

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ y de los sistemas
 $\text{TiO}_2(110)/\text{SO}_2$ y $\text{TiO}_2(110)/\text{CO}$ mediante desorción
estimulada por electrones**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María del Carmen Torquemada Vico

Director:

José Luíz de Segovia Trigo

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0473-5

© María del Carmen Torquemada Vico, 1994

29.533

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de Materiales



* 5 3 0 9 5 5 0 0 6 2 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE
TiO₂ (110) Y DE LOS SISTEMAS
TiO₂ (110) / SO₂ Y TiO₂ (110) / CO
MEDIANTE DESORCIÓN
ESTIMULADA POR ELECTRONES.**

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

María del Carmen Torquemada Vico

Dirigida por el Dr. D. José Luis de Segovia Trigo, Profesor de Investigación del CSIC.

Instituto de Ciencia de Materiales. C.S.I.C.

U.E.I. de Física de Superficies

Madrid, 1994.

A Antonio y Emilia.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación se ha realizado en la Unidad Estructural de Investigación de Física de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y ha sido dirigido por el Profesor de Investigación Dr. D. José Luis de Segovia Trigo, a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Gracias a todos los miembros del grupo, Elisa, Isabel, Juan Pedro, Angel e Inmaculada por su colaboración y apoyo durante el tiempo que he trabajado en su compañía. Del mismo modo, quiero agradecer la amistad de los demás becarios del centro, en particular los componentes de la unidad de Ferroeléctricos.

Mi reconocimiento a todo el personal del Instituto de Ciencia de Materiales por su colaboración. Quiero agradecer a la Dra. M^a del Carmen Sánchez Trujillo, tutora en la Universidad de este trabajo, la presentación del mismo en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Por último, mi agradecimiento a mi familia, Antonio, Emilia, Toño, Javi, Juan Manuel, Emilita, Menchu, Toñín y Javier por su cariño y aliento.

ÍNDICE

Pag.

RESUMEN.....	1
--------------	---

INTRODUCCIÓN.....	5
-------------------	---

Capítulo I: ANTECEDENTES .

I.1. Estructura del TiO_2 (110)	13
I.2. Adsorción de SO_2 en TiO_2 (110)	17
I.3. Adsorción de CO en TiO_2 (110)	19

Capítulo II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

II.1. DESORCIÓN ESTIMULADA POR ELECTRONES (ESD).

II.1.1. Introducción	23
II.1.2. Mecanismos de formación y desorción de iones.	
- Mecanismo de Redhead, Menzel y Gomer	25
- Modelo de Feibelman-Knotek	32
- Desorción Inducida Auger	35
II.1.3. Cinética de la desorción estimulada por electrones	38
II.1.4. Parámetros de la desorción estimulada por electrones	43

II.2. ESPECTROSCOPÍA DE ELECTRONES AUGER.

II.2.1. Introducción	45
II.2.2. Proceso de emisión de un electrón Auger	47
II.2.3. Energía Auger	50
II.2.4. Intensidad de las transiciones Auger	52
II.2.5. Efectos químicos	53

Capítulo III: DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA.

III.1. SISTEMA DE ULTRA ALTO VACÍO.

III.1.1. Descripción del sistema de UAV.....	57
III.1.2. Sistema de bombeo	74
III.1.3. Línea de entrada de gases	75
III.1.4. Horneado y desgasificación	76

III.2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL DIÓXIDO DE TITANIO.

III.2.1. Estructura del TiO ₂	78
III.2.2. Superficie de TiO ₂ (110). Defectos.....	81
III.2.3. Preparación de las muestras	86
III.2.4. Limpieza y oxidación del TiO ₂ (110)	86

III.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS GASES SO₂ Y CO.

III.3.1. Características y propiedades del SO ₂	92
III.3.2. Características y propiedades del CO	95

III.4. INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES 98

Capítulo IV: CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE TiO₂ (110).

IV.1. SUPERFICIE LIMPIA

IV.1.1. Introducción.....	105
IV.1.2. Espectroscopía de electrones Auger	112
IV.1.3. Eficiencia de producción de iones	114
IV.1.4. Distribución de energía cinética de los iones	119
IV.1.5. Discusión.....	122

IV.2. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA SUPERFICIE LIMPIA

IV.2.1. Manteniendo la temperatura constante	131
IV.2.2. Disminuyendo la temperatura	139
IV.2.3. Conclusiones	144

IV.3. INFLUENCIA DEL BOMBARDEO ELECTRÓNICO EN LA ESTRUCTURA 147

IV.3.1. Espectroscopía de electrones Auger	148
IV.3.2. Desorción estimulada por electrones. IED de los O ⁺ desorbidos	153
IV.3.3. Conclusiones	157

Capítulo V: REACTIVIDAD DE SO₂ CON TiO₂ (110).	161
V.1. ADSORCIÓN A BAJA TEMPERATURA	
V.1.1. Espectroscopía de electrones Auger	162
V.1.2. Energía umbral de formación de iones O ⁺ desorbidos	165
V.1.3. Energía cinética de los iones O ⁺ desorbidos	168
V.2. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA CAPA ADSORBIDA	
V.2.1. Espectroscopía de electrones Auger	171
V.2.2. Energía umbral de formación de iones O ⁺ desorbidos	172
V.2.3. Energía cinética de los iones O ⁺ desorbidos	173
V.3. DISCUSIÓN	176
Capítulo VI: REACTIVIDAD DE CO SOBRE TiO₂ (110).	
VI.1. ADSORCIÓN A BAJA TEMPERATURA	183
VI.2. DISCUSIÓN	193
Capítulo VII: CONCLUSIONES GENERALES	199
BIBLIOGRAFÍA	
Introducción	11
Capítulo I	21
Capítulo II	54
Capítulo III	102
Capítulo IV	159
Capítulo V	182
Capítulo VI	197

ÍNDICE.

Resumen.

En este trabajo se ha estudiado la superficie de TiO_2 (110) mediante la técnica de Desorción Estimulada por Electrones, utilizando la Espectroscopía de Electrones Auger como técnica complementaria. También se ha estudiado la reactividad de los gases SO_2 y CO sobre la superficie.

Para la superficie de TiO_2 (110) limpia, hemos abordado el estudio de la superficie tanto perfecta como con distintas densidades de defectos, de forma que se ha detectado, por primera vez, la emisión de dos tipos de iones O^+ desorbidos de la superficie por efecto del haz de electrones incidente. En base a recientes estudios teóricos, estos dos tipos de iones se han identificado con iones desorbidos de dos posiciones distintas en la superficie: átomos de oxígeno situados en el plano y átomos de oxígeno situados en lugares puente. El estudio de las curvas de distribución de energía cinética de los iones emitidos ha proporcionado los valores de energía cinética más probable, que son 4 eV y 7.5 eV para iones de oxígeno procedentes de lugares en el plano y lugares puente respectivamente. El análisis de las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ mostró una estructura compleja que no podía deberse solamente a la excitación de los niveles $\text{Ti } 3p$ y $\text{Ti } 3s$ (a 34 y 59 eV respectivamente). Estudios sobre las superficies perfecta y defectiva permitieron observar importantes variaciones en las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ , revelándose una estructura que empezaba a un valor de la energía electrónica incidente de 100 eV y con un máximo a 175 eV. Esta estructura es más acentuada cuanto más perfecta es la superficie y, al hacer ésta defectiva, disminuye considerablemente. Se ha dado, pues, evidencia de un aumento en la emisión de iones que no había sido descrito previamente y que es debido a la excitación de los niveles internos de los átomos de titanio superficiales bien por electrones retrodispersados del volumen de la muestra, bien por electrones secundarios creados en una capa atómica subsuperficial. Los experimentos de corriente de emisión secundaria presentan curvas con singularidades que se correlacionan bastante bien con las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ por ESD.

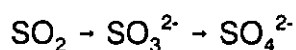
Otro aspecto importante que se ha estudiado ha sido el efecto de la temperatura en la estabilidad superficial. Se han realizado experimentos tomando los datos tanto a la misma temperatura de recocido como a temperatura ambiente después del tratamiento térmico. Se ha visto la importancia de los procesos de difusión de los átomos de oxígeno desde el volumen de la muestra hacia la superficie. Los experimentos a temperatura ambiente han mostrado mediante AES que al someter la muestra a una temperatura de recocido de 700 K la superficie se vuelve más estequiométrica. Los perfiles de las curvas de distribución de energía cinética de los iones son muy sensibles al tratamiento térmico de la superficie. Las intensidades de los máximos, a unos valores de energía cinética de 4 eV y 7.5 eV asignados a iones O^+ emitidos de lugares en el plano y de lugares puente respectivamente, decrecen con el aumento de temperatura de recocido de la muestra aunque vuelven a aumentar cuando se calienta a 700 K para volver a disminuir rápidamente. Estos experimentos revelan cambios significativos en la geometría superficial tras el recocido a altas temperaturas.

El daño electrónico en la superficie se ha estudiado de dos formas distintas, a altas energías del haz de electrones incidente (AES) y a bajas energías (ESD). Mediante AES después de someter la superficie a un alto de dosis electrónica suficiente para poder obtener un efecto apreciable en el espectro Auger, observamos una despoblación de los átomos de O superficiales, de forma que la muestra se va haciendo cada vez más defectiva. Mediante ESD, se necesitan valores más bajos de dosificación electrónica para obtener efectos superficiales apreciables puesto que esta técnica es más sensible a la superficie. Hemos analizado las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie para distintas dosis electrónicas; se observa una despoblación de los átomos de oxígeno de la superficie debido al proceso de desorción estimulada por electrones. Se han determinado los valores de las secciones eficaces para la desorción de iones O^+ procedentes tanto de lugares en el plano como de lugares puente, para distintas energías del haz de electrones incidente.

En cuanto a la reactividad del SO_2 y el CO sobre TiO_2 (110), podemos decir que el proceso de adsorción es totalmente diferente. En la superficie perfecta se ha estudiado la adsorción de SO_2 así como la estabilidad térmica de la capa adsorbida, sin embargo no se puede observar adsorción de CO en la superficie perfecta incluso para muy altas exposiciones de CO por ello la adsorción de CO se realizó en una

superficie defectiva, esto es, con vacantes de oxígeno creadas en la superficie mediante bombardeo iónico de argón.

La adsorción de SO₂ sobre la superficie "casi perfecta" se realizó a baja temperatura, logrando una capa adsorbida de 0.27 ML. Después de la dosificación el espectro Auger de la superficie mostró el pico correspondiente a la transición S(LVV). En lo referente a ESD, tanto las curvas de eficiencia de producción de iones O⁺ como las de distribución de energía cinética evidencian la adsorción del SO₂ en forma molecular sobre la superficie. Las curvas de eficiencia de producción de iones muestran un claro aumento de la intensidad de O⁺ para valores de la energía de excitación electrónica de 165 eV y 230 eV que corresponden a las excitaciones de los niveles S 2p y S 2s respectivamente. Las curvas de distribución de energía cinética presentan después de la adsorción un nuevo pico, correspondiente a iones con energía cinética más probable de 2 eV, que provienen de la molécula de SO₂ por excitación de los niveles del azufre 2s y 2p. El tratamiento térmico a una temperatura de 450 K de la capa adsorbida se traduce en cambios en la eficiencia de producción de iones que apoyan el modelo existente en el que se revela la reacción superficial:



El sistema TiO₂ (110) /CO se ha estudiado a baja temperatura (153 K) para la adsorción en la superficie defectiva. El espectro Auger de la superficie tras la adsorción apenas reveló una pequeña cantidad de C, sin embargo, el análisis de la superficie muestra cambios muy importantes de forma que las curvas de eficiencia de producción de iones revelan que el CO se adsorbe en parte molecularmente sobre la superficie, como muestra el aumento en la eficiencia de producción de iones a la energía correspondiente al nivel del C 1s, también se da evidencia de que la superficie dosificada con CO es más perfecta que la superficie limpia inicial. Estos hechos se ven corroborados por las curvas de distribución de energía cinética de los iones que muestran un aumento del pico con energía cinética de 7 eV correspondiente a los átomos de oxígeno puente; esto permite afirmar que parte del CO se disocia de forma que los átomos de oxígeno pasan a ocupar los lugares puente. Del mismo modo revela la aparición de un nuevo tipo de iones con energía cinética más probable de 3 eV que se identifica con iones procedentes de la molécula de CO tras la excitación de un nivel molecular de ésta. Existe por tanto en parte una disociación de la

molécula y en parte una adsorción no disociativa. Los experimentos realizados acerca de la corriente de emisión electrónica secundaria muestran, después de la adsorción de CO, aumentos en la intensidad que se corresponden con los aumentos mencionados en la eficiencia de producción de iones O^+ . Se presentan, finalmente, los distintos modelos de superficie y del adsorbato que explican el mecanismo de emisión de los iones diferenciando entre el mecanismo de neutralización Auger de Feibelman- Knotek y de desorción inducida Auger según el mecanismo de $2h1e$.

Introducción.

La importancia de entender los procesos superficiales en catálisis heterogénea se ha reconocido desde principios de siglo, pero hasta que no se desarrollaron las técnicas de ultra-alto vacío en los años sesenta no se pudieron hacer verdaderos avances. La **caracterización de superficies** es fundamental para entender cómo y por qué están los átomos dispuestos en la superficie y además es imprescindible para el conocimiento y desarrollo de un gran número de áreas, como por ejemplo el crecimiento de intercaras (donde los defectos pueden jugar un papel dominante al determinar el comportamiento de dispositivos eléctricos o fotoeléctricos), catálisis (donde pequeñas cantidades de impurezas pueden disminuir la eficiencia de la reacción), procesos de fotodisociación, reacciones termonucleares y, en general, fenómenos de adsorción-desorción. El desarrollo de la ciencia de materiales y el crecimiento de la industria de semiconductores ha exigido una mayor profundización en la investigación de superficies, mientras que al mismo tiempo, se han ido introduciendo nuevas técnicas para el estudio de las superficies a nivel atómico, por ejemplo:

- XPS : Espectroscopía fotoelectrónica con rayos X.
- UPS : Espectroscopía fotoelectrónica con ultravioleta.
- LEED : Difracción de electrones de baja energía.
- EELS : Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.
- AES : Espectroscopía de electrones Auger.

En este trabajo hemos abordado la **caracterización de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ y su reactividad con los gases SO_2 y CO** . La elección de esta superficie como objeto de estudio, se debe a que las superficies de los óxidos juegan un papel básico dentro de la mayoría de los procesos tecnológicos. En particular, el óxido de titanio, TiO_2 , es ampliamente utilizado debido a su uso como soporte catalítico pasivo y activo^{1,2} en procesos industriales y como sensor de gases^{3,4,5}; además, el TiO_2 forma parte básica de todas las pinturas, confiriéndoles su carácter protector de la superficie. En particular, es un catalizador muy eficiente para la foto-oxidación de

algunas moléculas orgánicas⁶ y agua⁷. Además, el TiO_2 es de gran interés en relación con la desorción electrónica inducida puesto que sirvió de base para el modelo de desorción electrónica de Feibelman-Knotek⁸ por ser un óxido de máxima valencia (banda 3d vacía). El estudio de la reactividad del gas SO_2 sobre la superficie de TiO_2 (110), aparte de su interés intrínseco, es de gran relevancia tanto por la importancia del TiO_2 como soporte catalítico como por el hecho de que el azufre es un importante envenenador catalítico. Es por esto, que existen trabajos previos sobre la reactividad de SO_2 adsorbido sobre TiO_2 mediante espectroscopía electrónica inducida por rayos X (XPS), por rayos ultravioleta (UPS) y difracción de electrones de baja energía (LEED)^{9,10,11}, aunque hasta el momento no se han podido resolver problemas tales como el acoplamiento de las estructuras electrónicas entre el adsorbato y el substrato, o, en el caso de que el adsorbato se disocie, el grado con que se produce la disociación. Del mismo modo, la importancia del CO por su incidencia en el medio ambiente ha provocado que la adsorción de CO también se haya estudiado por varios métodos^{12,13,14}, aunque aún está por dilucidar si ocurre o no su disociación, en qué lugares se asentarían los productos disociados y el papel que juegan los defectos en la reacción.

Para la realización de estos estudios de caracterización de la superficie de TiO_2 (110) y de su reactividad con los gases SO_2 y CO, hemos utilizado las técnicas de desorción estimulada por electrones (ESD) que da información del enlace local y que es extremadamente sensible a la detección de productos de superficie, y espectroscopía de electrones Auger (AES), que nos indica la naturaleza de los enlaces superficiales y su estado químico:

Se llama **desorción estimulada por electrones, ESD**, al proceso por el cual se pueden desorber átomos, iones positivos y negativos, metaestables, e incluso moléculas o sus radicales, como consecuencia de las excitaciones electrónicas producidas por el efecto de un electrón incidente sobre la superficie. Cuando el elemento de excitación es un haz de fotones, la técnica se denomina desorción estimulada por fotones (PSD). El estudio de las superficies y su reactividad mediante las técnicas de desorción estimulada por electrones (ESD) y por fotones (PSD), permite determinar y caracterizar el enlace local entre la molécula adsorbida o los productos resultantes de su disociación, con los átomos del substrato. Por otra parte, es capaz de detectar adsorbatos que son imposibles de ver por otras técnicas, como es el caso del hidrógeno que no es detectable mediante la espectroscopía de

electrones Auger (AES). Además, para técnicas de análisis que utilizan electrones como elemento de excitación, se tiene que tener en cuenta la desorción de átomos o moléculas adsorbidas en la superficie inducida por el efecto del haz de electrones, puesto que pueden producir rupturas de enlaces que den lugar a desorción o transformación a otras especies y, por tanto, cambiar de forma significativa el proceso en estudio.

La **espectroscopía de electrones Auger** se ha utilizado como técnica complementaria. Permite hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de la composición química de la superficie así como del estado químico.

Comparado con la gran cantidad de estudios realizados acerca de la desorción estimulada por electrones de adsorbatos en superficies metálicas, especialmente en metales de transición y en semiconductores, hay relativamente pocos acerca de la interacción de gases con superficies de óxidos. Las propiedades de los óxidos de metales de transición son el resultado directo de su estructura electrónica, están dominadas por sus electrones de la banda d parcialmente llena. Tienen un amplio espectro de propiedades eléctricas y magnéticas, abarcan desde óxidos altamente aislantes hasta metálicos, y desde para y diamagnéticos hasta antiferromagnéticos. Sus superficies presentan cationes multivalentes, una gran variedad de estructuras cristalinas y sitios complejos de adsorción¹⁵.

Además de los aspectos básicos de la superficie de TiO_2 (110) en el que estudiamos la estructura superficial, esto es, la disposición de los átomos en la superficie, y la forma en que estos átomos se modifican por efecto del haz de electrones incidente, o bien por efecto de la temperatura, en los procesos de adsorción-desorción, nos planteamos las cuestiones básicas del sistema adsorbato-substrato que no han sido previamente resueltas para nuestros sistemas en estudio TiO_2/SO_2 y TiO_2/CO , como son:

- Estado inicial de la capa de gas adsorbida sobre la superficie: *homogeneidad de la capa u otros estados de adsorción.*
- Transformación de la capa adsorbida en otros estados de adsorción: *Disociación de la molécula bien durante la adsorción, bien inducida por el tratamiento térmico o electrónico.*
- Disposición geométrica de la molécula sobre la superficie.

En todos estos casos, la actividad química observada es fuertemente dependiente de la estructura del sustrato. La disposición de los átomos en los primeros planos juegan un papel muy importante en las propiedades físicas y químicas de los sólidos respecto a la estructura del volumen. Se han publicado gran cantidad de trabajos acerca de los efectos del adsorbato en los óxidos superficiales como modelos para sistemas catalíticos^{16,17,18}; sin embargo, aparte de algunos estudios de LEED de la superficie^{19,11}, no se ha llegado a determinar la disposición superficial de los átomos en la superficie limpia. Dentro del estudio de la superficie limpia hay claras evidencias de la importancia de los **defectos superficiales** en la quimisorción¹⁵. Los defectos en los óxidos de metales de transición están usualmente asociados con vacantes de oxígeno y están acompañados de una transferencia de electrones hacia los cationes superficiales adyacentes, se creía que la quimisorción de moléculas en defectos superficiales es más activa que en superficies perfectas, pero recientes estudios de TiO₂ han mostrado que la presencia de defectos no es un requisito indispensable para la reactividad del gas en la superficie^{20,21,22}.

En base a todos estos precedentes, **el objetivo básico de este trabajo de investigación** ha sido la caracterización de la superficie de TiO₂ (110) limpia tanto perfecta como con distintas densidades de defectos, y de su reactividad con los gases dióxido de azufre (SO₂) y monóxido de carbono (CO) mediante las técnicas de desorción estimulada por electrones (ESD) y espectroscopía de electrones Auger (AES). Este objetivo fundamental pretende interrelacionar la estructura geométrica de la superficie con los posibles estados de adsorción y establecer modelos de adsorción de estos gases con la superficie con el fin de dilucidar cuales son los mecanismos de producción de iones de la superficie, así como la influencia de los defectos en los mecanismos de la desorción estimulada por electrones y, por otra parte, estudiar la disociabilidad tanto del CO como del SO₂ sobre la superficie y la influencia de los defectos en la disociabilidad.

La memoria se ha estructurado en las partes siguientes:

En el **Capítulo I** se hace un resumen de los antecedentes bibliográficos directamente relacionados con el objetivo en estudio.

En el **Capítulo II** se da una visión general de los fundamentos teóricos en que se basan las técnicas utilizadas.

En el **Capítulo III** se describe el sistema experimental utilizado así como la estructura y las propiedades, tanto del substrato TiO_2 (110) como de los adsorbatos SO_2 y CO ; se analizan las condiciones experimentales de trabajo y la metodología para limpieza y oxidación de la superficie limpia, así como la forma en que se introducen en el sistema gases de alta pureza.

A partir de aquí se presentan, y discuten los resultados obtenidos. En el **Capítulo IV** se aborda la caracterización de la superficie limpia de TiO_2 (110) donde se estudia, mediante la técnica de desorción estimulada por electrones, la influencia de la presencia de defectos superficiales, esto es, vacantes de oxígeno en la eficiencia de producción de iones y se analiza la distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos para distintas energías del haz de electrones incidente. El análisis de la corriente de emisión secundaria sirve como ayuda para comprender el mecanismo de desorción de los iones. Se utiliza la técnica de espectroscopía de electrones Auger (AES) como una técnica complementaria para analizar la composición superficial así como su estado químico.

En este mismo capítulo se estudia también la estabilidad térmica de la superficie limpia, es decir, se estudia la despoblación o transformación de la superficie como consecuencia del tratamiento a muy altas temperaturas que provoca la desorción de una gran cantidad de átomos de oxígeno de la superficie y por tanto hace que ésta se vuelva defectiva. También se ha estudiado la influencia del bombardeo electrónico sobre el grado de oxidación de la superficie, observando, en ambos casos, las variaciones que experimentan las curvas de distribución de energía cinética y las de eficiencia de producción de iones O^+ . Como conclusión se relacionan los resultados con la estructura geométrica superficial y el proceso de desorción.

En el **Capítulo V** se estudia la reactividad de SO_2 sobre TiO_2 (110). Se describe el proceso de adsorción a baja temperatura (153 K) y se discuten los resultados obtenidos mediante la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la desorción estimulada por electrones (ESD), lo que permite dilucidar tanto el tipo de adsorción como los posibles sitios donde ocurre en la superficie de TiO_2 (110). El estudio de la estabilidad térmica de la capa adsorbida ha proporcionado resultados que permiten confirmar anteriores estudios de NEXAFS²³.

En el **Capítulo VI** se estudia la reactividad del CO sobre la superficie de TiO_2 (110). En la superficie perfecta no se observó adsorción del gas a baja temperatura mientras que si se adsorbió en la superficie defectiva. En el espectro Auger de la superficie dosificada a saturación con CO se observó solamente una pequeña traza de carbono, sin embargo, la técnica de desorción estimulada por electrones mostró ser mucho más sensible a los cambios como se revela de los espectros de eficiencia de producción de iones y de las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos.

Finalmente, en el **Capítulo VII** se dan las conclusiones generales de este trabajo de investigación.

Referencias.

1. R. Vasenlow y M. Mundschau.
Journal of Catalysis **103**, 426 (1987).
2. D. E. Resasco y G. L. Haller.
Journal of Catalysis **82**, 279 (1983).
3. N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka y H. Tsubomura.
Surf. Sci., **92**, 400 (1980).
4. U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer y W. F. Chu.
Sensors and Actuators B, **1**, 103 (1990).
5. K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger y W. Göpel.
Sensors and Actuators B, **4**, 87 (1991).
6. A. H. Boonstra y C. Mutsaers.
J. Phys. Chem. **79**, 2025 (1975).
7. A. Fujishima y K. Honda.
Nature (London) **238**, 37 (1972).
8. M. L. Knotek y P. J. Feibelman.
Phys. Rev. Letters **40**, 964 (1978).
9. Kevin E. Smith, Janet L. Mackay y Victor E. Henrich.
Phys. Rev. B, **35**, 5822, (1978).
10. H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa y Y. Iwasawa.
Suf. Sci. **193**, 33 (1988).
11. R. H. Tait y R. V. Kasowski.
Phys. Rev. B, **20**, 5178 (1979).
12. W. Göpel, G. Rucker y R. Feierabend.
Phys. Rev. B, **28**, 3427 (1983).
13. T. E. Madey, Roger Sockbauer, S. A. Flodström, J. F. van der Veen, F. J. Himpsel y D. E. Eastman.
Phys. Rev. B, **23**, 6847 (1981).
14. D. E. Ramaker.
Chem. Phys., **78** (6), 2998 (1983).

15. V. E. Henrich, Richard L. Kurtz y Hassan R. Sadeghi.
J. Vac. Sci. Technol. **A1(2)**, 1074 (1983).
16. R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, E. Román y J. L. de Segovia.
Surf. Sci. **218**, 178 (1989).
17. P. J. Moller y Ming-Chen Wu.
Surf. Sci. **224**, 265 (1989).
18. C. C. Kao, S. C. Tsai, M. K. Bahi, Y. W. Chung y W. J. Lo.
Surf. Sci. **95**, 1 (1980).
19. Y. W. Chung, W. J. Lo y G. A. Somorjai.
Surf. Sci. **64**, 588 (1977).
20. C. A. Muryn, P. J. Hardman, J. J. Crouch, G. N. Raiker y G. Thornton.
Surf. Sci. **251/252**, 747 (1991).
21. F. J. Bustillo, E. Román y J. L. de Segovia.
Vacuum **41**, 19 (1990).
22. E. L. Román, J. L. de Segovia, R. L. Kurtz, R. Stockbauer y T. E. Madey.
Surf. Sci. **273**, 40 (1992).
23. D. R. Warbuton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincot y G. Thornton.
Surf. Sci. **269/270**, (1992) 305.

Capítulo I

I. Antecedentes.

I.1. ESTRUCTURA DEL TiO_2 (110).

Como ya se ha mencionado en la introducción, el dióxido de titanio, TiO_2 , ha sido utilizado como sistema modelo para el mecanismo de desorción de Feibelman-Knotek¹, F-K, que describe y explica la producción y desorción de iones O^+ para óxidos de máxima valencia donde el nivel Ti 3d está despopulado mientras que el estado ocupado de más alto nivel es el Ti 3p. Según este mecanismo, un hueco en el nivel 3p producido por el impacto de un electrón o un fotón, puede neutralizarse mediante un proceso Auger interatómico y producir un O cargado positivamente. Este O^+ se encuentra en un potencial de Madelung fuertemente repulsivo que hace que sea desorbido². En 1986 R. L. Kurtz³ estudió la influencia de la estructura geométrica superficial en la eficiencia de producción de iones mediante las técnicas de desorción estimulada por electrones y por fotones (ESD y PSD) de las superficies de TiO_2 (001) y TiO_2 (110). En particular se interesó en la interrelación de las estructuras geométrica y electrónica con el comportamiento de la desorción estimulada por fotones y electrones observado en diferentes superficies de TiO_2 .

Un factor crítico para el mecanismo F-K de desorción es la despoblación del nivel electrónico Ti 3d. Con la presencia de electrones d, la producción de iones O^+ decrecería. Experimentalmente, se puede controlar la población de los estados Ti 3d superficiales variando el número de defectos, esto es, produciendo vacantes de oxígeno. Estas transformaciones superficiales cambian la estructura geométrica local. R. L. Kurtz et al. estudiaron^{4,5} la influencia relativa de los cambios geométricos y electrónicos en superficies con distintas densidades de defectos, esto es, preparadas

de distintas formas, desde el bombardeo con argón a temperatura ambiente, hasta el recocido a 1200 K, estudiando tanto la eficiencia en la producción total de iones como la distribución angular de los iones desorbidos para distintas temperaturas de recocido. Observaron desorción de iones para **sistemas de no máxima valencia**, incluso para superficies de TiO_2 bombardeadas con argón, lo que indica que el mecanismo involucrado en la desorción es más complejo que la simple neutralización Auger interatómica de cationes de máxima valencia propuesto por F-K. Ello planteó la necesidad de proponer un modelo de neutralización Auger más generalizado.

En una visión más amplia del mecanismo de producción de iones⁴, un proceso Auger que neutralice un hueco en la capa externa de un material de no máxima valencia puede producir huecos de valencia; así un criterio para la desorción es que estos huecos permanezcan localizados, quizás en un orbital enlazante, durante un tiempo lo suficientemente largo para permitir el movimiento nuclear. Esta localización del hueco puede desestabilizar el enlace químico original, causando que se convierta en no enlazante o en antienlazante, además de inducir el potencial repulsivo con el que ya se contaba en el modelo de F-K. Puesto que tal modelo de neutralización Auger generalizado no requiere que el material sea de máxima valencia, se podría explicar también la desorción de materiales no iónicos, incluso covalentes. Este mecanismo ya había sido propuesto tras observar iones O^+ desorbidos de Cr oxidado⁵, donde los estados electrónicos del Cr 3d están poblados.

El análisis de las imágenes de desorción estimulada por electrones con resolución angular, ESDIAD, obtenidos por estos autores para distintas temperaturas de recocido, asocia cada forma de distribución de los iones desorbidos con la aparición de pequeñas estructuras en escalón que separan islas de regiones superficiales casi perfectas. Estas estructuras van creciendo según aumenta la temperatura de recocido hasta que se funden para formar la superficie casi perfecta. En una posterior publicación en 1988, R. L. Kurtz et al.⁷, interpretan los diagramas de ESDIAD en términos de la desorción de iones originados en los bordes de estos escalones, de manera que la forma de distribución de los diagramas ESDIAD puede estar relacionada con la orientación de estos escalones. La superficie de TiO_2 (110) perfecta tiene dos tipos de cationes⁸, unos que tienen un número de coordinación 6 con el oxígeno, y otros con un número de coordinación 5; estos números de coordinación quedan reducidos en esos bordes de los escalones mencionados para superficies defectivas de forma que los iones de titanio colocados en los bordes

tienen números de coordinación 4 y 5. Esto puede aumentar la probabilidad de que sólo uno de los O esté involucrado en el proceso de neutralización Auger interatómico puesto que hay menos iones de oxígeno con los que competir. En cambio, también aumenta la probabilidad de que toda la carga que se transfiere provenga de un sitio de O. Puesto que se deben quitar tres electrones de la red de O^{2-} para dar un O^+ , estos dos efectos pueden ser significativos. Además, un sitio superficial con una reducida coordinación en oxígeno, estará asociado con un menor solapamiento de las funciones de onda electrónicas de valencia del oxígeno. En este caso, las bandas podrían ser más estrechas. Con bandas más estrechas, el estado final de la neutralización, (que son huecos en O 2p) será de larga vida y como resultado se aumentará la desorción⁹.

En cuanto a lo que concierne al ión que escapa, la geometría de la posición en que se encuentra influye claramente en la dinámica de la red. En un trabajo teórico acerca de la dinámica de la desorción de O^+ de TiO_2 (110), R.E. Walkup et al.¹⁰, presentan resultados preliminares acerca del cálculo de la trayectoria de iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) perfecta. Encontraron una gran dependencia de la dinámica de la desorción con la posición. Esta dependencia con la posición está relacionada con la geometría del enlace local que determina las magnitudes y direcciones de las fuerzas repulsivas. Para un ión formado en un sitio correspondiente a un oxígeno puente de la superficie (110), obtuvieron una gran fuerza repulsiva en una dirección normal a la superficie. Esta fuerza actúa durante unos 10 fs, que es un tiempo muy corto para una posible recaptura. Se predice que el ión será fuertemente desorbido con una energía cinética final de ~ 7.5 eV y un ancho de la distribución a mitad de máximo de ~ 1.5 eV. La distribución angular predicha es casi circular con la mayoría de los iones dentro de un cono de 10° centrado en la normal a la superficie. Para los iones O^+ inicialmente formados en un sitio correspondiente a un oxígeno del plano, la dinámica de la desorción es muy diferente debido a que, en este caso, todos los iones de Ti vecinos más próximos están dentro del plano de la superficie, así la fuerza neta en la dirección normal a la superficie es más pequeña. Además los iones O^{2-} en los sitios puente se desplazan hacia el ión O^+ en el plano. Estos desplazamientos tienen un gran efecto en la probabilidad de neutralización, puesto que se predice que el ión formado permanecerá en el plano un tiempo de aproximado de 100 fs, durante el cual los iones O^{2-} de los oxígeno puente vecinos se acercan sustancialmente al ión O^+ . Tanto el tiempo de retardo como las distorsiones de la red pueden aumentar la probabilidad de neutralización. Suponiendo que el ión

O^+ sobrevive sin neutralización, después de unos 150 fs, las distorsiones de la red expulsan al ión O^+ fuera de la superficie. Cuando el ión O^+ sale de la superficie, se ve atraído por la fila de iones O^{2-} más cercanos, lo que curva la trayectoria de los iones O^+ hacia esta fila. Como resultado se predice una distribución angular con dos anchos lóbulos desplazados perpendiculares a la fila de oxígeno. La distribución de energía cinética predicha es un pico a ~ 4 eV con un ancho a mitad de máximo de ~ 1 eV. En este mismo trabajo los autores comparan estos resultados teóricos con medidas experimentales de la energía cinética de O^+ y de distribución angular, en los que para una superficie perfecta con un buen diagrama LEED no observan emisión fuera de la normal en los diagramas de ESDIAD, y la distribución de energía cinética de los iones O^+ muestra un único pico a 4-5 eV. Llegan a la conclusión de que los iones desorbidos proceden de oxígeno puente puesto que si fuesen oxígeno en el plano, la distribución angular sería distinta. Sin embargo el valor de la energía cinética experimental es bastante menor que el predicho teóricamente.

Como conclusión: aunque según el mecanismo de F-K sólo se desorberían iones de oxígeno cuando el titanio se encuentra en el estado de máxima valencia, se ha observado experimentalmente desorción de iones de oxígeno para superficies defectivas en las que el titanio no está en su estado de máxima valencia. El oxígeno se sigue desorbiendo, obedeciendo al mecanismo de neutralización Auger que hemos explicado. Para ver que es fácil que se desorba el oxígeno, han hecho ese modelo de escalones en cuyo borde los átomos de titanio tienen un número de coordinación menor y se ha visto como este hecho favorece la desorción. Aparte, han hablado para superficies perfectas acerca de la dinámica de la trayectoria que sigue el ión una vez desorbido y qué fuerzas son las que intervienen para que sea más probable la desorción de un oxígeno puente o un oxígeno en el plano, pero no les cuadran los resultados experimentales con las predicciones teóricas puesto que **no han observado la desorción de los dos tipos de oxígeno**. Nosotros hemos encontrado evidencia de la desorción tanto de los oxígenos colocados en lugares en el plano como de oxígenos en lugares puente. Sin embargo, ellos explican sus resultados experimentales exponiendo que la desorción de oxígenos en el plano no es probable puesto que el tiempo de recaptura es muy largo, además de las fuerzas atractivas a las que se encuentran sometidos y la atracción de los oxígenos O^{2-} en sitios puente. Otro de los motivos de este trabajo ha consistido en dilucidar esta ambigüedad.

I.2. ADSORCIÓN DE SO₂ EN TiO₂ (110).

Hasta 1987 no se encuentran publicados estudios acerca de la interacción de SO₂ con superficies de TiO₂ bien caracterizadas. En esa fecha, K. E. Smith et al.¹¹ estudiaron la interacción de SO₂ con la superficie de TiO₂ (110), con el propósito de clarificar los mecanismos de adsorción del SO₂ sobre la superficie. Adsorbieron tanto en una superficie casi perfecta como en una superficie defectiva, esto es, con gran cantidad de vacantes de oxígeno, utilizando para el estudio las técnicas de espectroscopía de emisión ultravioleta y de rayos X (XPS y UPS) y difracción de electrones de baja energía (LEED) a temperatura ambiente. En la adsorción de SO₂ en la superficie casi perfecta, no encontraron interacción incluso para altas exposiciones (10⁶ L) a pesar de que el SO₂ es fuertemente reductor. Sin embargo, se vio que los defectos jugaban un papel crucial en la interacción del SO₂ con el TiO₂ de forma que la reacción que se produce es muy fuerte. Proponen un modelo que consiste en una adsorción disociativa de SO₂ en los lugares defectivos seguida de una incorporación del azufre y el oxígeno a la superficie, oxidando los cationes Ti³⁺ para formar Ti⁴⁺. De esta manera se consigue la oxidación de la superficie de una forma mucho más efectiva que si se expusiera a O₂. Aunque la molécula de SO₂ se disocia no existe en el producto de la reacción un enlace azufre-oxígeno directo, que supondría la producción en la superficie de especies sulfito (SO₃²⁻) o sulfato (SO₄²⁻), pero si hay evidencia de un enlace S-O indirecto mediante un átomo de titanio de la superficie¹², produciéndose estructuras de TiS₂.

En 1992 G. Thornton et al.^{13,14} estudiaron mediante NEXAFS la interacción de SO₂ con la superficie de rutilo TiO₂ (110) utilizando radiación sincrotrón a bajas temperaturas. Los experimentos indican que el SO₂ se enlaza con el Ti a 105 K, convirtiéndose en especies sulfato a altas temperaturas, pasando por un estado intermedio de sulfito. Tras la adsorción de SO₂ a 105 K en una superficie perfecta, se advierte la presencia de SO₂ molecular. Cuando va aumentando la temperatura hasta 150 K se observa que el mecanismo de la reacción es en dos pasos, de forma que el SO₂ quimisorbido se convierte primero en SO₃²⁻ y más tarde pasa a SO₄²⁻. El autor presenta un modelo de adsorción en el que inicialmente el SO₂ se enlaza con los átomos de titanio superficiales; al aumentar la temperatura se liga a uno de los átomos de oxígeno puente del TiO₂ y se convierte en sulfito; después pasa a ser sulfato con el SO₂ ligado a dos átomos de oxígeno puente.

Con estos antecedentes, lo que nosotros hemos pretendido hacer es utilizar la técnica de desorción estimulada por electrones para investigar la intercara TiO_2/SO_2 formada después de la exposición de gas en TiO_2 estequiométrico a baja temperatura. Por lo que nosotros sabemos este es el primer estudio de moléculas que contienen especies S realizado mediante la técnica de desorción estimulada por electrones. Los objetivos que buscamos son, por una parte, caracterizar la respuesta de la desorción de iones ESD en la intercara formada a baja temperatura para conocer cual es el origen de los O^+ desorbidos e identificar los lugares de adsorción; por otra parte investigar los cambios en la producción de iones con el tratamiento térmico, para comparar con la transformación sufrida en los enlaces deducidos en el trabajo de NEXAFS¹³.

I.3. ADSORCIÓN DE CO EN TiO₂ (110).

Durante los últimos años se ha estudiado la reactividad de CO sobre la superficie de la mayoría de los metales de transición mediante las técnicas de desorción estimulada por electrones¹⁵, ESD, desorción estimulada por electrones con distribución angular¹⁶ y desorción estimulada por fotones¹⁷ aparte de otras técnicas, sin embargo, se han hecho muy pocos estudios sobre la reactividad de CO sobre superficies de óxidos.

En 1983 W. Göpel et al.¹⁸ estudiaron la interacción con TiO₂ (110) de O₂, H₂, CO y CO₂, en un intervalo de temperaturas de $300 \leq T \leq 1000$ K, mediante las técnicas de difracción de electrones de baja energía, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía de pérdidas de energía electrónica, desorción térmica y especialmente, medidas de los cambios en la conductividad superficial y en la función de trabajo. El objetivo del trabajo fue determinar cómo la concentración de los defectos puntuales creados en la superficie de TiO₂ (110) afecta a la transferencia de carga durante la quimisorción. Realizaron los experimentos con distintas concentraciones de defectos intrínsecos en la superficie, de forma que muestran la interacción de la superficie con O₂, H₂ y en particular de CO con los defectos superficiales viendo que actúan como sitios activos para la quimisorción y/o descomposición de las moléculas. Pequeñas desviaciones de la composición atómica superficial perfecta debido a vacantes de oxígeno en la superficie, influyen de forma significativa en la transferencia de carga electrónica durante la exposición a CO. Para exposiciones de CO sobre una superficie de TiO₂ (110) defectiva a baja temperatura, observaron la formación de CO₂ que se desorbe a la fase gas y que aparece como consecuencia de la reacción del CO con átomos de oxígeno de la red, en una baja concentración a 300 K que luego aumenta cuando se eleva la temperatura, aumentando la concentración de vacantes de átomos de oxígeno superficiales.

Estudios de adsorción de CO sobre superficies de metales han mostrado que las especies desorbidas de la superficie cuando se someten a una excitación con un haz primario bien de electrones, bien de fotones, son tanto iones O⁺ como CO⁺. Veremos que en el caso de TiO₂ (110), cuando se adsorbe CO, sólo se detectan iones O⁺ superficiales.

El objetivo fundamental de esta parte del trabajo ha sido el de clarificar cuales son en la superficie del TiO_2 (110) los sitios de adsorción de CO y los sitios responsables de la disociación de CO; además es importante desde el punto de vista del mecanismo de eyección de iones puesto que el sistema CO/ TiO_2 (110) puede presentar especies ligadas tanto iónicamente como de forma covalente^{19,20}.

Referencias.

1. M.L. Knotek y P. J. Feibelman.
Phys. Rev. Letters **40**, 964 (1978).
2. M. L. Knotek y P. J. Feibelman.
Surf. Sci. **90**, 78 (1979).
3. R. L. Kurtz.
Suf. Sci. **177**, 526 (1986).
4. R. L. Kurtz
J. Vac. Sci. Technol. A **4**(3), 1248 (1986).
5. R. L. Kurtz, R. Stockbauer y T. E. Madey.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B13**, 518 (1986).
6. R. Stockbauer, D. E. Ramaker, E. Bertel, R. L. Kurtz y T. E. Madey.
J. Vac. Sci. Technol. A **2**(2), 1053 (1984).
7. R. L. Kurtz, R. Stockbauer y T. E. Madey.
Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET III, Eds. R. H. Stulen y M. L. Knotek.
Springer - Verlag, 109 (1987).
8. V. E. Henrich y R. L. Kurtz.
Phys. Rev. B **23**, 6280 (1981).
9. P. J. Feibelman.
Surf. Sci. **102**, L 51 (1981).
10. R. E. Walkup y R. L. Kurtz.
Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET III. Eds. R. H. Stulen y M. L. Knotek
Springer - Verlag, p. 160 (1987).
11. K. E. Smith, J. L. Mackay y V. E. Henrich.
Phys. Rev. B **35**, 5822 (1978).
12. K. E. Smith y V. E. Henrich.
J. Vac. Sci. Technol. A **7**(3), 1967 (1989).
13. D. R. Warburton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincott y G. Thornton.
Surf. Sci. **269**, 305 (1992).
14. G. Thornton.
Vacuum **43**, 1133 (1992).
15. F. González y J. L. de Segovia.
Vacuum, **37**, 461 (1987).
16. Zhi Xu y J. T. Yates, Jr.
Surf. Sci. **265**, 118, (1992).

17. T. E. Madey, R. Stockbauer, S. A. Flodström, J. F. van der Veen, F. J. Himpsel y D. E. Eastman.
Phys. Rev. B, **23**, 6847 (1981).
18. W. Göpel, G. Rocker y R. Feierabend.
Phys. Rev. B, **28**, 3427 (1983).
19. P. J. Feibelman y M. L. Knotek.
Phys. Rev. B **18**, 6531 (1978).
20. P. Feulner, R. Treichler y D. Menzel.
Phys. Rev. B **24**, (1981) 7427.

Capítulo II

II. Fundamentos teóricos.

II.1. DESORCIÓN ESTIMULADA POR ELECTRONES (ESD).

II.1.1. INTRODUCCIÓN.

El estudio de la desorción inducida por transiciones electrónicas (DIET) ha sufrido un rápido crecimiento en estas tres últimas décadas y ha sido ampliamente estudiado por numerosos investigadores, estudiándose tanto las cuestiones más básicas de la físico-química de superficies relativas a la estructura geométrica, la estructura electrónica y la dinámica de los enlaces superficiales, como el comportamiento estático y dinámico de los átomos y moléculas adsorbidos en las superficies. Entre las técnicas desarrolladas están la Desorción Estimulada por Electrones (ESD), la Desorción Estimulada por Fotones (PSD) y la Desorción Estimulada por Electrones o Fotones con Distribución Angular (ESDIAD).

Se llama **Desorción Estimulada por Electrones** al proceso por el cual, se somete una superficie a un bombardeo producido por un haz de electrones de baja energía (10 - 500 eV); como consecuencia de las excitaciones electrónicas producidas se pueden desorber de la superficie átomos, en forma iónica o como neutros, metastables e incluso moléculas o fragmentos de éstas¹. En la aplicación de esta técnica para análisis de superficies, la detección de iones positivos ha sido la que más se ha utilizado. El desarrollo de esta técnica junto con la detección de los iones positivos mediante la espectrometría de masas, se debe a Young¹, que estudió la emisión de iones O^+ de las superficies de Cu, Ni, Mo, Ti y W oxidadas, y posteriormente a Moore² que fue el primero que utilizó esta técnica en los procesos

de adsorción realizando un estudio sobre la disociación de CO adsorbido sobre superficies de Mo y W, identificando iones O^+ pero no CO^+ .

A lo largo de los años sesenta el interés por la ESD se vio acrecentado debido a los problemas relacionados con lecturas erróneas en los manómetros de presión total y espectrómetros de masas^{3,4,5,6}. Una vez que se identificaron como iones y neutros producidos en la rejilla por los electrones incidentes, comenzó un creciente y sistemático estudio del fenómeno llegando a considerarse la técnica de ESD junto con la de PSD (en la que la excitación se produce por el impacto de fotones) unas de las más adecuadas para el conocimiento y el estudio del enlace entre los átomos y moléculas con la superficie, así como su dinámica.

Otro aspecto importante de las implicaciones del proceso de desorción estimulada por electrones en los sistemas de vacío es el efecto que puede producir un continuo bombardeo sobre una superficie, que puede llegar a cambiar notablemente la concentración del gas residual así como la propia estructura superficial, y como consecuencia las condiciones de trabajo en un experimento concreto.

En los últimos años la técnica de desorción ha suscitado un gran interés puesto que da información sobre las especies emitidas y de la naturaleza del enlace local adsorbato-átomo superficial. Mediante esta técnica se puede determinar la distribución en energía de los iones emitidos de la superficie, el potencial umbral de formación de estos iones, siendo además particularmente útil en la determinación de la estructura y geometría de las moléculas adsorbidas debido a que los iones no se desorben isotrópicamente. En 1977 T. E. Madey^{7,8} desarrolló la técnica de Desorción Estimulada por Electrones con Distribución Angular (ESDIAD) que está basada en los distintos conos de emisión de desorción de los iones en las direcciones determinadas por las orientaciones de los enlaces adsorbato-superficie que se rompen en las excitaciones electrónicas. Los diagramas obtenidos con esta técnica proporcionan información acerca de la orientación de las moléculas en las superficies⁹.

Los aspectos básicos de la técnica de ESD se pueden resumir en:

- 1.- El bombardeo con electrones de baja energía (10 - 500 eV) sobre superficies sólidas, tengan o no capas adsorbidas, da lugar a la desorción de

especies neutras, metaestables e iones, positivos y negativos. La mayoría de los estudios se concentran en la detección de iones positivos.

2.- Las secciones eficaces de ionización (10^{-18} - 10^{-23} cm²) son mucho menores que las de los mismos procesos de ionización en fase gas (10^{-16} cm²). En general la sección eficaz de desorción de especies neutras es mucho mayor que la de iones, en un factor entre 10 y 100.

3.- La mayoría de los iones observados por ESD son atómicos, siendo H⁺, O⁺, F⁺ y Cl⁺ los de mayor eficiencia de producción, sin embargo también se observan iones moleculares como OH⁺ y CO⁺.

4.- Los iones emitidos, así como los neutros, se producen a energías específicas del electrón incidente.

5.- Los iones y neutros se desorben con energías cinéticas que varían entre 0 y 12 eV.

6.- Los iones se desorben en conos discretos de emisión en la dirección del enlace del átomo o molécula con la superficie.

II.1.2. MECANISMOS DE FORMACIÓN Y DESORCIÓN DE IONES.

Mecanismo de Redhead - Menzel y Gomer

Se han propuesto diferentes modelos para explicar el proceso de la formación y desorción de iones y neutros. El primer modelo de desorción estimulada por electrones fue propuesto independientemente por Redhead¹⁰ y por Menzel y Gomer¹¹ en 1964 y posteriormente fue revisado por Gomer¹² en 1982.

El fundamento de este modelo se basa en que la desorción es consecuencia de la excitación electrónica del adsorbato. Siguiendo un modelo de curvas de potencial adsorbato-superficie, la desorción de neutros e iones se puede interpretar

como la transferencia del átomo adsorbido a un estado descrito por una curva de potencial de nivel superior (Fig. II.1.). Si consideramos el estado fundamental adsorbato-substrato como $(M+A)$, como consecuencia del efecto del electrón incidente, se produce una excitación de este estado fundamental (el estado excitado se representa como (M^*+A) en la figura) que puede conducir al átomo bien hasta un estado antienlazante $(M+A)^*$ lo que daría lugar a una desorción como neutro, bien hasta el estado ionizado (M^++A^+) en cuyo caso se desorbería como un ión. Estas transiciones electrónicas están representadas por líneas verticales en la figura y ocurren dentro de la zona denominada de Frank-Condon; antes del impacto con el haz de electrones, la partícula oscila en el pozo de potencial $(M+A)$ en uno de los niveles vibracionales pudiendo ser excitada en cualquier punto dentro de la banda de Frank-Condon; cuando aumenta la energía vibracional, aumenta la anchura de esta banda. En la figura II.1 se ha señalado la distancia crítica d_c para la recaptura, correspondiente a una excitación vertical a una distancia de la superficie d_0 . Más allá de d_c , la transición dará lugar a la desorción.

Cuando se produce el impacto, una parte de la energía de los electrones incidentes se invierte en producir la transición en un intervalo de tiempo tan pequeño que no tiene tiempo de cambiar su distancia a la superficie, pasando a un estado excitado que puede ser:

* El estado antienlazante $(M+A)^*$: Cuando el átomo alcanza este estado antienlazante, comienza a bajar descendiendo hasta que encuentre alguno de los infinitos estados excitados (M^*+A) en que comenzaría a remontarle, siendo desorbido si la energía ganada en el descenso es igual a la necesaria para remontar totalmente la curva (M^*+A) desde donde la alcanzó. Si el átomo A se encuentra en uno de los estados excitados (M^*+A) situado en un nivel de energía por debajo del correspondiente al mínimo para desorberse, lo hará con una energía cinética E, como es el caso indicado en la figura II.1..

* El estado ionizado (M^++A^+) : En la misma figura se puede ver el caso en que el átomo A alcanza el estado iónico (M^++A^+) , empezando el ión A^+ a descender hasta que encuentra uno de los estados (M^*+A) donde sería neutralizado. Si esto no ocurre, una vez que ha pasado la distancia crítica d_c y encuentra un estado excitado (M^*+A) es desorbido como neutro, si esto tampoco ocurre se desorberá como ión; es decir, para ser desorbido como ión necesita recorrer la curva (M^++A^+) en su totalidad, sin

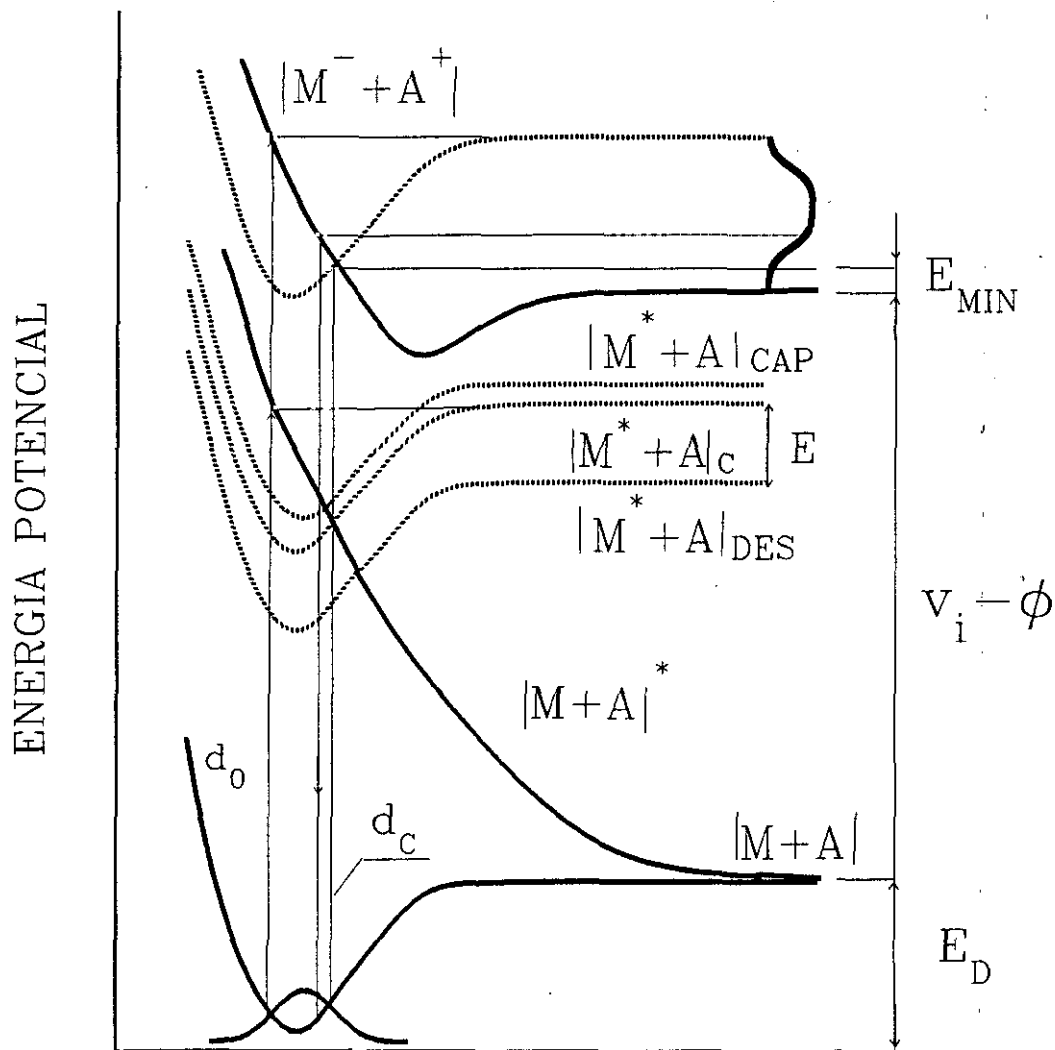


Fig. II.1.: Mecanismo de desorción de Menzel, Gomer y Redhead.

encontrar ninguna transición que lo neutralice y recapture, $d < d_c$, o se desorba como neutro, $d > d_c$.

En el caso de desorción en forma iónica, se ha representado la distribución en energía de los iones emitidos.

La probabilidad de que se produzca la desorción de un ión formado por la excitación electrónica de una especie neutra adsorbida a una distancia X_0 de una superficie, viene dada, según Redhead¹⁰ y Menzel y Gomer¹¹ por la expresión:

$$P_i(X_0) = \exp \left\{ - \int_{X_0}^{\infty} \frac{R(X)}{v} * dX \right\} \quad (1)$$

donde

$R(X)$ es la función de neutralización del ión que depende de la distancia del ión a la superficie y que según Hagstrum¹³ viene dada por

$$R(X) = A * \exp (- a * X) \quad (2)$$

siendo A y a constantes del sistema ión-superficie.

v es la velocidad del ión a lo largo de la curva de potencial del estado excitado. La velocidad del ión a una distancia X es:

$$v = \left\{ \frac{2 * [V(X_0) - V(X)]}{m} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

donde $V(X)$ y $V(X_0)$ son las funciones potenciales de los estados excitado y fundamental respectivamente y m es la masa del ión.

Sustituyendo (2) y (3) en (1) se tiene que:

$$P_I (X_0) = \exp \left\{ - m^{1/2} * \int_{X_0}^{\infty} \frac{R (X)}{(2 * [V (X_0) - V (X)])^{1/2}} * dX \right\} \quad (4)$$

Y la probabilidad de que exista desorción total tanto de iones como de neutros es similar a esta expresión:

$$P_T (X_0) = \exp \left\{ - m^{1/2} * \int_{X_0}^{X_c} \frac{R (X)}{([V (X_0) - V (X)])^{1/2}} * dX \right\} \quad (5)$$

donde X_c es la distancia de captura crítica para el ión excitado a X_0 .

Puesto que la sección eficaz para la desorción $\sigma(\text{cm}^2)$ es:

$$\sigma = v_e * P \quad (6)$$

v_e : sección eficaz (cm^2) de la excitación primaria

P : probabilidad de escape

si comparamos las dos expresiones anteriores se deduce que $P_T(X_0) \gg P_I(X_0)$, o sea, que la sección eficaz total (neutros e iones) debe ser mucho mayor que la sección eficaz de iones, tal y como se comprueba experimentalmente. Normalmente la sección eficaz para la desorción de iones es del orden de 10^{-19} cm^2 mientras que para la desorción de neutros es uno o dos órdenes de magnitud menor.

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\sigma = v_e * \exp (- c * m^{1/2}) \quad (7)$$

donde c es una función independiente de m .

Esta expresión de la dependencia de producción de iones con la masa del ión dada por la teoría de MGR ha sido posteriormente confirmada, al menos cualitativamente, por Madey y sus colaboradores¹⁴ mediante experimentos de quimisorción de los dos isótopos de oxígeno ^{16}O y ^{18}O sobre W donde observaron un fuerte efecto isotópico; encontraron que la probabilidad de desorción de $^{16}\text{O}^+$ es un factor aproximadamente 1.5 veces mayor que la probabilidad de desorción de $^{18}\text{O}^+$.

Para dos isótopos m_1 y m_2 del mismo elemento, se define el efecto isotópico iónico como la razón entre las secciones eficaces de la desorción de iones para los dos isótopos. Las secciones eficaces de desorción de m_1 y m_2 son:

$$\sigma^+ (m_1) = v_e * \exp (- c m_1^{1/2}) \quad (8)$$

$$\sigma^+ (m_2) = v_e * \exp (- c * m_2^{1/2}) \quad (9)$$

Despejando en (8) el valor de c y sustituyendo en el cociente $\sigma^+(m_1) / \sigma^+(m_2)$ se obtiene:

$$\ln \left[\frac{\sigma^+ (m_1)}{\sigma^+ (m_2)} \right] = \frac{m_2^{1/2} - m_1^{1/2}}{m_1^{1/2}} * \ln \frac{v_e}{\sigma^+(m_1)} \quad (10)$$

Madey demostró experimentalmente¹⁵ que en el caso de adsorción de hidrógeno en W(100) el cociente $\sigma^+(\text{H}^+) / \sigma^+(\text{D}^+)$ es mayor de 100, poniendo de manifiesto la fuerte dependencia de la sección eficaz de ionización con la masa del ión.

En el modelo de M-G-R, la energía umbral o la energía mínima requerida para iniciar el proceso de desorción de iones dependerá, según se puede ver en las curvas de energía potencial de la figura II.1., tanto de la energía de adsorción como de la energía de los estados excitados.

En un caso simple de excitación directa hasta un estado iónico repulsivo, la energía mínima necesaria para la excitación es la suma del potencial de ionización $V_i(A)$ de las especies adsorbidas y de la energía de ligadura en la superficie, E_d . Como los iones desorbidos tienen una energía cinética E_k , se debe añadir ésta. Además hay que tener en cuenta que la energía umbral depende del destino de los electrones involucrados en el proceso, tanto del electrón con que se bombardea como del electrón original del átomo adsorbido:

$$E_{Umbral} = E_d + V_i + E_k - n e \phi \quad (11)$$

donde

ϕ es la función de trabajo de la superficie.

$n = 0$ si los dos electrones son emitidos al vacío.

$n = 1$ si uno de los electrones permanece en el nivel de Fermi y el otro es emitido al vacío.

$n = 2$ si los dos permanecen en el nivel de Fermi.

Como no es posible dilucidar el valor real de n , el valor umbral de la energía de formación de los iones variará entre el valor máximo:

$$E_{Umbral} = E_d + V_i + E_k \quad (12)$$

y el valor mínimo:

$$E_{Umbral} = E_d + V_i + E_k - 2 e \phi \quad (13)$$

En la mayoría de los trabajos en los que se puede considerar el sistema adsorbato-substrato con un carácter predominantemente covalente, se observan valores de la energía mínima de formación de iones por debajo de 20 eV, como corresponde a excitaciones de la banda de valencia^{16,17}.

