

JOSÉ L. DE SEGOVIA

Instituto de Física de Materiales del C.I.F.

« L. Torres Quevedo »
Madrid - 6
ESPAÑA

MÉTODOS FÍSICOS EN EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN GAS-SUPERFICIE

PHYSICAL METHODS IN GAS-SURFACE INTERACTION

Se describen algunos de los aspectos de los métodos físicos actuales en relación con la físico-química de superficies: Interacción electrón-fotón / superficie (Espectroscopías Auger y de fotoelectrones), juntamente con los de desorción electrónica inducida, emisión de campo y desorción térmica.

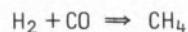
1. INTRODUCCION

La aplicación de métodos físicos^(*) al estudio de la caracterización y la interacción de gases con superficies, ha experimentado un crecimiento extraordinario durante los últimos años. Venema, en una revisión del impacto de la tecnología de ultra alto vacío en el estudio de superficies, puso de manifiesto el tremendo crecimiento que durante estos años han tenido los trabajos científicos relativos a: LEED (Low energy electron diffraction), A.E.S. (Auger electron spectroscopy) y estructura de superficies, señalando, al mismo tiempo, una disminución en el interés por la tecnología de ultra alto vacío. Esto nos lleva a considerar, que los especialistas en la física de bajas presiones han desplazado su campo de actividad a los problemas de la interacción con superficies, problema que, en definitiva, limita el logro de presiones cada vez más bajas. De otra parte, los teóricos y experimentalistas del «estado sólido», a la vista de nuevos y reproducibles resultados, han mostrado un interés creciente en estos estudios. Estimulados, ambos, por un amplio espectro de actividad en quimisorción, catálisis, problemas de corrosión, contaminación, etc. Restringiéndonos a la «catálisis», repetiremos la frase de Gwathney y Cunningham (6) :

«Intentar comprender la catálisis heterogénea sin definir la estructura superficial, es análogo a tratar de comprenderla sin conocer la composición química del catalizador.»

A esto agregaremos que tampoco será posible abordar los problemas de las reacciones en superficies, si, previamente, no resolvemos los problemas de la «quimisorción».

Para dar una idea acerca de la magnitud de estos problemas, podemos poner el ejemplo, por todos conocido, de metanización :



reacción en principio muy simple, pero que no es conocida a pesar de su gran importancia y nos preguntamos: Por qué es tan específico el Ni como catalizador de la reacción? Desafortunadamente no tenemos todavía la respuesta.

En definitiva, en los problemas de físico-química de superficies primeramente encontramos los relativos a la «caracterización de la superficie», es decir: determinar la identidad de los átomos, su disposición geométrica, distribución de electrones que rodean el átomo superficial, tanto en energía como en el espacio. Y dentro del sistema adsorbato-superficie: Estática y dinámica de la adsorción, desorción, tratamientos térmicos; incluyendo las cinéticas, caminos de la reacción y especies intermedias.

Aunque más adelante insistiremos en las técnicas que nos permiten abordar experimentalmente estas determinaciones, insistiremos en los problemas fundamentales de la superficie y la perturbación que experimenta, cuando un átomo o molécula se aproxima a la misma.

(*) Descripción de las técnicas analíticas más usuales en la físico-química de superficies pueden encontrarse en las Refs. (1) (2). Los aspectos teóricos de la interacción e⁻, fotón, ión/superficie, así como los relativos a «catálisis heterogénea», se describen ampliamente en la Ref. (3). Revisión de aspectos de la caracterización de superficies aparecen en la Ref. (4).

La teoría de la estructura electrónica de superficies, al tratar de determinar los niveles energéticos y la distribución de densidad de estados de superficie, está poniendo a nuestra disposición la herramienta necesaria para poder componer las funciones correspondientes, con las propias de la partícula que se acerca a la superficie. En este sentido, Duke (3), Schrieffer y Soren (4), han revisado el estudio actual de las teorías de la estructura electrónica. Al adicionar las funciones de onda de la superficie y del átomo extraño, los bien definidos niveles electrónicos del átomo se ensanchan y desplazan en energía al formarse el enlace. Así, cuando la teoría de los estados electrónicos del sólido se aplica a la superficie, sufre complicaciones debidas a que :

- Cambia la simetría del lugar donde se produce la adsorción y no es conocida la localización precisa de los átomos relacionados con el enlace; en este aspecto, las técnicas de LEED y espectroscopía fotoelectrónica de resolución angular, están ayudando a comprender el proceso.
- La estructura superficial del sólido requiere abordar la suma (combinación) de un continuo de estados «deslocalizados», con los estados discretos del adsorbato. De forma similar al sólido, el potencial efectivo que causa esta combinación de funciones, cambia como resultado del enlace.
- Los efectos de correlación electrón-electrón, son mucho más importantes en quimisorción que en el sólido.

Otro aspecto importante que ha recabado la máxima atención dentro de la caracterización de superficies, en relación con la reactividad de superficies, Sanders (7), es si la presencia de sitios especiales (centros activos), tales como dislocaciones, ejercen alguna influencia sobre la reacción, aunque los resultados son contradictorios. En principio parece ser trivial la tensión creada por un defecto (protuberancia), en comparación con la de la superficie: tomando como valor de la tensión de una dislocación $2 \cdot 10^{-12}$ ergios/átomo superficial, y una concentración de dislocaciones de $10^{12}/\text{cm}^2$, la energía total sería de 2 ergios/cm², que es pequeña comparada con los $2 \cdot 10^3$ ergios/cm² de la superficie.

Pretender dar una visión de los métodos actuales es, naturalmente, una tarea imposible en este corto espacio de tiempo; por ello, preferimos insistir en algunos aspectos de aquellos que más incidencia tienen en la caracterización, tanto de la superficie como del sistema adsorbato-superficie, así como en las relacionadas con la estequiometría de la adsorción (desorción térmica).

