

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la reactividad H₂O con superficies de
NB(110):
influencia del bombardeo electrónico**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Inmaculada Cólera Garzón

Director:

José Luis de Segovia Trigo

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0394-3

© Inmaculada Cólera Garzón, 1991



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314281218

T1-1991/16

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE H₂O CON SUPERFICIES DE Nb(110):

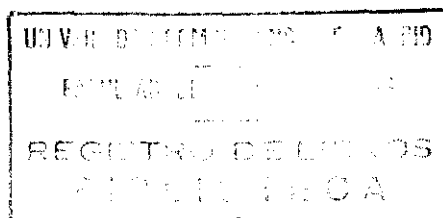
Influencia del bombardeo electronico

TESIS

para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS
presentada por
INMACULADA COLERA GARZON
y dirigida por
Jose Luis de Segovia Trigo

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
(C.S.I.C.)

MADRID, 1991



N.º REGISTRO 23623

A mis padres,

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar debo mi agradecimiento al Prof. José Luis de Segovia Trigo, director de esta Tesis, por su interés, dedicación y paciencia que ha mostrado en todo momento y que ha hecho posible su realización.

También quiero agradecer al Instituto de Ciencias de Materiales del C.S.I.C. y, en particular, a la U.E.I. de Física de Superficies, donde se ha llevado a cabo este trabajo, los medios que han puesto a mi disposición.

A la Dra. D^a Elisa Román quiero expresar mi gratitud por su constante ayuda, sus aportaciones científicas y comentarios que tanto me han ayudado.

Gracias a la Dra. D^a Susana Rey por su colaboración durante el período que compartimos el sistema experimental y colaboró en mi familiarización con éste. También le agradezco el estudio conjunto de algunos puntos de la presente memoria que realizamos con distintas técnicas.

También quiero expresar mi gratitud al Dr. D. Geoff Thornton y al Dr. D. Paul Wincott del Departamento de Químicas de la Universidad de Manchester (U.K.) que hicieron posible la realización de los experimentos de fotoemisión que aquí se presentan. A los becarios y colaboradores del grupo gracias por hacerme el tiempo de estancia agradable.

Agradezco a D. Juan Pedro Adrados la realización de programas que me han facilitado el análisis de los datos así como su ayuda en diversas ocasiones.

Tambien doy gracias a D. Angel González Sánchez la ayuda que me ha proporcionado con el sistema experimental, además de sus constantes bromas que hacen más alegre el trabajo.

Agradezco a D. Lionel Guillot su colaboración y ayuda en la edición de la presente memoria así como el apoyo que me ha prestado durante la realización de la misma.

A Isabel Hernández doy gracias por la ayuda que me ha prestado en distintos momentos así como su compañía, de igual forma que a M^a del Carmen Torquemada, nueva componente del grupo de Física de Superficies. A ambas pido disculpas por "invadirles" de papeles el despacho.

Tambien quiero agradecer a los becarios de la U.E. de Inter-caras y Crecimiento la amistad que he encontrado en ellos.

Mi reconocimiento y gratitud a todo el personal del Instituto de Ciencias de Materiales, a su Director Dr. D. Enrique Maurer Moreno, y al personal del C.E.N.F.A. por la colaboración prestada. En particular, agradezco a D^a Marta Jorge, así como a D. Manuel Pina y D. Antonio del Pozo que en distintos momentos de mi trabajo me ayudaron con la delineación de las figuras.

Quiero agradecer también al Prof. D. José Luis Vicent, tutor de este trabajo, la presentación del mismo en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas.

Por último, pero no por ello menos importante, agradezco a mis padres y hermanos el interés y cariño que siempre me han mostrado y el apoyo que me han dado.

El presente trabajo ha sido realizado gracias a la aportación económica del Ministerio de Educación y Ciencia a través de una beca FPI, integrada en el proyecto 603834 de la CAICYT.

INDICE

RESUMEN.....	1
I. INTRODUCCION.....	3
I.1. ANTECEDENTES.....	11
I.1.1. Adsorción de H ₂ O.....	12
I.1.2. Adsorción de O ₂	14
I.1.3. Oxidación del Nb.....	16
I.2. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LAS TECNICAS UTILIZADAS.....	19
I.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.....	20
I.2.1.1. Mecanismo de eyección de un electrón Auger.....	20
I.2.1.2. Características de la emisión Auger.....	22
I.2.1.3. Transición Coster-Kronig.....	25
I.2.1.4. Efectos químicos.....	26
I.2.1.5. Análisis Auger cuantitativo.....	26
I.2.2. ESPECTROSCOPIA DE PERDIDA DE ENERGIA ELECTRONICA.....	31
I.2.2.1. Excitaciones de electrones internos.....	33
I.2.2.2. Pérdidas por plasmones.....	35
I.2.2.3. Medida de las estructuras de pérdidas.....	38
I.2.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE ULTRAVIOLETA.....	39
I.2.3.1. Fundamento de la técnica de UPS	39
I.2.3.2. Regiones de aplicación.....	42
I.2.3.3. Características de UPS.....	43
I.2.4. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ANALIZADORES.....	44
I.2.4.1. Analizador de campo retardador (RFA).....	45
I.2.4.2. Analizadores de deflexión electrostatica.....	46

II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y METODOLOGIA.....	51
II.1. SISTEMA DE UAV PARA AES Y EELS.....	51
II.1.1. Preparación y limpieza de la superficie.....	59
II.1.2. Condiciones experimentales de trabajo.....	61
II.2. SISTEMA DE UAV PARA UPS.....	64
II.2.1. Preparación y limpieza de la superficie.....	73
II.2.2. Condiciones experimentales de trabajo.....	74
II.3. CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL Nb Y H ₂ O.....	75
II.4. INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS PRESENTADOS.....	79
III. CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE Nb(110) LIMPIA.....	83
III.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES).....	83
III.2. ESPECTROSCOPIA DE PERDIDAS DE ENERGIA ELECTRONICA (EELS).....	91
III.3. DIFRACCION DE ELECTRONES DE BAJA ENERGIA (LEED).....	97
III.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE ULTRAVIOLETA (UPS).....	99
III.5. ESTUDIO DE LA CONTAMINACION DE O y C CON EL TIEMPO DE EXPOSICION AL VACIO RESIDUAL.....	103
III.5.1. Espectroscopía de electrones Auger.....	103
III.5.2. Espectroscopía de Fotoemisión en el ultravioleta (UPS).....	106
III.6. CONCLUSIONES.....	108

IV. ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL H₂O ADSORBIDO EN Nb(110)	
SIN BOMBARDEO ELECTRONICO.....	109
IV.1. ADSORCION DE H ₂ O EN Nb(110) POR UPS.....	109
IV.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCION DE H ₂ , O ₂ Y CO EN Nb(110) POR UPS.....	119
IV.2.1. Espectros UPS de Nb(110) + H ₂	119
IV.2.2. Espectros UPS de Nb(110) + O ₂	129
IV.2.3. Espectros UPS de Nb(110) + CO.....	137
IV.3. DISCUSION DE LOS EXPERIMENTOS DE Nb(110) + H ₂ O.....	141
IV.4. CONCLUSIONES.....	147
V. ESTUDIO DE LA OXIDACION INDUCIDA POR BOMBARDEO	
ELECTRONICO DEL Nb EXPUESTO A H₂O.....	149
V.1. INFLUENCIA DEL BOMBARDEO ELECTRONICO EN LA REACTIVIDAD DEL H ₂ O Y COMPARACION CON LA DEL O ₂ . Determinación de la dosis electrónica y exposición mínimas.....	149
V.2 ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE LA RELACION O/Nb PARA LA EXPOSICION DE H ₂ O Y O ₂ CON BOMBARDEO ELECTRONICO CONTINUO.....	159
V.3. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL Nb MEDIANTE EELS DURANTE LA OXIDACION.....	164
V.3.1. Estudio de la estructura electrónica del Nb(110) expuesto a H ₂ O y a distintas dosis electrónicas	164
V.3.2. Estudio de la estructura electrónica del Nb(110) expuesto a O ₂	175
V.3.3. Estudio de la estructura electrónica del Nb(110) expuesto a H ₂ con oxígeno preadsorbido.....	181

V.4. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA AES DEL Nb(110) DURANTE LA OXIDACION INDUCIDA POR BOMBARDEO ELECTRONICO DE LA SUPERFICIE EXPUESTA A H ₂ O.....	186
V.5. TRATAMIENTO TERMICO DE LA CAPA ADSORBIDA.....	196
V.6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	201
V.6.1. Reactividad del H ₂ O sin bombardeo electrónico..	201
V.6.1.1. Determinación de los coeficientes de captura inicial.....	203
V.6.1.2. Adsorción disociativa del H ₂ O en Nb(110)..	206
V.6.2. Influencia del bombardeo electrónico en la reactividad del H ₂ O.....	207
V.6.2.1. Estructura electrónica del óxido de Nb..	207
VI. MODELO DE LA OXIDACION INDUCIDA POR BOMBARDEO ELECTRONICO	217
VII. CONCLUSIONES	223
BIBLIOGRAFIA.....	227

RESUMEN

El objetivo de la investigación que se expone en la presente memoria ha sido el estudio de la reactividad del H_2O con superficies de Nb(110) a 240 K, mediante las técnicas de espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de pérdidas de energía (EELS) y espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS). Un aspecto básico que se ha considerado es la influencia del bombardeo electrónico en la quimisorción y oxidación del Nb expuesto a H_2O . A efectos comparativos también se estudia la reactividad del O_2 .

Los experimentos de UPS de la adsorción de H_2O en Nb(110) dan clara evidencia de su disociación en $OH + H$, con los estudios comparativos que se realizan con la adsorción de H_2 y O_2 , en condiciones similares, sobre la superficie de Nb(110). Estos resultados se soportan con los espectros de pérdidas del sistema Nb(110)/ H_2O , además de los resultados obtenidos previamente por ESD en estudios paralelos a los aquí realizados.

El estudio de la estructura electrónica de la superficie oxidada, tanto con $H_2O + e^-$, como por $O_2 + e^-$ mediante EELS, se realiza para distintas exposiciones y dosis electrónicas de bombardeo. Se estudia la evolución de las distintas estructuras de pérdidas con la oxidación y a diferentes energías del haz incidente. El estudio mediante AES se realiza paralelamente al anterior, lo que permite relacionar la cantidad de oxígeno adsorbido en la superficie con su espectro de pérdidas correspondiente. Además, permite relacionar los espectros de absorción (EELS) con los de emisión (AES) pudiéndose estudiar los estados excitados y los mecanismos de desexcitación.

Este estudio pone de manifiesto que la tasa de fijación de átomos de oxígeno es mucho más eficiente cuando la superficie se expone a H_2O que cuando se expone a O_2 . A altas exposiciones de H_2O y dosis de bombardeo electrónico el estado final es el del óxido Nb_2O_5 , mientras que para O_2 el estado final es un óxido de menor valencia. También se determinan los coeficientes iniciales de captura para el H_2O (0.41 ± 0.16) y el O_2 (0.9 ± 0.1), a 240 K.

Como consecuencia de los resultados obtenidos se presenta un modelo tanto para la adsorción disociativa como para la oxidación bajo bombardeo electrónico, basada en la existencia de radicales OH y en la desorción inducida por electrones del H, y que explica el diferente comportamiento entre el O_2 y H_2O .

I. INTRODUCCION

El gran crecimiento que ha tenido el estudio de superficies sólidas y el gran número de técnicas disponibles para ello, explican la importancia que tiene el entendimiento de las propiedades superficiales y el impacto que estos estudios han tenido por las aplicaciones específicas que han encontrado en " el mundo real", principalmente en catálisis heterogénea, corrosión de materiales y dispositivos semiconductores (Woodruff et al., 1986). En particular, los óxidos de metales de transición son catalizadores importantes en muchos procesos comerciales, especialmente para reacciones de oxidación selectiva (Volta et al., 1985). La oxidación del monóxido de carbono utilizando el óxido de cobre como catalizador es un ejemplo clásico de reacción de oxidación heterogénea (Thomas et al, 1967).

El estudio de la superficie de Nb ha tenido gran interés debido a la utilización de éste elemento o sus compuestos y aleaciones como material tecnológico en dispositivos electrónicos y superconductores, además de su potencial aplicación como metal soporte en catalizadores. Una de las características que ha incitado a gran número de investigaciones teóricas y experimentales (Jani et al., 1988 y referencias citadas) (Lindau et al. [a], 1974, y referencias) (Kihlstrom et al., 1989) radica en que es el elemento que tiene la temperatura de transición superconductora, T_C , más alta de cualquiera de los elementos de la tabla periódica (9.25 K), lo que ha hecho particularmente interesante la comparación de los resultados teóricos y experimentales. También los compuestos binarios conteniendo Nb tienen la T_C más alta que cualquier sistema binario Nb_3Al ($T_C = 19.1$ K), Nb_3Ga ($T_C=20.0$ K) y el compuesto ternario $Nb_{0.27}(GeAl)_{0.25}$ que tenía la temperatura T_C (20.7 K) más alta de cualquier superconductor bien establecido (Lindau et al. [b], 1974). Actualmente se están

desarrollando superconductores de más alta T_c aunque, de momento, no se utilizan en la industria. La contaminación superficial del Nb con elementos como O, C y N afecta drásticamente las características de los dispositivos electrónicos y superconductores en los que se utiliza el Nb, por lo que el estudio de las estructuras y propiedades de estos contaminantes son importantes. En particular **el estudio de las estructuras del óxido de niobio y su eliminación** son relevantes, por ejemplo, en la realización de cavidades aceleradoras superconductoras de radio frecuencia (Halbritter et al., 1969 y Dickey et al., 1970) ya que la fuerte reactividad del Nb con el oxígeno debilita las propiedades superconductoras. Esta oxidación ocurre para todos los compuestos de Nb, incluso a temperatura ambiente, deteriorando la superconductividad. Es bien conocido que el oxígeno disuelto afecta la temperatura crítica (T_c) del niobio con una velocidad de aproximadamente 1 K/% atómico (Desorbo et al, 1963).

Al mismo tiempo, la utilización del niobio como material soporte en catalizadores es bastante prometedora. Resultados previos obtenidos en este laboratorio (Rey et al.[a] y [b], 1987) revelaron la alta eficiencia en la disociabilidad del H_2O en el niobio mediante los estudios de desorción térmica y desorción estimulada por electrones haciendo de este metal un candidato para los procesos de catálisis heterogénea y en los de fotólisis del H_2O .

La importancia del estudio de la oxidación del niobio no sólo se debe al los efectos perjudiciales que presenta el oxígeno como contaminante, sino por su interés intrínseco y debido al gran número de aplicaciones que ha tenido y tiene en distintos campos, como en catálisis heterogénea y en dispositivos electrónicos y óptico-acústicos. En catálisis heterogénea, por ejemplo, los óxidos de Nb son un buen soporte catalizador de metales del grupo VIII para reacciones de metanización (Ko et al., 1985), y en los dispositivos de union túnel Josephson los óxidos de Nb se utilizan como barrera túnel (Ermolieff et al., 1985), (Halbritter et al., 1987), por ejemplo Nb-NbO_x-Pb

(Broom et al., 1975) y en guías de ondas, por ejemplo, las investigaciones experimentales están unidas a las excelentes propiedades acústico-ópticas que presenta el LiNbO_3 (Kersten et al., 1984 y Rauber et al., 1978) y su mejor eficiencia con un cubrimiento de Nb_2O_5 (Petrucci et al., 1988).

Además el pentóxido de niobio está emergiendo rápidamente como un material de interés significativo por sí mismo. Por ejemplo, los efectos electro-ópticos se han demostrado cuando se aplica un campo a través de Nb_2O_5 amorfo (Yee et al., 1975), indicando aplicaciones potenciales del material en electro-óptica (Petrucci et al., 1988).

Las distintas técnicas desarrolladas para la formación del óxido u óxidos con características determinadas está en función de la aplicación que se le quiera dar. Así por ejemplo, en las uniones Josephson, la densidad de corriente de la unión y la dependencia de la corriente con el voltaje (curva I-V) son fuertemente dependiente de la barrera, es decir, su grosor, homogeneidad, estequiometría así como de la interfase entre el metal y el óxido. Las dificultades en controlar la oxidación son debidas a la gran afinidad al oxígeno que tiene el niobio induciendo una gran quimisorción y la formación de diferentes óxidos: Nb_2O_5 con un rango amplio de estequiometría (NbO_x con $2.43 < x < 2.45$) y óxidos más bajos como NbO , NbO_2 y Nb_2O_3 . En la fabricación de la base de la unión Nb, la formación de óxidos más bajos depende de las condiciones de limpieza y oxidación del electrodo de la base (Ermolieff et al., 1985 y Schwarz et al., 1980). La presencia de NbO o Nb rico en oxígeno en una barrera Nb_2O_5 ha sido considerado durante largo tiempo reponsable de la corriente de fuga en uniones basadas en Nb (Physical Electronics Industries Inc.), (Halbritter et al., 1987).

Es bien conocido que **los electrones incidentes en capas superficiales pueden producir cambios dramáticos en el adsorbato**, no sólo por la "desorción inducida por transiciones electrónicas" (Schuemann et al., 1963 y Madey et al., 1971) ,

sino también porque las transiciones electrónicas producen cambios químicos específicos en el adsorbato, como, por ejemplo oxidación. Estos procesos dan lugar, en particular, a dos técnicas experimentales ampliamente utilizadas en ciencia de materiales, como son la desorción estimulada por electrones (ESD) y la adsorción estimulada por electrones (ESA), que en el caso de la oxidación se denomina oxidación estimulada por electrones (ESO). La primera se utiliza como técnica de análisis para el estudio de la reactividad de moléculas gaseosas con superficies, permitiendo determinar y caracterizar el enlace local entre la molécula o los productos de disociación, con los átomos de la superficie (Young, 1960 y S.Rey et al., 1990). La segunda, en el caso de la ESO, es utilizada como técnica de oxidación y para el estudio de óxidos en distintos compuestos, por ejemplo la formación de As_2O_3 y Ga_2O_3 a partir de AsGa mediante ESO, en presencia de O_2 (Cuberes, 1991). Sin embargo, los mecanismos que provocan la oxidación no se conocen con exactitud.

Los mecanismos propuestos que explican los procesos de desorción, disociación y adsorción estimulada por bombardeo electrónico envuelven una excitación seguida de alguna forma de desexcitación (Lichtman et al., 1987). La iniciación del proceso implica una interacción electrón - electrón causando una excitación de un electrón ligado en una superficie ó un átomo cerca de la superficie. Uno de los modelos que explica algunos procesos bastante bien, especialmente ESD, es la teoría de Menzel-Gomer y Redhead (1964,1964) (MGR). En este caso se propone que ocurre una excitación Franck-Condon o ionización de un estado ligado a un estado repulsivo neutro o iónico, a partir del cual uno o más átomos pueden desorberse como una partícula neutra o cargada. La formulación matemática del modelo de MGR fue desarrollada posteriormente (Freed et al., 1982). Una segunda aproximación conocida con el nombre de modelo de Knotek y Feibelman (KF) (1979), está inicialmente relacionada con la disociación estimulada por electrones. Se

basa en la neutralización mediante un proceso Auger (intra-atómica o inter-atómica) de un hueco creado en un nivel interno del átomo del sustrato por el electrón incidente.

Un factor importante a considerar es la energía de los electrones primarios. Las secciones eficaces de los procesos cuánticos anteriormente mencionados generalmente es máxima en torno a algunos cientos de eV (Lichtman et al., 1987) y disminuye con el incremento de energía de los electrones. Sin embargo, los haces de electrones de muy alta energía incidente pueden causar los efectos anteriormente mencionados ya que aunque penetran rápidamente en la región superficial, producen un gran número de electrones secundarios, algunos de ellos con energías cuyas secciones eficaces para los procesos de ESD y ESA son significativas.

El objetivo de la investigación aquí presentada ha sido el estudio de la reactividad del H_2O con superficies de Nb(110) a 240 K, mediante las técnicas de espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS), espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS). Un aspecto básico que se ha considerado es la influencia del bombardeo electrónico en la quimisorción y oxidación del Nb expuesto a H_2O . La gran reactividad observada por efecto del haz de electrones con el H_2O (Rey et al., 1988 y Colera et al., 1990) obligaron a un estudio comparativo con el O_2 (Colera et al., 1991). Por ello, se estudia paralelamente el efecto del bombardeo electrónico cuando la exposición se realiza a O_2 , en condiciones similares de presión, temperatura y dosis de bombardeo electrónico que las utilizadas para la exposición a H_2O . Este estudio pone de manifiesto que la tasa de fijación de átomos de oxígeno es mucho más eficiente cuando la superficie se expone a H_2O que cuando se expone a O_2 . A altas exposiciones de H_2O y dosis de bombardeo electrónico el estado final es el del óxido Nb_2O_5 , mientras que para O_2 es un óxido de menor valencia. También se determinan los coeficientes iniciales de captura para el H_2O (0.41) y para el O_2 (0.9), a 240 K. En base a los resultados ob-

tenidos se propone un mecanismo que explica la diferente reactividad de estos gases en la superficie de Nb(110), y que puede generalizarse a otras superficies en las que se han observado efectos similares. El modelo de crecimiento de la tasa de adsorción de oxígeno a partir del H₂O se basa en la adsorción disociativa del H₂O puesta de manifiesto por los experimentos de UPS y en la desorción inducida por electrones del H, y que explica el diferente comportamiento entre el O₂ y H₂O. La adsorción disociativa del H₂O en Nb(110) está también soportada por un modelo previo de adsorción propuesto a partir de los estudios de ESD y DTP (Rey et al. [a], 1987; Rey et al., 1989).

La memoria está estructurada de la siguiente forma:

En este **capítulo I** se hace una introducción en la que inicialmente se pone de manifiesto la importancia del estudio de la superficie de Nb y sus óxidos, así como de la influencia del bombardeo electrónico en los procesos de desorción-adsorción, en los que se incluye la oxidación, y se describe el fundamento de algunos de los modelos que explican estos procesos. A continuación se resumen los antecedentes más relacionados con este trabajo sobre la adsorción de H₂O y O₂ en superficies y los estudios realizados sobre la oxidación del niobio. Por último se describen los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas y las características más sobresalientes de cada una de estas técnicas.

En el **capítulo II** se hace una descripción de los sistemas experimentales utilizados, así como de la metodología seguida para cada uno de ellos: condiciones experimentales de trabajo, preparación y limpieza de las superficies.

Caracterizar la superficie una vez limpia es importante para los experimentos posteriores, ya que determina los cambios que experimenta con la adsorción de gases. Por ello, en el **capítulo III** se caracteriza la estructura electrónica de la

banda de valencia y niveles internos de la superficie de Nb(110) limpia por medio de las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS), espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS) y espectroscopía de electrones Auger (AES). La orientación de la superficie (110) del Nb se comprueba mediante la difracción de electrones de baja energía (LEED). También en el capítulo III se estudia la contaminación de oxígeno y carbono con el tiempo de exposición al vacío residual.

En el **capítulo IV** se estudia la adsorción de H_2O en Nb (110) sin bombardeo electrónico, por lo que se utiliza la técnica de UPS. Con fines comparativos, se realiza el estudio de la adsorción de H_2 y O_2 con esta misma técnica, al que se incluye el CO por ser un gas contaminante. Este estudio permite conocer :

- (1) las energías de enlace del O, H y C a la superficie de Nb.
- (2) las especies formadas durante la exposición a H_2O .
- (3) las variaciones de la función de trabajo por la adsorción de H_2O .

La influencia del bombardeo electrónico en la reactividad del H_2O en Nb(110) se pone de manifiesto en el **capítulo V**. A efectos comparativos se estudia paralelamente el efecto del haz en la superficie expuesta a O_2 . Este estudio permite determinar:

- (1) la dosis electrónica y exposición mínimas que modifican las especies adsorbidas.
- (2) el coeficiente de captura inicial para el H_2O , donde el haz de electrones no influye, así como el del O_2 .
- (3) la relación entre los espectros de adsorción y emisión para la superficie en distintas etapas de la oxidación.
- (4) el óxido final para la exposición a $H_2O + e^-$.
- (5) la temperatura de desorción del óxido formado.

Por último, en base a los resultados obtenidos en el **capítulo VI** se propone un modelo que explica el diferente comportamiento que presenta el H_2O respecto al O_2 con el bombardeo electrónico.

I.1 ANTECEDENTES

Un gran número de investigadores han señalado los efectos perturbadores de la irradiación del haz de electrones durante la adquisición de los espectros Auger. Puesto que la espectroscopía de electrones Auger (AES) es sensible a las capas atómicas más externas de un sólido, cualquier cambio inducido por el haz en la concentración o el estado químico de las especies superficiales puede ser evidente. Las excitaciones electrónicas y los procesos de difusión que conducen a la oxidación, reducción, carburización, polimerización, descomposición o erosión de superficies sólidas han sido descritos brevemente por C.G.Pantano y T.E.Madey (1981); un tratamiento más exhaustivo de la física y química de estos procesos se encuentran dentro de la referencias que citan. En este trabajo se demuestra que en casi todas las muestras, incluyendo óxidos, aislantes y capas orgánicas, las dosis críticas para el daño por electrones son del orden de 10^{-3} a 10^{-2} C/cm² (es decir, de 5-10 s de bombardeo electrónico con un haz de 0.3 mm y 1 μ A de intensidad). Esto concuerda con estimaciones posteriores (Mogami, 1986) que indican que la dosis total del haz se debe mantener por debajo de 1 pC/nm² (6×10^6 electrones/nm²) para prevenir cambios en la superficie detectados por AES.

A continuación se citan algunos de los resultados que se han obtenido para la adsorción de H₂O y O₂ con bombardeo electrónico para el Nb u otros elementos que están relacionados con el trabajo que aquí se presenta. También se resume el mecanismo que proponen para explicar la oxidación inducida por el bombardeo electrónico. Posteriormente se citan algunos resultados de la oxidación del Nb relacionados con la adsorción-difusión del oxígeno en la superficie.