Modelo de Feibelman-Knotek

Aunque el modelo de R-M-G explica bastante bien los procesos para enlaces superficiales de tipo covalente, existen para sistemas altamente iónicos unas energías umbrales de formación de iones mayores a los 20 eV que este modelo no puede explicar. Estos sistemas iónicos, son sistemas de valencia máxima, es decir, el catión está ionizado con la configuración del gas noble. Un ejemplo de estas superficies¹⁸ son las de TiO_2 , V_2O_5 y WO_3 , en las que el oxígeno está predominantemente enlazado en un estado O^{2-} , y sin embargo se desorben iones O^+ ; esto implica una transferencia de carga de tres electrones que no es explicable por el mecanismo de R-M-G.

En 1978, Feibelman y Knotek propusieron un mecanismo de desorción de iones estimulados por el impacto de un haz de electrones que explica las más altas energías umbrales de formación de iones observada experimentalmente y la gran transferencia de carga involucrada en la desorción estimulada por electrones de iones positivos (O^+ , OH^+ , F^+ , etc.) para óxidos de metales de transición de máxima valencia¹⁹. El concepto fundamental de este mecanismo es que las energías mínimas necesarias para crear un ión se pueden identificar con excitaciones de niveles internos del átomo del sustrato. Como consecuencia del impacto electrónico, se produce un hueco en el nivel interno que se puede ocupar de dos formas distintas:

1.- Un electrón proveniente de un nivel atómico más alto ocupa el hueco y la diferencia de energía se invierte en emitir un electrón de niveles más externos, este proceso se denomina neutralización por efecto Auger intraatómico. Puede ocurrir en subóxidos en los que el metal tiene electrones de valencia disponibles.

2.-El hueco producido en el átomo metálico se neutraliza por un electrón del anión. La diferencia de energía se emplea en arrancar uno o dos electrones Auger de dicho anión. Es el proceso Auger interatómico.

Knotek y Feibelman estudiaron el mecanismo de desorción para iones positivos, dando un ejemplo concreto para el caso de la desorción de O^+ en TiO_2 . En la figura II.2. se ha representado el diagrama esquemático del modelo.

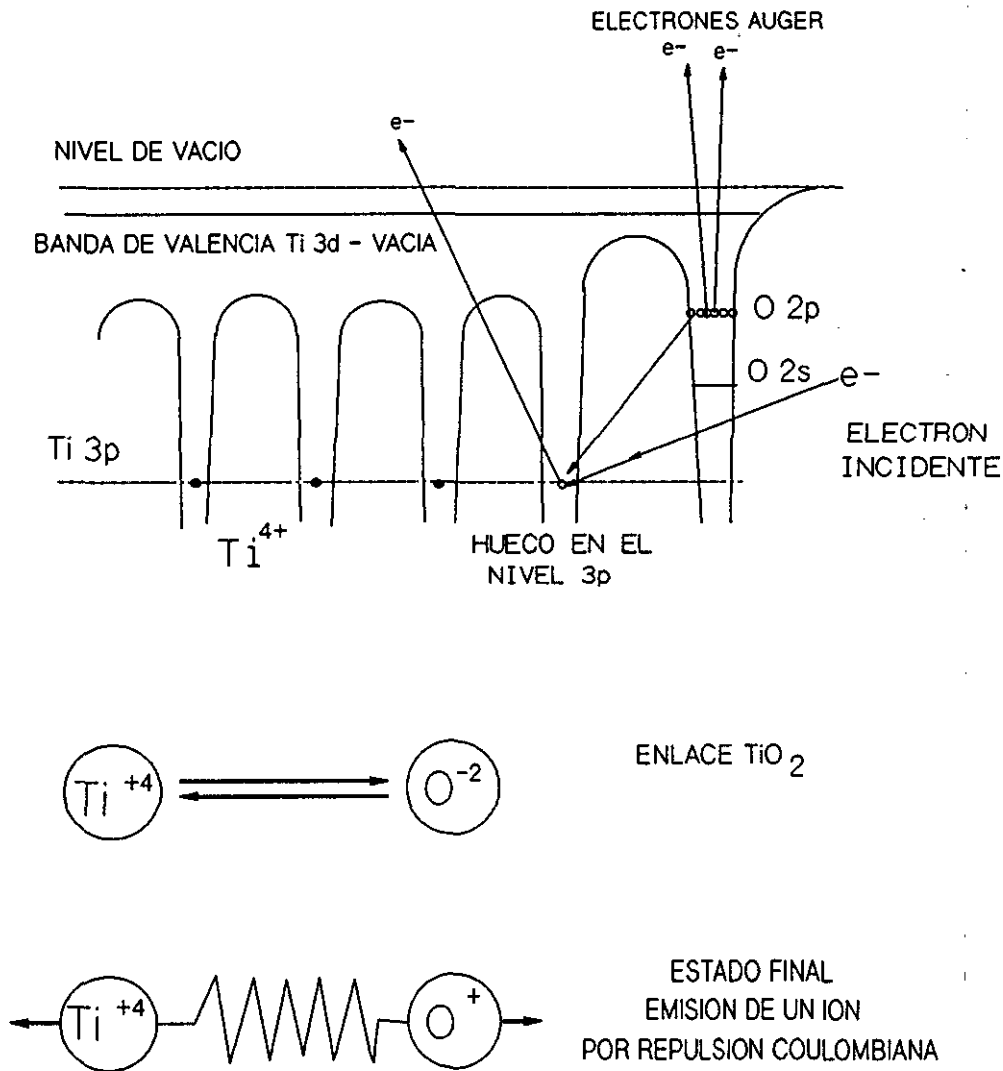


FIG. II.2.: Mecanismo de desorción de Knotek - Feibelman

A 34 eV el electrón incidente crea un hueco en el nivel 3p del átomo de titanio. Puesto que el Ti no tiene electrones de valencia, la vía dominante para la neutralización del hueco 3p es un proceso Auger interatómico. Un electrón del nivel O 2p "cae" para ocupar el hueco, liberando unos 31 eV de energía que puede ser tomada por uno o dos electrones del nivel 2p de oxígeno que son desorbidos al vacío. Si el ión O^{2-} pierde dos electrones, se desorbirá como neutro. Cuando pierde tres electrones se forma O^{+} que es desorbido como consecuencia de la gran repulsión de los dos iones Ti^{4+} y O^{+} , que se puede tratar en una primera

aproximación como una interacción electrostática coulombiana pura. El estado final es de dos huecos en el nivel O 2p, por lo que el proceso también se denomina "de repulsión hueco - hueco", (2h). Hay que hacer notar, que comparado con la neutralización Auger intraatómica, la neutralización interatómica se espera que sea bastante pequeña. Así, si un hueco de la corteza de un átomo puede neutralizarse por un proceso de transición intraatómica, ocurrirá mucho antes que pueda ocurrir una transición inter-atómica y este proceso sería despreciable²⁰.

Feibelman y Knotek en su trabajo midieron las energías umbrales de formación de los iones para la desorción de O⁺ en una superficie de TiO₂ perfecta donde no hay electrones de valencia; sin embargo, para los casos donde hay electrones de valencia en el átomo del metal, como en NiO y Cr₂O₃ no pudieron detectar la desorción de O⁺ a energías del haz entre 0 y 100 eV.

Cuando se crean defectos en la superficie de TiO₂ mediante bombardeo electrónico, se produce una reducción en el número de oxígenos superficiales. La superficie contendrá cationes Ti³⁺ y Ti²⁺. Según el modelo de desorción de Feibelman-Knotek, la reducción en la eficiencia de producción de iones O⁺ tras someter la muestra a un bombardeo observado por F-K, no se debe a la reducción del número de átomos de oxígeno superficiales, sino a la dominación del proceso Auger intraatómico ya que la excitación de los niveles internos no inducirá a la desorción.

En definitiva, puesto que la energía umbral de formación de iones se corresponde con la creación de un hueco en un nivel electrónico interno, los datos de desorción estimulada por electrones pueden decirnos, en un sistema que contiene más de una especie atómica, a cual estaba ligada la especie desorbida.

Desorción inducida Auger (AID)

Tal como se ha revisado en el apartado anterior, Feibelman y Knotek propusieron su mecanismo de formación y desorción de iones para compuestos iónicos de máxima valencia, pero en trabajos posteriores se ha generalizado el proceso de ionización Auger tanto para sistemas de no máxima valencia como para adsorbatos covalentes^{21,22,23,24}.

Lo escrito en la literatura científica referente a estos procesos es que siguen básicamente nuevos mecanismos, e incluso se ha propuesto un nuevo nombre: Desorción Inducida Auger (AID). Sin embargo, para tener un entendimiento más completo de los fenómenos de desorción, se ha tratado de encontrar un denominador común²⁵ para desarrollar un mecanismo general lo suficientemente amplio como para englobar todos estos procesos.

Como hemos visto en el apartado anterior algunos procesos se han discutido en los últimos años en términos del mecanismo semiclásico de MGR que asume una transición primaria en la región de Franck-Condon hacia una curva potencial repulsiva con respecto a la superficie, seguida por una etapa de recaptura que involucra una transferencia de la energía de excitación hacia el volumen, que compite con la desorción. Brening²⁶ ha desarrollado una versión mecanicocuántica de este mecanismo. También se ha analizado anteriormente, el mecanismo propuesto por Feibelman-Knotek basado en la neutralización Auger de los huecos de la corteza. Este mecanismo se ha tomado como una alternativa al mecanismo anterior de forma que los dos se excluyen.

Estos dos mecanismos podrían unificarse pues el mecanismo de MGR es lo suficientemente amplio como para que abarque todos los nuevos aspectos. Para ello hay que notar que la secuencia de sucesos postulados por KF - ionización del nivel externo, seguida de una relajación Auger del hueco producido - tiene lugar en una escala de tiempos muy corta comparada con el movimiento nuclear de forma que se puede asumir que corresponde a una transición de Frank-Condon (FC). La principal diferencia con respecto al esquema original de MGR es que la excitación en la región de FC conduce a una excitación de valencia múltiple en lugar de a una simple. En este punto hay que hacer notar que el mecanismo de MGR no está de ningún modo

restringido a una excitación primaria de un electrón. Para unificar estos procesos se puede hacer una generalización de los mecanismos de MGR y FK; las características principales son las siguientes:

El primer paso es de excitación primaria que se puede describir como una transición de Frank-Condon hacia un estado de valencia excitado del adsorbato. Este puede tener:

- Una simple excitación de valencia que en algunos casos puede describirse como una excitación de un electrón, y en otros, la mayoría, como una excitación de muchos cuerpos.

- Un proceso en dos o más etapas; una ionización del nivel externo seguida de una neutralización Auger (que podría ser una cascada Auger).

En todos los casos la excitación primaria puede considerarse separada de la desorción por diferentes escalas de tiempo. Esto significa que la posterior evolución se puede describir por curvas de energía potencial o por posibles estados excitados que corresponden a varios estados finales de la excitación primaria.

El segundo paso está contenido en esta evolución y es el que decide acerca de la desorción o recaptura. Consiste en la posibilidad de deslocalización de la excitación antes de que la partícula que se va haya encontrado el punto de no retorno. La descripción de este proceso se adaptará a las características del estado final del primer paso que es el estado inicial del segundo.

* Si el proceso se puede aproximar al caso de una excitación de un electrón, entonces se puede aceptar la versión más simple del tratamiento original de MGR: Una excitación en la región de Frank-Condon que da como resultado un estado excitado de un hueco (**1h**) o un hueco un electrón (**1h, 1e**) iniciará la desorción si el estado excitado es lo suficientemente repulsivo y de larga vida.

* Para un estado de dos huecos (**2h**) se podría aplicar el modelo de F-K que indica una neutralización Auger desde un nivel electrónico hacia un hueco de otro nivel, que provoca la emisión de un electrón Auger, creándose un estado de dos huecos que inicia la repulsión. Aquí se deberán tener en cuenta las diferentes escalas

de tiempo de la emisión del electrón Auger y de la desorción.

Extendido a sistemas covalentes, el estado de dos huecos (2h) tiene suficiente larga vida sólo si la repulsión hueco-hueco efectiva, U^e , es mayor que la correspondiente interacción covalente $V^{27,28}$.

$$U^e > V$$

En pequeñas moléculas aisladas, el estado de dos huecos inicia frecuentemente una explosión coulombiana.

* Un estado de dos huecos y un electrón (2h, 1e) también puede dar lugar a la desorción o disociación en sistema covalentes²⁹. Cuando dos electrones en un nivel molecular están compartidos por los dos átomos, y un electrón externo crea un hueco en un nivel interno del adsorbato, un electrón del nivel molecular neutraliza este hueco y la diferencia de energía es tomada por el otro electrón del nivel molecular que sale emitido. Este puede ir:

- al vacío en cuyo caso se han creado dos huecos (2h) que se repelen y que hace que la molécula se disocie y se produzca la desorción.

- a un nivel electrónico superior, (2h, 1e) en cuyo caso puede pasar bien que el tiempo de vida del electrón en este estado de "espectador" sea suficientemente largo como para que los dos huecos se repelan y se produzca la desorción, bien que el electrón vuelva a neutralizarse volviendo al nivel molecular y no se produzca la desorción.

II.1.3. CINÉTICA DE LA DESORCIÓN ESTIMULADA POR ELECTRONES

La cinética de la desorción de los átomos o moléculas debido al impacto de electrones o fotones es muy importante tanto en ESD o PSD (Photon Stimulated Desorption) como en cualquier técnica que utilice electrones, como las espectroscopías de electrones secundarios, puesto que durante el tiempo que se está estudiando la estructura o la reactividad de un gas sobre una superficie, la concentración superficial puede cambiar. Un parámetro que da idea de la probabilidad de que un electrón incidente con una cierta energía sea adsorbido por un átomo es la **sección eficaz total** σ , que incluye todos los procesos que dan lugar al cambio en el cubrimiento de las especies afectadas por desorción tales como iones, neutros, metaestables y conversiones de un estado de enlace a otros. Para el caso de desorción de iones, la **sección eficaz de ionización** solo se puede determinar mediante dispositivos experimentales que permitan identificar los iones desorbidos, siempre que se conozca el cubrimiento superficial. Según demostró Moore², la corriente iónica superficial es una función lineal de la corriente electrónica incidente. La corriente iónica superficial para una monocapa adsorbida en la superficie viene dada por^{21,30,31,32}:

$$I^+(x) = \sigma^+ * I^- * N(x) \quad (14)$$

siendo

$I^+(x)$ la corriente iónica de los iones emitidos, medida en amperios

I^- la corriente electrónica incidente (A)

σ^+ la sección eficaz de ionización (cm^2)

$N(x)$ es el cubrimiento total de la especie adsorbida x que produce la corriente iónica (átomos o moléculas * cm^2)

Mediante esta expresión, al ser $I^+(x)$ e I^- fácilmente medibles, si $N(x)$ es conocido, se puede determinar la sección eficaz de ionización σ^+ . Para poder determinar el valor de la sección eficaz total de una superficie en la que existen N moléculas adsorbidas por cm^2 , suponemos que al bombardear la superficie con un haz de electrones incidente, se produce un cambio en el cubrimiento de las especies adsorbidas que viene dado por una relación de primer orden:

$$-\frac{dN}{dt} = n_e * \sigma * N(x) \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (15)$$

donde

σ es la sección eficaz total (cm^2)

n_e es el flujo de electrones por segundo y cm^2 y viene dado por:

$$n_e = \frac{I^-}{A * e} \quad (16)$$

siendo

I^- la corriente electrónica incidente (A)

A el área de la superficie (cm^2)

e la carga del electrón.

Para obtener el cubrimiento $N(x)$ como función del tiempo de bombardeo t , basta con sustituir (16) en (15) e integrar:

$$\frac{N(x, t)}{N_0(x)} = \exp \left[- \left(\frac{I^- * \sigma}{A * e} \right) * t \right] \quad (17)$$

Tanto $N_0(x)$ como $N(x, t)$ se pueden medir mediante espectroscopía de electrones auger AES o bien mediante un espectrómetro de masas; como $N(x)$ es, según (14), proporcional a la corriente iónica $I^+(x)$ se tiene que:

$$\frac{I^+(x, t)}{I_0^+(x)} = \exp \left[- \left(\frac{I^- * \sigma}{A * e} \right) * t \right] \quad (18)$$

Si se representa la curva $\ln(I^+(x, t) / I_0^+(x))$ en función de t , si el proceso de desorción es simple, se obtendrá una línea recta de cuya pendiente, que varía directamente con la corriente electrónica incidente, se puede determinar el valor de la sección eficaz σ .

Un factor importante a tener en cuenta cuando se está trabajando a una presión lo suficientemente alta es la posible **readsorción** de los átomos o moléculas sobre la superficie. Se llegará a un estado de equilibrio cuando la tasa de adsorción sea igual a la tasa de desorción.

La tasa de moléculas que se desorben de la superficie debido a la excitación electrónica, es como hemos visto:

$$\frac{-dN}{dt} = \left(\frac{I^-}{A * e} \right) * \sigma * N \quad (19)$$

De la ecuación (14), N se expresa por:

$$N = \frac{I^+}{I^- * \sigma^+} \quad (20)$$

La tasa de moléculas que se adsorben, se expresa por:

$$\frac{dN(ads)}{dt} = \alpha * \gamma * P * s(\theta) \quad (21)$$

donde

$\alpha = 1, 2$ dependiendo de si la adsorción es no-disociativa o disociativa respectivamente.

P es la presión del gas en mbar.

$s(\theta)$ es el coeficiente de captura.

γ es un factor preexponencial.

En el equilibrio el número de moléculas que se desorban por ESD será igual al número de moléculas que se adsorban; igualando las dos expresiones anteriores se obtiene que:

$$\alpha * \gamma * P * s(\theta) = \left(\frac{I^-}{A * e} \right) * \sigma * N \quad (22)$$

sustituyendo el valor de N en esta ecuación se obtiene el valor de la corriente iónica en el equilibrio, I_{eq}^+ :

$$I_{eq}^+ = \frac{\alpha * \gamma * P * s(\theta) * A * e * \sigma^+}{\sigma} \quad (23)$$

La corriente iónica en el equilibrio es independiente de la corriente electrónica a una determinada presión.

Cuando además de por efecto del haz de electrones, se desorben especies debido a la temperatura, si tenemos en cuenta la tasa de moléculas que se desorben por efecto térmico, cuando se alcanza el equilibrio:

$$\alpha * \gamma * P * s(\theta) = \left(\frac{I^-}{A * e} \right) * \sigma * N + N^\alpha * \gamma * \exp \left(- \frac{E_d}{K * T} \right) \quad (24)$$

La corriente iónica en equilibrio será en este caso, para reacciones de primer orden ($\alpha = 1$):

$$I_{eq}^+ = \frac{I^- * \sigma^+ * \gamma * P * s(\theta)}{\gamma * \exp \left(- \frac{E_d}{K * T} \right)} + \frac{I^- * \sigma}{A * e} \quad (25)$$

A diferencia del caso en que no se tenía en cuenta el efecto de la temperatura, se puede ver que la corriente iónica en el equilibrio depende ahora de la corriente electrónica.

Otro factor a tener en cuenta en la cinética de la desorción es el **dañado por el bombardeo electrónico** continuado sobre la superficie o la monocapa adsorbida

sobre la superficie que consideramos. Se ha definido el denominado umbral de dañado³³, D_d , como la mínima dosis de electrones requerida para que se produzca un cambio detectable en la concentración superficial.

La dosis de electrones que se suministra a la superficie en un tiempo t viene dada por:

$$D = J * t \quad (C / cm^2) \quad (26)$$

donde

J es la densidad de corriente (A/cm^2).

t es el tiempo en segundos.

Se asume que el dañado es detectable cuando $\Delta N/N = 0.1$, o, $N(t)/N_0 = 0.9$. Teniendo en cuenta las ecuaciones (17) y (26), el umbral de dañado es:

$$D_d = J * t = \frac{I^-}{A} * t = 0.11 * \frac{e}{\sigma} \quad (27)$$

Y el tiempo que una monocapa adsorbida puede permanecer estable bajo bombardeo electrónico, viene dado por:

$$t = \frac{0.11 * e * A}{I^- * \sigma} \quad (28)$$

Si consideramos una superficie de 1 cm^2 que es sometida al efecto de un haz de electrones siendo la corriente de $1 \text{ } \mu\text{A}$ y la sección eficaz del proceso del orden de 10^{-17} cm^2 , el tiempo que la superficie permanecería estable bajo la acción de este bombardeo sería de 1760 segundos.

II.1.4. PARÁMETROS DE LA DESORCIÓN ESTIMULADA POR ELECTRONES.

1.- Energía mínima de formación de iones, "threshold".

La energía mínima, E_{MIN} , necesaria que debe de tener un electrón incidente para que al impactar sobre una superficie produzca una ionización de un átomo de la superficie, es uno de los parámetros más significativos de la técnica de desorción estimulada por electrones, pues permite la identificación del enlace local y del proceso electrónico implicado en la desorción del ión.

Según el modelo de MGR las curvas de la eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de la superficie en función de la energía del haz de electrones incidente permiten determinar la energía mínima necesaria para producir un ión. Su valor viene dado por la ecuación (11). En la figura II.1. se ha señalado la energía mínima de formación en las curvas de potencial del modelo de MGR.

En el modelo de Feibelman-Knotek, la energía mínima necesaria para obtener un ión viene dada por la energía del nivel electrónico excitado. Así, conociendo el valor de la energía umbral de formación del ión se puede identificar a qué especie estaba ligado el átomo desorbido así como el proceso electrónico implicado en la desorción.

2.- Distribución de energía cinética de los iones, I.E.D.

La distribución de energía cinética de los iones, así como la energía más probable y el ancho de la distribución, son características del sistema adsorbato-substrato estudiado, y proporcionan información acerca de la forma de la parte repulsiva de la curva de potencial a lo largo de la cual viaja el ión para ser desorbido.

De acuerdo con el modelo de MGR, la distribución de energía del ión está dada por la reflexión de la distribución de la densidad de probabilidades del estado fundamental en la curva de potencial del estado ionizado. Sin embargo, en el modelo de Knotek y Feibelman la repulsión hueco-hueco de ambos iones se puede considerar, en una primera aproximación, como una interacción electrostática

coulombiana pura. Así, la energía cinética se puede expresar como:

$$E_k = \frac{n * e^2}{4 \pi \epsilon_0} \int_d^{\infty} \frac{dx}{x^2}$$

siendo

n el producto de la unidades de carga electrónica de los iones. (4 para el caso del TiO_2).

d la distancia inicial entre los iones.

ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío.

Según esto, el máximo valor de la energía cinética con que podría salir emitido un ión, vendría dada al considerar el valor más pequeño de la distancia inicial entre los iones; aplicándolo al caso del TiO_2 , la distancia entre los átomos de O-Ti es de 1.944 Å, sustituyendo este valor en la ecuación anterior e integrando se obtiene que la máxima energía cinética es de 29.63 eV.

Existen factores como pueden ser variaciones en la función de trabajo de la superficie, o efectos de carga que pueden dar lugar a una reducción de esta energía cinética, lo que deberá tenerse en cuenta a la hora de manipular las curvas. Las curvas de distribución de energía cinética son anchas pues dependen de la distancia internuclear en el momento de la desorción, puesto que estas moléculas están continuamente en un estado vibracional. La energía cinética con la que salen emitidos los iones se ve también disminuida debido a la interacción con los átomos vecinos, por ello los valores experimentales encontrados de la energía cinética más probable de los iones, varía entre 0 y 12 eV. En el instrumento de medida se utilizan potenciales retardadores para seleccionar iones con una energía cinética determinada.

II.2. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

II.2.1. INTRODUCCIÓN.-

La Espectroscopía de Electrones Auger (AES) se ha convertido en los últimos años en una de las técnicas más utilizadas en la obtención de la composición química de superficies de sólidos. Consiste en el análisis de la energía de los electrones emitidos por el sólido cuando éste es excitado por un haz suficientemente energético de electrones, fotones X, iones o protones.

El efecto Auger fue descubierto en 1923 por P. Auger^{34,35} mientras estudiaba en una cámara de Wilson las etapas de la fotoexcitación atómica. Cuando sometía diversos átomos (Ne, Ar, Kr, Xe) al efecto de un haz monocromático de rayos X observó, además de los fotoelectrones esperados, emisión de electrones que resultan como consecuencia de reconversiones entre niveles electrónicos internos del átomo debido a la excitación primaria.

Fue en 1953 cuando Lander³⁶ sugirió utilizar electrones Auger, excitados por electrones, para identificar impurezas en superficies. Esto dio paso al desarrollo de una de las técnicas más importantes en el análisis de superficies. Por medio de este análisis se puede conocer la composición química de la superficie y hacer un análisis cuantitativo de los elementos presentes en las primeras capas de la superficie del sólido. Así se puede conocer el cubrimiento de la superficie, la densidad de estados electrónicos y la transferencia de carga en el enlace químico. El análisis es de superficie puesto que el recorrido libre medio de los electrones Auger dentro del sólido es muy corto antes de sufrir choques inelásticos, la profundidad de observación es de 5 a 30 Å.

Cuando un haz de electrones primarios con una energía E_p e intensidad I_p incide sobre una muestra, se emite un conjunto de electrones con una distribución $N(E)$ (fig. II.3.) en la que se puede distinguir:

- I El pico elástico situado a una energía E_p que corresponde a los electrones primarios que han sufrido una retrodispersión elástica.

- II Los electrones secundarios que comprenden los electrones Auger y los electrones primarios que han sufrido dispersiones inelásticas. Estos forman un continuo sobre el que se superponen los picos característicos de la muestra analizada.

- III Los electrones secundarios verdaderos, de energías comprendidas entre 0 y 50 eV.

- IV Los picos de pérdidas, situados delante de los picos elásticos o de los picos Auger, son producidos por electrones que han perdido una cantidad discreta de energía en excitaciones colectivas de los electrones de valencia en el sólido o en transiciones interbanda, es decir, transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La Espectroscopía de Electrones Auger está asociada a la medida simultánea de todos estos electrones junto con la medida de la intensidad en la muestra que viene dada por:

$$I_m = I_p - I_s$$

siendo

I_p la intensidad del haz de electrones primario.

I_s el conjunto de electrones emitidos por la muestra.

Como los picos correspondientes a los electrones Auger están superpuestos a una gran señal de electrones secundarios, se detectan más fácilmente diferenciando la función de distribución en energía $N(E)$ de los electrones que se recogen en el analizador. Así, el espectro Auger convencional es la función $dN(E)/dE$.

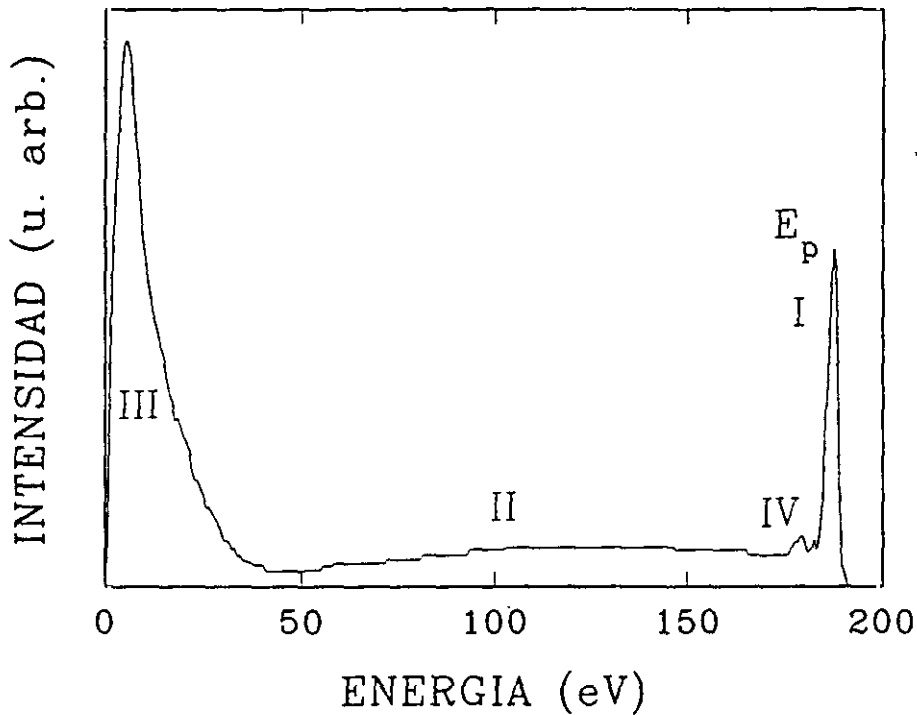


Fig. II.3: Curva de distribución de energía de los electrones emitidos de la superficie como consecuencia de la incidencia de un haz de electrones primario con una energía $E_p = 180$ eV.

II.2.2. PROCESO DE EMISIÓN DE UN ELECTRÓN AUGER

Los electrones Auger son característicos de la estructura atómica. El mecanismo que conduce a la emisión de estos electrones Auger se puede explicar a partir del modelo de Bohr. Un electrón primario de energía E_p crea un hueco en un nivel electrónico interno de un átomo A con una energía E_i (para que la ionización del átomo sea eficiente $E_p > 3 E_i$). Después el átomo se relaja llenando el hueco por medio de una transición de otro electrón de un nivel electrónico más externo, con energía E_j . Como resultado de esta transición, la diferencia de energía ($E_i - E_j$) se

queda disponible y puede ser suministrada a otro electrón de ese mismo nivel u otro nivel superior que sale emitido produciéndose una nueva ionización. Este proceso es el de emisión Auger.

La transición Auger se denomina con la notación correspondiente de rayos X de los tres niveles electrónicos involucrados en el proceso. Así, un electrón Auger $A(KL_1L_1)$ es el procedente de la ionización de un átomo A en el que se ha creado un hueco en la capa K y ha sido ocupado por un electrón proveniente de L_1 . La diferencia de energía de estos dos niveles es cedida a otro electrón del nivel L_1 que sale emitido. Los electrones que toman parte en el proceso Auger pueden originarse también en la banda de valencia del sólido, en cuyo caso se tienen transiciones que pueden denotarse como KLV o KVV si están implicados electrones de la banda de valencia. En la figura II.4. se puede ver esto representado esquemáticamente.

Entre las características de la emisión Auger se pueden citar:

- La emisión Auger es una transición no radiativa, que pone en juego dos electrones y tres niveles electrónicos de un átomo ionizado. Puede observarse en todos los elementos, a excepción del hidrógeno.

- La energía cinética del electrón Auger emitido, permite identificar al átomo emisor ya que las energías de los niveles electrónicos se conocen para cada elemento emisor.

- La energía cinética del electrón Auger está bien determinada y es independiente de la energía de los electrones primarios.

- Después de una emisión Auger el átomo emisor queda doblemente ionizado.

- Los electrones Auger tienen un recorrido libre medio muy corto (5-30 Å), que es la distancia que recorre el electrón dentro del sólido antes de sufrir choques inelásticos; por esto, la información que dan procede de las capas más superficiales.

- Su alta sensibilidad superficial permite detectar concentraciones de un elemento de hasta el 0.1 %.

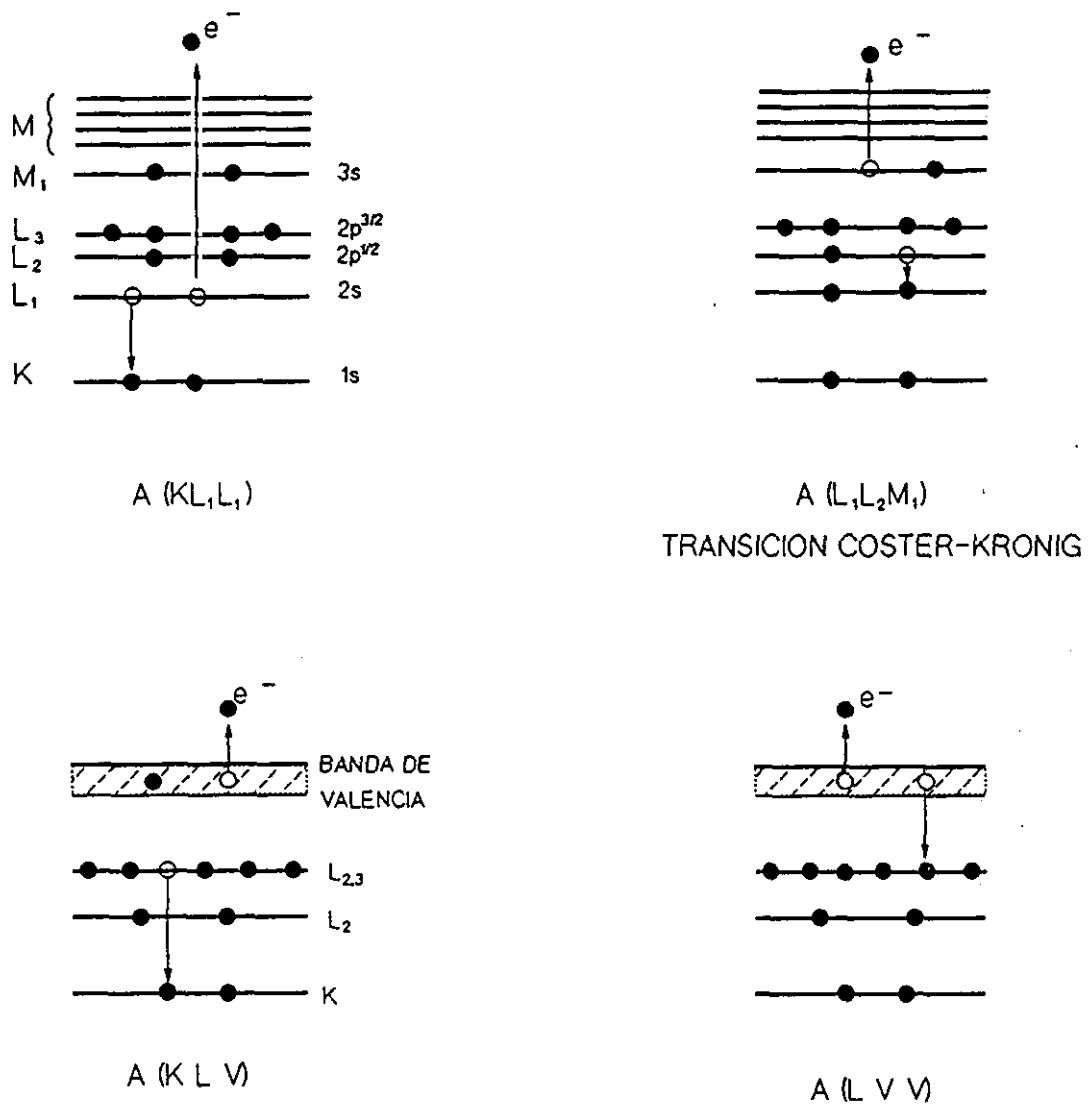


Fig. II.4.: Mecanismo de emisión Auger.

A(K L₁ L₁): Transición Auger.

A(L₁ L₂ M₁): Transición de Coster - Kronig; el hueco inicial en L₁ es ocupado por un electrón de la misma capa, aunque de diferente subcapa.

A(K L V): La vacante en el nivel K es ocupada por un electrón de la capa L. La diferencia de energía la toma un electrón de la banda de valencia que sale emitido.

A(L V V): En el proceso se ven involucrados dos electrones de la banda de valencia.

II.2.3. ENERGÍA AUGER

Para calcular la energía del electrón Auger emitido es necesario aplicar la ley de conservación de la energía. La energía cinética del electrón Auger está determinada por la diferencia de las energías de ligadura asociadas con la desexcitación del átomo. Para un átomo con un número atómico Z , la energía E_{ABC} de la transición Auger ABC, vendría dada por:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z)$$

Esta expresión no da una descripción muy exacta de la energía puesto que no tiene en cuenta la ionización inicial ni el hecho de que la energía verdadera es la diferencia entre un estado de energía ligado con un hueco y otro estado con 2 huecos. Se puede hacer una aproximación reemplazando la energía de ligadura del nivel C por la de un átomo de número atómico inmediatamente superior³⁷:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z+1)$$

O bien se puede considerar que los niveles B y C son indistinguibles³⁸:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - (1/2) * (E_B(Z) + E_B(Z+1)) - (1/2) * (E_C(Z) + E_C(Z+1))$$

Es necesario introducir el efecto de la función de trabajo ϕ , es decir, la energía necesaria para vencer la barrera de potencial de la superficie, esto se hace añadiendo el término $- (e * \phi)$. La energía cinética que se mide en el analizador tiene otro término adicional $- e * (\phi_a - \phi)$ que da la diferencia entre las funciones de trabajo del analizador de energía ϕ_a y del material que se investiga ϕ . Así, la energía cinética de un electrón Auger A(ABC) viene dada por:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - (1/2) * (E_B(Z) + E_B(Z+1)) - (1/2) * (E_C(Z) + E_C(Z+1)) - e * \phi_a$$

Esta expresión muestra que el efecto de la función de trabajo de la muestra sobre la energía cinética del electrón no es observable en este tipo de

espectroscopía^{39,40}. La energía cinética del electrón Auger está bien determinada y es independiente de la energía de los electrones primarios.

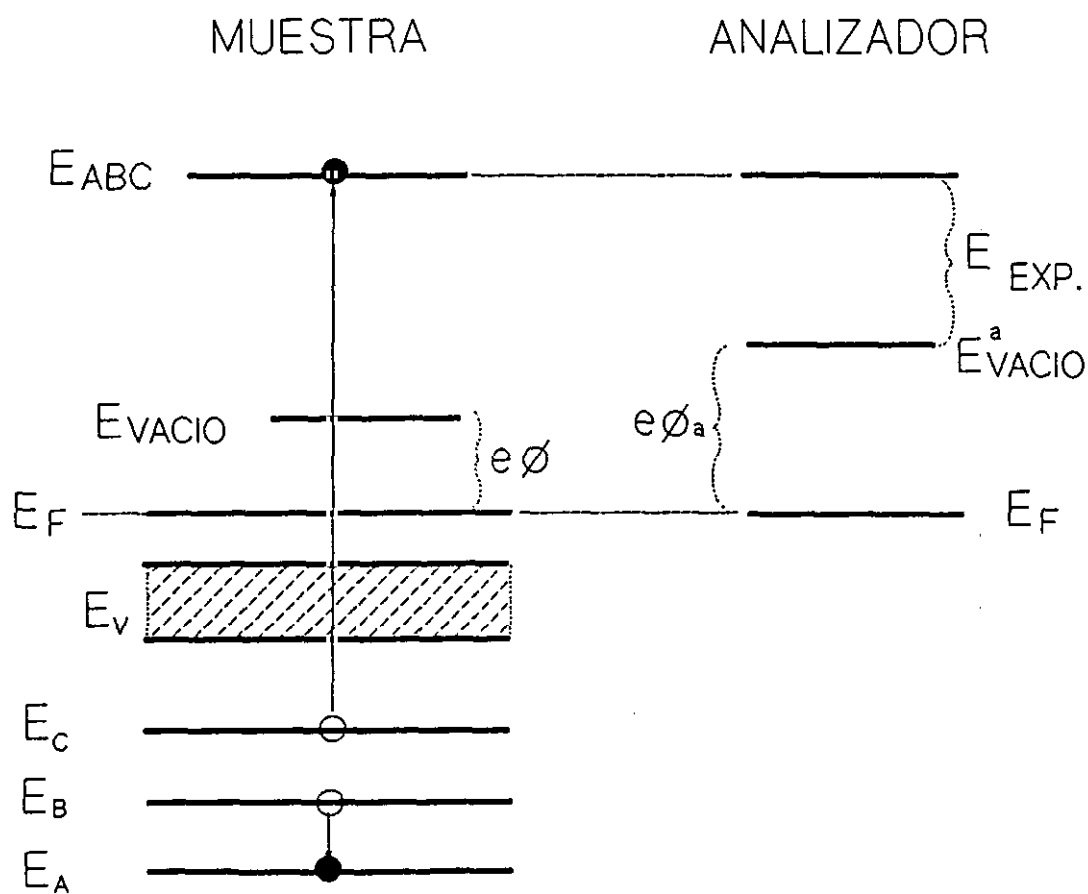


FIG. II.5.: Diagrama de los orbitales implicados en una transición Auger, y los niveles de entrada del analizador.

II.2.4. INTENSIDAD DE LAS TRANSICIONES AUGER

Cada proceso de desexcitación Auger libera un electrón del átomo; como consecuencia, las corrientes Auger observadas serán proporcionales al producto del número de ionizaciones por unidad de tiempo para un nivel electrónico dado y el número de átomos que intervienen en estos procesos de ionización. Otros factores que influyen en la intensidad de corriente Auger son: la sección eficaz de ionización para electrones incidentes con energía E_p ($\sigma_A(E_p)$), la ionización producida por electrones primarios reflejados elásticamente, las colisiones inelásticas de los electrones Auger antes de alcanzar la superficie, la probabilidad de escape de los que ya la han alcanzado, y las características del detector tales como su geometría, sensibilidad, transmisión, así como las características del sistema procesador de la señal.

La relación entre la intensidad de un pico Auger cualquiera para un elemento A y su concentración, cuando está presente con otros elementos en la superficie, está dada por:

$$I_A = I_0 \sigma_A(E_p) [1 + r_M] T(E_A) D(E_A) \int_0^{\infty} N_A(z) \exp[-z / \lambda(E_A) \cos\theta] dz$$

donde,

- I_0 es la corriente de electrones primarios.
- $\sigma_A(E_p)$ es la sección eficaz de ionización por electrones de energía E_p .
- r_M es el factor de retrodispersión
- T es la transmisión del analizador
- D es la eficiencia del detector
- N_A es la distribución de átomos de A con la profundidad z
- θ es el ángulo de emisión con respecto a la normal a la superficie
- λ es el recorrido libre medio de los electrones

II.2.5. EFECTOS QUÍMICOS

La influencia del entorno químico en las propiedades de un átomo causa tres posibles cambios en el espectro Auger:

(1) El enlace químico produce un desplazamiento de la energía de un nivel interno del átomo (transferencia de carga), que causa un desplazamiento de energía del pico Auger en el que esté implicado este nivel interno.

(2) Las variaciones de los estados electrónicos de los electrones de valencia dan lugar a cambios en las formas de los picos de las transiciones del tipo ABV y AVV, donde A y B representan a electrones de cualquier nivel y V a los electrones de la banda de valencia.

(3) Los cambios en los mecanismos de pérdidas alteran la estructura de la cola de baja energía de un pico Auger.

Referencias.

1. J. R. Young.
J. Appl. Phys. **31**, 921 (1960).
2. G. E. Moore.
J. Appl. Phys. **32**, 1241 (1961).
3. J.W. Ackley, C.F. Lothrop y W. R. Wheeler.
Trans. 9th Nat. Vac. Symp. 452 (MacMillan, London 1962).
4. P.A. Redhead.
Vacuum **13**, 253 (1963).
5. D. Alpert.
Phys. Today **16**, 23 (1962)
6. W.C. Schuermann, J. L. de Segovia y D. Alpert.
Trans. 10th Nat. Vac. Symp. 2231 (MacMillan, London 1963)
7. T.E. Madey y J. T. Yates JR.
Surface Sci. **63**, 203 (1977).
8. T. E. Madey, D. L. Doering, E. Bertel y R. Stockbauer.
Ultramicroscopy **11**, 187 (1983).
9. D. Lichtman.
Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I, Eds. N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully y T. E. Madey. Springer - Verlag, 117 (1983).
10. P.A. Redhead.
Can. J. Phys. **42**, 886 (1964).
11. D. Menzel y R. Gomer.
J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964).
12. R. Gomer.
Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I, Eds. N.H. Tolk, M.M. Traum, J.C. Tully y T.E. Madey. Springer - Verlag, 40 (1983).
13. H. D. Hagstrum.
Rev. Mod. Phys. **23**, 185 (1951).
14. T. E. Madey, J. T. Yates Jr., D. A. King y C. J. Uhlener.
J. Chem. Phys. **52**, 5215 (1970).
15. T. E. Madey.
Surf. Sci. **36**, 281 (1973).
16. S. Sayid y E. M. Williams.
Surf. Sci. **62**, 431 (1977).

17. W.C. Schuermann, J. L. de Segovia y D. Alpert.
Trans. AVS Vac. Symp. **10**, 223 (1963).
18. P.J. Feibelman y M. L. Knotek.
Phys. Rev. B **18**, 6531 (1978).
19. M.L. Knotek y Peter J. Feibelman.
Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
20. J.A. D. Matthew y Y. Komninios.
Surf. Sci. **53**, 16 (1975).
21. D. Menzel.
J. Vac. Sci. Technol. **20**, 538 (1982).
22. D. E. Ramaker.
J. Vac. Sci. Technol. A1, 1137 (1983).
23. D. E. Ramaker.
J. Chem. Phys. **80**, 183 (1983).
24. R. Franchy y D. Menzel.
Phys. Rev. Lett. **43**, 865 (1979).
25. D. Menzel.
Desorption Induced by Electronic Transitions DIET I, Eds. N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully y T. E. Madey. Springer - Verlag, 53 (1983).
26. W. Brening.
Z. Phys. B **23**, 361 (1976).
27. D. E. Ramaker, C.T. White y J.S. Murday.
J. Vac. Sci. Technol. **18**, 748 (1981).
28. D. E. Ramaker, C.T. White y J.S. Murday.
Phys. Letters **89 A**, 211 (1982).
29. D. E. Ramaker.
J. Chem. Phys. **78**, 2998 (1983).
30. J. L. de Segovia.
Rev. Roum. Phys. **33**, 925 (1988).
31. T. E. Madey y J. T. Yates Jr.
Surface Sci. **63**, 203 (1977).
32. D. Menzel.
Surface Sci. **47**, 370 (1975)
33. G. G. Pantano y T. E. Madey.
Appl. Surface Sci. **7**, 115 (1981).
34. P. Auger.
Comptes Rendus (Paris) **177**, 169 (1923).

35. P. Auger.
Surface Science 48, 1 (1975).
36. J. J. Lander.
Phys. Rev. 91, 1382 (1953).
37. I. Bergtrom y R. D. Hill.
Ark. Fys B 21 (1954).
38. M. F. Chung y L. H. Jenkins.
Surf. Sci. 22, 479 (1970).
39. K. D. Sevier.
Low Energy Electron Spectroscopy. Wiley Interscience (1972).
40. P. F. Kane y G. R. Larrabee.
Characterization of Solid Surfaces. Plenum Press. New York-London.

Capítulo III

III. Dispositivo experimental y metodología.

III.1. SISTEMA DE ULTRA ALTO VACÍO

III.1.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE UAV.

Los experimentos se han desarrollado en un sistema de ultra alto vacío (UAV) diseñado, montado y equipado en el laboratorio de Física de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales, donde se ha incorporado la instrumentación necesaria para las técnicas de análisis empleadas: Desorción estimulada por electrones (ESD), Espectroscopía de electrones Auger (AES), y los componentes de ultra alto vacío para la obtención de muy bajas presiones (10^{-10} - 10^{-11} mbar).

Las técnicas de análisis de superficie requieren unas condiciones experimentales muy estrictas como son la utilización de muy bajas presiones, el alto grado de limpieza en la manipulación de sus componentes, el gran estado de pureza de los gases que se utilizan, la posibilidad de obtención de altas o bajas temperaturas en la superficie... Todas estas condiciones experimentales asociadas a la tecnología del ultra alto vacío, están descritas en la literatura^{1,2,3}.

Los experimentos se han realizado en una campana de ultra alto vacío especialmente preparada en el laboratorio para poder orientar los dispositivos hacia el centro geométrico de la campana y a la que se ha incorporado la instrumentación necesaria de técnicas de análisis, así como de los componentes de ultra alto vacío para la obtención y medida de bajas presiones. En la figura III.1. se representa esquemáticamente la campana de vacío.

Está compuesta de:

1.- Una campana de vacío. Es un sistema comercial Riber de ultra alto vacío de acero inoxidable 18/8 en forma cilíndrica de 300 centímetros de diámetro que ha sido considerablemente modificada en el Instituto de Ciencia de Materiales para que todos los instrumentos queden apuntando hacia el centro geométrico de la campana. Posee los brazos y bridas necesarios para acoplar los demás componentes.

2.- Un manipulador y soporte de muestras. Modificado para poder situar la muestra en el eje central del sistema y que permite una rotación de la muestra alrededor del eje z de hasta 270° con una resolución de $\pm 0.1^\circ$. Se puede desplazar a lo largo de los tres ejes ortogonales $X \pm 12\text{mm}$, $Y \pm 12\text{mm}$ y $Z \pm 20\text{mm}$ mediante un sistema micrométrico con una resolución de 0.01 mm. En la figura III.2. se representa el esquema del soporte de muestras. Consta de un vástago central de acero inoxidable en el que se soporta una base de cobre (Cu) en la que se sitúan:

- Dos varillas de cobre de 7 mm de diámetro que soportan la muestra mediante unos tornillos roscados a su parte inferior a los que se ha soldado por puntos un hilo de tántalo de 0.5 mm de diámetro que está soldado a su vez a una lámina de tántalo de 10 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor que sujeta a la muestra mediante unas pequeñas pestañas de lámina de tántalo. Estas varillas están aisladas eléctricamente mediante cerámicas de tipo macor conformadas mecánicamente. Las varillas están conectadas en su parte superior por hilo trenzado de cobre también aislado eléctricamente mediante macarrón de vidrio. Estas conexiones permiten tanto el calentamiento óhmico de la superficie como el enfriamiento de la muestra mediante conducción térmica.

- Un depósito de nitrógeno líquido de acero inoxidable al que se han soldado dos capilares de 1.8 mm de diámetro interno de entrada y salida de N_2 formando 10 espiras también de acero inoxidable. Mediante un sistema de bombeo, el depósito de nitrógeno líquido se puede mantener lleno durante los experimentos, de forma que mediante conducción térmica puede llegar a enfriarse la muestra hasta 155 K.

El sistema de bombeo para el nitrógeno líquido se hizo conectando la entrada de nitrógeno del manipulador a un serpentín de cobre que se introdujo en nitrógeno líquido cuando por él pasaba N_2 gaseoso, con lo que se consigue que éste se licúe.

Este nitrógeno en forma de gas proviene de una bombona de nitrógeno líquido a la que se suministraba presión con nitrógeno rectificado.

- Las conexiones del termopar tipo K de Cromel-Alumel de 0.1 mm de diámetro se utilizan para la medida de la temperatura, están aisladas mediante macarrón de vidrio y soldadas a la lámina de tántalo donde se soporta la muestra de forma que queda situado entre la parte posterior de la muestra y la lámina de sujeción. La temperatura de referencia es la temperatura ambiente (300 K) ya que el punto de referencia se colocó en la parte superior del manipulador.

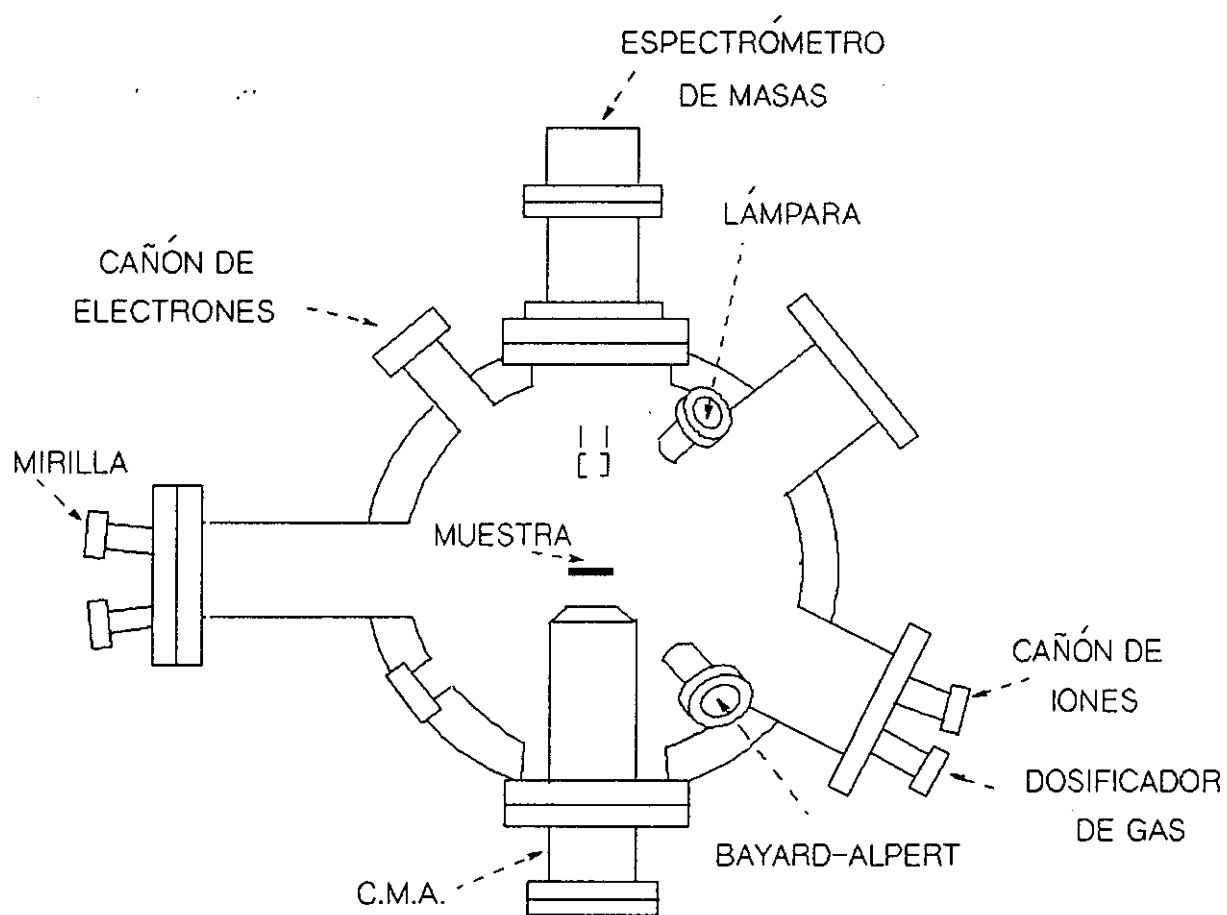


Fig. III.1.: Esquema de la campana de ultra-alto vacío.

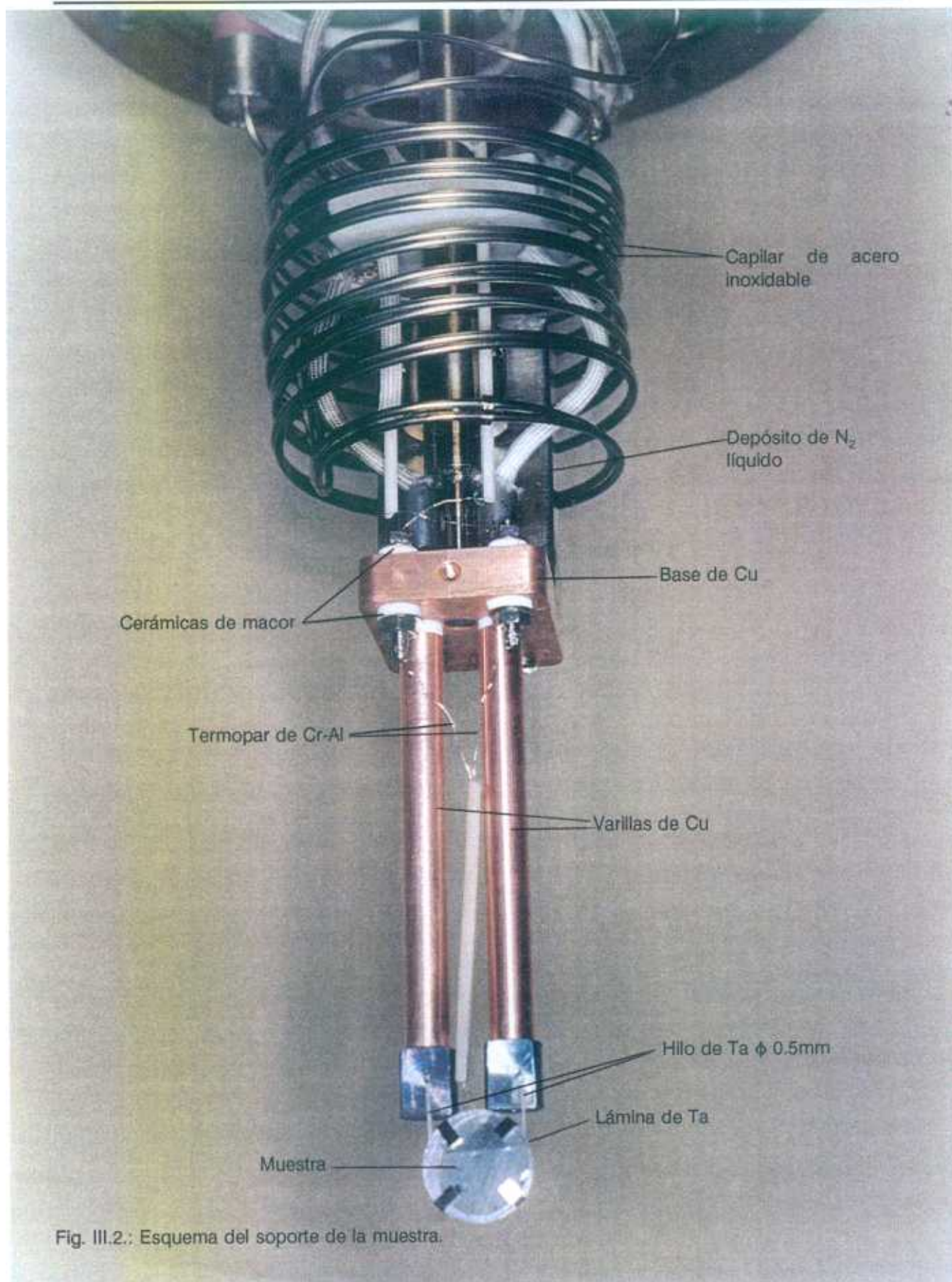


Fig. III.2.: Esquema del soporte de la muestra.

3.- Espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS). Fabricado por la casa Hiden Analytical Ltd. según una configuración diseñada por el laboratorio; lleva incorporado un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido que actúa como trampa fría reduciendo la presión parcial en las inmediaciones de la entrada del cuadrupolo, aumentando así su sensibilidad. En la figura III.3. se representa un esquema del analizador. Para análisis del gas residual, un haz de electrones procedente de uno de los filamentos, es focalizado e inyectado en la cámara de ionización donde choca con las moléculas del gas ionizándolas. Para el análisis de la superficie, un haz de electrones procedente del cañón de electrones, externo al QMS, ioniza las partículas que están en la superficie y que al ser emitidas penetran por el orificio de entrada hacia el analizador. Los iones formados de una u otra forma, son focalizados hacia el filtro de masas donde se ven sometidos a la acción de la superposición de dos campos, uno continuo y otro de radiofrecuencia (10^6 Hz). Variando estos campos, se pueden seleccionar los iones de forma que sólo los que tengan una determinada relación masa/carga sigan una trayectoria estable y puedan ser detectados por el colector. El supresor es un electrodo negativamente polarizado que actúa como supresor de electrones y evita la salida de los electrones secundarios del cilindro. Cuando el haz de iones impacta contra el primer dinodo del multiplicador de electrones se produce la emisión de electrones secundarios que son multiplicados de forma continua por el channeltron hasta que llegan al colector. El efecto multiplicativo depende de la tensión aplicada y del coeficiente de emisión de electrones secundarios del material del dinodo. La corriente a la salida del sistema de detección se recoge con la electrónica adecuada, que permite contar impulsos que pueden ser tratados en el ordenador.

En la tabla T.1. se recogen los valores de los potenciales principales adecuados para el funcionamiento del espectrómetro para trabajar tanto en la fase gas como en la fase volumen. Estos parámetros se han elegido tras un cuidadoso estudio para obtener los valores de los potenciales que hacen que el espectrómetro trabaje en las mejores condiciones de forma que se obtenga una buena sensibilidad.

