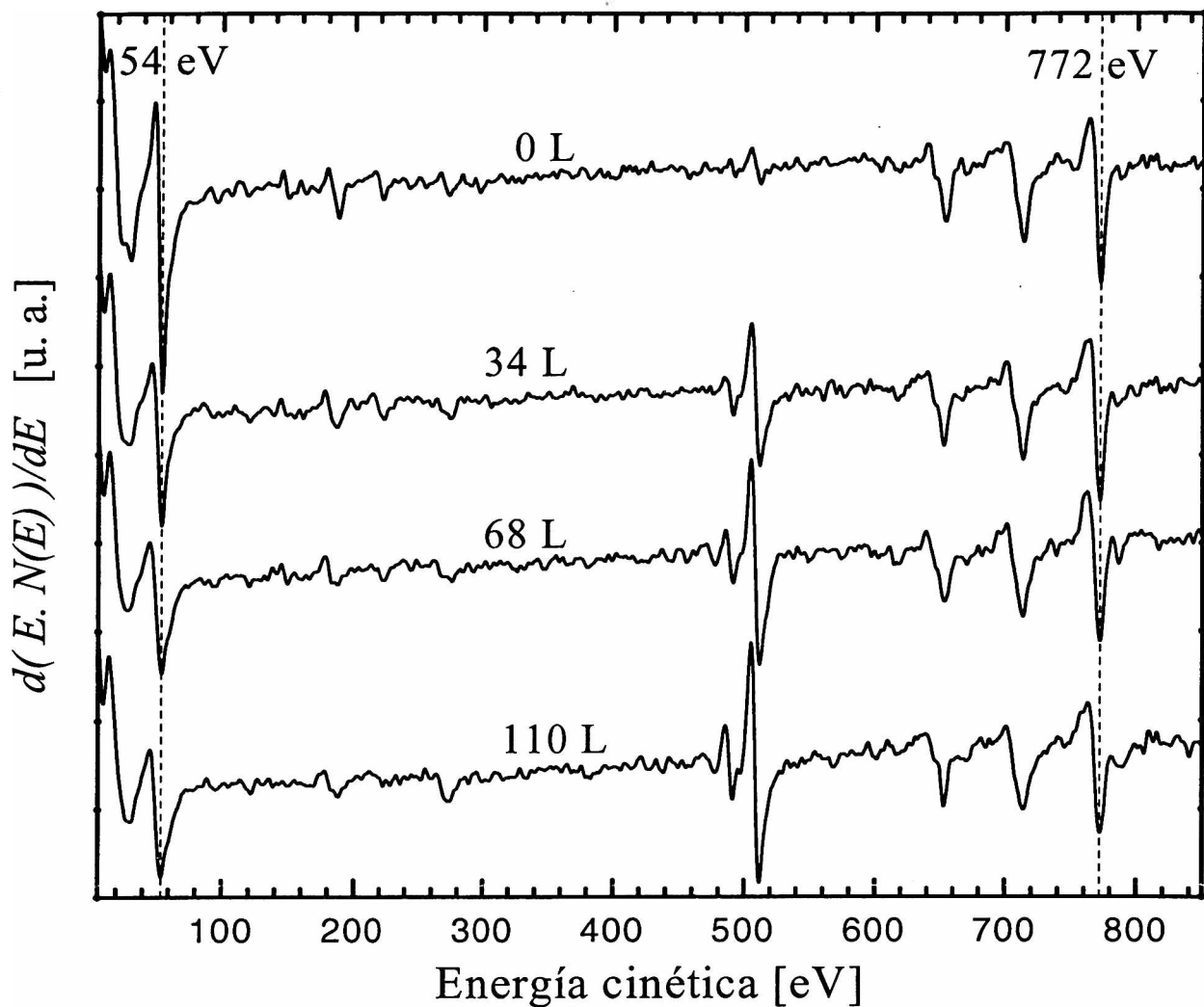


Figura 5. Espectros AES del sistema Co/Mo oxidado a diferentes dosis de CO_2 . Los parámetros de adquisición fueron de $1 V_{pp}$ y 2000 eV de energía de excitación. La adsorción se realizó a 103 K. Más detalles en el texto.

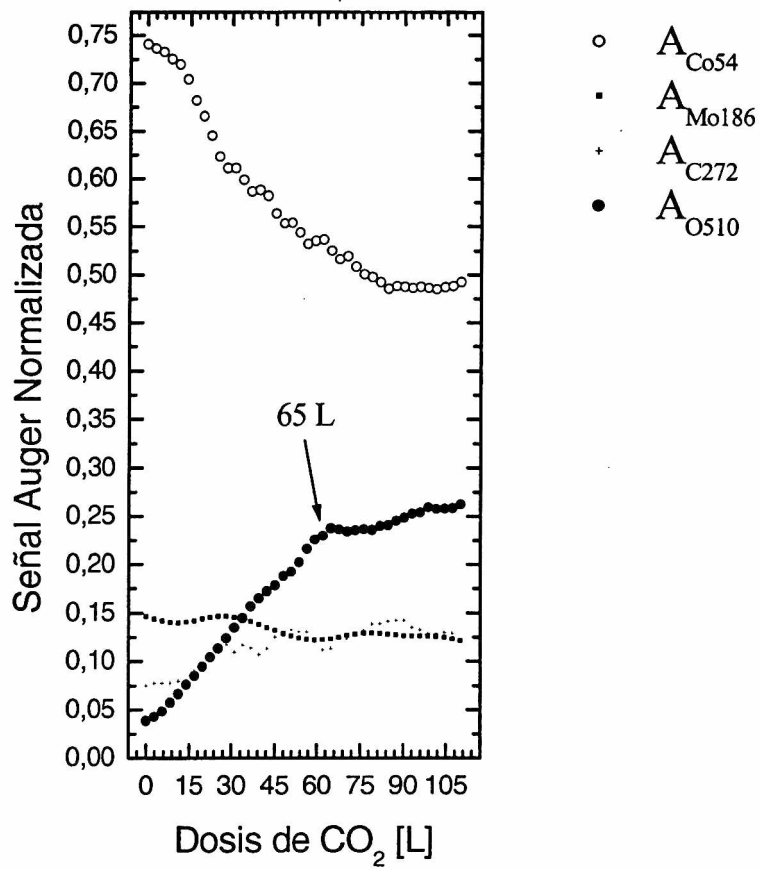


Figura 6. A partir de la serie completa de espectros como los graficados en la figura 5 se obtuvo este gráfico por suavizado de promedio de 5 puntos. El punto de quiebre es el 24 que corresponde a 65 L de exposición.