I.1.1. ADSORCION DE H₂O

Mientras que la reactividad del H₂O ha sido estudiada extensamente en superficies de varios metales de transición así como en otras superficies (Thiel et al.,1987), para el niobio existen muy escasos datos. El estudio más relacionado con el que se presenta es el realizado en paralelo en este laboratorio (Rey S., 1990), por lo que algunos resultados están relacionados. Del estudio de la reactividad del H₂O en Nb(110) mediante las técnicas de desorción estimulada por electrones (ESD) y desorción térmica (TDS) (S.Rey et al.,1987,1991) se propone un modelo de adsorción de H₂O en el que el H₂O se disocia en H y OH, estando los dos productos unidos al mismo átomo de Nb, en una configuración de multiadsorbato.

La influencia del dañado por bombardeo electrónico en la formación de la monocapa de H₂O sobre Nb policristalino a 150 y 300 K, para una presión de H₂O de 6×10^{-8} mbar, muestran que la eficiencia de producción de los iones H⁺ y O⁺ disminuye con la densidad de corriente desde 5 a 1000 μ A, mientras que para el ión OH⁺ aumenta desde 5 hasta 100 μ A. Con una intensidad de corriente de 10 μ A y una energía de 70 eV, las variaciones de las corrientes iónicas en función del tiempo de bombardeo para una superficie inicialmente expuesta a 80 L de H₂O a 150 K sin bombardeo electrónico, muestran como después del decrecimiento de la señal H⁺ inicial el ión O⁺ crece. Se concluye que existe un enriquecimiento de oxígeno en la superficie. También se observa que el bombardeo electrónico produce además un aumento de la cantidad de hidrógeno difundido en el volumen, y cuya temperatura de desorción, 1250 K, es muy superior a la temperatura de desorción del hidrógeno adsorbido, 400-600 K.

Mediante la técnica de XPS M.Grundner y J.Halbritter (1984) estudian el crecimiento del óxido de Nb a temperatura ambiente con respecto a la estequiometría de los diferentes óxidos, las tasas de crecimiento y los adsorbatos. Concluyen que mientras la oxidación de Nb en H₂O alcanza 6 nm de Nb₂O₅ en algunos minutos, la oxidación en O₂ seco lo forma después de algunos

días. El crecimiento de Nb_2O_5 lo explican por un proceso Cabrera-Mott (1949), (Frommhold et al., 1967) dependiente de la presión de O_2 hasta 6nm.

Los procesos de adsorción y desorción inducida por el haz de electrones de H_2O en $\text{Al}(100)$ han sido estudiadas simultáneamente por ESD y AES (Ding y Williams, 1985), encontrando un proceso de oxidación inducida por bombardeo electrónico. Ambas técnicas se correlacionan para identificar dos etapas de adsorción: una fase inicial quimisorbida en la que el gas es capturado siguiendo un proceso de crecimiento por islas y una fase de oxidación posterior que también exhibe un carácter de un mecanismo de islas. Los dos tipos de iones oxígeno, O^+ y O_o^+ , observados por ESD a distintas energías cinéticas (4.5 y 7.2 eV, respectivamente), son asociados al proceso de quimisorción inicial y a la capa de óxido, respectivamente. El crecimiento del pico del óxido observado por AES asociado al comportamiento de la señal O_o^+ por ESD son indicativos de la desorción de hidrógeno a partir de los grupos OH, conduciendo a la liberación de hidrógeno y a la promoción de óxido de superficie. Las especies principales H^+ y OH^+ observadas por ESD son asignadas al proceso de decaimiento Auger dentro de los grupos OH.

Estudios de AES de la interacción estimulada por electrones del H_2O en una superficie de níquel (Ni) (Tompkins et al., 1977) muestran que el haz de electrones forma una lámina estable conteniendo oxígeno de varias decenas de angstroms de espesor. Presiones parciales de H_2O en el rango de 10^{-8} mbar y densidades de corriente del orden de 10 mA/cm^2 a 3 KeV son suficientes para que este efecto ocurra. El mecanismo que proponen es que además de las especies quimisorbidas, existe una pequeña cantidad de moléculas adsorbidas físicamente con un tiempo de estancia corto. En ausencia del haz de electrones esta cantidad permanecería razonablemente constante con tantas moléculas desorbiéndose como adsorbiéndose. El tiempo de estancia es, sin embargo, suficientemente largo para permitir la interacción con electrones incidentes (en presencia del haz de

electrones) que disociarían las moléculas físicamente adsorbidas en fragmentos. Estos fragmentos disociados podrían quimisorberse más que desorberse, dando así un crecimiento de oxígeno en la superficie. El estado final más probable según el autor sería la formación de óxido de níquel mejor que un hidróxido, ya que este se descompondría bajo la acción del haz de electrones.

Estudios del efecto del bombardeo electrónico en multicapas condensadas ($< 100 \text{ \AA}$) de CH_3OH y H_2O en $\text{Ni}(100)$ mediante la espectroscopía de electrones Auger producida por la excitación de electrones (EAES) y rayos X (XAES) (Holloway, 1979) muestran que dosis tan bajas como $5 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ (0.5mm de diámetro, $1\mu\text{A}$ del haz durante 1 s) puede causar un daño detectable. Los datos de TDS muestran la producción de H_2O y productos del tipo C_2H_x y C_3H_y en el CH_3OH , mientras que con H_2O el dañado de la capa da lugar a especies ricas en oxígeno cuya naturaleza no es conocida, observándose que el ión liberado dominante es H^+ . Los resultados obtenidos en este laboratorio del dañado por bombardeo electrónico de la capa de CH_3OH adsorbida en $\text{Nb}(110)$ (Rey et al. [b], 1990) mediante AES, ESD y EELS muestran que el haz de electrones produce la disociación completa de las especies metoxi en C, O y H.

También, varios investigadores han puesto de manifiesto que el vapor de agua procedente del vacío residual en los sistemas de ultra alto vacío puede ser la causa de la oxidación observada. Así M.K.Lamvik et al. (1986) observaron que si las condiciones de vacío no son muy buenas, el enfriamiento de la muestra produce la condensación de vapor de agua y consecuentemente la oxidación catalizada por el haz en la muestra.

I.1.2. ADSORCION DE O_2

El efecto del dañado por irradiación electrónica (3 keV, 10 mA/cm^2) en óxido de niobio, principalmente formado por Nb_2O_5 , utilizando las técnicas de AES y ESD (Lin et al., 1979),

muestran que la irradiación induce la disociación del óxido y la consecuente pérdida de oxígeno en la superficie, ya que produce la reducción tanto de Nb^{5+} como de la concentración de oxígeno.

R.E.Kirby y D.Lichtman (1974) investigaron los efectos del haz de electrones en la adsorción de CO y O_2 en la superficie de $\text{Si}(111)$ mediante AES. Estos estudios demostraron que el haz afecta las señales AES de la adsorción disociando las moléculas adsorbidas en la superficie y consecuentemente promoviendo la difusión de oxígeno atómico en el volumen. Del estudio de la adsorción de $\text{O}_2 + e^-$ en función de la energía del haz incidente, para 500 y 2500 eV, se observa un mayor crecimiento de la señal Auger del oxígeno para la mayor energía del haz. Las posibles explicaciones que dan son: (1) que la capa de oxígeno atenúa un haz de 500 eV en un 10%, y por tanto reduce el número de electrones secundarios retrodifundidos (backscattered) del volumen disponibles para la disociación del O_2 ; (2) que, posiblemente, la probabilidad de disociar las moléculas en la superficie aumente con la energía del haz incidente y (3) que la distribución de energía interna de los electrones secundarios "verdaderos" podría desplazarse a mayor energía con el crecimiento de la energía del haz incidente, E_p , lo que significaría que una mayor porción de la distribución tendría suficiente energía (> 5 eV) para disociar el O_2 . El mayor crecimiento de la señal Auger del oxígeno para la mayor energía del haz incidente también se observa para la adsorción de $\text{CO} + e^-$, pero la señal Auger del carbono presenta un comportamiento opuesto. Concluyen que el $\text{CO} + e^-$ produce la disociación de la molécula adsorbida y la localización del oxígeno bajo el haz (y su difusión) mientras el C migra libremente a las partes limpias de la superficie.

Los estudios de los efectos del haz de electrones en superficies de Al expuestas a oxígeno (Fontaine et al., 1982) atribuyen el crecimiento del grado de oxidación para la superficie (111) a una transición de los átomos de oxígeno

quimisorbidos a óxido a través de una transferencia de momento de electrones incidentes. Sugieren que el crecimiento del oxígeno dentro del área irradiada se debe a un proceso de difusión de los átomos de oxígeno quimisorbidos en la superficie pero fuera del área irradiada. Lo explican diciendo que estos oxígenos son excitados por los electrones dispersados por las paredes de la cámara de vacío y ganan energía a través de un mecanismo del tipo Frank-Condon. La ausencia de átomos de oxígeno quimisorbidos en la superficie Al(100) es la prueba que presentan para explicar la casi ausencia del crecimiento de oxígeno en esta superficie. La presión utilizada durante las medidas era entre 10^{-9} - 10^{-10} Torr, siendo el H_2 el principal componente del vacío residual.

I.1.3. OXIDACION DEL Nb.

Como se muestra en los resúmenes de Kofstad (1966) y Lawless (1974) la oxidación del Nb ha sido estudiada extensivamente pero mayoritariamente por encima de los 373 K, donde la tasa de oxidación es grande y está dominada por la solución y difusión de O en la matriz del Nb. Los estudios a temperatura ambiente son más escasos debido a la dificultad de medir de 1 a 10 nm de grosor (Grunde et al., 1984). Generalmente, los estudios de la estequiometría de los óxidos formados realizados a temperatura ambiente han utilizado la técnica de XPS (Ermolieff et al., 1985, Karulkar et al., 1980, Grundner et al., 1980 y 1984, Halbritter et al., 1987). Los resultados de XPS y AES (Grunder et al., 1980) resumen el diagrama de la estequiometría de la interfase niobio-óxido de niobio de la siguiente forma: La formación de óxidos de Nb comienza con óxido metálico ($\approx NbO$) con una gran variación del grosor en un promedio de ≤ 1 nm. Encima de esta capa inhomogénea de NbO, crece un óxido dieléctrico amorfo Nb_2O_{5-x} , que si crece lentamente, es decir en vacío o en aire, es muy delgada. Posteriormente crece Nb_2O_5 . Para un crecimiento rápido de los óxidos, es decir, expuestos a H_2O o H_2O_2 , en pocos minutos se alcanzan los 6nm de Nb_2O_5 pero se encuentran fuertes variaciones del

grosor y efectos de carga positiva. Las medidas de XPS y AES mostraron que debajo de la capa de NbO, la matriz de Nb contiene oxígeno disuelto, que está presente como una impureza del volumen y/o es debido a la oxidación de la superficie de Nb. Ellos no observaron NbO₂, indicando que solamente se han encontrado en cubrimientos de óxido golpeados por electrones ó iones de argon y analizados in situ por XPS. Sin embargo, en un trabajo posterior, (Halbritter et al., 1987) en monocristales de Nb ($\geq 1 \text{ cm}^2$) oxidado 0.5 h en aire observan NbO₂ de un grosor de 0.2 nm, además de NbO_{0.2} (0.6nm), NbO (0.6nm) y Nb₂O₅ (1.5nm).

Los estudios de adsorción de O₂ en Nb, realizados con espectroscopía de fotoemisión a 100 y 270 eV (Miller et al., 1982) consideran que las exposiciones de 0.2, 1.5, 3.0 y 7.0 L de O₂ son casos representativos de la formación de distintos óxidos, alcanzándose el Nb₂O₅ en la última exposición. Esto se contradice con los resultados de la oxidación del Nb obtenidos por Lindau (1974 [b]) a 10.2 eV de energía. Hasta exposiciones de 10⁴ L de oxígeno (10⁻⁸ Torr) a temperatura ambiente sólo observan la disolución de O₂ en la matriz del Nb y la formación de una delgada capa protectora de NbO. A 973°K observan la formación de NbO₂. Cuando oxidan la muestra exponiéndola a presión atmosférica ya no observan emisión de los estados cerca y en el nivel de Fermi, siendo las curvas de distribución de energía característica de un aislante, por lo que sugieren la formación de Nb₂O₅.

En el estudio de la interacción del Nb(110) y Nb(750) (limpiadas por pulverización catódica) con oxígeno ($P_{\text{O}_2} \leq 5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$) utilizando la técnicas de LEED, AES, SIMS y ELS (Rieder et al., 1980) obtienen la saturación para una exposición de 300 L. Calculan que el óxido final es Nb₂O₅, con un grosor de $\approx 5-6 \text{ \AA}$, que corresponde, como mucho, a dos capas de unidades estructurales de Nb₂O₅, que son octaedros

NbO_6 . Observan que a temperaturas $> 523^\circ\text{K}$ la lámina de óxido se descompone rápidamente, probablemente por difusión de oxígeno en el volumen.

Los estudios mediante SIMS y AES de la interacción de oxígeno con Nb policristalino (Dawson et al., 1979) obtienen la variación con la temperatura, en el rango de 300-1250 K, y el cubrimiento, del coeficiente de captura de la superficie para el O_2 y de los iones producidos. A 300 K la probabilidad de captura cae lentamente con un cubrimiento de 0.5 de monocapa. Previamente, los estudios de Fromm y Mayer (1978) de la interacción de oxígeno con láminas de metales de transición limpios para presiones de O_2 en el rango de 10^{-3} a 10^{-10} mbar y temperaturas de 77 a 370 K dan para el Nb una probabilidad inicial de captura de cerca de la unidad independientemente de la temperatura; a cubrimientos más altos la formación de la capa está térmicamente activada. La máxima cantidad de oxígeno adsorbido para la quimisorción molecular ($T = 77$ K) es de $2-4 \cdot 10^{14}$ moléculas/cm² y para las capas quimisorbidas/ sorbidas ($T < 360$ K) es de $8-12 \cdot 10^{15}$ moléculas/cm². El grosor total de estas capas es de 30-100 Å y se forman a pesar de que el coeficiente de difusión de O en la matriz del Nb, en condiciones normales es extremadamente bajo. Las leyes que pueden explicar este comportamiento se discuten en las teorías de capas de láminas delgadas en base al mecanismo de Cabrera-Mott (Hauffe, 1966). La fuerza conductora que posibilita la migración de partículas cargadas es el campo eléctrico en la capa semiconductor producida por electrones túnel. Sin embargo, la dependencia con la temperatura y la presión en la formación de la capa sorbida, además de otros hechos, indican que el mecanismo del tipo Cabrera-Mott no es capaz de explicar los hallazgos experimentales en la formación de la capa sorbida (Fromm y Mayer, 1978). Otro mecanismo de reacción que parece ajustar los datos experimentales mejor (Fromm, 1975) se basa en que la fuerza conductora es debida al gradiente de escalones del potencial químico de los átomos del gas en la región cerca de la superficie de los metales reactivos. Más

recientemente se ha desarrollado un modelo del proceso de la interacción del oxígeno en Nb(110) en este sentido (Dworecki et al., 1988).

Los últimos estudios de la estructura electrónica del Nb limpio y oxidado por EELS y AES (Cornaz et al., 1987, Erbudak et al., 1987 y Colavita et al., 1989) están enfocados en el estudio de la influencia de la autoionización en los espectros de absorción y emisión. En el primero (Cornaz et al., 1987), se investiga con EELS (350 eV) si la naturaleza atómica de las excitaciones 3p-3d del vanadio (V) prevalece para los correspondientes metales de transición (MT) (Zr, Nb, Mo) con bandas d más anchas e incluso para las series 5d donde los efectos del fuerte acoplo spin-órbita de las funciones de onda 5p y 5d no son despreciables. Efectivamente, los comportamientos de las excitaciones 4p-4d observadas en Zr, Nb y Mo se parecen a las del V por lo que concluyen que estas transiciones también reflejan un comportamiento atómico. En los otros dos trabajos (Erbudak et al., 1987 y Colavita et al., 1989), se observa una buena correlación entre los espectros de emisión (AES) y los de absorción (EELS). Las excitaciones 4p-4d y las bandas de desexcitación se parecen a las encontradas en átomos aislados.

I.2. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LAS TECNICAS UTILIZADAS

Las técnicas de la espectroscopía de fotoemisión de ultravioleta (UPS), la espectroscopía de electrones Auger, AES, espectroscopía de pérdida de energía (EELS) son ampliamente utilizadas en el estudio de la estructura electrónica de superficies y su reactividad con gases, por lo que sus fundamentos están bien estudiados y existe un gran número de referencias al respecto. En este capítulo, pues, únicamente se resumen las bases y las características más sobresalientes de cada una de estas técnicas.

I.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

La espectroscopía de electrones Auger (designada como AES, Auger electron Spectroscopy) es uno de los métodos más importantes de análisis de superficie, que permite el análisis cuantitativo de los elementos presentes en las primeras capas atómicas de la superficie de un sólido (Le Hérici et al., 1978; Feldman et al., 1986; Kane et al., 1978; Woodruff et al., 1986 y Ertl et al., 1987). Consiste en el análisis de la energía de los electrones secundarios emitidos por el sólido cuando éste es excitado por un haz de partículas primarias suficientemente energético: electrones, fotones X, iones, protones... Aunque todos estos diferentes modos de excitación pueden conducir a la emisión de un electrón Auger, nos restringiremos a los electrones Auger producidos por un haz de electrones incidente ya que es el método utilizado en este trabajo. La profundidad de observación es de 5 a 30 Å y está determinada por la profundidad de escape.

I.2.1.1. Mecanismo de eyección de un electrón Auger

La emisión de un electrón Auger proviene del reajuste de electrones de un átomo excitado por un electrón primario que ha arrancado un electrón de un nivel electrónico interno del átomo. Este átomo ionizado se desexcita por el decaimiento de un electrón de un nivel superior (de menor energía) y la eyección de uno o dos electrones del mismo nivel o superior. (Fig I.1.). Al electrón eyectado se le denomina con los tres niveles electrónicos envueltos en el proceso y la energía del electrón Auger está determinada por la diferencia de las energías de ligadura asociadas con la desexcitación del átomo. Así, un electrón Auger A(KL₁L₁) 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 del nivel L₁. La diferencia de energía entre estos dos niveles es cedida a otro

electrón del nivel L_1 que sale eyectado con la energía cinética $E_C(Z)$, siendo Z el número atómico del elemento A , dada por:

$$E_C(Z) = E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_1}(Z') - e\phi$$

donde E_J ($J = K, L_1$) es la energía de ligadura del nivel J del átomo A , $E_J(Z')$ es la energía de ligadura para el átomo A ionizado y ϕ es la función de trabajo del material.

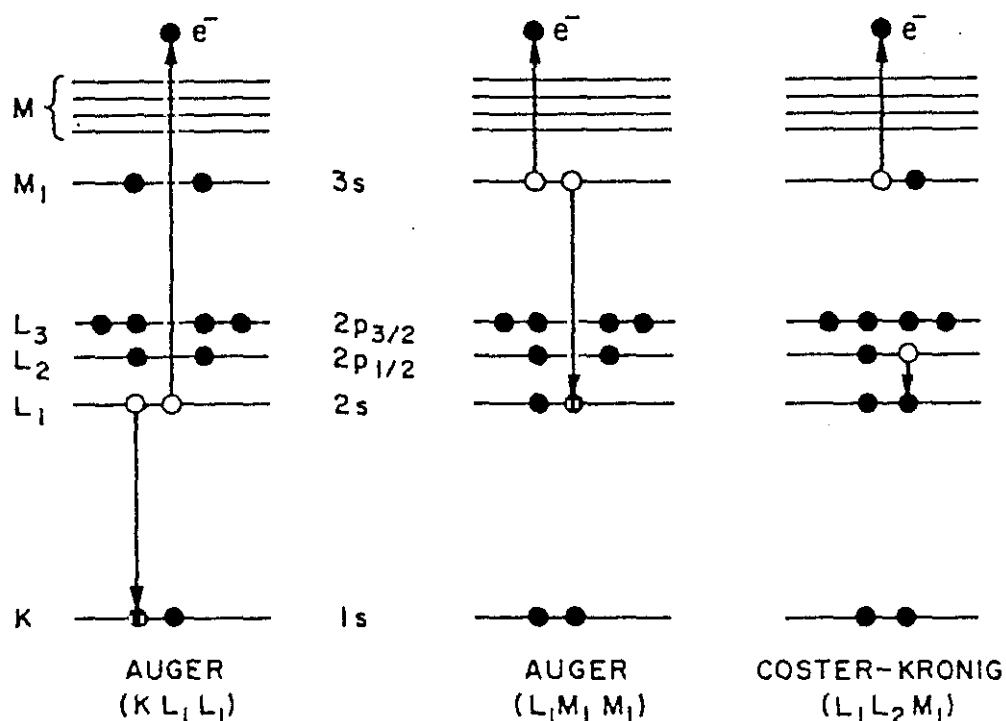


Fig.I.1. Diagrama esquemático de varios procesos de desexcitación por dos electrones. La transición Auger KL_1L_1 corresponde a un hueco inicial K que es ocupado con un electrón L_1 produciendo la eyección de otro electrón L_1 al vacío. La transición $L_1M_1M_1$ es el proceso correspondiente con una vacante $2s$ (L_1). En la transición Coster-Kronig $L_1L_2M_1$ el hueco inicial es ocupado por un electrón de la misma capa, aunque diferente subcapa.

Una aproximación para $E_{L_1}(Z')$ es utilizar la energía de ligadura del elemento próximo más pesado de la Tabla periódica. Es decir si Z es el número atómico del átomo A se considera la energía de ligadura del nivel L_1 correspondiente al átomo con número atómico $Z+1$, para considerar la extra carga. Los valores experimentales de Z' están situados entre $Z+0.5$ y $Z+1.5$ (Kane et al., 1974).

La energía cinética medida en el analizador tiene un término adicional $-e(\phi_a - \phi)$, que da la diferencia entre las funciones de trabajo del analizador de energía ϕ_a y el material que se investiga ϕ (Fig. I.2).

Con estas consideraciones, la energía cinética de un electrón Auger KL_1L_1 procedente de un átomo X con número atómico Z medida en el analizador vendrá dada por:

$$E_C(Z) \approx E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_1}(Z+1) - \phi_a$$

I.2.1.2. Características de la emisión Auger

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 y del helio.

* La energía cinética del electrón Auger permite identificar al átomo emisor A 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.

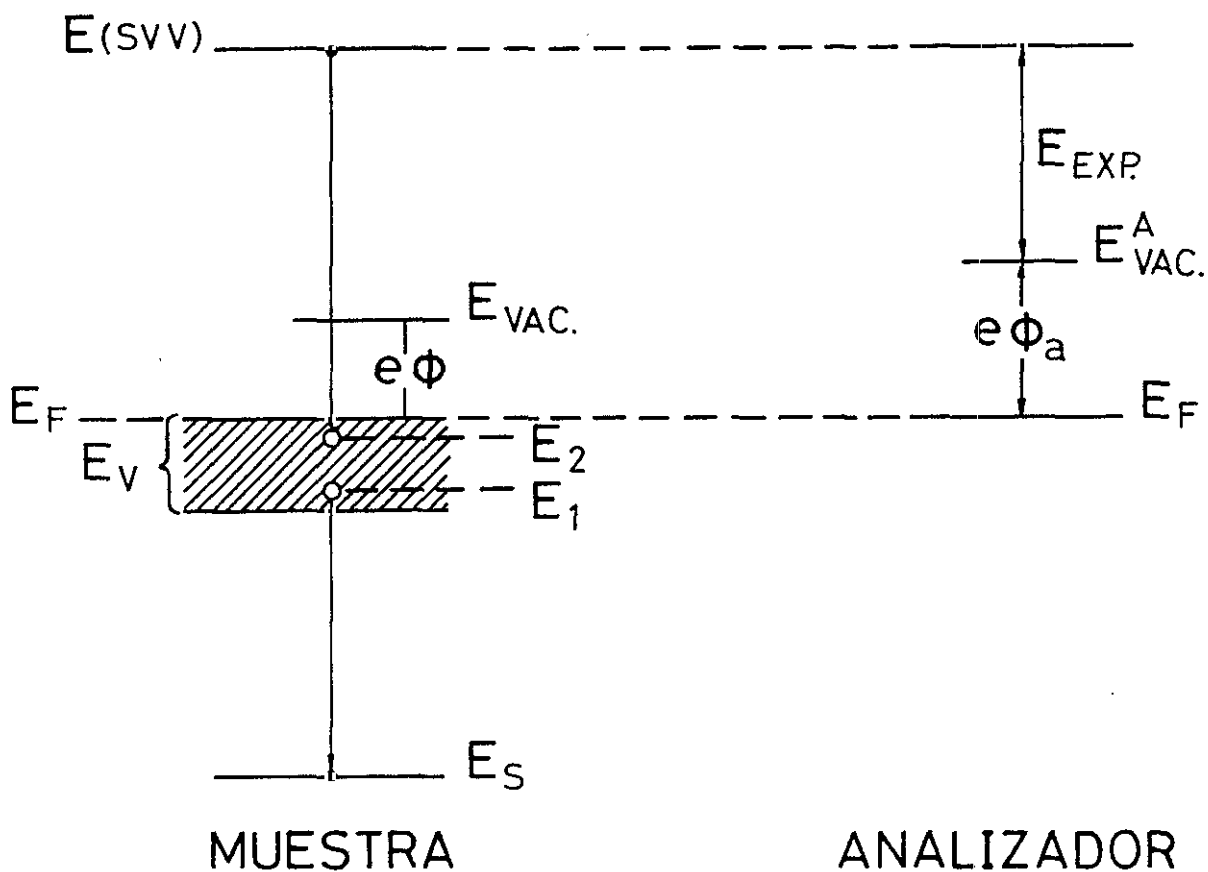


Fig.I.2. Diagrama de los niveles de energía de una transición Auger y cuando se mide con ayuda de un analizador.

* Los electrones Auger tiene un recorrido muy corto (5-30 Å) dentro del sólido antes de sufrir choques inelásticos (recorrido libre medio), por lo que la información que dan procede de las capas más superficiales. En la figura I.3 se representa la curva universal del camino libre medio de los electrones dada por Somerjai (1981)

* Su alta sensibilidad superficial permite detectar concentraciones de un elemento del 0.1 - 1 %.