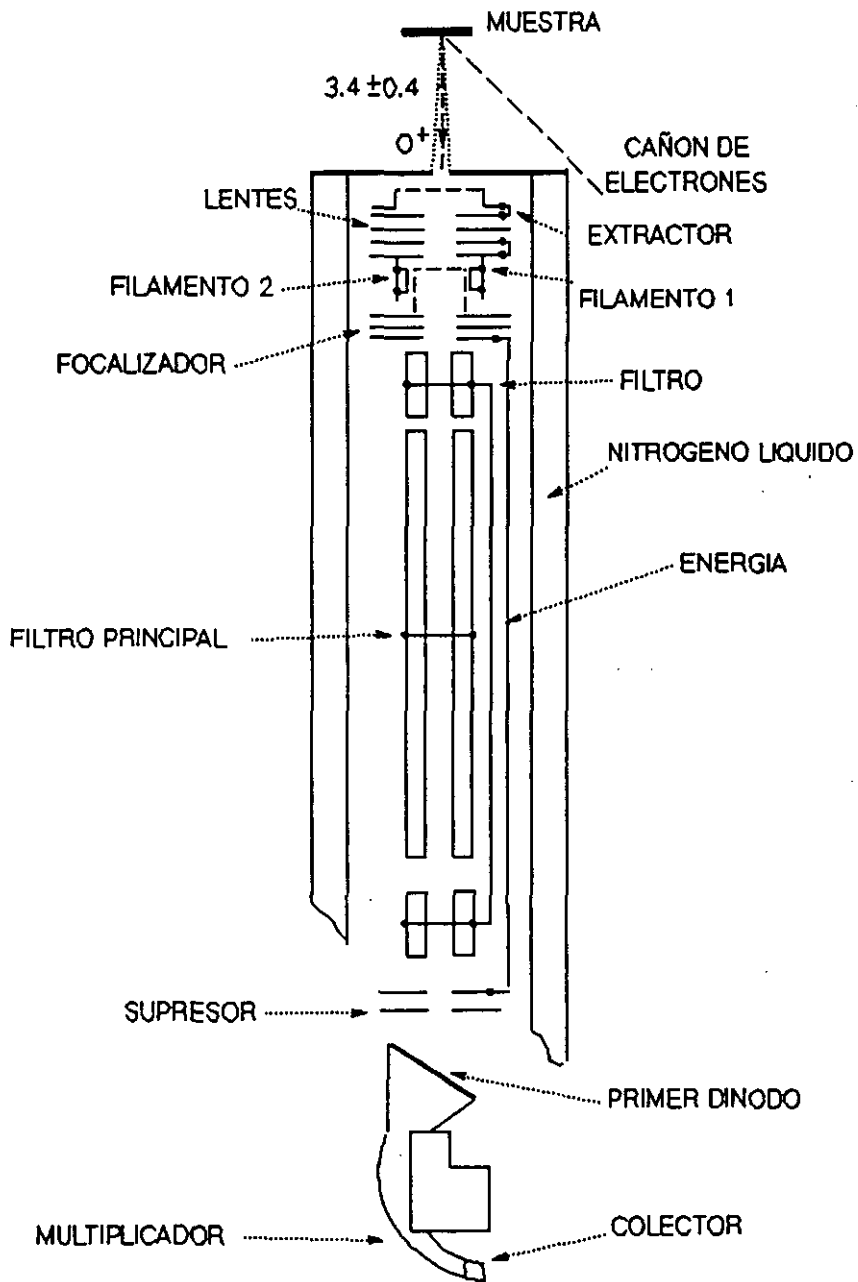


FIG III.3.: Esquema del cuadrupolo.

TABLA T.1.

	ESD	RGA
EXTRACTOR	-25 V	19 V
LENTES	3 V	0 V
FOCALIZADOR	-30 V	-100 V
SUPRESOR	-100 V	-100 V
PRIMER DINODO	-1200 V	-1200 V
ENERGÍA	0 eV	-2 eV
MULTIPLICADOR	2200 V	2000 V

Se puede trabajar entonces de dos modos:

1º) En el modo RGA permite el análisis del vacío residual del sistema y el control de la pureza del gas de adsorción.

2º) En el modo ESD, se analizan los iones positivos que se desorben de la superficie mediante desorción estimulada por electrones. El modo ESD incluye tres facilidades distintas:

- Modo "Profile" . Da el perfil del espectro de masas, esto es, la intensidad de iones procedentes de la muestra en el rango de masas seleccionado.

- Modo "MID" (Multiple Ion Detection). Registra las intensidades de iones de una masa determinada en función del tiempo. Este modo permite observar la evolución de la intensidad de un ión superficial determinado en función de la energía del haz de electrones primario que provoca la desorción de esos iones. Con este método se pueden calcular las energías umbrales de formación de iones o "threshold" de los átomos superficiales, pudiendo identificar a qué especie estaba adsorbido el ión. Del mismo modo se puede estudiar la evolución de la intensidad de un ión

superficial concreto en función de la temperatura de la muestra.

- Modo "MAP" . Registra la intensidad de un ión seleccionado utilizando un filtro de energía dentro de un rango dado. Con estos datos se puede hallar la distribución de energía cinética de los iones desorbidos de la superficie.

La toma de datos se ha realizado mediante una aplicación especial llamada Masyst en un PC.

4.- Cañón de electrones. Modelo ELG-2 (Kimball Physics Inc.) diseñado de acuerdo con las necesidades geométricas del dispositivo experimental y situado a 45° de la normal a la superficie. Permite hacer experimentos de desorción a bajas energías del haz de electrones y un alto valor de la corriente electrónica en la muestra y tiene la característica de tener la carcasa a un potencial flotante de forma que toda su electrónica puede polarizarse con respecto al mismo potencial de la muestra.

La energía del haz la proporciona una fuente de alta tensión de forma que el potencial de aceleración puede variar de 10 a 1000 V; la corriente sobre la muestra se puede ajustar de 10^{-9} a $3 \cdot 10^{-6}$ A. A una distancia de trabajo de la muestra de 2 cm, el diámetro del haz es de un máximo de 2 mm y la distribución del haz es de tipo gaussiana.

En la figura III.4. se ha representando un esquema de electrodos del cañón y sus potenciales; dependiendo de las condiciones de trabajo de cada experimento concreto se deben ajustar los potenciales adecuados para obtener un haz suficientemente focalizado e intenso y optimizar así los resultados. Las condiciones óptimas de funcionamiento se obtienen ajustando, para una energía del haz de electrones determinada, los valores de los potenciales de las rejillas G-2 y G-1, así se controla la corriente electrónica de forma que ésta sea máxima para los valores de los potenciales más pequeños posibles. Ajustando el valor del focalizador, se obtiene el tamaño del "spot" deseado sobre la muestra.

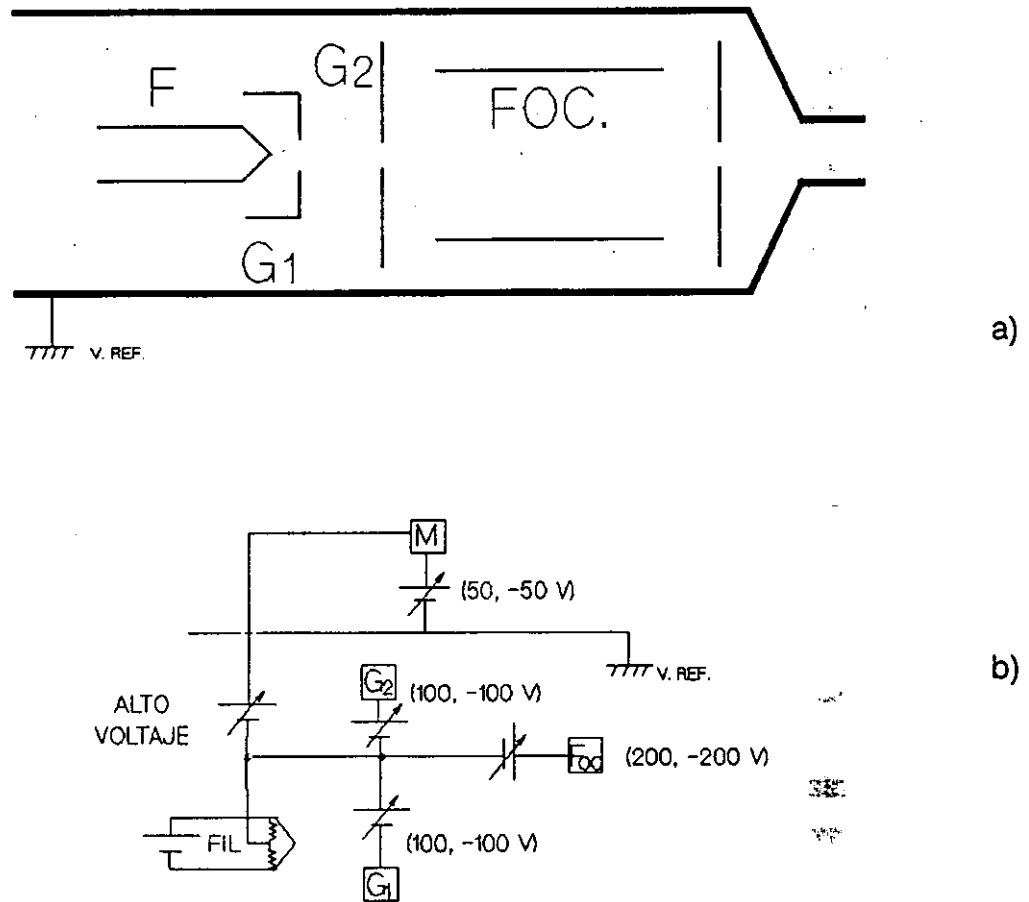


FIG. III.4.: Esquema del cañón de electrones para ESD.

- a) Diagrama esquemático.
- b) Esquema de potenciales.

5.- Un C.M.A. (Cylindrical-Mirror Analyzer). Un analizador cilíndrico de espejo de electrones modelo 10-155 de la firma Perkin Elmer. El analizador es de paso simple y está situado en el mismo eje del espectrómetro pero en el lado opuesto de la campana. LLeva incorporado un cañón de electrones coaxial que genera un haz de electrones primario que inciden sobre la superficie. La energía del haz de electrones puede variar de 0.1 kV a 5.0 kV y su diámetro es de 25 μm a 5 kV y 1 μA de corriente del haz.

Como consecuencia del impacto del haz de electrones, se liberan de la muestra un gran número de electrones con energía E ; para medir la intensidad de electrones que salen se utiliza, en este caso, un analizador cilíndrico de espejo. Se hace pasar a los electrones a través de un campo dispersivo en el que la deflexión es función de la energía de los electrones. El analizador consta, según se puede ver en la figura III.5, de dos cilindros coaxiales; el más interno está conectado a tierra, mientras que el más externo lo está a un potencial negativo, V_M . Este potencial repele los electrones que penetran a través de las aberturas del cilindro interior, describiendo una trayectoria que pasa a través de las otras aberturas en el cilindro interno, de forma que puedan entrar en el multiplicador de electrones. La deflexión de los electrones por el cilindro externo depende tanto de la energía cinética de los electrones como del voltaje repulsivo aplicado. La relación entre el voltaje del analizador y la energía correspondiente de los electrones analizados es una constante que depende de la geometría del espectrómetro y de la posición de la fuente de electrones. Así, la energía cinética de los electrones que pasan a través del analizador se puede controlar mediante el voltaje aplicado, V_M .

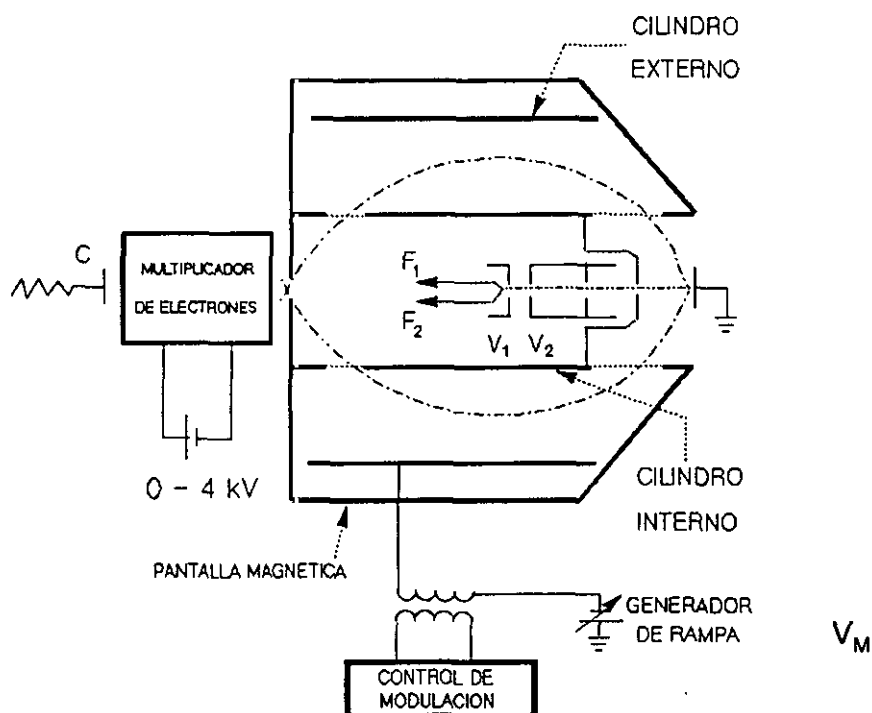


FIG. III.5.: Esquema del Analizador Cilíndrico de Espejo

El multiplicador de electrones es del tipo "channeltron" con un dinodo de BeCu. La transmisión del CMA es del 10% y la resolución es mejor de 0.6%. La toma de datos $N(E)$ se realiza mediante una tarjeta de adquisición de datos acoplada al ordenador que permite controlar los parámetros de adquisición. Una vez obtenido el espectro correspondiente, y hecho el suavizado adecuado de los datos, se puede diferenciar la distribución en energía de los electrones emitidos y obtener un espectro $dN(E)/dE$ que pone mejor de manifiesto los picos correspondientes a las transiciones Auger. En la figura está representado el cañón de electrones de forma simplificada. La corriente del haz se puede variar ajustando la temperatura del filamento y el voltaje de extracción.

6.- Cañón de iones. Se utiliza para la limpieza de la muestra mediante bombardeo iónico de argón. Proporciona una corriente en muestra de $0,5 \mu\text{A}$ para una presión de gas en el sistema de 10^{-5} mbar y una energía de 500 eV. En la figura III.6 se representa un diagrama esquemático.

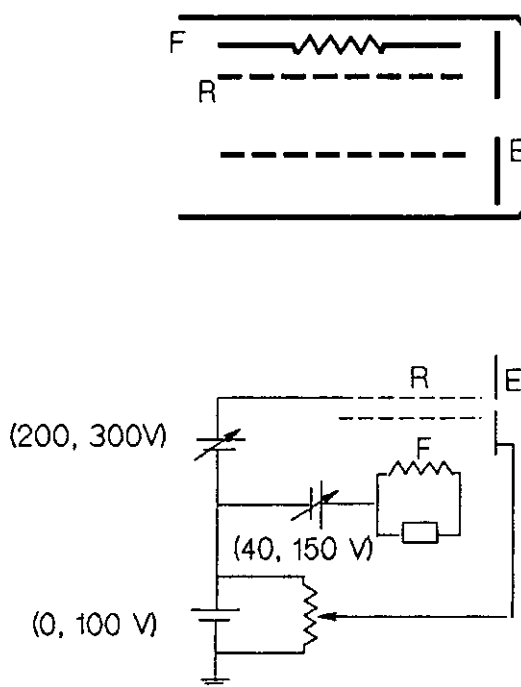


FIG. III.6.: Esquema del cañón de iones y sus potenciales.

7.- Dosificador de gas. Fabricado en el Instituto de Ciencia de Materiales con un tubo Kovar de 8 mm de diámetro en su parte más ancha y 4 mm en la más estrecha; posee un filtro poroso en su parte posterior, y en la anterior un orificio para la dosificación de 1 mm de diámetro. Mediante este orificio, se puede dosificar la muestra directamente sin elevar excesivamente la presión del sistema; en la figura III.7. se representa el esquema de la dosificación de la muestra utilizando éste dosificador.

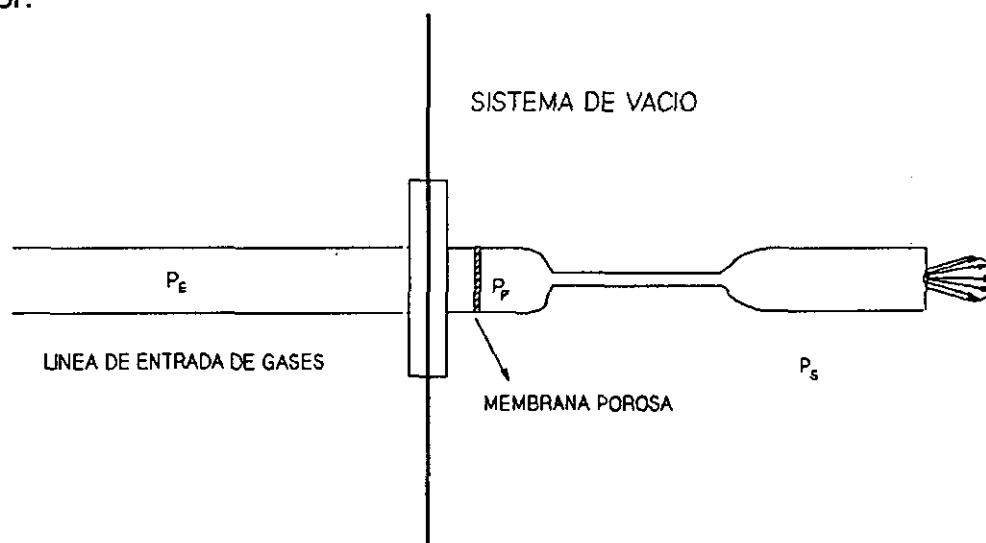


Fig. III.7.: Esquema del dosificador de gas.

La ventaja de utilizar este dosificador de gas en lugar de dosificar manteniendo la presión constante en todo el volumen del sistema, se puede ver calculando la presión del sistema en cada caso.

El flujo de gas que pasa a través de la abertura de área A (cm^2) de una *válvula de entrada de gas*, viene dado por:

$$\phi = C * \Delta P = C * (P_E - P_S) \quad (1)$$

siendo C la conductancia de la abertura de la válvula que viene dada por:

$$C = 3.64 * \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} * A \quad (l / s) \quad (2)$$

para un gas como N_2 que pasara por un orificio de 1 mm de diámetro a una temperatura de $T = 293$ K, el valor de la conductancia es $C = 0.092$ l/s.

Por otra parte, la cantidad de gas que es evacuado por la bomba viene dado por:

$$Q = S * P_S \quad (3)$$

siendo S la velocidad de bombeo, en este caso 300 l/s.

Como el flujo que pasa por la abertura de la válvula debe ser igual a la cantidad de gas que evacua la bomba, igualando ϕ y Q se tiene:

$$S * P_S = C * (P_E - P_S) \quad (4)$$

de donde

$$P_E = (1 + S / C) * P_S \quad (5)$$

Con lo que se deduce que para que un sistema trabaje con el gas de prueba a una presión del orden de 10^{-10} mbar, la presión en la línea de entrada de gases debe ser del orden de $3.2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Este inconveniente de trabajar a altas presiones en el sistema, se evita utilizando el *dosificador de gas* descrito anteriormente. Efectivamente, el flujo de gas que pasa a través del orificio de salida al sistema y que se enfrenta a la muestra está dado por:

$$\phi = C_o * (P_P - P_S) \quad (6)$$

siendo C_o la conductancia del orificio de salida al sistema.

Por otra parte, el flujo de gas que pasa a través de la membrana porosa es:

$$\phi = C_p * (P_E - P_P) \quad (7)$$

siendo C_p la conductancia de la membrana porosa.

Teniendo en cuenta que el flujo de gas que entra al sistema, en condiciones de equilibrio dinámico, es igual a la cantidad de gas que es evacuado del sistema por la bomba, se tiene que:

$$\phi = Q = S * P_S \quad (8)$$

siendo S la velocidad de bombeo 300 l/s.

Por una parte, el flujo de gas que pasa a través del orificio de salida es igual a la cantidad de gas que evacua el sistema. Igualando las expresiones (6) y (8):

$$C_o * (P_P - P_S) = S * P_S \quad (9)$$

de donde despejando:

$$P_P = \frac{S + C_o}{C_o} * P_S \quad (10)$$

como $C_o \ll S$:

$$P_P = \frac{S}{C_o} * P_S \quad (11)$$

Por otra parte, el flujo de gas que pasa a través de la membrana porosa es también igual a la cantidad de gas que pasa por el orificio de salida al sistema:

$$C_o * (P_P - P_S) = C_P * (P_E - P_S) \quad (12)$$

Sustituyendo el valor de P_P de la ecuación (11) en la expresión (12), y despejando, se tiene que:

$$P_S = \frac{C_P}{C_P + S - C_o} * P_E \quad (13)$$

Teniendo en cuenta que:

$$C_P \ll C_o \ll S$$

se tiene que la presión en el sistema es:

$$P_S = \frac{C_P}{S} * P_E \quad (14)$$

Como la conductancia a través de la membrana porosa es del orden de 10^{-6} l/s,

$$P_S = 3.3 \cdot 10^{-9} * P_E$$

Suponiendo que en la línea de entrada de gases la presión del sistema fuera del orden de 1 mbar, la presión en el sistema sería $3.3 \cdot 10^{-9}$ mbar; aún con altas presiones en la línea de entrada de gases, se podría mantener en el sistema una presión dentro del ultra alto vacío. Utilizando el dosificador, aparte de no hacer aumentar excesivamente la presión del sistema de vacío, el gas de entrada está con seguridad menos contaminado que si se utiliza una entrada de gases sin dosificador.

Se puede calcular cual sería la dosificación de la muestra. De las ecuaciones (8) y (14), se deduce que:

$$\phi = C_p * P_E \text{ (mbar l / s)}$$

si se tiene en cuenta que a 20°C $1 \text{ mbar l} = 2.62 \cdot 10^{19}$ moléculas,

$$\phi = 2.62 \cdot 10^{19} * C_p * P_E \text{ (moléculas / s)}$$

de este flujo de gas, solamente una fracción llega a incidir sobre la muestra que está colocada a 2 cm de la salida del dosificador. Según Dayton⁴, la fracción de moléculas que llegan a la superficie viene dada por:

$$f = \frac{\int_0^{\theta_0} dN}{\int_0^{\pi/2} dN}$$

donde:

- θ_0 es el medio ángulo subtendido por la muestra y la fuente de gas, que en este caso es 17°

- $dN = K T(\theta) \cos(\theta) d\omega$
- $T(\theta)$ es una expresión que se puede calcular de la expresión dada por Dayton.
- K se deriva del producto del flujo de gas y el área.
- $d\omega$ es el ángulo sólido subtendido por el cristal.

Se puede expresar:

$$dN = K T(\theta) \pi \sin 2\theta d\theta$$

con lo que la fracción de moléculas que llegan a la superficie:

$$f = \frac{\int_0^{\theta_0} T(\theta) \sin 2\theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} T(\theta) \sin 2\theta d\theta}$$

De la tabla dada en el trabajo de Dayton, se tiene que el valor de la fracción total de moléculas es 0.672, y determinando el valor para el ángulo sólido en nuestro caso, es 0.080, así f tiene el valor 0.119.

De esta forma, la dosificación que sufre la muestra viene dada por unidad de área, teniendo en cuenta que $A = 0.785 \text{ cm}^2$, por:

$$\phi = 0.119 * 2.62 * 10^{19} * C_p * P_E / 0.785 \quad (\text{moléculas} / \text{s} * \text{cm}^2)$$

$$\phi = 3.9 * 10^{18} * C_p * P_E \quad (\text{moléculas} / \text{s} * \text{cm}^2)$$

8.- Un manómetro de presión total. Es del tipo Bayard-Alpert, y fue construido en el laboratorio.

9.- Mirilla de observación. Permite observar la posición de la muestra en sus desplazamientos y giros.

10.- Una bombilla halógena. De 24 V y 100 W para iluminar el interior de la campana.

III.1.2. SISTEMA DE BOMBEO

Para obtener en la campana de trabajo presiones dentro del ultra alto vacío, (presiones menores a 10^{-8} mbar) existen un gran número de bombas de vacío pero ninguna de ellas es capaz de producir vacío desde la presión atmosférica al vacío más bajo obtenible. Es necesario utilizar distintas bombas para ir alcanzando vacíos cada vez más bajos. En nuestro laboratorio tenemos un sistema de bombeo que está esquematizado en la figura III.8. y que consta de:

- **Una bomba rotatoria.** Con una velocidad de bombeo de $2\text{m}^3/\text{h}$ que logra alcanzar un vacío previo de 10^{-3} mbar y permite la puesta en marcha del siguiente sistema de bombeo.

- **Una bomba turbomolecular,** modelo 5081 de la firma Alcatel con una velocidad de bombeo de 90 l/s con la que se puede alcanzar en el sistema una presión de hasta 10^{-6} mbar. Esta bomba necesita estar conectada en serie con la bomba rotatoria que le proporciona la presión previa para poder trabajar. Obtenido en el sistema el alto vacío, se puede poner en funcionamiento la bomba iónica y utilizarla como sistema de bombeo principal aislando el sistema por medio de una de la válvulas de ultra alto vacío.

- **Una bomba de pulverización catódica-ionización.** La velocidad de bombeo es de 400 l/s. Con esta bomba se alcanza la región del ultra alto vacío. Está equipada con un criopanel de nitrógeno líquido que actúa como bomba atrapadora y que logra disminuir la presión residual del sistema en un factor de hasta 3, siendo muy útil para evitar la alta concentración de H₂ durante los experimentos. Esta bomba lleva incorporado su propio sistema de desgasificación, pudiendo hornearse hasta una temperatura de 150° C.

- **Una bomba de sublimación de titanio.** De velocidad de bombeo de 2000 l/s diseñada en el Instituto, y con períodos de evaporación y reposo ajustables. Las condiciones normales de trabajo han sido de 45 A de calefacción con tiempos de sublimación de 30 segundos e intervalos de reposo de 90 minutos.

III.1.3. LÍNEA DE ENTRADA DE GASES

La línea de entrada de gases está conectada con la campana de vacío por dos líneas que están separadas por una válvula de vacío. Una de las líneas es la línea de entrada de gases propiamente dicha que conduce al gas con que se va a dosificar a la muestra; mediante la otra línea se accede al sistema de bombeo de bombas rotatoria y turbomolecular antes descritas que está también en contacto con el sistema mediante la válvula principal de ultra alto vacío. Ver figura III.8.

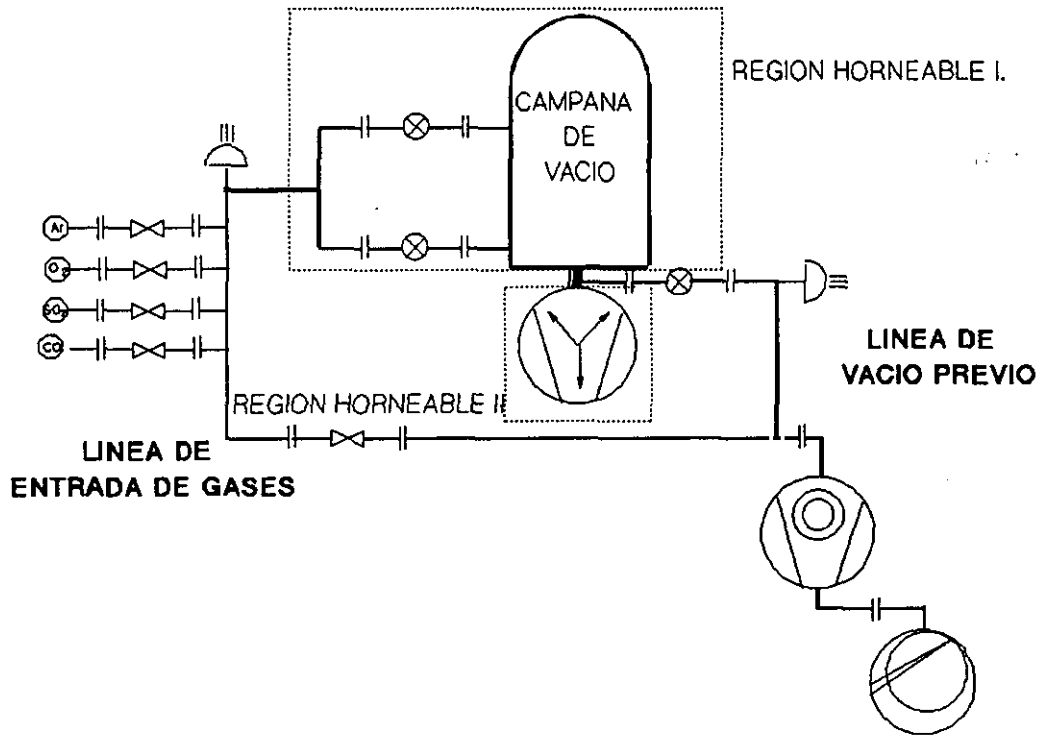
El control de la presión se realiza mediante dos manómetros de termopar, uno en cada tramo de la línea. La línea de entrada de gases propiamente dicha posee otras cuatro válvulas que están conectadas a las botellas de los gases a alta presión que se van a utilizar y se conecta al sistema bien mediante una válvula de fuga situada en la parte inferior de la campana, o bien mediante el dosificador anteriormente descrito.

La dosificación del gas que se introduce en la línea se puede realizar entonces de dos formas distintas, una por medio del dosificador de gas, incidiendo éste directamente sobre la muestra, lo que evita la contaminación de todo el sistema, y otra es mediante una válvula de fuga que se utiliza para hacer experimentos en los que interesa tener en el sistema una presión constante de gas.

III.1.4. HORNEADO Y DESGASIFICACIÓN

Se puede disminuir la presión de un sistema de vacío calentando toda la campana a temperaturas entre 200° y 250° C. Es lo que se llama horneado o desgasificación del sistema. En la figura III.8. se han señalado las dos regiones horneables del sistema. La región de la campana se calienta a una temperatura máxima de 200° C. Se ha hecho mediante resistencias colocadas simétricamente en una caja de chapa desmontable que cubría todo el sistema. La segunda región es la de las bombas de pulverización catódica y sublimación de titanio que se hornea como máximo a 150° C con el fin de no deteriorar los imanes permanentes. El tiempo que se mantiene el sistema en este estado de desgasificación es de un mínimo de 24 horas; durante este período se desorben un gran número de moléculas de las paredes del sistema y de todos los componentes dentro de la campana, que son atrapadas por la bomba de pulverización catódica.

Una vez horneado el sistema se procede a desgasificar los elementos activos como los filamentos de cuadrupolo, del CMA, del cañón de electrones, del cañón de iones, el manómetro de ionización... Después de la desgasificación, la presión total del sistema debe ser menor de 10^{-9} mbar.



- ⊗ Valvula de cierre.
- ⊗ Válvula de fuga para U.A.V.
- ☉ Manómetro de termopar.
- || Brida.
- Botellas de gases.
- ☉ Bomba iónica.
- ☉ Bomba turbomolecular.
- ☉ Bomba rotatoria.

FIG. III.8.: Esquema del sistema de bombeo principal, sistema de vacío previo y línea de entrada de gases.

III.2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL DIÓXIDO DE TITANIO

III.2.1. ESTRUCTURA DEL TiO_2 .

Según se puede ver en la tabla T.2, el titanio es un metal de transición del grupo del hierro cuya configuración electrónica es $(4s)^2 (3d)^2$ por encima del nivel del argón. En el sistema periódico, el lugar del titanio está justo después del punto en que el nivel $(4s)$ está lleno y es más fácil poner el próximo electrón en el nivel $(3d)$ que en el $(4p)$. Este hecho puede conducir⁵ a una hibridación s-p-d dando lugar a un oxígeno con un número de coordinación seis que puede ser descrito como la formación de un octaedro TiO_6 .

El TiO_2 existe en tres estructuras cristalinas diferentes; rutilo, brukita y anastasa, con densidades 4.25, 4.12 y 3.9 g/cm^3 respectivamente. El rutilo es la más estable y las otras se transforman en rutilo al calentar a 1000°C .

El rutilo tienen una estructura cristalina⁶ tetragonal. La estructura se puede considerar una construcción formada por octaedros algo distorsionados de TiO_6 que forman cadenas en la dirección c; cada octaedro comparte dos de sus ejes con otro octaedro adyacente de la cadena mientras que cada una de las dos esquinas libres está compartida con otros dos octaedros.

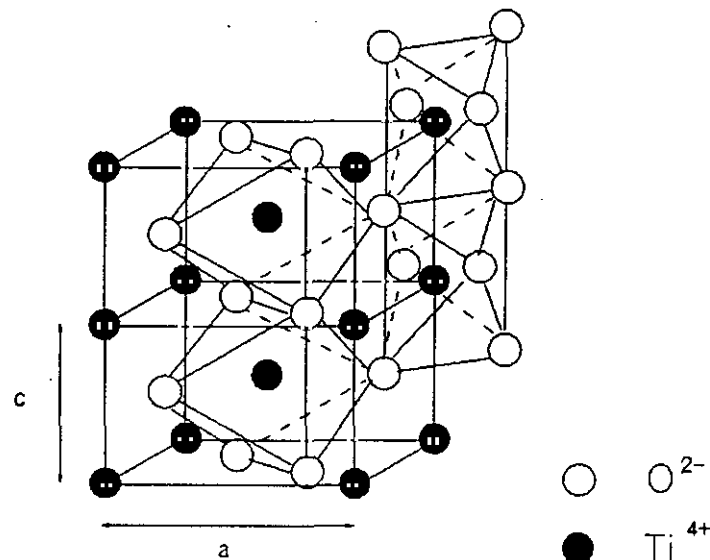
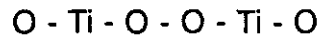


Fig. III.9.: Estructura cristalina del rutilo.

Los iones de oxígeno están dispuestos según indica la figura III.9. La estructura cristalina se puede visualizar⁷ como cadenas de iones:



Todas las cadenas en el mismo plano son paralelas entre sí y las cadenas en planos adyacentes están perpendiculares unas a otras y al eje c.

La celda unidad del volumen del cristal de TiO_2 es tetragonal⁸ y se muestra en la figura III.10. Cada catión (Ti^{4+}) está rodeado por 6 aniones (O^{2-}) y cada anión está rodeado por 3 cationes. Se han calculado los parámetros de la celda unidad^{9,10}:

$$a = 4.594 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$c = 2.959 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0.6441$$

Los iones de Ti están en la posición $(0,0,0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$ y los cuatro iones de oxígeno están en las posiciones $\pm (x, x, 0)$ y $\pm ((1/2) + x, (1/2) - x, 1/2)$ siendo el valor de $x = 0.306 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

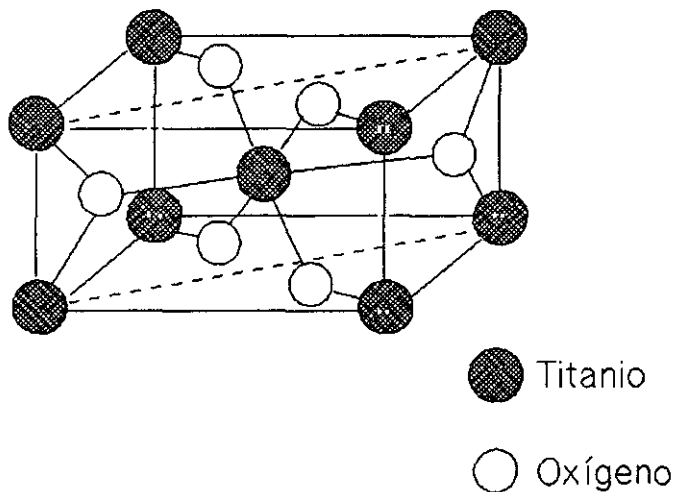


Fig. III.10.: Celda Unidad del TiO_2

Los radios iónicos del catión y del anión son respectivamente:

$$R(\text{Ti}^{4+}) = 0.60 \text{ \AA}$$

$$R(\text{O}^{2-}) = 1.46 \text{ \AA}$$

Para un enlace puramente iónico, la separación O-Ti calculada sería de 2.06 Å, sin embargo, el valor observado es de 1.944 Å, lo que indica un contribución en el enlace de tipo covalente, así el enlace entre átomos se considera un 35% covalente y un 65% iónico.

A continuación se representa de forma esquemática un diagrama de orbitales moleculares típico de un metal de transición como el titanio, coordinado al oxígeno de forma octaédrica. Nótese que no está dibujado a escala.

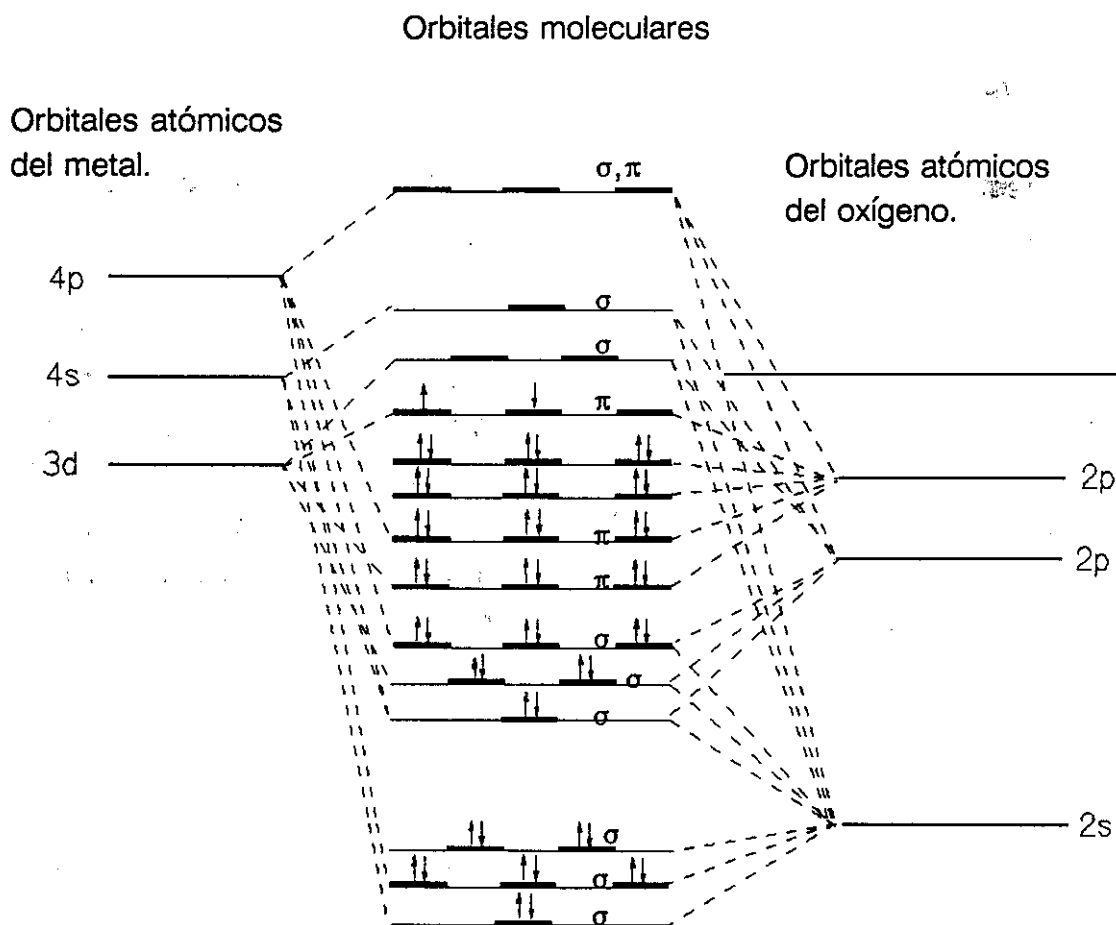


Fig. III.11.: Diagrama esquemático de orbitales moleculares de un metal de transición coordinado al oxígeno de forma octaédrica.

El cristal de rutilo es transparente y adquiere un tono azul oscuro con una estequiometría deficiente en oxígeno, (rutilo reducido) lo cual ocurre al calentarlo a 600°C (10^{18} - 10^{19} vacantes por cm^3). Algunas de las propiedades del TiO_2 son:

Punto de fusión: $1840 \pm 10^\circ\text{C}$

Dureza: 7 en la escala de Mohs (más duro que el cuarzo).

Además es dieléctrico, diamagnético y aislante, aunque al reducirse se vuelve semiconductor de tipo n y paramagnético.

III.2.2. SUPERFICIE DEL TiO_2 (110). DEFECTOS.

La cara (110) es la superficie más densa del TiO_2 . Como esta capa no posee momento dipolar¹¹, la superficie es muy estable. La superficie (110) se puede formar cortando el cristal de TiO_2 en esa dirección; en la figura III.10. se ha representado el corte de la celda unidad del TiO_2 por la línea de puntos, el resultado es una celda unidad superficial como la que se esquematiza en la figura III.12.

La superficie presenta filas de átomos de titanio 5 y 6 veces coordinados a lo largo de la dirección [001] del volumen; los átomos de titanio que están en las esquinas de la celda unidad superficial tienen coordinación 5 mientras que los iones en el centro de la celda unidad están 6 veces coordinados. Estos átomos están también paralelos a filas de átomos de oxígeno tres veces coordinados que permanecen en el mismo plano que los átomos de titanio superficiales. Las filas de los átomos de oxígeno de coordinación dos (átomos de oxígeno puente) están 1.25 \AA por encima de este plano.¹²

Estudios estructurales del rutilo TiO_2 han mostrado que la geometría de la superficie está afectada por la temperatura de recocido. La superficie (110) es estable cuando se recuece a 900°C formándose una superficie casi estequiométrica con un diagrama^{13,14} LEED 1×1 .

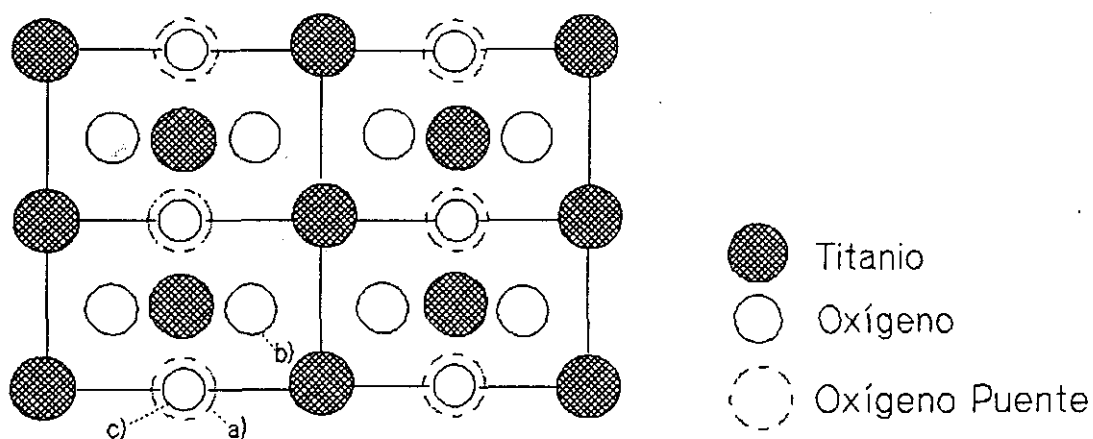


Fig. III.12.: Celda unidad superficial de la superficie de TiO_2 (110). a) b) y c) indican las posiciones encima del plano, en el plano y debajo del plano, respectivamente.

Se pueden crear vacantes de oxígeno en la superficie de TiO_2 (110) mediante bombardeo iónico o mediante recocido térmico controlado. Esto tiene un efecto muy marcado en las propiedades electrónicas de la superficie haciendo la muestra conductora. Para bajas densidades de defectos, se cree que éstos consisten en vacantes de oxígeno aisladas con estados electrónicos inducidos por estos defectos localizados en los átomos de Ti vecinos. Cuando se quita un átomo de oxígeno puente, los dos átomos de Ti adyacentes a la vacante se vuelven 5 veces coordinados. Puesto que el sitio del defecto puntual debe estar cargado negativamente para mantener la neutralidad de la carga local, los estados de oxidación de los dos átomos de titanio cambian de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Cuando una superficie se bombardea con argón se crean defectos de oxígeno tanto superficiales como subsuperficiales^{7,15}. Cuando se recuece a temperaturas mayores a 400°C se produce una ganancia en la estequiometría por difusión del oxígeno desde el volumen de la muestra. Para recocidos a temperaturas mayores de 600°C se crean defectos puntuales¹⁶. La pérdida de las filas de átomos de oxígeno puente en la superficie está asociada¹⁷ con una superficie reconstruida que presenta un diagrama LEED¹⁸ 1×2 .

En la figura III.13. se representa un diagrama esquemático de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, en este caso se ha tenido en cuenta el valor del radio de los respectivos iones.

Considerando sólo las dos últimas filas de los átomos de la superficie (110), se ha dibujado la figura III.14 que posteriormente puede ser útil para visualizar mejor los sitios de adsorción.

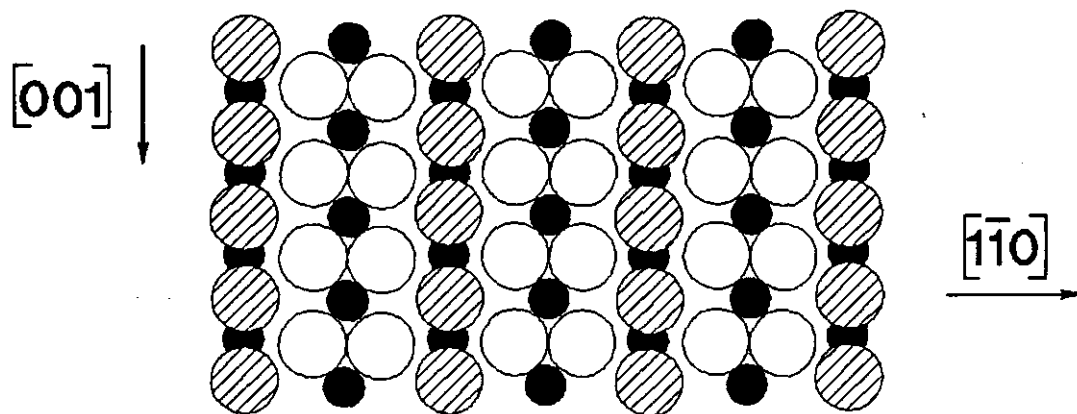


Fig. III.13.: Esquema de la superficie de TiO_2 (110).

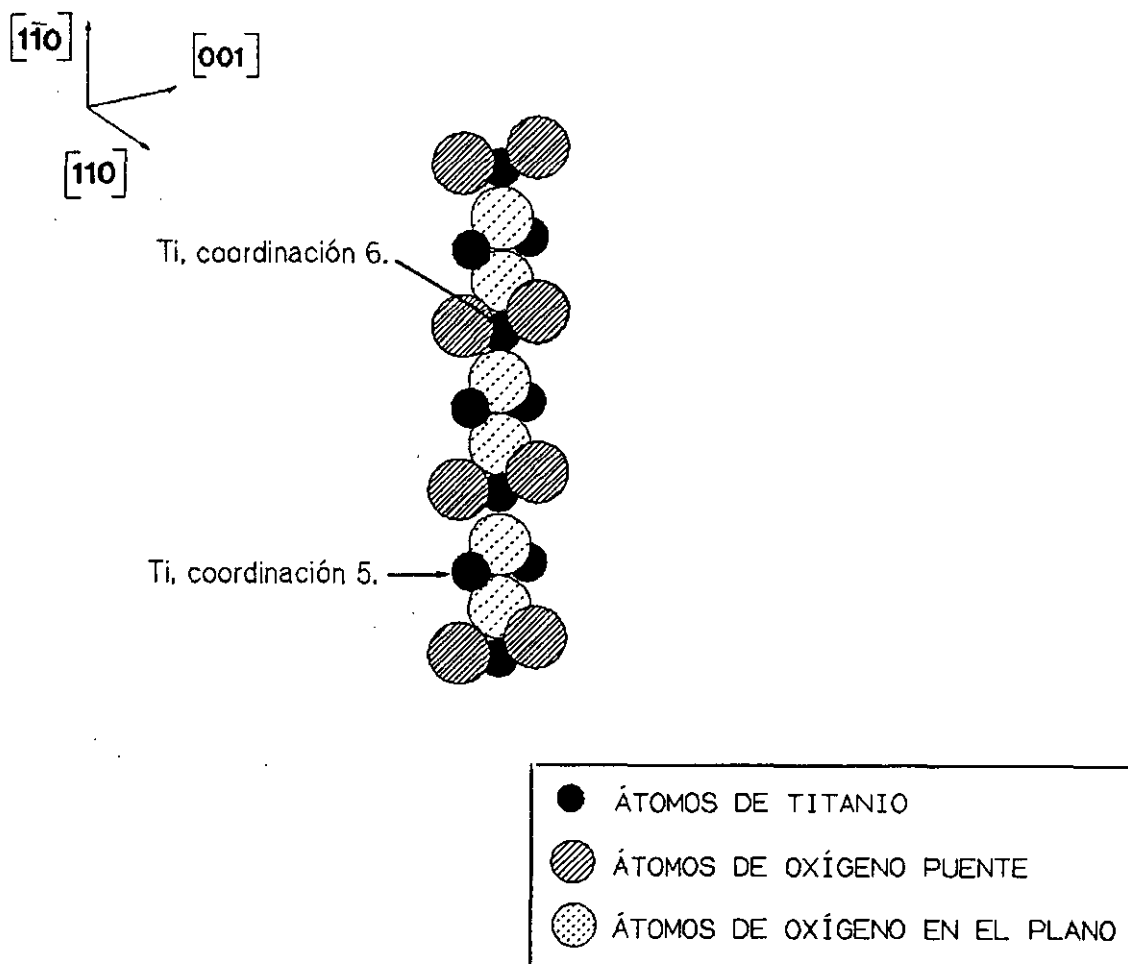


Fig. III.14.: Esquema de las últimas filas de átomos de la superficie de TiO_2 (110).

TABLA T.2

	TITANIO		OXÍGENO	
Nº Atómico	22		8	
Peso Atómico	47.90		15.9994	
Estado de Oxidación	4 , 3		-2	
Configuración Electrónica	(Ar) $3d^2 4s^2$		$1s^2 2s^2 p^4$	
Energías de Ligadura Electrónica del átomo libre	$1s^{1/2}$ 4965 eV $2s^{1/2}$ 564 eV $2p^{1/2}$ 461 eV $2p^{3/2}$ 455 eV $3s^{1/2}$ 59 eV 3p 34 eV 3d 3 eV		$1s^{1/2}$ 532 eV $2s^{1/2}$ 24 eV 2p 7 eV	
Transiciones Auger	MVV * 27 eV LMM 383 eV . 387 eV * 418 eV . 451 eV		KLL . 475 eV . 490 eV * 510 eV	

III.2.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras utilizadas fueron proporcionadas por el Instituto de Física y Química Teórica de la Universidad de Tübingen (Alemania). Fueron preparadas a partir de piezas monocristalinas de TiO_2 (rutilo) de geometría cilíndrica (1.4 cm^2 de base y 1 mm de altura) orientadas según el plano cristalino (110), cortadas de un monocristal adquirido a la compañía Industries de Pierres Scientifiques, Hrand Djévahirdjian S.A. (Monthey, Valais, Suiza). Ambas caras de cada monocristal fueron pulidas¹⁹ mecánicamente con pasta de diamante ($< 1 \mu\text{m}$ de diámetro medio), lavadas con H_2O e isopropanol a 325 K y secadas en N_2 .

Posteriormente se sometió la muestra a un proceso de reducción a 873 K con corriente de H_2 (99,995 %) de 50 ml min^{-1} , saturado de H_2O a 300 K durante 20 horas, con el fin de obtener una distribución de vacantes de oxígeno aproximadamente homogénea y suficientemente elevada como para que el TiO_2 sea buen conductor.

III.2.4. LIMPIEZA Y OXIDACIÓN DE LA SUPERFICIE DE $\text{TiO}_2(110)$.

La preparación de la superficie ha sido uno de los problemas más importantes para obtener resultados reproducibles.

La muestra se instala dentro de la campana de ultra alto vacío, que es evacuada y horneada, obteniéndose una presión residual menor de 10^{-10} mbar. Los principales contaminantes que se detectan en la superficie son C y S por la técnica de espectroscopía de electrones auger (AES), y H^+ , OH^+ y F^+ por la técnica de desorción estimulada por electrones (ESD).

En la figura III.15. se presenta un espectro Auger típico de una superficie contaminada.

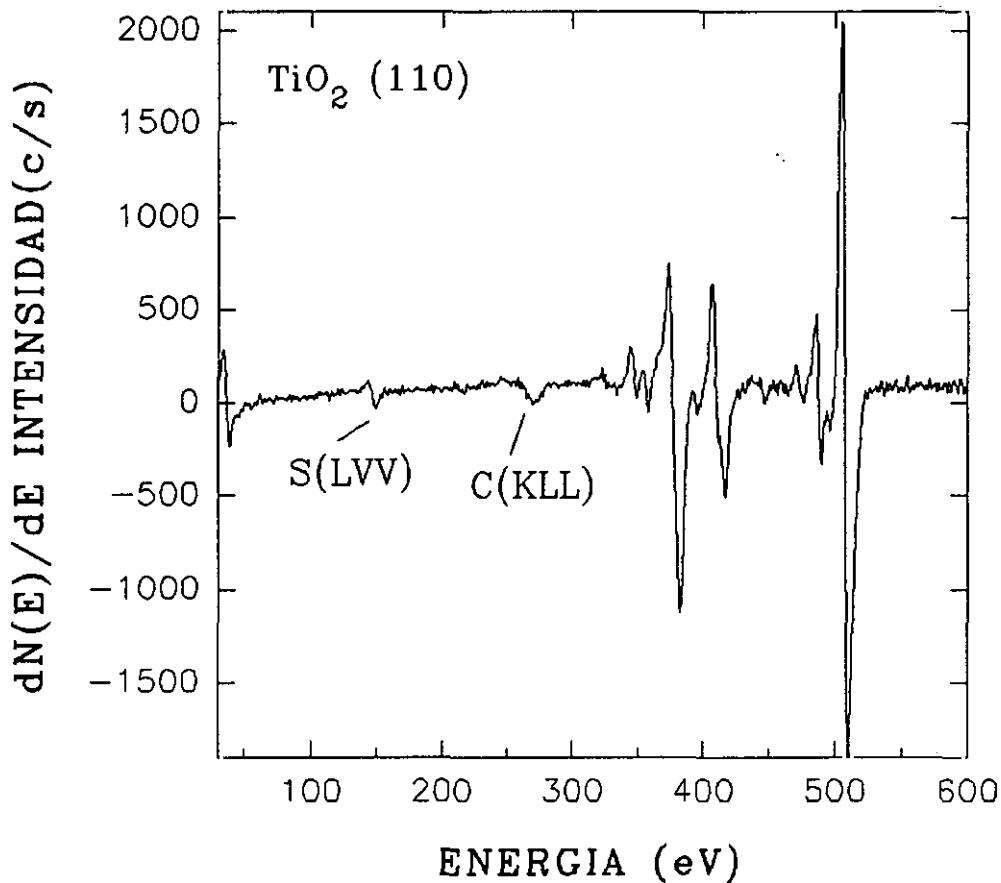


Fig. III.15.: Espectro Auger de una superficie con contaminación de C y S.

Con el fin de evitar efectos de carga en la muestra (TiO_2 perfecto es aislante), se calienta en vacío a 850 K con el fin de crear defectos en el volumen de la muestra. Aparte del oxígeno que se difunde hacia la superficie creando vacantes en el interior, afloran también a la superficie contaminantes que deben ser eliminados.

La limpieza de la superficie se hace mediante **bombardeo iónico de argón**. La presión de gas argón en el sistema es de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. El voltaje de aceleración de los iones Ar^+ es de baja energía, 400 eV, y la corriente en la muestra es de $0.5 \mu\text{A}$ de intensidad. Con el fin de aumentar la eficiencia del bombardeo, se sitúa la muestra de forma que la incidencia del haz de iones sea rasante sobre la superficie y se mantiene ésta a una temperatura aproximada de 800 K. Tras sucesivos ciclos de limpieza, se

obtiene una muestra libre de contaminantes. Un posterior recocido a una temperatura de 800 K en 10^{-5} mbar de oxígeno, da como resultado una superficie "casi perfecta"; tras el proceso de oxidación, se somete a la muestra a un nuevo recocido a 800 K en ultra alto vacío para que el oxígeno del interior se difunda hacia la superficie, asegurando que la superficie no tiene vacantes de oxígeno.

Para determinar el **grado de oxidación** de una superficie se ha utilizado la relación $O(KLL)/Ti(LMM)$ pero se ha comprobado²⁰ que este valor no es muy fiable. Un examen de lo publicado en la literatura revela valores en la relación $O(KLL)/Ti(LMM)$ variables^{12,17,21}, desde 1.7 a 2.8. Estas variaciones pueden deberse tanto a la muestra como a las condiciones de medida, como puede ser la focalización del haz de electrones que excita la emisión Auger.

En la fig III.15. se representan los espectros AES de dos superficies consideradas casi perfectas pertenecientes a dos muestras distintas de TiO_2 (110) utilizadas en distintos experimentos. La primera, utilizada para experimentos de adsorción de SO_2 , presenta una relación en la altura de picos Auger $O(KLL)$ (510 eV) y $Ti(LMM)$ (388 eV) de 1.7 mientras que en la segunda, la relación es de 2.3. En ambos casos, éste es el máximo valor obtenido tras sucesivas oxidaciones de la superficie.

Es más adecuado estudiar el grado de oxidación de una superficie utilizando transiciones en las que intervienen electrones de la banda de valencia^{22,23,24}. Así, la transición $Ti(LMV)$ a 417 eV presenta una estructura que es característica de la banda de valencia que está formada por dos contribuciones. Una de ellas es debida a la transición intraatómica $Ti(LMV)$ en la que intervienen electrones de la banda de valencia del átomo de titanio. La otra es la contribución debida a la transición interatómica $Ti(LMO_{BV})$, que es mayor cuando el grado de oxidación aumenta y en la que los electrones que intervienen son de la banda de valencia del oxígeno²⁵.

Observando la estructura del pico Auger correspondiente a las transiciones intra e interatómicas, $Ti(LMV)$ y $Ti(LMO_{BV})$ a 417 eV, podemos ver la influencia del enlace químico²⁶ de los átomos de Ti con los del oxígeno. En la figura III.16. podemos observar la diferencia entre una superficie casi perfecta y una superficie con vacantes de oxígeno. En la superficie defectiva, la relación $Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV)$ es de 2 mientras que en la superficie perfecta este valor aumenta hasta llegar a 6.

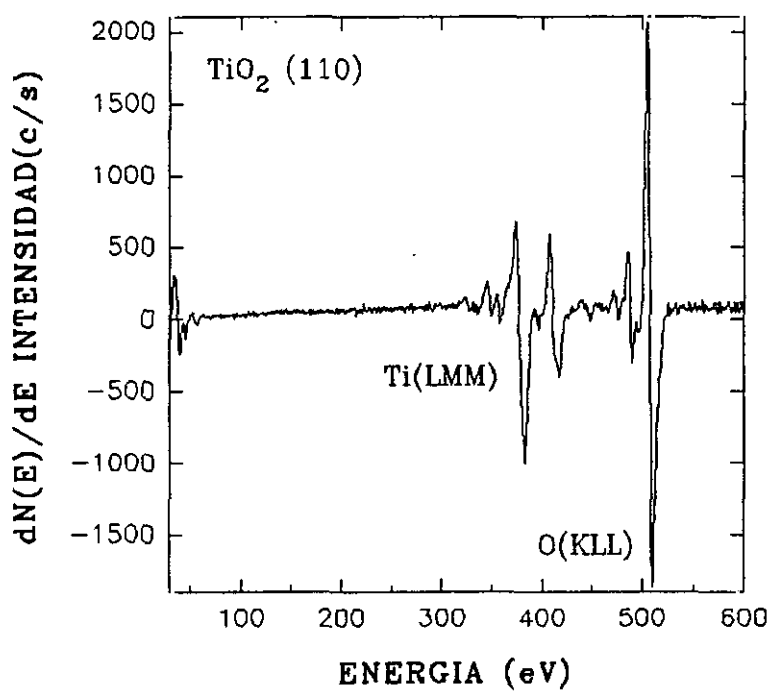
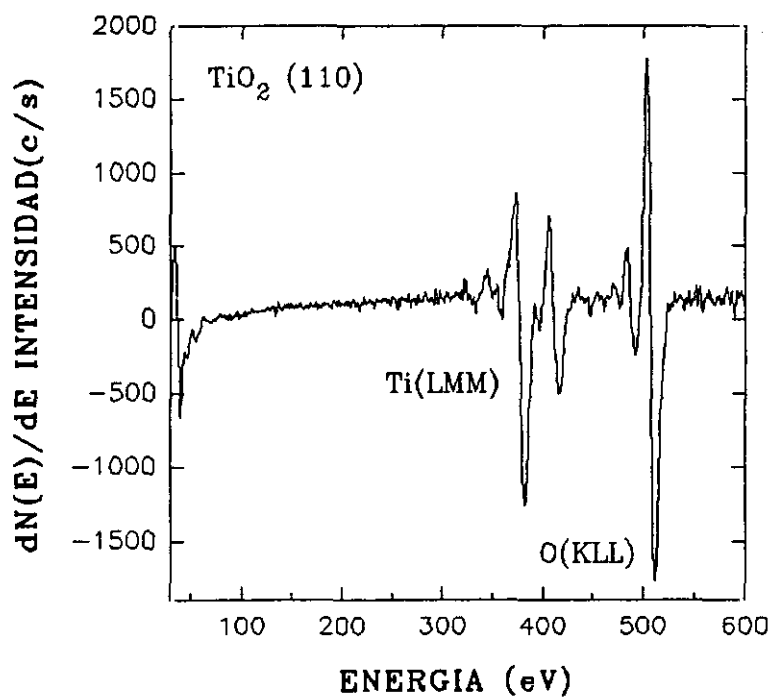


Fig. III.15.: En la parte superior, espectro Auger de una superficie limpia donde la máxima oxidación da una relación O(KLL)/Ti(LMM) de 1.7. En la parte inferior, la relación es de 2.3.