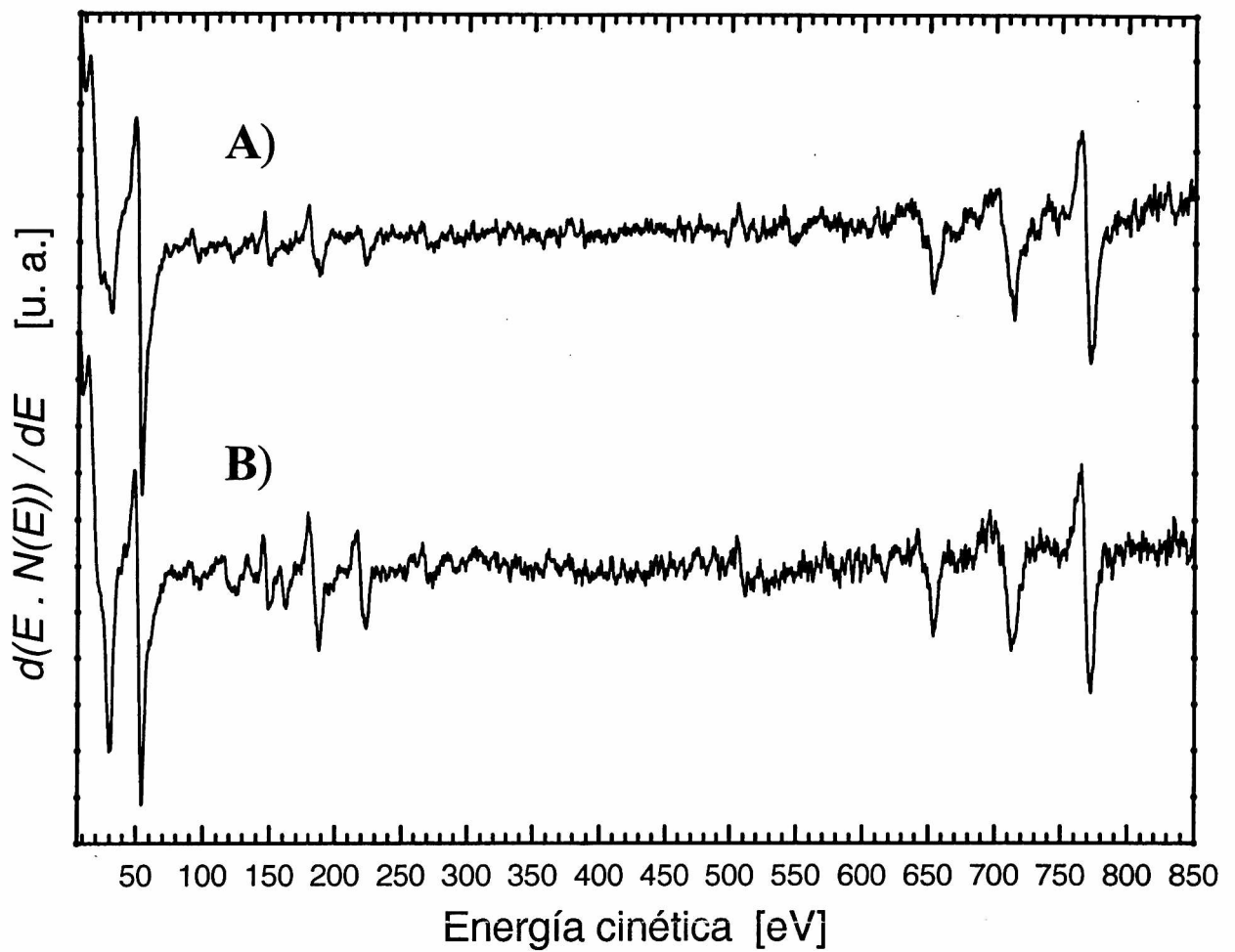


Figura 7. Espectros AES de la chapa tomados antes y después de las termodesorciones.

Los parámetros de adquisición son $1V_{pp}$ y 2000 eV de energía de excitación.

El **espectro A)** corresponde a la superficie antes de los ciclos de adsorción a 104K de CO_2 y calentamiento hasta 500 K.

El **espectro B)** fue tomado luego del último ciclo. El crecimiento en la intensidad del pico de 30 eV muestra que aumenta la fracción de átomos de Mo en superficie, revelando un proceso de difusión del Co hacia el volumen.

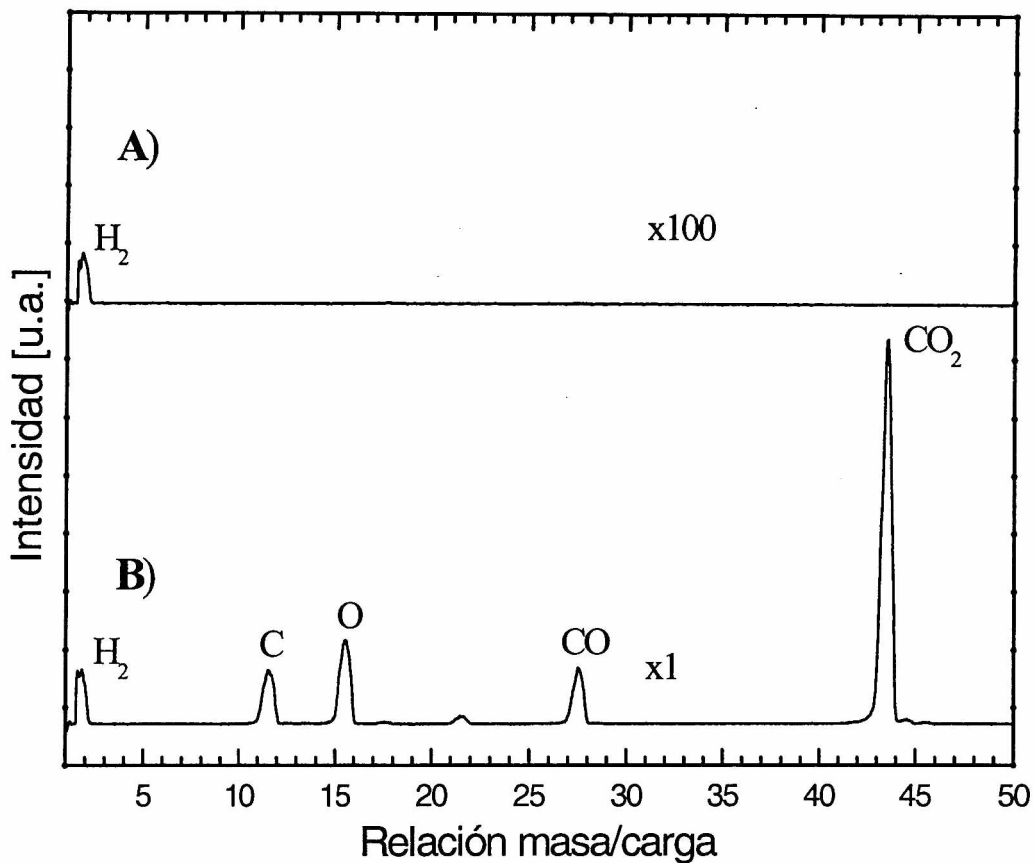


Figura 8. Espectros de masa de la atmósfera de la cámara antes y durante la admisión de CO_2 .

A) Espectro de la atmósfera residual, $p=2.0 \cdot 10^{-8}$ Pa, mostrando sólo H_2 , cualquier otro gas con presión parcial $< 10^{-10}$ Pa.

B) Espectro del CO_2 en la cámara, $p=2.1 \cdot 10^{-6}$ Pa.

En ambos casos la cámara de vacío se mantuvo a temperatura ambiente, salvo la muestra y parte de su soporte que estaba a 104 K.

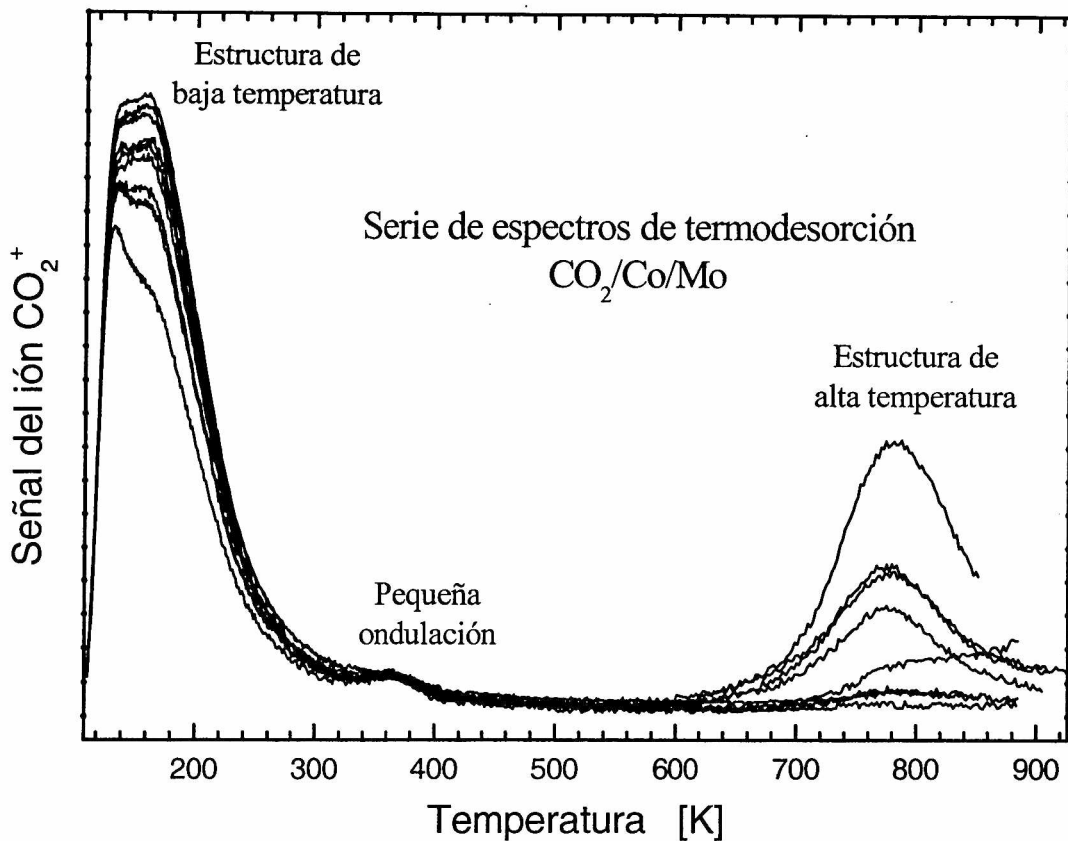


Figura 9. Serie de espectros TD sobre el sistema Co / Mo oxidado.