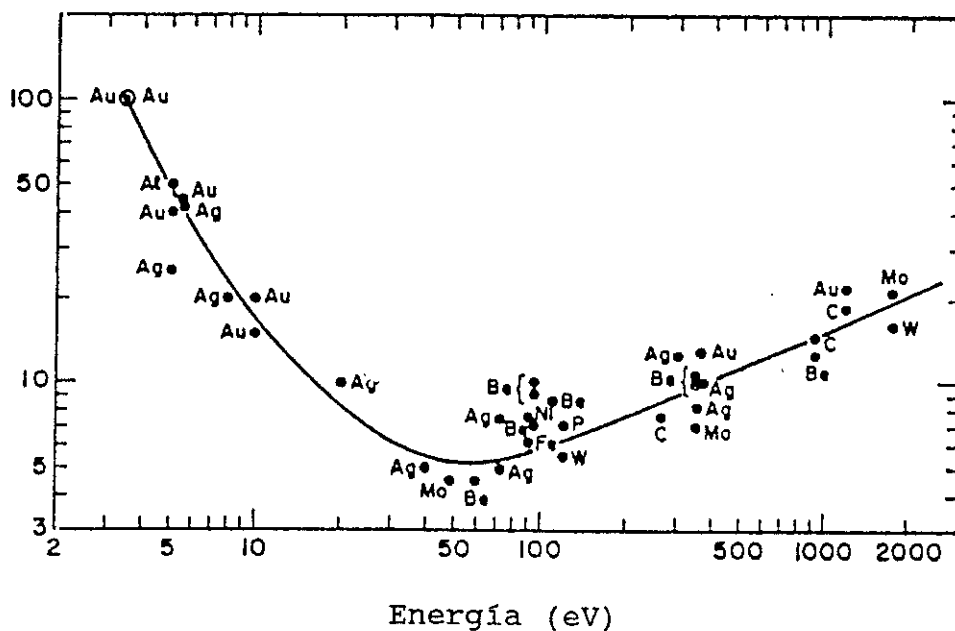


Fig.I.3. Curva universal para el recorrido libre medio de los electrones en función de su energía para un proceso de difusión inelástica (Somerjai, 1981).

Las transiciones Auger aparecen generalmente como pequeñas estructuras superpuestas a un gran fondo de electrones secundarios. La utilización de la espectroscopía Auger con técnicas de diferenciación electrónica, permite obtener la derivada de la distribución en energía $dN(E)/dE$ de los electrones que se recogen en el analizador. Esto facilita la observación de las transiciones Auger ya que se extraen los datos Auger del fondo de electrones secundarios (Feldman et al., 1986).

I.2.1.3. Transición Coster-Kronig (CK)

La transición Coster-Kronig es un tipo particular de transición Auger, en la que el electrón que ocupa el hueco creado inicialmente pertenece a la misma capa, (mismo número cuántico principal), pero proviene de una subcapa diferente, es decir, una transición del tipo WWX. En la figura I.1. se representa el esquema de la transición Coster-Kronig $L_1L_2M_1$ en la que el hueco inicial L_1 es llenado por un electrón de la misma capa pero de una subcapa diferente, L_2 . El interés especial que tienen estas transiciones se debe a que la tasa de la transición es mucho mayor que las otras transiciones. Esto produce varias consecuencias importantes:

a) Ensanchamiento de la línea. Los niveles de energía con tiempos de vida cortos Δt se ensanchan por una cantidad E que viene dada por la ecuación de incertidumbre $\Delta E \times \Delta t = \hbar$.

Se han observado ensanchamientos de línea de 2 -10 eV, por lo que el tiempo de vida puede ser $\leq 10^{-16}$ s, que es aproximadamente el tiempo que tiene el electrón en realizar una única órbita.

b) Cambios en las intensidades relativas de las líneas Auger. Por ejemplo, si una capa L_1 es ionizada, la transición L_1L_2Y será rápida (Coster-Kronig). Por consiguiente, las transiciones del tipo L_1XY ($X, Y \neq L$) se reducirán y aquellas del tipo L_2XY aumentarán debido al crecimiento de la ionización causada por las transiciones L_1L_2Y .

Se llama **transición Super Coster-Kronig (SCK)** a una transición en la que los dos huecos finales ocupan la misma capa que el hueco inicial, pero se sitúan en una o dos subcapas diferentes, por ejemplo, en el espectro del oro se observan transiciones del tipo $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ (Le Hericy, 1978).

I.2.1.4. Efectos químicos

Los efectos químicos ó la influencia del entorno químico en las propiedades de un átomo causa tres posibles cambios en el espectro Auger:

a) El enlace químico (transferencia de carga) produce un desplazamiento de la energía de un nivel interno, "desplazamiento químico", que causa el desplazamiento de energía de un pico Auger en el que está envuelto este nivel interno.

b) Las variaciones de los estados electrónicos de los electrones de valencia da lugar a cambios en las formas de los picos de las transiciones XYV y XVV, donde X e Y representan a electrones de cualquier nivel y V los electrones de valencia.

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

Apesar de la resolución limitada de la mayoría de los espectrómetros Auger, se han observado desplazamientos de energía y variaciones en la forma del pico, especialmente después de la oxidación y carbonización de la superficie. A veces es preferible utilizar métodos de un electrón, como la espectroscopía fotoelectrónica para estudiar los desplazamientos químicos.

I.2.1.5. Análisis cuantitativo Auger

Los electrones Auger, registrados en forma de $N(E)$ o $dN(E)/dE$, detectados a una energía E_0 característica de una transición dada, provienen de un elemento determinado A, de concentración atómica C_A , donde un cierto número de átomos han sido excitados por los electrones primarios. Les corresponde una corriente de emisión Auger I_A que entran en el analizador, que se superpone a la corriente del fondo continuo I_B observable a

esta energía E_0 . La corriente I_A es proporcional, entre otros, al número de átomos A presentes en el volumen analizado. Si se encuentra una relación entre la señal Auger y la corriente I_A , se podrá relacionar la señal a la existencia de un elemento A.

Suponiendo que el pico Auger sobre una curva $N(E)$ sea un pico Gaussiano, donde el área representa la corriente Auger I_A (en la aproximación de que la respuesta de un CMA está en $EN(E)$), se tendrá la representación de la figura I.4. para el pico normal y el pico derivado, con

$$N(E) = \frac{I_A}{\sigma(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{-I_A (E - E_0)}{\sigma^3 (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

La anchura pico a pico (2σ) de la raya Auger viene dada por los puntos de inflexión de $N(E)$ situados en $(E_0 - \sigma)$ y $(E_0 + \sigma)$, y no corresponde en $N(E)$ a la anchura total a mitad de altura (F.W.H.M. = full width at half maximum), sino que es (Le Herici, 1978)

$$\text{F.W.H.M.} = 1.18 (2\sigma)$$

La expresión de la altura entre el máximo y el mínimo de la curva derivada viene dado por (Le Herici, 1978)

$$H_M^M = 0.484 I_A / \sigma^2$$

que es, por lo tanto, proporcional a la corriente Auger y, por consiguiente, al número de átomos A existentes en el volumen analizado, siempre que σ permanezca contante, es decir que el pico no cambie de forma y guarde su anchura si se producen variaciones de concentración por cualquier razón (segregación superficial, evaporación...). Si esto no se cumple, como puede

ocurrir cuando átomos de O, S, C.. llegan a la superficie y cambian los enlaces iónicos que desplazan el pico Auger y modifican su forma si se trata de un pico de valencia, es mejor determinar la corriente total del pico Auger por medio de otras técnicas más sofisticadas. Estas consisten en integrar dos veces el pico derivado (Grant et al., 1976) o en anular el fondo continuo del espectro directo (Musket et al., 1970)

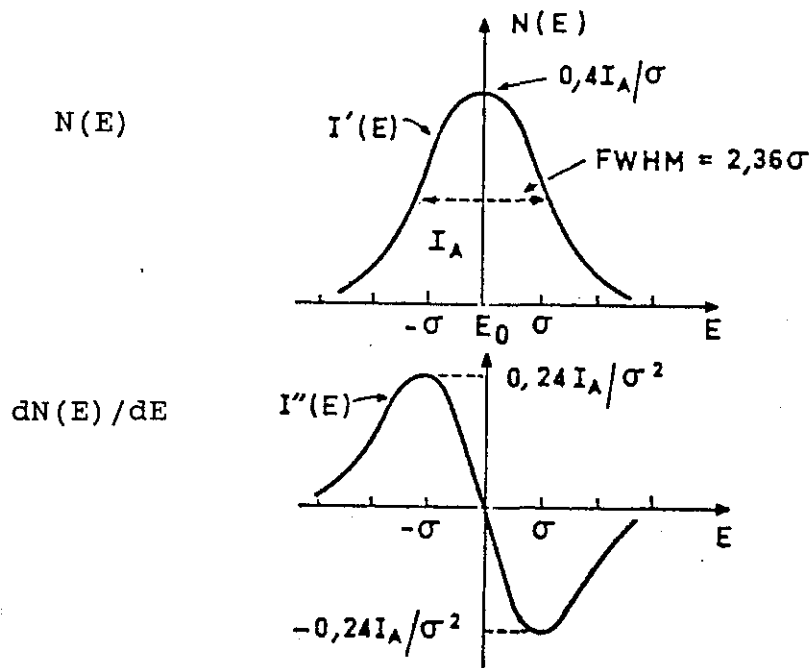


Fig.I.4. Pico gaussiano $N(E)$ y su derivada $dN(E)/dE$.

La altura pico a pico H de la señal detectada depende de un cierto número de factores experimentales, como la corriente y la energía del haz primario, la tensión de modulación y la sensibilidad del analizador así como de varios parámetros que intervienen en los procesos físicos de la emisión Auger como la sección eficaz de ionización por los electrones primarios, la probabilidad de desexcitación por efecto Auger, la

concentración del elemento cuya transición Auger se estudia, el recorrido libre medio inelástico de los electrones Auger emitidos, la rugosidad superficial, el factor de retrodifusión, etc..(Cailler et al., 1983)

La dificultad de obtener todos estos parámetros de un modo preciso hace que se utilicen **métodos aproximativos** que proporcionen un calibrado que no haga necesario el conocimiento de dichas variables. Los dos métodos más utilizados son (Davis et al., 1976):

a) Utilizando el **factor de sensibilidad relativo** de cada elemento A (S_A), dados en los espectros Auger estándar (Handbook) y la amplitud pico a pico Auger (H_A) la concentración atómica de un elemento A (C_A) puede calcularse a partir de la fórmula:

$$C_A = (H_A / S_A) / \sum_{\alpha} (H_{\alpha} / S_{\alpha})$$

Este método tiene varios errores inherentes, que son:

a.1.) los efectos de matriz en la profundidad de escape y los factores de retrodifusión. La dependencia de la profundidad de escape de un electrón Auger en la estructura electrónica del material huésped puede alterar la profundidad de la medida en el espécimen relativa a la del estándar.

a.2.) los efectos químicos en las formas de los picos, ya que pueden cambiar la forma de la línea e inducir a error cuando se consideran las alturas pico a pico en el espectro derivada para la medida de una señal Auger.

a.3.) la topografía superficial. Generalmente una superficie muy pulida produce una mayor señal Auger que una superficie rugosa.

b) Para análisis cuantitativos muy precisos se utiliza "standars" de concentraciones conocidas. Se compara la señal Auger procedente de la muestra que se quiere analizar con la señal obtenida de una muestra en la que se conoce la concentración del elemento que se quiere analizar (standar), medidas ambas en las mismas condiciones.

Un punto generalmente de interés es **conocer para que profundidad se ha obtenido información del sólido**. Esto es, por supuesto, función de la energía del electrón y en mucha menor extensión del tipo de material. Puesto que la energía de los electrones primarios es, generalmente, por lo menos tres veces la energía de los electrones Auger creados, es el camino libre medio de este último ("profundidad de escape") y no la radiación incidente el que determina la profundidad.

La relación entre la corriente de emisión Auger I_A de un material A adsorbido en un sustrato y el grosor z de la capa superficial adsorbida puede expresarse de un modo simple utilizando el modelo de atenuación homogéneo (Argile et al., 1989), de la forma

$$I_A = I_\infty (1 - e^{-z/\lambda})$$

donde I_∞ sería la corriente de emisión del material A de grosor infinito y λ es la profundidad de escape de los electrones Auger, caracterizado por el recorrido libre medio en el sólido. La corriente de emisión I_S del sustrato cubierto por un adsorbato de grosor z se ve atenuada como (Argile et al., 1989)

$$I_S = I_0 e^{-z/\lambda}$$

donde I_0 es la corriente de emisión de la superficie limpia.

Un modelo alternativo fué propuesto por Gallon (1969) utilizando un modelo capa a capa en el que la magnitud de la señal AES para n capas de un cierto material viene dada por

$$I_n = I_\infty \left[1 - \left(1 - \frac{I_1}{I_\infty} \right)^n \right]$$

donde I_∞ es la corriente emitida para una capa de grosor infinito e I_1 la emitida por una monocapa del mismo material. Las consideraciones anteriores son válidas solamente si las capas están homogéneamente distribuidas en la superficie. En el caso de la formación de "clusters" tridimensionales o de la disolución parcial del adsorbato en capas superficiales cerca de la superficie puede obtenerse alguna idea de la distribución de la profundidad a partir de las alturas de la señal Auger variando el ángulo de incidencia del haz primario (Erlt et al., 1987).

I.2.2. ESPECTROSCOPIA DE PERDIDA DE ENERGIA ELECTRONICA (EELS)

Las pérdidas características que puede sufrir un haz de electrones incidente en una región de una superficie puede ser utilizado como técnica para caracterizar la superficie. Los picos de pérdidas son creados por choque (scattering) inelástico de los electrones primarios de energía E_p , por lo que pierden una energía E_1 , dando lugar a electrones secundarios con energía $E_p - E_1$. Esta diferencia de energía se debe mantener constante con la variación de la energía del haz primario, lo que sirve para distinguir los picos de pérdidas de otros hechos que pueden aparecer en la curva de distribución de energía, como podrían ser electrones Auger o verdaderos secundarios.

Las pérdidas de energía características no sólo son producidas en electrones primarios de energía E_p sino, también, pueden producirse en los electrones secundarios. Los electrones Auger sufren, a veces, pérdidas de energía observables como pequeños satélites de menor energía cinética cerca de los picos Auger.

Las pérdidas características se pueden dividir en cuatro categorías:

a) Excitaciones de electrones internos (espectroscopía de ionización). Son producidas cuando un electrón primario interacciona con un electrón de un nivel interno del átomo de la superficie y le transfiere suficiente energía para excitarlo a un estado vacío por encima del nivel de Fermi. Las magnitudes de las pérdidas de energía estarán, pues, determinadas por las energías de ligadura del nivel interno excitado, pudiéndose identificar pérdida de energía con el nivel interno excitado.

b) Excitaciones de un electrón de los electrones de valencia. Un electrón de la banda de valencia de un sólido puede ser excitado a un nivel superior, no ocupado, de la misma banda (transición intra-banda) o de otra banda de energía (inter-banda). Además, si por quimisorción de otras partículas aparecen nuevos estados electrónicos en la superficie, pueden ocurrir transiciones electrónicas en los adsorbatos. Las transiciones intra-atómicas son las producidas entre niveles del mismo átomo, mientras que las inter-atómicas son las producidas por la excitación de un electrón en un nivel de un átomo a un nivel de otro átomo.

c) Excitaciones colectivas de los electrones de valencia (pérdidas por plasmones). Son las excitaciones de los electrones de conducción cuya energía de excitación está en el rango de 5 a 60 eV.

d) Excitaciones de las vibraciones superficiales (electrones cuasielásticos). Los fonones que asisten en las colisiones inelásticas dan lugar a pérdidas de energía muy pequeñas, menores que unas pocas décimas de eV, por lo que no pueden separarse del pico elástico en los espectrómetros normales. El estudio de estas excitaciones necesita técnicas experimentales de alta resolución y es la llamada espectroscopía de pérdidas de energía de alta resolución (HREELS).

I.2.2.1. Excitaciones de electrones internos (Espectroscopía de ionización)

La expresión para la energía de pérdida E_l de un electrón incidente con energía E_p que transfiere energía a un electrón de un nivel $-E_i$ excitándolo a un estado vacío E_f por encima del nivel de Fermi, figura I.5., y sale con una energía cinética E_c vendrá dada por:

$$E_l = E_p - E_c = E_i + E_f$$

Tanto E_p como E_c pueden medirse en la curva de distribución de energía. Se denomina pico elástico a los electrones reflejados que no han sufrido pérdida de energía y ésta es igual a la energía de los electrones incidentes E_p .

En contraste con la técnica de AES, donde son tres estados electrónicos los implicados en el mecanismo de eyección, la espectroscopía de ionización está determinada por dos transiciones electrónicas. El electrón interno eyectado puede ser excitado a cualquier estado disponible por encima del nivel de Fermi; la mínima pérdida de energía para la excitación de un cierto nivel interno E_i será la producida justo al nivel de Fermi. La estructura fina que puede observarse a mayor energía de pérdidas está asociada con la densidad de estados vacíos por encima del nivel de Fermi E_F , mientras que la espectroscopía AES investiga los estados ocupados por debajo de E_F . Esta estructura fina puede ayudar a caracterizar los

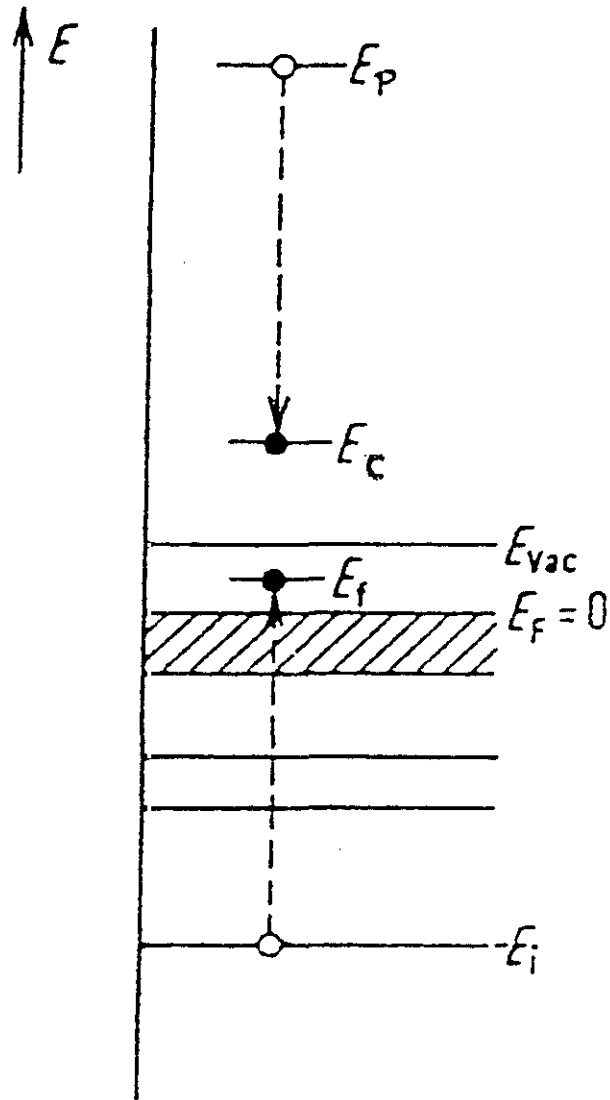


Fig.I.5. Esquema del mecanismo de pérdidas por ionización. El electrón incidente en la superficie con energía E_p sale con una energía E_c . La diferencia de energías $E_p - E_c$ ha sido transferida a un electrón de energía $-E_i$ excitándolo a un estado vacío E_f por encima del nivel de Fermi E_F .

estados químicos de los elementos en la superficie. La correspondencia observada entre los picos de pérdidas y las energías de ligadura de los distintos estados electrónicos determinados por otras técnicas como la fotoemisión, hace que la técnica de EELS pueda utilizarse para el análisis de los elementos en una superficie. El hecho de que las señales obtenidas son mucho más débiles que en la técnica de AES hace que ésta haya tenido mucha menos aplicación en el análisis de las superficies. Los picos son más agudos que las líneas AES y sus anchuras vienen determinadas por la resolución experimental.

La técnica de EELS también es sensible al estado químico del elemento analizado, ya que la transformación del elemento por efectos químicos se refleja en el cambio de la forma de las estructuras y sus energías (Ertl et al., 1987).

Una tercera aplicación de la espectroscopía de ionización es la determinación de las secciones eficaces de ionización diferencial de los átomos de la superficie midiendo la corriente del pico de ionización dispersada en un pequeño ángulo $d\Omega$ (Gerlach et al., 1972).

I.2.2.2. Pérdidas por plasmones

Las pérdidas que implican electrones de valencia incluyen las excitaciones de plasmones. Los plasmones son excitaciones colectivas del gas de electrones libres o casi libres, como los electrones de conducción de los metales. Un plasmón o una oscilación del plasma puede describirse como una oscilación de los electrones de conducción respecto al núcleo iónico positivo de la red cristalina con frecuencia w_p , y energía hw_p . La frecuencia de la oscilación del plasma de un gas de electrones libres tiene la expresión

$$w_p = \sqrt{4\pi n_e e^2 / m}$$

donde n_e es la densidad de electrones, m su masa efectiva y e la carga del electrón. Esta simple descripción clásica reproduce correctamente los resultados para la frecuencia del plasmón.

El plasmón considerado como una excitación elemental, es decir una cuasipartícula, está caracterizado por su energía y su momento (Pines, 1963). Así, los plasmones pueden clasificarse en dos tipos:

a) plasmón de volumen, que tiene un momento con una componente normal a la superficie.

b) plasmón de superficie, que no tiene componente de momento normal a la superficie.

La teoría de los plasmones de superficie fué establecida por Ritchie (1957) quien demostró que la frecuencia de un plasmón de superficie w_s depende de la constante dieléctrica ϵ' del medio exterior del sólido:

$$w_s = w_p / (1 + \epsilon')^{\frac{1}{2}}$$

donde w_p es la frecuencia del plasmón de volumen. Si la superficie no está cubierta por ninguna capa adsorbida, entonces $\epsilon'=1$, por lo que

$$w_s = w_p / 2^{\frac{1}{2}}$$

Si, por ejemplo, existe una capa de óxido en la superficie con $\epsilon'>1$ entonces la frecuencia del plasmón de superficie disminuirá (Stern et al., 1960). Las ecuaciones para w_p y w_s son sólo válidas para un gas de electrones libres, que es aproximada para unos pocos metales como Al, Be o Mg. Si los electrones están más fuertemente enlazados y si son posibles las excitaciones electrónicas entre diferentes estados dentro de las bandas, entonces competirán los procesos electrónicos

de transiciones inter- e intrabandas con las excitaciones de los plasmones para la energía de absorción (Pines, 1963). Una investigación detallada (Nozières, 1959) de estos efectos revela que las frecuencias del plasma ω_p se desplazan.

En la teoría dieléctrica se definen las funciones de pérdidas de volumen y superficie como

$\text{Im} [- (\epsilon)^{-1}] =$ función de pérdidas de volumen

$\text{Im} [- (\epsilon + 1)^{-1}] =$ función de pérdidas de superficie

donde $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ es la función dieléctrica compleja.

Se ha observado experimentalmente que las contribuciones de superficie y volumen no se pueden separar completamente en EELS de reflexión (para la función de pérdida de superficie) y EELS de transmisión (para la función de pérdida de volumen) (Froitzheim, 1977) (Wehenkel et al., 1974), como podría esperarse. La comparación de los resultados de EELS de reflexión para el V, Nb, Mo y Ta (Schubert et al., 1979) con las funciones de pérdidas determinadas ópticamente (Weaver et al., 1974, 1973) muestran que tanto los plasmones de superficie como los de volumen aparecen en los espectros. En los experimentos de transmisión las pérdidas de plasmones de superficie pueden diferenciarse de los de volumen variando el grosor de la muestra, ya que la intensidad de las pérdidas de volumen aumentan con el grosor de la lámina mientras que las pérdidas de superficie son independientes (Erlt et al.). En estudios de reflexión este criterio puede aproximarse variando la energía del primario y, por consiguiente, la profundidad de penetración de los electrones.

I.2.2.3. Medida de las estructuras de pérdidas

En EELS de reflexión los electrones son fuertemente dispersados (reflejados) por la muestra. Se observa un agudo pico elástico, cuya energía de pérdida $E = 0$ a la energía del haz incidente, y aparece una fracción significativa de electrones dispersados que pueden asociarse a sucesos inelásticos únicos en combinación con la reflexión puramente elástica. Los estudios de las estructuras de pérdidas se realizan en $N(E)$, $dN(E)/dE$ y $-d^2N(E)/d^2E$. La localización de la energía de la estructura en $N(E)$ suele ser difícil debido a los efectos del fondo por la dispersión múltiple. La medida experimental de la derivada de $N(E)$, como en el caso de AES, permite reducirlo. En estudio de la región de baja energía ($E \leq 30$ eV), principalmente debida a excitaciones colectivas o transiciones interbandas, la utilización de la segunda derivada de $N(E)$ permite, en algunos casos, resolver los plasmones de superficie y de volumen para metales de transición (V, Nb, Mo, Ta..) en los que estos plasmones tienen una energía muy próxima (Schubert et al., 1979). La utilización de la primera derivada para la localización de las estructuras de pérdidas es también un método muy utilizado por su simplicidad.

Las variaciones que experimenta el espectro de pérdidas con el estado químico de la superficie, tanto para las pérdidas debidas a las excitaciones colectivas como las producidas por excitación de electrones de niveles internos o de valencia, da lugar a que la técnica de EELS suministre una "huella" electrónica sobre las partículas adsorbidas. La variación de la energía del primario permite, por una parte identificar las estructuras que son debidas inequívocamente a pérdidas de energía y por otra parte el estudio de la variación de las estructuras en función de la profundidad de penetración del haz en la superficie.