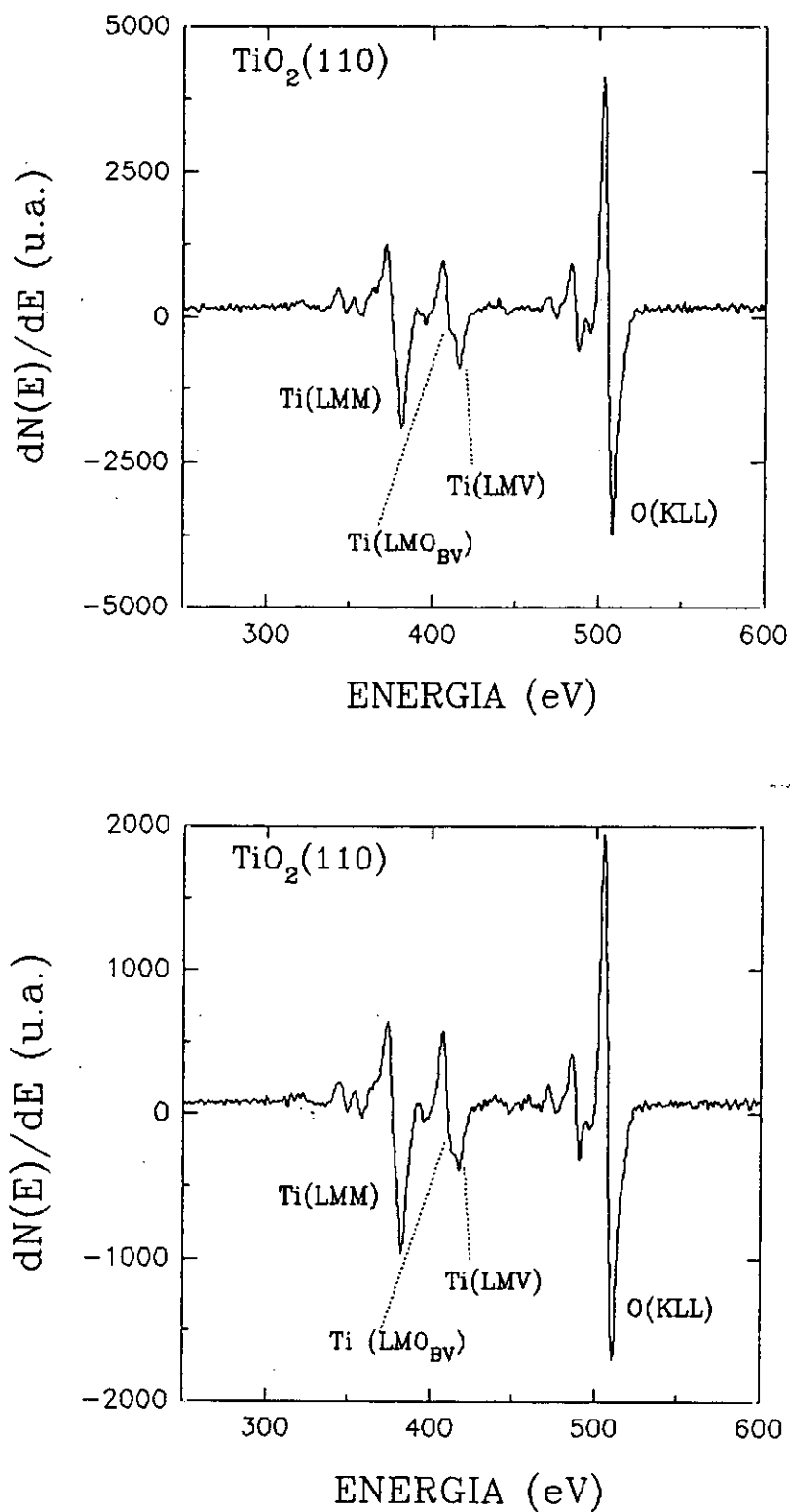


Fig. III.16.: Transiciones inter e intraatómicas para una superficie defectiva con vacantes de oxígeno (parte superior) y una superficie casi perfecta (gráfico inferior).

Con la técnica AES, se puede entonces controlar el grado de oxidación y limpieza de una muestra en la superficie. Sin embargo, existen contaminantes que no son detectables por AES como el H^+ . Mediante la técnica de ESD, se pueden controlar contaminantes residuales en la superficie como H^+ , OH^+ y F^+ que se observan habitualmente en el espectro de desorción y que podrían afectar de forma decisiva en los procesos de adsorción - desorción. Ver fig. III.17.

Para eliminar estos contaminantes, se hace un tratamiento térmico de la superficie a 850 K durante un tiempo que puede variar desde ser un simple "flash", hasta tener que permanecer a esa temperatura durante varios minutos, dependiendo principalmente de la composición del vacío residual. Para considerar una superficie limpia, el nivel de contaminación debe reducirse por debajo de 5% respecto a la intensidad del pico del ión O^+ . Ver parte inferior de la fig. III.17.

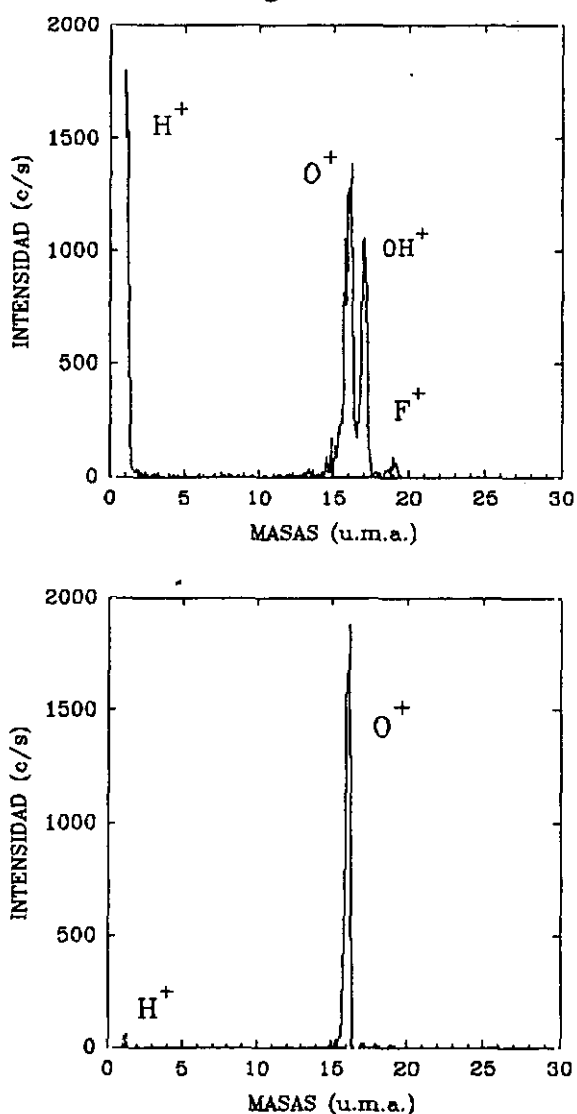


Fig. III.17.: Espectros ESD de la superficie de TiO_2 (110) para una superficie contaminada (parte superior) y para una superficie limpia (gráfica inferior).

III.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS GASES ADSORBIDOS, SO₂ Y CO.

III.3.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL SO₂.

En la tabla periódica, tanto el oxígeno como el azufre pertenecen al grupo VIB. En las tablas I y II se pueden ver algunas de sus características como el estado de oxidación y la configuración electrónica. Los datos estructurales de la molécula de SO₂ se representan en la figura siguiente.

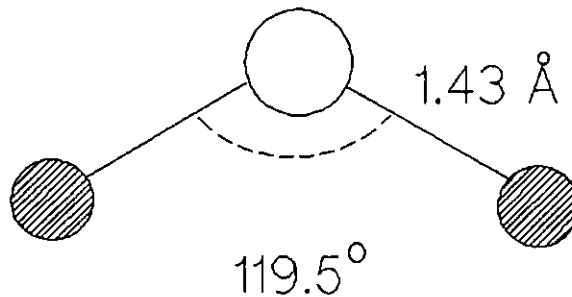


Fig. III.18.: Molécula de SO₂

La distancia S-O corresponde al doble enlace entre los dos átomos. La teoría de orbitales moleculares considera la participación de orbitales d del azufre para la formación de estos dobles enlaces S=O. Una idea simplificada²⁷ del tratamiento de la molécula de SO₂ consiste en suponer una hibridación sp² en el átomo de azufre y la formación de dos enlaces σ con los átomos de oxígeno. En estos enlaces el azufre emplea dos electrones, de forma que sus dos electrones restantes ocuparían, uno el orbital p no utilizado en la formación de los híbridos (perpendicular al plano de la molécula), y el otro pasaría a ocupar un orbital d.

Si se adopta el plano de la molécula como el x-y, los orbitales atómicos del azufre parcialmente ocupados son el p_z y el d_{xz}. Los dos átomos de oxígeno utilizan un orbital p cada uno para la formación de los enlaces σ con el azufre y quedaría otro orbital p_z ocupado por un electrón.

Los orbitales d son los que poseen respecto a los p_z , simetría adecuada para la formación de orbitales moleculares π . Por combinación lineal de los cuatro orbitales atómicos señalados, p_z y d_{xz} del azufre y p_z de los dos átomos de oxígeno se obtienen cuatro orbitales moleculares π deslocalizados de los cuales dos son enlazantes y los otros dos antienlazantes. Los dos orbitales π enlazantes están ocupados cada uno, por un par de electrones; por tanto, cada unión S-O equivale a un orbital σ y a un orbital π , y por lo tanto a un doble enlace. Por la diferencia de electronegatividad del azufre y el oxígeno, existe polaridad de enlace. En la figura siguiente se representa un diagrama esquemático de energías de los orbitales moleculares π del SO_2 .

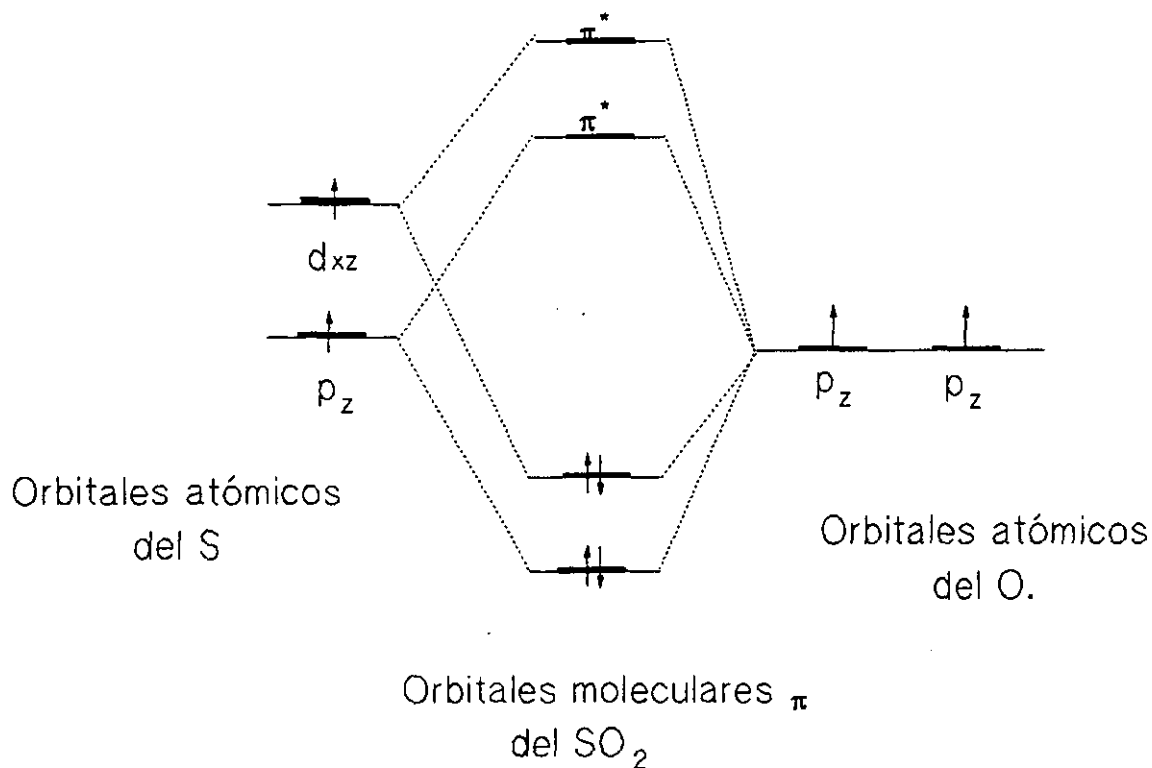


Fig. III.19.: Esquema del diagrama de energías de los orbitales moleculares π del SO_2 .

El SO_2 es gaseoso a temperatura y presión ordinarias. Algunas de sus propiedades son²⁸:

Punto de fusión: -72.7°C

Punto de ebullición: -10.0°C

Calor de vaporización: 6.3 kJ mol^{-1}

Estas propiedades indican una fuerte asociación molecular debida, en parte, a la existencia de momento dipolar en la molécula, por la polaridad del enlace y la forma de ésta. El SO_2 se adsorbe en sólidos con mucha superficie específica (carbón activo, gel de sílice, etc.).

Debido a la existencia, en la molécula de SO_2 , de pares de electrones no compartidos, tanto en el átomo de azufre como en los de oxígeno, actúa formando compuestos de coordinación en los que la molécula de SO_2 figura como ligando. La unión mediante el azufre es general en los metales de transición.

ANIONES SULFITO (SO_3^{2-}) Y SULFATO (SO_4^{2-}).

Presentan configuración tetraédrica. En el ión sulfato, el átomo de azufre emplea los orbitales híbridos sp^3 para la formación de enlaces σ con los átomos de oxígeno. La distancia S-O es 1.49 Å (mientras que la prevista para un enlace sencillo es de 1.70 Å). Existe por tanto un acentuado carácter de doble enlace en la unión S-O del ión sulfato debido a la existencia de orbitales π deslocalizados, con empleo de orbitales d del azufre.

El ión sulfito, SO_3^{2-} , tiene una estructura semejante, pero con un orbital sp^3 del azufre ocupado por un par de electrones no compartidos. Tiene por tanto forma piramidal.

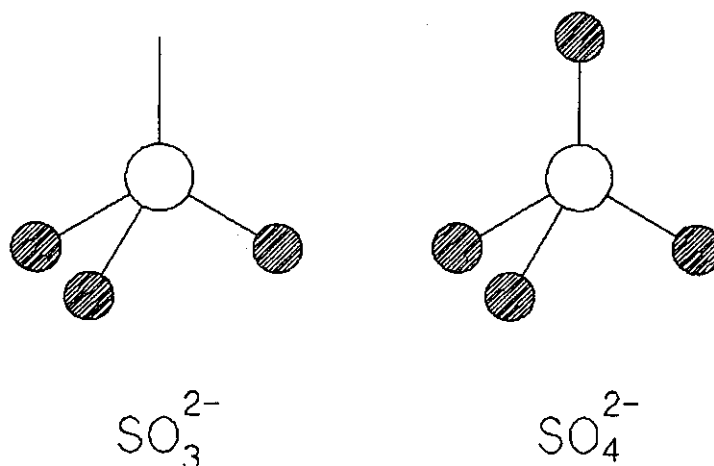


Fig. III.19.: Representación de la estructura de los iones sulfito y sulfato.

III.3.2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL CO .

Una de las moléculas más importantes entre todos los óxidos de carbono, es el monóxido de carbono CO . Esta molécula es lineal, siendo la longitud del enlace C-O de 1.131 \AA . Esta distancia corresponde a un triple enlace, formado por dos orbitales π enlazantes y un orbital σ .

Según se puede ver en la tabla T.3, la configuración electrónica del C es $1s^2 2s^2 2p^2$; en la tabla T.2. (pag. 85) se ve la configuración electrónica del oxígeno $1s^2 2s^2 2p^4$. En este caso no ocurre como en otras moléculas diatómicas en que los orbitales $2s$ de cada átomo forman un orbital enlazante y otro antienlazante, σ , si no que el orbital $2s$ del oxígeno forma un par inerte y el del carbono forma el híbrido sp_z que es el que forma el orbital σ enlazante junto con el orbital p_z del oxígeno. En el otro híbrido sp_z del C existe un par de electrones no compartido que explica las propiedades dadoras del CO . En la siguiente figura se representa esquemáticamente el diagrama de orbitales moleculares del CO .

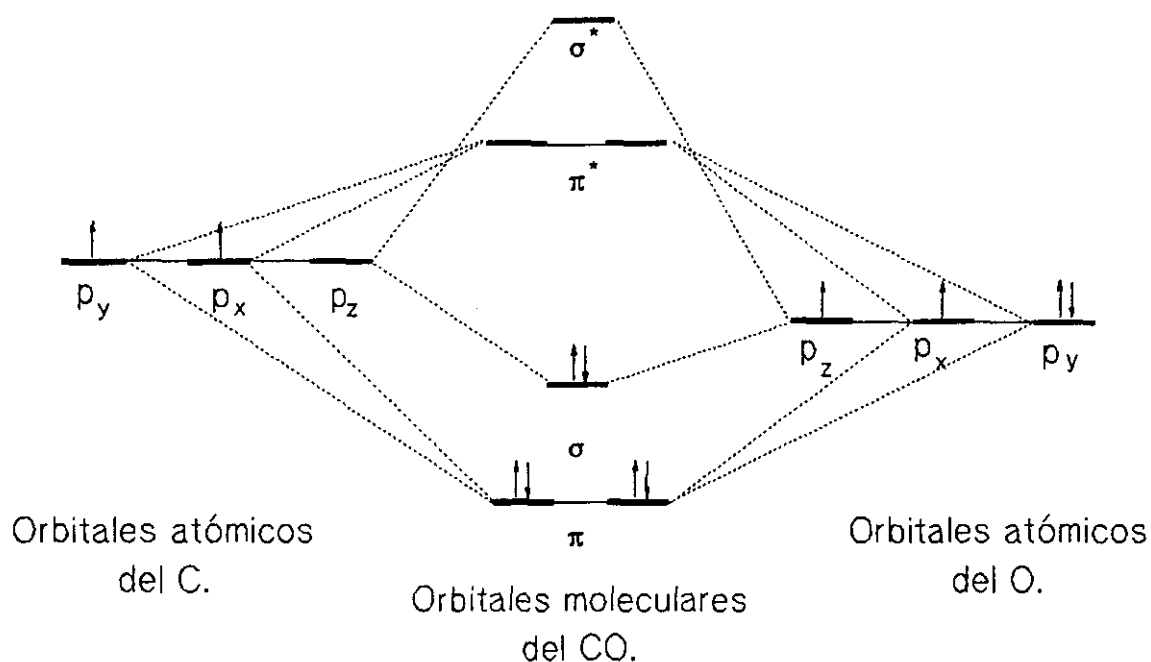


Fig. III.20.: Representación esquemática del diagrama de orbitales moleculares del CO .

Así, los 10 electrones de valencia (4 del carbono y 6 del oxígeno) pertenecen 5 al C y 5 al O, lo que explica que el momento dipolar de la molécula sea prácticamente nulo a pesar de la diferencia de electronegatividad de los dos átomos.

En cuanto a las propiedades del CO, por ser una molécula no polar, posee puntos de fusión y de ebullición bajos. A temperatura y presión ordinarias es gaseoso. El gas CO es incoloro e inodoro.

Punto de fusión: -207°C

Punto de ebullición: -190°C

TABLA T.3.

	AZUFRE		CARBONO	
Nº Atómico	16		6	
Peso Atómico	32.06		12.011	
Estado de Oxidación	±2, ±4, ±6		±2, ±4	
Configuración Electrónica	(Ne) 3s ² p ⁴		1s ² 2s ² p ²	
Energías de Ligadura Electrónica del átomo libre	1s ^{1/2}	2472 eV	1s ^{1/2}	248 eV
	2s ^{1/2}	229 eV	2p	7 eV
	2p ^{1/2}	165 eV		
	2p ^{3/2}	164 eV		
	3s ^{1/2}	16 eV		
	3p	8 eV		
Transiciones Auger	LVV	* 152 eV	KLL	. 20 eV
	KLL	2049 eV		* 272 eV
		*2121 eV		

III.4. INCERTIDUMBRE EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Al medir cualquier tipo de magnitud, se cometen errores en la medida que pueden afectar significativamente a los parámetros de los resultados experimentales.

- Incertidumbre en la medida de la presión.

Para medir la presión total del sistema se ha utilizado un manómetro Bayard-Alpert de forma que la presión se ha determinado a partir de la fórmula:

$$P = \frac{I_{B.A.}^+}{I_{B.A.}^- * S}$$

siendo:

$I_{B.A.}^+$: la corriente iónica producida en el manómetro.

$I_{B.A.}^-$: la corriente electrónica del filamento.

s : la sensibilidad del gas considerado.

La incertidumbre en la medida de la presión viene dada por la suma de las incertidumbre de cada uno de los valores; esto es:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta I_{B.A.}^+}{I_{B.A.}^+} + \frac{\Delta I_{B.A.}^-}{I_{B.A.}^-} + \frac{\Delta S}{S}$$

La incertidumbre en $I_{B.A.}^+$ viene dada por el instrumento de medida, un picoamperímetro, y se puede estimar en un 4%. Para $I_{B.A.}^-$ la incertidumbre se determina por las características del instrumento de medida que es del 2%. La mayor incertidumbre es la que se considera para la sensibilidad del gas que es del 6%. Por lo tanto :

$$\frac{\Delta P}{P} = 12 \%$$

A bajas presiones existen incertidumbres debidas a iones de superficie y a bombeo del propio manómetro con lo que el error final se puede estimar en el 15 %.

-Incertidumbre en la medida de la temperatura.

La temperatura de la muestra se ha determinado midiendo la fuerza electromotriz entre los extremos de un termopar de cromel-alumel situado como se ha descrito en el apartado III.1.1. mediante un milivoltímetro. A partir de la lectura de la fuerza electromotriz, y utilizando una curva característica del termopar

$$\text{f.e.m. (mV)} = f(T)$$

se determina el valor de la temperatura. La incertidumbre en la temperatura vendrá dada por la incertidumbre en la determinación de la fuerza electromotriz, que se ha estimado en un 6% para temperaturas por debajo de 300 K y en un 4% para temperaturas mayores de 300 K. Esta diferencia se debe a la forma de la curva característica del termopar, que es menos sensible para temperaturas por debajo de 300 K.

-Incertidumbre en la medida de la energía de los electrones Auger.

Los espectros Auger se han registrado tomando datos durante 100 ms y a intervalos de 0.2 eV. Según las especificaciones de la casa comercial que fabricó el aparato de medida, la resolución en la energía es del 0.6%.

- Incertidumbre en la relación de intensidades en los espectros Auger.

La incertidumbre en el valor de la relación entre picos Auger viene dada por la suma de las incertidumbres en la medida de la intensidad de cada pico. Cuanto más

intensos son los picos menor es el error cometido en la medida, mientras que para picos como pueden ser los correspondientes a las especies adsorbidas sobre la muestra o los debidos a la presencia de contaminantes, el error en la medida es mayor.

- O (KLL): 1 %
- Ti (LMM): 2 %
- Ti (LMV): 4 %
- Ti (LMO_{BV}): 20 %

Para superficies defectivas los valores de la incertidumbre en las transiciones del titanio inter e intraatómicas varían, pudiendo ser del orden de:

- Ti (LMV) : 6 %
- Ti (LM) O(V) : 15%

- Incertidumbre en la medida de los parámetros deducibles de los espectros tomados con el espectrómetro de masas.

- Para la detección de **masas** : Según las especificaciones técnicas, la resolución es

$$\frac{M}{\Delta M} = M$$

a 10 % de la altura del pico.

En cuanto a la **intensidad**, cada dato de los espectros tomados con el espectrómetro de masas se ha adquirido durante un tiempo T determinado. Si N es el número de cuentas tomado dentro de ese intervalo de tiempo, entonces la relación media de cuentas es:

$$S = \frac{N}{T}$$

La variación estadística del número de cuentas N es \sqrt{N} , así la relación señal ruido será:

$$\frac{N}{\sqrt{N}} = \frac{S * T}{\sqrt{S * T}} = \sqrt{S * T}$$

Como se puede deducir, a mayor tiempo de adquisición, mejor es la relación señal ruido, aunque esto provoca una prolongación en la toma de datos durante la que las condiciones experimentales podrían estar cambiando. Hemos buscado un compromiso entre tiempo y velocidad, de forma que hemos tomado:

- Para espectros de volumen de gas residual T = 100 ms.
- Para espectros de análisis de energía de los iones T = 1000 ms. En este caso la toma de datos se ha realizado en un intervalo de energía de 0.05 eV.

- Intensidad de corriente electrónica superficial.

La incertidumbre de la intensidad de corriente en la superficie de la muestra cuando se bombardea ésta con un haz de electrones, viene dada por la precisión del electrómetro que es de un 4%.

Referencias.

1. Gerhard Lewin.
Fundamentals of vacuum science and technology. Mc. Graw-Hill Book and Company.
2. Notas para el Curso Básico de Vacío I.
Asociación Española de Vacío y sus Aplicaciones ASEVA. Madrid. 1992.
3. Notas para el Curso de Detección de Fugas.
Asociación Española de Vacío y sus Aplicaciones ASEVA. Madrid. 1992.
4. B. B. Dayton
Phys. Rev. p. 5 (1952).
5. D.C. Cronemeyer.
Phys. Rev. **87**, 876 (1952).
6. R. G. Breckenridge y W. R. Hosler.
Phys. Rev. **91**, 793 (1953).
7. F.A. Grant.
Reviews of Modern Physics **31**, 646 (1959).
8. A. K. See y R.A. Bartynski.
J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2591 (1992).
9. C. Legrand y Y. Delville.
Compt. Rend. **233**, 944 (1953).
10. W.H. Baur.
Acta Cryst. **9**, 515 (1956).
11. Adil Fahmi y Christian Minot.
Surf. Sci. **304**, 343 (1994).
12. Madhavan Ramamoorthy, R. D. King-Smith y David Vanderbilt.
The American Physical Society **49**, 7709 (1994).
13. Y. W. Chung, W. J. Lo y G. A. Somorjai.
Surf. Sci. **64**, 588 (1977).
14. R. H. Tait y R. V. Kasowski.
Phys. Rev. B **20**, 5178 (1979).
15. S. Munnix y M. Schmeits.
Phys. Rev. B **31**, 3369 (1985).
16. W. Göpel y G. Rocker.
Phys. Rev. B **28**, 3427 (1983).
17. B. L. Maschhoff, J. M. Pan y T. E. Madey.
Surf. Sci. **259**, 190 (1991).

18. P. J. Moller y M. C. Wn.
Surf. Sci. **224**, 265 (1989).
19. Informe de Juan Espinos sobre su estancia postdoctoral en la Universidad de Tübingen en el laboratorio dirigido por el Prof. W. Göpel.
20. F. J. Szalkowski y G.A. Somorjai.
J. Chem. Phys. **56**, 6097 (1972).
21. C. C. Kao, S. C. Tsai, M. K. Bahl, Y. W. Chung y W. J. Lo.
Surf. Sci. **95**, 1 (1980).
22. C. N. R. Rao, D. D. Sarma y M. S. Hegde.
Proc. R. Soc. Lond. A **370**, 269 (1980).
23. C. N. R. Rao y D. D. Sarma.
Phys. Rev. B **25**, 2927 (1982).
24. S. Nishigaki.
Surf. Sci. **125**, 762 (1983).
25. M. L. Knotek y P.J. Feibelman.
Phys. Rev. Lett **40**, 964 (1978).
26. E. Román, M. Sánchez Avedillo y J.L de Segovia.
Appl. Phys. A **35**, 35 (1984).
27. Enrique Gutiérrez Ríos.
Química inorgánica. Ed. Reverté, S. A. 1984. 2ª ed.
28. "Handbook" de Química y Física (1986-1987)

Capítulo IV.

IV. Caracterización de la superficie de TiO_2 (110).

IV.1. SUPERFICIE LIMPIA.

IV.1.1. INTRODUCCIÓN.-

En este apartado, se ha estudiado y caracterizado la superficie de TiO_2 (110) limpia tanto perfecta como con distintas densidades de defectos, esto es, con vacantes de oxígeno. Caracterizar bien la superficie es de gran importancia en los estudios de adsorción puesto que hay que conocer perfectamente el comportamiento de la superficie para establecer la relación entre las estructuras electrónicas de la superficie y del adsorbato. La preparación de la superficie es, por tanto, fundamental para una buena reproducibilidad de los resultados; el proceso de limpieza y oxidación de la superficie de TiO_2 (110) se ha descrito en el apartado III.2.4. y es el método seguido habitualmente^{1,2,3,4,5,6}. Algunos autores reestablecen la estequiometría de la superficie de TiO_2 (110) calentando la muestra en vacío⁷, sin embargo, para que este procedimiento sea efectivo, el volumen de la muestra debe de tener la suficiente cantidad de oxígeno como para que al difundirse éste hacia la superficie, forme una superficie estequiométrica. Por esta razón, el recocido en una presión de oxígeno es considerado el método más adecuado.

En los apartados sucesivos vamos a demostrar, como hemos mencionado en varias ocasiones, que la técnica de desorción estimulada por electrones, ESD, es una técnica de análisis muy sensible a la superficie, de manera que puede detectar concentraciones de elementos presentes en la superficie que no son detectables mediante la técnica de espectroscopía de electrones Auger, ya que ésta analiza en

una profundidad de varias capas atómicas.

Nuestro sistema experimental carece de una técnica de análisis como el LEED, difracción de electrones de baja energía, que al mostrar el ordenamiento atómico de la superficie indica si ésta es una superficie perfecta, o por el contrario, tiene vacantes de oxígeno. Para determinar el grado de oxidación de la superficie nos hemos basado en el análisis del espectro Auger de la superficie. Como se ha mencionado anteriormente^{8,9} el valor de las relaciones entre las intensidades de las transiciones Auger inter e intraatómicas da una idea del grado de oxidación de la superficie puesto que en ellas intervienen electrones de la banda de valencia del oxígeno. Así, sometimos la muestra a sucesivos ciclos de oxidación, obteniéndose las relaciones entre las intensidades pico a pico correspondientes a las transiciones O(KLL)/Ti(LMM) y Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV) del espectro Auger. La figura IV.1. corresponde al **espectro Auger** de la superficie obtenido tras sucesivas oxidaciones; la relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones Auger fueron:

$$\text{O(KLL)/Ti(LMM)} = 2.1 \pm 0.2 \text{ y } \text{Ti (LMO}_{\text{BV}}\text{)/Ti(LMV)} = 6.3 \pm 1$$

De los resultados que habíamos obtenido hasta este momento éste era el valor de la relación Auger interatómica/intraatómica más alto encontrado, de forma que no cambiaba aunque se volviera a oxidar, era por tanto razonable pensar que la superficie estaba en su mayor grado de oxidación.

Con este resultado, y tras observar que una posterior oxidación de la superficie no hacía cambiar los valores de las relaciones Auger, asumimos que éste era el más alto nivel de oxidación de la muestra y caracterizamos esta superficie mediante la técnica de desorción estimulada por electrones, ESD.

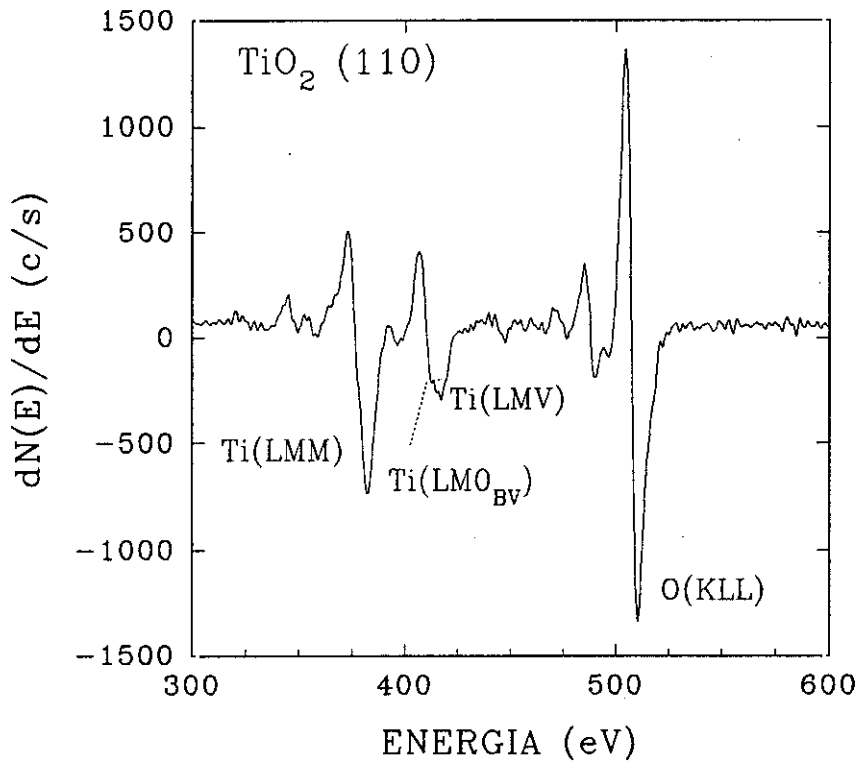


Fig. IV.1.: Espectro Auger de la superficie de TiO_2 (110) perfecta.

Los experimentos de **eficiencia de producción de iones O^+** de esta superficie, se muestran en la figura IV.2. Se representa la intensidad de iones O^+ emitidos en función de la energía del electrón incidente. En la curva se puede observar un primer aumento en la intensidad a un valor de la energía del haz electrónico de 35 ± 1.6 eV; esto es debido a la emisión de iones O^+ que son consecuencia de la neutralización Auger que se produce para llenar el hueco creado en el nivel Ti 3p, para lo que hace falta un energía de 34 eV. No se observa ningún aumento en la intensidad para iones O^+ desorbidos como consecuencia de la creación de un hueco en el nivel 3s del titanio a 59 eV. Para energías comprendidas entre 60 y 450 eV ni el titanio ni el oxígeno tienen niveles electrónicos que puedan ser excitados, sin embargo, se puede observar en la figura IV.2. un aumento en la intensidad de los iones O^+ desorbidos que comienza a unos 100 eV y que indica un nuevo umbral de producción de iones O^+ emitidos. Este nuevo valor de energía mínima de producción de iones, no puede explicarse en base al mecanismo básico de producción de iones de Feibelman y Knotek, puesto que no existen niveles

electrónicos excitables a esta energía; estamos seguros de que no son excitaciones producidas en los niveles electrónicos de posibles contaminantes puesto que tanto el espectro Auger como el de desorción estimulada por electrones de la superficie correspondían a una superficie limpia. Existe por tanto un nuevo mecanismo de emisión de iones que se produce a energías superiores a 100 eV que no se explica por el mecanismo de F-K y que se analizará más adelante.

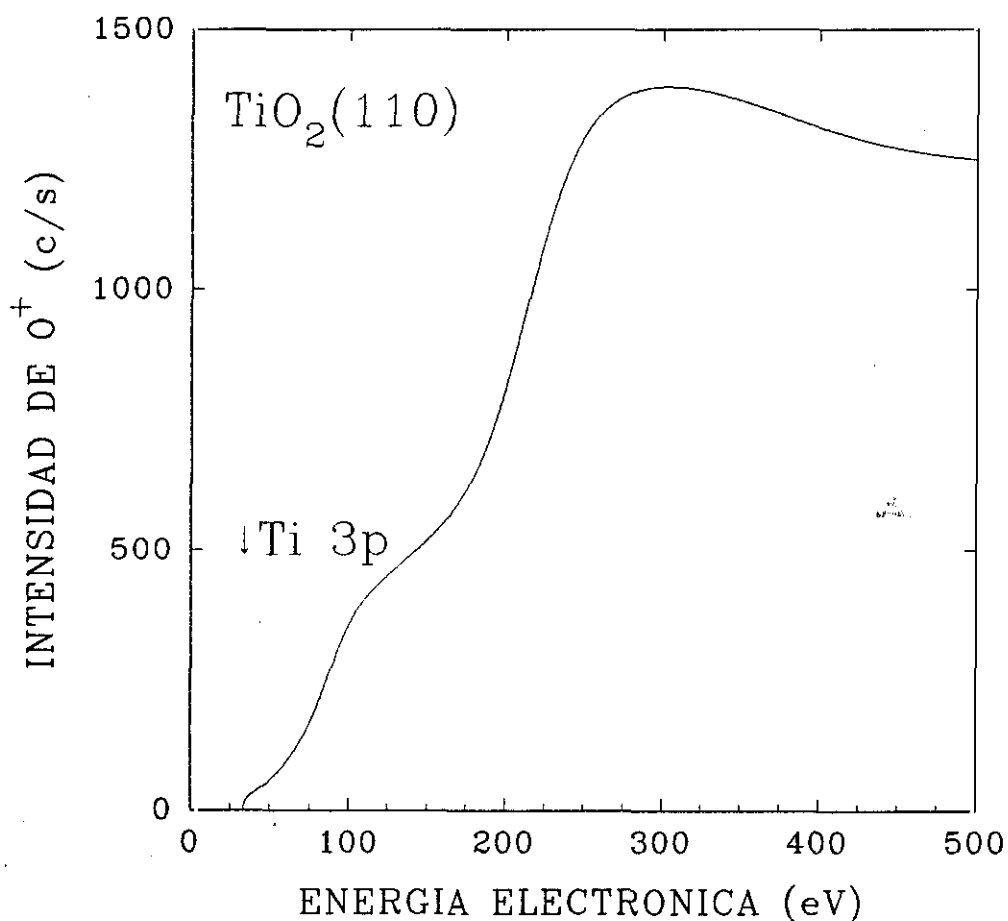


Fig. IV.2.: Curva de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de $\text{TiO}_2(110)$ en función de la energía del haz de electrones incidente.

También analizamos las curvas de **distribución de energía cinética (IED) de los iones O^+** desorbidos para distintas energías del haz de electrones incidente. Estas curvas de distribución se determinaron variando el potencial del eje medio del cuadrupolo para introducir un campo retardador y derivando con el ordenador el

espectro de la corriente iónica total. En el gráfico de la izquierda de la figura IV.3. se puede ver el espectro original de la corriente iónica de O^+ en función del potencial retardador, además de los datos tomados experimentalmente se puede ver el ajuste realizado para su posterior diferenciación; en la gráfica de la derecha se representa su derivada en la que se puede ver la intensidad de los iones O^+ con una energía cinética determinada. La energía del haz de electrones incidente fue de 100 eV.

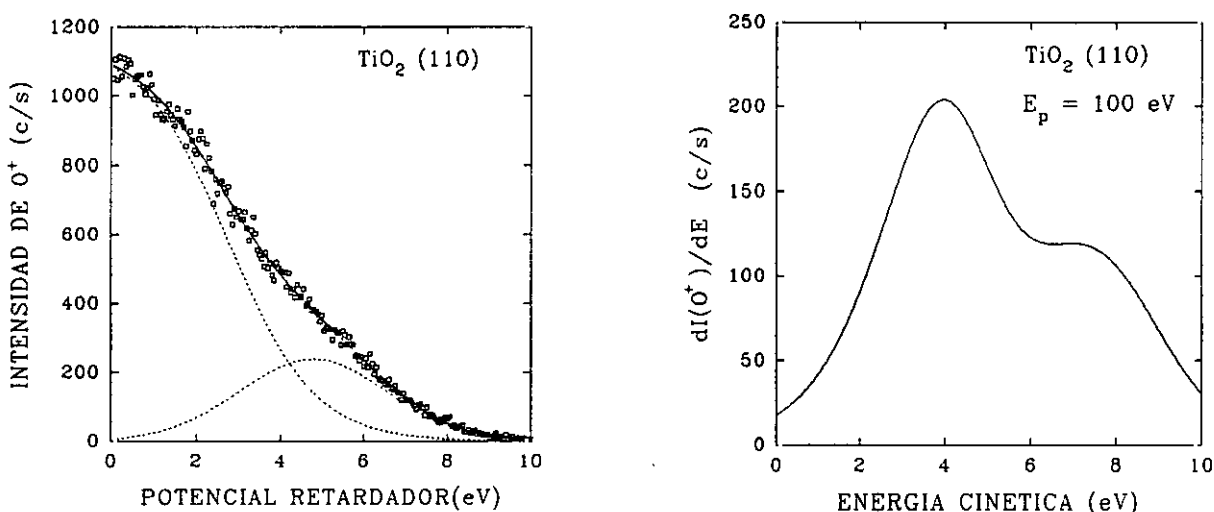


Fig. IV.3.: Corriente iónica de O^+ en función del potencial retardador (izquierda) y su derivada (derecha).

Los resultados del análisis de las curvas de IED de la superficie de partida, se han representado en la figura IV.4.; observamos una distribución con un ancho pico a una energía cinética de 4 eV; este resultado está de acuerdo con los resultados experimentales de otros autores^{4,10}. Sin embargo se puede observar que las curvas correspondientes a energías electrónicas de 175 y 400 eV no son simétricas sino que presentan una estructura, que a 175 eV se hace más evidente, hacia valores de energía cinética mayores de 4 eV que indica la presencia de iones con un origen diferente y que se desorberían con unos valores de energía cinética más probable de unos 7 eV. Esto nos dio indicios de una curva de distribución de energía cinética con dos máximos, tal y como describen recientes estudios teóricos¹¹ que calculan tanto la trayectoria de los iones desorbidos como la energía cinética teórica con que se desorbería, como se ha mencionado en el capítulo I, y que predicen la emisión de

iones O^+ con dos energías cinéticas más probables de 4 y 7 eV. Como veremos más adelante, nuestros resultados posteriores prueban esta teoría.

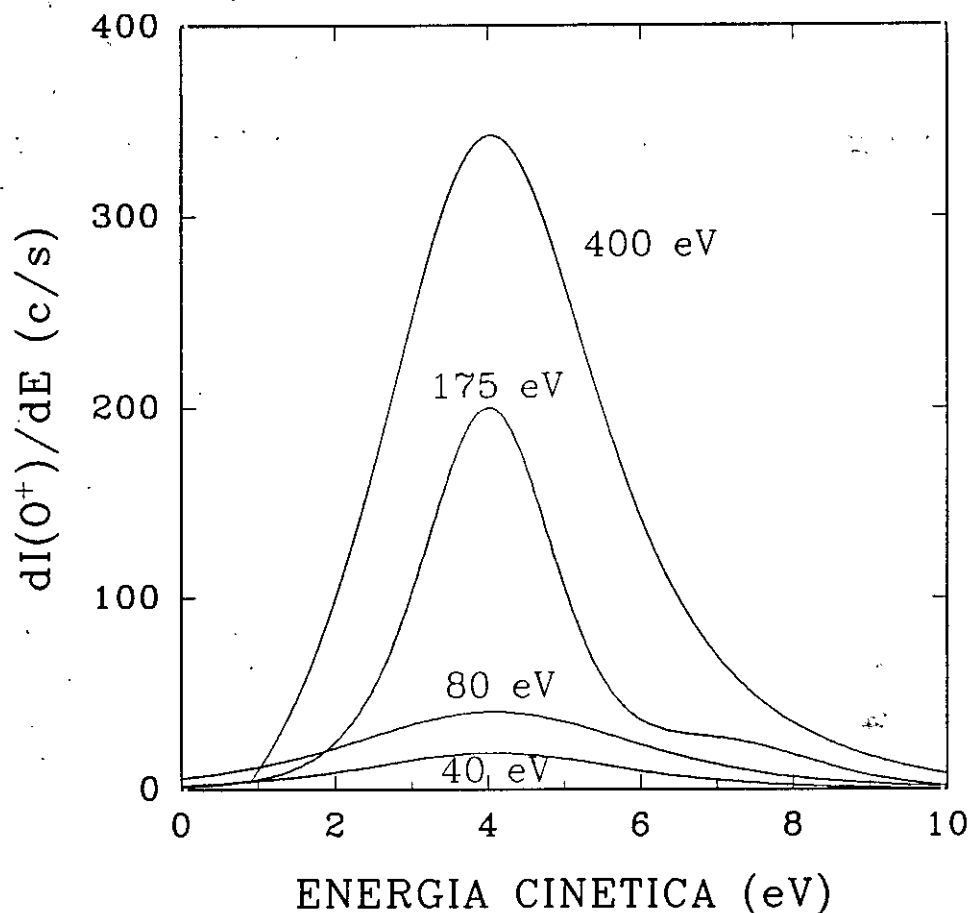


Fig. IV.4.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de $\text{TiO}_2(110)$.

Queríamos conocer como influye en la eficiencia de producción de iones O^+ la presencia de defectos deliberadamente creados en la superficie. Por esto sometimos la muestra a distintos tiempos de bombardeo con argón: 5, 15 y 30 minutos y en cada caso caracterizamos la superficie mediante AES y ESD, hasta llegar a una muestra defectiva; los resultados obtenidos se describen en los apartados posteriores. Tras este experimento, procedimos a la inversa, oxidando la superficie y analizándola tanto por AES como por ESD tras cada oxidación. Vimos que el grado de oxidación de la superficie se detecta de una forma mucho más sensible mediante ESD que mediante AES puesto que es una técnica más superficial, esto es, que analiza en menor profundidad que el AES, y por esta razón pudimos seguir oxidando hasta alcanzar una superficie verdaderamente perfecta, sin vacantes de oxígeno, como revelan tanto las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos

como la forma de las curvas de distribución de energía cinética. Obtuvimos como resultado, primero, una caracterización de la superficie con distintas densidades de defectos; segundo, tras este segundo ciclo de oxidación, observamos que la superficie de partida no era verdaderamente estequiométrica, y conseguimos caracterizar las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de la superficie y las curvas de distribución de energía cinética para una superficie estequiométrica. Los resultados obtenidos se presentan en los apartados siguientes.

Resumiendo la situación:

1.- Mediante AES se observó que la superficie de TiO_2 (110) era perfecta puesto que la relación entre las intensidades inter/intraatómicas no crecía con la exposición a oxígeno, entonces se caracterizó también mediante ESD.

2.- Se crearon defectos en la superficie para caracterizar la respuesta de la superficie de TiO_2 (110) con distintas densidades de defectos. Observamos cambios en el valor de las relaciones Auger inter a intraatómicas que evidenciaban que la superficie era cada vez más defectiva. Los espectros de ESD revelaron cambios significativos, tanto en las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ como en las curvas de distribución de energía cinética.

3.- Se volvió a oxidar la superficie, y tras cada oxidación se analizó no sólo el espectro Auger, sino también los espectros de eficiencia de producción de iones O^+ y las curvas de distribución de energía cinética de los iones. Se observó que mientras que en el espectro Auger llegaba un momento en que la relación entre las intensidades de los picos correspondientes a las transiciones Auger inter a intraatómicas permanecían invariables, los espectros de ESD seguían cambiando, de forma que daban evidencia de la formación de una superficie cada vez más perfecta, con la aparición de nuevas estructuras que no habían sido observadas previamente.

Con todo esto se llegó a la conclusión de que quien da una verdadera idea del grado de oxidación de la superficie es el análisis mediante desorción estimulada por electrones que nos muestra variaciones importantes aún después de que la relación entre las intensidades de los picos Auger no cambie. En los apartados siguientes se explican las diferencias entre los espectros correspondientes a superficies estequiométricas y superficies con vacantes de oxígeno.

IV.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

Se sometió la superficie de TiO_2 (110) a un bombardeo con iones de argón con una energía de 400 V y a temperatura ambiente manteniendo una corriente en muestra de $0.5\mu\text{A}$, primero durante 5 minutos, luego 10 minutos más y después otros 15 minutos. Después de cada tiempo de bombardeo se analizó la superficie. La relación entre la intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) y $\text{Ti}(\text{LMO}_{\text{BV}})/\text{Ti}(\text{LMV})$ se han representado en la figura IV.5. Se puede observar que mientras el valor de la transición O/Ti apenas varía, el valor correspondiente a las transiciones interatómicas e intraatómicas decrece desde un valor inicial de 6 antes

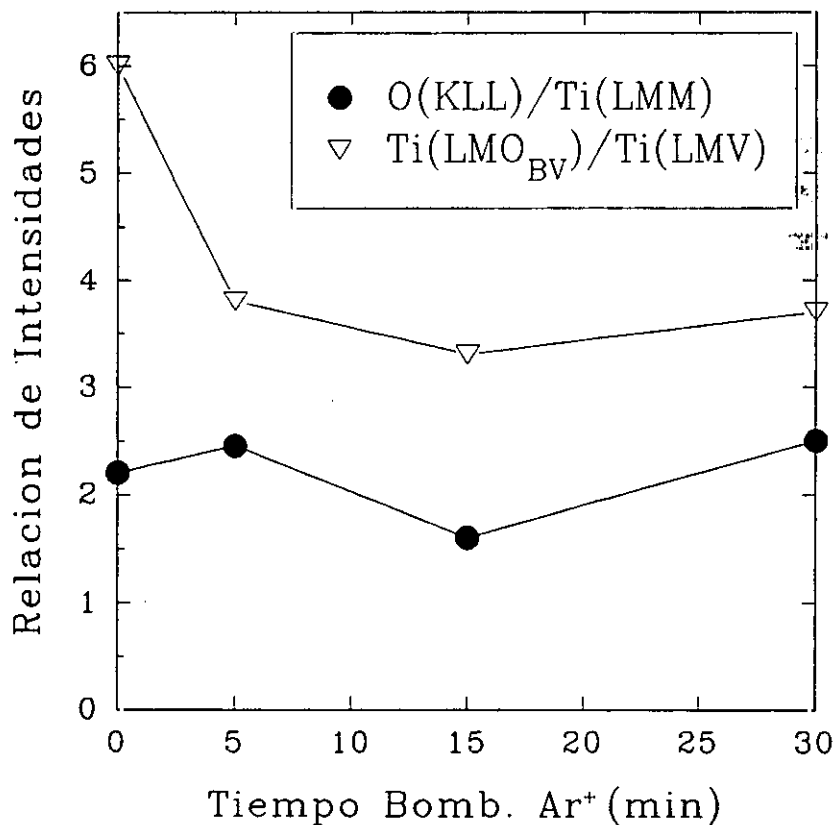


Fig. IV.5.: Variación de las relaciones entre las intensidades pico a pico O(KLL)/Ti(LMM) y $\text{Ti}(\text{LMO}_{\text{BV}})/\text{Ti}(\text{LMV})$ de las transiciones Auger en función del tiempo a que está la superficie sometida a bombardeo iónico de argón.

de someter la muestra a bombardeo, hasta un valor de 4 después de estar durante 5 minutos expuesta al bombardeo iónico; para tiempos de bombardeo iónico mayores, la relación entre las intensidades inter/intra apenas varía, manteniéndose en un valor aproximado de 4.

Tras sucesivas oxidaciones posteriores, la relación entre intensidades de los picos correspondientes a las transiciones Auger apenas cambió y el espectro al final del tratamiento de oxidación es el de la figura IV.6., con relaciones:

$$O(KLL)/Ti(LMM) = 2.3$$

$$Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV) = 4$$

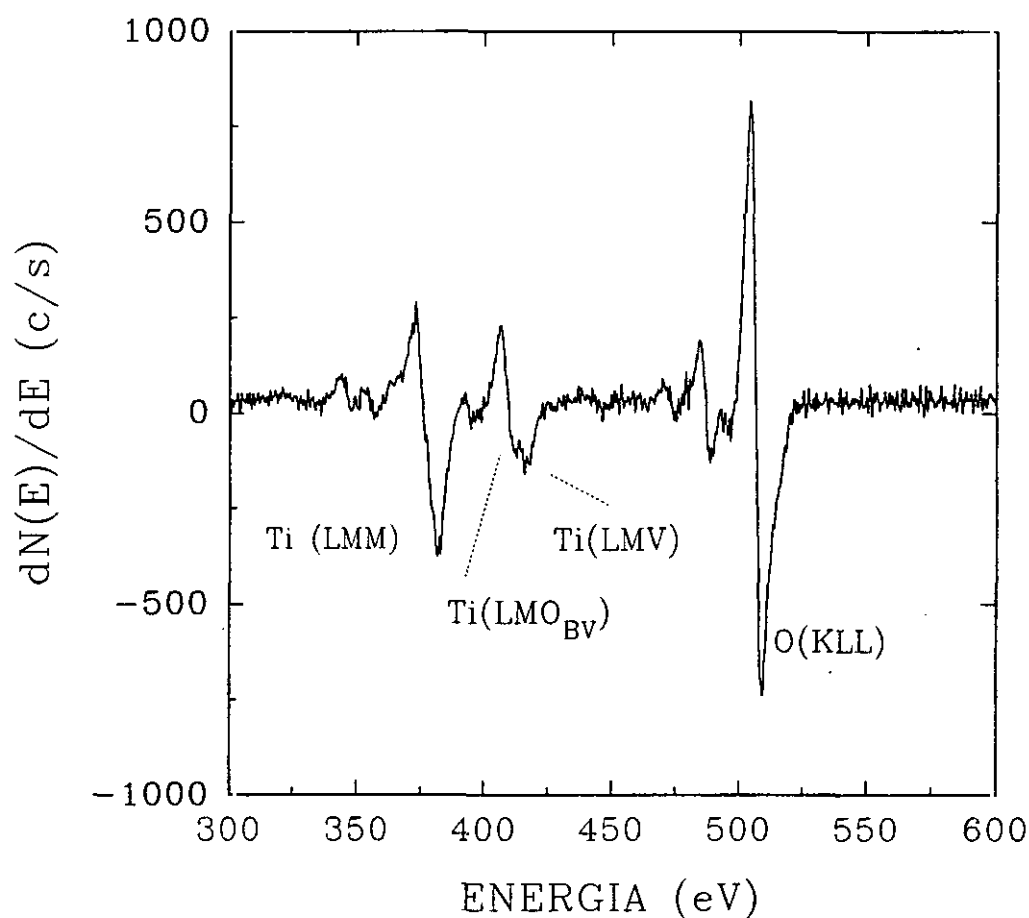


Fig. IV.6.: Espectro Auger de la superficie de TiO_2 (110) estequiométrica.

IV.1.3. EFICIENCIA DE PRODUCCIÓN DE IONES O^+ .

Aunque el espectro Auger no reveló cambios importantes, si se observaron cambios muy significativos en los espectros obtenidos mediante la técnica de desorción estimulada por electrones. En la curva de eficiencia de producción de iones O^+ respecto a la energía del electrón incidente representada en la fig. IV.2. se observan dos singularidades en la eficiencia de producción correspondientes una a la transición Ti 3p (34 eV) y otra a una energía de 100 eV que no se puede explicar a partir de los modelos básicos de desorción de iones.

Cuando se somete la muestra al proceso de bombardeo con iones de argón con el fin de crear vacantes de oxígeno en la superficie y poder caracterizar así la superficie defectiva, se observa un cambio muy importante en la forma de las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos respecto a la superficie de partida cuya curva de eficiencia de producción de iones se representa en la figura IV.2.. Como se puede observar en la figura IV.7., después de bombardear durante 5 minutos, se nota un cambio muy acentuado en la forma de las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de la superficie. Aparte de un ligero aumento de la intensidad total de los iones emitidos se observa una estructura en forma de pico que comienza a aumentar en intensidad a un valor de la energía electrónica de aproximadamente $E_p = 100$ eV y con un máximo a 175 eV; después hay un decrecimiento en la producción de iones y cuando los electrones primarios alcanzan una energía de $E_p = 285$ eV comienza a crecer de nuevo. Estas singularidades en la eficiencia de producción de iones no pueden justificarse mediante el modelo de desorción de F-K puesto que no existen estructuras electrónicas que puedan excitarse a estos valores, ni en los átomos de titanio, ni en los de oxígeno, ni en átomos de posibles contaminantes que pudiera haber en la superficie. Este comportamiento no había sido descrito previamente debido probablemente al hecho de que en la mayoría de los trabajos anteriores, no se utilizaron altas energías del haz de electrones incidente. En las curvas correspondientes a la superficie después de haber bombardeado durante 15 y 30 minutos, se observa, aparte de una disminución de la intensidad total, una disminución en la intensidad de la estructura a 175 eV que a los 30 minutos de bombardeo con argón casi ha desaparecido. La estructura que aparece después de los 285 eV también va disminuyendo en intensidad. (Fig. IV.7.).

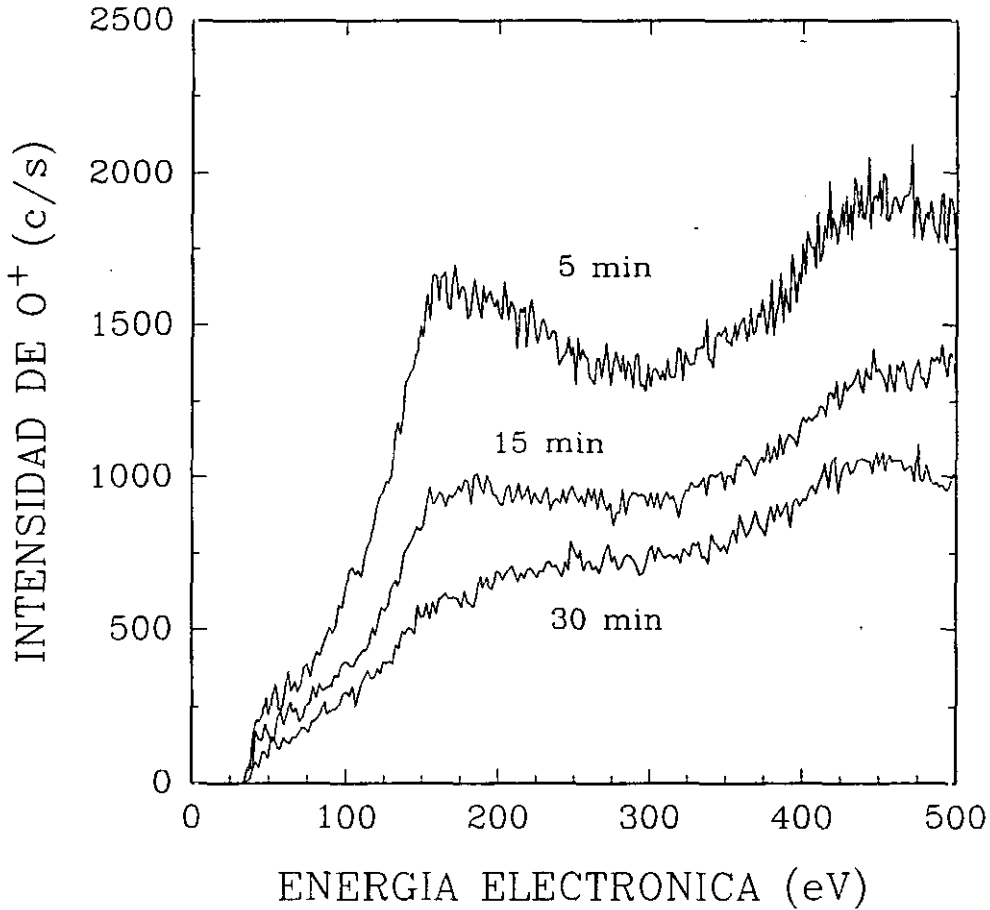


Fig. IV.7.: Curvas de eficiencia de producción de iones O^+ en función de la energía electrónica incidente para la superficie de TiO_2 (110) después de haber sido bombardeada con iones de Argón durante 5, 15 y 30 minutos.

Se tiene entonces una superficie defectiva como consecuencia de haber estado sometiendo la muestra a bombardeo iónico; si se procede a la inversa, volviendo a oxidar la muestra para restablecer la estequiometría de la superficie. Se aprecia un sistemático crecimiento de la intensidad de iones O^+ como se puede observar en la figura IV.8. y un gran aumento de la estructuras tanto del pico a 175 eV como la estructura para $E_p > 285$ eV. Con esto se puede concluir que estas dos estructuras son características de la superficie perfecta. Cuanto mayor es el grado de oxidación, más acentuada es esta estructura.

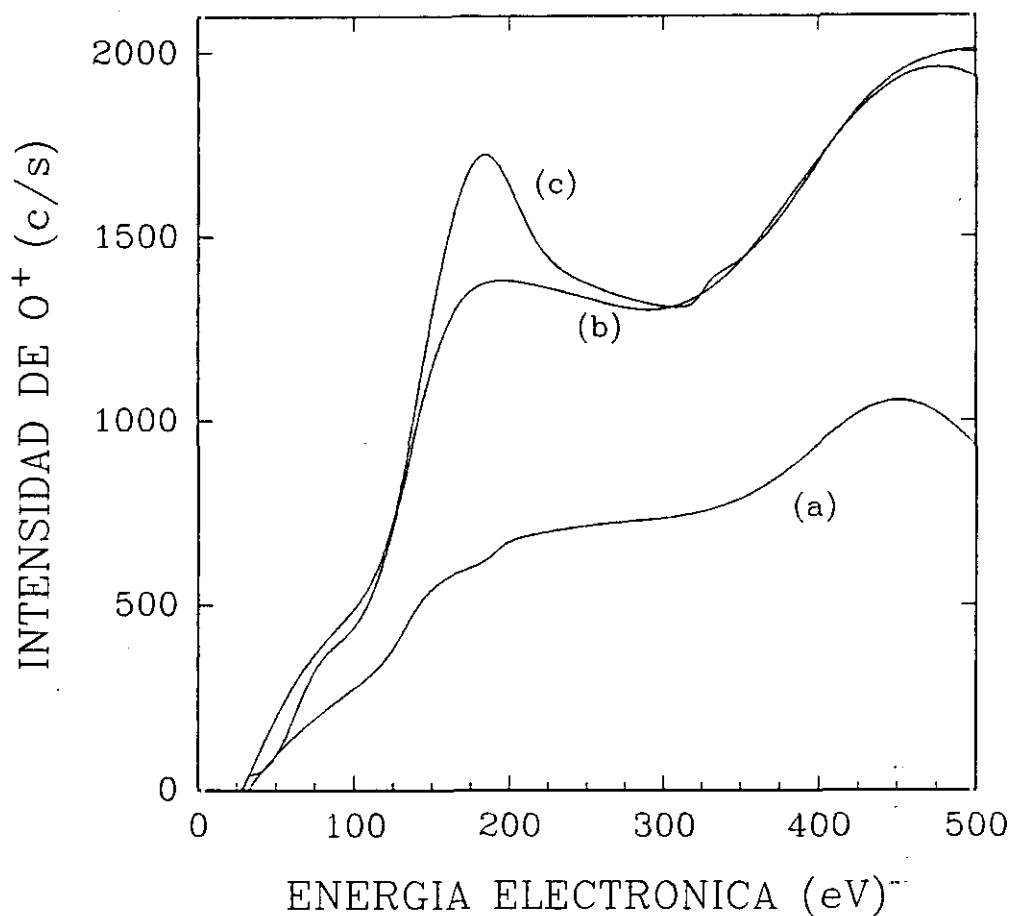


Fig. IV.8.: Curvas de eficiencia de producción de iones O^+ para las superficies: (a) Defectiva, después de haber sido bombardeada con argón durante 30 minutos. (b) Después de haber oxidado la superficie. (c) Tras una posterior oxidación.