Se ha seguido la señal del ión CO_2^+ . La adsorción del CO_2 se realizó a 104 K. Los espectros difieren en la exposición al CO_2 en 1.5 L entre sí (de 1.5 a 15 L).

Por ser controlada manualmente la tensión que produce el calentamiento, los espectros no terminan exactamente a igual temperatura.

En el rango de cada pico se ha calculado la tasa de calentamiento para cada espectro:

Rango de temperaturas	Velocidad de calentamiento
0 K-150 K	102 K/seg
200 K-235 K	169 K/seg
380 K-450 K	212 K/seg

Se observan dos estructuras, una de 100 K a 400 K y otra de 700 K a 900 K.

Capítulo 9

Película de trióxido de molibdeno soportada en molibdeno

9.1 Introducción

9.2 Condiciones experimentales

9.3 Evolución de la estructura Auger $M_{4,5}N_{2,3}V$ a ~ 188 eV por la incidencia del haz de electrones

9.3.1 Condición de daño

9.3.2 Reparación por recocido

9.4 Estudio EELFS de los primeros pasos de la reducción por un haz electrónico

9.4.1 Evolución de la función de estructura radial con la dosis

9.5 Deposición de Cobalto como modificador de la estructura del MoO_3

9.5.1 Espectros Auger de una superficie de MoO_3 modificada por deposición y recocido de películas de Co

9.5.2 Influencia de la deposición de Co sobre los espectros EELFS

9.6 Conclusiones

Capítulo 9 Película de trióxido de molibdeno soportada en molibdeno

9.1 Introducción

Se ha estudiado el sistema Mo/MoO₃/Co utilizando Espectroscopía de Electrones Auger (AES, descrita en el capítulo 3) y Espectroscopía de Estructura Fina de la Pérdida de Energía de los Electrones en Rango Extendido de Energías (EELFS, descrita en el capítulo 5). EELFS en el modo reflexión permite la determinación del orden local en sólidos conductores. Mientras AES entrega información relativa a las especies químicas presentes en la superficie, EELFS mide la distancia al primer vecino del Mo en la superficie del MoO₃ si en el espectro está envuelto el canto de absorción Mo 3d_{5/2}.

A continuación el estudio de tres diferentes casos: 1) superficies de MoO₃ limpias 2) superficies contaminadas con C y 3) superficies modificadas por átomos de Co evaporados.

9.2 Condiciones experimentales

El armado experimental consistió en el uso del equipo descrito en el capítulo 2, la cámara de UAV con capacidad de AES. Las muestras de MoO₃ con espesores que van de 250 a 300 nm se prepararon a partir de láminas de Mo 99.9% (10 x 10 x 0.05 mm³, Goodfellow Metals) por oxidación a 800 K en flujo de 1 bar de O₂ durante ~16 h. Las superficies de MoO₃ limpio se obtuvieron en el sistema de UAV luego de sucesivos ciclos de calentamiento de hasta 850 K (el bombardeo con cualquier partícula causa reducción superficial! [1]). Las superficies modificadas por Co fueron preparadas por evaporación en etapas de Co a 300 K, a una velocidad de ~1.4 monocapas/min.

9.3 Evolución de la estructura Auger M_{4,5}N_{2,3}V a ~188 eV por la incidencia del haz de electrones

El estudio de una superficie por haces de electrones implica un primer experimento que consiste en caracterizar los cambios en la superficie producidos por el mismo haz con que se investiga. Igual técnica se siguió en el caso de superficies de Mo limpias y oxidadas (ver capítulo 7). El daño en el MoO₃ fue primero investigado por Lin y otros [2].

9.3.1 Condición de daño

En el primero de estos experimentos se parte de una superficie virgen de MoO₃ limpia. De acuerdo a experiencias previas, el pico correspondiente al Mo⁶⁺ aparece en ~186 eV y en ~190 eV el pico del Mo⁴⁺ (el molibdeno metálico).

En la serie de espectros adquiridos se encontró que el desdoblamiento del pico original del MoO₃ en 186 eV, bajo una dosis electrónica de ~7 x 10³ C/m², alcanza igual intensidad que el pico en 190 eV. Esta *condición* se consideró un claro indicio de daño a la superficie virgen por dosis electrónica. En la figura 1, parte a, se muestra esta serie de espectros y se resalta la condición de daño con un recuadro.

La conclusión importante del experimento es que, para evitar efectos del haz de electrones, la dosis electrónica se mantendrá por debajo del umbral de 7 x 10³ C/m² establecido por la condición de daño.

9.3.2 Reparación por recocido

Se observa que la zona dañada luego de recocerla a 700 K durante 30 seg presenta un espectro Auger similar al del MoO₃ virgen (ver figura 1, parte b). En apariencia, este tratamiento reconstruye la matriz original del MoO₃. Sin embargo, en este caso, la condición de daño por haz electrónico (ver el marco en la figura 1, parte b) se alcanza con la mitad de la dosis ($\sim 4 \times 10^3 \text{ Cm}^{-2}$) que se requería en el caso de la muestra virgen.

9.4 Estudio EELFS de los primeros pasos de la reducción por un haz electrónico

Convencionalmente, AES se usa sólo para obtener información química, despreciando el contenido estructural en los electrones retrodispersados de baja energía. EELFS usa esos electrones ($<1500 \text{ eV}$) y sondea la estructura fina de pérdida por sobre un nivel de carozo.

9.4.1 Evolución de la función de estructura radial con la dosis

En este experimento se parte de una superficie de MoO₃ virgen limpia. El objetivo es estudiar por EELFS el daño sobre la superficie por el haz electrónico. Para esto se adquieren espectros EELFS del canto Mo 3d (580-870 eV; 4 V_{pp}; E_p=1045 eV). Desde estos espectros se calcula la función de estructura radial $|F(R)|$ del canto Mo 3d. La evolución de $|F(R)|$ a medida que se incrementa la dosis de electrones se muestra en la figura 2. Los picos más intensos se asocian a los electrones retrodispersados en las diferentes capas, las cuales envuelven a primeros y siguientes átomos de oxígeno vecinos; los menos intensos son considerados ruido de fondo. Por arriba de los 400 pm los picos no se interpretan por ser muy débiles.

- Distancia de los primeros dos máximos de la vecindad del Mo

En el MoO₃ virgen las distancias medidas de las primera y segunda capa, ~ 142 y ~ 260 pm, han sido identificadas como el promedio de las distancias del Mo a los 4 vecinos más cercanos (primer capa) y los siguientes 2 vecinos (segunda capa). Estas distancias, determinadas por Difracción de Rayos X (el primero fue Kihlborg [3], más moderno en Mestl y otros [4, 5]), son: 167-195 pm para la primer capa; y 225-233 pm para la segunda. La evolución de estas distancias con la dosis de electrones se muestra en la figura 3.

La discrepancia en los valores cae dentro de la incerteza global, compuesta por la resolución experimental de ~ 60 pm y la falta del factor de corrección por cambio de fase en la $|F(R)|$ que se calcula en forma teórica para EXAFS, cantidad que ronda los ~ 30 pm [6]. Se encuentra un fuerte cambio en las distancias al Mo para dosis de electrones de entre 1.4×10^3 y $2.8 \times 10^3 \text{ C/m}^2$.