I.2.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE ULTRAVIOLETA

La espectroscopía fotoelectrónica se basa en el estudio de las curvas de distribución de energía de los electrones (fotoelectrones) emitidos por una superficie cuando ha sido irradiada por fotones de energía bien definida. La energía del fotón incidente es un parámetro muy importante en los experimentos de fotoemisión ya que la información obtenida está en función de la energía del fotón utilizada. Puede explorarse desde la región de estados no ocupados entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío para bajas energías del fotón, 3 eV, hasta los niveles internos del sólido, 0.1 - 5 KeV, que es la denominada espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), técnica experimental muy poderosa para el análisis químico de la superficie. Cuando se utilizan energías del fotón menores de 40 eV y típicamente de 21.2 eV, únicamente los niveles de valencia son accesibles. Esta espectroscopía es la denominada espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta, UPS. Esta técnica es sensible a la superficie pero no necesariamente específica de la superficie ya que también explora propiedades del volumen.

I.2.3.1. Fundamento de la técnica de UPS

Cuando se hace incidir un fotón de energía $h\nu$ sobre una superficie y se excita un electrón de la banda de valencia con energía E_B respecto del nivel de Fermi, se obtiene un fotoelectrón cuya energía cinética E_K es igual a

$$E_K = h\nu - e\phi - E_B$$

donde ϕ es la función de trabajo y $h\nu > e\phi$ para que el proceso de fotoemisión pueda tener lugar.

En el esquema de la figura I.6. se muestra el diagrama esquemático de los procesos de fotoexcitación y análisis en el que puede observarse el fundamento de la técnica de UPS para el estudio de la banda de valencia de una superficie. El espectro de UPS daría la densidad de estados iniciales de la muestra, superpuesta a un fondo continuo debido a los electrones que han perdido parte de su energía cinética en excitar a otros electrones o plasmones en su paso hacia el exterior y también por los electrones secundarios resultantes del proceso de fotoemisión. Ilustra el hecho de que la densidad de estados iniciales se refleja en la curva de distribución de energía (EDC) de los fotoelectrones emitidos y la intensidad de un pico de emisión puede servir como medida de la concentración de especies particulares (Wandelt, 1982).

La función de trabajo puede obtenerse directamente a partir de las curvas de distribución de energía (EDC). La máxima energía cinética de los fotoelectrones vendrá dada por $h\nu - e\phi_a$, donde $h\nu$ es la energía del fotón y $e\phi_a$ la función de trabajo del analizador, y la mínima energía será $e\phi - e\phi_a$, donde $e\phi$ es la función de trabajo de la muestra. La anchura total de EDC vendrá dado por la diferencia de la máxima energía menos la mínima y por lo tanto $h\nu - e\phi_a - (e\phi - e\phi_a) = h\nu - e\phi$. Como la energía del fotón es conocida y la anchura total de EDC se puede medir directamente se puede determinar la función de trabajo de la muestra.

El espectro resultante consiste, pues, en una serie de bandas, cada una de las cuales está asociada a un estado electrónico inicial o a un estado orbital particular (o puede comprender el solapamiento de ambos).

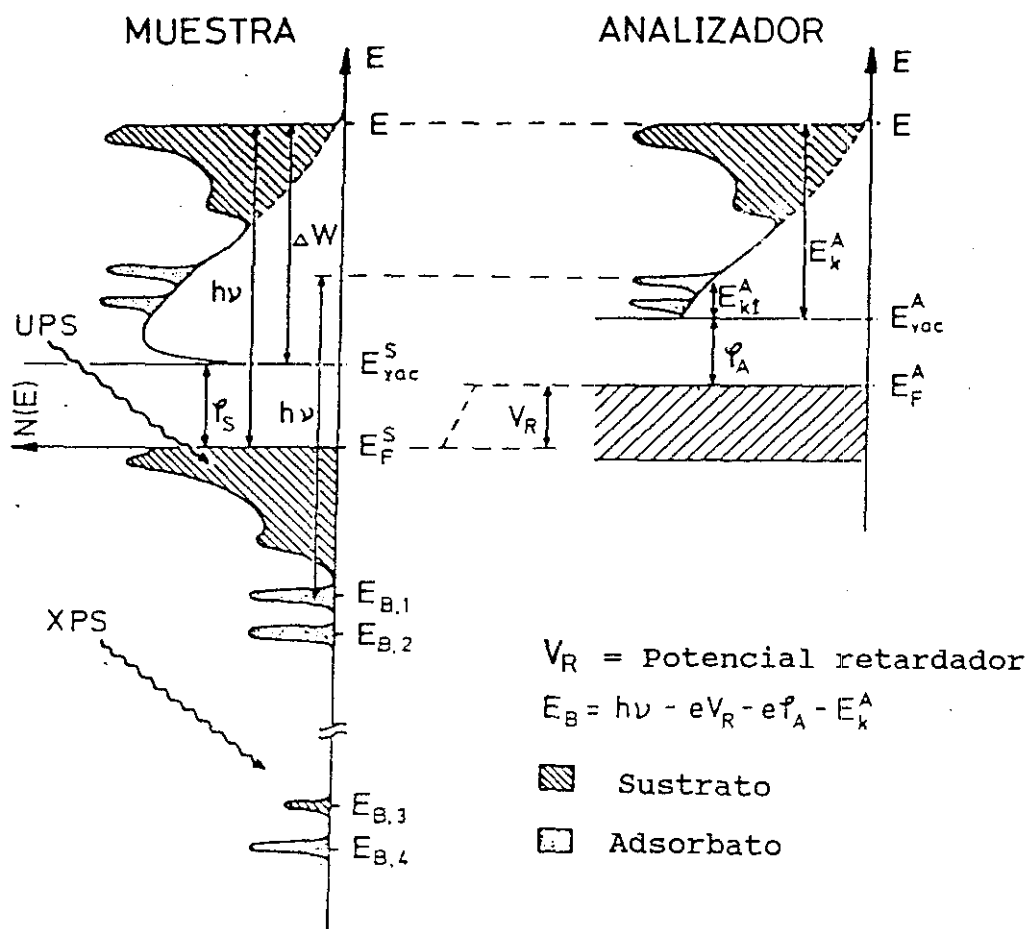


Fig.1.6. Diagrama esquemático de los procesos de fotoexcitación y análisis (Wandelt, 1982). Ilustra el hecho de que la densidad de estados iniciales se refleja en la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos. E_k es la energía cinética respecto del nivel de vacío E_v ; E_B es la energía de ligadura respecto del nivel de Fermi E_F ; ϕ es la función de trabajo; V_R es el potencial de retardo (rampa del analizador) y los índices S y A denotan a la muestra y al analizador respectivamente.

I.2.3.2. Areas de aplicación

Las campos de aplicación de esta técnica se pueden separar en dos:

a) La primera concierne a la **investigación de la estructura electrónica de la superficie**, específicamente a la estructura de bandas de la superficie limpia.

b) La segunda se refiere a la **identificación de especies moleculares, o atómicas**, y la caracterización de su descomposición y reacciones, utilizando UPS para el estudio de las energías electrónicas características asociadas con los enlaces dentro de las moléculas.

Un método generalmente utilizado para distinguir la estructura inducida por el adsorbato en el espectro de fotoemisión es por medio de las curvas diferencia. Para ello, se obtiene dos espectros, uno de la superficie limpia y otro con el adsorbato presente y se halla la diferencia del espectro de la superficie contaminada menos el limpio. Las contribuciones positivas se asignan a la emisión del adsorbato, mientras que las negativas se atribuyen a la supresión de emisión del sustrato por el adsorbato. Los efectos de interferencia entre la emisión del adsorbato y sustrato pueden conducir a un desplazamiento de los picos e incluso a la formación de antiresonancias (contribuciones negativas) (Penn, 1972). A veces es necesario normalizar los espectros antes de hallar la diferencia. Para ello es necesario conocer un punto, energía, que no varíe con el adsorbato. Los espectros diferencias son a veces difíciles de interpretar y son únicamente las singularidades intensas e inambiguas las que pueden utilizarse en el estudio de la quimisorción.

I.2.3.3. Características de la técnica de UPS

Las características que presenta la espectroscopía de fotoemisión en el ultravioleta se pueden resumir en:

- * La resolución es alta y, generalmente, está limitada por el analizador.

- * La sensibilidad superficial se alcanza o bien por el recorrido libre medio de los electrones que es muy corto (5 - 10 Å) para energías del fotón de 20 - 100 eV, o bien, a energías más bajas del fotón, por el efecto fotoeléctrico de la superficie.

- * Pueden observarse directamente los niveles de valencia con alta resolución, así como identificarse las resonancias del adsorbato. Ello permite identificar la presencia de especies en la superficie y localizar el orbital que sirve de enlace, pudiéndose en algunos casos deducirse la orientación de la molécula en la superficie.

- * La especificidad química de las singularidades características asignadas a orbitales de valencia específicos es muy limitada. La asignación de las estructuras de los adsorbatos mediante el espectro diferencia puede no ser única.

- * Las contribuciones del volumen y la superficie están entremezcladas y son difíciles de distinguir.

- * Los estudios con resolución angular (ARUPS) permiten penetrar en la naturaleza de los orbitales atómicos y moleculares implicados en la geometría de los átomos adsorbidos en la superficie de un sustrato monocristalino.

* Cuando se utiliza la radiación incidente del Helio I (He I = 21.2 eV) el rango de las energías cinéticas de los fotoelectrones emitidos es de ≈ 16 eV, que considerando el fondo de electrones inelásticos y secundarios la información útil está limitada a unos 10 eV.

* Es una técnica no destructiva en comparación con las espectroscopías que utilizan electrones como haz incidente, ya que las secciones eficaces de fotodesorción y fotodisociación son pequeñas comparadas con las respectivas secciones eficaces de impacto electrónico (Ibach, 1977).

Aunque la fotoemisión de rayos X permite la observación de los niveles de valencia de los adsorbatos, es realmente el espectro de excitación del ultravioleta el que ofrece ventajas por su resolución intrínsecamente mayor y el aumento de la sección eficaz de excitación.

I.2.4. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ANALIZADORES

Para el análisis de la energía cinética de los electrones emitidos en un proceso Auger, o de pérdidas de energía ó los fotoelectrones emitidos por fotoemisión se utilizan varios tipos de analizadores. Existe una amplia bibliografía que explica los fundamentos y las características de éstos que pueden encontrarse en los libros de Técnicas de Ciencia de Superficies, como por ejemplo el de Woodruff et al (1986) y Sevier (1972) y referencias citadas. A continuación se resume el principio de funcionamiento del analizador de campo retardador, el analizador hemisférico y el analizador cilíndrico de espejo de paso simple utilizados en los experimentos que aquí se presentan.

I.2.4.1. Analizador de campo retardador (RFA)

El analizador de campo retardador se basa en el principio elemental de que sólo los electrones con energías $E > eV_r$, donde V_r es el potencial retardador, son los que alcanzan el detector. El espectro de distribución de energía de los electrones se obtiene variando el potencial retardador.

En la figura I.7. se representa un diagrama esquemático de la óptica utilizada en la difracción de electrones de baja energía (LEED) operando como un analizador de campo retardador (RFA). Consta de un conjunto de rejillas esféricas concéntricas en cuyo centro se sitúa la muestra. La primera rejilla (la más cercana a la muestra) se pone al mismo potencial que la muestra, generalmente a tierra, para asegurar que los electrones procedentes de la superficie no son perturbados por ningún campo. Las dos rejillas siguientes se ponen a potencial negativo variable, potencial retardador, y posibilita la discriminación de las energías de los electrones, ya que aquellos que tienen energías menores que la correspondiente a este potencial no alcanzarán el colector. El colector se coloca a unos cientos de voltios respecto a tierra. Si la distribución de energía de los electrones es $N(E)$ y el potencial retardador está a V_0 , correspondiente a una energía mínima de paso de $E_0 = eV_0$, entonces la corriente que llega al colector será

$$\int_{E_0}^{E_p} N(E) dE$$

donde E_p es la energía del haz incidente y, por lo tanto, la mayor energía que pueden tener los electrones emitidos. Si la corriente se diferencia de algún modo, por ejemplo, modulando el potencial retardador, fig.I.7., entonces la señal resultante es la distribución de energía $N(E)$. Para reducir el acoplo capacitivo entre el colector y el voltage del potencial retardador modulado se suele colocar otra rejilla, a tierra, entre las rejillas retardadoras y el colector. La óptica de 4

rejillas mejora considerablemente la resolución para AES (Ertl). Utilizando un radio de curvatura de ≈ 50 mm y una separación entre las rejillas de $\approx 2 - 3$ mm la resolución E/E es de $0.5 - 1$ %.

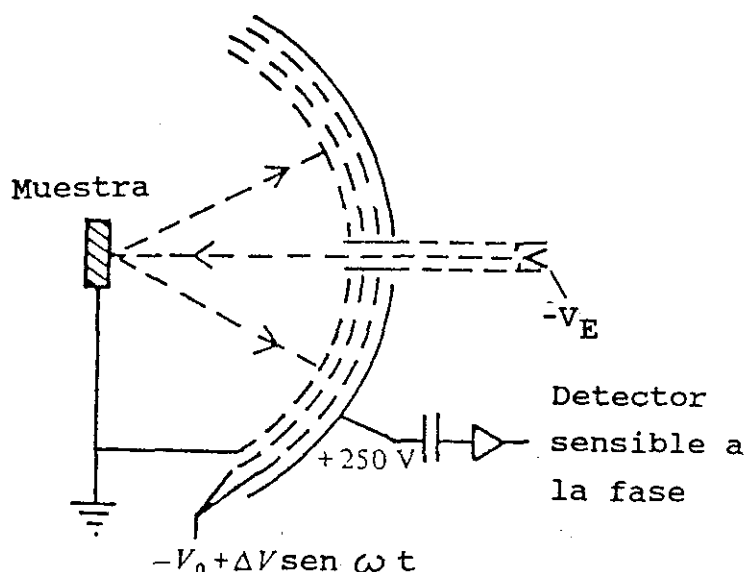


Fig.I.7. Diagrama esquemático de un conjunto de óptica LEED que opera como un RFA. Utilizando un voltage retardador modulado como se muestra, la componente modulada de la señal recibida en el colector se amplifica y pasa a un detector sensible a la fase (Woodruff et al., 1986).

I.2.4.2. Analizadores de deflexión electrostática.

Otro modo de medir el número de electrones que tienen una energía $E + \Delta E$ es utilizar un analizador con paso de bandas de energías características. Esto se logra cuando 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. En la figura I.8. se representa el analizador más simple, un analizador electrostático de placas paralelas. Entre las dos placas se aplica un campo eléctrico uniforme, como se muestra en la figura. Los electrones con energía cinética E alcanzarán el detector cuando el potencial de deflexión V_d sea

$$V_d = 2dE / er$$

donde d es la distancia entre las placas y r la longitud entre las dos aberturas. El espectro de distribución de energía de los electrones se obtiene variando el potencial V_d . Como los electrones inyectados en el analizador pueden tener la misma energía pero diferentes ángulos serán deflectados por diferentes cantidades dependiendo del ángulo de inyección. Un buen analizador debe ser capaz de focalizar a la salida los electrones con la misma energía pero con diferentes ángulos de inyección. Para el analizador de placas paralelas el ángulo de inyección de los electrones debe ser de 45° (primer orden de focalización) o de 30° (segundo orden de focalización) (Woodruff et al., 1986).

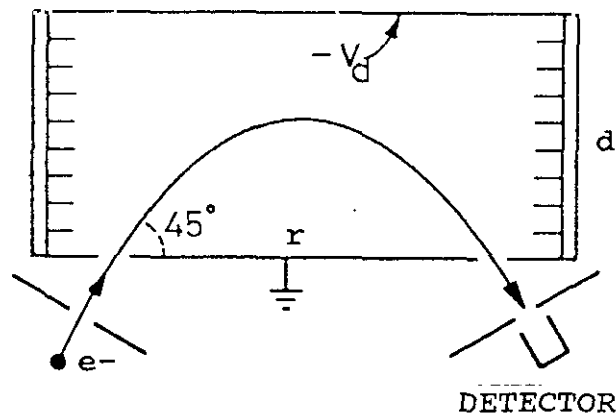


Fig.I.8. Esquema de un analizador de placas paralelas. El espectro de distribución de energía se obtiene variando el potencial V_d (Kane et al., 1974).

En la figura I.9. se representan algunos de los analizadores más importantes utilizados en las espectroscopías electrónicas de superficies y, en particular, utilizados en el presente trabajo. El analizador hemisférico concéntrico CHA, fig. I.9.(a) tiene una deflexión media total de 180° y primer orden de focalización. El analizador de espejo cilíndrico CMA, fig. I.9.(b). consta de dos cilindros coaxiales, el más interno está a tierra, mientras que el más externo está a potencial negativo, $V_{\text{analizador}}$. La relación entre el voltage del analizador y la energía correspondiente de los electrones analizados es constante. Depende de la geometría del espectrómetro y de la posición de la fuente de electrones. Es posible focalizar un haz de electrones de una energía dada en el eje del espectrómetro cualquiera que sea el ángulo del haz incidente en el rango de $0 - \pi/2$. Sin embargo, las propiedades focalizadoras del espectrómetro dependen del ángulo de incidencia. Esto es en general un primer orden de focalización excepto para $42^\circ 18'$ donde ocurre el segundo orden de focalización.

Los dos parámetros de interés en seleccionar un analizador para una aplicación particular son la resolución en energía y el ángulo de aceptación; ambos controlan la sensibilidad del instrumento. El ángulo sólido de aceptación total para el CMA es unas 100 veces mayor que para el CHA, por lo que la señal será mayor y mejora las características de la relación señal/ruido, también respecto del RFA (Erlt et al., 1987). Sin embargo, el CHA tiene ciertas ventajas respecto del CMA. Entre ellas está la posibilidad de retardar los electrones antes de que penetren en el analizador y, por lo tanto, mejorar la resolución. Como la relación $\Delta E/E$ está fijada por la geometría del sistema, ΔE varía con la energía. Si la energía de paso, E , se reduce, entonces también ΔE es menor. Un CMA típico con un diámetro del cilindro externo de 100 - 150 mm y una distancia de trabajo de 5 - 7 mm tiene una resolución mejor que 0.5 %. Un CHA de tamaño comparable, con

retardación previa, puede operar con una resolución de 0.1 - 0.05 % con una distancia de trabajo de 25 - 50 mm (Woodruff et al., 1986 y ref. citadas).

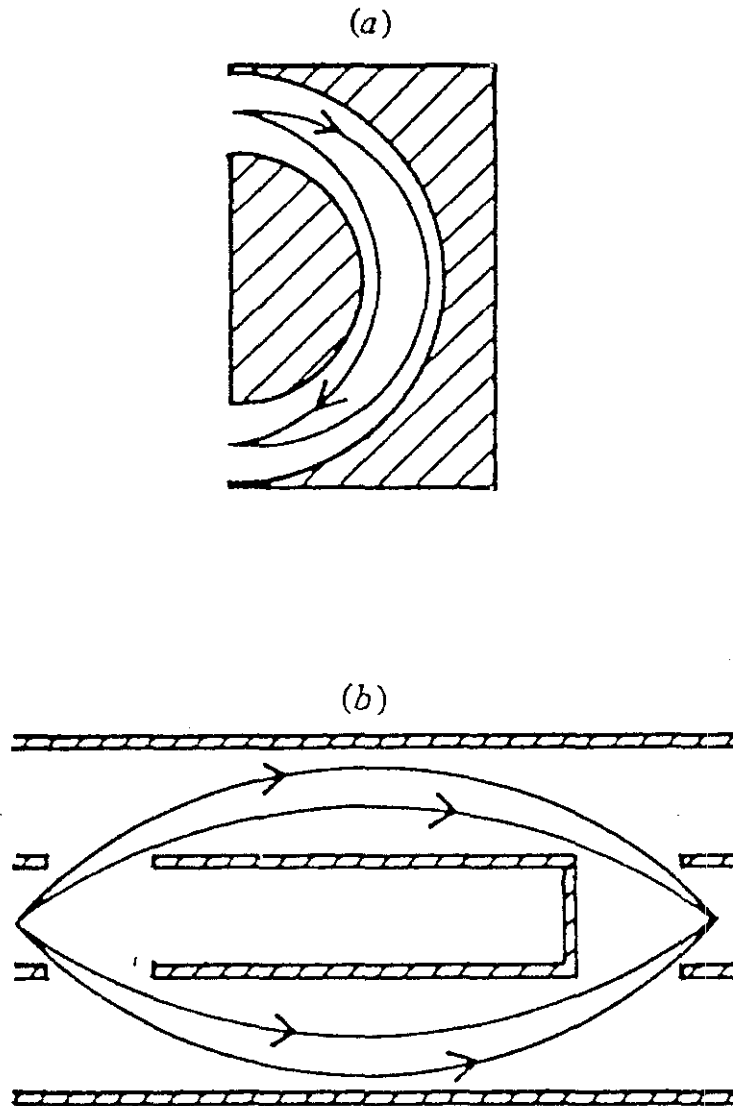


Fig.I.9. Diagrama esquemático de la geometría del analizador y las trayectorias de los electrones par (a) un analizador hemisférico de 180°, CHA y (b) un analizador cilíndrico de espejo, CMA (Woodruff et al., 1986).

II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y METODOLOGIA

Los experimentos que se presentan se han realizado en los dos sistemas de ultra alto vacío (UAV), que se describen a continuación. El primer sistema se ha diseñado, montado y equipado en el laboratorio de Física de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales con las técnicas de desorción estimulada por electrones (ESD), espectrometría de desorción térmica (TDS) y espectroscopía de electrones Auger (AES) junto con la espectroscopía de pérdidas de energía (EELS). Los resultados obtenidos con las dos primeras técnicas en un estudio paralelo al que aquí se presenta están descritos en la Tesis de S.Rey (1990). El segundo sistema, de la Universidad de Manchester, se ha utilizado, fundamentalmente, para la espectroscopía de fotoemisión de ultravioleta (UPS) y cuya utilización no pudo, desafortunadamente, extenderse a todos los aspectos estudiados de la interacción con Nb(110).

II.1. SISTEMA DE UAV PARA AES Y EELS

El estudio de la oxidación inducida por bombardeo electrónico del Nb(110) expuesto a H_2O y CH_3OH , mediante espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectroscopía de pérdidas de energía (EELS), se ha realizado en un sistema comercial Riber de ultra alto vacío, especialmente modificado en el laboratorio para orientar los dispositivos en el centro geométrico de la campana y al que se le ha incorporado la instrumentación necesaria para las técnicas de análisis utilizadas, así como los dispositivos de ultra alto vacío para la obtención y medida de muy bajas presiones (10^{-10} mbar).

La campana de vacío y los elementos que se han incorporado están representados en el esquema de la figura II.1 y son:

- Un manipulador comercial Riber, también considerablemente modificado para poder situar la muestra en el eje del sistema I y calentarla óhmicamente hasta 1800 K. Permite desplazamientos precisos en los tres ejes ortogonales $X \pm 12$ mm, $Y \pm 12$ mm, $Z \pm 12$ mm y rotación alrededor del eje Z de 270° con resolución de 0.1° .

- Un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS), Balzers QMS-101, que permite, por una parte, el análisis del vacío residual y el control de la pureza del gas de adsorción, y por otra, el análisis de iones de superficie, ESD.

- Un analizador cilíndrico de espejo de electrones (CMA) de paso simple, Riber Mod.103, que lleva incorporado un cañón de electrones coaxial, es decir, montado en el eje del espectrómetro, modelo CER 307, que es el que genera el haz de electrones primarios que inciden en la superficie. Se ha utilizado en el modo LEED para los espectros de pérdida de energía ($E_p \leq 500$ eV) y en el modo AES para los espectros Auger ($E_p = 2$ KeV). La derivada de la distribución de energía de los electrones emitidos por la muestra, $dN(E)/dE$, se obtiene modulando el voltaje del analizador. La señal a la salida del espectrómetro es amplificada por un multiplicador de electrones y detectada utilizando un amplificador sintonizado en fase (lock-in). La toma de datos se ha realizado bien mediante un ordenador acoplado al analizador, o mediante la utilización de un registrador X-Y. Entre las características del CMA se pueden citar: transmisión 10%, resolución mejor que 0.5%, constante del analizador 1.72 y el máximo diámetro del haz está especificado en 0.2 mm a 2000 V, aunque experimentalmente se ha observado que es mayor ≈ 0.5 mm.

- Un cañón de electrones, situado a 45° de la normal de la superficie, acoplado a un sistema de rejillas retardadoras y un colector, que permiten los estudios de desorción estimulada por electrones (Rey et al., 1987).

SISTEMA ESPECTROSCOPIAS: A.E.S. ELS. E.S.D.
U.P.S. D.T.C. SIMS(!).