2. INTERACCION PARTICULA SUPERFICIE

Aparte de que el sistema adsorbato-superficie incluye la interacción correspondiente, en los problemas que vamos a abordar por «interacción» queremos significar una serie de procesos físicos y físico-químicos, entre una partícula incidente (proyectil) y la superficie, con el fin de obtener un análisis cualitativo-cuantitativo de las propiedades de la superficie y el sistema adatom/superficie.

En este sentido, en la figura 1 hemos representado algunas de las interacciones más importantes, entre el «proyectil» y la superficie,

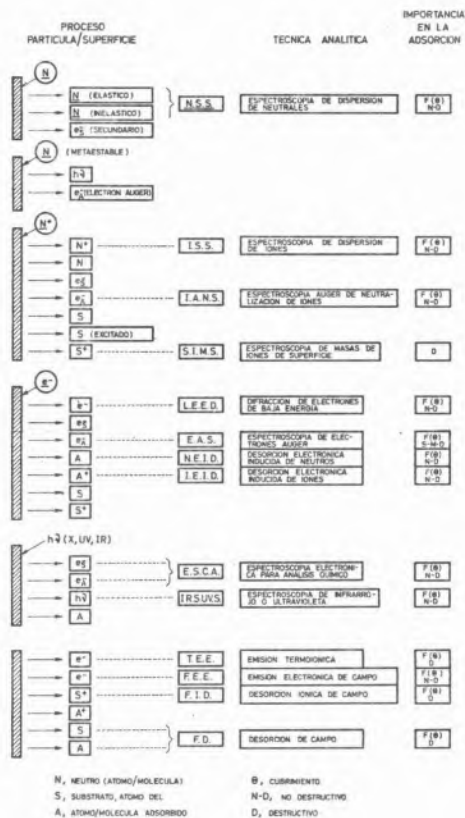


Fig. 1

Principales interacciones partícula superficie y productos secundarios

así como los productos secundarios creados por la interacción. También se ha indicado la técnica analítica correspondiente. No se ha indicado en esta tabla la desorción térmica («flash» y desorción térmica controlada). En la última columna, se ha significado su importancia en la adsorción; es decir, si es función del cubrimiento y si es destructiva del adatom o la superficie. El simple examen de esta tabla nos da una idea del número de interacciones (algunos de los subspectros no se han especificado) que pueden utilizarse en estos estudios, aunque ya puede suponerse que una sola técnica no podrá contestar a las preguntas que habíamos formulado.

Dentro de estas técnicas nos vamos a restringir a algunas de las que utilizan la interacción e⁻ superficie, a la desorción térmica controlada, y la microscopía de emisión de campo. Esto no quiere decir que otras técnicas como la interacción neutrón o ion/superficie, no nos suministren una información muy valiosa, aunque los problemas de interpretación de espectros o efectos secundarios son todavía motivo de especulaciones teóricas.

3. INTERACCION ELECTRON-FOTON SUPERFICIE

Entre las técnicas que se basan en la interacción de electrón o fotón, superficie y el correspondiente análisis del espectro de emisión secundaria, se encuentran: espectroscopía electrónica Auger (A.E.S.), difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopía de

potencial de aparición (A.P.S.), espectroscopía de emisión de radiación X blanda, espectroscopía de fotoelectrones (inducidos por radiación X) (X.P.S.) (ESCA), espectroscopía de fotoelectrones (inducidos por radiación ultravioleta) (U.P.S.) y espectroscopía de pérdidas características (CH.E.L.S.). Además de la de desorción electrónica inducida, tanto de iones como neutros (E.I.D.).

En la figura 2, hemos representado un espectro típico de emisión secundaria. De derecha a izquierda aparecen el pico correspondiente a electrones elásticamente reflejados, inmediatamente después una serie de picos que representan las pérdidas del plasma, una zona aparentemente sin información y, por último, el pico correspondiente a los verdaderos secundarios.

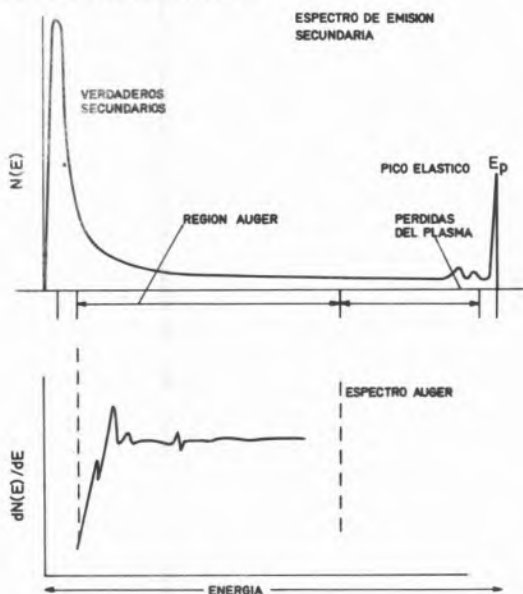


Fig. 2

Espectro total de emisión secundaria. Primera derivada respecto de la energía, mostrando los picos «Auger»

Si en la curva de $N(E)$, tomamos la primera derivada respecto de la energía, encontramos el espectro que aparece en la parte inferior de la figura, que es el que comprende a los electrones Auger, y formado por una serie de picos agudos, característicos de los átomos del sustrato bombardeado. Esta forma de análisis aplicada a los átomos superficiales, fue desarrollada por Landeř (8) y revisada con un aumento considerable en sensibilidad por Harris (9), es la base de la espectroscopía electrónica Auger.