- Cambios del canto Mo 3d vs. Dosis de electrones

En el MoO₃ virgen el máximo de absorción observado en 240.7 eV se asigna al doblete Mo 3d en la matriz de Mo⁶⁺ (en XPS 232.7-235.9 eV [7, 8, 9]). Superada la dosis de electrones de $1.5 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ el cambio máximo hacia menores energías, puede ser asignada a la presencia de las especies Mo⁵⁺ (231.1-234.3 eV en XPS) y Mo⁴⁺ (229.2-232.4 eV en XPS). Estas especies son una consecuencia esperada del impacto de partículas [2].

9.5 Deposición de Cobalto como modificador de la estructura del MoO₃

La llegada de átomos de Co a la superficie de MoO₃ cambia al enlace del Mo [7] y el recocido a la morfología. El efecto de estos procesos sobre el sustrato son temas relevantes no sólo a la ciencia de base sino también a la industria que utiliza la superficie de MoO₃/Co como catalizador.

9.5.1 Espectros Auger de una superficie de MoO_3 modificada por deposición y recocido de películas de Co

Partiendo de una superficie virgen de MoO_3 limpio, siempre en atmósfera de gases residuales controlados para garantizar que únicamente el Co evaporado alcance la superficie, se tomaron los espectros Auger cuidando de no superar el umbral de daño del MoO_3 del sustrato.

El experimento consistió en evaporar en varias etapas Co sobre el sustrato de MoO_3 virgen hasta lograr una señal importante del Co en los espectros Auger que se adquirían luego de cada evaporación. A continuación se recoció la muestra a diferentes temperaturas durante intervalos de 5 minutos.

- La región de baja energía

La serie de espectros adquiridos se muestra en la figura 5, siendo su parte 5.a la correspondiente a la región de baja energía. Excepto el espectro de MoO_3 limpio, a los demás espectros se les restó el primer espectro para revelar la estructura del Co $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ en 54 eV. El ensanchamiento encontrado en el pico del Co en 54 eV corresponde al pico de óxido de Co en 58 eV que indica la literatura [7]. En las sucesivas evaporaciones el Co en 54 eV siguió creciendo.

Luego de la última evaporación se recose el sistema. Como la intensidad del pico Auger del Co en 54 eV es claramente menor a la última intensidad registrada, se concluye que ya a 400 K el Co difunde en el volumen. A 700 K no se detecta ninguna señal del Co $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ en 54 eV, de donde se desprende que el frente de difusión supera a la profundidad de escape de los electrones Auger de 54 eV, ~ 2 monocapas (ML).

- La región de transición del Mo

La forma del pico Auger Mo $M_{4,5}N_{2,3}V$ depende de su estado de oxidación. El pico en ~ 186 eV está asociado al Mo^{6+} y el de ~ 190 eV al Mo^{4+} [2]. En la figura 5b se observa que, en su comienzo, el MoO_3 se reduce inmediatamente por la llegada de los átomos de Co.

En general, la forma del espectro en esta región no cambia ni por el incremento en la cantidad de Co depositada ni por el recocido a 400 K y 600 K. Sin embargo, luego de 5 minutos de recocido a 700 K se obtiene la forma del espectro inicial, sugiriendo que se reconstruye la matriz de MoO_3 . Es de notar que con XPS se ha detectado la formación de CoMoO_4 [7], lo cual muestra una vez más sólo la especie Mo^{6+} .

9.5.2 Influencia de la deposición de Co sobre los espectros EELFS

- Evolución de la función de estructura radial con la deposición de Co y el recocido

Durante el experimento descrito en el apartado 9.5.1, con cada espectro Auger se tomó un espectro EELFS del canto de Mo 3d (250-500 eV; 2 V_{pp} ; $E_{inc} = 700$ eV). Se calculó a partir de estos espectros la serie de funciones de estructura radial $|F(R)|$ del Mo 3d. Estas curvas se presentan en la figura 6. A la derecha de la figura se indica el tratamiento correspondiente. Tal como se discutió previamente, los primeros dos picos refieren a los electrones retrodispersados por las diferentes capas que contienen oxígeno.

- Distancia del Mo a los primeros vecinos

El máximo de cada pico es la distancia del Mo a la media del grupo de vecinos. Se grafican estos valores en la figura 7. La primera capa de vecinos corresponde a los átomos de oxígeno directamente ligados al Mo (cuadrados llenos). Esta capa permanece inmóvil durante los tratamientos, ya que el cambio observado es menor que la incerteza experimental. Por el contrario, la segunda capa sí se altera. Los electrones que la forman provienen de los átomos de oxígeno ligados a otro estrato del Mo (círculos llenos). El cambio en los correspondientes picos se suponen generados por la incorporación de Co^{2+} en el volumen [7].

9.6 Conclusiones

1) El MoO₃ de una superficie virgen se reduce por la acción de un haz de electrones en dosis mayores de 7×10^3 C/m². Recociendo durante 30 seg a 700 K se reconstruye al MoO₃, pero este óxido “reconstruido” puede ser reducido con una dosis de electrones menor. Esto indica que, aunque un espectro Auger similar fue obtenido, el óxido “reconstruido” tiene diferente su morfología.

2) La función de estructura radial $|F(R)|$ del Mo, calculada a partir de un espectro EELFS tomado con bajas dosis de electrones, muestra grandes cambios en la densidad electrónica radial que rodea a las especies de Mo. Bajo deposición de Co, la función $|F(R)|$ del Mo no presenta cambios en la primer capa. Los cambios observados en la segunda capa sugieren que las distancias entre átomos de Mo cambian a causa de la incorporación del Co²⁺ en el volumen.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. D. López-Carreño, G. Benitez, L. Viscido, J. M. Heras, F. Yubero, J. P. Espinós, y A. R. González-Elipe, *Surf. Interface Anal.*, **26** (1998) 235
- [2] T. T. Lin, D. Lichtman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(5) (1978) 1689
- [3] L. Kihlborg, *Arkiv. Kemi.*, **21** (34) (1963) 357
- [4] G. Mestl, B. Herzog, R. Schlögl y H. Knözinger, *Langmuir*, **11** (1995) 3027
- [5] JCPDS 35-609
- [6] M. De Crescenzi, *Surf. Sci. Reports*, **21** (1995) 89
- [7] L. Viscido, M. Voß, D. Borgmann, J. M. Heras, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **3006** (2000) 1-8
- [8] N. S. McIntyre, D. D. Johnston, L. L. Coatsworth, R. D. Davidson, J. R. Brown, *Surf. Interface Anal.*, **15** (1990) 265-272
- [9] Comunicación privada del Dr. J. M. Heras.