Con el fin de clarificar el mecanismo de producción de iones O^+ también se determinó la variación en la **corriente de emisión secundaria** de la muestra, para ello se registró la corriente electrónica tanto con la muestra al potencial de tierra, como polarizada a 35 eV; la corriente de emisión secundaria se determinó calculando la diferencia entre las intensidades correspondientes a ambas polarizaciones normalizando respecto a la intensidad en muestra cuando la energía del haz incidente es de 500 eV. Cuando la muestra está a un potencial de tierra, la corriente electrónica total que se mide en la muestra es:

$$\Gamma_{(0)} = I_p - I_s$$

siendo I_p la intensidad del primario e I_s la intensidad secundaria que está formada,

como hemos visto en el apartado II.2.1 por los electrones secundarios verdaderos I_{SV} , los electrones secundarios procedentes de las ionizaciones de niveles internos I_{SEC} , los electrones que son reflejados elásticamente I_{ELAS} y los electrones que han perdido cierta cantidad de energía al interactuar con los átomos del sólido y que son retrodispersados I_{RET} . Así, con la muestra sin polarizar, la intensidad medida en muestra es:

$$I_{(0)} = I_P - I_{SV} - I_{SEC} - I_{ELAS} - I_{RET}$$

Cuando la muestra está polarizada a 35 eV, la intensidad que se mide es:

$$I_{(35)} = I_P - I_{SEC} - I_{ELAS} - I_{RET}$$

puesto que los electrones secundarios verdaderos, al tener energías más pequeñas de 35 eV, vuelven a la muestra. Así, la verdadera corriente de emisión secundaria viene dada por:

$$I_{(0)} - I_{(35)} = I_{SV}$$

que hemos normalizado:

$$I_{SV} = (I_{(0)} - I_{(35)}) * \frac{I_{(35)} (Max)}{I_{(35)}}$$

Cuando la energía del electrón incidente es menor a 35 eV, la corriente de electrones reflejados elásticamente en la muestra polarizada a 35 eV no se suprime, con lo que la corriente secundaria en este caso está compuesta por la suma de los electrones secundarios verdaderos más los electrones elásticamente reflejados.

La figura IV.9. muestra los resultados obtenidos tanto para la superficie más perfecta obtenida (correspondiente a la curva (c) de la figura IV.8.) como para superficies después de bombardeo iónico de argón durante 15 y 30 minutos. Se puede observar que tras un primer aumento de la intensidad a unos pocos electronvoltios de energía del haz de electrones incidente debida a los electrones que han sido reflejados elásticamente, las curvas van haciéndose cada vez más intensas,

y presentan dos singularidades bastante pronunciadas a unos valores de la energía electrónica incidente de 100 eV y 285 eV aproximadamente que marcan el comienzo de un aumento en la intensidad de la corriente de emisión secundaria. Estos aumentos en la intensidad de los electrones secundarios, no se pueden asignar a la excitación de niveles internos, aunque se corresponden con los aumentos en las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ por ESD que hemos descrito anteriormente, dando evidencia de una interrelación entre los procesos de emisión de iones y la emisión electrónica secundaria, sin embargo la intensidad de los electrones secundarios que se pueden liberar según el mecanismo de Feibelman-Knotek es muy pequeña. La estructura de las curvas de emisión secundaria se analizará cuando se analice la curva de eficiencia de ionización.

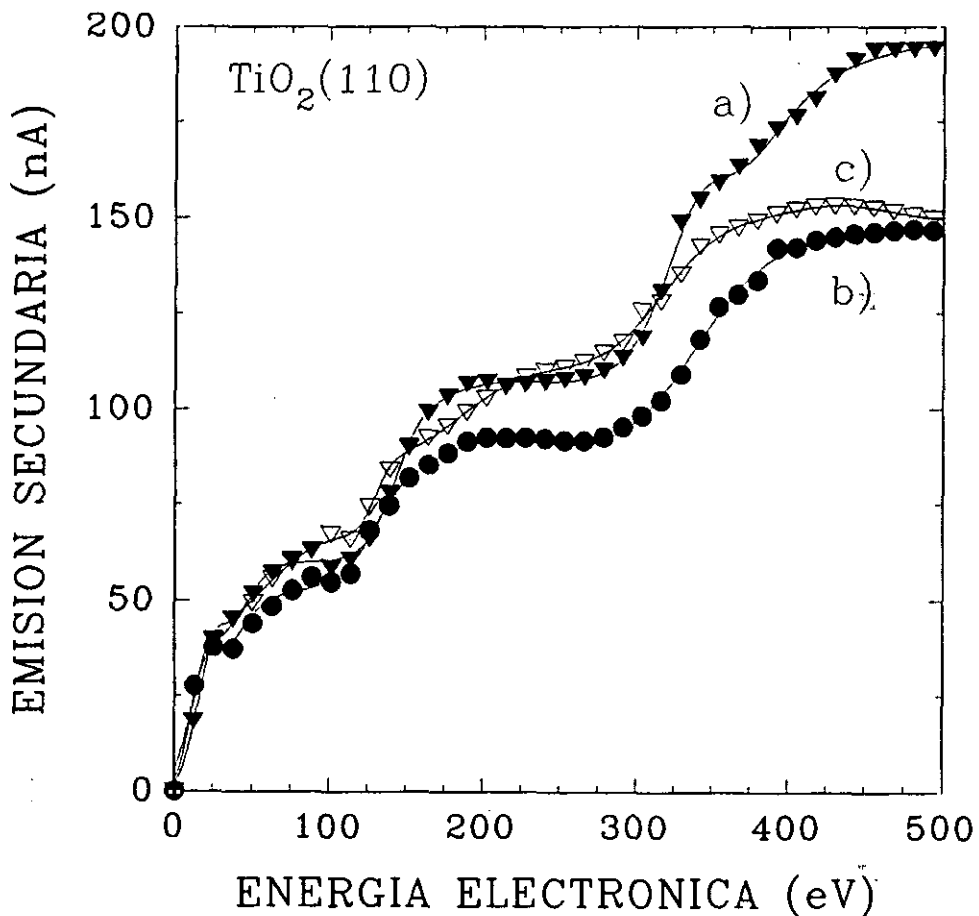


Fig. IV.9.: Corriente de emisión secundaria en función de la energía electrónica en las condiciones siguientes: (a) Superficie perfecta. (b) Después de 15 minutos de bombardeo con argón (c) Después de 30 minutos expuesta a bombardeo iónico de argón.

IV.1.4. CURVAS DE DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA CINÉTICA DE LOS IONES.

En la figura IV.4. se representaron las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) que en base a la relación entre intensidades pico a pico de las transiciones Auger asignamos a una superficie estequiométrica. Esas curvas de distribución indicaban una estructura con dos picos, uno a 4 eV y otro a aproximadamente a 7 eV de muy baja intensidad; cuando se estudió la influencia de los defectos de la superficie en estas curvas de distribución, observamos que después de 5 minutos de bombardeo la forma de la curva correspondiente a una $E_p = 175$ eV presentaba dos picos bien diferenciados, indicando dos tipos de iones O^+ emitidos con energía cinética más probable de 4 y 6.5 eV, según se puede ver en la fig. IV.10.

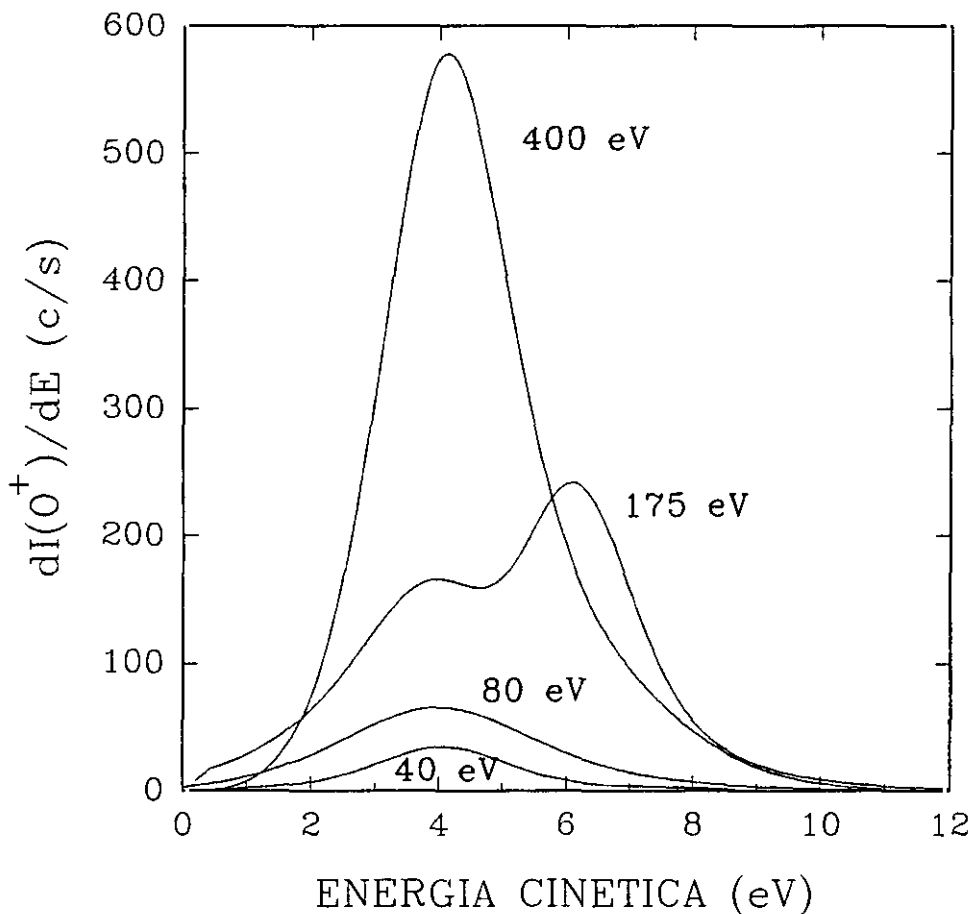


Fig. IV.10.: Curvas de distribución de energía cinética de iones O^+ desorbidos de la superficie de $TiO_2(110)$ después de haber sido bombardeada con iones de Argón durante 5 minutos a distintas energías del haz de electrones incidente.

Después de 15 minutos de bombardeo, la forma de las curvas de distribución de energía cinética de los iones presenta cambios muy importantes, el segundo pico correspondiente a iones con E_k más probable de 7 eV es mucho menor en intensidad. La doble estructura desaparece aunque a 175 y 400 eV se sigue viendo la forma asimétrica de las curvas hacia energías mayores de 4 eV que revela la presencia de éstos iones emitidos a alta energía, aunque muy disminuidos.

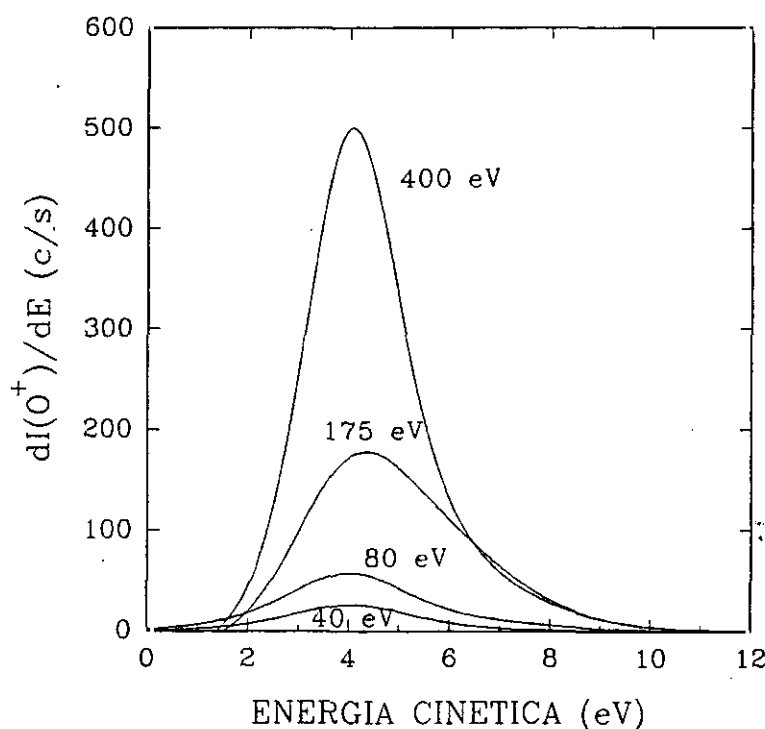


Fig. IV.11.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ después de 15 minutos de bombardeo con Ar^+ sobre la superficie de TiO_2 (110).

Después de 30 minutos de bombardeo, aparte de una menor intensidad de iones desorbidos, las curvas presentan un solo pico con energía cinética más probable de 4 eV aunque es bastante ancho, como se indica en la fig. IV.12.

Cuando más tarde se volvió a reoxidar la muestra, la forma de la distribución fue cambiando de forma que presentaba una clara doble estructura con dos picos, uno con energía cinética más probable de 4 eV y otro menos intenso con energía cinética más probable de 7 eV, figura IV.13..

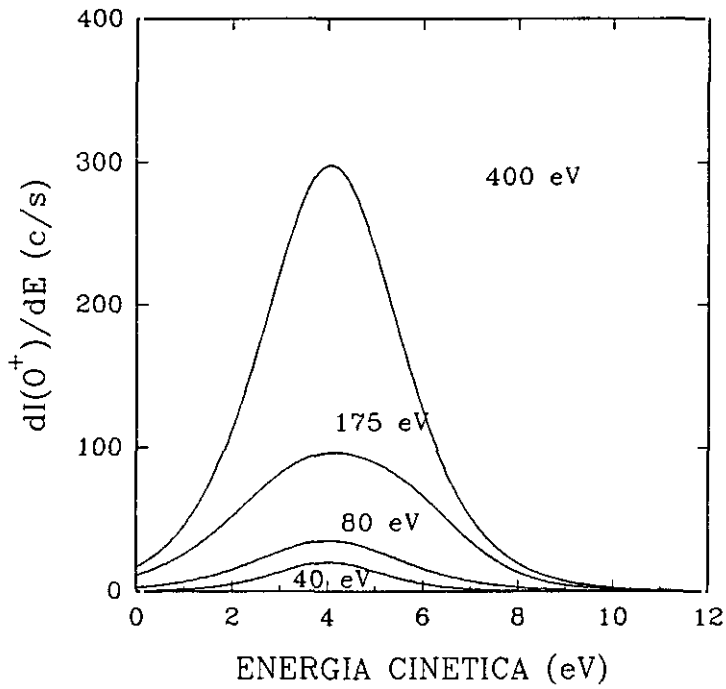


Fig. IV.12.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) tras haber estado sometida durante 30 minutos a bombardeo iónico de argón.

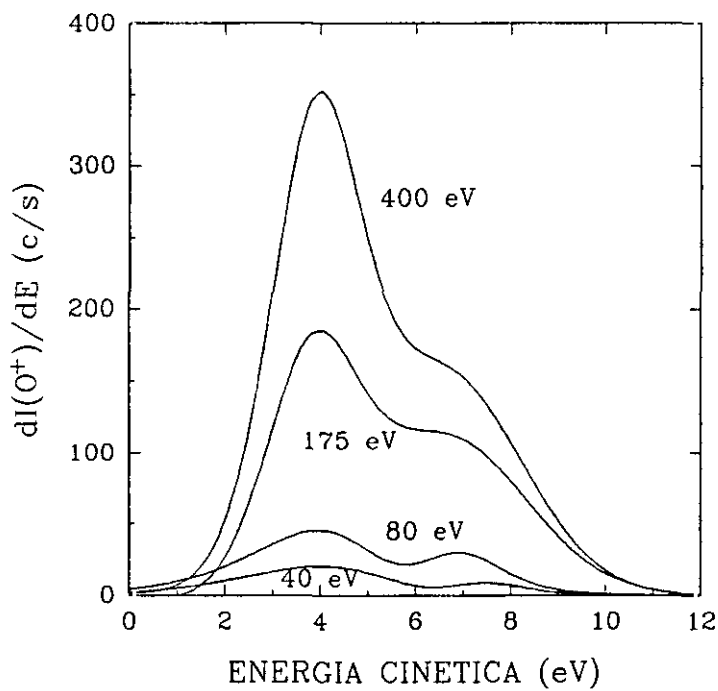


Fig. IV.13.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones para una superficie perfecta considerada estequiométrica. La curva de eficiencia de producción de iones correspondiente a éstas curvas es el de la curva (b) de la Fig. IV.8.

IV.1.5. DISCUSIÓN.

De la investigación presentada se deduce la gran importancia de la desorción estimulada por electrones en relación con el estudio de la estructura de la superficie. De estos resultados, hemos encontrado que para conocer el grado de oxidación de la superficie de TiO_2 (110), no nos basta con conocer el valor de la relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones Auger Ti (LMO_{BV}) y Ti(LMV), puesto que la espectroscopía Auger alcanza a estudiar la composición de varias capas atómicas, si no que debemos hacer un estudio más completo utilizando la técnica de desorción estimulada por electrones que es una técnica mucho más sensible a la superficie. Buscando hacer una buena caracterización de la superficie limpia con distintas densidades de defectos en la superficie, hemos encontrado que la desorción de iones O^+ de la superficie está muy condicionada por la estequiometría de ésta, de forma que tanto la eficiencia de producción de iones O^+ como la forma de la distribución de la energía cinética de los iones desorbidos son muy sensibles al grado de oxidación de la superficie.

Puesto que el bombardeo iónico de argón induce la creación de defectos, predominantemente vacantes de oxígeno en lugares puente¹², observando la figura IV.7. que representa las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ en función de la energía electrónica incidente para una superficie de TiO_2 (110) sometida a distintos tiempos de bombardeo, podemos ver que existen dos estructuras, una que comienza a aumentar en intensidad para un valor de la energía electrónica incidente de 100 eV y que presentan un máximo de intensidad a 175 eV y una segunda subida a partir de 285 eV. Estas estructuras son muy sensibles al bombardeo iónico de argón de forma que disminuyen en intensidad cuanto mayor es el tiempo sometido a bombardeo. Se puede concluir que los átomos de oxígeno colocados en lugares puente son los responsables de la aparición de estas estructuras, en base a que cuando estos átomos puente van desapareciendo tras el bombardeo iónico, las estructuras se van haciendo menos apreciables. De esta forma, el bombardeo electrónico a energías mayores de 100 eV por un lado y mayores de 285 eV por otro, estaría favoreciendo la desorción de los átomos colocados en lugares puente más que la desorción de los átomos de oxígeno situados en el plano. A la inversa, cuando oxidamos la superficie defectiva y se vuelven a restituir átomos de oxígeno en los lugares puente, se observa la aparición, nuevamente, de las estructuras a 175 eV y

285 eV. (Fig. IV.8.). En definitiva, las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ son sensibles a las concentraciones relativas de los oxígenos puente y de los situados en el plano y dan evidencia de la existencia de dos clases de iones O^+ desorbidos, unos procedentes de los oxígenos puente que son responsables de las estructuras mencionadas, y otros de los oxígenos colocados en el plano. Este argumento está soportado por las curvas de distribución de energía cinética de los iones desorbidos, de las que hemos deducido la presencia en la superficie de los dos tipos de iones mencionados, como discutiremos más adelante. La interpretación de las curvas de eficiencia de producción de iones no es fácil. Hemos visto que las singularidades en las curvas de eficiencia de producción de iones se corresponden bastante bien con singularidades en las curvas de corriente de emisión secundaria por lo que debemos pensar que existe una interrelación entre el proceso de emisión iónico y el proceso de emisión electrónica secundaria. De acuerdo con los resultados que se han presentado, el aumento en la eficiencia de producción de iones O^+ a una energía del haz de electrones incidente de 34 eV se identifica, de acuerdo con el modelo de Feibelman-Knotek, con la excitación del nivel Ti 3p seguida de una transición Auger interatómica que hace que el ión O^+ se encuentre en un potencial repulsivo y sea desorbido. Para energías mayores a 34 eV, las curvas de eficiencia de producción siguen aumentando en intensidad, sin embargo, no se ve ningún indicio de la aparición de un aumento debido a la excitación del nivel Ti 3s a 59 eV. Esto se puede explicar en base al máximo valor de la probabilidad de ionización de un nivel interno que viene dado¹³, por $E_p/E_{th} = 3$, siendo E_p la energía del haz de electrones incidente y E_{th} el valor umbral de la energía de formación de un ión. Para la excitación del nivel Ti 3p a 34 eV, el valor de la máxima probabilidad de ionización y por tanto la máxima emisión de iones O^+ es de 102 eV. El aumento en intensidad debido al máximo valor de la ionización del nivel Ti 3p podría entonces estar enmascarando la emisión de iones debida a la excitación del nivel Ti 3s a energías próximas a los 59 eV; esto se puede ver más claramente en la figura IV.14. donde se ha representado la curva de eficiencia de producción de iones O^+ para una superficie perfecta junto con la curva de la sección eficaz de ionización del nivel Ti 3p. Según la expresión general de ionización expresada por R. L. Gerlach et al¹⁴, la sección eficaz de ionización viene dada por la expresión:

$$\sigma (X) = 2 * \left(\frac{E_H}{E_i} \right)^2 * \frac{\ln (X)}{X} * \left\{ B_0 + \frac{B_1}{X} + \frac{B_2}{X^2} \right\}$$

donde $X = E_p/E_i$, siendo:

E_p la energía del electrón primario

E_i es la energía de ionización del nivel electrónico del átomo que se investiga, en este caso, para el nivel Ti 3p es 34 eV.

E_H es la energía de ionización del hidrógeno, 14 eV.

B_0 , B_1 y B_2 son constantes que se determinan con el ajuste específico de cada curva.

Aplicada al nivel 3p del titanio, la sección eficaz de ionización queda entonces, en función de la energía del haz de electrones primario, en la forma:

$$\sigma (E_p) = 11.5 * (\ln E_p - \ln 34) * \left(\frac{A_0}{E_p} + \frac{A_1}{E_p^2} + \frac{A_2}{E_p^3} \right)$$

con A_0 , A_1 y A_2 constantes que se han variado hasta ajustar la curva de la corriente iónica según se ve en la figura.

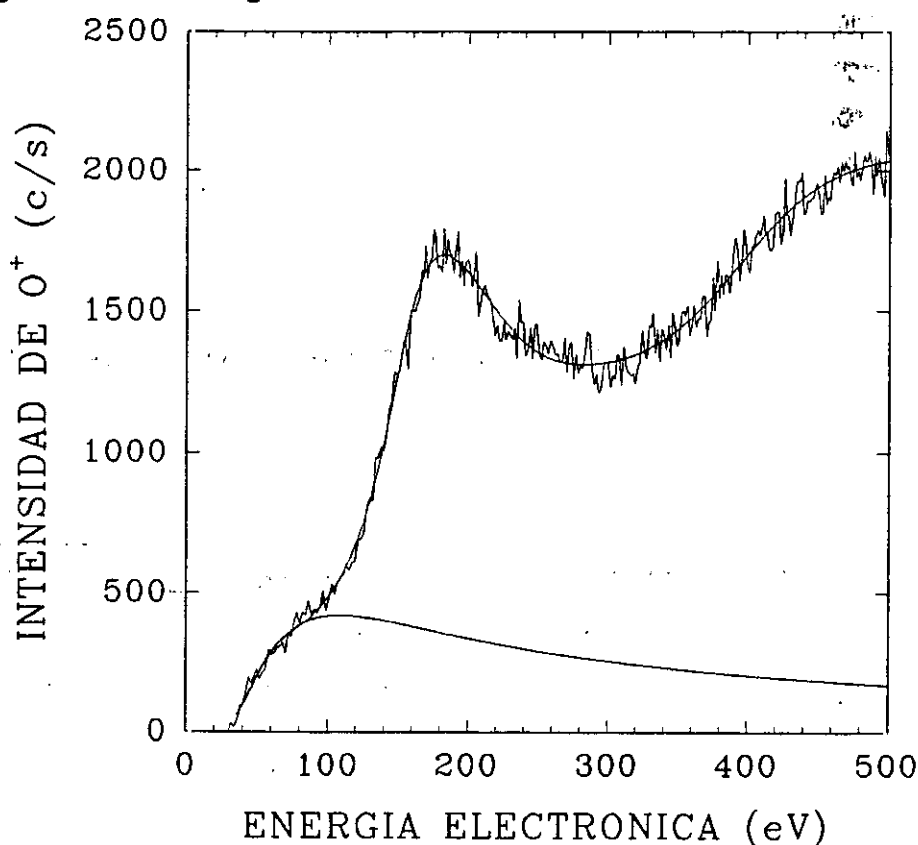


Fig. IV.14.: Curva de eficiencia de producción de iones O^+ en función de la energía del haz de electrones incidente junto con la curva de la sección eficaz de ionización del nivel Ti 3p.

Si se calcula la diferencia entre las dos curvas anteriores, la de eficiencia de producción de iones O^+ y la de la sección eficaz de ionización del nivel Ti 3p, obtenemos la curva representada en la siguiente figura:

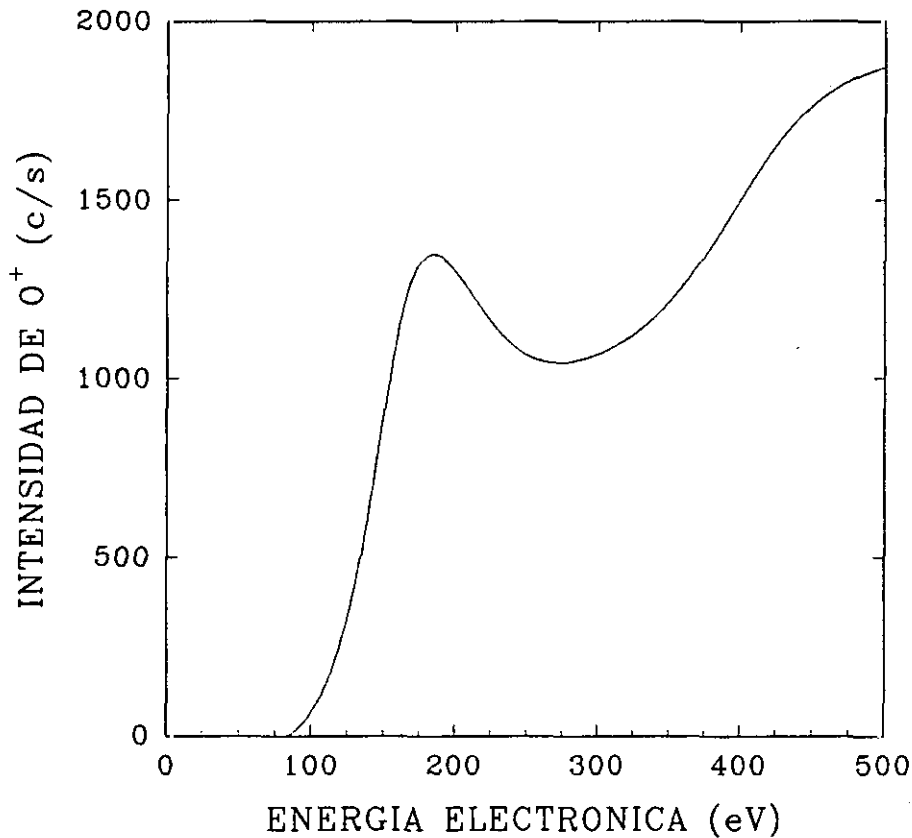


Fig. IV.15.: Diferencia entre la curva de eficiencia de producción de iones O^+ para una superficie perfecta y la curva de la sección eficaz de ionización del nivel Ti 3p.

Se puede ver que el máximo valor en intensidad de iones O^+ se encuentra a una energía electrónica de 175 eV, este valor coincide con la máxima probabilidad de ionización para la excitación del nivel electrónico Ti 3s que viene dada, según la expresión anterior, por $E_p = 3 \cdot E_H = 3 \cdot 59 = 177$ eV. Sin embargo, la probabilidad de que se emita un ión de O^+ debido a la excitación del nivel Ti 3s es mucho más pequeña que la del Ti 3p, cuanto más profundo es el nivel electrónico, menor es la sección eficaz de ionización según se puede deducir de la ecuación dada por Gerlach (pag. 123). En el caso de que en el nivel Ti 3s se creara un hueco debido al impacto de un electrón incidente con suficiente energía, este hueco se podría llenar antes por

una neutralización Auger intraatómica con un electrón procedente del nivel Ti 3p que por una neutralización interatómica de electrones procedentes de los niveles electrónicos del oxígeno, que están a una energía mucho más alta. Si bien, la transición interatómica también podría, en este caso, conducir hacia la desorción de un ión O^+ de la siguiente forma: un electrón del nivel 3p neutraliza el hueco creado en el nivel 3s, con lo que quedaría un hueco en el nivel 3p que es rellenado por un electrón del átomo de oxígeno; el exceso de energía se emplea en la emisión de dos electrones de forma que el ión O^- pasa a ser O^+ y se desorbe. Lo complicado de este proceso disminuye aún más la probabilidad de que la desorción de un ión O^+ sea consecuencia de la excitación de nivel Ti 3s. De todas formas, la curva representada en la figura IV.15. no se puede ajustar por medio de una curva que corresponda a la sección eficaz de ionización del nivel Ti 3s; para poder ajustar esta curva haría falta sumar otra componente adicional que responde a otro fenómeno. Por otra parte, las curvas de eficiencia de producción de iones presentan otro aumento a partir de una energía electrónica de 285 eV que no se puede identificar con la excitación de niveles electrónicos de los átomos de Ti ni de O puesto que no existen a estas energías. Por consiguiente, y en base a los argumentos anteriores, concluimos que la ionización del nivel 3s como origen de la emisión del ión O^+ , de existir, sería un efecto de segundo orden comparado con la probabilidad de ionización del nivel Ti 3p. Hace falta pues, un nuevo mecanismo de emisión que pueda explicar los aumentos en la eficiencia de producción de iones.

El modelo que se presenta en base a estos argumentos y a los resultados presentados es el siguiente: un electrón incidente con energía suficiente puede penetrar a través de la primera capa de átomos e ionizar un átomo de una segunda capa, como consecuencia se pueden emitir electrones secundarios procedentes de los niveles electrónicos internos del titanio o del oxígeno de esa subcapa con una energía suficiente como para ionizar a su vez los niveles 3p de los átomos de Ti de la superficie. Así, el perfil de las curvas de eficiencia de producción de iones sería una combinación de las curvas de probabilidad de ionización del nivel 3p desplazadas en energía un valor equivalente a la suma de: (i) la pérdida de energía sufrida por los electrones incidentes para llegar a la segunda capa, (ii) la energía necesaria para crear un electrón secundario en los niveles internos 3p del Ti, (iii) la posible pérdida de energía que sufren los electrones secundarios creados en la segunda capa hasta alcanzar la primera. Si estos electrones llegan con suficiente energía como para ionizar los átomos de Ti de la superficie, se provoca la formación y desorción del ión

O^+ . En este sentido, existen trabajos¹⁵ acerca del papel de los electrones secundarios en la desorción estimulada por electrones de iones de *adsorbatos* en superficies. En estos estudios se analiza la contribución de los electrones secundarios verdaderos y de los primarios retrodispersados a la desorción de iones, revelando una contribución mucho mayor de los electrones retrodispersados en la desorción de iones del adsorbato que la de los electrones secundarios. Así, nuestros resultados pueden interpretarse en función de la emisión secundaria, pero a diferencia de los trabajos publicados, hemos de reconsiderar qué electrones secundarios son útiles para la ionización. Como se indicó anteriormente, los electrones secundarios en sentido amplio, abarcan desde los electrones secundarios verdaderos, con energías menores a 35 eV, hasta electrones elásticamente reflejados, con una energía igual a la energía del electrón primario. En todo el rango de energías intermedias existe emisión de electrones que son los responsables de la producción de iones O^+ y que se han llamado:

(i) Electrones retrodispersados, que han perdido cierta cantidad de energía al interactuar con los átomos del sustrato.

(ii) Electrones secundarios procedentes de la ionización de los niveles internos de los átomos de Ti y O.

Los electrones secundarios verdaderos no tienen energía suficiente para ionizar el nivel Ti 3p (a 35 eV) de la primera capa de átomos y producir así la emisión del ión O^+ , sin embargo, aunque no es directamente responsable de la emisión iónica si lo es indirectamente. Efectivamente, si nos basamos en los resultados de la figura IV.9., vemos que a 100 eV y 275 eV aproximadamente existen dos aumentos muy acentuados de la corriente de emisión electrónica secundaria que se corresponden con las singularidades en las curvas de eficiencia de producción de los iones O^+ desorbidos. Estos aumentos de la emisión electrónica secundaria no pueden atribuirse a procesos que ocurran en la primera capa del TiO_2 , pues no existen estructuras electrónicas que los justifiquen. En consecuencia, proponemos que el aumento es debido a que el ión incidente alcanza la segunda capa de átomos del TiO_2 donde se vuelve a producir una *avalancha* de electrones secundarios. En la curva de la emisión secundaria solo están representados los electrones secundarios verdaderos pero cuando el electrón incidente llega a la segunda capa se está produciendo todo un espectro de electrones secundarios, de forma que los electrones

que poseen una energía superior a 35 eV tienen, en su trayectoria hacia la superficie, una probabilidad de ionizar los niveles 3p de los átomos de Ti situados en la primera capa produciéndose el aumento en la desorción de iones O^+ . A partir de este umbral la curva de eficiencia de producción de iones O^+ debería tener la forma de la probabilidad de ionización del nivel 3p modulada por la función de distribución de energía de los electrones secundarios. En efecto, según vimos antes, el máximo de la probabilidad de ionización del nivel 3p está a 102 eV, como el máximo en la emisión del ión se encuentra a 183 eV, el umbral de formación de iones estaría a: $183 \text{ eV} - 102 \text{ eV} = 81 \text{ eV}$ que coincide con el umbral observado en la figura IV.15.. Cuando el electrón incidente alcanza la tercera capa de átomos del TiO_2 , el proceso se complica, pero la curva de corriente de emisión secundaria presenta un nuevo umbral a $\approx 275 \text{ eV}$, que indica un aumento global de electrones secundarios; nuevamente, cuando estos electrones se encaminen hacia la superficie podrán ionizar el nivel Ti 3p de un titanio de la última capa y producir la desorción de un ión O^+ .

Cuando la superficie se va haciendo más defectiva, es decir, disminuye el número de átomos situados en lugares "puente", la intensidad de la curva de eficiencia de producción de iones disminuye, pero lo hace más acentuadamente a 100 y 285 eV. Es más, el pico a 183 eV termina por desaparecer. Esto significa que los electrones procedentes de la segunda y capas subsiguientes tienen una mayor sección eficaz de ionización de los Ti^{+4} seis veces coordinado y, por tanto, desorben iones de O de los lugares "puente", cuando la superficie es defectiva, al haber una menor proporción de Ti^{+4} seis veces coordinado, la probabilidad de ionización es menor. Suponiendo que bien el electrón retrodispersado, bien el electrón secundario creado lleguen a producir un hueco en un nivel interno de un átomo de titanio de la superficie, este hueco se neutralizará antes, con una mayor probabilidad, por un electrón de la banda de valencia del titanio que por un electrón procedente del átomo de oxígeno. Así, la probabilidad de que aumente la eficiencia de producción de iones O^+ debido a un electrón secundario es menor. No hemos encontrado ninguna justificación razonable para explicar el hecho de que la sección eficaz sea mayor para que los electrones procedentes de la segunda capa ionicen los átomos de oxígeno situados en lugares puente y es un tema que queda abierto para futuras investigaciones.

Las curvas de distribución de energía cinética de los iones dan también evidencia de dos clases de iones desorbidos correspondientes a los iones

procedentes de lugares puente o en el plano. Efectivamente, para superficies defectivas, observamos unas curvas con un ancho pico y con su máximo a una energía cinética de 4 eV, mientras que las superficies estequiométricas presentan una distribución con dos máximos a 4 eV y 7 eV. Este resultado no está de acuerdo con experimentos realizados por otros autores, que encuentran curvas de distribución de energía cinética con un solo pico con un máximo a 4 o 5 eV en la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, a pesar de que suponían que se trataba de una superficie perfecta⁴. Experimentos realizados con superficies de titanio expuestas a O_2 a temperatura ambiente¹⁶ también mostraban un máximo a alrededor de 4 eV. Sin embargo, cálculos teóricos^{10,11} de la trayectoria de los iones O^+ de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ estequiométrica, es decir, sin vacantes de oxígeno, predecían la existencia de dos clases de iones desorbidos de la superficie:

- (i) Iones con su origen en los átomos de oxígeno situados en el plano que son desorbidos con una energía cinética más probable de 4 eV.
- (ii) Iones que provienen de los átomos de oxígeno situados en sitios puente que son desorbidos con una energía cinética más probable de 7 eV.

En los experimentos aquí presentados se observa que cuanto mayor es el grado de oxidación de la superficie, y por tanto mayor el número de átomos de O puente, más intensa aparece la estructura a 7 eV. Esto permite concluir que los iones desorbidos con una energía cinética más probable de 7 eV proceden de lugares puente mientras que los iones desorbidos con una energía cinética más probable de 4 eV se asocian a átomos de oxígeno situados en el plano. En la figura IV.16. se ha representado un diagrama del modelo de desorción de los átomos de oxígeno emitidos por ESD, que clarifica el modelo propuesto.

Aquí permanece una cuestión que no ha sido, al menos hasta ahora, posible justificar. Se trata de la preferencia de los electrones secundarios para ionizar con una mayor probabilidad a los átomo de oxígeno puente. La evidencia experimental de esta propiedad así como la de que los iones procedentes de los O puente poseen una energía cinética de 7 eV, está completamente avalada por los experimentos de bombardeo con iones de Ar^+ , puesto que la incidencia rasante hace que el coeficiente de "sputtering" sea más alto para estos O puente que para los situados en el plano.

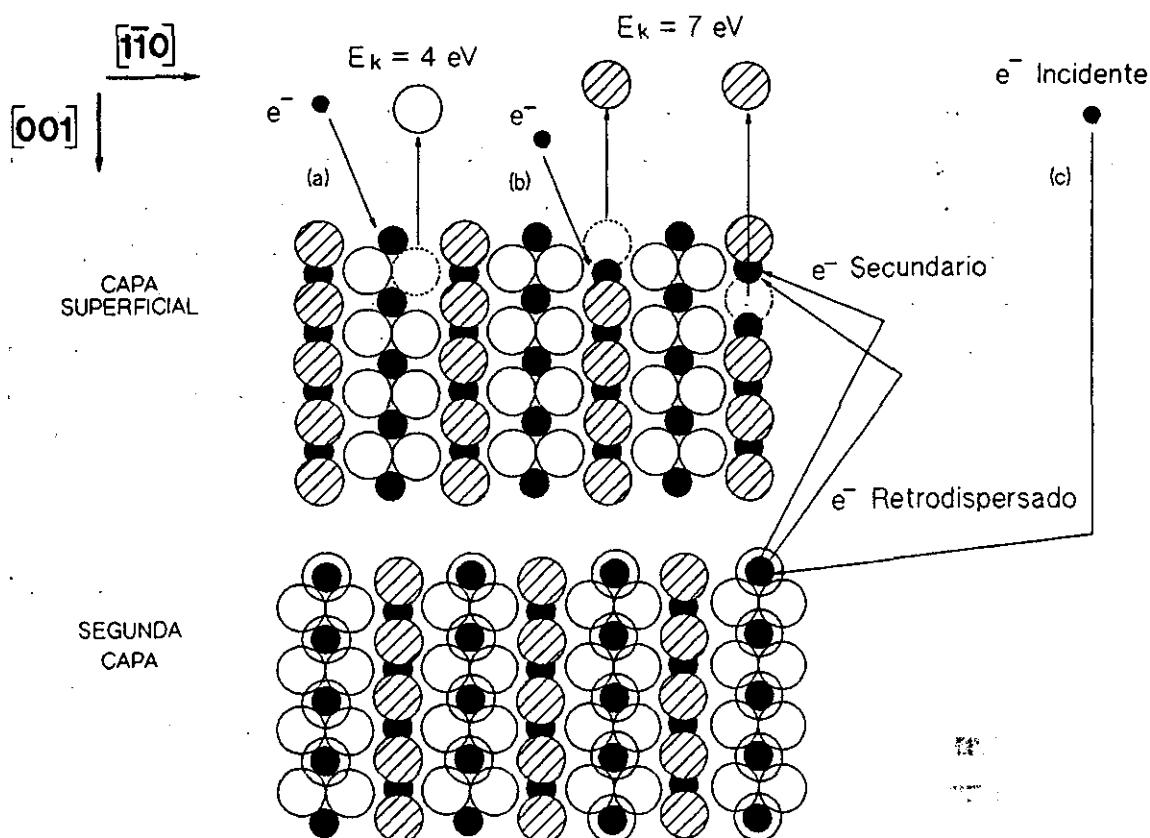


Fig. IV.16.: Modelo de desorción de iones O^+ por efecto de un haz de electrones incidente:

(a) Un electrón incide sobre un átomo de titanio 5 veces coordinado \rightarrow se emite un átomo de oxígeno del plano con energía cinética más probable de 4 eV.

(b) Un electrón incide sobre un átomo de titanio 6 veces coordinado \rightarrow se emite un átomo de oxígeno de un lugar puente con energía cinética más probable de 7 eV.

(c) Un electrón con suficiente energía alcanza la capa subsuperficial; puede ocurrir:

- El electrón incidente es retrodispersado \rightarrow éste electrón excita un átomo de titanio de la capa superficial \rightarrow se desorbe un átomo de oxígeno de la superficie.
- El electrón incidente excita a un átomo de titanio de la capa subsuperficial \rightarrow como consecuencia de la excitación, se emiten electrones secundarios \rightarrow los electrones secundarios excitan un átomo de titanio de la capa superficial \rightarrow se desorbe un ión de oxígeno de la superficie.

IV.2. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA SUPERFICIE.

En este apartado se estudia la estabilidad térmica de los iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) mediante desorción estimulada por electrones. Se parte de una superficie de TiO_2 (110) que ha sido preparada siguiendo el método descrito previamente, esto es, limpiando la superficie mediante bombardeo iónico de argón y exponiéndola a una presión de oxígeno de 10^{-5} mbar a 800 K con el fin de restaurar la estequiometría. Hay que hacer notar que, tras la oxidación de la muestra, ésta no se sometió a un calentamiento en vacío previo al tratamiento térmico, con lo que la superficie de partida podría tener moléculas de oxígeno adsorbidas sobre la superficie. Se estudió la estabilidad de la superficie de dos modos:

- 1.- Manteniendo la temperatura de recocido constante durante la toma de datos.
- 2.- Sometiendo la muestra a un recocido durante un cierto tiempo y disminuyendo la temperatura hasta que alcance la temperatura ambiente antes de analizar la superficie.

El objetivo de estos experimentos ha sido estudiar el efecto que tiene la temperatura sobre la estructura superficial y establecer la relación existente entre la estructura y la emisión iónica, además, analizar en lo posible como afecta la temperatura a la estequiometría de los átomos situados en el plano o átomos colocados en lugares puente.

IV.2.1. MANTENIENDO LA TEMPERATURA CONSTANTE DURANTE LA TOMA DE DATOS.

Después de oxidar la muestra hasta la saturación, se registró el espectro Auger de la superficie obteniéndose el espectro representado en la figura IV.17. en que la relación $O(KLL)/Ti(LMM)$ es de 1.9 y la relación entre las intensidades $Ti(LMO_{BV})/Ti(LMOV)$ de 2.5.

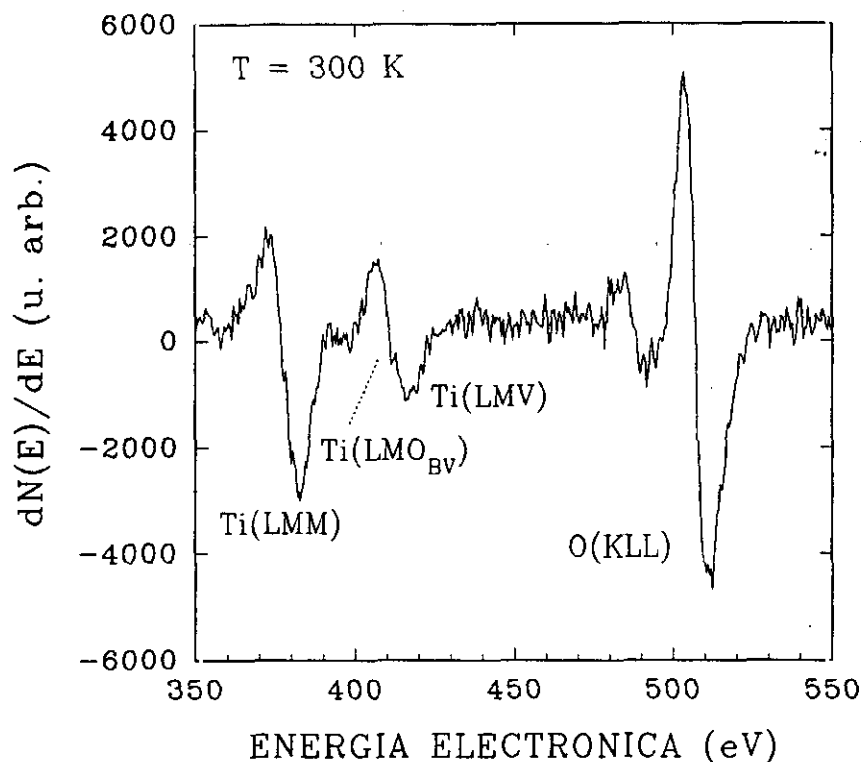


Fig. IV.17.: Espectro Auger de la superficie limpia de TiO_2 (110) antes de someter la muestra a tratamiento térmico.

El tratamiento térmico consistió en recocer la muestra a las temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 y 900 K. Se mantuvo a cada temperatura durante diez minutos después de los cuales se comenzó a registrar el espectro Auger a esa temperatura. La superficie presenta el comportamiento que se representa en la figura IV.18.; se puede observar un decrecimiento en la relación $\text{O(KLL)}/\text{Ti(LMM)}$ desde 1.9 para 300 K a 1.6 a 700 K. Para temperaturas mayores, la relación vuelve a aumentar hasta un valor de 1.8. La relación interatómica $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})$ a intraatómica Ti(LMV) no es fiable en los espectros a esa alta temperatura debido al ruido que presentan. En la figura IV.19. se puede ver el espectro Auger correspondiente a la superficie de la muestra a 900 K.

A temperaturas inferiores a 700 K el proceso de desorción de los iones O^+ es mucho mayor que el proceso de difusión de los átomos de O hacia la superficie por lo que el resultado neto es una despoblación de átomos de O de la superficie que se traduce en una disminución en la relación O/Ti . La pequeña subida que se observa en la relación O/Ti cuando la muestra se está calentando a 400 K se puede explicar en base a que a esta temperatura ya se pueden haber desorbido de la superficie las

moléculas de O_2 que a 300 K podrían estar adsorbidas ejerciendo un apantallamiento sobre la emisión de electrones Auger. Cuando la superficie se calienta a 800 K, la tasa de difusión supera a la de desorción y por esto, la intensidad de O^+ observada es más alta (Fig. IV.18.).

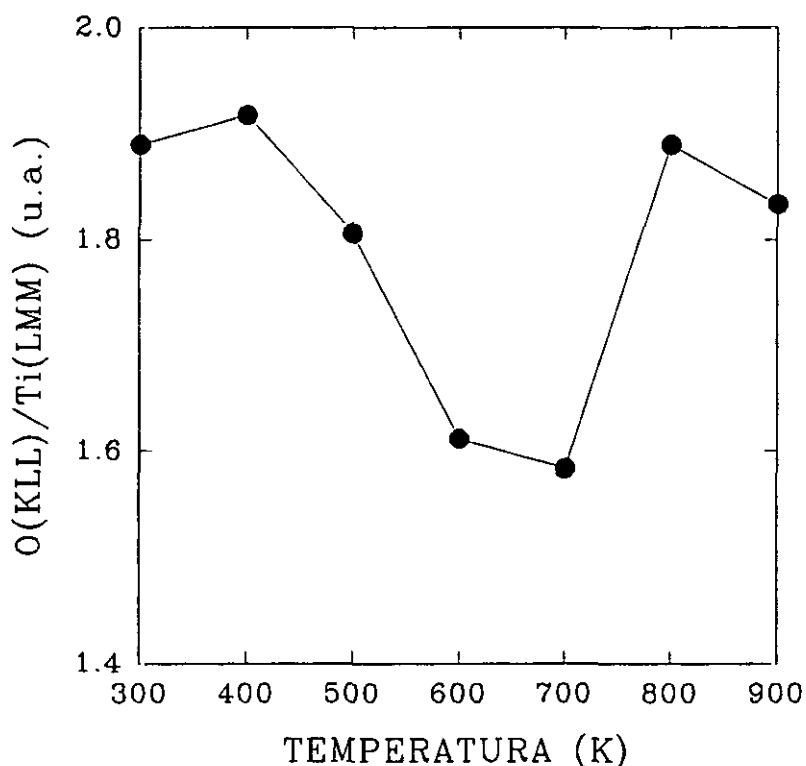


Fig. IV.18.: Variación en la relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) con la temperatura.

Los experimentos de desorción estimulada por electrones de los iones O^+ superficiales se realizaron también manteniendo la muestra a alta temperatura. Se calentaba a una temperatura y 5 minutos después de que la temperatura fuera estable, se empezaban a registrar los espectros de curvas de distribución de energía de los iones, de los que por diferenciación se deducen las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos por efecto de un haz de electrones a distintas energías, 40, 100, 250 y 400 eV y para temperaturas de la muestra de 400, 500, 600 y 700 K. No se consiguió calentar la muestra a temperaturas mayores por problemas experimentales, puesto que debido a que se necesitaba mucho tiempo para realizar una toma de datos completa, las varillas de Cu del portamuestras se calentaban demasiado y esto hacía que la presión en el sistema se elevara fuera de

los límites del ultra-alto vacío.

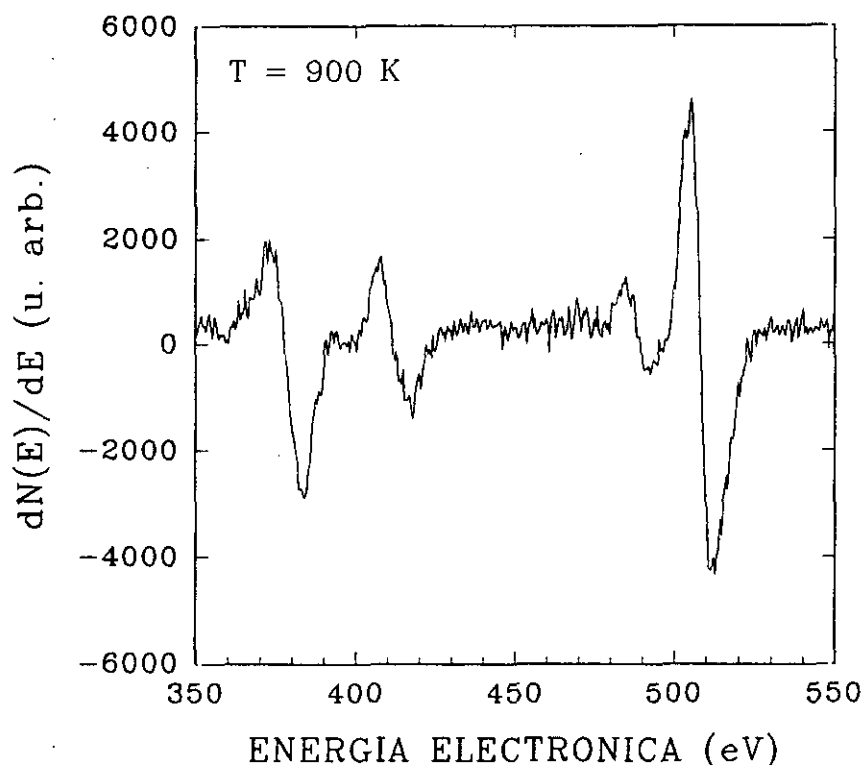


Fig. IV.19.: Espectro Auger de la superficie de TiO_2 (110) manteniendo la muestra a una temperatura de 900 K.

En la figura IV.20. están representadas las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) cuando la muestra está a una temperatura constante determinada, 300, 400, 500, 600 y 700 K y para valores de la energía electrónica incidente de 250 eV y 400 eV. La curva 1 muestra la distribución a temperatura ambiente y presenta una estructura con dos máximos con valores de energía cinética más probable de 4 eV y 8 eV. Esto está cualitativamente de acuerdo con los resultados previos de la superficie estequiométrica, en las que se identificaban los dos máximos con iones procedentes de la superficie de lugares en "el plano" y "lugares puente", sin embargo, se observa un aumento en el valor de la energía cinética más probable correspondiente a los lugares puente, desplazándose desde un valor de 7 eV hasta 8 eV. Hay que tener en cuenta que esta superficie de partida es algo defectiva puesto que no se calentó en ultra alto vacío después de la oxidación como se hace usualmente, ya que lo que queríamos estudiar era el efecto de la temperatura en la superficie; al ser más defectiva, y tener menos átomos de oxígeno puente, el ión O^+ puede desorberse con

una energía cinética mayor debido a que el número de O^{\ominus} que lo rodea es más pequeño y por tanto la interacción es menor. Se puede observar cómo al aumentar la temperatura de recocido cambia la forma de la distribución de energía cinética de los iones. A 700 K, la curva 5 muestra como la forma de la distribución es muy diferente de la correspondiente a la superficie de partida, el primer pico ha aumentado mucho en intensidad mientras que el segundo ha disminuido y se ha desplazado hacia una energía cinética más probable menor, esto indica que la superficie se aproxima más a una superficie estequiométrica. El comportamiento tanto cuando el haz de electrones incidente es 250 eV (gráfica superior) como a 400 eV (gráfica inferior), es similar pero el aumento en intensidad es mayor para una energía electrónica incidente de 250 eV. Esta dependencia de la distribución de energía cinética de los iones con la energía del electrón incidente está relacionada con el mecanismo de emisión de iones explicado anteriormente que, como hemos explicado anteriormente, es muy sensible a la estequiometría superficial.

En la figura IV.21. se observa el comportamiento del área bajo las curvas de las dos estructuras de la distribución de energía cinética representadas en la figura IV.20., en función de la temperatura de la muestra. Vemos que el comportamiento presenta una gran tendencia a aumentar la intensidad de iones O^+ que se desorben de la superficie, procedentes tanto del O situado en el plano como del O puente. Como ya hemos mencionado anteriormente, se observa un comportamiento distinto en la forma de las curvas de distribución de energía cinética para distintas energías del haz de electrones incidente; para 250 eV podemos ver que el área de la curva con energía cinética más probable de 4 eV aumenta cuando la temperatura de la muestra es de 400 K aunque luego vuelve a disminuir y a partir de 500 K aumenta de nuevo. Para los iones O^+ con energía cinética más probable de 8.2 eV, la curva aumenta con la temperatura. Para temperaturas de 300, 500 y 600 K, el área bajo las curvas de distribución de energía cinética de los iones que se desorben con energía cinética más probable de 8.2 eV, es mayor que el área correspondiente a los iones que se desorben con energía cinética más probable de 4 eV. Esto indica que a estas temperaturas, la desorción de oxígenos puente se ve más favorecida que la desorción de los oxígenos en el plano. A 400 eV, hay una sistemática subida de la intensidad de los átomos de oxígeno desorbidos procedente de lugares en el plano con la temperatura. La intensidad correspondiente a los átomos de oxígeno puente también aumenta según aumenta la temperatura, pero cuando ésta es de 700 K vuelve a disminuir en intensidad.

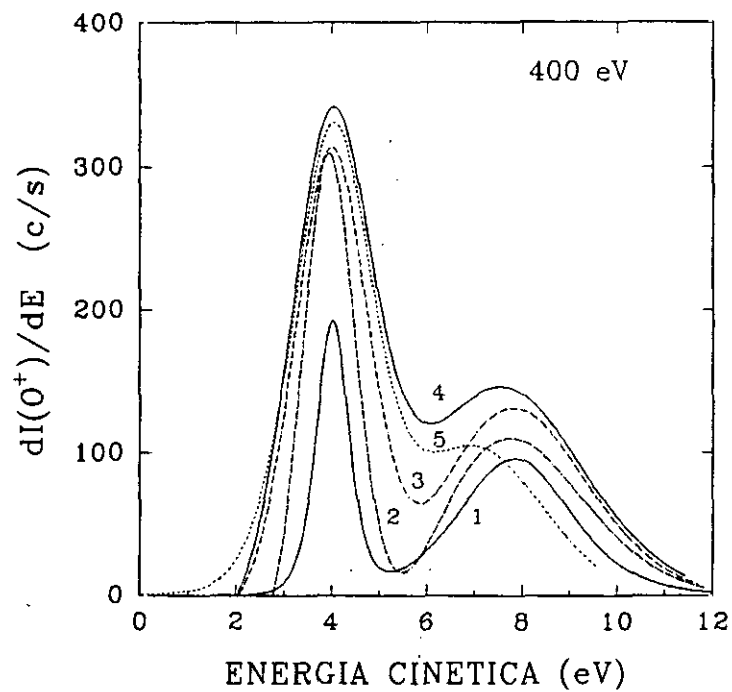
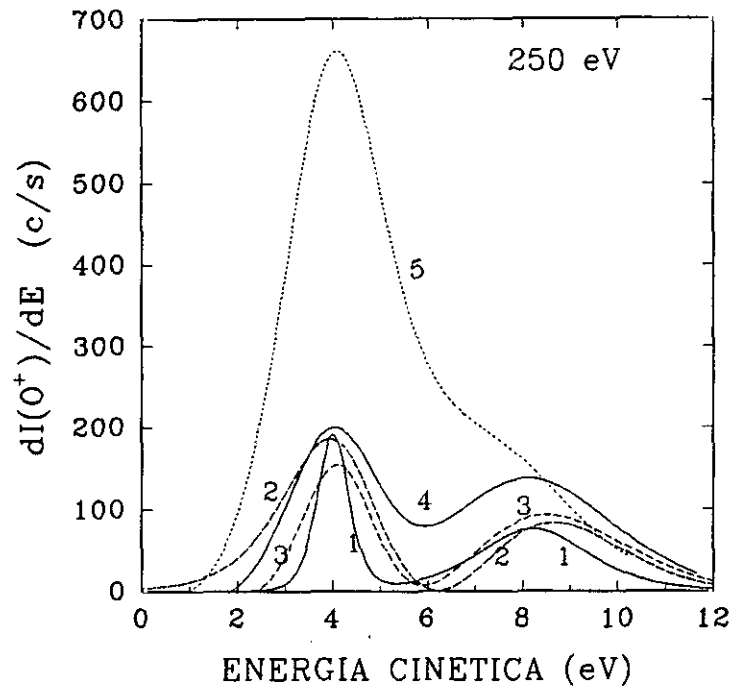


Fig.IV.20.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ manteniendo constante la temperatura a (1)300 K. (2)400 K. (3) 500 K (4) 600 K (5) 700 K. La energía del haz de electrones incidente es de 250 eV en la figura superior y 400 eV en la figura inferior.