El pico elástico es el utilizado en el análisis mediante la difracción de electrones de baja energía (LEED). Esta técnica, juntamente con la emisión de campo de iones (F.I.M.), son las que han suministrado la mayor parte del conocimiento que tenemos acerca de geometría superficial. Estrup y Mc Rae (10) y Webb y Lagally (11) han descrito y revisado esta técnica y más recientemente Duke (3). Sin embargo estas técnicas no son de fácil aplicación: para LEED se requieren superficies muy planas y pulidas y en la microscopía de emisión de iones, la muestra debe tener forma puntual, de radio extraordinariamente pequeño, algunos cientos de angstroms. Todo ello restringe la clase de materiales que pueden utilizarse. Sin embargo, ambas técnicas son las que nos pueden dar información acerca de como

están dispuestos los átomos en la superficie y como se distribuyen las moléculas en la adsorción. Todavía, en FIM, existe una restricción más, no todos los materiales pueden soportar la tensión creada por los campos eléctricos tan intensos necesarios para la ionización del gas emisor. Para dar idea de la capacidad de esta técnica basta con una breve descripción del experimento de Graham y Ehrlich (12): uno de los problemas más importantes en la interacción átomo/superficie, es conocer su exacta localización en la adsorción. En ese trabajo, por primera vez, pudo comprobarse como al evaporar un átomo de volframio se adsorbía en un sitio específico en la cara (111) de W.

En LEED, además de la información suministrada por la propia imagen de difracción, es necesario conocer la intensidad del «perfil» del espectro, con el fin de situar los átomos en la celda unidad. Para ello se registra la variación de la intensidad de un haz en función de la energía del haz incidente. Los resultados experimentales se comparan con la intensidad obtenida en un modelo teórico superficial. Mediante el método de «prueba y error», se va ajustando hasta obtener las coordenadas del átomo.

Respecto a las transiciones que ocurren en la superficie a nivel atómico en las que intervienen electrones de las capas internas y no localizados, en la figura 3 se ha representado el diagrama esquemático de los niveles de energía. En primer lugar, aparece una transición Auger (A.E.S.). Después, emisión de radiación X blanda, fotoelectrón espectroscopía (X.P.S./ESCA), excitado con radiación X. Potencial de aparición (A.P.S.). Fotoelectrón espectroscopía (U.P.S.), excitado con radiación ultravioleta y, por último, espectroscopía de pérdidas características.

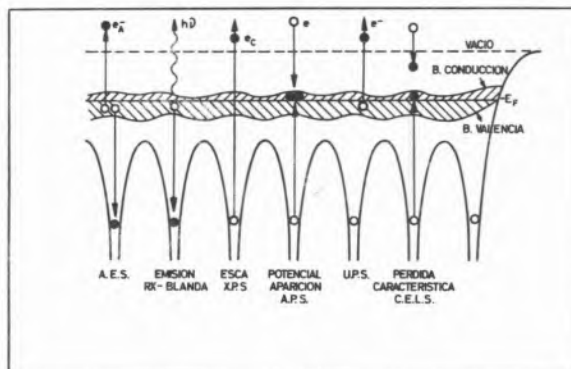


Fig. 3

Diagrama esquemático de niveles energéticos en la superficie, mostrando las principales transiciones de «capas internas», bandas de valencia y conducción

En las transiciones Auger y radiación X blanda, la energía se conserva después de que un electrón de la banda de valencia se recombina con el hueco de la capa cortical. En la espectroscopía de potencial de aparición (A.P.S), la energía del electrón cortical se determina mediante la energía que puede excitarle. En ESCA y U.P.S., la superficie absorbe un fotón y basta determinar la energía del electrón eyectado. En la espectroscopía de pérdidas características basta determinar la energía mínima del electrón incidente capaz de crear un «hueco».

Por último, no representado en la figura, está la transición que da lugar a un ión o neutro de la entidad adsorbida; es decir, la desorción electrónica inducida.

4. ULTRA ALTO VACÍO Y DETERMINACIÓN DE PRESIONES PARCIALES

Obvio es indicar que todas las técnicas y procesos que hemos señalado, se realizan en «vacío», y que desde la introducción de la tecnología del ultra alto vacío (10^{-9} torr) por Alpert en 1950, estas técnicas han experimentado el desarrollo más espectacular.

El número de moléculas que inciden por unidad de área y tiempo, viene dado por

$$\nu = 3,5 \cdot 10^{22} P (\text{torr}) (\text{MT})^{-1/2} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$$

Así, a una presión de 10^{-6} torr, y suponiendo un coeficiente de captura unidad, una superficie quedaría cubierta con una monocapa de gas en aproximadamente un segundo. Tiempo tan pequeño, que no sería posible realizar ningún experimento. Por ejemplo en ESCA son necesarios, para registrar un espectro, tiempos de hasta 5 minutos. Si las condiciones de presión fueran las mencionadas, antes de concluir el experimento, la superficie estaría contaminada por la presencia de otros gases. Sin embargo, a 10^{-10} torr, el tiempo de formación de una monocapa es de unos 3600 seg. Actualmente hay equipos de alto vacío disponibles comercialmente o, también, la tecnología permite con relativo poco esfuerzo, construirlos en los laboratorios.

Respecto de la espectrometría de masas, insistimos en que existen una gran variedad de clases que permiten todos los trabajos en U.A.V., con resoluciones unidad hasta masas 300 u.a.m., sensibilidades capaces de detectar décimas de p.p.m. y sensibilidades de 10^{-13} y 10^{-14} torr. Al mismo tiempo que presentan velocidades de barrido, que permiten obtener el espectro completo en milisegundos.

5. ESPECTROSCOPIA AUGER (A.E.S.)

La técnica experimental aparece descrita en los trabajos mencionados de Lander y Harris. Taylor (13), hace una descripción del sistema de medida y sus aplicaciones a la contaminación de superficies.

En pocas palabras, la técnica consiste en lanzar un haz de electrones con energías comprendidas entre 2 y 3000 eV, 100 μA y de 0,2 a 0,5 mm. de diámetro. Los átomos superficiales, incluyendo impurezas, mediante el mecanismo indicado en la figura 2, emiten electrones cuyo análisis en energía nos da el espectro característico Auger. Este análisis puede realizarse mediante el sistema de rejillas retardadoras (cuatro rejillas), sector electrostático (usualmente de 127°) y el analizador cilíndrico. Una revisión de la técnica, sus aplicaciones y comparación con otras técnicas ha sido realizada por Chang (4).