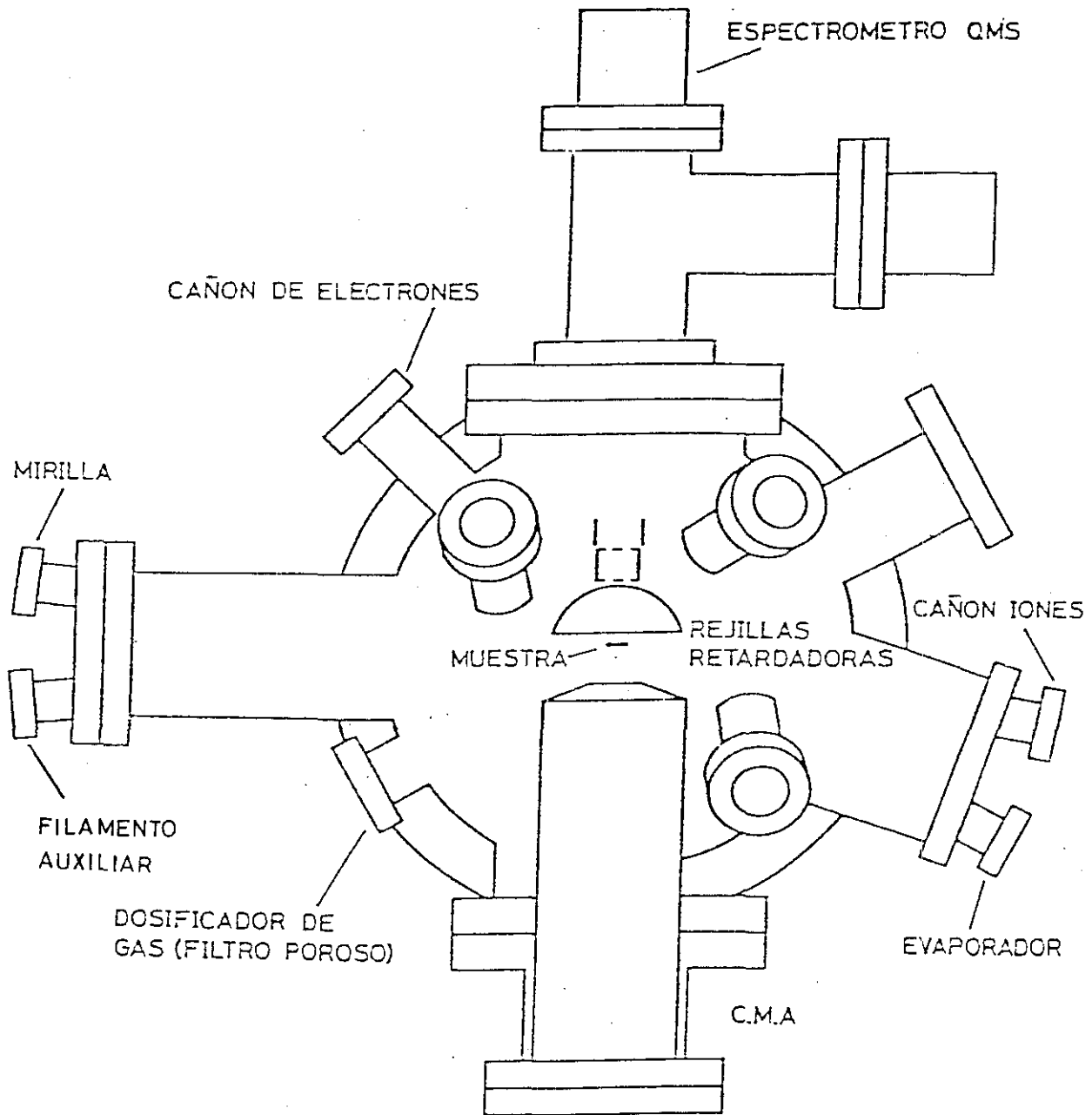


Fig.II.1. Esquema del sistema de espectroscopías AES, EELS, ESD y DTC (sistema 1).

- Un cañón de iones, para la limpieza de la muestra mediante pulverización catódica con argón, que funcionaba con una fuente de un manómetro Bayard-Alpert y una fuente de alta tensión, y cuya corriente iónica máxima en muestra era de $0.2 \mu\text{A}$ para una presión de gas en el sistema de 10^{-6}mbar , y una energía de 500 eV.

- Un dosificador de gas, de filtro poroso, realizado en nuestro laboratorio, que evita aumentar la presión del sistema cuando se dosifica la muestra. El dosificador está dirigido al centro de la campana de modo que con la superficie bien orientada se podía exponer directamente al gas de adsorción.

- Un filamento auxiliar de cinta de wolframio de $1 \times 0.01 \times 12\text{mm}$, utilizado para calentar la muestra a altas temperaturas ($>2000\text{K}$) mediante bombardeo electrónico. Se montó en una brida rotatable, $\pm 10^\circ$, soportado sobre dos varillas de wolframio de 3 mm de diámetro.

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

- Un evaporador de metales.

- Una mirilla.

- Una bombilla, de 24 V, 100 W, muy útil para iluminar el interior de la campana.

El esquema del sistema de bombeo principal, del sistema de vacío previo y de la línea de entrada de gases está representado en la figura II.2. El sistema de bombeo principal consta de :

- Una bomba iónica Riber Mod. 401-1000, (S.L.P.1), con una velocidad de bombeo de 400 l/s. Esta bomba está equipada con un criopanel de N₂ líquido, que permite disminuir la presión residual del sistema en un factor hasta de 3 cuando está refrigerada, siendo muy útil para evitar la producción de H₂ en los experimentos de adsorción de gases conteniendo hidrógeno. Esta bomba lleva incorporado su propio sistema de desgasificación, que permite calentarla hasta una temperatura de 150 °C.

- Una bomba de sublimación de titanio de 2000 l/s, (B.S.C.), diseñada en el Instituto, con periodos de evaporación y reposo ajustables. Las condiciones de trabajo fueron de 40 A de calefacción, con tiempos de sublimación de 30 segundos e intervalos de reposo de 90 minutos.

El sistema de vacío previo lo forman dos bombas de adsorción (B.A.1, B.A.2) diseñadas en el Instituto, y cargadas con zeolita 13X, que permiten evacuar el sistema principal mediante una válvula apropiada de U.A.V., desde la presión atmosférica a 10^{-4} mbar cuando están refrigeradas con N₂ líquido, permitiendo entrar en funcionamiento la bomba iónica del sistema de bombeo principal, cuando la presión es de 10^{-4} mbar. La regeneración de la zeolita contaminada se efectúa calentándola mediante un elemento calefactor a 350°C, durante la noche.

La línea de entrada de gases se conecta con la campana de vacío por medio de un dosificador de gas o mediante una válvula de fuga situada en la parte inferior. Está provista de un manómetro de termopar, un manómetro de Bayard-Alpert y tres válvulas conectadas a las respectivas botellas de los gases a alta presión, que se vayan a utilizar. Su sistema de evacuación está formado por:

- Una bomba rotatoria, con velocidad de bombeo de 2 m³/h.

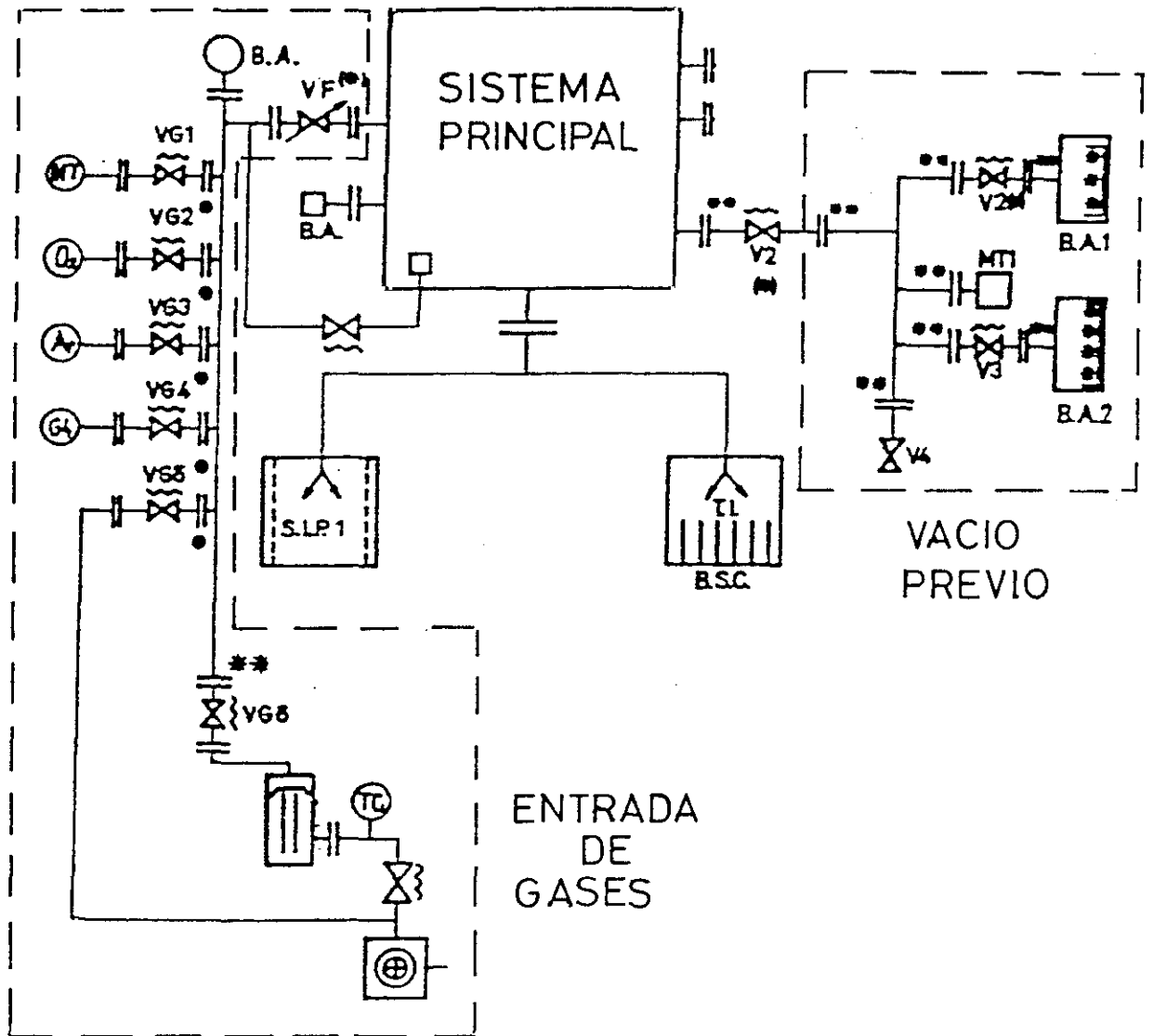


Fig.II.2. Esquema del sistema de bombeo principal, sistema de vacío previo y la línea de entrada de gases del sistema 1.

- Una bomba difusora de aceite de tres etapas, de vidrio, construida y diseñada en el Instituto. Su velocidad de bombeo es 10 l/s. Está unida a la rotatoria así como al sistema principal por medio de válvulas. Para evitar la contaminación de aceite se han instalado dos trampas de zeolita en serie a la salida de la bomba difusora.

En la figura II.3 se representa un esquema del soporte de muestra diseñado y realizado para la superficie de Nb(110). Consta de un vástago central en el que se soporta una base de cobre (Cu) en la que se han colocado:

- Un depósito de N₂ líquido, de acero inoxidable (SS), al que se han soldado dos capilares, de 1.8 mm de diámetro interno, de entrada y salida del N₂ formando 10 espiras, también de acero inoxidable.

- Dos varillas de cobre (Cu) o bien de acero inoxidable de 3 mm de diámetro y 80 mm de longitud que soportan la muestra mediante dos hilos de tántalo (Ta) de 0.5 mm de diámetro y 4 mm de longitud que están soldados a la muestra. Las varillas están conectadas en su parte superior por hilo trenzado de cobre y están aisladas eléctricamente mediante macarrón de vidrio y cerámicas, tipo macor, conformadas mecánicamente. Permiten el calentamiento óhmico de la superficie, pudiendo pasar por las de acero inoxidable hasta una corriente de 40 A sin sufrir deformación y calentar la superficie hasta 1800 K, necesario para los "flash" de limpieza previos a los experimentos, así como para los experimentos de estabilidad térmica de la capa adsorbida. También permiten el enfriamiento de la superficie por conducción térmica, alcanzándose \approx 110K con las varillas de cobre y 240K con las de acero inoxidable.

- Las conexiones del termopar de W-Re (3-25%) de 0.1 mm de diámetro, aisladas también, soldado en la parte posterior de la muestra, permiten medir la temperatura comprendida entre 90 K y 2500 K. La curva de calibración característica de la f.e.m. (en mV) en función de la temperatura (K) está repre

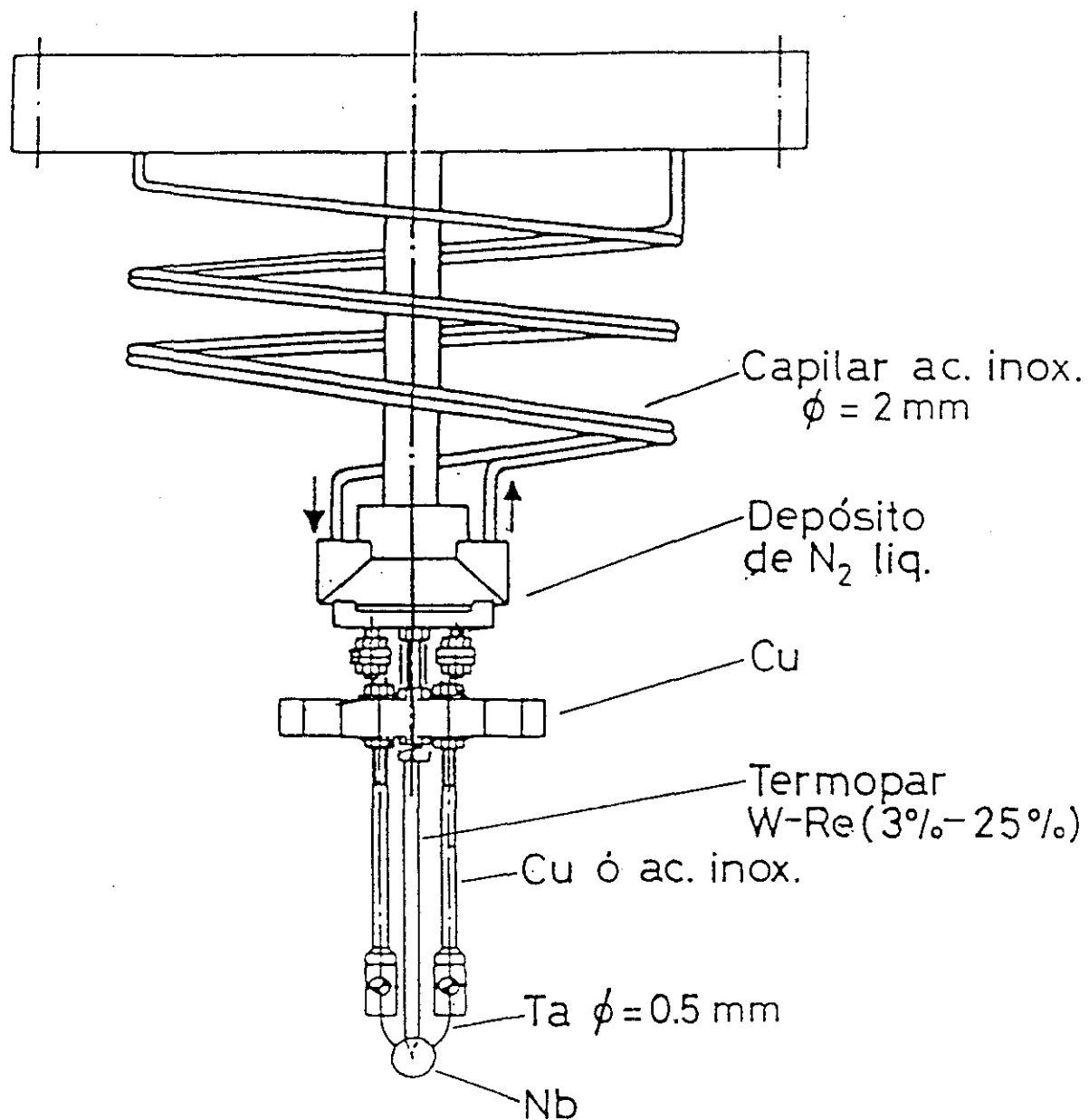


Fig. II.3. Esquema del soporte de muestra del sistema 1.

sentada en la figura II.4. La temperatura de referencia es la temperatura ambiente (300 K), ya que el punto de referencia se colocó en la parte superior del manipulador.

II.1.1. PREPARACION Y LIMPIEZA DE LA SUPERFICIE.(Sistema 1)

Para el presente estudio se han utilizado dos monocristales de Nb(110) de 5 mm de diámetro x 1mm de espesor, pulidos por las dos caras, adquiridos en Metal Crystals & Oxides LTD (Cambridge, Inglaterra). El dañado efectuado a las muestras en algunas ocasiones durante su manipulación ó al soldarles el termopar y/o los hilos de tántalo obligaron a realizar un pulido final. El pulido se efectuó con polvo de diamante ó alúmina con tamaño de partícula final de 3 y 1 μm respectivamente. La difracción de Rayos X ($\text{CuK}\alpha$ 20KV - 5.0 mA), realizada en la U.E.I. de Materiales Ferroeléctricos, aseguraba que la orientación [110] de la superficie no había cambiado.

Los principales contaminantes que presenta la superficie de Nb antes de su limpieza son carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S).

La limpieza de la superficie de Nb resultó muy difícil debido a que se necesitan muy altas temperaturas, 2300 K, para eliminar completamente la contaminación inicial de oxígeno (los otros contaminantes se eliminan a 1500 K) y un vacío de 10^{-10} mbar, cuando la muestra está todavía caliente, para evitar la readsorción de los gases residuales. Esta comienza inmediatamente, con un coeficiente de captura de casi la unidad para el oxígeno (Miller 1982). El aumento de la presión durante el proceso inicial de calentamiento a 2400 K es de 10^{-7} mbar (mayoritariamente CO_2 y H_2) debido a la desgasificación tanto de la muestra como de los soportes. Son necesarios largos y repetidos periodos de calentamiento para desorber y bombear los gases disueltos en el volumen de la

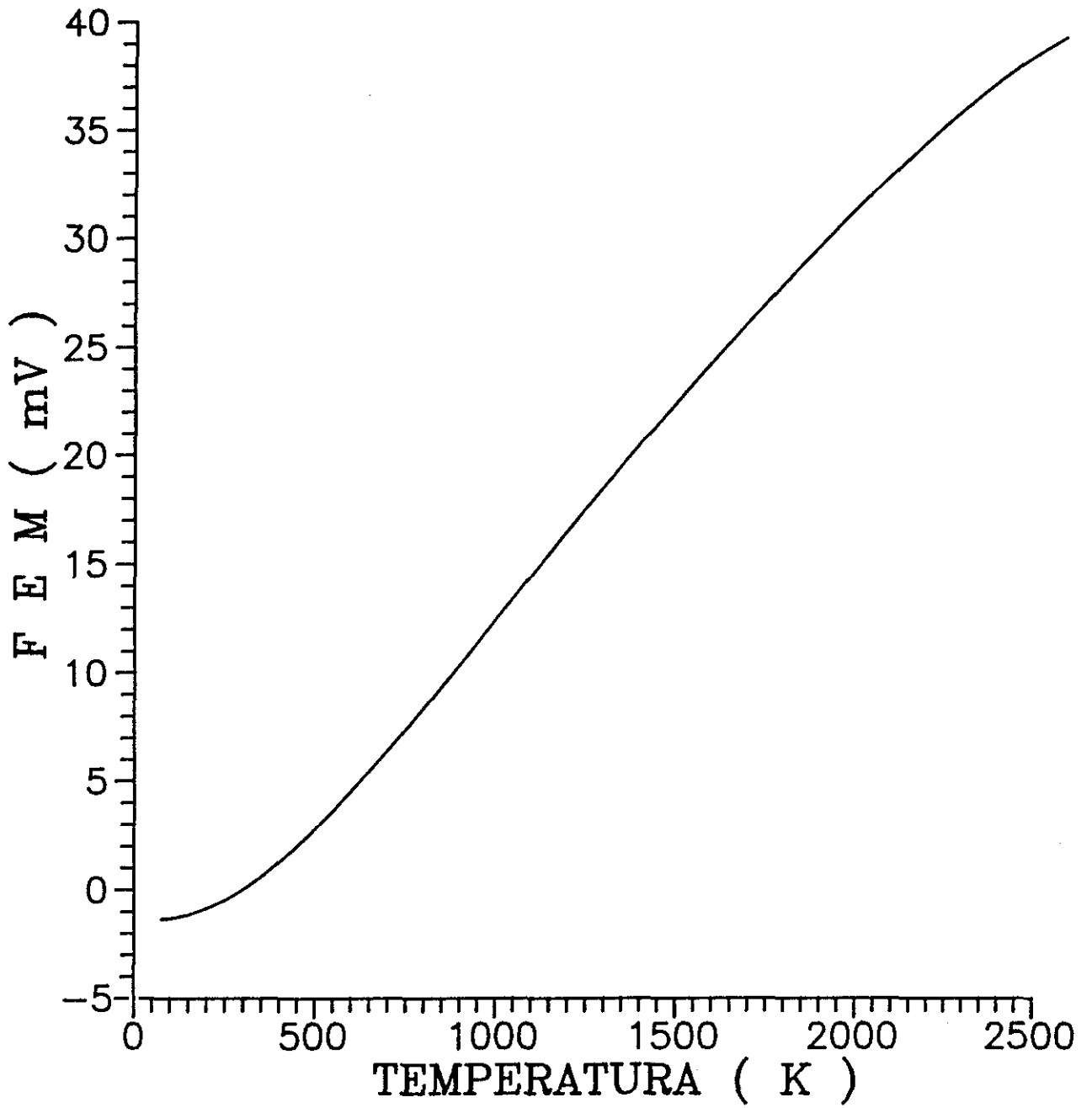


Fig. II.4. Curva característica de la f.e.m. (mV) del termopar W-Re (3-25%) en función de la temperatura en K.

muestra y mejorar gradualmente las condiciones de presión. La presión última alcanzada durante la calefacción fué de 10^{-9} mbar.

EL filamento auxiliar de wolframio demostró ser muy eficaz en el proceso de limpieza porque permitía calentar a temperaturas superiores a los 2000 K por bombardeo electrónico en lugar del calentamiento óhmico, sin perturbar los elementos y conexiones del manipulador. Con la muestra polarizada a + 400 V, el filamento a - 1700 V, y una emisión electrónica de 70 mA la corriente en muestra era de 40 mA y su temperatura de 2400 K, medida por medio del termopar o con un pirómetro óptico. Se demostró que después de este proceso de limpieza eran necesarios dar flashes a 1600 K, realizados por calentamiento óhmico, para desorber los gases residuales readsorbidos y obtener el espectro AES de una superficie limpia. La mejor relación O/Nb AES obtenida fue 0.05 que se estabilizaba en 0.1. En la figura II.5.(a) se representa el espectro de la superficie de Nb una vez limpia, obtenido con el CMA, con una energía del haz incidente de 2 KeV, una corriente en muestra de $-0.4 \mu\text{A}$, una modulación de la amplitud de $1 V_{pp}$, una sensibilidad de $250 \mu\text{V}$, 0.3 s de constante de tiempo y una velocidad de barrido de 1 V/s.

II.1.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TRABAJO. (Sistema 1)

Todos los experimentos se han realizado después de dar un "flash" inicial a 1600-1800 K, una vez que la superficie se había limpiado con repetidos ciclos de calentamiento a 2400 K. Generalmente se ha trabajado con la superficie enfriada con N_2 líquido a una temperatura de 240 K, con lo que el enfriamiento después del flash era rápido y se evitaba una elevación significativa de temperatura por el bombardeo del haz de electrones incidente. Los espectros de AES se han realizado utilizando el CMA con una energía del haz de 2 KeV, una corriente en muestra de $0.4 -1 \mu\text{A}$, una amplitud de modulación de 2 a 4 V_{pp} . Para los espectros de pérdidas de energía, EELS, se

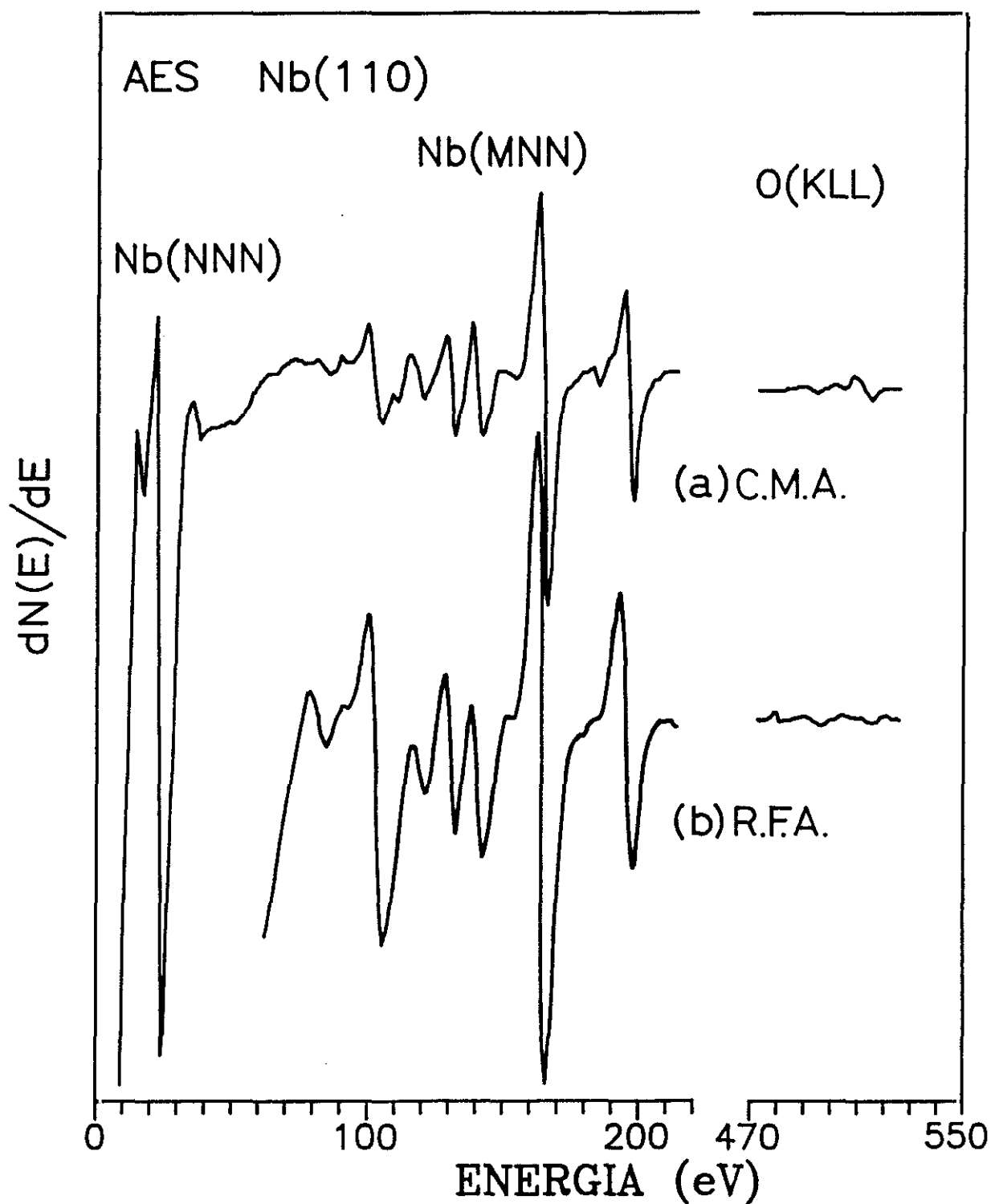


Fig.II.5. Espectro AES de la superficie de Nb limpia, obtenida (a) con el CMA y (b) con el RFA.

ha utilizado en el modo LEED, para la energía del primario < 500 eV y en el modo AES a mayores energías. La corriente en muestra para EELS era menor de $0.4 \mu\text{A}$ y la amplitud de modulación de 1 a $2 V_{pp}$. La constante de tiempo para ambas técnicas era de 0.3 a 1 s, y la velocidad de barrido de 3 V/s o 1 V/s, dependiendo de los experimentos.