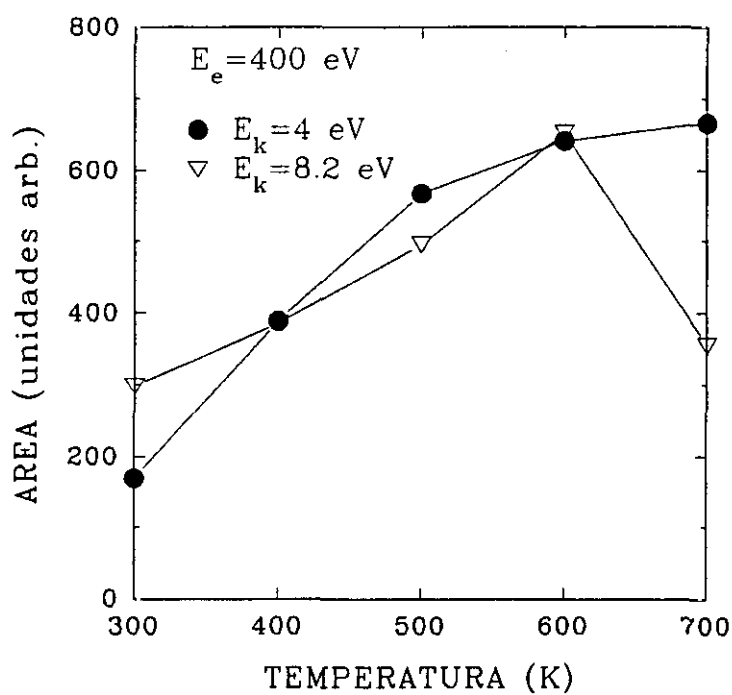
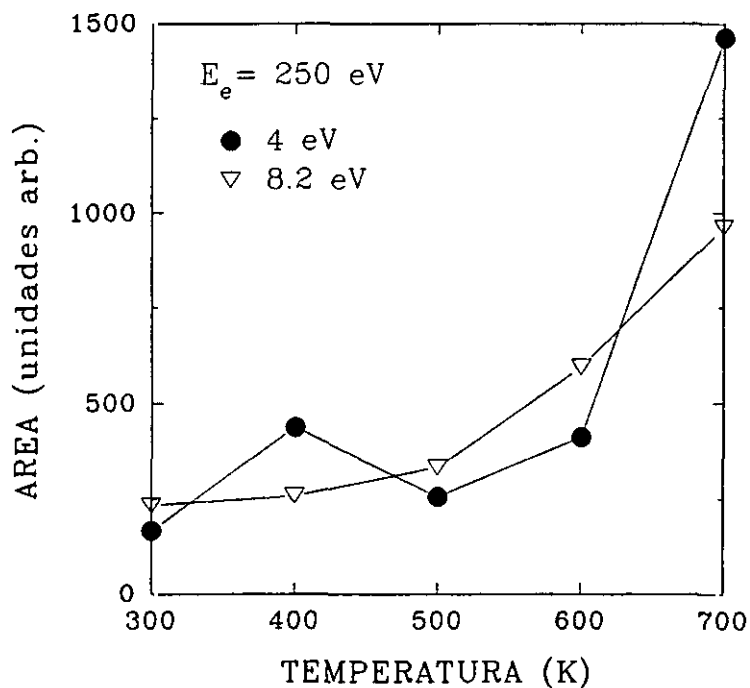


Fig. IV.21.: Área bajo las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) en función de la temperatura. La energía del haz de electrones incidente es de 250 eV (gráfica superior) y 400 eV (gráfica inferior).

En la figura IV.20. hemos observado que las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos presentan dos máximos; si se hace coincidir el primer máximo con un valor de energía cinética de 4 eV, se observa que según aumenta la temperatura de recocido a que se somete la muestra se produce un desplazamiento del segundo máximo hacia valores de la energía inferiores (ver fig. IV.22.), llegando para el caso de 400 eV a alcanzar los valores que, como hemos visto en el apartado IV.1 corresponden a los dos tipos de iones desorbidos de la superficie perfecta a temperatura ambiente, 4 y 7 eV. Como hemos mencionado anteriormente, este comportamiento indica que según aumenta la temperatura de recocido, los átomos de oxígeno puente se reordenan en la superficie de forma que a 700 K, la estructura es más estequiométrica.

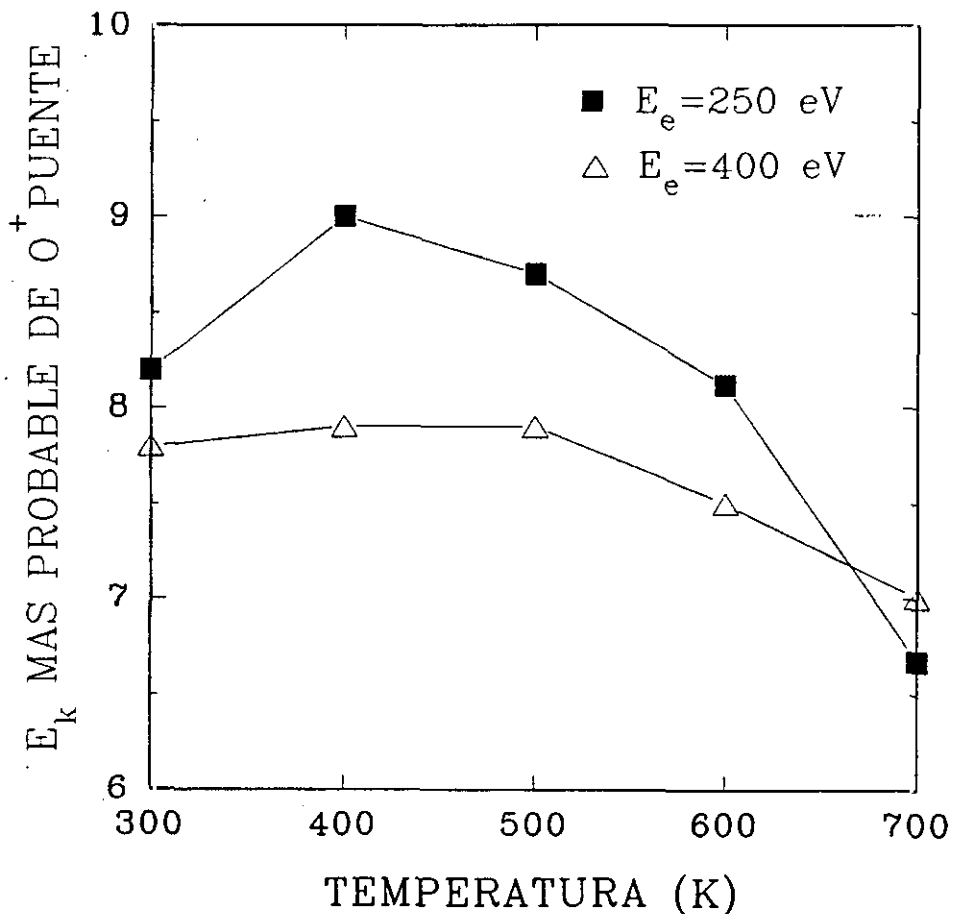
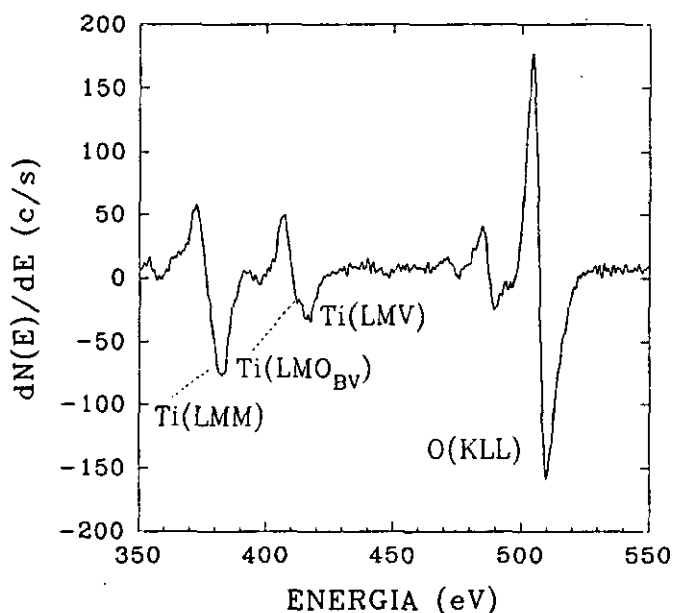


Fig. IV.22.: Variación de la energía cinética más probable de los iones O^+ emitidos de lugares puente de la superficie en función de la temperatura, cuando se ha alineado el valor de la energía cinética más probable de los iones que provienen de lugares en el plano de la superficie, a un valor de 4 eV.

IV.2.2. REGISTRANDO LOS ESPECTROS A TEMPERATURA AMBIENTE DESPUÉS DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO.

La superficie de partida fue una superficie de TiO_2 (110) cuyo espectro Auger se representa en la figura IV.23. La relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones O(KLL) y Ti(LMM) es de 2.5 y la relación entre las transiciones $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})$ /Ti(LMOV) de 5.2. Se sometió la muestra a tratamiento térmico calentándola durante 8 minutos a cada temperatura, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 950 K; el espectro Auger de la superficie se registró a temperatura ambiente después de cada recocido. En la figura IV.24. se puede ver la variación de la relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) con la temperatura de recocido a que se ha sometido la muestra; se pueden observar dos máximos en la relación a 500 y 800 K, en los que la cantidad de oxígeno en la superficie es mayor. Sin embargo, la relación entre las intensidades de las transiciones $\text{TiLMO}_{\text{BV}}/\text{Ti(LMV)}$ presenta una disminución paulatina desde una relación de 5.2 para la superficie antes de someter a tratamiento térmico hasta un valor de 3 después del tratamiento térmico a 950 K, tal y como se puede observar en la figura IV.25.. Esto significa que la relación de especies Ti^{+4} a especies Ti^{+3} ha disminuído por un factor de 1.7. Hay que hacer notar que cuando la temperatura de recocido es de 700 K se produce un aumento en el valor de la relación entre la intensidades interatómica a intraatómica, lo que significa un aumento en el grado de oxidación de la superficie, es decir el número de especies Ti^{+4} es máximo a esta temperatura. Esta relación vuelve a disminuir cuando se recuece a T superiores.

Fig. IV.23.: Espectro Auger de la superficie a temperatura ambiente, antes de someter a tratamientos de recocido.



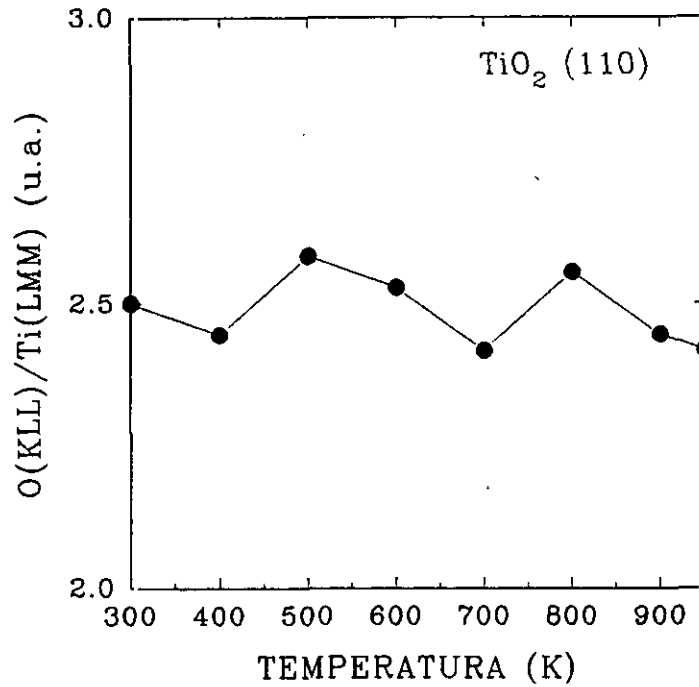


Fig. IV.24.: Variación entre la relación de intensidades pico a pico correspondientes a las transiciones Auger O(KLL) y Ti(LMM) en función de la temperatura de recocido.

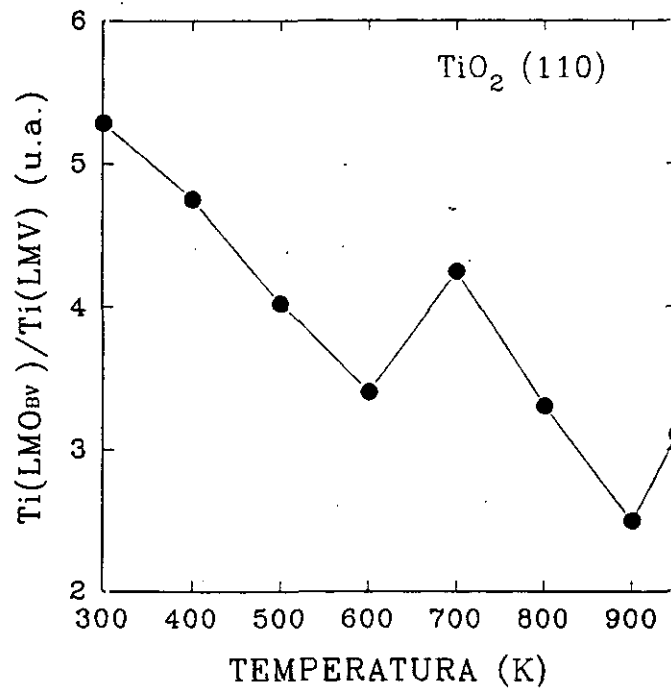


Fig. IV.25.: Variación de la relación entre intensidades pico a pico correspondientes a las transiciones Interatómicas $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})$ e Intraatómicas Ti(LMV) en función de la temperatura de recocido a que se somete la muestra.

Observando las variaciones que experimenta el área encerrada bajo las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ de la superficie de TiO_2 (110) perfecta respecto a la temperatura de recocido, tal y como se representa en la figura IV.26. vemos que a 250 eV de energía del haz de electrones incidente, el comportamiento tanto de los iones desorbidos con una energía cinética más probable de 4 eV como los que se desorben con una energía cinética más probable de 8.2 eV, es similar, presentando dos máximos en intensidad a temperaturas de recocido de 400 K y 700 K. Cuando el haz de electrones incidente con el que se induce la desorción es de 400 eV, el comportamiento de la curva es algo diferente aunque lo que se pone igualmente de manifiesto es el aumento en intensidad a 700 K y la posterior y brusca disminución para temperaturas mayores .

Para llegar a un mejor entendimiento del fenómeno, en la figura IV.27. se ha representado la relación entre el área encerrada bajo la curva de IED de los iones con energía cinética más probable de 4 eV y el área encerrada bajo la curva de distribución de energía cinética de los iones con una E_x más probable de 8 eV para los dos valores de la energía electrónica incidente mencionados, 250 y 400 eV. Hasta una temperatura de recocido de 700 K las dos curvas presentan un comportamiento similar, aumentando ligeramente, lo que indica una mayor proporción de O situados en el plano respecto de oxígenos puente. Para temperaturas de recocido mayores a 700 K la curva correspondiente a la energía electrónica incidente de 250 eV aumenta de forma muy acentuada, mientras que la de 400 eV no aumenta tanto.

Se puede concluir que para temperaturas de recocido mayores de 700 K se observa una disminución de los oxígenos puente mucho más acentuada que la disminución del número de oxígenos situados en el plano y que éste fenómeno es mayor cuando la energía electrónica incidente que produce la desorción es de 250 eV que cuando es de 400 eV. Para temperaturas de recocido mayores a 700 K, la despoblación de átomos de oxígeno puente es muy importante, la superficie queda con gran cantidad de vacantes de oxígeno y por tanto se está haciendo cada vez más defectiva. Es decir, el número de especies Ti^{3+} aumenta considerablemente.

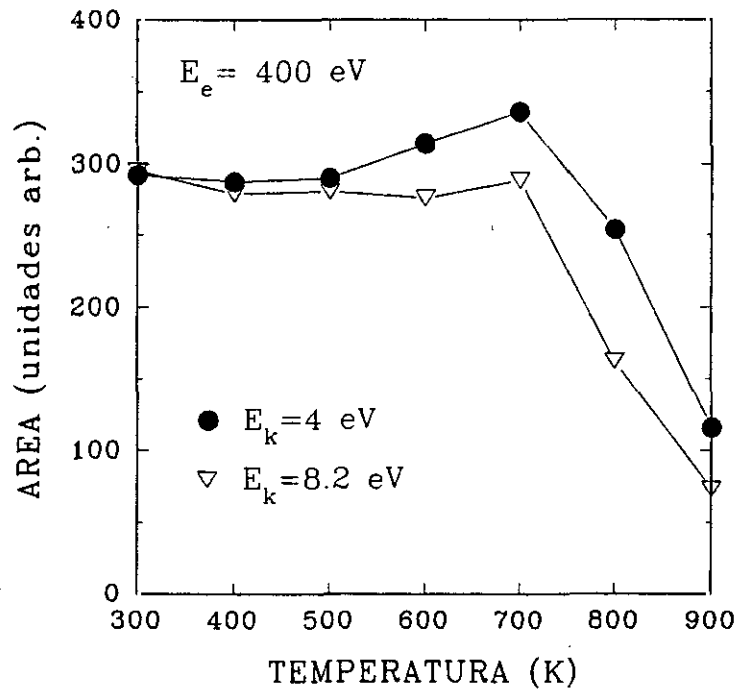
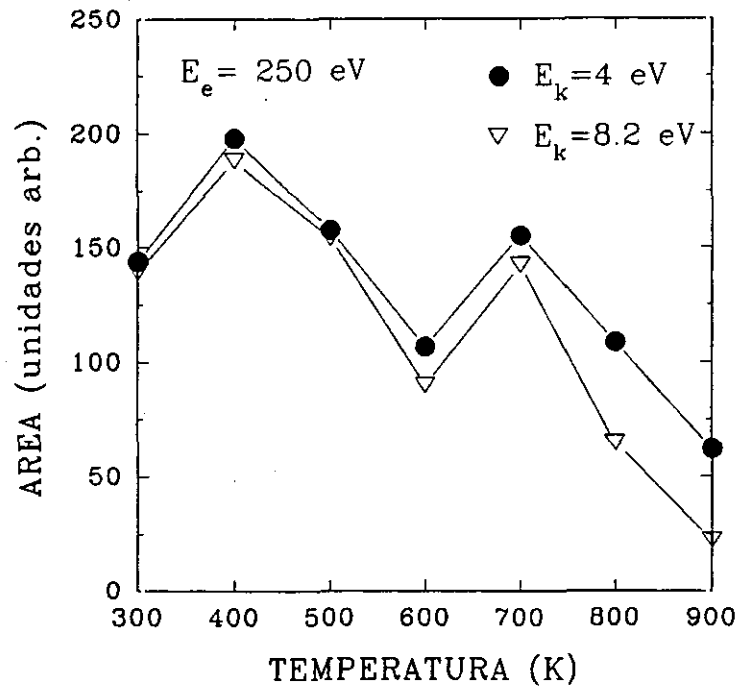


Fig. IV.26.: Variación del área encerrada bajo las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ en función de la temperatura de recocido de la muestra. En la gráfica superior la energía del haz incidente era de 250 eV y en la inferior de 400 eV .

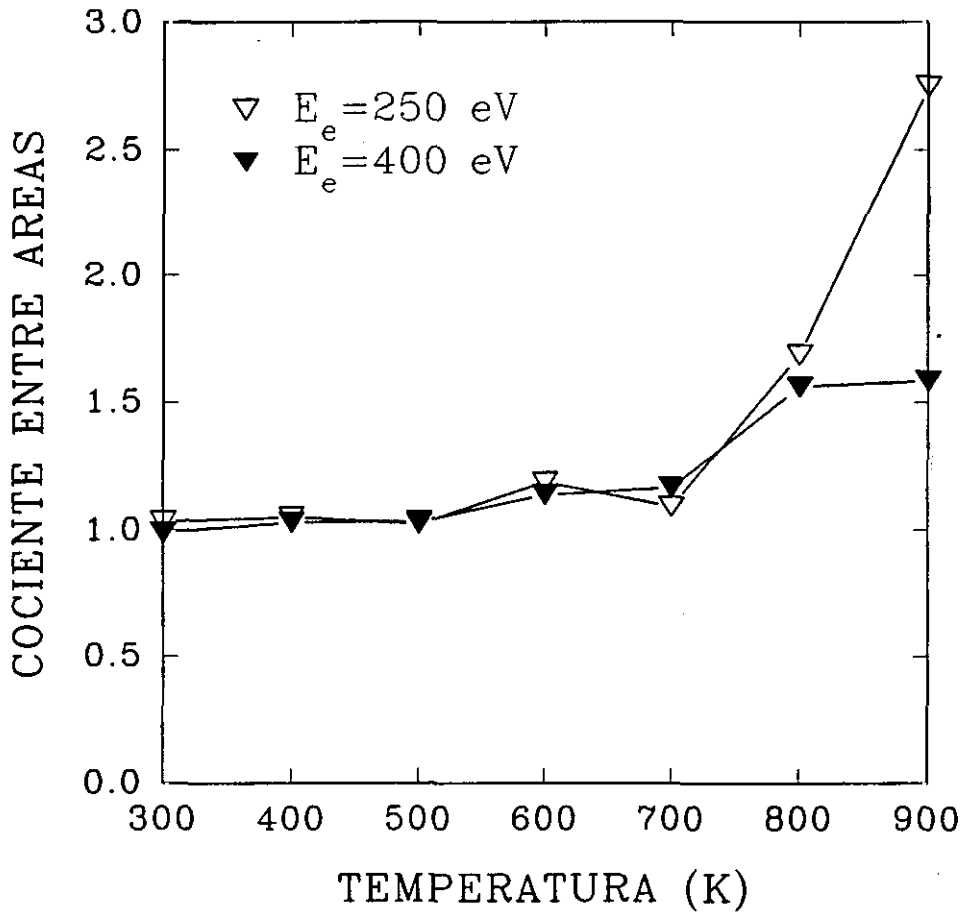


Fig. IV.27.: Cociente entre los valores de las áreas encerradas bajo las curvas de IED de los iones O^+ procedentes de lugares en el plano respecto a los iones procedentes de posiciones puente.

IV.2.3. CONCLUSIONES

1.- Manteniendo la temperatura constante.

- En el espectro Auger de la superficie, el comportamiento de la relación $\text{O(KLL)}/\text{Ti(LMM)}$ con la temperatura, muestra que a 700 K, la intensidad de oxígenos en la superficie es mucho más pequeña. Sin embargo a 800 K la intensidad de átomos de oxígeno superficial vuelve a aumentar. Se puede decir que hasta temperaturas de 700 K la tasa de desorción es mayor a la tasa de difusión de átomos de O desde el volumen de la muestra hacia la superficie; de esta forma, la intensidad de la señal $\text{O(KLL)}/\text{Ti(LMM)}$ disminuye porque cada vez hay menos átomos de O en la superficie. A partir de 700 K, la intensidad aumenta y esto se debe a que a esta temperatura, el proceso de difusión de los átomos de oxígeno del interior de la muestra hacia la superficie es elevado en relación con la desorción y se vuelve a poblar la superficie de átomos de oxígeno.

- Los experimentos de ESD dan información de lo que ocurre en la propia capa de la superficie; según aumenta la temperatura, aumenta la intensidad de iones O^+ desorbidos de la superficie; como no hemos podido calentar la muestra a temperaturas superiores a 700 K no sabemos cómo afecta el proceso de difusión. La forma de las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie, es con dos máximos que como ya se ha explicado, asignamos a iones procedentes de átomos de oxígeno en el plano, con una energía cinética más probable de 4 eV, y átomos colocados en lugares puente, con una energía cinética más probable de 8.2 eV; hemos visto que según aumenta la temperatura varía el valor de la energía cinética más probable y que para la muestra a una temperatura de 700K el valor de E_k más probable es el que corresponde a la superficie de TiO_2 estequiométrica como hemos visto en el apartado IV.1.

2.- Disminuyendo cada vez la temperatura para registrar los datos.

La relación entre las transiciones interatómica a intraatómica muestra un máximo en intensidad para una temperatura de 700 K, esto está de acuerdo con el

aumento en el grado de oxidación de la superficie cuando se recuece a esta temperatura. Para temperaturas de recocido superiores, el grado de oxidación sigue disminuyendo aunque a 900 K vuelve a aumentar. El comportamiento en la intensidad de los iones O^+ desorbidos de la superficie es análogo. Los experimentos realizados a una energía electrónica incidente de 250 eV muestran que a una temperatura de recocido de 700 K se produce un aumento de los átomos de oxígeno colocados tanto en lugares en el plano como en lugares puente (fig. IV.26.) aunque el aumento es menor en el caso de los átomos de oxígeno puente. Esto se puede explicar en base al proceso de difusión¹⁷ de los átomos de oxígeno desde el volumen, produciendo una superficie más perfecta que la inicial, los átomos de oxígeno que vienen del interior, rellenarán antes las vacantes existentes en el plano que las que hubiera en posiciones puente. Esto está de acuerdo con los experimentos de ESD de R. Kurtz⁴ donde se muestra la producción total de iones de oxígeno desorbidos de TiO_2 (110) defectiva en función de la temperatura de recocido. Se ve que presenta un máximo para una temperatura de 700 K y que para temperaturas mayores la producción de iones disminuye paulatinamente. Sin embargo, es a partir de 750 K cuando el diagrama LEED es apreciable, de forma que el diagrama que se observa más nítidamente es el que se obtiene tras una temperatura de recocido¹⁸ de 1000 K. Si el diagrama LEED muestra una superficie 1×1 es que la superficie está ordenada. Nuestros resultados experimentales sobre la producción de iones oxígeno mediante desorción estimulada por electrones están cualitativamente de acuerdo con los resultados publicados por R. Kurtz sobre una superficie inicialmente defectiva. Hay que hacer notar que nuestra superficie es inicialmente casi perfecta y lo que se trata de estudiar es su estabilidad, además en el trabajo mencionado han analizado la producción total de iones, esto es, posibles iones de F^+ , H^+ , OH^+ , además de los O^+ . Tanto para iones procedentes de lugares en el "plano" como de lugares "puente" la producción de iones desorbidos muestra en esencia el mismo comportamiento aunque existen variaciones dependiendo de la energía del haz de electrones incidente; a 400 eV el comportamiento es similar a la figura del trabajo mencionado aunque la primera bajada es más pequeña debido a que nuestra superficie es más perfecta. Cuando la temperatura de recocido alcanza los 700 K, la intensidad de los picos de oxígeno con valores de energía cinética más probable de 4 y 8.2 eV presentan también un máximo. A partir de esta temperatura la intensidad de iones disminuye de forma muy acentuada, disminuyendo la intensidad correspondiente a los átomos de oxígeno colocados en lugares puente más rápidamente que la de iones que proceden de lugares en el plano, esto significa que hay una despoblación de los átomos de

oxígeno de la superficie produciendo una superficie más defectiva. R. Kurtz interpreta la disminución en la corriente iónica después de 700 K como debida a la formación de planos superficiales en escalones que tienen una menor probabilidad de emisión que los sitios defectivos. De acuerdo con las medidas de LEED de la superficie a 700 K podría haber una mezcla de estructuras 1x1 y 1x2 o una superficie escalonada como Kurtz propuso en sus experimentos de ESD y ESDIAD. Desafortunadamente en nuestro caso no pudimos hacer recocidos a temperaturas superiores debido al gran calentamiento del soporte de muestras y los problemas derivados del aumento de la presión del sistema, por tanto no podemos decir si el recocido de la superficie a temperaturas de 1100 K podría restablecer la estequiometría de la superficie. De los experimentos de LEED se propuso¹⁹ que una superficie que presenta un diagrama 1 x 2 es una superficie defectiva en la que se han quitado las filas de átomos de oxígeno puente. Sin embargo de nuestros experimentos solo podemos deducir que el recocido de una superficie perfecta inicial produce la desorción tanto de oxígenos en el plano como puentes, así a temperaturas mayores de 700 K la superficie podría tener estructuras formadas por vacantes de O tanto en los oxígenos en el plano como puentes, esto es, una superficie con átomos de titanio cuatro y cinco veces coordinados.

Así, de los resultados obtenidos se puede concluir que a una temperatura de recocido de 700 K se produce un máximo en la emisión de iones O^+ procedentes tanto de lugares en el plano con una energía cinética de 4 eV como de átomos procedentes de lugares puente con una energía cinética de 7 eV. Las dos corrientes iónicas presentan la misma tendencia a disminuir a temperaturas de recocido superiores, y esto se interpreta como una disminución de la cantidad global de oxígenos en la superficie. Si tenemos en cuenta los resultados de otros autores con las técnicas de LEED y ESDIAD, podríamos avanzar más allá de nuestras evidencias experimentales y aventurar que no es que al aumentar la temperatura a un valor mayor a 700 K la superficie sea más defectiva, si no que la reconstrucción superficial hace que disminuya la eficiencia de ionización.

IV.3. INFLUENCIA DEL BOMBARDEO ELECTRÓNICO EN LA ESTRUCTURA. DAÑADO ELECTRÓNICO.

La mayoría de las técnicas de superficie tales como la espectroscopía de electrones Auger, AES, difracción de electrones de baja energía, LEED, etc. utilizan haces electrónicos como excitación primaria del proceso. Estos electrones pueden modificar la estructura de la superficie así como la del adsorbato, de forma que el fenómeno a estudiar se modifica cuando actúa el bombardeo electrónico. El principal objetivo de la serie de experimentos que presentamos en este apartado, ha sido investigar el daño electrónico sobre la superficie de TiO_2 (110) mediante las técnicas de desorción estimulada por electrones y espectroscopía de electrones Auger con el fin de averiguar cómo se modifican tanto la estequiometría superficial como la química de la superficie y cual es la mínima dosificación electrónica para producir una modificación apreciable de la superficie. Mediante la espectroscopía de electrones Auger controlamos la estequiometría de la superficie, mientras que las especies superficiales se estudiaron mediante las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ emitidos en los experimentos de desorción estimulada por electrones.

Sometimos la muestra a distintos tipos de bombardeo electrónico. Por una parte se estudió el efecto que produce sobre la muestra un haz de electrones procedentes de un cañón de electrones con una energía de 250 eV manteniendo una corriente electrónica en muestra de $0.5 \mu\text{A}$. Cada cierto intervalo de tiempo se tomaron espectros de distribución en energía de los iones O^+ desorbidos como consecuencia de este bombardeo electrónico para distintas energías del haz de electrones incidente: 40 eV, 100 eV, 250 eV y 400 eV y manteniendo una corriente en muestra constante de 100 nA. Por otra parte, también se hizo un estudio de la influencia sobre la superficie de un haz de electrones de alta energía, 3 KeV. En este caso la corriente en muestra también fue de $0.5 \mu\text{A}$. Se analizó esta influencia mediante los espectros de AES, a 3 KeV y con una corriente en muestra de 100 nA.

La dosificación electrónica se expresa por:

$$\eta = \frac{I^-}{A} * t$$

Siendo:

- η : la dosis electrónica en C/cm^2
- I : la corriente electrónica en muestra expresada en amperios (A).
- t : el tiempo que se somete la muestra a bombardeo en segundos.
- A : el área de la muestra que está sometida a bombardeo, o lo que es lo mismo, el área del "spot" que produce el haz de electrones sobre la muestra, expresado en cm^2 .

Puesto que el haz de electrones más energético (3 KeV) tiene un diámetro de $25 \mu\text{m}$, el área que abarca es muy pequeña y por lo tanto la dosis electrónica por unidad de tiempo es entonces de $1.1 \cdot 10^{-1} \text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Para el haz con una energía de 250 eV, el diámetro del haz es de 2 mm y por tanto la dosis electrónica por segundo es mucho más pequeña, del orden de $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Según se describe a continuación, cuando analizamos la influencia del bombardeo electrónico sobre la superficie mediante espectroscopía de electrones Auger, necesitamos un valor muy alto de la dosificación para observar alguna variación apreciable en las relaciones entre las transiciones Auger. Esto es porque la sección eficaz de ionización disminuye con el valor de la energía del electrón incidente. Cuando estudiamos el efecto del haz de electrones sobre las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la muestra mediante ESD, vemos que esta técnica es mucho más sensible a la superficie y necesitamos bajos valores de la dosificación para observar cambios apreciables en la forma de la distribución de energía cinética de los iones.

IV.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

La figura IV.28. corresponde al espectro Auger de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ casi perfecta, después de haber sido limpiada y reestablecida su estequiometría. La máxima relación entre las transiciones Auger $\text{Ti}(\text{LMO}_{\text{BV}})/\text{Ti}(\text{LMV})$ fue de 3, y se mantuvo constante tras posteriores oxidaciones, por lo que asumimos que la superficie estaba saturada y se trataba de una superficie casi perfecta. La relación $\text{O}(\text{KLL})/\text{Ti}(\text{LMM})$ fue de 2.6.

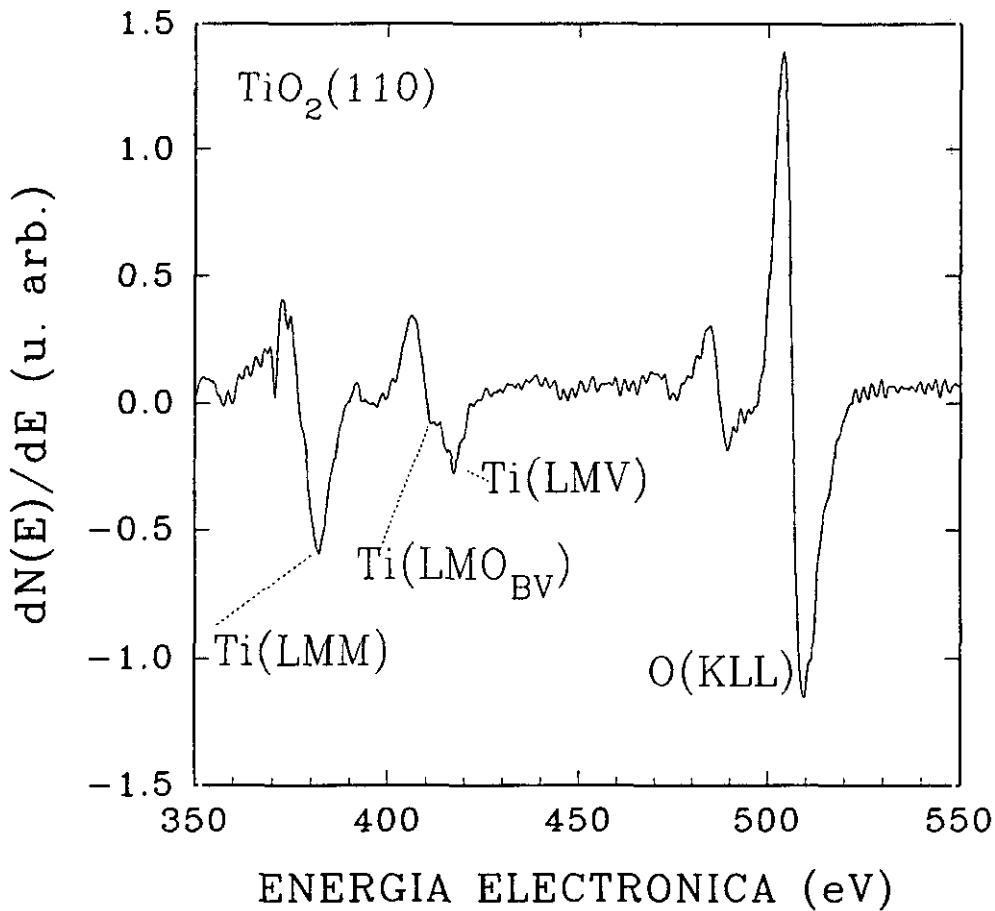


Fig.IV.28.: Espectro Auger de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ perfecta antes ser sometida a bombardeo electrónico.

Sometimos la muestra a bombardeo electrónico con un haz de electrones con una energía de 3 KeV y manteniendo un corriente en muestra de $0.5 \mu\text{A}$. Cada cierto intervalo de tiempo registramos un espectro Auger de la superficie. Así, pudimos medir las intensidades pico a pico de las transiciones AES O(KLL), Ti(LMM), Ti(LMV) y Ti(LMV_{BV}) y determinar su variación con respecto a la dosis electrónica en la muestra. En la figura IV.29. se representa la variación de las relaciones entre las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) y Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV) en función de la dosis electrónica. La relación O(KLL)/Ti(LMM) disminuye con el bombardeo electrónico; de forma que después de 1120 C/cm^2 de dosis electrónica la relación O(KLL)/Ti(LMM) ha disminuido en un 77%. Esto es consecuencia de la despoblación de los átomos de oxígeno de la superficie. La relación Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV) también decrece con el

bombardero y lo hace de forma más rápida puesto que la transición Ti(LMV) crece a expensas de la transición $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})$ como puede verse en la figura IV.30. En esta misma figura se observa que la transición interatómica $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})$ decrece en un 28% a los 1120 C/cm^2 de dosificación electrónica. Esta diferencia respecto al porcentaje de decrecimiento de los oxígenos superficiales deducido de la transición $\text{O(KLL)}/\text{Ti(LMM)}$ significa que los átomos de oxígeno superficiales experimentan en parte un modificación significativa en sus enlaces con los cationes iniciales Ti^{4+} de forma que cambia la química de la superficie. La mayor parte de esta disminución de la transición $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})$ es sin embargo, consecuencia de la despoblación de los átomos de oxígeno de la superficie; esto hace que aparezcan electrones en la banda de valencia del Ti, puesto que los cationes Ti^{4+} se transforman en cationes Ti^{+n} con $n < 4$, y es por esto que la transición Ti(LMV) aumenta en intensidad según aumenta la dosificación electrónica.

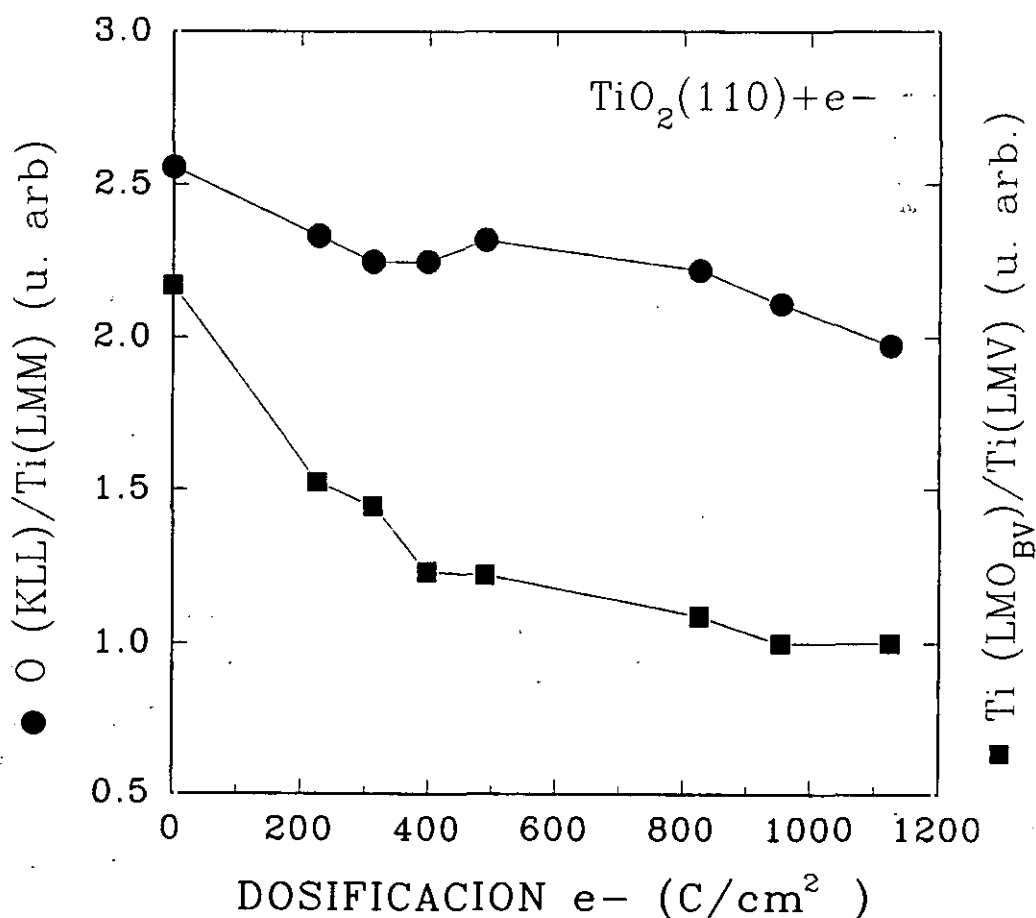


Fig. IV.29.: Relaciones $\text{O(KLL)}/\text{Ti(LMM)}$ y $\text{Ti(LMO}_{\text{BV}})/\text{Ti(LMV)}$ en función de la dosis electrónica

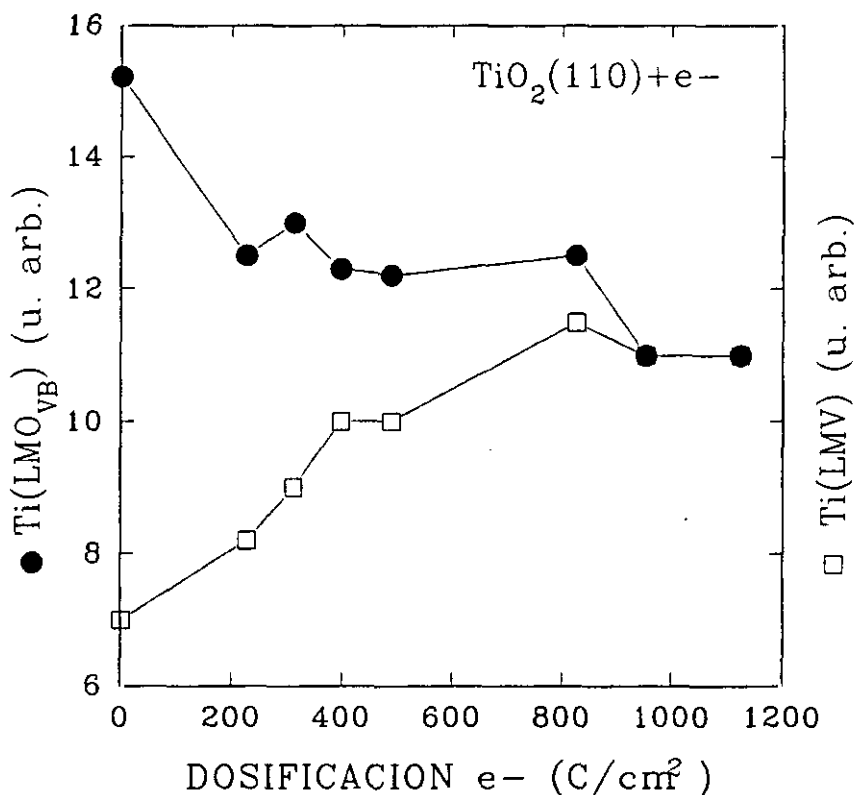
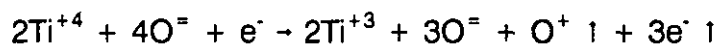


Fig. IV.30.: Intensidades pico a pico de las transiciones Auger Ti(LMO_{VB}) y Ti(LMV) en función de la dosificación electrónica.

Este experimento sugiere entonces la siguiente reacción superficial:



que está de acuerdo con el mecanismo de desorción de Feibelman-Knotek en el que como consecuencia de la excitación electrónica en un nivel interno de un átomo de Ti⁺ por un electrón incidente, se produce la desorción de un ión O⁺ de la superficie, haciendo que el átomo de titanio quede en forma de Ti³⁺. En el proceso se emiten también 3 electrones Auger. Así, el bombardeo electrónico sobre la muestra de TiO₂(110) estequiométrica disminuye la concentración de átomos de oxígeno, de forma que la superficie se va haciendo cada vez más defectiva, y además cambia el estado químico superficial. En la figura IV.31. se puede ver el espectro AES superficial después de haber sometido la muestra a una dosis electrónica de 1120 C/cm₂.

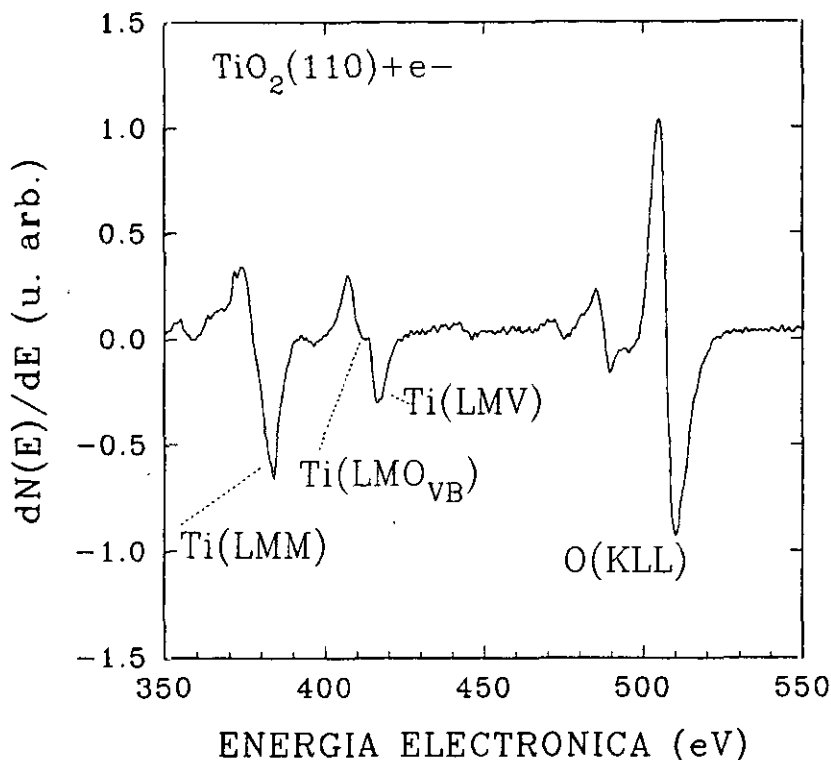


Fig. IV.31.: Espectro Auger de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ después de haber sido expuesta a una dosis electrónica de 1120 C/cm^2 .

Se puede determinar el valor de la sección eficaz total que indica la probabilidad de que un electrón incidente con una cierta energía produzca la desorción de un ión o un neutro (O^+ , O). Según la ecuación (18) del apartado II.1.3., se tiene que:

$$\frac{I^+(x, t)}{I_0^+(x)} = \exp \left[- \left(\frac{I^- * \sigma}{A * e} \right) * t \right]$$

Calculando el valor de la sección eficaz total de la variación de la relación entre las intensidades de las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) y Ti(LMO_{VB})/Ti(LMV) con respecto al tiempo de bombardeo electrónico, fig IV.29., el resultado es $6.4 \cdot 10^{-23} \pm 0.6 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ y $2.5 \cdot 10^{-22} \pm 1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ respectivamente. No se obtiene el mismo resultado en el valor de la sección eficaz total para las transiciones O/Ti e inter/intra puesto la dos relaciones no tienen en cuenta las mismas especies.

IV.3.2. DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA CINÉTICA DE LOS IONES O⁺ DESORBIDOS.

Como hemos visto anteriormente, las curvas de distribución de energía cinética de los iones O⁺ desorbidos de la muestra de TiO₂ (110), presentan una forma con dos máximos, uno a una energía cinética más probable de 4 eV, que se ha asociado con iones que procedían de átomos colocados en lugares en el plano en la superficie, y otros iones más energéticos que provienen de átomos de oxígeno colocados en lugares puente. Como la técnica de desorción estimulada por electrones es sensible a la primera o segunda capa de la superficie, hemos analizado la influencia que tiene el bombardeo electrónico en la superficie, utilizando bajas dosis electrónicas, con una haz de electrones con una energía de 250 eV y manteniendo una corriente en muestra de 0.5 μ A. Hemos estudiado la variación en las curvas de distribución de energía cinética de los iones desorbidos para distintas energías del haz de electrones incidente: 40, 100, 250 y 400 eV, con una corriente en muestra de 100 nA. Para 40 y 100 eV, las curvas de distribución de energía cinética presentan un sólo máximo y no experimentan cambios significativos con la dosificación electrónica.

En la figura IV.32. se representan las curvas de distribución de energía cinética de los iones O⁺ desorbidos de la muestra por el efecto de un haz de electrones de 250 eV (figura superior) y 400 eV (figura inferior) en función de la dosis electrónica. Las curvas están indicadas según la dosis electrónica a la que ha sido expuesta la superficie, siendo : (1) Sin ser sometida a bombardeo electrónico, esto es, 0 C/cm². (2) $0.95 \cdot 10^{-2}$ C/cm². (3) $1.90 \cdot 10^{-2}$ C/cm². (4) $2.85 \cdot 10^{-2}$ C/cm². (5) $7.69 \cdot 10^{-2}$ C/cm². Se pueden observar los dos máximos con valores de energía cinética más probable de 4 eV y 8.2 eV. Según se va sometiendo la muestra a bombardeo electrónico vemos que se va produciendo una disminución significativa de la intensidad, además, se observa un desplazamiento del valor de la energía cinética más probable del segundo máximo hacia valores mayores. Esto está relacionado con que la superficie se va haciendo cada vez más defectiva y como consecuencia, las interacciones del ión que se desorbe son los átomos vecinos varían con la geometría superficial, de forma que si disminuye su número, disminuye la interacción y la energía cinética sería mayor. Este fenómeno es inverso al observado en el apartado anterior cuando la superficie se iba haciendo cada vez más perfecta al aumentar la temperatura de recocido.

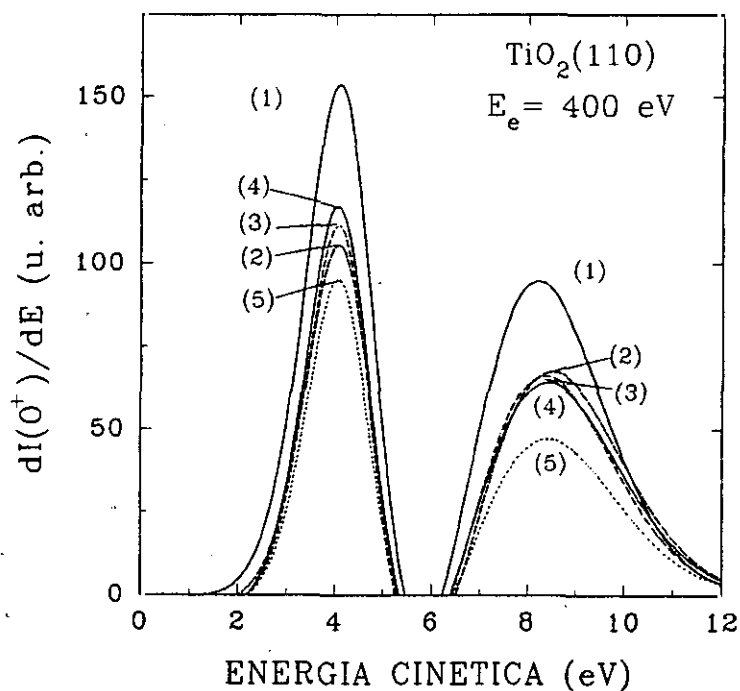
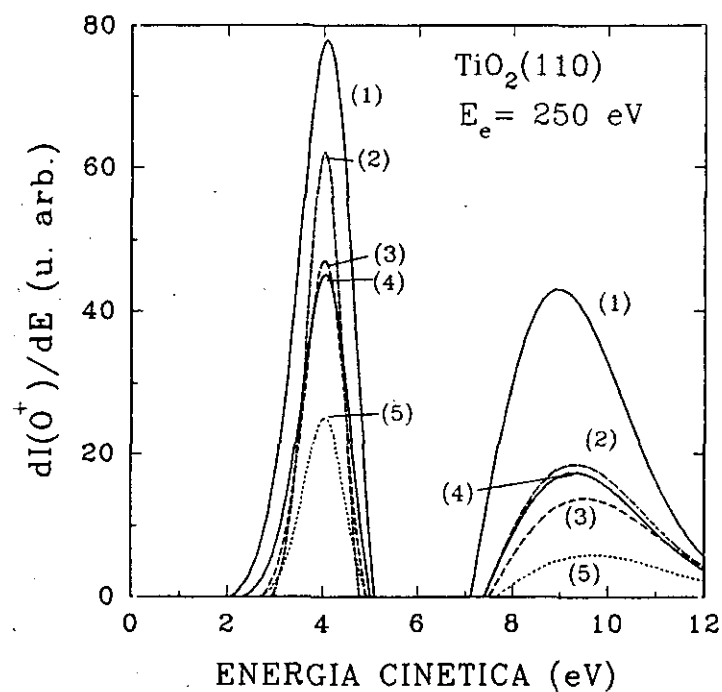


Fig. IV.32.: Distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos tras someter la muestra a una dosificación de (1) 0 C/cm^2 . (2) $0.95 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$. (3) $1.90 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$. (4) $2.85 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$. (5) $7.69 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$, a las energías electrónicas señaladas.

Comparando las curvas realizadas a 250 y 400 eV (Fig. IV.32.), vemos que la distribución en energía también depende de la energía del electrón incidente, puesto que a 400 eV las curvas son más intensas y las intensidades relativas de los picos cambian. Esto está relacionado con el comportamiento de la eficiencia de producción de iones al variar la energía del haz de electrones incidente tal como se ha explicado en el apartado IV.1. y que está relacionada con la influencia en el proceso de desorción de los electrones secundarios. Esto se puede ver más claramente en la figura IV.33. en la que se han representado los valores del área que encierran las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ superficiales que salen emitidos con valores de energía cinética más probable de 4 eV y 8.2 eV en función del bombardeo electrónico, para una energía electrónica incidente de 250 eV (figura superior) y para 400 eV (figura inferior). Se puede ver que para una alta dosificación electrónica y a una energía electrónica incidente de 250 eV, la intensidad de las dos clases de iones emitidos, a 4 eV y a 8.2 eV, disminuye prácticamente de la misma forma. Esto significa que las dos clases de iones tienen, para altos valores de dosificación electrónica, la misma sección eficaz de ionización por ESD. Para una dosis electrónica de $2.85 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ se observa un aumento en intensidad. A una energía electrónica de 400 eV, vemos que el pico correspondiente a iones emitidos con una energía cinética de 8.2 eV se comporta de una forma análoga al experimento a 250 eV, sin embargo, el máximo correspondiente a 4 eV se comporta de un modo diferente. Este aumento de intensidad para un valor de la dosificación electrónica de $2.85 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ puede tener dos posibles explicaciones; por una parte podría tratarse de un aumento en la cantidad de átomos de oxígeno en el plano debido probablemente a una reconstrucción de la superficie a este valor específico de dosis electrónica, y por otra, podría ser un aumento en la producción de iones debido al efecto de los electrones secundarios.

Se puede calcular el valor de la sección eficaz para la desorción de iones y neutros procedentes de los átomos de oxígeno situados tanto en lugares en el plano como en lugares puente para las dos energías del haz de electrones indicadas, 250 eV y 400 eV. De la ecuación (18) del apartado II.1.3. se tiene que:

	250 eV	400 eV
O^+ en el plano.	$1.1 \cdot 10^{-17} \pm 0.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	$7.4 \cdot 10^{-18} \pm 0.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
O^+ puente.	$1.3 \cdot 10^{-17} \pm 0.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	$5.1 \cdot 10^{-18} \pm 0.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$

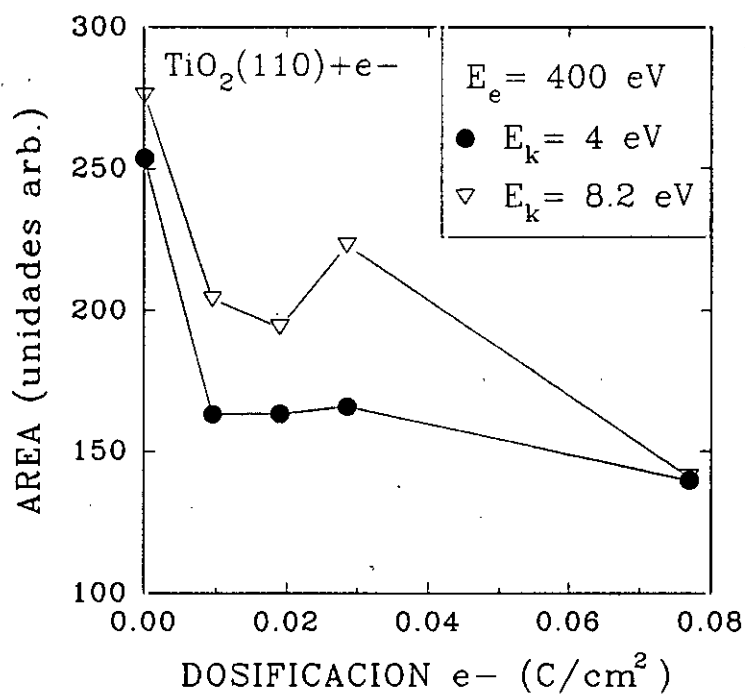
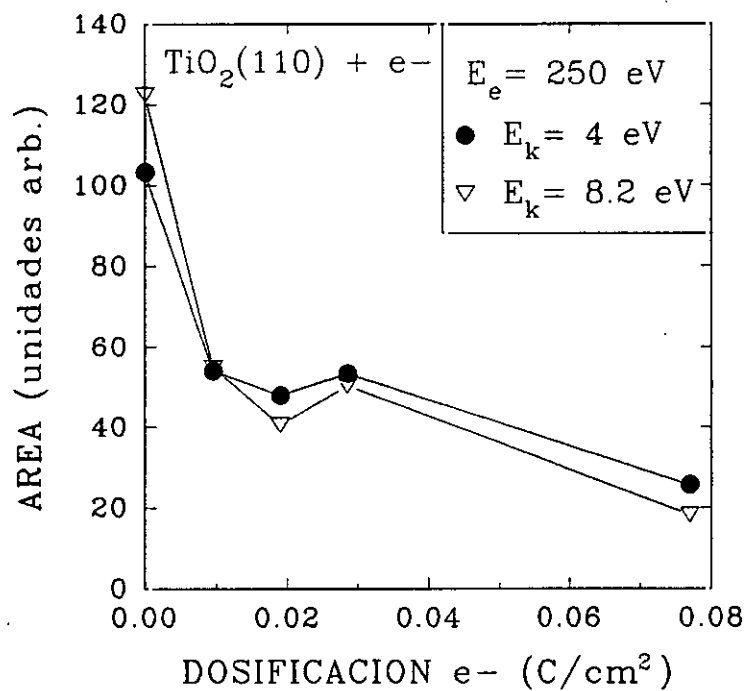


Fig. IV.33.: Intensidad de corriente iónica O^+ en función de la dosificación electrónica para los dos picos con máximos a valores de energía cinética de 4 y 8.2 eV, a las energías electrónicas indicadas.

IV.3.3. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este apartado se pueden resumirse en:

- El daño electrónico de la superficie de TiO_2 (110) produce inicialmente una rápida despoblación de los átomos de oxígeno de la superficie debido al proceso de desorción estimulada por electrones, seguida de una disminución mucho más lenta.

- A un cierto valor de la dosis electrónica ($2.85 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$) se produce un aumento en la producción de iones O^+ superficiales debido a un proceso de reconstrucción superficial.

- La dosificación electrónica mediante AES y mediante ESD no es comparable debido a la diferencia en energía del haz de electrones incidente, 3000 eV para la emisión Auger y 250 eV para ESD.

- Se han determinado las secciones eficaces totales tanto para la emisión de electrones Auger como para de iones O^+ procedentes tanto de lugares en el plano como de sitios puente, para las energías electrónicas de 3000 eV para los electrones Auger y 250 eV y 400 eV para los iones O^+ :

A 3000 eV :

$$\sigma = 6.4 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \pm 0.6 \cdot 10^{-23} \quad \text{para la transición O/Ti.}$$

$$\sigma = 2.5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \pm 1 \cdot 10^{-22} \quad \text{para la transición Inter/Intra.}$$

A 250 eV :

$$\sigma = 1.1 \cdot 10^{-17} \pm 0.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad \text{para } \text{O}^+ \text{ procedentes del plano.}$$

$$\sigma = 1.3 \cdot 10^{-17} \pm 0.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad \text{para } \text{O}^+ \text{ procedentes de sitios puente.}$$

A 400 eV :

$$\sigma = 7.4 \cdot 10^{-18} \pm 0.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad \text{para } \text{O}^+ \text{ procedentes del plano.}$$

$$\sigma = 5.1 \cdot 10^{-18} \pm 0.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad \text{para } \text{O}^+ \text{ procedentes de sitios puente.}$$

- La energía de los electrones incidentes tiene un efecto selectivo en la desorción de las dos clases de átomos de oxígeno, siendo mayor la eficiencia de ionización de los átomos de oxígeno cuando el haz de electrones incidente tienen una energía electrónica de 250 eV que cuando la energía incidente es de 400 eV, fenómeno que se explica en base a la mayor probabilidad de ionización de los átomos de oxígeno puente por los electrones secundarios.

Referencias.