Respecto de la quimisorción, A.E.S., permite obtener información acerca de la energía del enlace del átomo con la superficie, aunque la interpretación del espectro en términos de esa energía está todavía

en desarrollo. En la figura 4 se representa un espectro típico de Si (111). La parte superior corresponde a Si no contaminado ($E_p = 2800 \text{ V}$, $I^- = 20 \mu\text{A}$) a una presión de $2 \cdot 10^{-10}$ torr. Puede observarse el pico característico a 92 eV. La parte inferior, representa el cambio tan drástico que experimenta el espectro, cuando la superficie se expone a una presión de O_2 de $6 \cdot 10^{-6}$ torr (aproximadamente unas dos monocapas de SiO_2). El pico correspon-

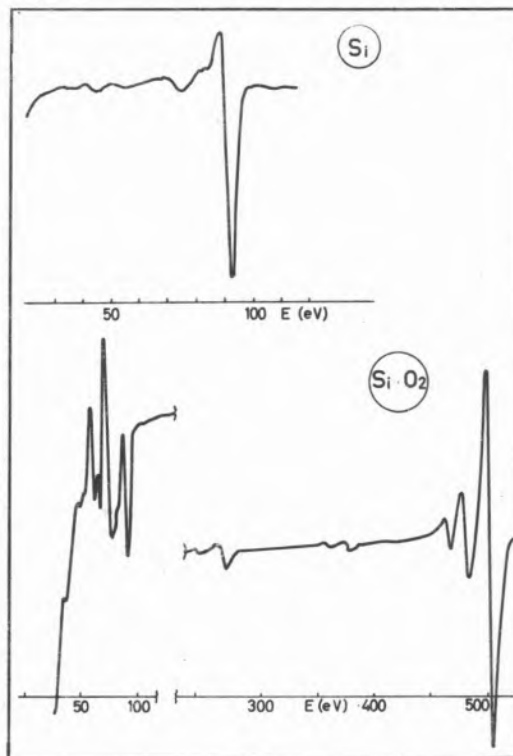


Fig. 4

Espectro Auger de Si y SiO_2 (J. L. Sacedón y M. C. Muñoz. Instituto de Física de Materiales)

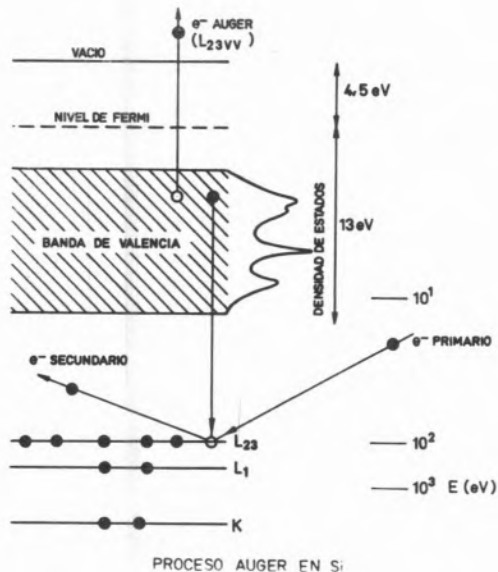
diente a 92 eV, sufre una drástica reducción por un factor de 6,5 y una variación de 0,5 eV en la energía. También puede observarse el pico a 510 eV correspondiente del oxígeno y una ligera contaminación con C (pico a 272 eV). En la figura 5 se ha representado esquemáticamente, la transición característica del Si. Desde el nivel de vacío hasta el final de la banda de valencia la escala es lineal y desde ésta hasta la capa K, es logarítmica. El pico a 92 eV es el característico de la transición $L_{23}W$.

La nomenclatura de las transiciones Auger, sigue la notación de los niveles energéticos de rayos X. Es decir: los electrones de número cuántico $n=1$, llamados electrones K, son los de mas baja energía (mayor energía de ligadura). Para los de $n=2$, capa L, $n=3$, capa M, etc. Cada capa, contiene otra serie de n «subcapas», caracterizadas por el valor particular del número cuántico, ℓ , correspondiente al momento angular orbital.

Si un electrón es removido de una capa completa, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauling, los restantes electrones tendrán la misma estructura energética que un electrón simple que tuviera los mismos números cuánticos que el electrón removido. Así los niveles

energéticos serían :

Capa	Momento	j	Niveles energéticos
K	$l = 0$	$1/2$	K
L	$l = 0$	$1/2$	L_1
	$l = 1$	$1/2$	L_2
	$l = 1$	$3/2$	L_3
M



PROCESO AUGER EN Si

Fig. 5

Esquema de la transición «Auger» típica del Silicio ($L_{23}VV$)

Bergstron y Nordling (15) analizan la estructura de niveles energéticos de los átomos como función de esta estructura. La energía de los electrones emitidos, vendrá dada, aproximadamente, respecto del nivel del vacío, por :

$$E_B^V = E_K - E_V - E_V$$

en la que E_K , es la energía del nivel K y E_V , la del electrón en la banda de valencia.

Otro parámetro importante, es la profundidad de escape de los electrones dada por Feldman (16) :

$$R = 250 (A/S Z^{n/2}) E^n$$

$$n = 1,2 (1 - 0.29 \log Z)$$

R es el máximo rango detectable en Å. E, energía cinética (KeV); Z, número atómico; A, el peso atómico y S; la densidad en gr.cm^{-3} . Por ejemplo para el Si, con $E = 92 \text{ eV}$, daría una profundidad máxima de escape de 3.86 Å .

La anchura de los picos Auger depende de los niveles energéticos que

participan en la transición, aumentando debido a la pérdida de energía de electrones en su trayectoria hacia la superficie.

6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES (P.E.S.)

Fotoelectrones pueden ser excitados mediante la interacción de energía radiante, $h\nu$, con la superficie. Tradicionalmente se emplean dos energías para la excitación :

$$E = 1400 \text{ eV} \quad \text{RX.PS (ESCA)}$$

$$E = 5-40 \text{ eV} \quad \text{UV.PS}$$

En el primer caso se trata de espectroscopia fotoelectrónica estimulada por radiación X y, en el segundo, espectroscopia fotoelectrónica estimulada por radiación ultravioleta. Para RX, se utiliza la línea $K_{\alpha 1,2}$ del aluminio (1456.6 eV) o del magnesio (1253.6 eV). En el caso de UV, las líneas de emisión del He (I) (21 eV) y He (II) (40 eV).