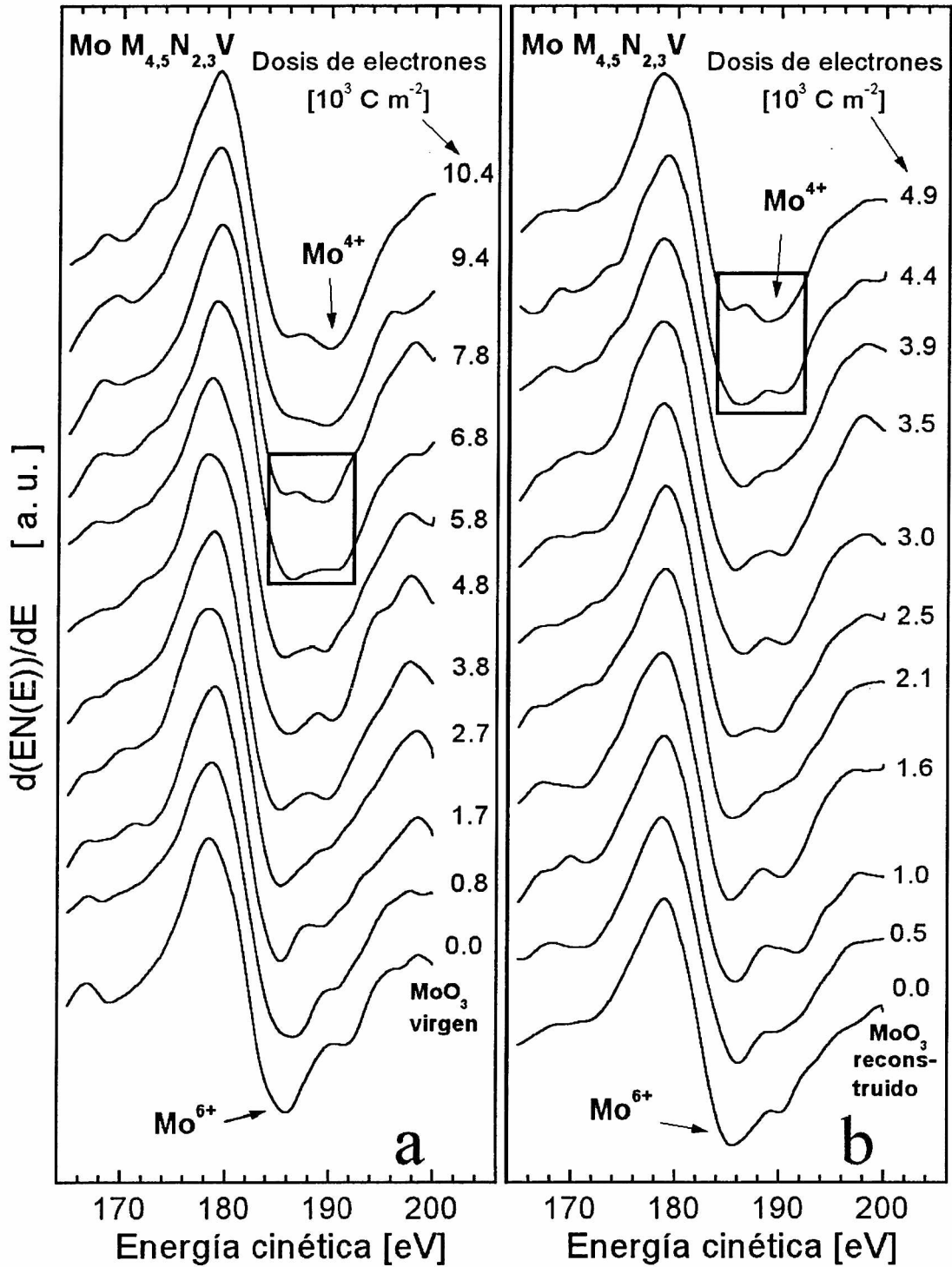


Figura 1. Serie de espectros AES adquiridos sobre una superficie limpia de MoO_3 en el rango de energía donde se encuentra la estructura Auger $Mo M_{4,5}N_{2,3}V$. En la parte a) se irradia con el haz la superficie virgen. Bajo una dosis electrónica de $\sim 7 \times 10^3 C m^{-2}$, el desdoblamiento del pico original del MoO_3 en 186 eV (Mo^{6+}) alcanza igual intensidad que el pico en 190 eV (Mo^{4+}). Esta condición de daño se indica en la figura con un recuadro. En la parte b) se parte de la superficie reconstruida por un recocido a 700 K durante 30 segundos. La igualdad de picos aparece en $\sim 4 \times 10^3 C m^{-2}$.

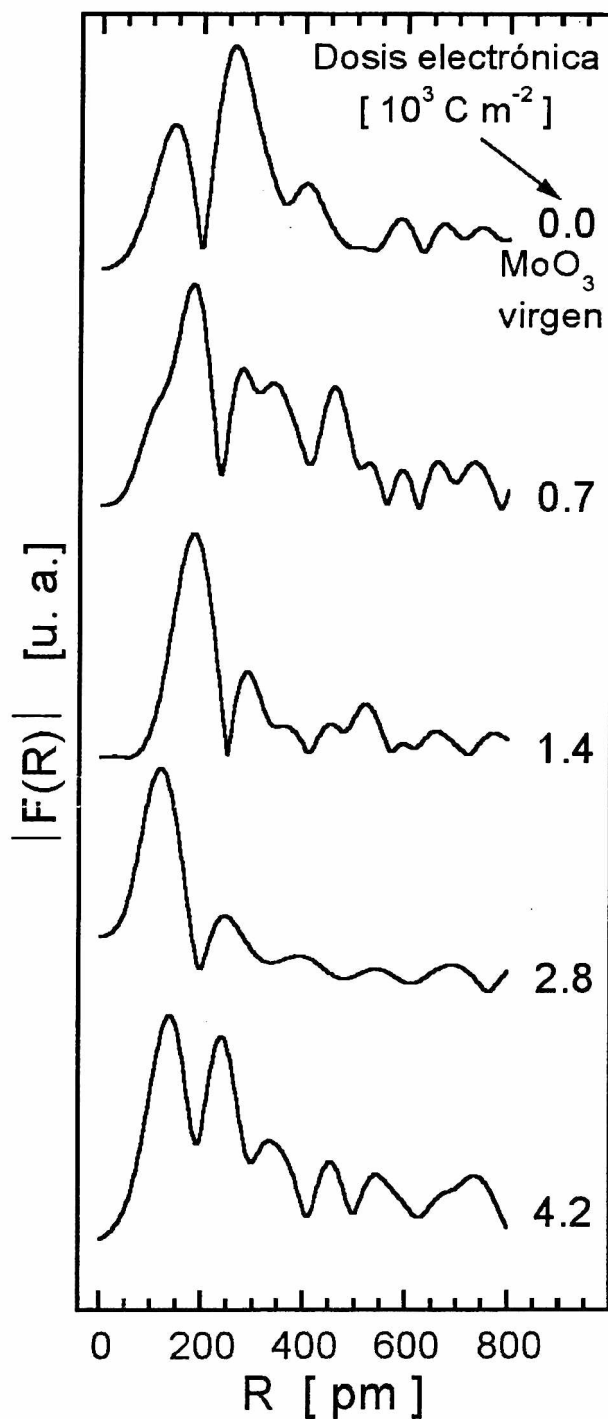


Figura 2. Evolución de la función de estructura radial $|F(R)|$ del canto Mo 3d con la dosis de electrones. Los picos más intensos refieren a los electrones retrodispersados en las diferentes capas, las cuales envuelven a primeros y siguientes átomos de oxígeno vecinos. Por arriba de los 400 pm los picos son muy débiles, razón por la cual no serán interpretados.

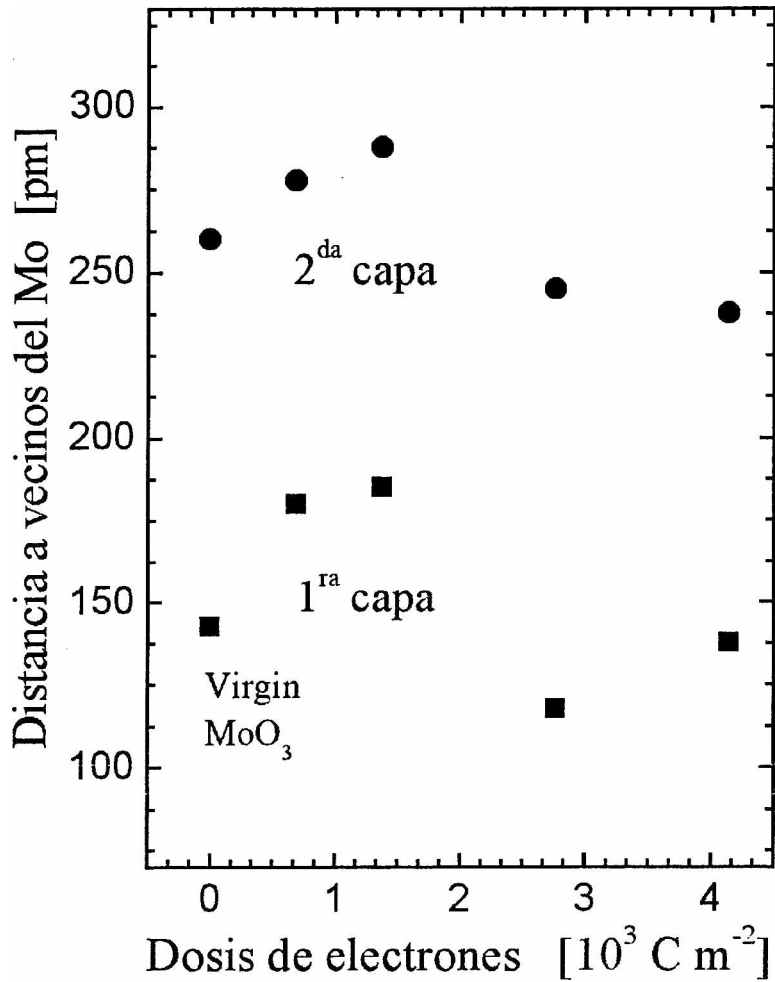


Figura 3. Evolución de las distancias medias de los 4 vecinos más cercanos (primer capa) y los siguientes 2 vecinos (segunda capa) con la dosis electrónica. Para dosis de electrones de entre 1.4×10^3 y $2.8 \times 10^3 \text{ C m}^{-2}$ se observan cambios dramáticos.