1. R. L. Kurtz, R. Stockbauer y T. E. Madey.
Desorption Induced by Electronic Transitions. DIET II. Eds. W. Brening y D. Menzel.
Springer Verlag p.89 (1984).
2. Y. W. Chung, W. J. Lo y G. A. Somorjai.
Surf. Sci. **64**, 588 (1977).
3. R. L. Kurtz.
J. Vac. Sci. Technol. **A4(3)**, 1248 (1986).
4. R. L. Kurtz.
Surf. Sci. **177**, 526 (1986).
5. R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, E. Román y J. L. de Segovia.
Surf. Sci. **218**, 178 (1989).
6. D. R. Warbuton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincott y G. Thornton.
Surf. Sci. **269/270**, 305 (1992).
7. R. L. Kurtz, R. Stockbauer y T. E. Madey.
Desorption Induced by Electronic Transitions. DIET III. Eds. R. H. Stulen y M. L. Knotek.
Springer - Verlag. p. 109 (1987).
8. C. N. R. Rao y D. D. Sarma.
Phys. Rev. B **25**, 2927 (1982).
9. S. Nishigaki.
Surf. Sci. **125**, 762 (1983).
10. Ph. Avorius, R. Walkup, R. Kawai, D. M. Newns y N. D. Lang.
Desorption Induced by Electronic Transitions. DIET III. Eds. R. H. Stulen y M. L. Knotek.
Springer - Verlag. p. 144 (1987).
11. R. E. Walkup y R. L. Kurtz.
Desorption Induced by Electronic Transitions DIET III, Eds. R. H. Stulen y M. L. Knotek.
Springer - Verlag, p. 160 (1987).
12. V. E. Henrich y R. L. Kurtz.
Phys. Rev. B **23**, 6280 (1981).
13. P. F. Kane y G. B. Larrabee.
Characterization of Solid Surfaces. Plenum Press. New York-London., p. 539 (1978).
14. R. L. Gerlach y A. R. DuCharme.
Surf. Sci. **32**, 329 (1972).
15. F. L. Hutson, D. E. Ramaker, V. M. Bermudez y M. A. Hoffbauer.
J. Vac. Sci. Technol. A **3(3)**, 1657 (1985).

16. E. Bertel, R. Stockbauer y T. E. Madey.
Surf. Sci. **141**, 355 (1984).
17. V. E. Henrich.
Progr. Surface Science **9**, 143 (1979).
18. R. H. Tait y R. V. Kasowski.
Phys. Rev. B **20**, 5178 (1979).
19. Preben J. Moller y Ming-Cheng Wu.
Surf. Sci. **224**, 265 (1989).

Capítulo V.

V. Reactividad de SO₂ con TiO₂ (110).

Puesto que a temperatura ambiente no se observa¹ interacción de SO₂ sobre la superficie de TiO₂ (110) perfecta, hemos adsorbido SO₂ a baja temperatura (153 K) con el fin de investigar y caracterizar la intercara formada mediante ESD. Según se ha comentado en el capítulo 1.2, hay estudios previos de NEXAFS² utilizando radiación sincrotrón de la intercara TiO₂/SO₂ a baja temperatura, sobre la evolución del adsorbato en la superficie según aumenta la temperatura, han visto que el SO₂ se quimisorbe a 105 K y luego evoluciona hacia especies sulfato cuando se calienta a altas temperaturas (450 K), pasando antes por un estado intermedio en el que predominan, para una temperatura de 135 K, las especies sulfito. La principal diferencia de nuestro trabajo con respecto a este estudio previo es que nosotros trabajamos a una temperatura de 153 K. La motivación de este estudio es probar mediante ESD si en esas condiciones el SO₂ se adsorbe en la superficie perfecta y si lo hace de forma molecular o disociándose. En este capítulo se investigan los cambios en la intercara formada TiO₂/SO₂ con el tratamiento térmico analizando las variaciones en la producción de iones mediante ESD con el fin de comparar nuestro modelo de adsorción-desorción con el propuesto en el estudio de NEXAFS. Se estudia la formación de la capa de SO₂ adsorbida a baja temperatura y se analizan los resultados obtenidos de las curvas de eficiencia de producción de iones O⁺ y de las curvas de distribución de energía cinética de los iones emitidos, comparándolos con los correspondientes a la superficie de TiO₂ (110) limpia. Después se describen los experimentos del tratamiento térmico a que se somete la capa de SO₂ adsorbida y más tarde se analizan las conclusiones a que se llega tras este estudio.

V.1. ADSORCIÓN A BAJA TEMPERATURA (153 K).

V.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

Para realizar los experimentos de adsorción de SO_2 , se preparó una muestra según el procedimiento indicado en el apartado III.2.3. hasta obtener una superficie de TiO_2 (110) considerada perfecta. Para controlar el estado y la composición superficial³ obtuvimos el espectro Auger de la superficie después de haber sido oxidada. En la figura V.1. se puede observar que tenemos una superficie sin contaminantes; el grado de oxidación de la superficie se puede controlar mediante la relación Auger $\text{Ti(LMM)}/\text{O(KLL)}$ que es de 1.7 y la relación entre las transiciones inter e intra-atómicas a 417 eV es de 4/1, lo que corresponde con TiO_2 estequiométrico. Ver figura V.2..

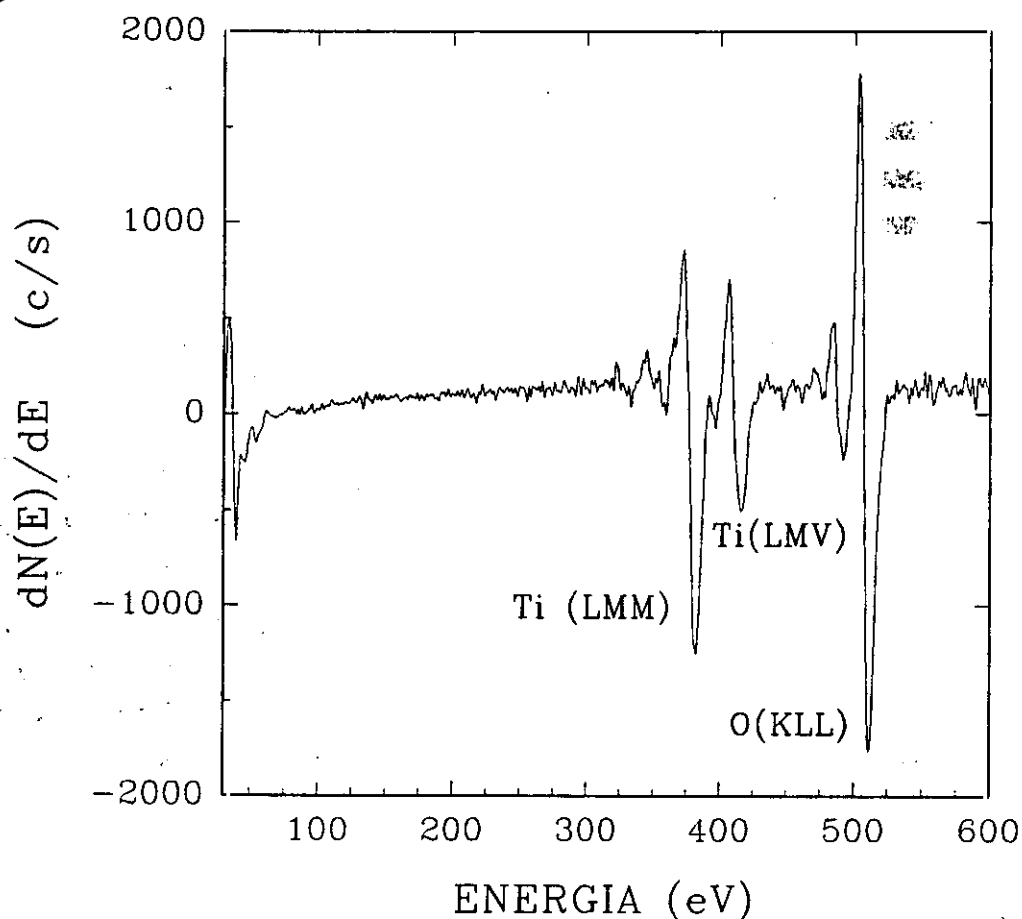


Fig. V.1.: Espectro Auger de la superficie limpia.

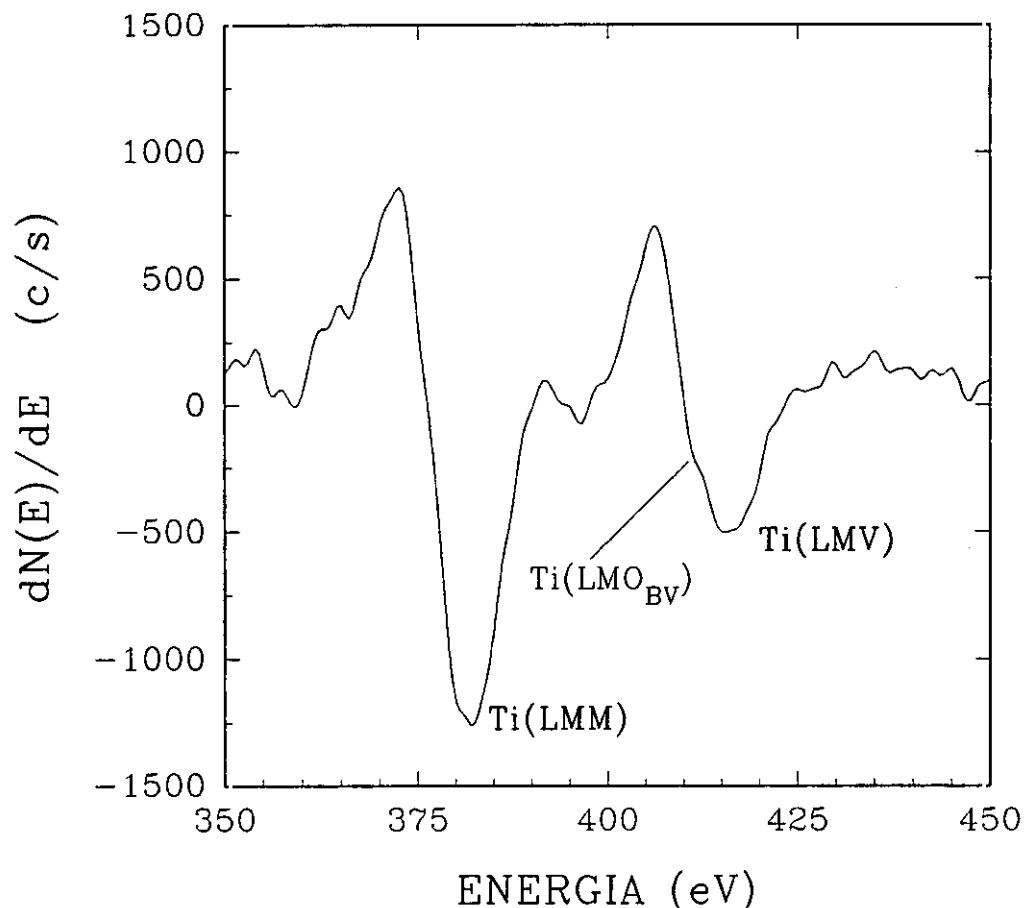


Fig. V.2.: Transiciones Interatómica e intraatómica en la superficie de TiO_2 (110) perfecta.

La presencia de otros contaminantes en la superficie no detectables mediante AES como el H^+ y el F^+ , se controló mediante el espectro ESD de los iones superficiales, registrando la intensidad de los iones desorbidos con una determinada relación m/e. La intensidad de estos contaminantes se puede reducir por debajo del 10% de la intensidad del pico de O^+ hasta un valor que depende de las condiciones del sistema de ultra-alto vacío en cada momento. En estos experimentos de adsorción de SO_2 a baja temperatura, (153 K), la intensidad de H^+ fue menor del 1% respecto al pico del O^+ .

Para conocer el estado superficial de la muestra antes de la adsorción, se registró la distribución de energía de los iones O^+ emitidos para distintas energías del haz de electrones incidente, desde 20 eV hasta 400 eV; la corriente en muestra fue

de 100 nA ($1.2 \cdot 10^{-6}$ A/cm²) para evitar el daño por el bombardeo electrónico en la superficie. De estos datos se pueden obtener las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ que nos sirven para conocer la excitación del nivel a que se debe la desorción del ión.

Para iniciar el experimento de adsorción de SO_2 , se enfrió la muestra haciendo pasar nitrógeno líquido tal como se describió en el apartado III. Cuando la temperatura de la muestra llegó a su mínimo valor, 153 K, se enfrentó su superficie al dosificador de gas. Tras la exposición a SO_2 el espectro Auger (Ver figura. V.3.) revela la presencia de una estructura a 150 eV que se identifica con la transición S(LVV) y que es consistente con adsorción no dissociativa⁴. Cuando después de posteriores exposiciones a SO_2 no aumentó la intensidad del pico, se asumió que se había llegado a la saturación donde la relación Auger O(KLL)/Ti(LMM) aumenta desde el valor de 1.7 para la superficie limpia hasta 1.9.

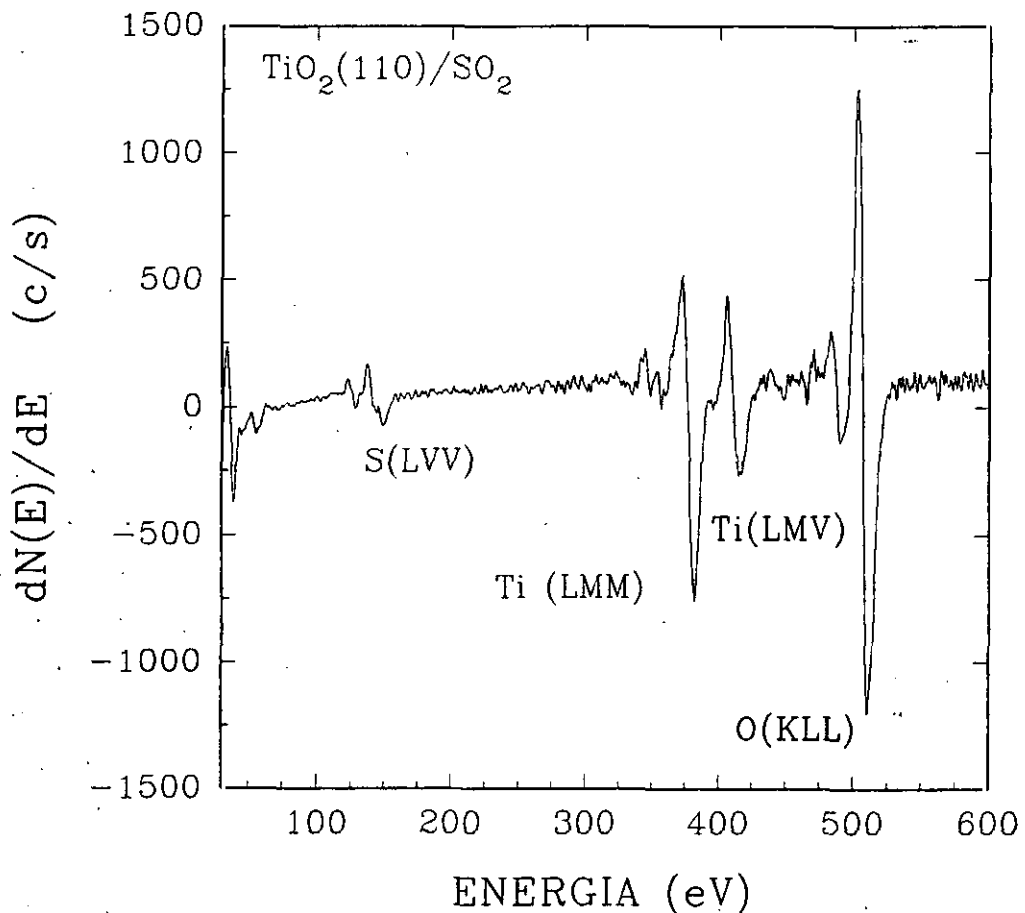


Fig. V.3.: Espectro Auger de la superficie de TiO_2 saturada con SO_2 .

La determinación del cubrimiento de SO_2 en la superficie de TiO_2 (110) se obtuvo en base a que en el experimento previo de NEXAFS² a 105 K se obtuvo una relación entre las intensidades de las transiciones Auger S/Ti de 0.3 que correspondía con un cubrimiento de 0.4 ML. Como nuestros experimentos se realizaron con una muestra similar, se puede obtener de una forma elemental el valor del cubrimiento correspondiente a nuestra relación S/Ti que es de 0.2, obtenemos un cubrimiento de 0.27 ML lo que está de acuerdo con el cubrimiento a la misma temperatura obtenido en los experimentos de NEXAFS mencionados.

V.1.2. ENERGÍA UMBRAL DE FORMACIÓN DE IONES ("Threshold")

En la figura V.4 se representan las curvas de eficiencia de producción de iones tanto de la superficie limpia (1) como después de dosificar con SO_2 a 153 K (2). En este capítulo, la obtención de estas curvas de eficiencia se ha realizado punto a punto, obteniendo para distintos valores de energía del haz de electrones incidente, la curva de distribución en energía de los iones O^+ . En la figura V.4. se ha representado la eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de la muestra para un valor del potencial retardador del espectrómetro de masas de 0 eV que deja pasar todos los iones. Para la superficie limpia, la forma de la curva es similar a la encontrada en el capítulo IV para la superficie perfecta. Se observa un aumento de intensidad común para las dos curvas a una energía de 35 eV que corresponde⁵ con la excitación del nivel Ti 3p de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior, así mismo se observa una inflexión a 100 eV y un máximo a 175 eV que indican un aumento en la eficiencia de producción de iones y que hemos asociado a un efecto debido a la excitación de átomos de titanio debida bien a electrones primarios que han sido retrodispersados de una capa del volumen de la muestra, bien a electrones secundarios producidos en una capa atómica más interna que produce un aumento de la desorción de átomos de O^+ . Igual que en las curvas presentadas en el capítulo anterior, se observa un aumento en la eficiencia de producción de iones a partir de una valor en la energía del haz de electrones incidente de 300 eV.

Después de saturar con SO_2 se observa un segundo aumento en intensidad a una energía del haz de electrones incidente de 165 eV que corresponde con la

excitación del nivel electrónico S 2p. La eficiencia de producción de iones O^+ para la superficie saturada aumenta de nuevo después de una energía electrónica de 230 eV lo que se puede identificar con la excitación del nivel S 2s a 229 eV. Existe, pues, evidencia de una adsorción no disociativa puesto que existen iones O^+ que salen desorbidos por la excitación de los niveles internos del azufre S 2p y S 2s.

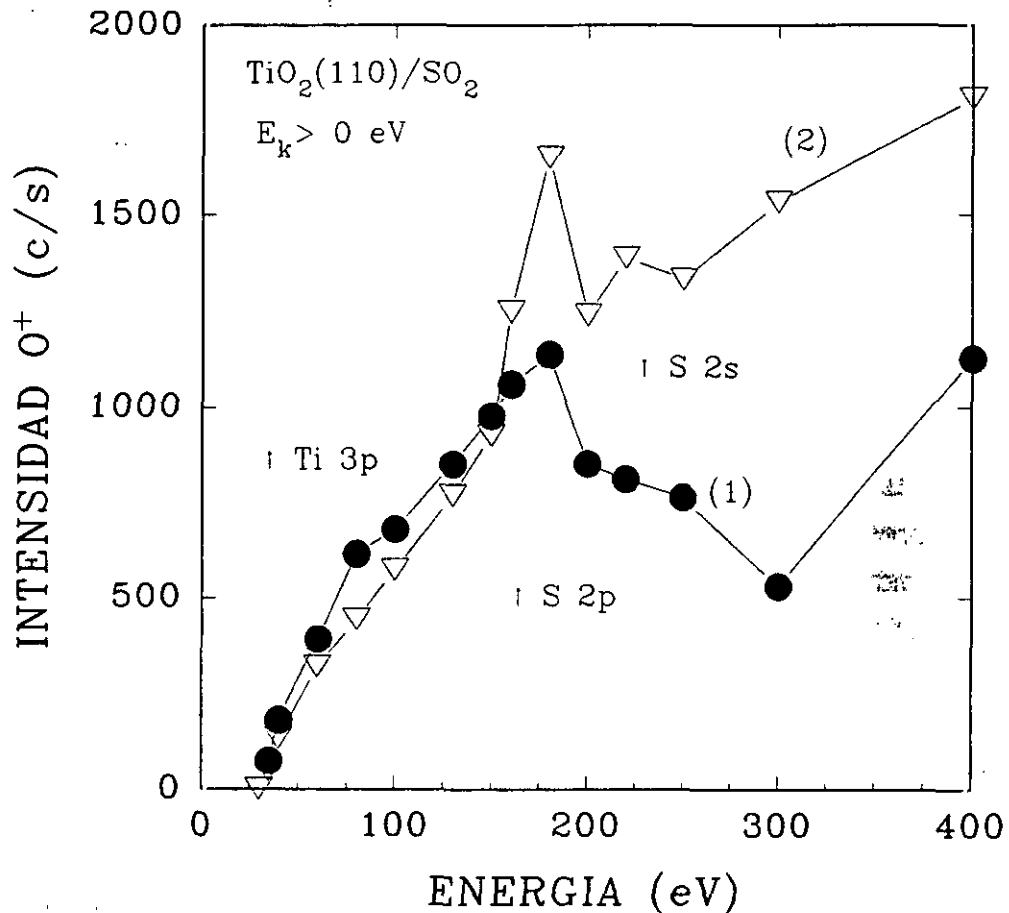


Fig. V.4.: Curva de eficiencia de producción de iones O^+ de superficie en función de la energía del electrón incidente para la superficie limpia (1) y saturada con SO_2 (2).

En la figura V.5. se representan las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ obtenidas considerando un potencial retardador en el espectrómetro de masas de 5 eV, correspondiente a iones O^+ desorbidos con una energía mayor o igual a 5 eV. Se puede observar que también se emiten iones O^+ del SO_2 como resultado de la excitación del nivel S 2p con energía cinética mayor de 5 eV.

Para valores de la energía electrónica incidente menores a 150 eV, se puede observar para los dos valores del potencial retardador, una disminución en la intensidad de los iones O^+ desorbidos tras la adsorción de SO_2 , esto significa que los iones O^+ emitidos para valores de la energía cinética menores de 150 eV, tienen su origen en la excitación de los átomos de titanio superficiales, de forma que la adsorción de una molécula de SO_2 sobre un átomo de Ti cinco veces coordinado, provoca un apantallamiento que hace que la eficiencia de producción de iones O^+ disminuya.

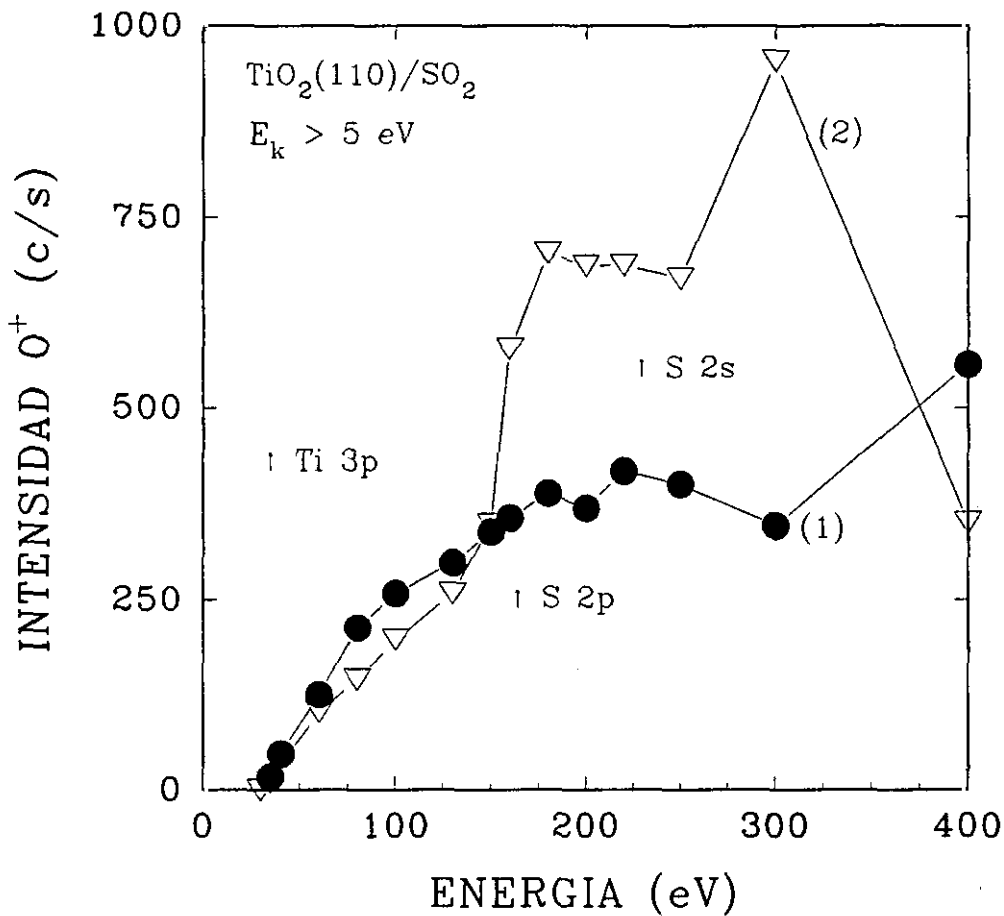


Fig. V.5.: Curva de eficiencia de producción de iones O^+ superficiales con energía cinética mayor o igual a 5 eV para la superficie limpia (1) y saturada con SO_2 (2).

V.1.3. ENERGÍA CINÉTICA DE LOS IONES O^+ DESORBIDOS.

La distribución de energía cinética de los iones muestra que el SO_2 induce a la formación de iones superficiales de O^+ con energía cinética más probable de 2 eV. La distribución de energía cinética de la superficie saturada presenta tres energías cinéticas más probables a 2, 4 y 7.2 eV mientras que la superficie limpia inicial está caracterizada por energías cinéticas más probables de 4 y 7.2 eV. En la fig. V.6 se puede observar el espectro de distribución de energía cinética de los iones superficiales de O^+ desorbidos electrónicamente para distintas energías del haz de electrones incidente. La escala de energía se ha corregido teniendo en cuenta la diferencia en la función de trabajo en la muestra. El verdadero cero en energía se determinó realizando un análisis de la distribución de energía cinética de iones CO^+ de la fase gas, esto es, introduciendo en la campana una presión de CO , registrando la distribución en energía de los iones a $m/e=28$ y diferenciando el espectro obtenido. En este experimento asumimos que las moléculas tienen una energía cinética de 0.026 eV correspondiente a la temperatura del sistema de 293 K.

Las curvas de distribución de energía cinética para la superficie limpia a energías electrónicas entre 50 y 400 eV están dominadas por una estructura de doble pico con un máximo a 4 y otro a 7.2 eV según se ha visto en el apartado IV. A una energía electrónica de 400 eV el primer pico se desplaza a 4.8 eV. A una energía de 35 eV solo hay un pico con una energía cinética más probable de 4 eV. Cuando la superficie se saturó a 153 K, la distribución de energía cinética de los iones reveló grandes cambios. La fig. V.7. muestra el espectro de distribución de energía cinética de los iones O^+ a las energías electrónicas incidentes señaladas. Como resultado de la adsorción de SO_2 se observa que a partir del momento en que el haz de electrones primario tiene energía suficiente como para excitar el nivel 2p del azufre y producir la emisión de un ión de oxígeno, la forma de las curvas de distribución de energía cinética de los iones desorbidos cambia drásticamente. Mientras que según se puede ver en la figura V.7. para energías electrónicas menores a 164 eV (35 y 60 eV) solo se aprecia una disminución en la intensidad de los iones emitidos, pero se sigue conservando la estructura. Para valores de energía de excitación electrónica mayores se observa, para energías entre 0 y 5.5 eV, una amplia estructura que no se había observado para la superficie limpia. Un análisis del perfil de esta estructura correspondiente a 250 eV de energía del haz de electrones primario muestra que se

puede ajustarse por dos picos, uno con energía cinética más probable de 4 eV y otro de 2 eV (Fig. V.8.). Así, la adsorción de SO_2 induce una nueva estructura a 2 eV que domina la anterior posición del pico a 4 eV. Otro resultado muy importante de estos experimentos es que la estructura a una energía cinética de 7.2 eV aumenta en intensidad por un factor de 1.7 para una energía electrónica de 250 eV. Sin embargo para un valor de energía de electrónica de 400 eV, se produce un decrecimiento relativo de la relación entre las intensidades pico a pico del máximo.

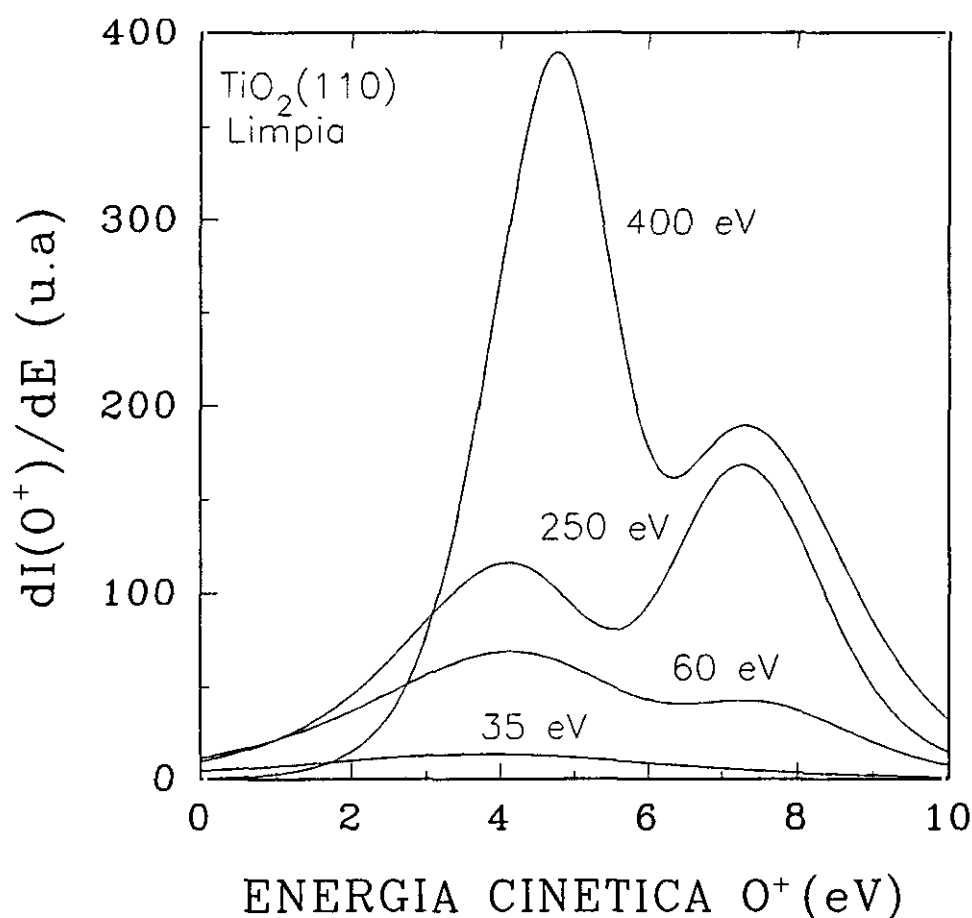


Fig. V.6.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos, para distintas energías del haz de electrones incidente, en la superficie limpia.

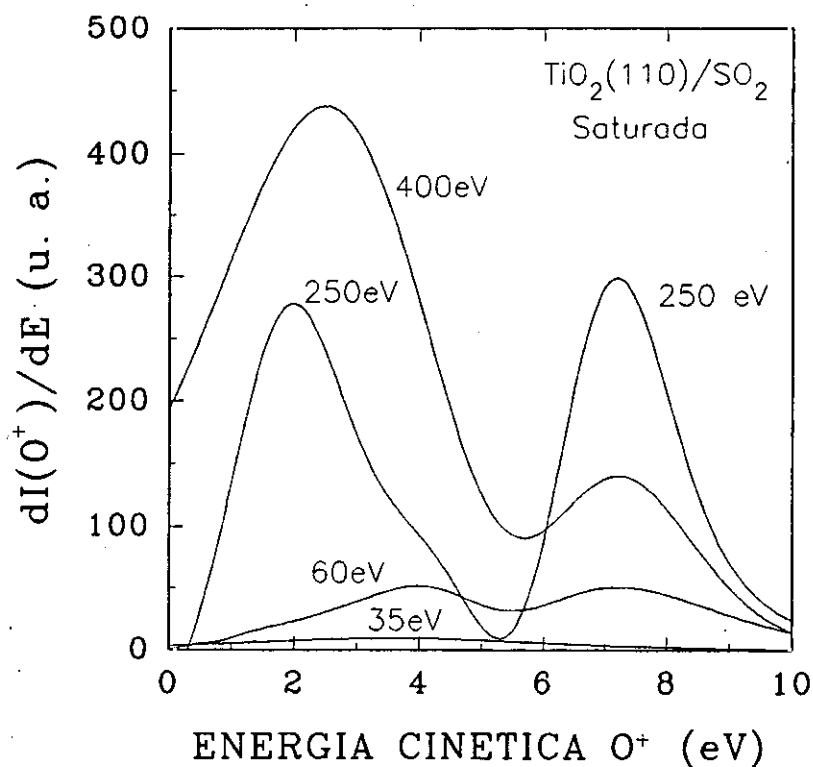


Fig. V.7.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ cuando la superficie ha sido saturada con SO_2 para distintas energías del haz de electrones incidente.

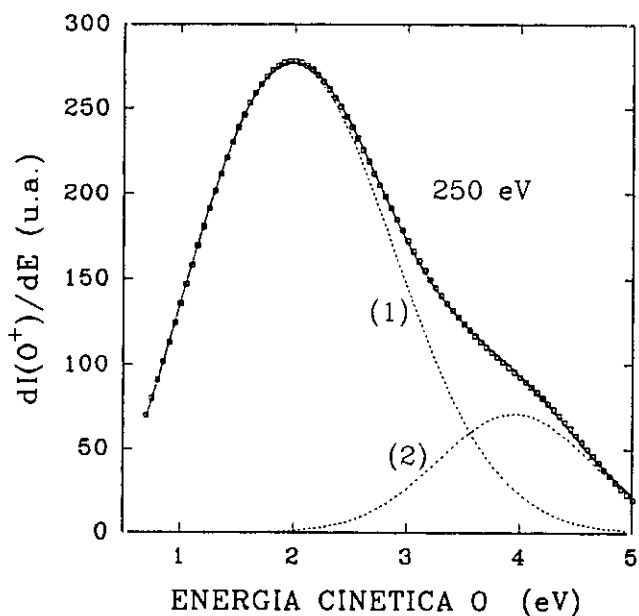


Fig. V.8.: La primera estructura de la curva correspondiente a una energía del haz de electrones incidente de 250 eV se ha ajustado por dos picos con máximos a 2 y 4 eV.

V.2. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA CAPA ADSORBIDA.

V.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

Después de los experimentos de adsorción de SO_2 a baja temperatura se estudió la estabilidad de la capa adsorbida después de que la muestra alcanza la temperatura ambiente y después de haberla calentado a 450 K durante 10 minutos. En cada caso, se ha caracterizado la superficie con espectroscopía Auger para observar los cambios en el cubrimiento de SO_2 o posibles cambios en el estado de oxidación de la superficie (Fig. V.9.). También se han estudiado los cambios en la eficiencia de producción de iones O^+ y en las curvas de distribución de energía cinética a distintas energías del haz de electrones incidente. Cuando se calienta la superficie a la temperatura ambiente, el cubrimiento de SO_2 decrece hasta un valor de 0.17 ML, como se puede deducir del espectro Auger que muestra la gráfica de la izquierda de la fig. V.9.. El posterior calentamiento a 450K (gráfica situada a la derecha), no revela un decrecimiento significativo del cubrimiento, puesto que la intensidad del pico de S no ha disminuido. Esto es consistente con que las especies superficiales pueden estarse modificando, los datos de NEXAFS sugieren que se modifican formando especies sulfito, SO_3^{2-} .

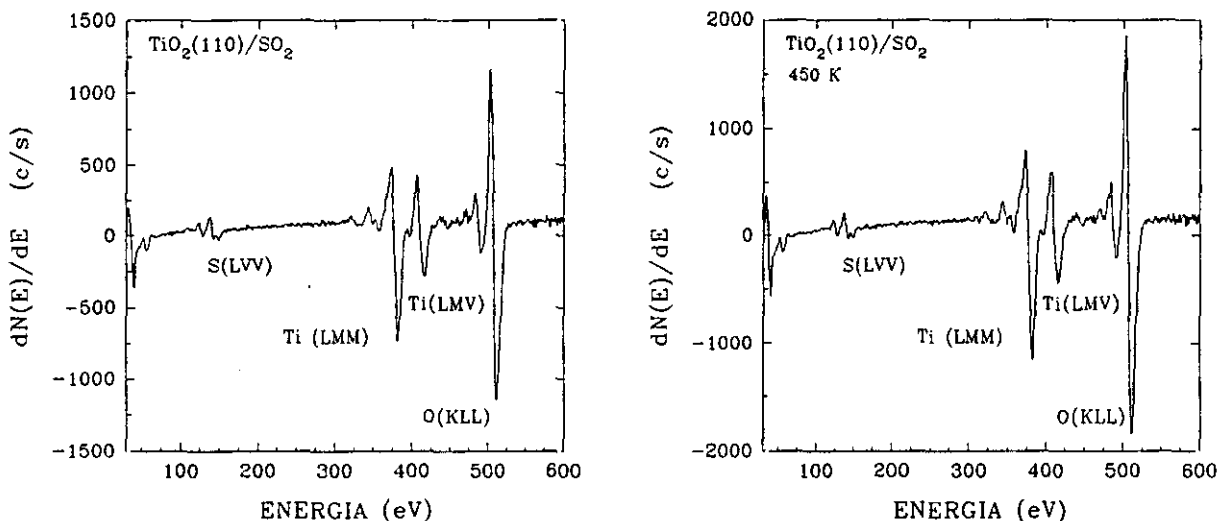


Fig. V.9.: Espectros Auger para la superficie después de calentar a temperatura ambiente (izquierda) y después del recocido a 450 K (derecha.).

V.2.2. ENERGÍA UMBRAL DE FORMACIÓN DE IONES.

Según se puede observar en la figura V.10., cuando la capa adsorbida se calienta primero a T ambiente y después a 450 K, se observa un sistemático decrecimiento de la intensidad de O^+ aunque la subida a 165 eV correspondiente a la transición S 2p no desaparece completamente.

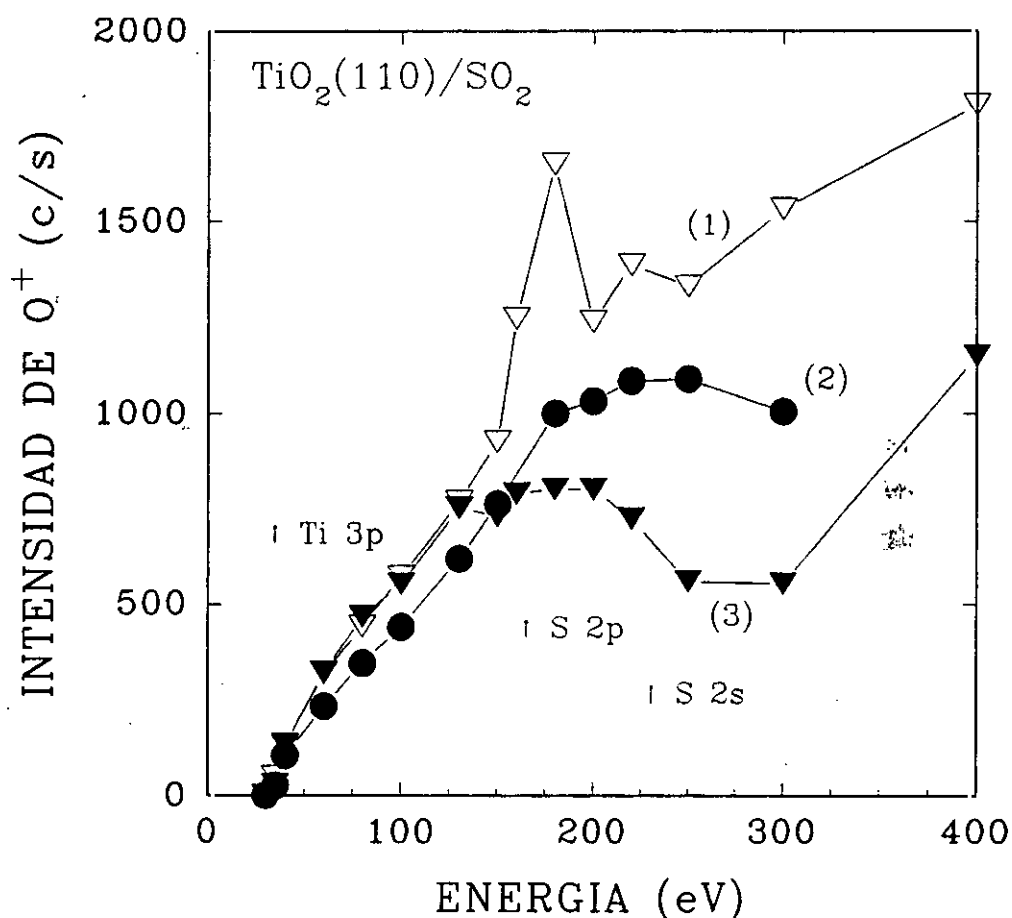


Fig. V.10.: Curvas de eficiencia total de producción de iones O^+ para la superficie: (1) Después de saturar con SO_2 a 153 K. (2) Después de calentar a temperatura ambiente. (3) Después de recocer a 450 K.

Cuando se analizan los iones desorbidos con energía cinética mayor o igual que 5 eV, el espectro resultante es el de la figura V.11.

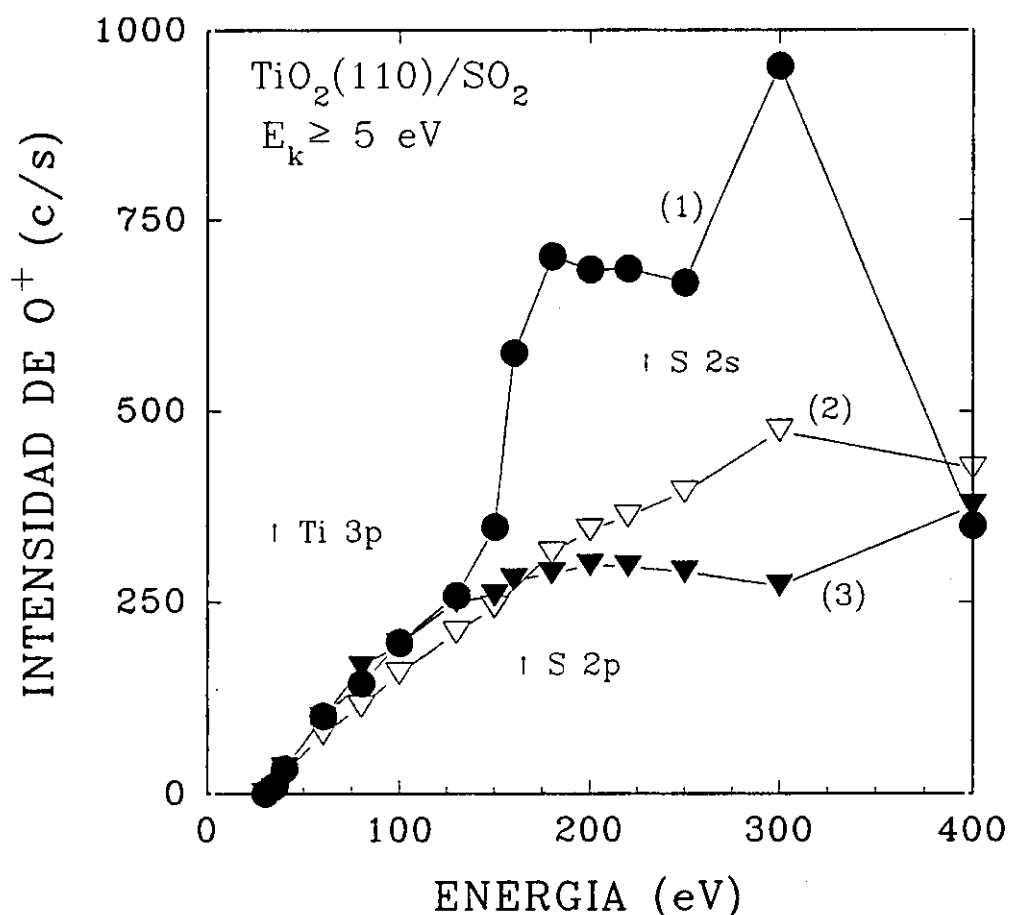


Fig. V.11.: Curvas de eficiencia de producción de iones con energía cinética ≥ 5 eV para las superficies: (1) Después de saturar con SO_2 a 153 K. (2) Después de calentar a temperatura ambiente. (3) Después de recocer a 450 K.

V.2.3. DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA CINÉTICA DE LOS IONES.

La figura V.12. muestra la distribución de energía cinética a las energías electrónicas incidentes señaladas correspondientes a la superficie dosificada con SO_2 que se ha recocado hasta la temperatura ambiente. Los perfiles son bastante diferentes de los de la superficie saturada con SO_2 pero tienen alguna similitud con los de la superficie limpia, excepto para la curva obtenida a una energía incidente de 250 eV. A esta energía el pico de energía cinética más probable de 2 eV casi ha

desaparecido y los picos con una energía cinética más probable de 4 eV y 7.2 eV permanecen. En general, la intensidad es menor que la correspondiente a la superficie saturada con SO_2 y la estructura correspondiente a 2 eV ha disminuido considerablemente. En la figura V.13 se muestran las curvas de distribución de energía cinética después del recocido a 450 K. Las curvas correspondientes a energías electrónicas de 35, 60, y 250 eV son semejantes a los de la superficie limpia pero con menor intensidad.

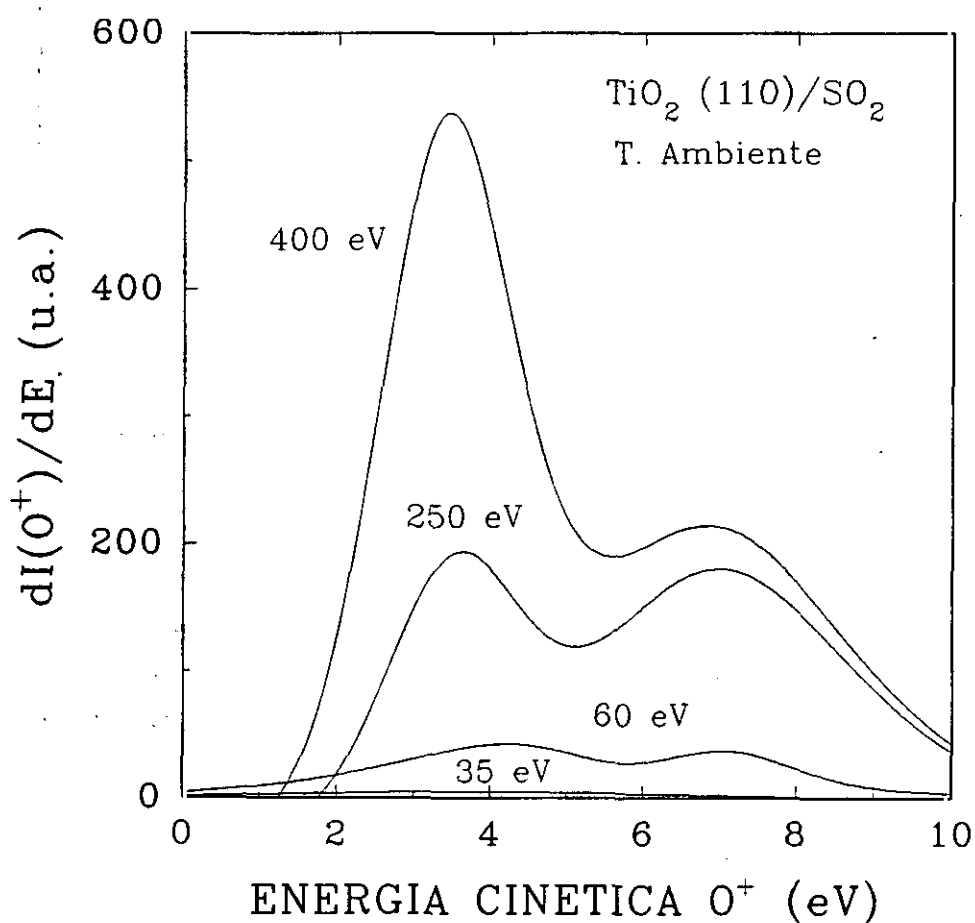


Fig. V.12.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la muestra por efecto de un haz de electrones a las energías indicadas, después de dejar a la muestra alcanzar la temperatura ambiente.

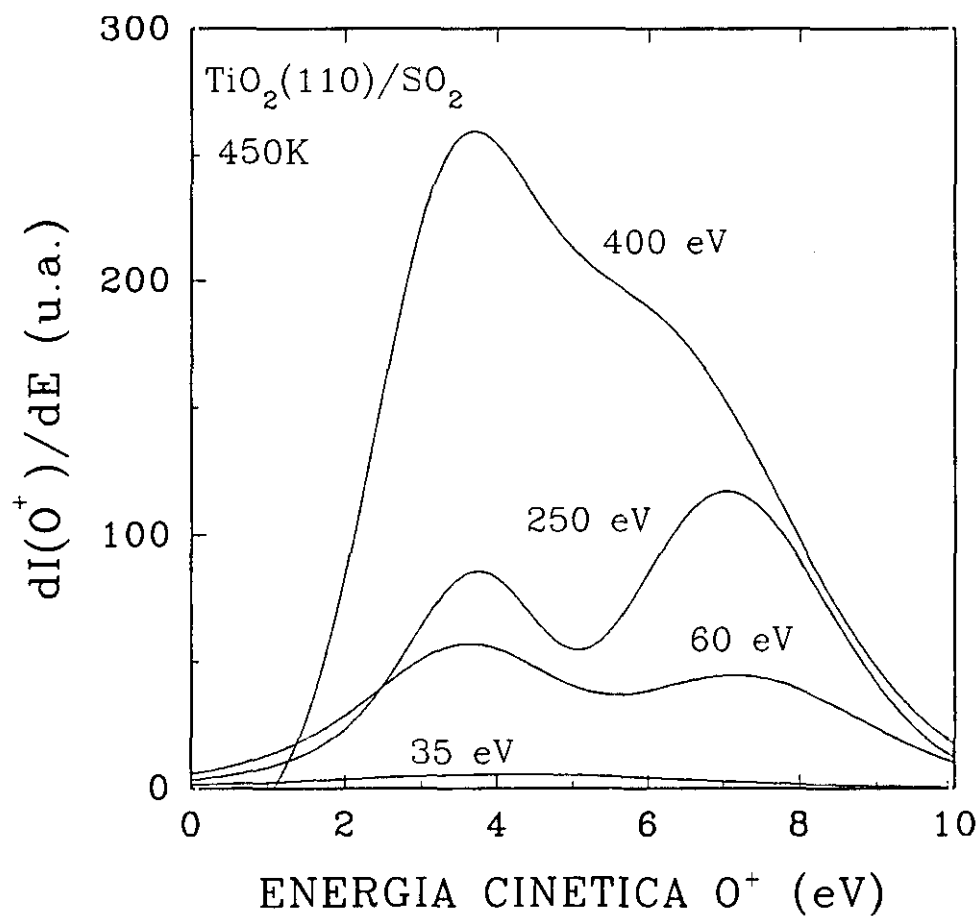


Fig. V.13.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la muestra por efecto de un haz de electrones a las energías indicadas, después de calentar la muestra a 450 K durante 10 minutos.

V.3. DISCUSIÓN.

De los espectros Auger (Fig. V.1 y V.3) vemos que tras la dosificación de la muestra de TiO_2 (110) con SO_2 a 153 K, aparece una estructura a 152 eV que corresponde a la transición LVV del azufre. La forma del pico indica que el SO_2 está molecularmente adsorbido⁴ a esta temperatura. Los experimentos de desorción estimulada por electrones también justifican este hecho, tanto los espectros de eficiencia de producción como los de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos.

Según hemos visto, cuando la superficie se satura con SO_2 a baja temperatura, las curvas de eficiencia de producción de iones cambian significativamente respecto a las de la superficie limpia; por otra parte, en las curvas de distribución de energía cinética de los iones procedentes del sistema TiO_2/SO_2 hemos visto que los iones O^+ procedentes del SO_2 se desorben con una energía cinética más probable de 2 eV. Por esta razón, para ver más claramente la diferencia en la eficiencia de producción de iones O^+ ESD entre la superficie limpia y saturada con SO_2 , hemos determinado la diferencia entre las curvas de eficiencia de producción utilizando las correspondientes a la desorción de iones O^+ con energía cinética igual a 2 eV (fig. V.14). Para energías menores de 150 eV apenas se nota diferencia, lo que indica que el SO_2 no influye en la producción de iones con su origen en los átomos de oxígeno de la superficie de TiO_2 producida por excitaciones del nivel Ti 3p a 34 eV, es decir, la producción de iones O^+ con una energía cinética de 2 eV procedentes del TiO_2 no se ve apantallada por la presencia del SO_2 . A una energía del haz de electrones incidente de 160 eV hay una gran subida que se asigna a la excitación del nivel S 2p a 164 eV. Hay que hacer notar que las especies de Ti y O no tienen estructuras electrónicas a esta energía.

En las curvas de eficiencia de producción de iones para la superficie saturada con SO_2 , fig. V.4, además del aumento en intensidad a 35 eV asignado de acuerdo al modelo de Feibelman-Knotek a la excitación del nivel Ti 3p, hay una nueva subida a alrededor de 160 eV que se asigna a la excitación del nivel S 2p a 164 eV. Esto da evidencia de que el SO_2 puede estar molecularmente o parcialmente disociado. El hecho de que la producción de iones a energías menores de 150 eV disminuya cuando la superficie está saturada con SO_2 , indica que se produce un ligero

apantallamiento debido a que el SO_2 podría adsorberse sobre los átomos de titanio cinco veces coordinado inhibiendo la producción de O^+ .

Estos resultados están muy bien correlacionados con los resultados de los experimentos de IED. La superficie limpia (figura V.6.) muestra dos picos bien resueltos que indican la presencia de dos clases de iones O^+ emitidos con energías cinéticas más probables de 4 y 7.2 eV, como ya se discutió en el capítulo IV.

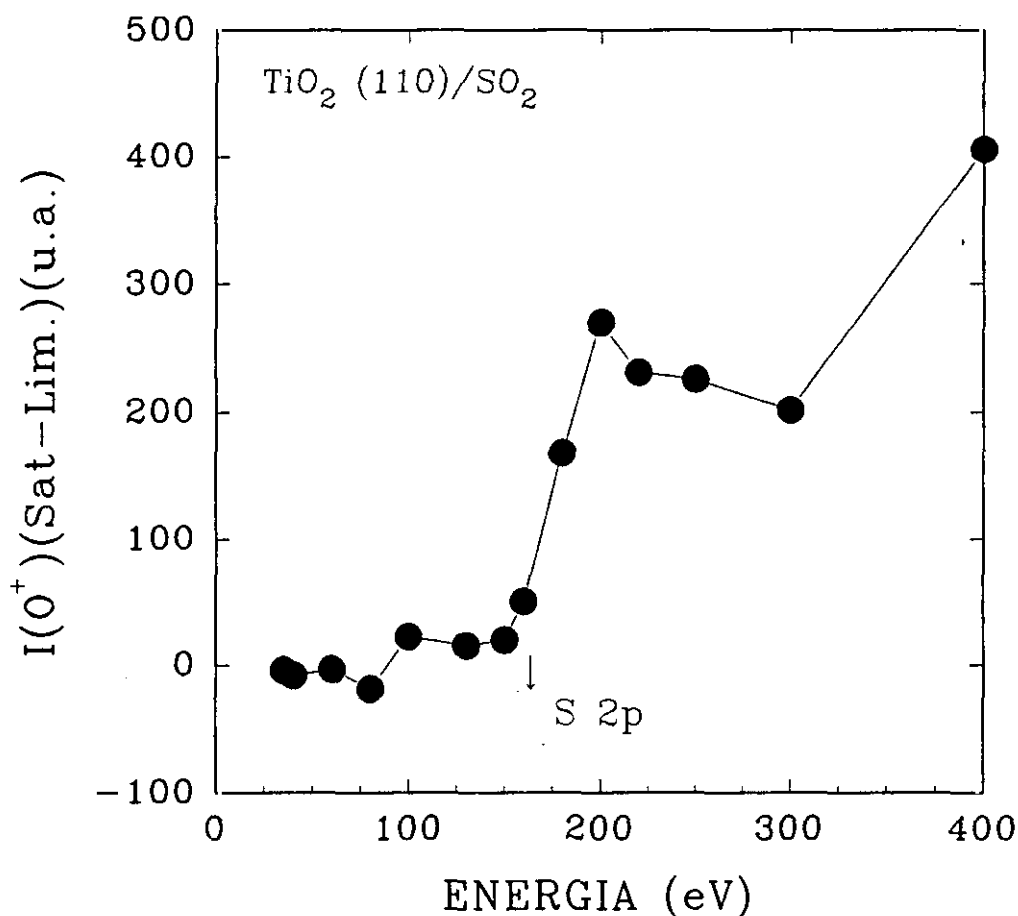


Fig. V.14.: Diferencia entre las curvas de eficiencia de producción de iones con energía cinética más probable $E_k = 2$ e V de las superficies saturada con SO_2 y limpia.

Cuando dosificamos con SO_2 , la distribución de energía de los iones O^+ presenta una triple estructura con máximos a 2, 4 y 7.2 eV de energía (fig. V.7). Los iones a 2 eV se identifican con especies SO_x . El aumento observado para la intensidad de O^+ a una energía cinética de 7.2 eV podría deberse a:

1) Átomos de oxígeno disociados de la molécula de SO_2 pueden llenar algunas vacantes existentes en los puestos de oxígeno puente que son luego desorbidos con una energía cinética más probable de 7.2 eV.

2) Las especies superficiales SO_x también producen iones O^+ con una energía cinética de 7.2 eV además de la componente a 2 eV.

Puesto que a energías electrónicas menores que 150 eV, donde no se excita el nivel S 2p, las curvas de distribución de energía de los iones (figura V.4.) no cambian de forma significativa, podemos concluir que el aumento en las especies O^+ con energía cinética de 7.2 eV después de la adsorción de SO_2 no es debida a cambios en el substrato sino que se debe a la presencia de especies SO_x . Esto además está apoyado por la curva de la figura V.5., en la cual sólo se han detectado iones con $E_k \geq 5$ eV pero se sigue observando un amplio "threshold" debido a la excitación del nivel S 2p. El comportamiento de las curvas de distribución de energía cinética a 250 y 400 eV de energía electrónica es cualitativamente similar. La principal diferencia es que a 400 eV el pico a 2 eV es más ancho y más intenso que a 250 eV, mientras que la estructura a 7.2 eV es más débil. La causa de este diferente comportamiento a 250 eV y 400 eV está asociado con la diferencia existente en las secciones eficaces de ionización que presenta la superficie al variar la energía del haz de electrones incidente y que, como hemos visto en el apartado IV, se debe por una parte a la presencia de electrones retrodispersados que pueden ionizar a los átomos de titanio superficiales, y por otra a la producción de electrones secundarios en capas atómicas subsuperficiales que dependiendo de su energía pueden o no excitar los niveles electrónicos de átomos de titanio superficiales.

El tratamiento térmico de la capa de SO_2 a temperatura ambiente reduce el cubrimiento de SO_x desde el 0.27 ML inicial hasta 0.17 ML, como se deduce de la relación Auger S/Ti (fig. V.9). Según se observa en la figura V.12, las curvas de IED cambian de forma significativa. A 400 eV hay un aumento de la estructura a 4 eV y 7.2 eV mientras que para energías electrónicas de 250 eV la estructura de 4 eV aumenta y la de 7.2 eV disminuye. Para energías menores a 100 eV, las curvas de distribución de energía cinética apenas cambian, puesto que no existen niveles electrónicos internos del S a estas energías y la adsorción de SO_2 apenas influye en la desorción de O^+ procedente de TiO_2 . Así, el tratamiento térmico a temperatura ambiente produce alguna desorción de especies SO_2 y las especies que quedan

modifican su geometría de enlace. Un posterior calentamiento a 450 K no revela un decrecimiento del cubrimiento, resultado que está de acuerdo con el experimento de NEXAFS² que sugiere que la capa inicial formada a 153 K, principalmente especies SO_3^{2-} , se convierte a altas temperaturas a unas especies de sulfato estables, con alguna pérdida de las especies SO_x . Estos resultados están apoyados por los experimentos de IED a esta alta temperatura. El perfil de las curvas de distribución de energía cinética se muestra en la figura V.13; a 400 eV presenta una estructura más ancha que a temperatura ambiente de forma que los picos a 4 y 7.2 eV no están tan bien resueltos y el pico a 2 eV casi ha desaparecido. A efectos comparativos, en la figura V.15 resumimos los experimentos de distribución de energía cinética de los iones desorbidos por el efecto de un haz de electrones incidente con una energía de 250 eV. Se puede notar que el perfil de la curva de IED después del recocido a 450 K es similar al de la superficie limpia, pero la intensidad es menor y ambos máximos están desplazados hacia valores de energía menores. El espectro AES después del recocido revela algún resto de S en la superficie, esto puede ser la razón de la diferencia observada.