Como hemos indicado en la figura 2, en ESCA se liberan electrones de las capas internas, mientras que en UV-PS, intervienen los electrones de las bandas de valencia y conducción. La energía del electrón eyectado viene dada por :

$$E_B^V = h\nu - E_K$$

es decir, la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía del electrón en el estado inicial.

El análisis de los electrones emitidos se realiza mediante las mismas técnicas que en espectroscopia Auger.

Una revisión de las aplicaciones de (P.E.S.), ha sido realizada por Menzel (17). Dentro de los especialistas en catálisis, esta técnica goza de gran favor, en cuanto que suministra información acerca de la identificación del átomo superficial, y, además, la intensidad es proporcional al número de átomos presentes. Hecho que se justifica al asumir que no existe influencia de los átomos vecinos sobre la transición.

De otra parte, las energías de unión pueden cambiar ligeramente por la influencia del medio químico. Este «desplazamiento químico», Siegbann (18), puede utilizarse para obtener información acerca del estado químico del átomo, lo que quiere decir, nuevamente, obtener la distribución de valencia de los electrones, como ha establecido Siegbahn (17).

7. MICROSCOPIA DE EMISION DE CAMPO

Desde que en 1957 Müller descubrió el microscopio de emisión de electrones, a partir de la década de los 50 ha venido utilizándose en el estudio de la interacción gas superficie. Con el descubrimiento, también por Müller, del microscopio de emisión de iones en 1954, esta técnica produjo un gran impacto, al poder ser observados átomos individuales.

El principio de funcionamiento es el siguiente : (Gomer (19)) : a una punta del material emisor de radio muy pequeño, se le aplica un potencial que produce un campo muy intenso. En estas condiciones,

el metal es capaz de emitir electrones a bajas temperaturas. La razón radica en que el campo eléctrico deforma la barrera de potencial, con lo que, por efecto túnel, los electrones en la proximidad de nivel de Fermi pueden pasar al vacío. Estos electrones inciden sobre una pantalla fluorescente, dando una imagen de emisión como la que se muestra en la figura 6, donde se aprecian las distintas orientaciones cristalográficas. Esta imagen tiene su orientación principal según (110). Con radios de 500 Å y distancia punta pantalla de 5 cm, pueden obtenerse aumentos de hasta 10^6 . La resolución es del orden de 20 Å.

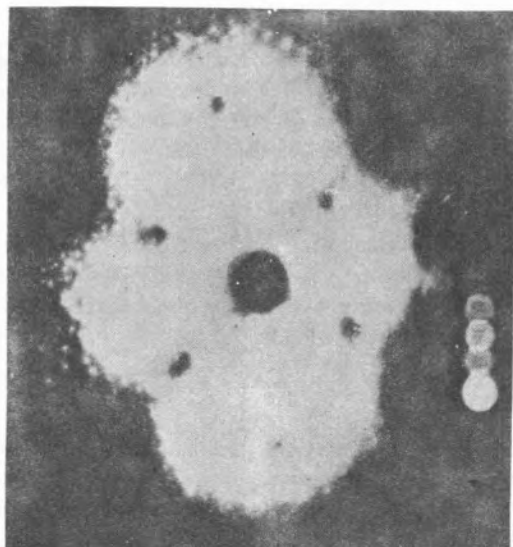


Fig. 6

Imagen típica de emisión de campo de una punta de W (110)

Las aplicaciones, tanto de emisión electrónica como iónica, a los estudios de quimisorción han sido revisadas recientemente por Müller (20), y permite la caracterización geométrica de la superficie y el estudio de las migraciones superficiales;

En la figura 7 hemos representado el diagrama esquemático de una superficie (Sanchez Avedillo et al. (21)) cuando se le aproxima una

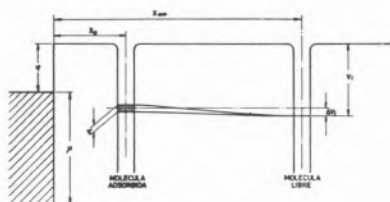


Fig. 7

Diagrama de la emisión de campo con una molécula adsorbida

molécula o átomo desde el infinito hasta la distancia de equilibrio. Puede observarse como el bien definido nivel de ionización del átomo ($d \sim \infty$), se ensancha (τ) como consecuencia de la

deslocalización que sufre, debido a la acción de los átomos superficiales. En la figura 8, parte superior, vemos la misma situación pero con emisión de campo, y la consiguiente deformación de la barrera de potencial. Si en esta situación, hicieramos un análisis de energía de los electrones, la curva presentaría un pico correspondiente a la distribución de los estados electrónicos de la molécula en el estado adsorbido. Recientemente Young y Gomer (22) han determinado experimentalmente la distribución de energía del sistema CO/W.

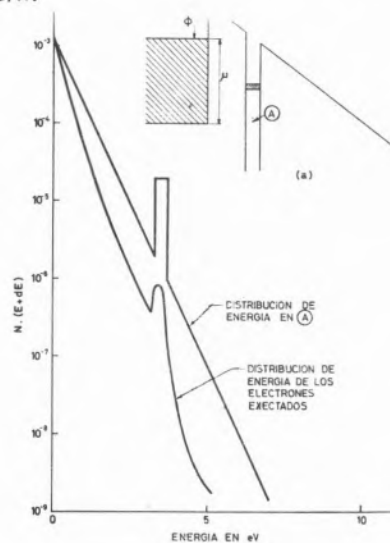


Fig. 8

Diagrama energía-distancia desde la superficie (a) y distribución de energía de los electrones eyectados

8. DESORCIÓN ELECTRONICA INDUCIDA

En adición a los electrones secundarios emitidos por la superficie y bajo ciertas condiciones, una superficie cubierta con un gas puede promover la emisión de neutros e iones de las especies adsorbidas. Esta técnica denominada «desorción electrónica inducida» (E.I.D.), ha sido ampliamente aplicada a sistemas de O_2 , H_2 , CO, NO, H_2O , N_2 , Ba, Th, Si, etc. sobre metales (transición), grafito y óxidos de magnesio y estroncio. Una revisión de esta técnica ha sido realizada por Madey et al. (23); dispositivos experimentales han sido descritos por López Sancho y Segovia (24) y Ashcroft et al. (25).