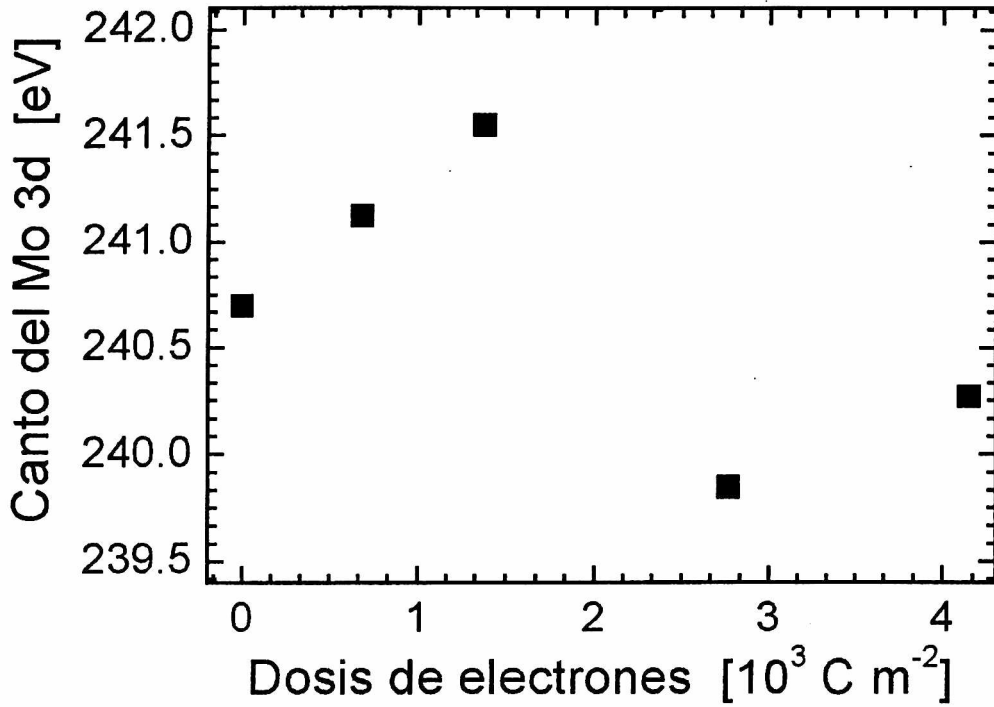


Figura 4. En el MoO_3 virgen el máximo de absorción observado en 240.7 eV se asigna al doblete Mo 3d en la matriz de Mo^{6+} . Luego de superada la dosis de electrones de $1.5 \times 10^3 \text{ C m}^{-2}$, aparece una fuerte disminución en la energía del canto que se asigna a la presencia de las especies Mo^{5+} y Mo^{4+} . Estas especies son la consecuencia esperada del impacto de partículas.

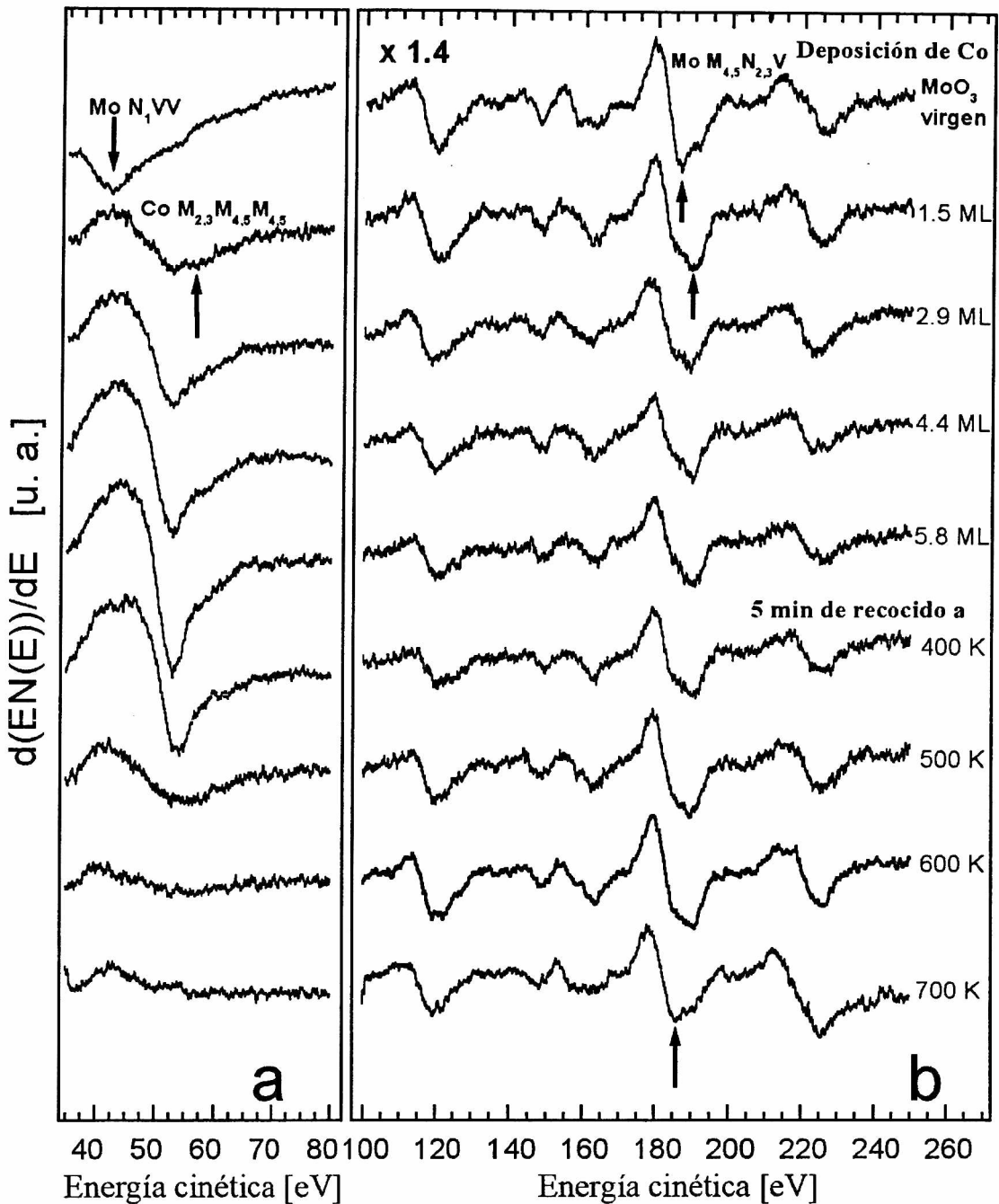


Figura 5. Espectros Auger de una superficie de MoO_3 modificada por deposición y recocido de películas de Co.

Parte a) La región de baja energía. El ensanchamiento del pico Auger del Co en 54 eV se debe al pico de óxido de Co en 58 eV. El Co comienza a difundir en el volumen a 400 K, y a 700 K el frente de difusión supera la profundidad de escape de los electrones Auger de 54 eV, ~ 2 monocapas (ML).

Parte b) La región de transición del Mo. La forma del pico Auger Mo $\text{M}_{4,5}\text{N}_{2,3}\text{V}$ depende de su estado de oxidación. El MoO_3 se reduce inmediatamente por la llegada de átomos de Co. En general, la forma del espectro en esta región no cambia ni por el incremento en la cantidad de Co depositada ni por el recocido a 400 K y 600 K. Sin embargo, luego de 5 minutos de recocido a 700 K, el espectro recupera la forma inicial, sugiriendo que se reconstruye la matriz de MoO_3 .