El registro de datos por ordenador se ha realizado, generalmente, tomando valores cada 0.2 segundos para una velocidad de barrido de 1V/s y, en algunos casos, cada 0.1 segundo. El tiempo de registro para los espectros de AES completos era de 300 s y para los de EELS entre 100 y 300 s dependiendo del rango de energía, de 100 a 300 eV.

Los espectros obtenidos con el registrador se digitalizaron para su posterior tratamiento. Puesto que las curvas de distribución obtenidas eran en forma de $dN(E)/dE$, las curvas de $N(E)$ y $d^2N(E)/d^2E$ se hallaron analíticamente.

El espectrómetro de masas fue utilizado antes de los experimentos para el análisis del vacío residual y durante la adsorción de gases, para controlar la pureza de éstos durante los experimentos. Para los experimentos de adsorción de H_2O se procedió a la eliminación de los gases disueltos mediante sucesivos ciclos de congelación - calentamiento, utilizando nieve carbónica en alcohol. El estudio del comportamiento del sistema cuando se introducen gases puede encontrarse en las referencias (Bustillo et al., 1988) y (Rey, 1990), por lo que no se entrará en más detalle. Es importante mencionar la eficiencia de la utilización del criopanel observada para los experimentos de adsorción de gases debido a la drástica disminución del "cracking" por efecto del bombeo criogénico así como de la disminución de la presión residual del sistema. El decrecimiento tan importante que experimenta el H_2 , componente fundamental del vacío residual, cuando se utiliza el criopanel lleno de N_2 líquido ha permitido realizar los experimentos, particularmente, de H_2O con alta pureza.

II.2. SISTEMA DE UAV PARA PARA UPS

El estudio de la espectroscopía de fotoemisión ultravioleta de los orbitales moleculares y/o atómicos de la banda de valencia debidos a la adsorción de H_2 , O_2 , CO , y H_2O en el Nb(110) fue realizado en un sistema de ultra alto vacío del Laboratorio de Química de la Universidad de Manchester (U.K.), (Wincott, 1986), en el que se modificó el soporte de muestras del manipulador para acoplarlo a las exigencias que imponía la limpieza de la superficie de niobio. A continuación se citan las características más sobresalientes de los componentes del sistema.

En la figura II.6. se representa el esquema del sistema de bombeo utilizado para las espectroscopías de UPS, XPS, LEED y AES.

El sistema principal está bombeado por:

- Una bomba difusora de aceite atrapada con nitrógeno líquido (Edwards E 04), con una velocidad de bombeo de 150 l/s. El llenado de N_2 líquido se realizaba de forma automática por medio de un termopar que controlaba la temperatura en el criopanel y abría una válvula magnética. La presión en la difusora venía dada por un manómetro de ionización Bayard-Alper cuya unidad de control (IGC 27) daba directamente la presión en mbar. Como bomba previa de la difusora se utilizó una bomba rotatoria de $5 \text{ m}^3/\text{h}$.

- Una bomba de sublimación de titanio (Vg) enfriada con agua (500 cm^2 de área), con una velocidad de bombeo de 2000 l/s. Las condiciones de trabajo de la bomba fueron de 40 A de calefacción, con tiempos de sublimación de 1 minuto y 2 horas de reposo. Para los experimentos de adsorción de H_2O , con el fin de reducir la cantidad de H_2 producido por la disociación del H_2O en la bomba de sublimación se enfrió con N_2 líquido,

aunque estaba preparada para refrigerarla con agua. Durante los experimentos se tuvo en consideración los tiempos de disparo con el fin de evitar la subida de presión, y por tanto la contaminación, durante los procesos de adsorción.

La presión última alcanzada después de dos ciclos de horneado de 24 horas a 160° C y desgasificación fue de $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

La línea de entrada de gases tiene como sistema de bombeo:

- Una bomba de adsorción, cargada con zeolita 13X, que permite evacuar la línea de entrada de gases así como el sistema principal, por válvulas independientes, desde la presión atmosférica a 10^{-3} mbar cuando está refrigerada con N₂ líquido. En el caso de que estuviera contaminada con H₂O, se desgasificaba a 100° C, mientras que la adsorción de los otros gases (H₂, O₂, CO₂), eran desorbidos a temperatura ambiente.

La presión en la línea de entrada de gases se medía por dos manómetros Pirani colocados en puntos distintos de la línea.

- Una bomba Root, ($10 - 10^{-2}$ mbar) que sirve para limpiar la bomba de adsorción cuando está a temperatura ambiente, sin tener que desgasificarla.

La campana de vacío estaba cubierta por dos capas internas protectoras de μ -metal, para excluir los campos magnéticos externos, y se pueden distinguir tres niveles: A, B, y C.

El nivel A equipado para medir y caracterizar las condiciones del vacío así como preparar y caracterizar las muestras por medio de la difracción de electrones de baja energía (LEED) y la espectroscopía de electrones Auger (AES). Está equipado con:

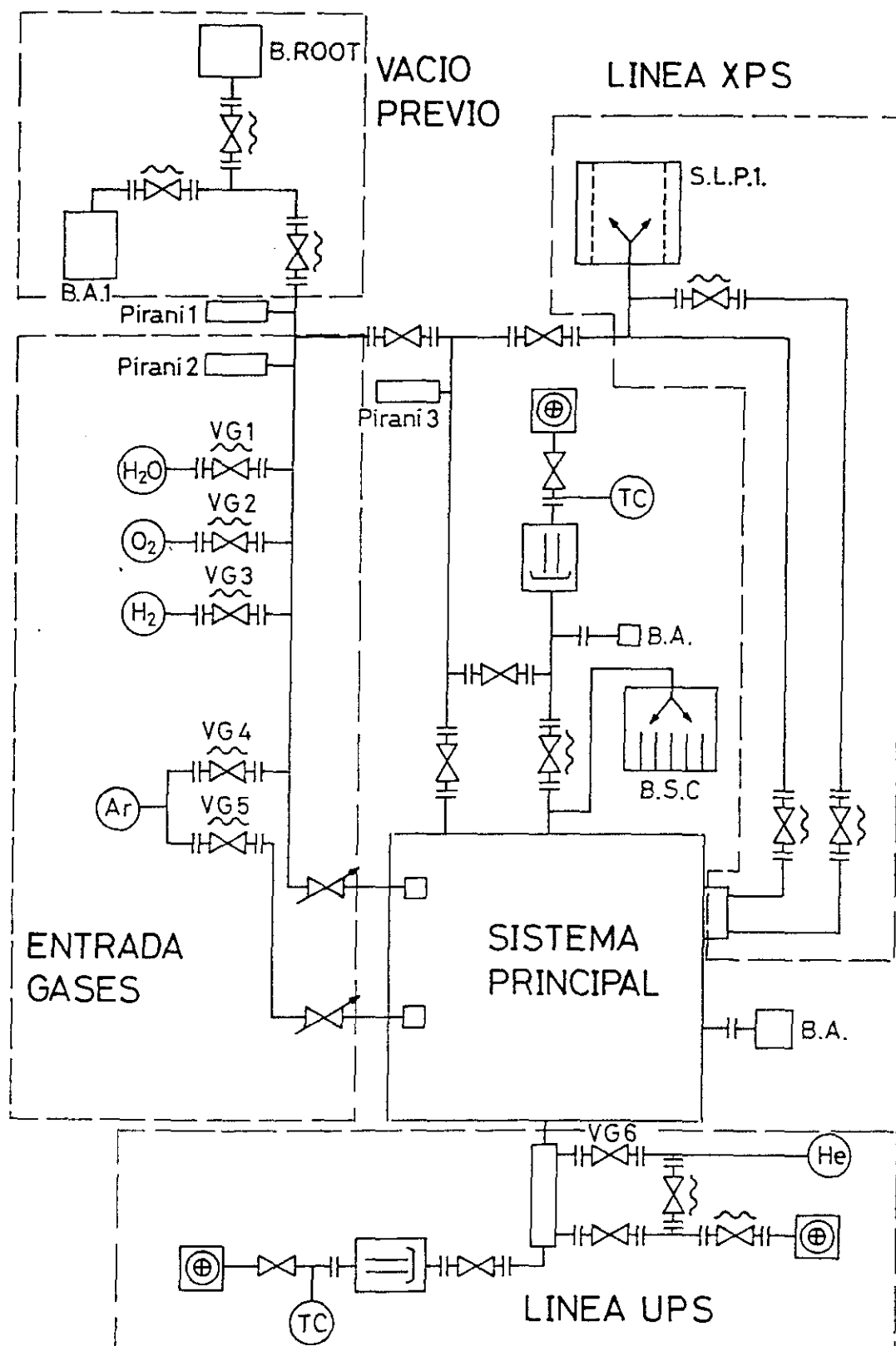


Fig.II.6. Esquema del sistema de bombeo para las espectroscopías UPS, XPS y LEED.

- Un manómetro de ionización (Bayard- Alpert) para la medida de la presión en la campana.

- Un espectrómetro de masas Micromass P.C. que permite conocer en todo momento los gases existentes en la cámara, para el control del vacío residual así como de la pureza de los gases utilizados en la dosificación de la muestra.

- Un cañón de iones, (Ion Tech. Ltd, tipo B 13) para la limpieza de las muestra con Ar^+ , que se conecta con la línea de entrada de gases por medio de una válvula de aguja, opera a una presión de argón en la cámara de $7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Las condiciones de funcionamiento fueron: 4 keV en el cátodo, y un voltage desde 1.3 a 3.0 keV en el ánodo, para bombardear la superficie con iones de energía entre 500 eV y 2 keV.

La corriente en el ánodo fue de 1.5 mA, y la corriente en muestra $5 \mu\text{A}$.

- Una válvula de aguja que comunica la línea de entrada de gases con el sistema principal, permite la introducción de los gases de estudio.

- Un cañón de electrones de baja energía acoplado a una pantalla fluorescente, permite realizar estudios de difracción de electrones de baja energía (LEED) (25 - 90 eV), para comprobar el orden de la superficie y la orientación de la muestra, así como obtener las medidas de las transiciones Auger utilizando la óptica LEED de 4 rejillas (Varian) en el modo de analizador de campo retardador (RFA) y el cañón de electrones con una energía de los electrones incidentes hasta 3 KeV, con las técnicas de modulación estándar y un amplificador sintonizado en fase (lock-in). Los espectros AES se obtuvieron con el fin de identificar los contaminantes de la muestra antes y durante la limpieza de la misma. En la figura II.7. se muestra la curva de calibración de los factores de transmisión del RFA relativos al CMA que permite comparar los resultados obtenidos con los dos analizadores . El eje Y contiene las alturas pico a pico para las energías in-

dicadas relativas a los valores del CMA tabulados. Todos los valores estan normalizados a la unidad para la transición LMM del cobre a 920 eV.

- Cuatro ventanas de vidrio, tres montadas en bridas de 7 cm de diámetro y una montada en una brida de 19.7 cm de diámetro, colocadas en distitos puntos de la campana que permiten observar la muestra en todas sus posiciones.

El nivel B contiene las técnicas de análisis por medio de la espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS) y de Rayos X. Sus componentes son:

- Una lámpara de HeI (21.2 eV) cuya descarga se mantenía a 1.75 KV, 150 mA con una presión estimada en la región de descarga de 0.1 - 1.0 mbar. La lámpara estaba separada del sistema principal por dos etapas de bombeo diferencial, el primero utilizaba una bomba rotatoria, atrapada con nitrógeno líquido, de 5 m³/h, la segunda por una difusora de vapor de aceite, atrapada con nitrógeno líquido, de 150 l/s. Para presiones de He I normales de trabajo la presión en la campana era del orden de $4 \cdot 10^{-9}$ mbar. En condiciones de descarga típicas la corriente total de emisión es de 1.0 nA. El tamaño del "spot" en la muestra es de 1.9 mm de diámetro (se observa un "spot" de luz visible en la muestra de 2 mm de diámetro). Como el analizador de energía de los electrones tiene una apertura de entrada del hemisferio de 1 mm de diámetro, puede seleccionarse 1 mm de diámetro del centro de la porción del "spot".

Los espectros UPS se han obtenido, generalmente, polarizando la superficie a -10 V, con lo que se consigue mayor resolución (el analizador de energía resuelve mejor a mayor energía).

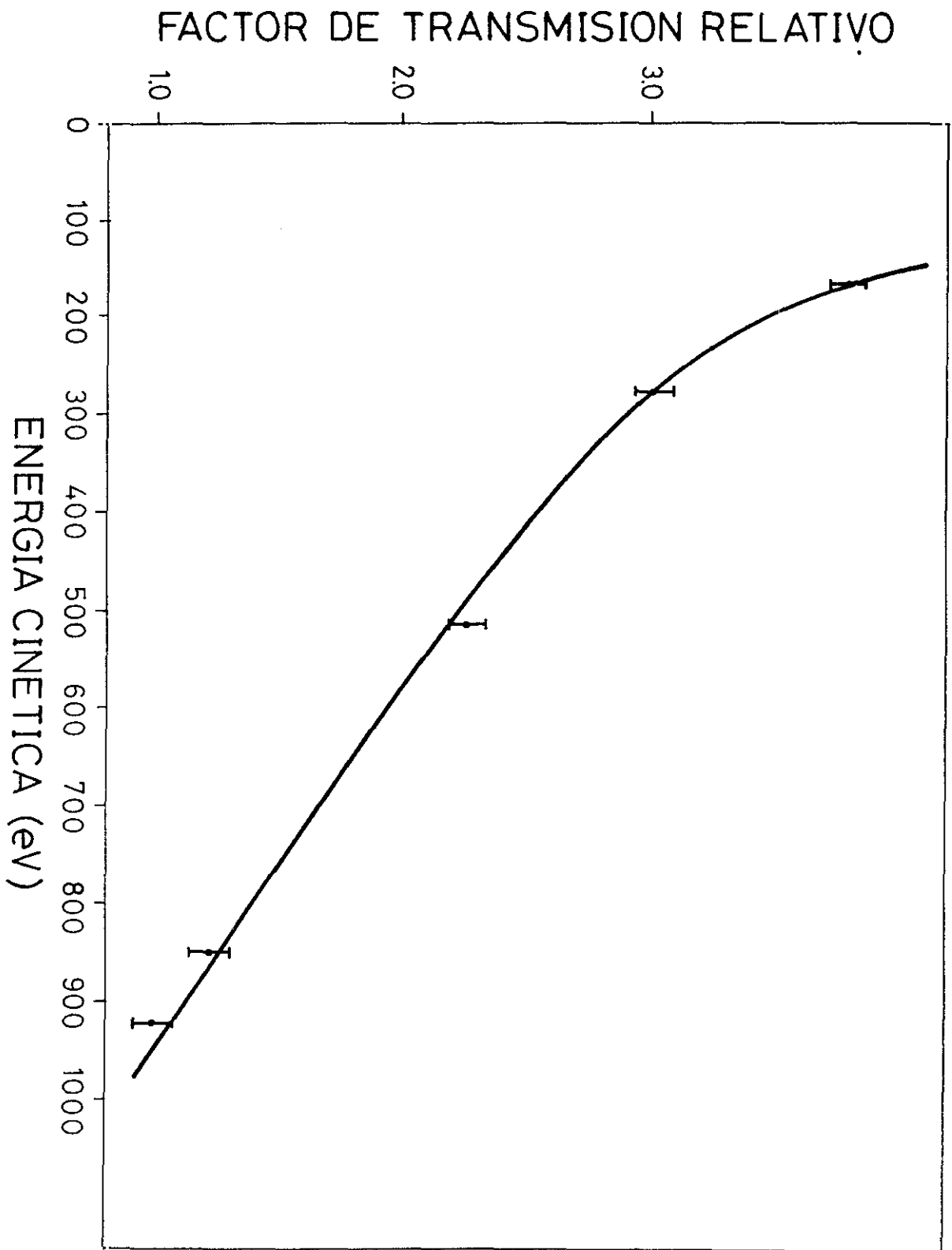


Fig.II.7. Curva de calibración de los factores de transmisión del RFA relativos al CMA.

- Un generador de rayos X, con filamento de magnesio, MgK ($h\nu = 1253.6$ eV), para la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Con una corriente de 3 A produce una corriente de emisión de 30 mA, H.T = 12.5 kV. Estaba conectada a una bomba de pulverización catódica ionización Riber.

- Un analizador hemisférico de electrones con resolución angular (Paul, 1986), con un multiplicador de electrones, tipo Mullard B 310 BL / 01. Se utiliza para analizar las energías de los fotoelectrones procedentes de la muestra por la excitación con luz ultravioleta (UPS) y/o rayos X (XPS). La adquisición de datos está completamente controlada por una unidad de control y medida automática CAMAC, que recoge y almacena las cuentas por canal de un espectro seleccionado. Una propiedad muy importante del analizador es que puede girar alrededor de un punto central fijo en dos planos independientes: horizontal y vertical, lo que posibilita realizar experimentos de fotoemisión con resolución angular ($\pm 2^\circ$). Por disponibilidad del equipo los experimentos se realizaron únicamente a emisión normal.

El nivel C contiene la válvula que comunica con el sistema de bombeo principal y una mirilla para controlar el movimiento del analizador.

La muestra se mueve entre los niveles utilizando un manipulador compatible de ultra alto vacío, que permite traslaciones en las direcciones Z (± 170 mm), X e Y (± 10 mm). La muestra podía girarse independientemente 360° alrededor del eje vertical (Z) y $\pm 120^\circ$ azimutalmente. Este manipulador estaba equipado con un dispositivo para calentar la muestra, cuya temperatura máxima alcanzable era 1100 K y un depósito de nitrógeno líquido que enfriaba a una temperatura mínima de 120 K aproximadamente. Se diseñó y montó un nuevo soporte de muestras que permitía alcanzar temperaturas incluso superiores a 2400 K, que permitiera limpiar la superficie de niobio.

Debido a las características del manipulador no se pudo cambiar el termopar de Cromel - Alumel de que disponía, por el de W-Re necesario para la medida de altas temperaturas .

En la figura II.8. se representa el esquema del **soporte de la muestra**. Consta de un vástago central acoplado al manipulador que soporta una cerámica que sirve para sujetar y aislar la muestra y un filamento de wolframio para su calentamiento, además del depósito de N₂ líquido.

- La muestra se sujeta sobre tres varillas de tántalo (Ta) de 2.5 mm de diámetro por medio de tres hilos también de tántalo de 0.15 mm de diámetro, soldados en el borde de la muestra y en las tres varillas según indica la figura.

- El filamento de wolframio (W), de 0.125 mm de diámetro y aproximadamente 15 mm de longitud, en espiral, se soldó sobre dos varillas de acero inoxidable de 1 mm de diámetro colocadas paralelas al plano formado por las tres varillas de tántalo y a 2 mm de distancia. La fuente que gobierna el filamento, realizada en el Laboratorio de Electrónica del Departamento, suministra 4.1 A de intensidad en el filamento y una corriente de emisión de hasta 140 mA . Polarizando la muestra a 600 V la temperatura alcanzada era del orden de 2400 K.

-El termopar de Cromel-Alumel (Cr-Al) se soldó en una de las varillas de tántalo soporte de la muestra, (no pudiéndose soldar a la superficie debido a su baja temperatura de fusión relativa a la del Nb), a la que también se le sujetó un hilo de cobre (Cu) para polarizar la muestra, mientras que el depósito de N₂ líquido se sujetó en la otra varilla, por medio de hilo de cobre trenzado.

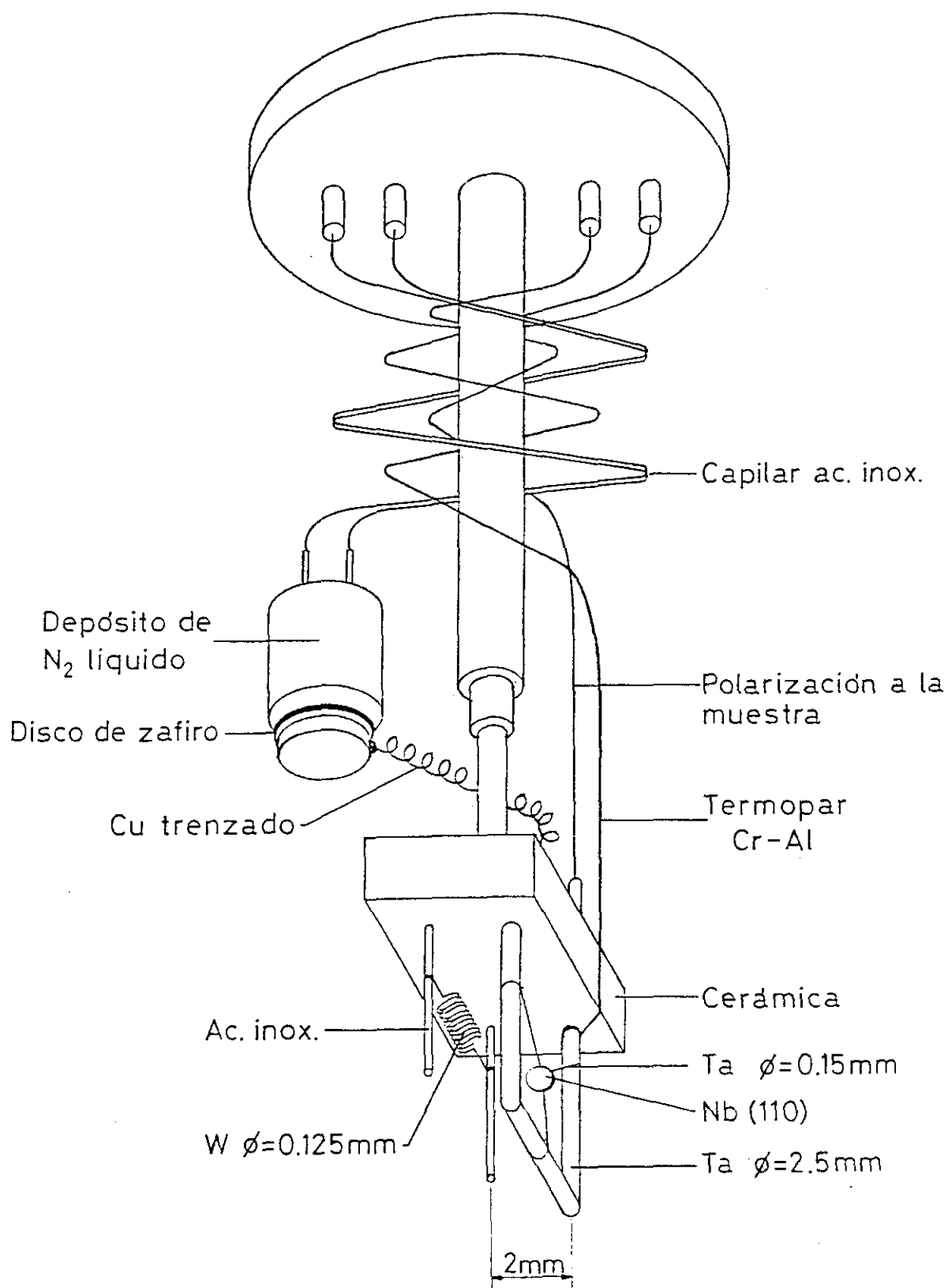


Fig.II.8. Esquema del soporte de muestra diseñado para el Nb(110) para el sistema 2.

II.2.1. PREPARACION Y LIMPIEZA DE LA SUPERFICIE. (Sistema 2)

La superficie utilizada en estos experimentos fué el segundo de los monocristales de Nb(110) de que se disponía. Antes de montarlo se pulió mecánicamente en el taller del Interdisciplinary Research Centre, University of Liverpool, con polvo de diamante y con un tamaño último de grano de $0.25 \mu\text{m}$. Una vez montada en el soporte del manipulador, y con una presión residual de 10^{-10} mbar se procedió a su limpieza, mediante:

(1). La combinación de largos periodos de desgasificación a temperaturas crecientes con bombardeo con iones Ar^+ de 700 eV de energía, con una corriente en muestra de $44 \mu\text{A}$, durante 10 - 15 minutos. La presión en el sistema durante una hora de calentamiento inicial era de 10^{-7} mbar, desorbiéndose, principalmente, gran cantidad de CO_2 , (masa 44), seguido por CO (masa 28), H_2O (masa 18) y H_2 (masa 2), con una relación de intensidades $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$ medida en el espectrómetro de masas de 4 : 2 : 2 : 1, respectivamente. Con esta primera limpieza, el espectro AES (2 keV, $-45 \mu\text{A}$) después de un flash, revelaba una relación de intensidades O/Nb de 0.3 y C/Nb de 0.09 y el diagrama LEED (38 y 69 eV) de difracción era el característico de la cara (110) de una red cúbica centrada en el cuerpo, sólo que los "spots" eran dobles.

(2). Siguiendo con los ciclos de calentamiento - bombardeo con Ar^+ , la contaminación de carbono desaparece, pero la contaminación de oxígeno permanece en una relación de intensidades O/Nb de 0.2, siendo el diagrama LEED (65 eV) como el observado por T.W.Haas et al. (1967) cuando exponen la superficie de Nb(110) a 100 L de O_2 a temperatura ambiente y la calientan a 1100 K durante un corto tiempo. Para pequeñas concentraciones de oxígeno en muestra los espectros AES con el RFA han resultado no ser muy fiables debido a la baja transmisión, respecto del CMA, para 500 eV (y aun menores a mayores energías), mientras que con UPS y LEED la contaminación se detectaba.