El haz de electrones de baja intensidad ($\sim 10 \mu A$) y energía ($\sim 100 eV$) bombardea la muestra; como consecuencia, son eyectados neutros e iones correspondientes a las entidades adsorbidas. La corriente iónica producida, depende de:

$$I^+ = I^- \sigma^+ n_A$$

siendo n_A , el número de átomos o moléculas adsorbidas por unidad de área (cm^2). σ^+ la sección eficaz de ionización del proceso (cm^2). I^- corriente electrónica (A).

El número de neutros desorbidos, por cm^2 y segundo será:

$$-dn_A/dt = (I^-/Ae) \delta \cdot n_A$$

A, área de la superficie bombardeada ; e, la carga del electrón (cul.); δ , la sección eficaz del proceso.

Tanto los iones como los neutros son recogidos en un espectrómetro de masas que permite su análisis e identificación. Además, un sistema de rejillas retardadoras permite el análisis de energía de los iones emitidos. Las secciones eficaces de ionización son del orden de 10^{-18} cm² (CO/W) y la de desorción de neutros (10^{-17} cm²).

Mediante esta técnica, en la figura 9, Lopez Sancho y Segovia (24), presentamos la adsorción de O₂ sobre volframio policristalino a diferentes presiones de adsorción ($5 \cdot 10^{-7}$ a $2,6 \cdot 10^{-9}$ torr). Obsér-

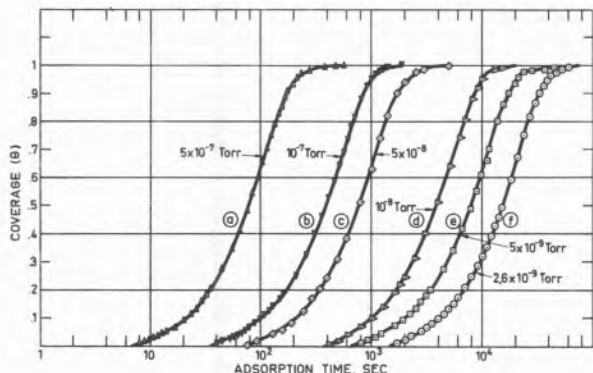


Fig. 9

Curvas normalizadas, $I_S^+ / I_{Sj}^+ \max$, en función del tiempo, durante la adsorción de O₂, a diferentes presiones y temperatura de adsorción de 77°K

vese como siguiendo las indicaciones de la señal de O⁺, podemos estudiar la adsorción, pues $I_{O^+}^+ \approx n_A$. En estos experimentos, al adsorberse el O₂ no aparece inmediatamente la señal O⁺, lo que indica que existe un estado previo de adsorción que no es excitado por el bombardeo electrónico. La relación existente entre el tiempo cero y el de aparición de la señal O⁺, es de la forma :

$$t = 3,5 \times 10^{-6} / P$$

Para confirmar la existencia de este primer estado, se hicieron experimentos de desorción térmica, con el resultado de la figura 10. Primeramente aparece el estado β_1 (no produce ionización, o la

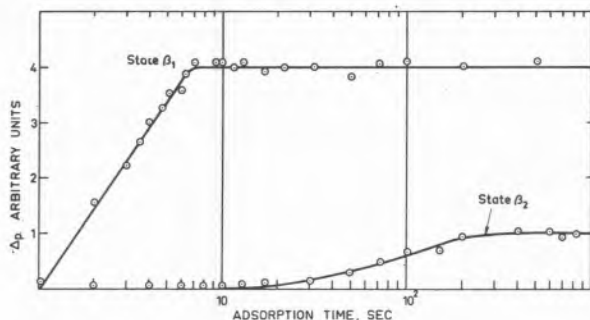


Fig. 10

Aumento de presión, ΔP , producida durante el «flash» de la muestra en función del tiempo de adsorción (O₂/W)

sección eficaz del proceso es muy baja) y seguidamente el estado β_2 (que produce O⁺), el tiempo de aparición del β_2 , coincide con el tiempo necesario para que aparezca la corriente O⁺. Lo que nos lleva a la conclusión de que el estado β_2 no se forma hasta completar el β_1 , de energía de unión a la superficie más alta.

Este experimento nos confirma la aplicabilidad de la desorción electrónica inducida a los procesos de adsorción. Recientemente Tumer (26) ha tomado estos experimentos como base en la interpretación de las cinéticas de quimisorción, en relación con la representación de Eyring.

9. DESORCION TERMICA

La desorción térmica es una de las técnicas más ampliamente utilizadas y que con la incorporación de los modernos espectrómetros de masas, ha cobrado nuevo impulso no solamente como técnica aislada sino en combinación con la mayoría de las descritas. Revisiones de esta técnica se encuentra ampliamente descrita y no vamos a insistir en ella, aunque señalamos la ventaja que representa la desorción térmica controlada, en que la temperatura de la muestra varía linealmente con el tiempo, y la de que sigue siendo el único método capaz de determinar el cubrimiento absoluto de una superficie.

Algunos de los resultados obtenidos en nuestro laboratorio sobre desorción térmica, darán una idea de la información que puede obtenerse utilizada conjuntamente con la espectrometría de masas, y otras técnicas.

10. CO/W

En la figura 11 (M. Sanchez Avedillo (27) y Lopez Sancho et al. (28)), hemos representado un experimento en que la superficie cubierta con CO a saturación y 77 K es analizada, mediante la desorción electrónica inducida, microscopía de emisión de campo y desorción térmica. El experimento representa el tratamiento de la superficie en función de la temperatura. El CO, al bombardearse con electrones se caracteriza por desorber iones O⁺ y CO⁺, aparte del CO neutro.