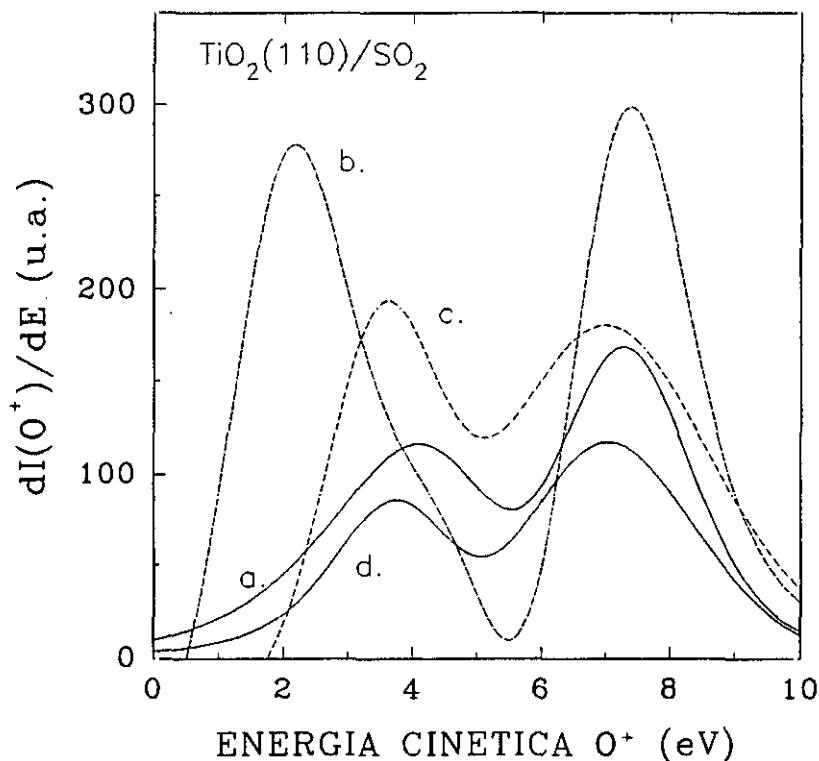


Fig. V.15: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos del sistema $\text{TiO}_2(110)/\text{SO}_2$ por el efecto de un haz de electrones a 250 eV. (a) superficie limpia. (b) superficie saturada con SO_2 . (c) recocido a temperatura ambiente. (d) recocido a 450 K.

En base a estos experimentos proponemos un modelo de adsorción de SO_2 y desorción de O^+ que se esquematiza en la figura V.16. El SO_2 se absorbe molecularmente en sitios encima de los átomos de titanio con coordinación cinco con el átomo de S uniéndose al titanio y con los dos átomos de oxígeno cercanos a los oxígeno puente más próximos. Este modelo explica porqué las curvas de IED no están afectadas de forma significativa por las moléculas de SO_2 . Así, el sistema TiO_2/SO_2 produce cuatro clase de iones:

- I) Iones procedentes de los átomos de oxígeno colocados en lugares en el plano (4 eV).
- II) Iones procedentes de los átomos de oxígeno colocados en lugares puente (7.2 eV)
- III) Iones procedentes de la molécula de SO_2 :

* A 2 eV

* A 7.2 eV

Cuando la capa se trata a alta temperatura no podemos predecir con estos experimentos cual será la geometría del enlace. Sin embargo, podemos decir que no afecta a la desorción de O^+ procedente de átomos de oxígeno en el plano. El mecanismo de desorción de los iones O^+ por excitación del nivel Ti 3p a 35 eV es el de Feibelman-Knotek⁶. En ausencia de experimentos de electrones secundarios para correlacionar con la curva de producción de iones O^+ , no es posible decir cual es el mecanismo de emisión para las especies SO_2 . Sin embargo, como en otros sistemas covalentes⁷, el mecanismo podría ser una desorción estimulada Auger produciendo un estado excitado de $2h$ o $2h 1e$.

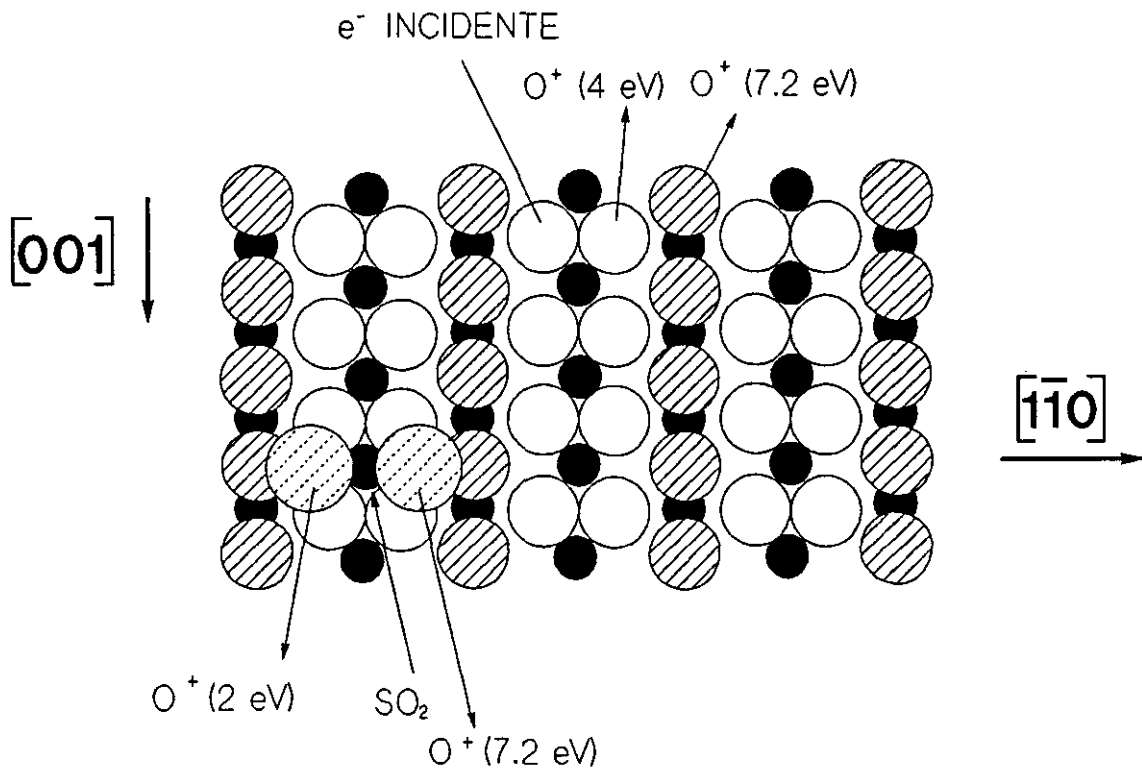


Fig. V.16: Modelo de adsorción de SO_2 en $\text{TiO}_2(110)$ y desorción de O^+ .

Referencias.

1. K. E. Smith, J. L. Mackay y V. E. Henrich.
Phys. Rev. B **35**, 5822 (1987).
2. D. R. Warburton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincott y G. Thornton.
Surf. Sci. **269**, 305 (1992).
3. E. Román, M. Sánchez-Avedillo y J. L. de Segovia.
Appl. Phys. A **35**, 35 (1984).
4. N. H. Turner, J. S. Murday y D. E. Ramaker.
Anal. Chem **52**, 84 (1980).
5. P. J. Feibelman y M. L. Knotek.
Phys. Rev. B **18**, 6531 (1978).
6. M. L. Knotek y P. J. Feibelman.
Phys. Rev. Letters **40**, 964 (1978).
7. D. E. Ramaker.
Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET II. Eds. W. Brening y D. Menzel.
Springer - Verlag, p.10 (1984).

Capítulo VI.

VI. Reactividad de CO sobre TiO₂ (110).

VI.1. ADSORCIÓN A BAJA TEMPERATURA (153 K).

En este capítulo hemos estudiado la reactividad de CO sobre la superficie de TiO₂ (110) mediante la técnica de desorción estimulada por electrones, ESD, y utilizando como técnica complementaria la espectroscopía de electrones Auger, AES. Como hemos mencionado en la introducción, la superficie de rutilo es interesante porque no presenta estados superficiales intrínsecos en la banda de valencia, sin embargo, no existe en la literatura científica evidencia de adsorción de CO sobre la superficie de TiO₂ (110) perfecta. Realizamos experimentos de adsorción de CO sobre TiO₂ (110) perfecta pero el espectro Auger no reveló ningún cambio. Los estados superficiales pueden inducirse mediante la formación de defectos puntuales intrínsecos como son las vacantes de oxígeno que son sitios muy reactivos^{1,2}, así, estudiamos la reactividad del CO con la superficie de TiO₂ (110) defectiva, después de haber sido sometida a un intenso bombardeo con iones de argón. A temperatura ambiente no observamos mediante AES ninguna evidencia de adsorción tras la dosificación con CO. Cuando enfriamos la muestra a una temperatura próxima a la del nitrógeno líquido vimos que el CO se adsorbe en la superficie. Veremos que aunque por la técnica de AES apenas se observa una pequeña traza de C, la técnica de desorción estimulada por electrones reveló cambios importantes, detectándose la adsorción de CO en la superficie. Esta alta sensibilidad del ESD también se había observado anteriormente para otras especies adsorbidas.^{3,4}

Para obtener una superficie de TiO₂ (110) defectiva, sometimos la superficie a bombardeo iónico con argón tal y como se ha descrito anteriormente. El resultado fue

una superficie con una gran cantidad de vacantes de oxígeno. En la figura VI.1. se puede ver el **espectro Auger de la superficie**. La relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) fue de 2.5 y la relación entre las intensidades de las transiciones Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV) de 2.1. Después de analizar esta superficie defectiva, enfriamos la muestra hasta la temperatura más baja que el sistema permitía obtener, 153 K, y adsorbimos CO en la superficie. La dosificación total expresada en Langmuir fue de $5 \cdot 10^5$ L de CO. Después de ésta alta dosificación, apenas se observó una pequeña señal de C en el espectro Auger de la superficie, sin embargo, la relación entre las intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL)/Ti(LMM) aumentó hasta un valor de 2.7, y el valor de las correspondientes a las transiciones interatómicas / intraatómicas aumentó hasta un valor de 3. Esto revela que después de la exposición a CO, la superficie es más perfecta que la superficie defectiva inicial, como se evidencia por el aumento en el número de electrones de la banda de valencia del oxígeno que participan en la transición del AES. Esto también significa que el 30% de los cationes iniciales Ti⁺³ se han oxidado a Ti⁺⁴.

Las especies ESD superficiales detectadas más importantes han sido los iones O⁺. También se detectó durante los experimentos de adsorción una señal de H⁺ que era del 2% de la señal de O⁺. Este comportamiento es muy diferente de la adsorción de CO en metales de transición⁵ donde además de iones de superficie de O⁺ aparecen iones de CO⁺. Los experimentos de **eficiencia de producción de iones O⁺** desorbidos de la superficie de TiO₂ (110) revelan cambios muy significativos. En la figura VI.2. podemos ver las curvas de eficiencia de producción de iones O⁺ para las superficies defectiva limpia y después de la dosificación con CO. En la curva correspondiente a la superficie limpia podemos ver un aumento en la eficiencia de producción de iones a 35 eV, que se identifica con la excitación del nivel Ti 3p, y además una segunda subida a una energía electrónica de 100 eV que como hemos visto en el apartado IV, hemos asignado a un fenómeno debido a la presencia de electrones retrodispersados del volumen de la muestra así como a la producción de electrones secundarios que ionizan a los átomos de Ti de la superficie provocando la desorción de un ión O⁺. Después de la dosificación con CO, observamos que aparte de una disminución global en la intensidad de los iones O⁺ emitidos, se observan tres aumentos en la intensidad a energías de 35 eV, 120 eV y 285 eV. Este último aumento en la eficiencia de producción se asocia a la excitación del nivel del carbono C 1s que se produce a 284 eV.

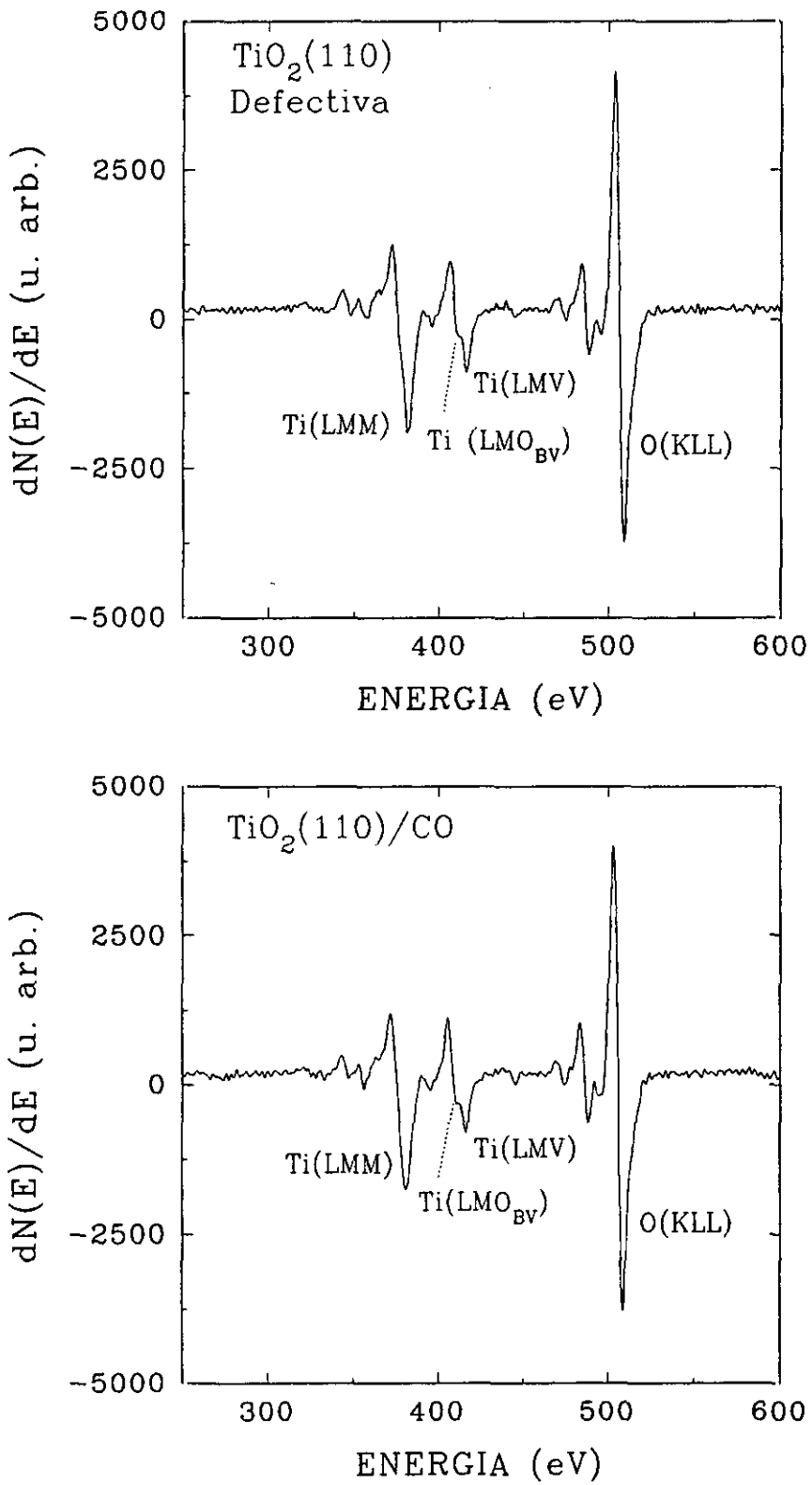


Fig. VI.1.: Espectro Auger de la superficie: Defectiva, gráfica superior. Después de saturar con CO, gráfico inferior.

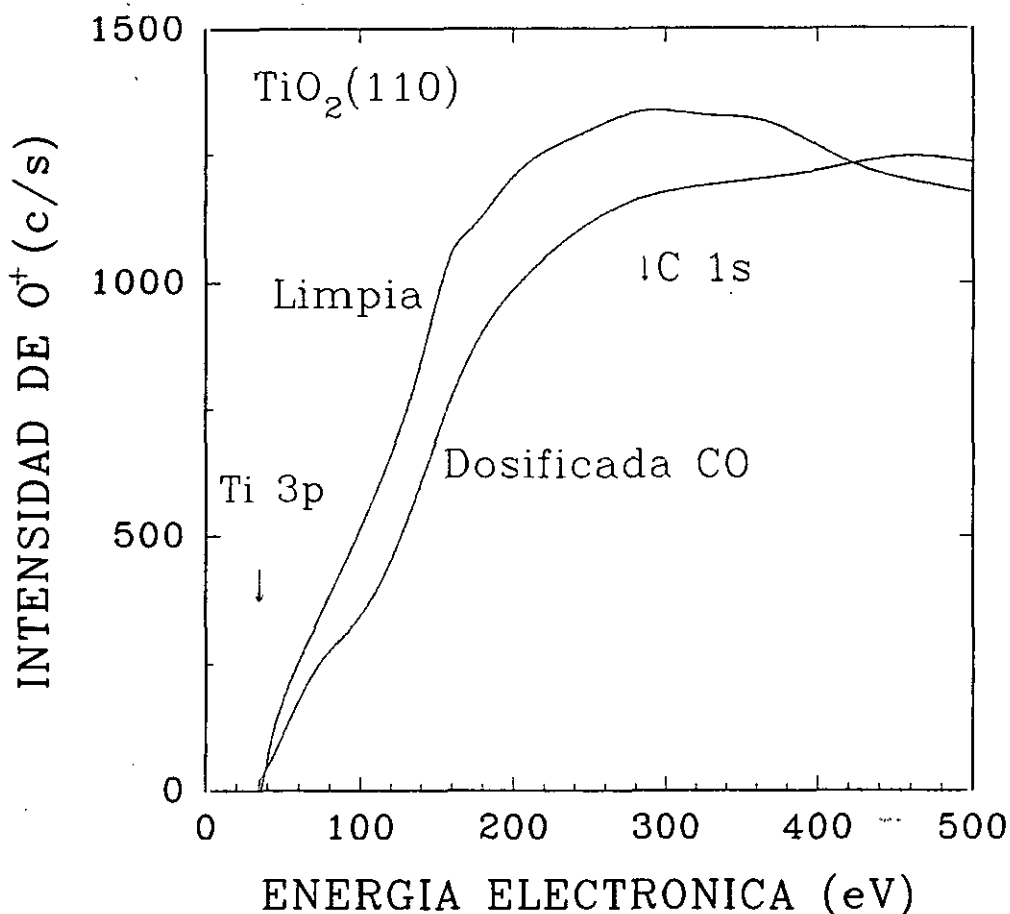


Fig. VI.2.: Curva de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de la superficie de TiO_2 (110) defectiva, tanto limpia como dosificada con CO, en función de la energía electrónica incidente.

En la figura VI.3 hemos representado la diferencia entre las curvas correspondientes a las superficies limpia y la superficie saturada con CO; para energías menores a 160 eV la emisión de iones O^+ se ve apantallada por la presencia del adsorbato, por esto la intensidad de los iones O^+ de la diferencia limpia-saturada aumenta. Sin embargo, para energías mayores, empieza a ser mayor la intensidad de iones O^+ desorbidos cuando la superficie está saturada con CO siendo éste aumento mucho mayor a partir de 285 eV, cuando se excita el nivel del C 1s.

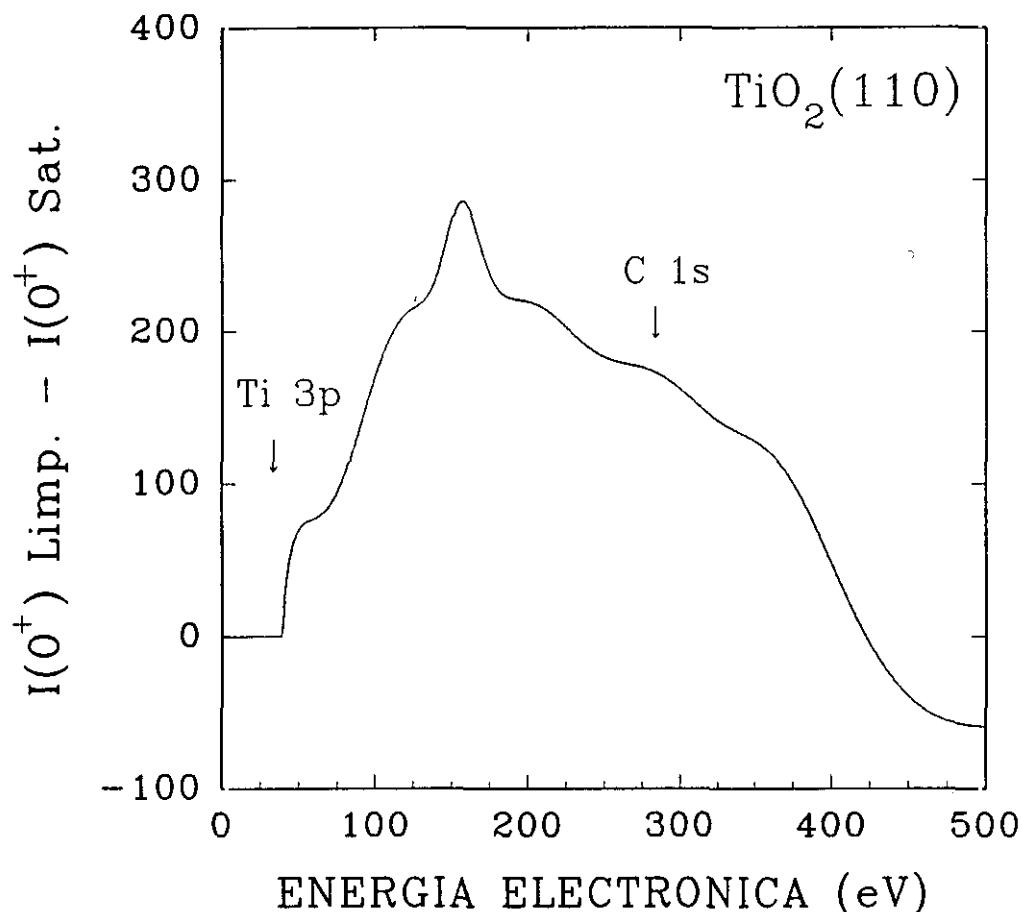


Fig. VI.3.: Diferencia entre las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ desorbidos de la superficie limpia y saturada con CO en función de la energía electrónica incidente.

Los experimentos acerca de la **corriente de emisión electrónica secundaria** se relacionan bastante bien con los experimentos de eficiencia de producción de iones. Se midió la corriente electrónica en la muestra a una polarización de 0V y 35V con respecto a la entrada del QMS que estaba a un potencia de tierra; la corriente de emisión secundaria se puede determinar restando las dos curvas. En la figura VI.4. se representan las curvas de intensidad de corriente de emisión electrónica secundaria en función de la energía del haz de electrones incidente, para las superficies limpia y dosificada con CO. Podemos ver que en estas curvas también existe un aumento en la eficiencia de producción de iones a 34 eV, tanto para la superficie limpia como después de ser saturada con CO. Con el fin de obtener una mejor idea del proceso, hemos hallado la diferencia entre las dos curvas, figura VI.5.. Para energías menores a 100 eV la corriente de emisión secundaria es casi igual para

las dos curvas, lo que indica que la adsorción no afecta a la emisión electrónica de baja energía. Sin embargo, a partir de una energía electrónica de aproximadamente 100 eV hay una diferencia apreciable entre las dos curvas, de la que ha sido responsable la adsorción de CO y que se relaciona con el aumento observado a 100 eV en la intensidad de iones O^+ desorbidos para la superficie limpia. Alrededor de 280 eV hay un nuevo aumento en la intensidad de la corriente de emisión secundaria, que se corresponde con el aumento en la eficiencia de producción de iones O^+ .

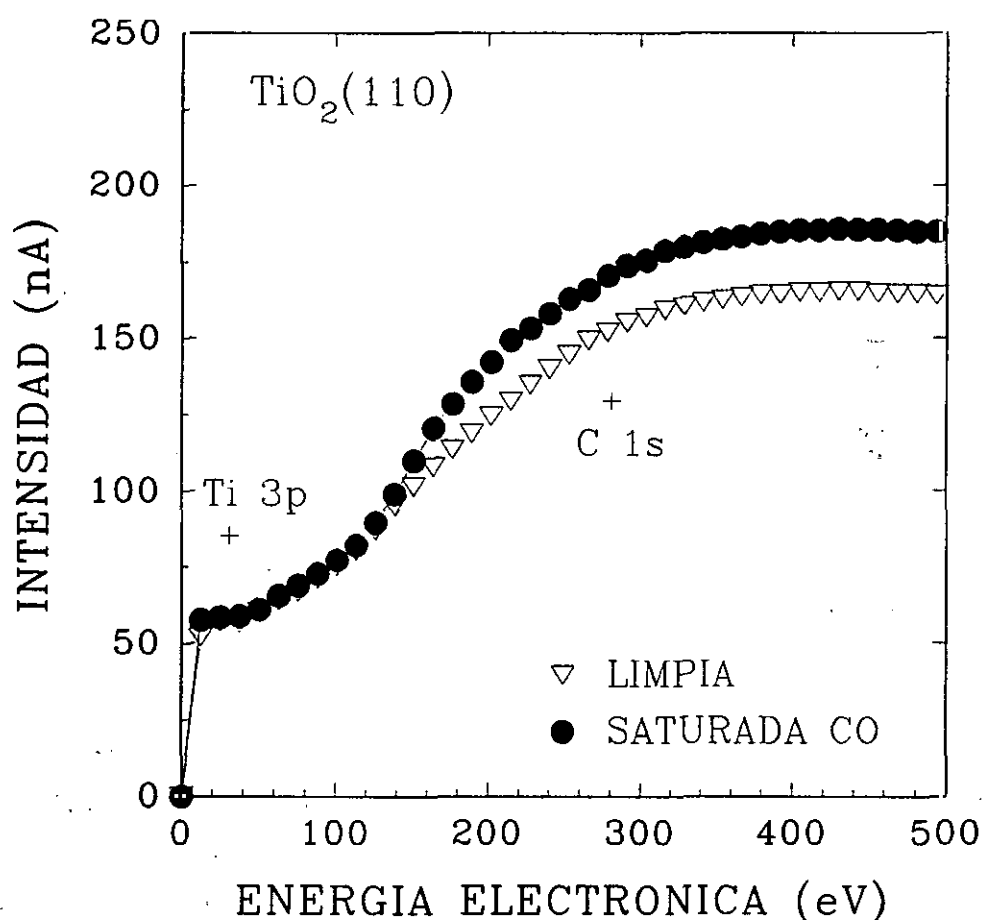


Fig. VI.4.: Intensidad de corriente de emisión secundaria en función de la energía electrónica incidente de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ defectiva tanto limpia como dosificada con CO.

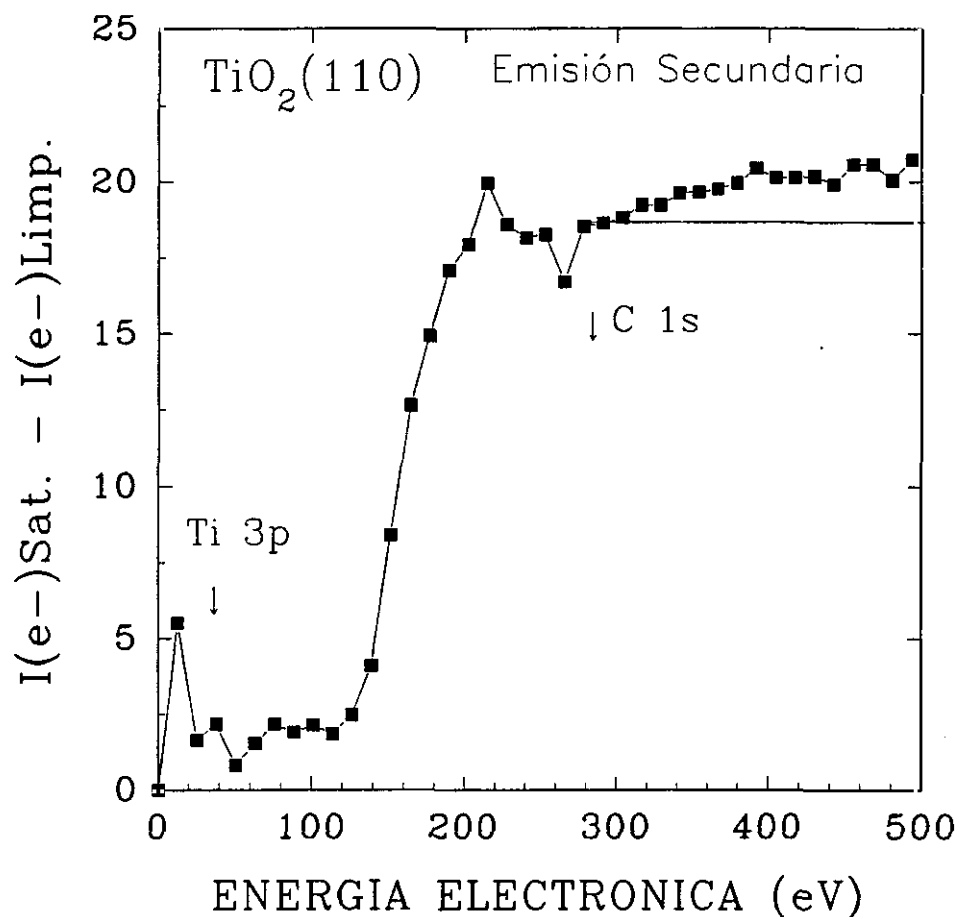


Fig. VI.5.: Diferencia de intensidades de corriente de emisión secundaria de las superficies dosificada con CO y limpia en función de la energía electrónica incidente.

Las curvas de **distribución de energía cinética de los iones O^+** también experimentan grandes cambios tras la dosificación de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ con CO. En la figura VI.6. podemos ver las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la muestra para distintas energías del haz de electrones incidente, 60 eV, 175 eV y 300 eV. Antes de la dosificación las curvas presentan la forma correspondiente a una superficie defectiva, con un máximo a 4 eV, y una componente a mayores energías que al ser poco intensa queda enmascarada por la señal mayor tal y como se ha descrito en el apartado IV.

En la parte inferior de la figura VI.6. se muestra el resultado del análisis de la curva de distribución de energía cinética de los iones correspondiente a una energía electrónica incidente de 300 eV; la distribución forma dos picos con máximos que

indican una energía cinética más probable para los iones O⁺ emitidos de 4 y 7 eV. La estructura a 7 eV está muy disminuida en esta superficie defectiva puesto que como ya hemos discutido este pico corresponde a los iones de oxígeno provenientes de lugares puente que en este caso casi han desaparecido por efecto del bombardeo iónico sobre la superficie.

Después de la dosificación con CO obtenemos las curvas de distribución de energía cinética de los iones presentada en la figura VI.7. Se puede ver que el cambio en la forma de distribución respecto a la superficie antes de la dosificación es sustancial, de forma que la cola a alta energía de la curva de IED ha aumentado en intensidad mientras que el pico a 4 eV es más ancho. Para energías electrónicas incidentes menores a 285 eV el perfil de las curvas de distribución se puede ajustar, como en el caso de la superficie limpia, mediante dos picos con energías cinéticas más probables de 4.3 y 7.4 eV. Sin embargo, para energías del haz de electrones incidente mayores a 285 eV como es el caso de la curva dibujada a 350 eV, en que ya se excita el nivel C 1s, para ajustar la curva hacen falta tres picos, como se puede ver en la parte inferior de la figura VI.7.. Mientras que la intensidad de la estructura a 4.3 eV decrece, la estructura a 7.4 eV se hace más intensa y aparece un nuevo pico con una energía cinética más probable de 3.4 eV que corresponde a los iones O⁺ emitidos, como consecuencia directa de esta exposición a CO.

Así, la adsorción de CO presenta tres efectos principales:

- (1) Un aumento en la estructura a 7 eV.
- (2) Una disminución en la estructura a 4 eV.
- (3) Una nueva estructura a 3.4 eV.

Hay que darse cuenta de que se produce un pequeño desplazamiento de la energía del máximo con respecto a la superficie limpia, esto puede ser debido tanto a la interacción con el CO como a una variación en la función de trabajo de la superficie.

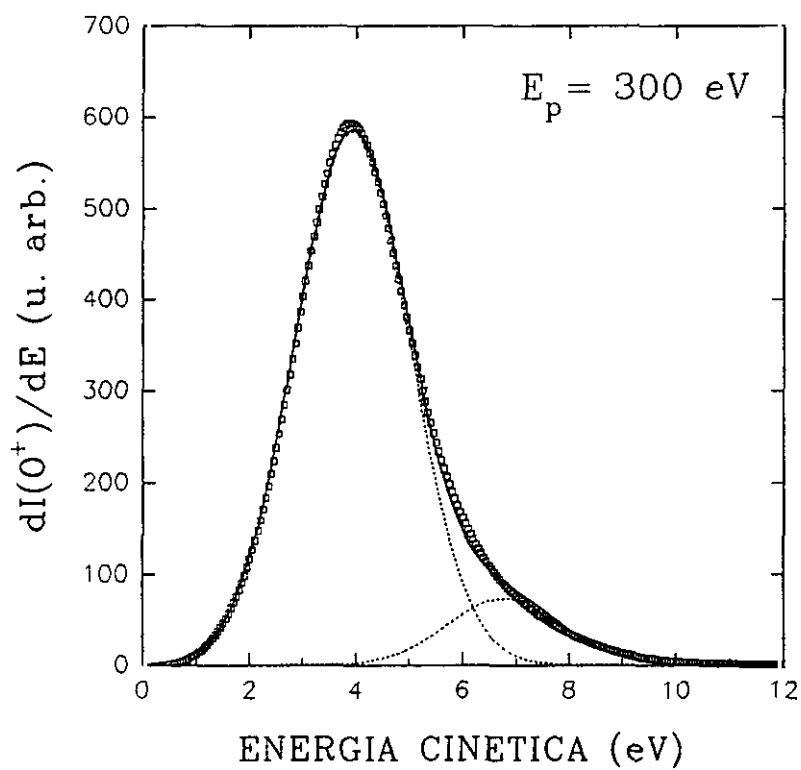
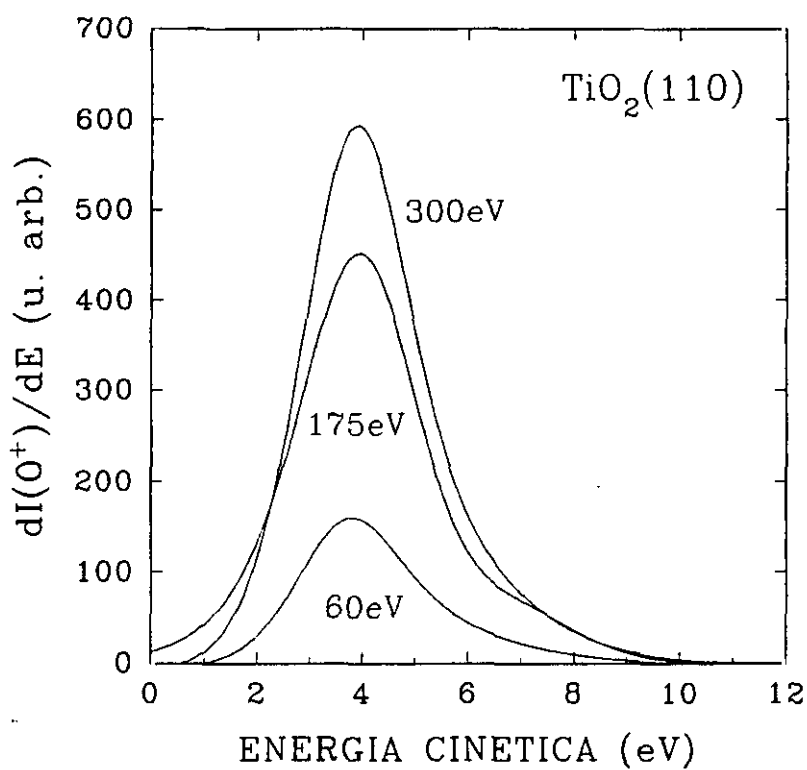


Fig. VI.6.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie limpia de $TiO_2(110)$ defectiva a distintas energías electrónicas incidentes (gráfico superior). En la parte inferior se ha analizado el perfil de la distribución a 300 eV.

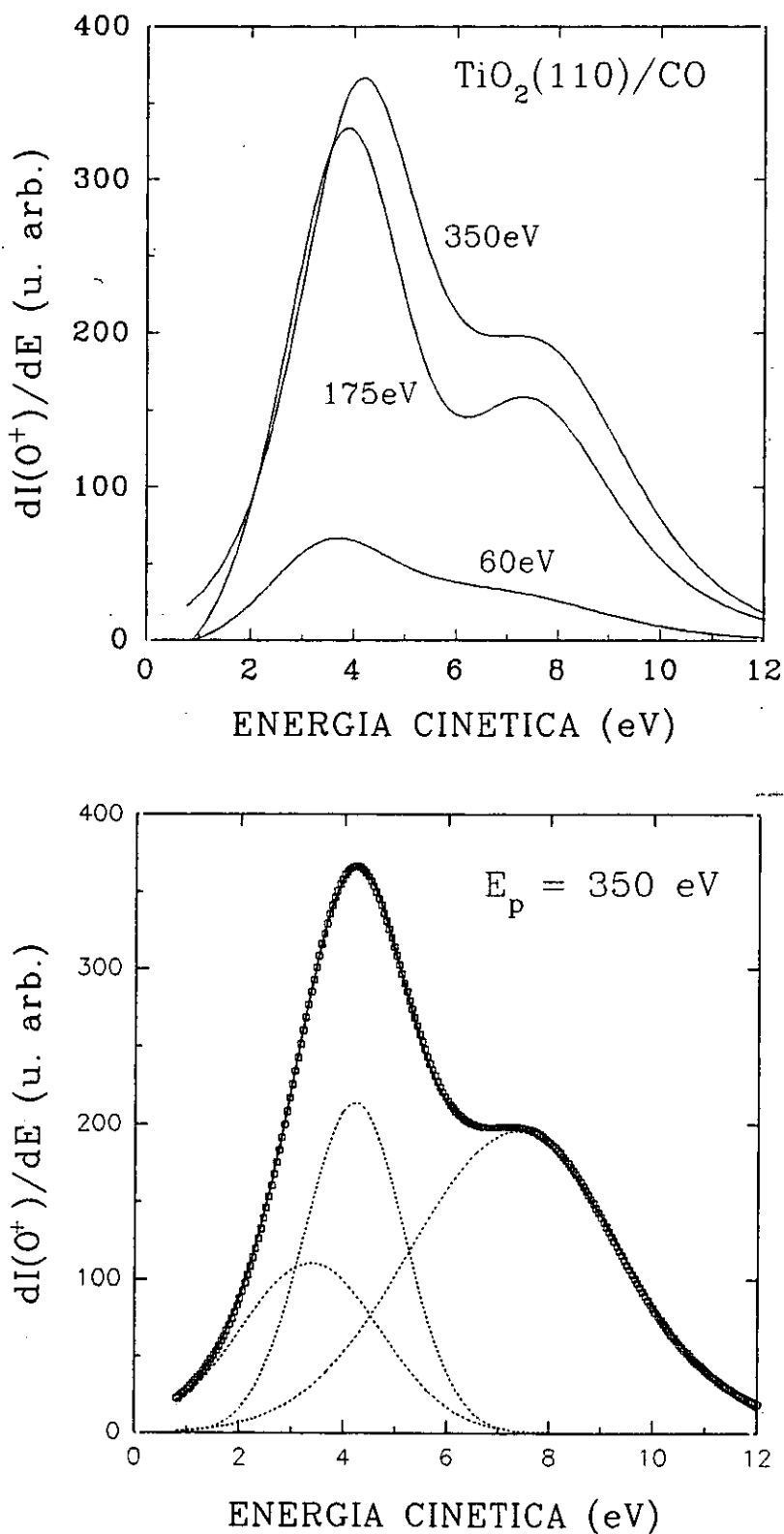


Fig. VI.7.: Curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ desorbidos de la superficie limpia de $\text{TiO}_2(110)$ después de dosificar con CO, a las energías electrónicas incidentes señaladas (gráfico superior). En la parte inferior se ha analizado el perfil de la distribución a 350 eV.

VI.2. DISCUSIÓN

Una primera conclusión que se deduce de los espectros Auger de la superficie es que aunque la exposición de una superficie de TiO_2 (110) defectiva a una muy alta dosis de CO se traduce en una traza de C en el espectro, se produce un aumento apreciable en el grado de oxidación de la superficie como se deduce del aumento de la relación entre las intensidades de las transiciones interatómica/intraatómica, por tanto, al menos parte del CO adsorbido se disocia de forma que el oxígeno pasa a formar un enlace con el titanio y de esta forma los estados Ti^{+3} vuelven a pasar a Ti^{+4} .

Los experimentos de eficiencia de producción de iones O^+ , al igual que los de corriente de emisión secundaria, muestran que el aumento en la eficiencia de producción de iones observado a una energía del haz de electrones incidente de 35 eV es independiente de la adsorción. Esto elimina la posibilidad de un aumento en la producción de iones a un valor de energía electrónica incidente menor como consecuencia de la excitación de la banda de valencia del CO y posterior emisión de O^+ procedente de la molécula⁶ como ocurre en otros sistemas covalentes obedeciendo al mecanismo de Menzel-Gomer-Redhead^{7,8}. Así, el aumento en la intensidad a una energía de 35 eV significa que estos iones O^+ provienen de los átomos de oxígeno de la superficie de TiO_2 (110) por excitación primaria del nivel Ti 3p de acuerdo con el mecanismo de Feibelman-Knotek⁹, en el que como hemos explicado anteriormente, se liberan dos electrones al vacío en el proceso de neutralización Auger. Para energías del haz de electrones incidente menores a 100 eV, la adsorción de CO apantalla la emisión de iones O^+ , esto significa que los iones O^+ emitidos a energías electrónicas menores a 100 eV tienen su origen en los átomos de oxígeno de la superficie de TiO_2 y que el CO se asienta encima de los átomos de titanio 5 veces coordinado de la superficie de forma que provoca un apantallamiento que inhibe la producción de los iones O^+ procedentes de los átomos de oxígeno de la superficie de TiO_2 (110). Este comportamiento ya lo habíamos observado¹⁰ para la adsorción de SO_2 en TiO_2 (110), como hemos descrito en el apartado V, mediante desorción estimulada por electrones, y mediante experimentos de ESDIAD donde se apreciaba una gran disminución en la intensidad de los iones emitidos¹¹. También ha sido recientemente observado por otros autores¹² para la adsorción de NH_3 sobre TiO_2 (110), aunque ellos explican la disminución de la corriente iónica de O^+

procedente del adsorbato como consecuencia de la transferencia de energía electrónica del orbital molecular N-H neutralizando la desorción del ión. Para energías mayores a 100 eV, la adsorción de CO produce un aumento tanto en la eficiencia de producción de iones O⁺ como en la corriente de emisión secundaria, esto se explica por el hecho de que la adsorción de CO puede ser disociativa de forma que se pueden colocar átomos de oxígeno en los lugares puente donde antes había sólo vacantes. Esto se ve confirmado por lo que ya discutimos en el apartado IV acerca de la estructura que se presenta a 100 eV y con un máximo a 175 eV y que es característica de la superficie perfecta, sin vacantes de oxígeno. Para energías mayores a 280 eV, el nuevo aumento en la intensidad de los iones O⁺ se asigna a la excitación del nivel del C 1s, que corresponde a las moléculas adsorbidas en la superficie que no se han disociado, sin embargo, en la superficie limpia, también se observaba el comienzo de una estructura a partir de 285 eV cuando la superficie era cada vez más perfecta. Necesitamos un nuevo indicio que apoye la presencia de CO en forma molecular en la superficie; un buen argumento que da solidez a la presencia de moléculas de CO en la superficie lo da el análisis de las curvas de distribución de energía cinética de los iones.

Los experimentos de distribución de energía cinética de los iones están totalmente de acuerdo con los resultados deducidos de las curvas de eficiencia de producción de iones, de forma que tras la dosificación se hace apreciable una estructura con tres picos: uno con una energía cinética más probable de 3.4 eV, y dos picos a casi las mismas energías que en el caso de la superficie limpia, pero con un intenso aumento en intensidad del pico a 7.4 eV. Esto revela uno de los resultados más importantes de este trabajo:

- Parte del CO adsorbido se disocia y el ión de oxígeno pasa a rellenar alguna de las vacantes de oxígeno puente que había en la superficie, puesto que ésta era defectiva.

- Parte del CO se encuentra molecularmente adsorbido, de forma que tras la excitación del C 1s sale emitido un ión O⁺ con un valor de energía cinética más probable de 3.4 eV.

Así podemos concluir que en la adsorción de CO, éste se encuentra principalmente adsorbido en forma molecular encima de los átomos de titanio cinco veces coordinado, pero algunas moléculas se disocian y el oxígeno pasa a ocupar

las vacantes de oxígeno puente de la superficie. La existencia de CO adsorbido en forma molecular, está apoyado tanto por el aumento en la eficiencia de producción de iones O^+ a 285 eV, por excitación del nivel C 1s, como por las curvas de distribución de energía cinética de los iones en las que para energías electrónicas incidentes menores a 285 eV no aparece la estructura a 3.4 eV. Esto junto con los experimentos de corriente de emisión electrónica secundaria donde se observaba un aumento en la intensidad de la emisión secundaria a la energía correspondiente a la excitación del nivel electrónico del C 1s, nos hace deducir que la emisión del ión O^+ es consecuencia de un mecanismo de neutralización¹³ de $2h\ 1e$. Así, tenemos dos tipos de mecanismos que nos conducen a la emisión de iones O^+ , uno es el mecanismo de desorción de Feibelman-Knotek, responsable de la emisión de iones O^+ procedentes del TiO_2 y otro es el mecanismo de desorción inducida Auger, responsable de los iones O^+ desorbidos como consecuencia del estado final de $2h\ 1e$ por excitación de la banda de valencia del CO molecularmente adsorbido.

Basándonos en estos resultados proponemos un modelo de adsorción de CO descrito en la figura VI.8 . La molécula de CO se asienta encima de los átomos de Ti 5 veces coordinado en posición vertical. No pensamos que la molécula se asiente tumbada sobre la superficie puesto que en esta posición no se emitirían iones por el excitación del nivel C 1s. Una vez que el CO es adsorbido en forma molecular, puede ocurrir que se disocie de forma que el átomo de oxígeno del CO pasa a ocupar un lugar vacante en un sitio puente.

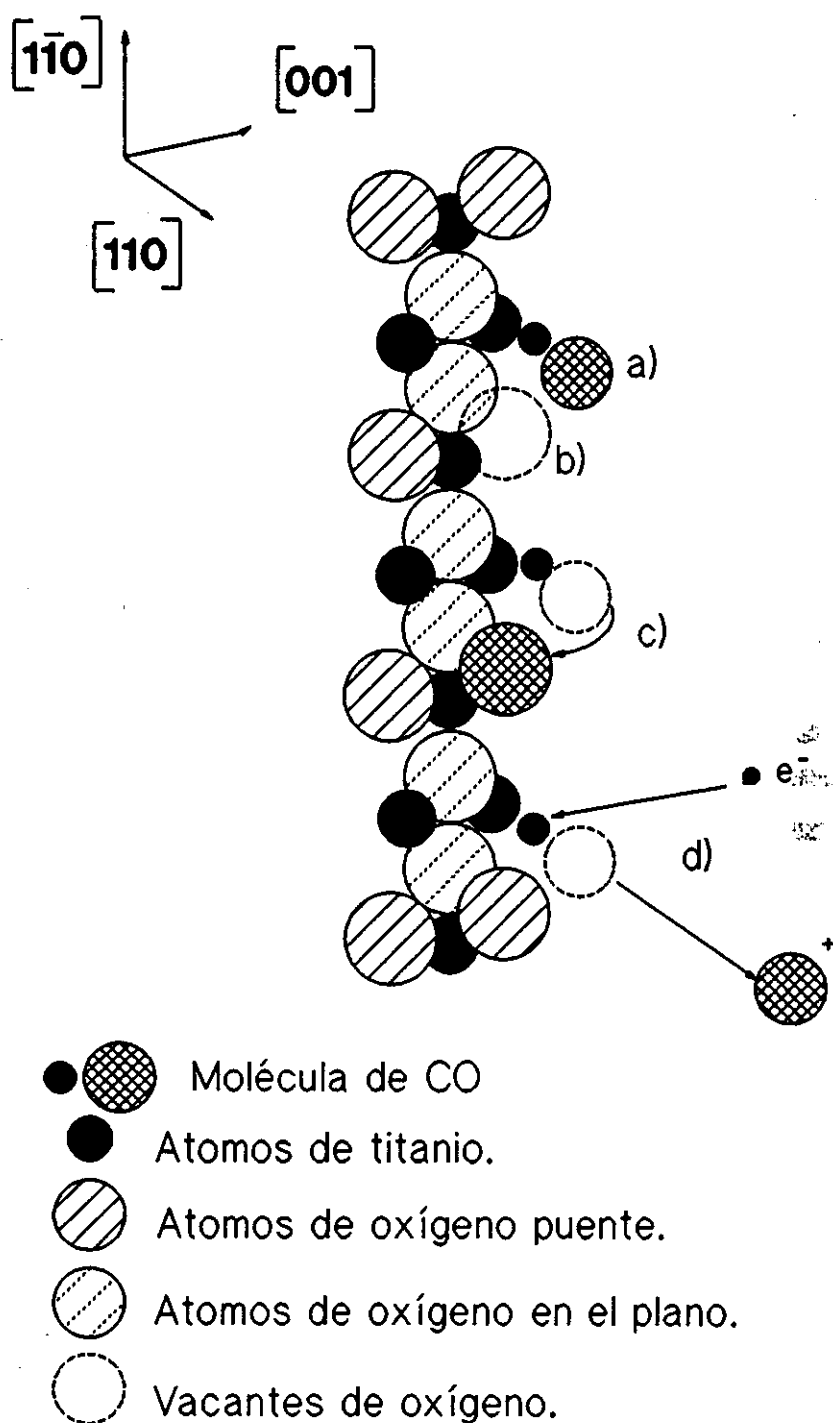


Fig. IV.8.: Modelo de adsorción de CO sobre la superficie de TiO_2 (110) defectiva.

a) CO molecularmente adsorbido sobre un átomo de Ti 5 veces coordinado. b) Vacante de oxígeno puente. c) La molécula de CO se disocia y el oxígeno ocupa una vacante de O puente. d) Desorción de O^+ por excitación del nivel molecular del CO.

Referencias.

1. V. E. Henrich y R. L. Kurtz.
Phys. Rev. B **23** (1981) 6280.
2. W. Göpel, G. Röcker y R. Feirabend.
Phys. Rev. B **28** (1983) 3427.
3. T. E. Madey y J. T. Yates, Jr.
J. Vac. Sci. Technol **8**, 525 (1971).
4. E. M. Williams y J. L. de Segovia.
Vacuum **39**, 633 (1989).
5. D. E. Ramaker.
J. Chem. Phys. **78**(6), 2998 (1983).
6. R. Gomer.
Desorption Induced by Electronic Transitions. DIET I. Eds. N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully y T. E. Madey. Springer - Verlag. p. 40 (1983).
7. P. E. Redhead.
Can. J. Phys. **42**, 886 (1964).
8. D. Menzel y R. Gomer.
J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964).
9. P. J. Feibelman y M. L. Knotek.
Phys. Rev. B **18**, 6531 (1978).
10. M. C. Torquemada, J. L. de Segovia, E. Román, G. Thornton, E. M. Williams y S. L. Bennett.
Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET V. Eds. A. R. Burns, E. B. Stechel y D. R. Jennison. Springer - Verlag p.289 (1993).
11. C. L. Greenwood, E. M. Williams, G. Thornton, S. L. Bennet, E. Román, J. L. de Segovia y M. C. Torquemada.
Surf. Sci. **287/288**, 386 (1993).
12. U. Diebold y T. E. Madey.
Phys. Rev. Lett. **72**, 1116 (1994).
13. D. E. Ramaker.
Desorption Induced by Electronic Transitions. DIET II. Eds. W. Brening y D. Menzel. Springer - Verlag. p.10 (1985).

Capítulo VII.

VII. Conclusiones generales.

A continuación se presenta un resumen de las conclusiones generales más importantes de la investigación presentada.

Se ha caracterizado la superficie de TiO_2 (110), rutilo, tanto perfecta como con distintas densidades de defectos mediante las técnicas de Desorción Estimulada por Electrones, utilizando como técnica auxiliar la Espectroscopía de Electrones Auger. También se ha estudiado la reactividad de los gases SO_2 y CO sobre la superficie de TiO_2 (110). Estos son los resultados más sobresalientes:

I En la **superficie de TiO_2 (110) perfecta**, los iones de oxígeno se desorben de la superficie por efecto del haz de electrones siguiendo el mecanismo de desorción de Feibelman - Knotek. Se ha identificado, por primera vez, la desorción de dos tipos de iones:

- Iones procedentes de átomos de O situados en el plano.
- Iones procedentes de átomos de O situados en lugares puente.

Hemos identificado estos dos tipos de iones y se ha determinado que se desorben con valores de energía cinética más probable de 4 eV para los iones emitidos de O situados en el plano, y 7 eV para iones emitidos de O situados en lugares puente.

Se ha encontrado una nueva curva de eficiencia de ionización, no descrita previamente, y se interpreta en función de la emisión secundaria de electrones. La

desorción de iones O^+ se puede hacer a través de:

(i) Excitación directa del nivel Ti 3p por el haz primario a 35 eV.

(ii) Electrones retrodispersados en alguna de las subcapas de Ti; al pasar la capa externa, excitan el nivel 3p del átomo de titanio y como consecuencia, se desorbe el ión O^+ .

(iii) Un electrón incidente con suficiente energía cinética como para excitar alguno de los niveles del Ti o del O de la capa subsuperficial; como consecuencia de la desexcitación se produce un electrón secundario que tiene también la energía necesaria para ionizar el nivel Ti 3p de un átomo de titanio de la capa superficial.

En todos los casos, el proceso de desorción sigue el mecanismo de emisión de iones de Feibelman-Knotek.

III.

En el caso de la superficie defectiva, se ha encontrado que el bombardeo iónico con argón produce una disminución de los átomos de oxígeno colocados en lugares puente, como se deduce tanto de las curvas de eficiencia de producción de iones O^+ como de las curvas de distribución de energía cinética de los iones desorbidos.

Se han determinado los valores de la sección eficaz total para la desorción de oxígenos situados en el plano y en lugares puente, para distintas energías del haz de electrones incidente. Los resultados son:

	250 eV	400 eV
O^+ en el plano.	$1.1 \cdot 10^{-17} \pm 0.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	$7.4 \cdot 10^{-18} \pm 0.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
O^+ puente.	$1.3 \cdot 10^{-17} \pm 0.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	$5.1 \cdot 10^{-18} \pm 0.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$

II Los estudios de la **estabilidad térmica de la superficie perfecta**, muestran que según se aumenta la temperatura de recocido de la muestra, la intensidad de los iones O^+ desorbidos de la superficie disminuye, indicando la creación de defectos superficiales en forma de vacantes de oxígeno. A una temperatura de recocido de 700 K se produce una reconstrucción superficial debida a la difusión de los átomos de oxígeno desde el volumen de la muestra hacia la superficie, haciéndose más estequiométrica. A temperaturas por encima de este valor, la corriente de O^+ disminuye. La superficie se hace más defectiva tanto en las especies de O puente como en los situados en el plano.

III El efecto del **dañado electrónico sobre la superficie de TiO_2 (110)** produce una despoblación paulatina de los átomos de oxígeno de la superficie, tanto de los átomos de oxígeno situados en el plano como de los oxígenos colocados en los lugares puente, como resultado de la emisión de los iones por el mecanismo de desorción de Feibelman-Knotek. A una dosis electrónica de $2.85 \cdot 10^{-2} C/cm^2$ se produce una reconstrucción superficial.

El valor de la sección eficaz total de la variación de la relación entre las intensidades de las transiciones Auger $O(KLL)/Ti(LMM)$ y $Ti(LMO_{BV})/Ti(LMV)$ con respecto al tiempo de bombardeo electrónico es:

$$\begin{aligned}\sigma &= 6.4 \cdot 10^{-23} \pm 0.6 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ para la relación O/Ti.} \\ \sigma &= 2.5 \cdot 10^{-22} \pm 1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ para la relación inter/intra.}\end{aligned}$$

IV De la **adsorción de SO_2 sobre la superficie de TiO_2 (110)**, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

* El SO_2 se adsorbe a 153 K en forma molecular sobre los átomos de titanio de coordinación cinco, con el átomo de S asentado sobre el Ti y los átomos de O situados hacia los átomos de oxígeno puente.

* La adsorción de SO_2 inhibe la producción de iones O^+ procedentes de la superficie de TiO_2 (110) como consecuencia del apantallamiento de los átomos de titanio.

* Por efecto del haz de electrones incidente sobre la muestra, además de las especies procedentes de oxígeno del substrato, se desorben especies de O^+ procedentes del SO_2 , con valores de energía cinética más probable de 2 eV y 7.2 eV.

* El tratamiento térmico de la muestra dosificada con SO_2 revela que:

- El recocido a temperatura ambiente produce una disminución de la capa de SO_2 adsorbida en la superficie de TiO_2 (110), disminuyendo el cubrimiento de 0.27 ML a 0.17 ML. Aparte de esta significativa desorción de las especies de SO_2 se puede apreciar un cambio en la forma de distribución de energía cinética que indica que las especies que quedan modifican la geometría del enlace, produciéndose especies SO_x , aunque no hemos podido determinar el grado de oxidación.

- A 450 K no se produce una disminución significativa de la capa de las especies de SO_x , sin embargo las curvas de distribución de energía cinética de los iones O^+ dan evidencia de cambios en la geometría del enlace.

* El mecanismo de emisión de iones O^+ procedentes tanto del SO_2 como de las posibles especies SO_x es el de desorción estimulada Auger por excitación del nivel electrónico S 2p que produce un estado excitado de $2h$ o de $2h1e$.

V No se ha observado que el CO sea reactivo con la superficie de TiO_2 (110) perfecta, sin embargo, el estudio de la **adsorción de CO sobre la superficie de TiO_2 (110) defectiva**, nos ha conducido a las siguientes conclusiones:

* El CO se adsorbe sobre la superficie de dos formas:

- Molecularmente: asentándose encima de los átomos de Ti de coordinación cinco, enlazándose con el C más cercano a la superficie de forma que

el oxígeno queda en la parte más externa perpendicular a la superficie de TiO_2 (110).

- Disociándose: algunas de las moléculas de CO se disocian de forma que el átomo de oxígeno pasa a ocupar alguna de las vacantes de átomos de oxígeno puente, haciendo que la superficie se haga más estequiométrica.

* La adsorción de CO sobre la superficie inhibe la desorción de iones de oxígeno procedentes de la superficie como consecuencia de la excitación de los niveles electrónicos del titanio.

* Los iones O^+ desorbidos de la molécula CO poseen una energía cinética más probable de 3 eV. Estos iones se emiten por un proceso de desorción inducida Auger mediante un mecanismo de neutralización de $2h\ 1e$, por excitación de la banda de valencia del CO molecularmente adsorbido.

Este trabajo de investigación ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1. "Electron Stimulated Desorption of O^+ from $TiO_2(110)-SO_2$ ".
M.C. Torquemada, J.L. de Segovia, E. Román, G. Thornton, E.M. Williams y S.L. Bennett.
Desorption Induced by Electronic Transitions DIET V., Eds. A. R. Burns, E. B. Stechel, D. R. Jennison. Springer Series in Surface Science. Vol. 31. Springer-Verlag. p. 289 (1993).
2. "An Investigation of the SO_2/TiO_2 Interface with ESD and ESDIAD Techniques".
C.L. Greenwood, E.M. Williams, G. Thornton, S.L. Bennett, E. Román, J.L. de Segovia y M. C. Torquemada.
Surface Science **287/288**, 386 (1993).
3. "Electron Stimulated Desorption of O^+ from SO_2 and CO on $TiO_2(110)$ ".
J. L. de Segovia, M.C. Torquemada y E. Román.
Journal of Physics: Condens. Matter **5**, A 139 (1993).
4. "Ion Kinetic Energy Distribution of electron stimulated desorption O^+ from $TiO_2(110)-SO_2$ ".
M.C. Torquemada y J.L. de Segovia.
J. Vac. Sci. Technol. (Aceptado 14-Marzo-1994).
5. "Dissociability of CO on $TiO_2(110)$ defective surface studied by electron stimulated desorption".
M.C. Torquemada, J.L. de Segovia y E. Román.
En preparación.
6. "Thermal stability of ESD of O^+ ions ejected from $TiO_2(110)$ ".
M. C. Torquemada y J. L. de Segovia.
Vacuum (Pendiente de publicación).
7. "New findings in ESD of the $TiO_2(110)$ surface".
J. L. de Segovia y M. C. Torquemada.
En preparación.

8. "Electron damage of the TiO_2 (110) surface".
M. C. Torquemada y J. L. de Segovia.
Springer-Verlag Series in Surface Science. (Pendiente de publicación).

Otros trabajos:

9. "Characterization of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by Electron Stimulated Desorption".
M.C. Torquemada, E. Román and J.L. de Segovia.
Vacuum (Aceptado 3-Noviembre-1993).

Después de este trabajo se han planteado o existen aspectos que no pudieron ser abordados como:

I. Análisis de las curvas de eficiencia de ionización a energías superiores a 500 eV. La producción de electrones secundarios se hace cada vez más compleja al intervenir capas de átomos de Ti y O más internas. Es necesario un nuevo modelo de emisión secundaria de múltiples capas.

II. Un estudio de las primeras etapas de adsorción del CO tanto de superficies perfectas como con defectos bien controlados.

III. Es necesario un estudio sobre la distribución angular de los iones emitidos.