(3). Repetidos calentamientos a 2400 K durante 30 segundos (para evitar la desgasificación de las varillas de tántalo que soportan la muestra, y producen un aumento de presión considerable), con incrementos de presión menor que 10^{-8} mbar durante la calefacción, desgasificando sólo CO y H₂, dan una relación de O/Nb menor de 0.06 y un diagrama LEED (62 eV) perfecto. El espectro de fotoemisión es el característico de una superficie limpia, sin contaminación de hidrógeno, oxígeno o carbono.

II.2.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TRABAJO. (Sistema 2)

Al igual que en los experimentos realizados en el sistema 1 después de la limpieza de la superficie descrita en el apartado anterior, se daba un "flash" inicial a $\approx 1800 - 2000$ K, para desorber los gases readsorbidos del vacío residual. Los experimentos se han realizado con la presión del gas constante en el sistema, y el tiempo de adsorción se determina a partir del "flash" inicial. A pesar de enfriar la bomba de sublimación con N₂ líquido en lugar de H₂O, para la que estaba preparada, la contaminación de H₂ en el sistema era alta, por lo que se dará el porcentaje de contaminación en cada uno de los experimentos (capítulo IV). La temperatura de la muestra ha sido la ambiente.

Los espectros de fotoemisión se han obtenido polarizando la muestra a -10 V, con un único barrido por espectro en los experimentos de adsorción de gases con el fin de que las dosis de exposición fueran las mínimas. La muestra estaba colocada de modo que la incidencia de los fotones provenientes de la lámpara de HeI en la muestra era casi rasante y el analizador colectaba los fotoelectrones normal a la superficie. La adquisición de datos está completamente controlada por una unidad de control y medida automática que recoge y almacena las cuentas por canal. Los parámetros de registro utilizados han sido: energía inicial 10.00 eV, energía final 27.50 eV,

número de canales 176, energía de paso 10 eV, tamaño del paso 0.1 eV, tiempo de barrido 176 s, tiempo de paso 1s y un único barrido. En la representación de los espectros de fotoemisión las energías cinéticas se han pasado a energía de enlace restando la energía del nivel de Fermi (26.6 eV).

Para los espectros AES obtenidos con el RFA se ha utilizado una energía incidente de 2 KeV, una corriente de emisión de 20 μ A, una sensibilidad de 20 a 40 μ V, una velocidad de barrido de 4V/3s y una constante de tiempo de 1s. Los datos eran recogidos en un registrador X-Y. En este sistema la utilización de la técnica de AES se aplicó al análisis cualitativo de los componentes de la superficie durante el proceso de limpieza.

II.3. CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL Nb Y H₂O.

Además de los sistemas experimentales previamente descritos es importante conocer las propiedades fisico-químicas del sustrato con el que se trabaja, el Nb, así como del adsorbato en estudio, el H₂O. Por ello, a continuación se resumen las propiedades fisico-químicas más importantes del Nb ("Handbook" de Química y Física (1986 - 87) y referencias) y el H₂O. Los aspectos básicos de la interacción del H₂O con superficies sólidas se resumen en la publicación de Thiel P.A y Madey T.E. (1987).

NIOBIO (Nb)

Peso atómico: 92.9064 uma.

Número atómico: 41.

Temperatura de fusión: 2741 \pm 10 K.

Densidad: 7.83 gr/cm³.

Energía del enlace metálico Nb-Nb: 800 KJ/mol.

Configuración electrónica: $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$.

Valencia: 2,4,5. (Rao et al., 1969) (Fontaine et al., 1977)

Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo, bcc.

Parámetro de la celda unidad $a = 3.3004 \text{ \AA}$

Distancia al vecino más próximo 2.86 \AA

Radio atómico: 1.5 \AA

Función de trabajo Nb(110): 4.87 eV (Michaelson, 1977)

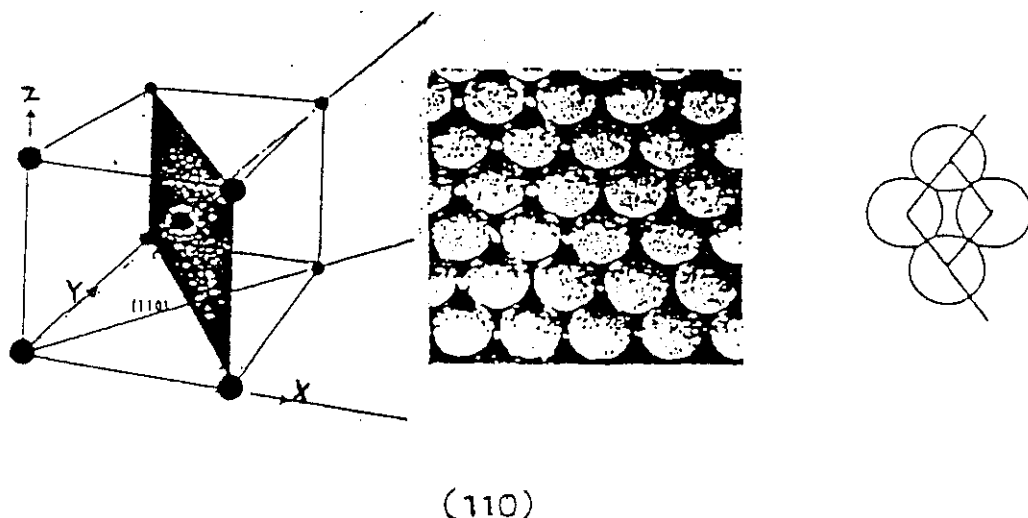


Fig.II.9. Superficie (110) para una estructura cúbica centrada en el cuerpo, bcc.

AGUA (H_2O)

Las propiedades físicas de la molécula de H_2O aislada son (Eisenberg et al., 1969 y Cotton, 1971):

Angulo de enlace HOH: 104.5°

Longitud de enlace OH: 0.9757 \AA

Radio de Van der Waals: 1.45 \AA

Momento dipolar μ_z : $1.83 \cdot 10^{-18} \text{ esu cm}$

Polarizabilidad media: $1.444 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Energía de disociación del enlace O-H: 498 KJ/mol (5.18 eV)

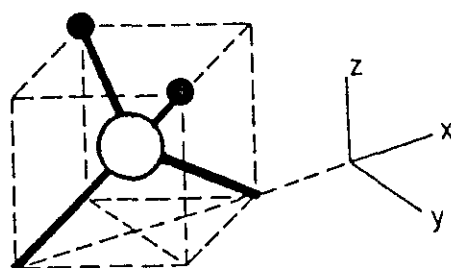


Fig.II.11. Representación esquemática de los orbitales moleculares localizados del H_2O . Los círculos negros representan los átomos de hidrógeno y el círculo blanco el átomo de oxígeno (Thiel et al., 1987).

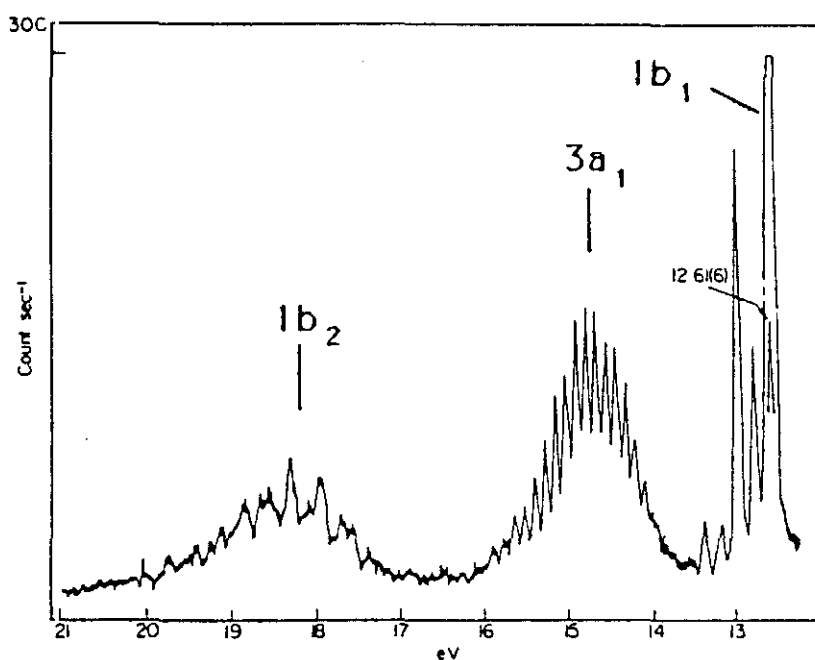


Fig.II.12. Espectro de fotoemisión (He I) del H_2O en fase gas (Turner et al., 1970).

II.4. INCERTIDUMBRES DE LOS RESULTADOS PRESENTADOS

En este apartado se presentan las incertidumbres de las medidas de temperatura, presión, exposición, dosis electrónica de bombardeo, relación de intensidades AES pico a pico y energías medidas por AES, EELS y UPS. En el análisis se han tenido en cuenta los factores que afectan de manera más significativa el resultado del experimento.

TEMPERATURA

La temperatura de la muestra (K) se ha determinado mediante la lectura de la f.e.m., en mV, de un termopar de W - Re (3 - 25%) por medio de un milivoltímetro, y utilizando la curva característica f.e.m.(mV) = f (T) del termopar, que permite conocer la temperatura, en K, en función de la f.e.m. en mV. La incertidumbre en la temperatura viene dada por la incertidumbre al determinar la f.e.m. , y 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 a temperaturas por debajo de 300 K.

PRESION

Para la medida de la presión total del sistema se ha utilizado un manómetro de Bayard-Alpert, por lo que la presión total del sistema se ha determinado a partir de la fórmula :

$$P = I_{BA}^{+} / (I_{BA}^{-} \cdot S)$$

donde I_{BA}^{+} es la corriente iónica producida en el manómetro para una corriente electrónica del filamento, I_{BA}^{-} , de 10 mA. S es la sensibilidad para el gas considerado. La incertidumbre será la suma de las incertidumbres de cada uno de los valores, dando una incertidumbre final del 12 %.

EXPOSICION

El Lagmuir (L) es la unidad de exposición definida como la exposición de una superficie a un gas a una presión de 10^{-6} Torr durante un segundo: $1L = 10^{-6}\text{Torr} \times \text{s}$. La exposición de un gas a una presión P (Torr) durante un tiempo t (s) vendrá dada por el producto $P \times 10^{+6} \times t$.

La incertidumbre en la determinación de la exposición será, pues, la suma de las incertidumbres en la determinación de la presión 12%, y el tiempo. Considerando una incertidumbre en el tiempo de exposición del 2%, se obtiene:

$$\Delta L/L = \Delta P/P + \Delta t/t = 14\%$$

La incertidumbre en la exposición es 14%.

DOSIS ELECTRONICA DE BOMBARDEO

La densidad de bombardeo electrónico, j, con que se irradia una superficie se determina por la corriente electrónica que incide en la muestra por unidad de superficie, $I(A)/S(\text{cm}^2)$. La incertidumbre en la medida de la densidad vendrá determinada por la mínima corriente en muestra medible, $0.01\mu\text{A}$, y por el error en la medida del diámetro del haz, 0.1mm. La densidad electrónica mínima para un diámetro de 0.5 mm es $5 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$. Puesto que en la fórmula el diámetro del haz va dividido, el valor mínimo de la densidad aumentará para un diámetro de 0.4mm, si se considera el error de 0.1 mm en su determinación, dando su valor mínimo de $8 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$.

La dosis de bombardeo electrónico (C/cm^2) al que se expone una superficie es el producto de la densidad electrónica (A/cm^2) de bombardeo por el tiempo (s) que se ha irradiado. La incer-

tidumbre en el tiempo puede considerarse 1s. Por lo tanto la mínima dosis de exposición al bombardeo electrónico se puede estimar en $1 \cdot 10^{-5} \text{ C/cm}^2$.

RELACION DE INTENSIDADES PICO A PICO

La altura pico a pico H de la señal depende por una parte, de los factores experimentales : corriente del primario I_p , tensión de modulación K y sensibilidad del analizador, y por otra parte, de los parámetros físicos de la emisión Auger : sección eficaz de ionización por electrones primarios y probabilidad de desexcitación por efecto Auger, el recorrido libre medio inelástico de los electrones emitidos (que depende de la energía del haz incidente.), el factor de retrodifusión, ..

La indeterminación en la medida de las alturas está relacionada, fundamentalmente, con la sensibilidad del espectrómetro. La sensibilidad del espectrómetro está determinada por la relación señal/ruido (S/N) del analizador, que para señales muy poco intensas en el caso de pequeñas contaminaciones es del 20% , mientras que para las transiciones de mayor intensidad es del 2%.

ENERGIAS UPS

El analizador hemisférico utilizado en los espectros de fotoemisión (Paul,1986) permite resolver 0.1 eV, que es el paso de muestreo utilizado en los registros. Para energías de enlace $> 10 \text{ eV}$, el fondo de electrones secundarios hace que la indeterminación de la energía sea mayor que 0.1 eV, estimándose en 0.2 eV.

ENERGIAS AES Y EELS

La incertidumbre en las energías de las transiciones AES y de las pérdidas de energía EELS viene dada por la resolución intrínseca del espectrómetro. La resolución, $\Delta E/E$, según las especificaciones del CMA es mejor que 0.4%. Para los rangos de energía generalmente utilizados ($E \leq 250$ eV), $E < 1$ eV.

III. CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE LIMPIA

La caracterización de la superficie limpia se ha realizado mediante la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectroscopía de pérdida electrónica de energía (EELS) para los sistemas 1 y 2, además de la difracción de electrones de baja energía (LEED) y la espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS) para el sistema 2.

III.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

En la figura III.1. se representa el espectro AES, en $dN(E)/dE$, de la superficie de Nb(110) limpia obtenido con el CMA para una energía del haz incidente de 2 KeV. En esta figura se han incluido los nombres de las transiciones Auger más importantes que tienen lugar.

El niobio se caracteriza por sus transiciones Nb(NNN) a 16 y 25 eV (la más intensa), las transiciones Nb(MNN) a 105, 132, 142, 167 (es la principal) y 198 eV. La transición a 327 eV no es siempre fácil de observar debido a la pequeña intensidad que presenta. A 105 y 110 eV las estructuras que aparecen son debidas a plasmones. Los contaminantes son fácilmente reconocibles (salvo el hidrógeno que no es detectable mediante AES) por sus transiciones Auger : el carbono por la C(KLL) a 273 eV , el oxígeno O(KLL) a 513 eV, el nitrógeno N(KLL) a 379 eV y el azufre S(LMM) a 152 eV.

La transición Auger Nb($N_{23}N_{45}N_{45}$), a 24 eV es una transición Super Coster-Kronig (SCK), lo que explica la gran intensidad con que aparece relativa a las otras transiciones. Además debido a que en el Nb el nivel N_{45} corresponde a la banda de valencia, $N_{45} = V$, esta transición se verá muy afectada cuando se varíe el entorno químico en la adsorción de gases, ya que la banda de valencia contribuye dos veces a la transición. Los enlaces químicos provocan una variación en la

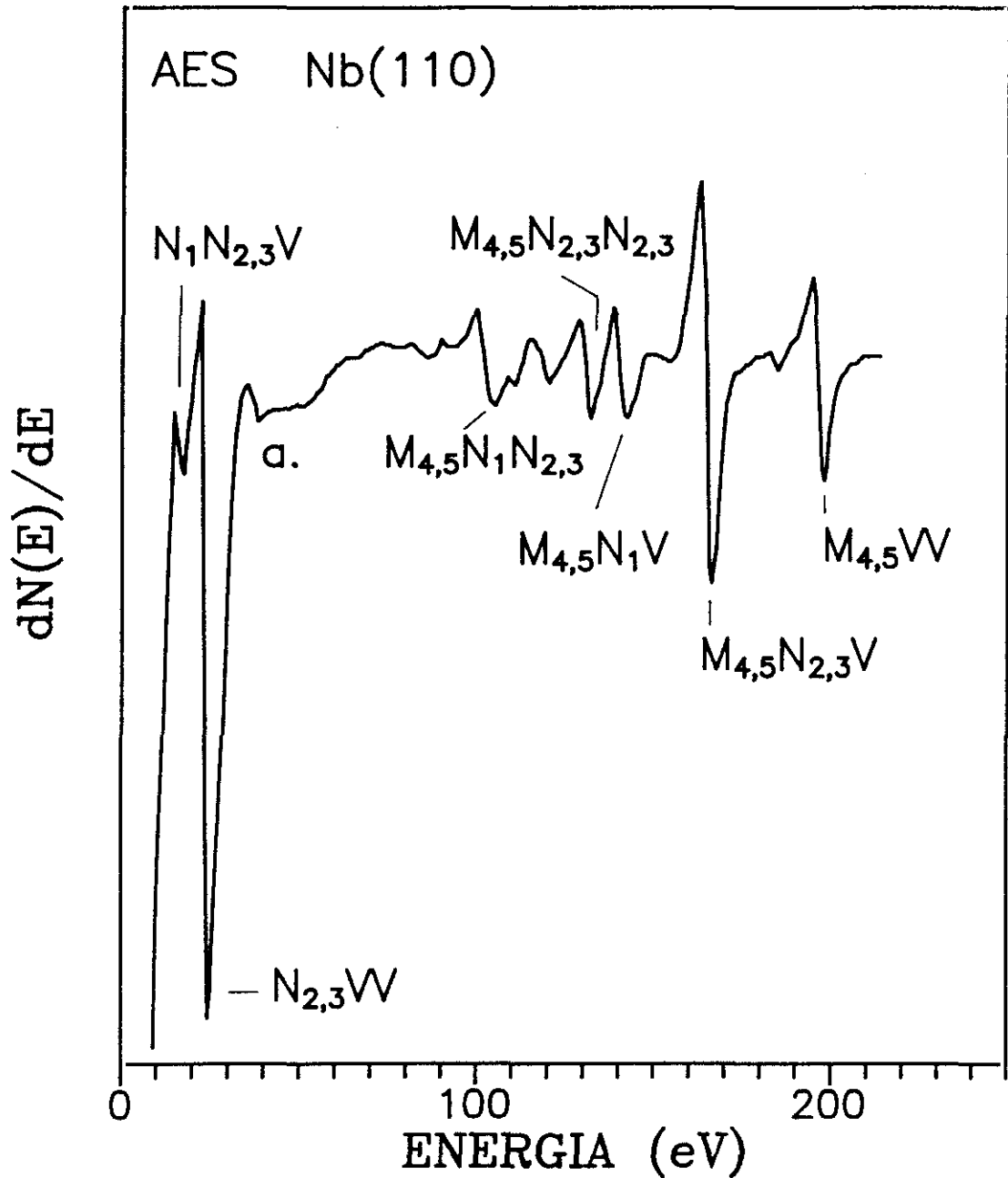


Fig.III.1. Transiciones Auger del niobio ($E < 220$ eV) en $dN(E)/dE$. La estructura "a." corresponde a la emisión de autoionización. Energía del haz incidente 2 KeV, corriente en muestra $-0.4\mu A$, modulación de la amplitud 1 V_{pp}, sensibilidad 250 μV , constante de tiempo 0.3 s y velocidad de barrido 1 V/s.

densidad de los estados electrónicos de la banda de valencia del sólido, lo que se traduce en una variación del perfil de la línea Auger Nb(N₂₃VV), así como de las otras transiciones del Nb en las que el electron emitido proviene de la banda de valencia, como son Nb(M₄₅N₁V) a 142 eV, Nb(M₄₅N₂₃V) a 167 eV y Nb(M₄₅VV) a 198 eV.

El espectro de AES del Nb obtenido con el analizador de campo retardador (RFA), por ser característico del material presenta las transiciones correspondientes al Nb observables a partir de los 80 eV, sólo que las alturas relativas pico a pico de la señal en derivada no se corresponden con las obtenidas con el analizador cilíndrico (CMA) debido a la diferente transmisión del RFA respecto del CMA (fig.II.7.).

En la tabla III.1. se detallan las transiciones y estructuras del Nb, las energías cinéticas obtenidas experimentalmente con el CMA para el sistema experimental 1 y con el RFA con el sistema experimental 2, representado en la figura II.5.b. y comparados con los valores dados en el "Handbook" (Davis et al., 1976).

Además de las transiciones AES anteriores, el Nb, al igual que los metales de transición (MT) 3d (Bader et al., 1983 y Zajaz et al., 1984), y 4d (Erbudak et al., 1987 y Cornaz et al., 1987) con la capa "d" llena con menos de la mitad de electrones, posee una estructura a mayor energía de la transición Nb(NVV) de 25 eV, y que para la superficie limpia aparece entre 32-46 eV, con el mínimo más pronunciado a 36 eV, denominada en la figura III.1. como "a.", de autoionización. El concepto de un proceso de autoionización es un factor importante en el entendimiento de los procesos electrónicos que experimentan los metales de transición (Palacio et al., 1990 y Sanz, 1991 y referencias) y la serie de los lantánidos (Sacher et al., 1989 y referencias). En el caso de Nb esta estructura pertenece a un efecto asociado con la transición 4p → 4d. Como

se verá en el espectro de pérdidas de energía, el nivel 4p del Nb, Nb(4p), presenta un estado resonante, Nb(4p*), a una energía 6.4 eV mayor que la energía de ionización del 4p.

Tabla III.1. Valores de las energías cinéticas de las transiciones AES y estructuras obtenidas experimentalmente con el CMA y RFA y comparadas con los valores dados en el "Handbook" (Davis et al., 1976).

Transición	Energía exp. (eV)		Referencia (eV)
	CMA	RFA	
N ₁ N ₂₃ V	17	--	16
N ₂₃ VV	25	--	24
Autoionización	36	--	36
M ₄₅ N ₁ N ₂₃	105	108	105
Plasmones	120	122	121
M ₄₅ N ₂₃ N ₂₃	132	133	132
M ₄₅ N ₁ V	142	143	142
M ₄₅ N ₂₃ V	167	168	167
M ₄₅ VV	198	198	197

Es decir, el Nb(4p), cuyo umbral de ionización es 33 eV, puede ser excitado resonantemente a un estado final ≈ 40 eV por encima del estado fundamental. Este estado excitado tiene dos posibles mecanismos de desexcitación:

(a). Es el decaimiento Auger N₂₃VV normal, es decir, la emisión electrónica desde la capa 4p seguida de una transición Auger SCK.

(b). El segundo mecanismo de decaimiento del estado excitado a 40 eV es un proceso del tipo de una recombinación directa, en el que la energía se transfiere completamente desde la capa 4p a un electrón 4d.

Estos dos mecanismos están interacoplados, como demostró teóricamente Combet Farnoux (1982). Dependiendo del proceso de desexcitación que tenga lugar la energía cinética del electrón eyectado será distinta:

(a). El decaimiento Auger normal da lugar a la emisión de dos electrones, el primero con una energía cinética de $\epsilon = 2-3$ eV, debido a la excitación del electrón Nb(4p) a un estado no ligado por encima del nivel Fermi y el segundo con una energía de 25 eV, (ambas energías referidas al nivel de vacío) que es el electrón Auger debido a la transición Nb(N₂₃VV). Estas energías se pueden expresar mediante las siguientes relaciones:

Para el primer electrón:

$$\epsilon = E_{exc} - E_{4p} - \phi = 2.5 \text{ eV}$$

donde E_{exc} es la energía del estado excitado, 40 eV y E_{4p} es la energía del nivel Nb(4p), 33 eV determinados por EELS y ϕ es la función de trabajo del analizador, 4.5 eV.

Para el segundo electrón:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= E_{4p} - 2 E_{4d} - E_{int} - \phi = \\ &= 26.5 - E_{int} \end{aligned}$$

donde E_{4d} es la energía del nivel Nb_{4d}, 1 eV según los espectros de UPS, y E_{int} es la energía de interacción de Coulomb para los huecos 4d. Asumiendo que $E_{int} = 1.5$ eV

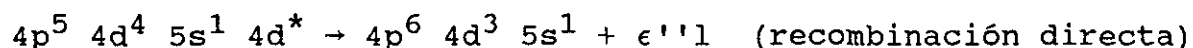
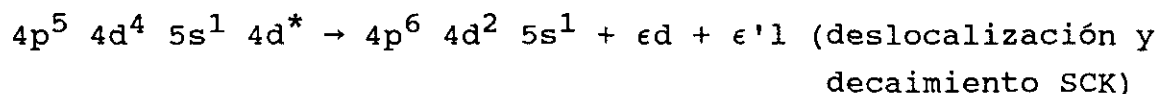
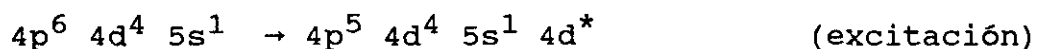
(Bertel et al., 1984) la energía cinética del segundo electrón eyectado sería 25 eV que es la observada para la transición SCK Nb(N₂₃VV).

(b). El proceso de recombinación directa da lugar a la emisión de un único electrón, pero con mayor energía cinética. Efectivamente, si la energía de excitación del nivel 4p* , 40 eV, se transfiere directamente a un electrón 4d, que será eyectado, la energía cinética del electrón emitido vendrá dada por:

$$\epsilon'' = E_{\text{exc}} - E_{4d} - \phi = 40 - 1 - 4.5 = 34.5 \text{ eV}$$

Este valor es, pues, próximo en cuanto al observado experimentalmente. Si se considera que en los espectros de fotoemisión el máximo de la banda de electrones Nb(4d) está a 0.4 eV, el valor calculado de la energía sería de 35.2 eV.

En notación de la configuración atómica el proceso de excitación de un electrón 4p y los dos procesos de decaimiento se pueden describir del siguiente modo:



donde l define el momento angular del electrón eyectado respecto al átomo emisor, y ϵl ($\epsilon' l$, $\epsilon'' l$) denota al electrón emitido en un estado del continuo. En el estado de autoionización habrá una interferencia entre la recombinación directa p → d y los canales de emisión d → ϵl .