Al elevar la temperatura, la señal de CO⁺, después de un ligero aumento, disminuye, al mismo tiempo que se desorben moléculas a la fase gas (M-28). La señal O⁺ aumenta hasta alcanzar un máximo (400 K), desapareciendo simultáneamente la señal de CO⁺. Después, la señal de O⁺ disminuye, con aparición simultánea de CO en la fase gas (M-28) y presenta una inflexión, con una variación muy pequeña hasta los 800 K, donde desaparece definitivamente. Hasta esta temperatura la función de trabajo, se comporta como si fuera una combinación de ambas señales.

A partir de los 800 K, ocurren cambios muy drásticos en la superficie, ha desaparecido totalmente la señal de O⁺ y la función de trabajo cambia de positiva a negativa, sin que aparezca ninguna señal en la fase gas. La función de trabajo alcanza un mínimo a 930 K, y después tiende al valor correspondiente a superficie limpia. Al mismo tiempo, en la fase gas, aparecen dos picos de desorción, característicos de los conocidos estados β , del CO/W.

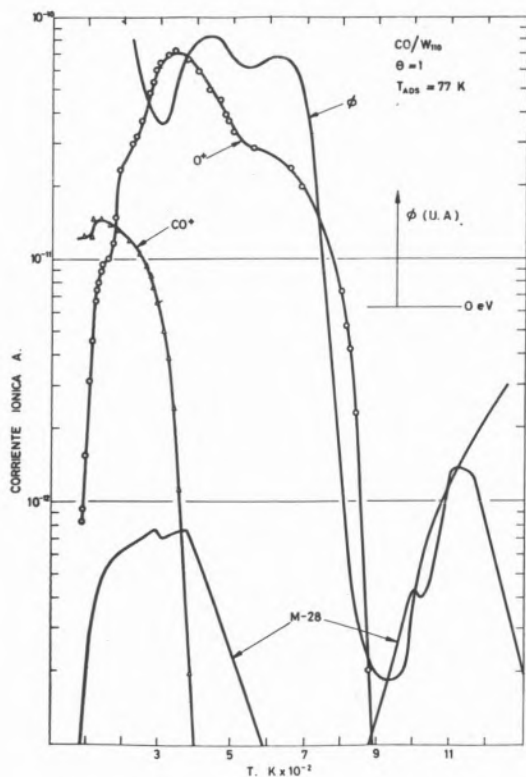


Fig. 11

Tratamiento térmico de una capa adsorbida de CO sobre W (110): espectro de desorción térmica (M-28). Variación de la función de trabajo ϕ . Desorción electrónica inducida (O^+ y CO^+)

La interpretación cualitativa que podemos dar en este momento, es como sigue: el CO, se adsorbe, primeramente, en un estado que denominamos PRE- β , después se adsorben los conocidos estados $\alpha_1 \alpha_2$. Esta es la situación durante la adsorción a 300 K. Al elevar la temperatura el estado α_1 (CO^+) se desorbe a la fase gas, al mismo tiempo que parte de él pasa al estado α_2 (O^+). Después el estado β se desorbe a la fase gas, quedando el PRE- β , en la superficie. Al elevar la temperatura por encima de los 800, este estado se transforma en los β_1 y β_2 identificados en la desorción térmica.

11. H_2/W POLICRISTALINO

El hidrógeno ha sido uno de los gases más ampliamente estudiados por desorción térmica. El método Auger no es sensible a H_2 . El interés por este sistema permanece, por cuanto la interpretación satisfactoria no ha sido lograda.

En la figura 12 (E. Román (29)), aparece el espectro de desorción del H_2 adsorbido a temperatura ambiente sobre W policristalino. Claramente se pueden descomponer en tres estados $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ (probablemente formado por otros estados).

La interpretación de la cinética no es tan simple como se deduce de la facilidad con que se ha descompuesto el proceso. En el momento presente se están analizando el estado β_1 , sin haber podido concluir si es de primer o segundo orden, si es un estado simple o si la presencia de las distintas orientaciones es causa de la presencia

aparente de dos estados β_1 . Para el análisis de las formas de la curva de desorción, la ayuda de los modernos computadores es valiosísima.

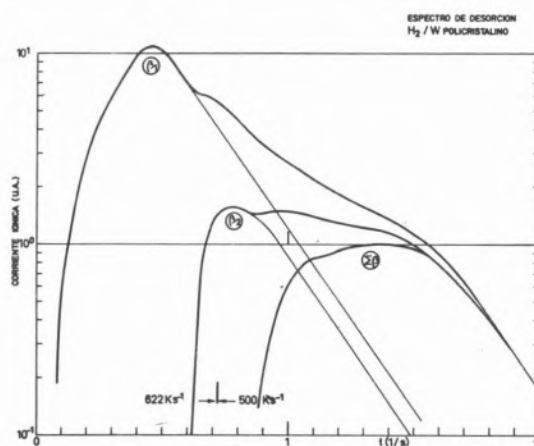


Fig. 12

Espectro de desorción de H_2/W_{Polij} : descomposición en distintos estados de desorción ($\beta, \beta_2, \Sigma \beta$)

En la figura 13 se ha representado un ajuste mediante el «método de máxima verosimilitud» realizado en IBM-360, suponiendo distintos modelos de la cinética de desorción.