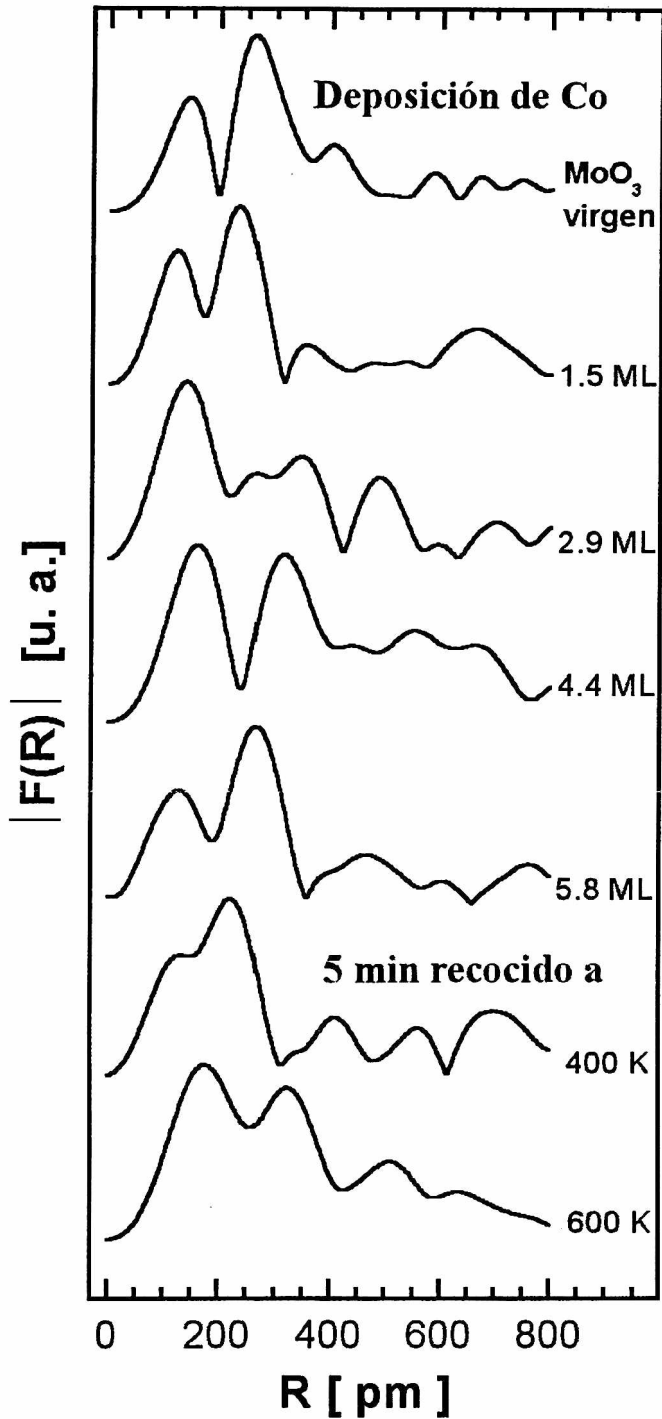


Figura 6. Serie de funciones de estructura radial $|F(R)|$ ordenadas según avanza la deposición de Co. Se indica a la derecha el correspondiente tratamiento. Los primeros dos picos refieren a los electrones retrodispersados por las diferentes capas que contienen oxígeno.

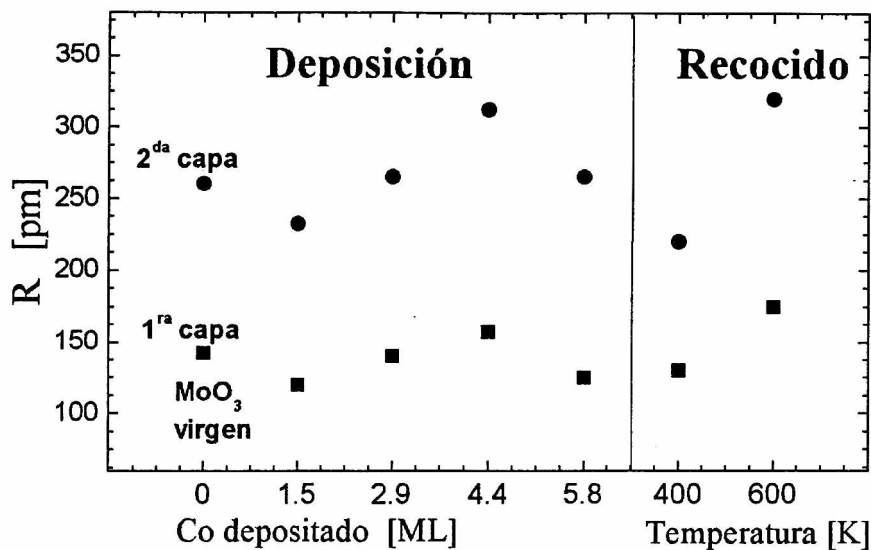


Figura 7. *Distancia del Mo a los primeros vecinos.*

La primer capa, que corresponde al oxígeno directamente ligado al Mo (cuadrados llenos), no cambia durante los tratamientos más allá de la incerteza experimental. Sí cambia la segunda capa que corresponde al oxígeno ligado a otro estrato de Mo (círculos llenos).

Capítulo 10 Conclusiones y perspectivas

10.1 Superficie de Mo oxidado

La serie de experimentos realizados permiten proponer un esquema de interacción de la molécula de CO₂ adsorbida a 107 K sobre el Mo oxidado.

10.1.1 Conclusiones de la termodesorción del CO₂ de la chapa de Mo oxidado

De los espectros TDS siguiendo la señal de CO₂⁺ se concluye:

- la existencia de dos tipos de sitios de adsorción, uno con temperatura de desorción 132.5 K y otro 159.9 K,
- ambos sitios desorben con una reacción de primer orden,
- la energía de activación de la desorción es independiente del cubrimiento y
- las energías son $E_1 = 29.86 \pm 0.13$ kJ / mol y $E_2 = 36.28 \pm 0.04$ kJ / mol
- las bajas energías de activación indican que la molécula de CO₂ se encuentra *fisisorbida* en la chapa.

Las conclusiones para la señal del CO⁺ son:

- la señal no nula implica la adsorción disociativa de una parte pequeña del CO₂,
- existen tres tipos de sitios de adsorción, con temperaturas de desorción de 248 K, 315 K y 915 K;
- desde todos los sitios se desorbe con una reacción de primer orden con energía de activación independiente del grado de cubrimiento.
- En los sitios de 248 K y 915 K se buscó una dependencia de la energía con el cubrimiento, dando por resultado que la energía de activación disminuye con el cubrimiento, por lo que el potencial de interacción entre vecinos sería repulsivo. Sin embargo, este tratamiento fue descartado por lo pequeño del acople.
- El sitio de 315 K es el más ancho. La relación señal / ruido no permite determinar si se compone de varios picos poco intensos.
- Las energías se presentan en la tabla siguiente:

Sitio	Temperatura [K]	Energía [kJ / mol]
1	248 ± 3	57.3 ± 0.7
2	315 ± 10	73.3 ± 2.4
3	915 ± 6	220.7 ± 1.5

10.1.2 Evolución de los espectros AES del Mo oxidado mantenido a 100 K durante la exposición al CO₂

Del detalle de la transición Auger C KLL del carbono adsorbido se observa que, mientras la dosis aumenta:

- la forma se ensancha,
- la posición del mínimo se corre hacia menores energías (de 274 eV a 272 eV) y,
- la intensidad, como se espera debido a que hay adsorción, aumenta.
- algún efecto ha causado el haz de electrones en la adsorción.

Al considerar la forma del C KLL a lo largo de la exposición se concluye que:

- el C se encuentra ligado al oxígeno,
- no hay C ligado al Mo,

- no se observa C libre.

De espectros completos (6 eV a 850 eV) se concluye que el haz no afecta, en esta resolución, al sistema.

10.1.3 Dependencia del Cubrimiento con la Exposición al CO₂

Se encuentra una relación lineal entre dosis y cubrimiento. Los parámetros de la recta son: pendiente 0.0171 ± 3.10^{-4} [monocapa / L] y ordenada al origen 0.24 ± 0.02 [monocapa]. La ecuación es $\sigma_{CO_2} = 0.0171 \varepsilon + 0.24$, donde la exposición se usa en L y el cubrimiento en monocapas.

El coeficiente de adhesión resulta ser $s = 0.03$

10.1.4 Cambio de la WF del Mo oxidado durante la exposición al CO₂

La superficie se mantenía a 105 K, aumentando hasta 110 K durante la medida de la WF por efecto del haz de electrones.