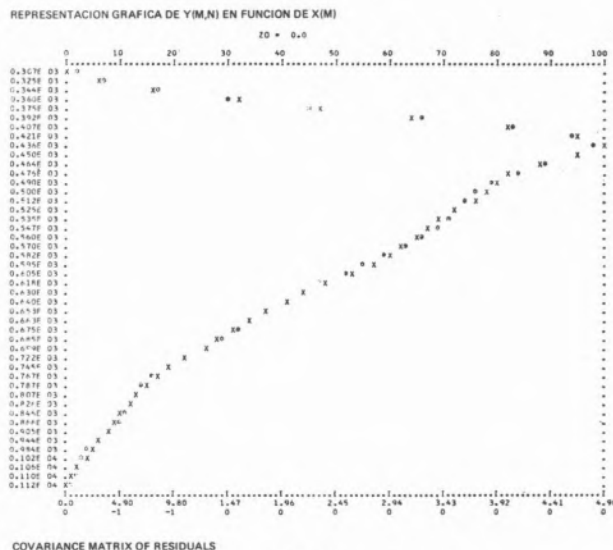


Fig. 13

Ajuste de un espectro de desorción por el método de «máxima verosimilitud» de un espectro de desorción de H_2/W_{Polij} (X , puntos experimentales. x , ajuste teórico)

En resumen hemos presentado algunos aspectos de los métodos físicos, que permiten abordar los problemas de la caracterización de superficies e interacción partícula/superficie. Desafortunadamente un sólo método no suministrará toda la información deseada y es uno de los objetivos principales del experimentalista, la elección del método que satisfaga las condiciones del problema planteado.

AGRADECIMIENTO

Quedo muy agradecido al Comité Organizador del V Congreso Iberoamericano de Catálisis por esta oportunidad que me ha brindado de exponer estas técnicas y algunos de nuestros resultados. Al grupo de Físico-Química de Superficies del Instituto de Física de Materiales del C.I.F. «L. Torres Quevedo», por su valiosa colaboración.

REFERENCIAS

1. «Systematic Materials Analysis». Vols. I-II J. A. Richardson y R. V. Deterson, Eds, Academic Press (1974).
2. «Modern Methods of Surface Analysis». Surface Sci. 25 (1971).
3. «Aspetti dinamici della Fisica della superficie». Proc. of the Internatl. School of Phys. «Enrico Fermi». Course LVII, Editrics Compositori. Bologna, Italy (1974).
4. «Surface Physics», Physics Today, Abril, pag. 23 (1975).
5. A. VENEMA, Electron Fis. Apli., 17, 9 (1974).
6. A. T. GWATHEEY y A. E. CUNNINGHAM, Adv. Catalysis, 10, 57 (1968).
7. J. W. SANDERS, Proc. 2nd Internatl. Conf. on Sol. Surf. pag. 479 (1974).
8. J. J. LANDER, Phys. Rev. 91, 1382 (1953).
9. L. A. HARRIS, J. Appl. Phys., 39, 1419 (1968).
10. P. J. ESTRUP, E. G. McRAE, Surface Sci. 25, 1 (1971).
11. M. B. WEBB, M. G. LAGALLY, Solid State Phys. 28, 301 (1973).
12. W. R. GRAHAM, G. EHRLICH, Surface Sci. 45, 530 (1974).
13. N. J. TAYLOR, J. Vac. Sci Technol. 6, 241 (1969).
14. CH. C. CHANG Surface Sci. 25, 53 (1971).
15. I. BERGSTROM, C. NORDLING, «Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy». K. Siegbahn, Ed. Vol. II, pag. 1523. North Holland Publ. Amsterdam.
16. C. FELDMAN, Phys. Rev. 117, 455 (1960).
17. D. MENZEL, Electron. Fis. Apli. 17, 113 (1974).
18. K. SIEGBAHN et al. «Electron Spectroscopy for Chemical Analysis». Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsala Ser. IV 20 (1967).
19. R. GOMER, «Field Emission and field ionization». Harward Uni, Cambridge, Mass (1961).
20. E. W. MÜLLER, «Dynamic Aspects of Surface Physics». Proc. of the Internatl. School of Physics «Enrico Fermi». Editrice Compositori. Bologna, Italy (1974).
21. M. SANCHEZ AVEDILLO, J. M. LOPEZ SANCHO y J. L. DE SEGOVIA, Electron. Fis. Apli. 14 (1971).
22. D. L. YOUNG y R. GOMER, J. Chem. Phys. 61, 4965 (1974).
23. T. E. MADEY y J. T. YATES JR, J. Vac. Sci. Technol. 8, 525 (1971).
24. J. M. LOPEZ SANCHO y J. L. DE SEGOVIA, Surface Sci. 30, 419 (1972).
25. K. W. ASHCROFT et al, J. of Phys. E, Scientific Instrum. 5, 1107 (1972).
26. N. H. TURNER, J. of Catalysis 36, 262 (1975).
27. M. SANCHEZ AVEDILLO, Instituto de Física de Materiales (Tesis para ser presentada).
28. J. M. LOPEZ SANCHO y J. L. DE SEGOVIA, Comunicación presentada a la XVII Reunión Bial de R.S.E.F.Q. Alicante, Nov. (1975).
29. E. ROMAN, Instituto de Física de Materiales, (Tesis para ser presentada).

ABSTRACT

Some aspects of these physical methods are presented, specially those related to the physico-chemical aspect of the interaction. Auger electron spectroscopy (A.E.S.), photoelectron spectroscopy. Field electron emission, induced electron desorption and thermal desorption.

DISCUSSION

J. CUNNINGHAM : My question to Professor Segovia concerns values for the efficiencies observed in his work upon the evolution of neutral molecules or positively charged ions from surfaces exposed to electrons of mean energies 11 eV. I am interested in values of such efficiencies in order to be able to compare them with relative efficiencies which we have measured at University College Cork from surfaces exposed to an intense flux of protons of energies 6 → 2 eV.

J. L. SEGOVIA : Efficiency for electron induced desorption of CO/W_PPOLY are

PRIMARY BEAM ≈ 100 eV 10μ A

SURFACE : $\theta = 1$

CROSS SECTION OF THE PROCESS :

NEUTRALS : $\tau \approx 10^{-17}$ cm²

IONS (CO⁺) : $\tau \approx 10^{-18}$ cm²

O⁺ : $\tau \approx 10^{-19}$ cm²

EFFICIENCY :

NEUTRALS : $\sim 10^{-3}$ neutrals/electron

IONS : $\sim 10^{-5}$ ions O⁺/electron

These data are experimental.