Ninguna contaminación se halla sobre la superficie. Aumenta el carbono y el oxígeno.

Las medidas experimentales se ajustan, en el rango de exposición de 0 L a 70 L, con la expresión:

$$\Delta\phi = a(1 - e^{-\varepsilon/b})$$

donde ε es la exposición en L y $\Delta\phi$ es el cambio de la WF en eV. Los valores de los parámetros son: $a = 0.49 \pm 0.01$ eV y $b = 7.0 \pm 0.7$ L.

La curva $\Delta\phi$ satura en 0.49 eV a los 20 L.

Relación entre WF y cubrimiento en el modelo de Langmuir

Se encuentra un momento dipolar normal μ_n de la forma

$$\mu_n = \frac{\varepsilon_0}{eN_{Mo+O}^S} \frac{\Delta\phi}{\sigma} = \frac{\Delta\phi}{\sigma} 0.17 D$$

A partir de las expresiones anteriores se calcula el momento dipolar normal inicial:

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \mu_n(\sigma) = 0.70 D$$

10.2 Superficie formada por el Co evaporado sobre Mo oxidado

10.2.1 Cambio de la WF del Co / Mo oxidado durante la exposición al CO₂

La superficie se mantenía a 100 K, aumentando hasta 105 K durante la medida de la WF por efecto del haz de electrones.

Ninguna contaminación se halla sobre la superficie. Aumenta el carbono y el oxígeno.

Las medidas experimentales se ajustan, en el rango de exposición de 0 L a 115 L, con la expresión:

$$\Delta\phi(\varepsilon) = a_2 \varepsilon^2 + a_1 \varepsilon$$

donde ε es la exposición en L y $\Delta\phi$ es el cambio de la WF en eV. Los valores de los parámetros son: $a_2 = 8.0 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$ eV L⁻², $a_1 = -0.0109 \pm 4 \cdot 10^{-4}$ eV L⁻¹. Esta parábola de ramas hacia

arriba presenta un mínimo en 68 L, lo que implica la acción de dos tendencias, una reduciendo y otra aumentando la WF, anulando sus efectos luego de 136 L.

10.2.2 *Exposición al CO₂ a baja temperatura*

La evolución de los espectros Auger de la chapa de Co / Mo oxidado con la exposición al CO₂ gaseoso a 103 K en el rango de 0 L a 113L.

- Se observa un Co superficial de espesor menor que la profundidad de sensado de la técnica AES. A medida que avanza la exposición la relación de intensidades se invierte.
- El Mo no ha segregado.
- El azufre es contaminación usual en muestras de Mo la ausencia de azufre en la superficie.
- Crece el C junto con el O.
- La señal del O crece con la exposición al CO₂. Se puede observar un quiebre en la señal del O.

Estimación de la velocidad de adsorción

Es $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = 0.0154$ [monocapa / L]. La interpretación con porcentajes dice que 1.5 % de monocapa crece por cada Langmuir de CO₂.

Coefficiente de adhesión

resulta $s = 0.03$, en casual coincidencia con el coeficiente de adhesión del CO₂ sobre Mo oxidado.

10.2.3 *Termodesorción del CO₂ desde el Co / Mo oxidado*

Se realizó una serie de experimentos para determinar energías de activación de la termodesorción y orden de reacción. El experimento consistió en adsorber CO₂ a ~104 K, variando la exposición desde 1.5 L hasta 15 L.

- *Estructura de baja temperatura (100K a 400 K)*

Se observan 4 sitios en donde el CO₂ se ha adsorbido.

Se propone una relación lineal entre cubrimiento y exposición: $\sigma(\varepsilon) = 0.0154\varepsilon$.

Todas las cinéticas poseen energías que dependen del cubrimiento, salvo el sitio 3.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

Sitio	Orden de la cinética de desorción	Temperatura [K]	Energía [kJ / mol]	Alfa [kJ / mol / monocapa]
1	a	131.3 - 133.7	34.0 ± 0.1	2.1 ± 0.7
	b	132.8 - 132.2	34.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2
2	segundo	159.2 - 164.6	39.0 ± 0.1	5.9 ± 0.5
3	primer	182.2 - 190.7	49.3 ± 0.1	0
4	primer	365.1 - 370.2	96.0 ± 0.1	2.8 ± 0.4

- *Estructura de alta temperatura (600 K a 900 K)*

Exhibe un máximo y base extendida. Su complejo patrón de cambios no admite deconvolucionarla en suma de pocas funciones conocidas con parámetros que sigan un comportamiento suave al aumentar la dosis. Explican su comportamiento dos causas principales:

- 1) a temperatura superiores a los 700 K difunde el Co en la matriz de Mo;
- 2) el cambio de fase que sufre un cristal de Co a 695 K.

Se concluye que en el mismo rango de temperaturas en que se encuentra el pico de desorción los átomos de Co poseen energía suficiente para cambiar la topología superficial generando nuevos sitios y destruyendo preexistentes.

Se observó, al terminar el experimento de termodesorción, al Co difundido en el Mo, a diferencia del Co claramente superficial del comienzo.

10.2.4 Evolución de los espectros AES del Co / Mo oxidado mantenido a temperatura ambiente durante la exposición al CO₂

Ningún cambio notable sucede durante la exposición al CO₂ en el rango de 0 L a 17.7 L

Se concluye que no hay adsorción neta de moléculas de CO₂ ni de sus fragmentos.

Un segundo resultado de estos experimentos es que el haz de electrones no produce fijación de la molécula de CO₂.

10.3 Película de Trióxido de Molibdeno soportada en Molibdeno.

El MoO₃ de una superficie virgen se reduce por la acción de un haz de electrones en dosis mayores de $7 \times 10^3 \text{ C/m}^2$. Recociendo durante 30 seg a 700 K se reconstruye al MoO₃, pero este óxido “reconstruido” puede ser reducido con una dosis de electrones menor. Esto indica que, aunque un espectro Auger similar fue obtenido, el óxido “reconstruido” tiene diferente su morfología.

10.3.1 Estudio EELFS de los primeros pasos de la reducción por un haz electrónico

En el MoO₃ virgen las distancias medidas de las primera y segunda capa, ~142 y ~260 pm, han sido identificadas como el promedio de las distancias del Mo a los 4 vecinos más cercanos (primera capa) y los siguientes 2 vecinos (segunda capa). La evolución de estas distancias con la dosis de electrones se muestra en la figura 3.

Se encuentra un fuerte cambio en las distancias al Mo para dosis de electrones de entre 1.4×10^3 y $2.8 \times 10^3 \text{ C/m}^2$.

En el MoO₃ virgen el máximo de absorción observado en 240.7 eV se asigna al doblete Mo 3d en la matriz de Mo⁶⁺ (en XPS 232.7-235.9 eV). Superada la dosis de electrones de $1.5 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ el cambio máximo hacia menores energías, puede ser asignada a la presencia de las especies Mo⁵⁺ (231.1-234.3 eV en XPS) y Mo⁴⁺ (229.2-232.4 eV en XPS). Estas especies son una consecuencia esperada del impacto de partículas.

10.4 Deposición de Cobalto como modificador de la estructura del MoO₃

La llegada de átomos de Co a la superficie de MoO₃ mantenida a temperatura ambiente cambia al enlace del Mo y el recocido a la morfología. El efecto de estos procesos sobre el sustrato son temas relevantes no sólo a la ciencia de base sino también a la industria que utiliza la superficie de MoO₃/Co como catalizador.

Parte del Co se oxida inmediatamente a su llegada. A 400 K hay difusión del Co en el volumen. A 700 K el frente de difusión supera a la profundidad de escape de los electrones Auger de 54 eV, ~2 monocapas (ML).

El MoO₃ se reduce inmediatamente por la llegada de los átomos de Co. Luego de 5 minutos de recocido a 700 K se obtiene la forma del espectro inicial, sugiriendo que se reconstruye la matriz de MoO₃.

La función de estructura radial $|F(R)|$ del Mo muestra cambios en la densidad electrónica radial que rodea a las especies de Mo. Bajo deposición de Co, la función $|F(R)|$ del Mo no presenta cambios en la primera capa. Los cambios observados en la segunda capa sugieren que las distancias entre átomos de Mo cambian a causa de la incorporación del Co²⁺ en el volumen.