La emisión por autoionización debida al decaimiento que tiene lugar cuando el estado excitado autoapantallado decae interfiriendo con una excitación directa de un electrón de la banda

se observa en el espectro AES del Nb como una estructura a mayor energía, > 11 eV, de la transición SCK.. El hueco interno creado en el nivel 4p es ocupado por el electrón que sufrió el proceso de excitación inicial produciendo simultáneamente la emisión por autoionización de un electrón 4d a un estado no ligado con el fin de conservar la energía. La estructura a 32-46 eV de energía cinética en el espectro AES puede explicarse, pues, en términos de un proceso de autoionización iniciado por la excitación del nivel localizado 4p. La ancha emisión se debe a los multipletes de estado final provenientes de la excitación $4p^6 4d^5 5s \rightarrow 4p^5 4d^6 5s$, asimétricamente ensanchada por la interacción resonante entre las diferentes configuraciones discretas y el continuo (Fano, 1961 y Erbudak et al., 1987).

Davis y Feldkamp (1976) en cálculos de un modelo con la serie 3d de metales de transición (3d MT) suscribieron el éxito del tratamiento atómico en la reproducción de los resultados del estado sólido en base a

- i) la fuerte perturbación de la capa 3d causada por el hueco interno 3p
- ii) la banda 3d estrecha
- iii) el corto tiempo de escala para la transición super Coster-Kronig por medio de la cual la configuración $3p^5 3d^{N+1}$ decae en la $3p^6 3d^{N-1}$ e1

Los procesos atómicos de absorción y desexcitación en el caso del Nb se explican, igualmente, por la fuerte perturbación de la capa 4d debida al hueco interno 4p, lo estrecho de la banda 4d observada en fotoemisión y el corto tiempo de escala de la transición super Coster-Kronig por medio de la cual decae el estado autoapantallado.

En la figura III.2. se representa un esquema de los procesos de emisión Auger y autoionización.

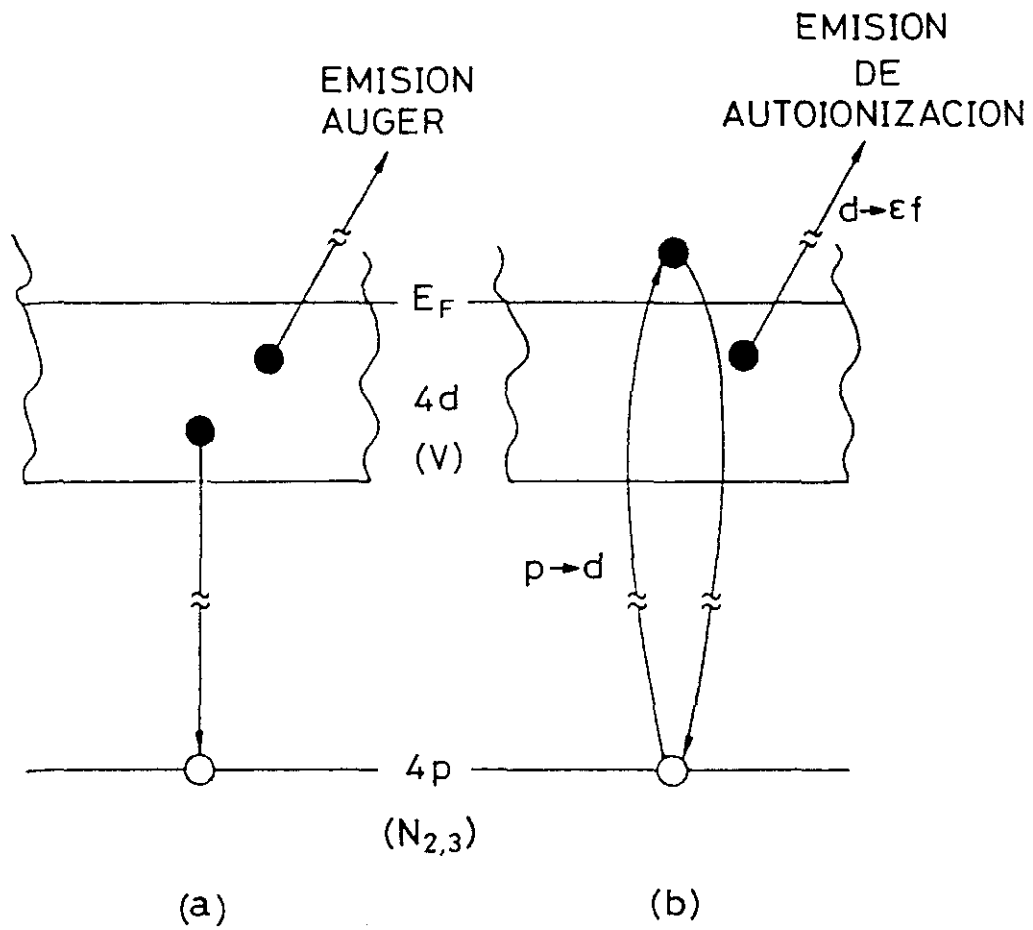


Fig.III.2. Comparación de (a) un proceso de emisión Auger $N_{2,3}VV$ convencional y (b) un proceso de emisión de autoionización.

III.2. ESPECTROSCOPIA DE PERDIDA DE ENERGIA (EELS)

En la figura III.3. se representa el espectro de pérdidas de energía EELS de la superficie de Nb(110) limpia a 250 eV de energía del haz incidente en los tres posibles modos de representación: (a) $N(E)$, (b) $dN(E)/dE$ y (c) $-d^2N(E)/d^2E$. La curva dada en $dN(E)/dE$ es la obtenida directamente del CMA mientras que las otras dos están halladas analíticamente y se han incluido a efectos comparativos. Mientras que la curva en $N(E)$ da la densidad de electrones que han perdido energía en excitaciones colectivas, transiciones interbandas (cuyas energías aparecen como máximos) y excitaciones de niveles internos (cuyo umbral se determina por la energía en que empieza a crecer la estructura) , en $dN(E)/dE$ se observan los cambios en la distribución de energía de $N(E)$ y por lo tanto, las pérdidas, y las energías son fácilmente determinadas por los mínimos de la curva, al igual que los espectros de AES. La segunda derivada, $d^2N(E)/d^2E$, representa la inversa del radio de curvatura de la función $N(E)$ y de aquí que sea extremadamente sensible a los pequeños cambios de la forma integral. Se utilizará los máximos de $-d^2N(E)/d^2E$ para las posiciones de energía de las excitaciones colectivas y los mínimos para determinar los umbrales de excitación de un electrón (Cornaz et al., 1987). Los máximos de los picos en la segunda derivada coincide con los máximos de la curva integral por lo que se utiliza para posicionar los picos (Palacio et al., 1990). Sin embargo pueden aparecer picos no reales y es conveniente compararlos con la primera derivada. Los estudios de pérdidas de energía se harán principalmente con las estructuras dadas en $dN(E)/dE$, tal y como han sido obtenidas del CMA. Las energías de pérdidas están referenciadas a la energía del mínimo del pico elástico, $E = 0$, cuya energía cinética es la energía del haz incidente.

El espectro EELS (250 eV) obtenido en $dN(E)/dE$ de la superficie limpia (Fig. III.3.b.) se caracteriza por las pérdidas debidas a la excitación de plasmones de superficie y de volumen a - 8.6 y - 18 eV, y las pérdidas debidas a la excitación de los niveles internos 4p y 4s a - 32.7 y - 59.5 eV, respectivamente, además del nivel 4p resonante, $4p^*$, observado a 39.4 eV. La excitación de un electrón 4s a una banda 4d es posible para energías de excitación bajas ya que la transferencia de momento de los electrones primarios en colisiones inelásticas ya no es despreciable y las transiciones dipolares prohibidas pueden ocurrir. La asignación de las pérdidas de menor energía con plasmones coincide con los valores de energía de los máximos de las funciones de pérdidas determinadas ópticamente (Weaver et al., 1973). Los valores que determinaron para las pérdidas por plasmones de superficie son 9 y 17.7 eV, mientras que para las de volumen son 9.7 y 20.8 eV, esta última de gran intensidad. Las pérdidas observadas a -8.6 y - 18 eV son, pues, la composición de los plasmones de superficie y volumen. En la figura III.3. las flechas hacia abajo (\downarrow) indican las energías de los plasmones determinadas por los experimentos de óptica u.v. (Weaver et al., 1973), y las flechas hacia arriba (\uparrow) indican los valores de energía de los niveles $4p_{1/2}$, $4p_{3/2}$ y 4s del Nb determinados por XPS (Fuggle et al., 1980). Puede observarse que los plasmones de superficie y volumen de mayor energía están algo más resueltos en $d^2N(E)/d^2E$.

En la tabla III.2. se resumen los valores de pérdida de energía obtenidos experimentalmente en $dN(E)/dE$ a 250 eV y las asignaciones correspondientes, comparados con valores de la bibliografía obtenidos por EELS de reflexión (Schubert, 1979), EELS de transmisión a 250 KeV (Meixner et al., 1982), medidas ópticas en el ultravioleta (Weaver et al., 1973), fotoemisión inversa (Pan et al., 1989), el cálculo teórico de la energía del plasma (Weaver et al., 1974) y los valores de los niveles internos medidos por XPS (Fuggle et al., 1980) y (Bearden et al., 1967). Las asignaciones dadas para las pérdidas están básicamente de acuerdo con las indicadas en las referencias.

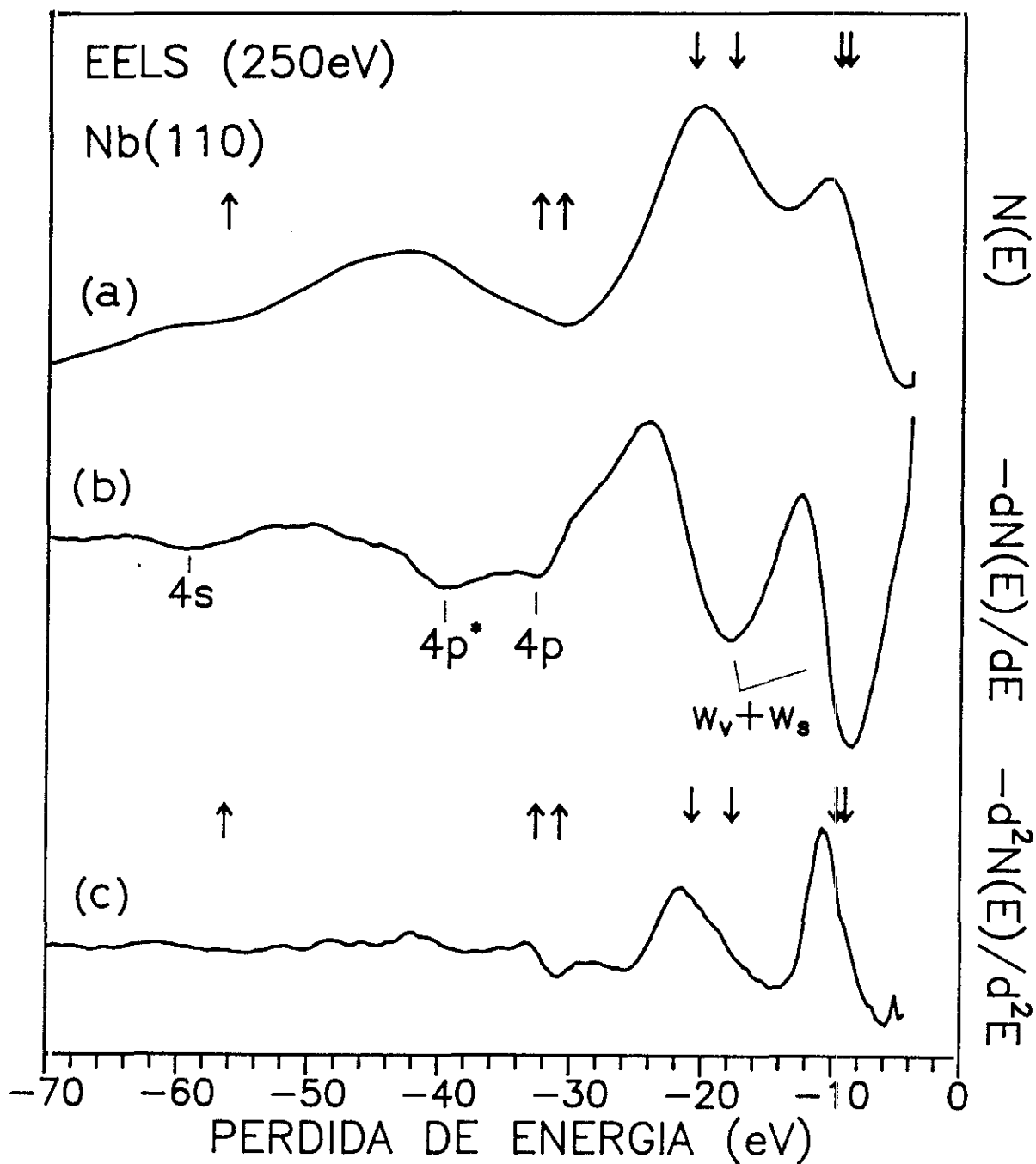


Fig.III.3. Espectros EELS de la superficie de Nb(110) limpia ($E_p = 250$ eV) en $N(E)$, $-dN(E)/dE$ y $-d^2N(E)/d^2E$. Las flechas hacia abajo (↓) indican las energías de los plasmones determinadas por medidas ópticas en el u.v. (Weaver et al., 1973) y las flechas hacia arriba (↑) los valores de las energías de los niveles $4p_{3/2}$, $4p_{1/2}$ y $4s$ (Fuggle et al., 1980).

Tabla III.2. Valores de pérdida de energía obtenidos experimentalmente (exp.) en $dN(E)/dE$ a 250 eV y las asignaciones correspondientes, comparados con los valores dados en la bibliografía.

Técnica (Ref)	w_{s1}	w_{v1}	w_{s2}	w_{v2}	$4p_{3/2,1/2}$	$4p^*$	$4s$
Exp (1)	8.6±0.4		18.0±0.4		32.7±0.4	39.4±0.4	59.5±0.5
EELS (2)	9.6±0.1		18.3±0.2	20.8±0.3	30.3±0.4	37.9±0.5	57.9±0.5
EELS _t (3) (a)	10.3	12.7 ^(b)		21.7	≈ 31		
u.v. (4) optica	9	9.7	17.7	20.8			
fotoemisión inversa (5)				19.3			
teórico (6)				19.6			
XPS (7)					30.8, 32.6		56.4
					N_3 N_2		N_1
XPS (8)					33.9±0.3		58.1±0.3

(a) resolución del espectrómetro 0.3 eV.

(b) lo asignan a transiciones interbandas no identificadas. Probablemente sea debido a contaminación de oxígeno.

Referencias: (1) este trabajo; (2) Schubert et al., 1979;
 (3) Meixner et al., 1982; (4) Weaver et al., 1973;
 (5) Pan et al., 1989; (6) Weaver et al., 1974;
 (7) Fuggle et al., 1980; (8) Bearden et al., 1967.

La variación de la energía del haz incidente permite estudiar las pérdidas en función de la penetración del haz en la superficie. El estudio de la intensidad de las dos estructuras de pérdidas por excitación de plasmones de la curva $dN(E)/dE$ en función de la energía del haz incidente pone de manifiesto el carácter más de superficie de la estructura a -8.6 eV y el carácter predominante de volumen de la de -18 eV. En la figura III.4. se representa la intensidad pico a pico de las pérdidas a -8.6 , -18 y -33 eV designadas como I_{W_S} , I_{W_V} y I_{4p} , respectivamente, relativa a la intensidad pico a pico del elástico (I_e), es decir, I_p/I_e , en función de la energía del haz incidente o energía del primario, E_p . Se observa que la intensidad relativa I_{W_S}/I_e presenta un máximo entorno a los 150 eV y disminuye en intensidad a medida que la energía incidente aumenta, presentando una zona prácticamente constante entre los 500 y 1000 eV seguida de otra zona de decrecimiento lineal con la E_p hasta anularse a los 2500 eV. Sin embargo, el comportamiento de la intensidad relativa I_{W_V}/I_e revela un crecimiento de la intensidad de la estructura de pérdidas con la energía del haz incidente y es equivalente al representado para I_{4p}/I_e . I_{4p} representa la intensidad pico a pico de la estructura de pérdidas debida a la excitación del nivel interno 4p del Nb a 33eV. Es de esperar que su intensidad aumente con la energía del haz primario ya que la profundidad de penetración aumenta con la energía del haz (Erlt et al., 1987).

El comportamiento que presenta la intensidad relativa I_{W_V}/I_e en función de la energía del haz incidente pone de manifiesto que la estructura de pérdidas a -18 eV es debida a la excitación de los plasmones principalmente de volumen, mientras que la variación de la intensidad relativa I_{W_S}/I_e con la energía del haz incidente revela que la estructura de pérdidas a -8.7 eV es más sensible a los plasmones de superficie a energías inferiores a los 500 eV. Por ello, para diferenciar las dos estructuras de pérdidas debidas a la excitación de plasmones y considerando la sensibilidad indicada anteriormente se empleará de aquí en adelante el término de plasmón de "superficie" para la pérdida de menor

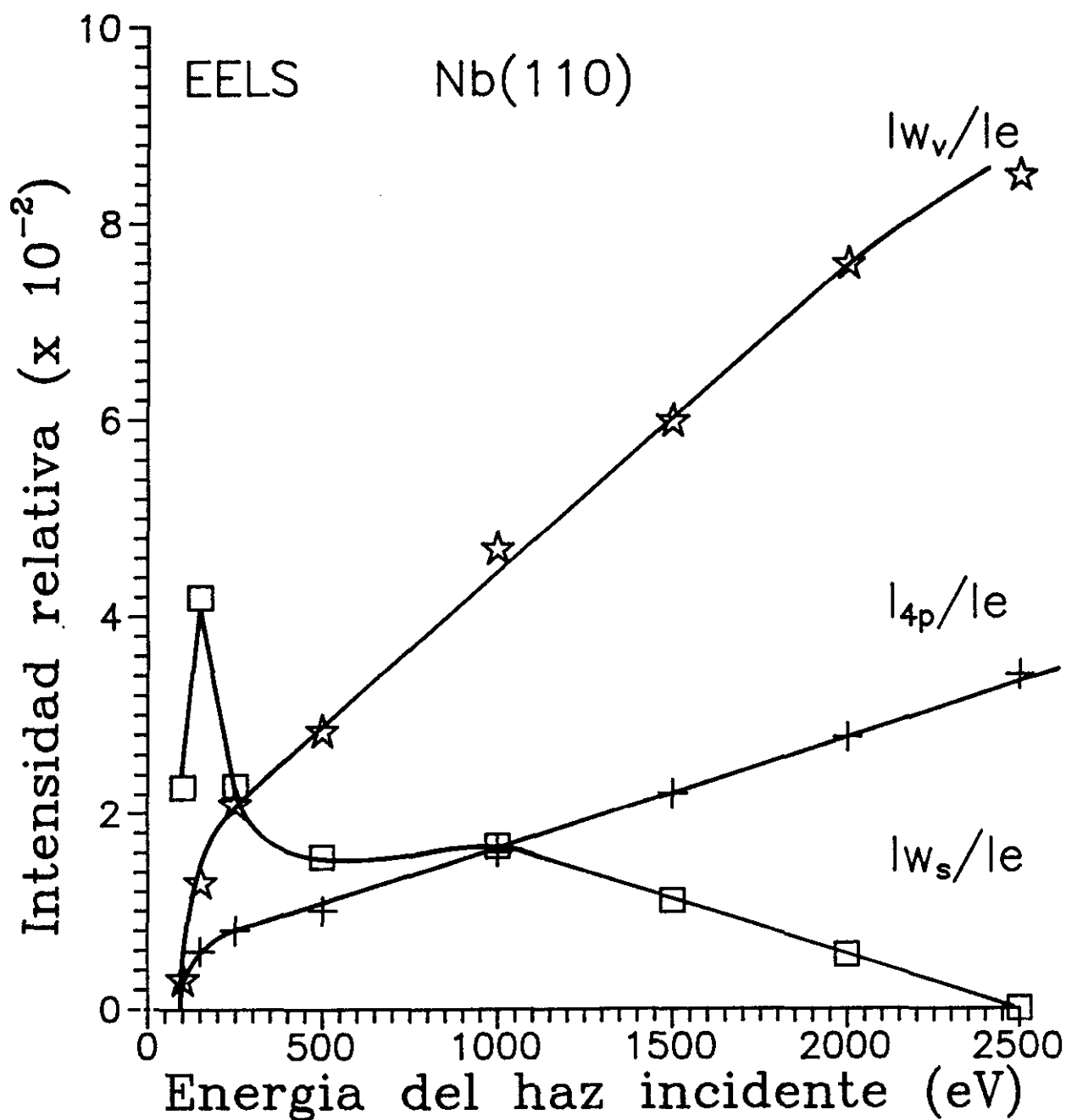


Fig.III.4. Estudio de la intensidad relativa de los picos de pérdidas en función de la energía del haz incidente. Las curvas I_{w_s}/I_e , I_{w_v}/I_e y I_{4p}/I_e corresponden a las intensidades pico a pico de las estructuras de -8.6, -18 y -33 eV de energía de pérdidas, respectivamente, divididas por la intensidad pico a pico de su elástico.

energía (-8.6) y plasmón de "volumen" a la de energía mayor (-18 eV), teniendo siempre presente que también existe contribución de volumen ó superficie, respectivamente, en estas pérdidas aunque en mucho menor proporción. Hay que señalar que a 250 eV de energía del haz primario las intensidades relativas de las dos pérdidas son equivalentes y las contribuciones de superficie y volumen serán importantes en las dos estructuras de pérdida.

En el estudio de la variación de la estructura electrónica de la superficie de Nb(110) con la adsorción de gases se estudiará la variación de intensidad de las estructuras debidas a los adsorbatos con la energía del haz incidente variando entre 75 - 450 eV con el fin de obtener información del carácter de las estructuras, así como de la variación de éstas en función de la penetración del haz. La contaminación tanto de hidrógeno como de oxígeno y carbono producirán una disminución de intensidad en las estructuras correspondientes a la excitación de plasmones además de la aparición de nuevas estructuras.

III.3. DIFRACCION DE ELECTRONES DE BAJA ENERGIA (LEED)

En la figura III.5. se representa el diagrama de difracción de la superficie de Nb(110) limpia obtenido experimentalmente a una energía incidente de 62 eV. Corresponde al diagrama de la cara (110) de una red cúbica centrada en el cuerpo, bcc, como es el caso de la superficie en estudio, con los "spots" bien claros y únicos. Ello garantiza que la superficie está bien orientada y no presenta contaminantes.



Fig.III.5. Diagrama de difracción de la superficie de Nb(110) limpia ($E = 62 \text{ V}$). El diagrama corresponde a la cara (110) de una estructura bcc.

III.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DEL ULTRAVIOLETA (UPS)

El espectro de fotoemisión (21.2 eV) da información de la densidad de estados ocupados de la banda de valencia. Esta es muy sensible a la contaminación y muy especialmente de hidrógeno, no observable por AES y LEED. En la figura III.6.a. se representa el espectro de UPS de la superficie de Nb(110) una vez limpia. La energía cero representa el nivel de Fermi de la superficie. El espectro, en general, coincide con los descritos anteriormente para la superficie de Nb(110) recristalizada (Smith et al., 1980, 1981) con una energía de radiación incidente de 21.2 eV y para emisión normal a la superficie de Nb(110). La región de la zona de Brillouin que puede contribuir a esta geometría está predominantemente en la línea Σ , en la dirección $\langle 110 \rangle$. La estructura de bandas correspondiente se muestra en la figura III.6.b. (Papaconstantopoulos, 1986) que está en buen acuerdo con otros resultados más recientes (Jani et al., 1988 y Johnson et al., 1988).

El espectro de fotoemisión de la superficie de Nb(110) limpia de la figura III.6.a. tiene la máxima emisión a -0.4 eV por debajo del nivel de Fermi, principalmente debida a electrones 4d. Con mucha menor intensidad se observan las estructuras a -1.2 y -3.1 eV, que forman un mínimo a -1.8 eV. Si se compara la estructura del espectro de fotoemisión con la estructura de bandas de la figura III.6.b., puede observarse que:

* La estructura predominante está a -0.4 eV por debajo del nivel de Fermi y corresponde a los estados iniciales provenientes del mínimo local de la tercera banda (Σ_1), donde cruza por debajo de E_F a mitad de camino a lo largo de Σ (cuando se dispersa desde Γ hacia N).

Esta transición es sensible a la superficie aunque no es un verdadero estado de superficie, ya que no está en un "gap" y tiene la simetría Σ_1 del estado de volumen a esta energía (Smith, 1981). El carácter de volumen de esta transición se

pone de manifiesto al utilizar distintas energías del fotón incidente. Al variar la energía del fotón desde 10 a 26 eV (Smith et al.[c], 1980) se produce un incremento en la amplitud de la transición a -0.4 eV alrededor de $h\nu = 16$ eV, debido a la transición directa interbanda, desde -0.4 eV a la banda Σ_1 de aproximadamente 15 eV.

* La débil estructura a -1.2 eV es debida a los estados iniciales en la banda Σ_2 , cerca de N_2 , y su energía coincide con resultados previos de fotoemisión realizados en Nb policristalino recristalizado (Smith et al. [c], 1980)

* El mínimo a -1.8 eV corresponde al "gap" existente entre las bandas Σ_1 y Σ_2 de la figura III.6.b, denominado gap de hibridación s-d, (Smith [a], 1980).

Estudios previos (Smith et al.[c], 1980) pusieron de manifiesto la sensibilidad de este gap tanto a la contaminación como al desorden de la superficie. Sin embargo, en este trabajo se ha observado que la estructura a -0.4 eV presenta una mayor sensibilidad en ambos aspectos. El desorden de la superficie producido al realizar la limpieza del monocristal mediante bombardeo con iones de Ar^+ desplaza la estructura de -0.4 eV a mayor energía además de producir su ensanchamiento y la contaminación superficial, ya sea para H_2 , O_2 , CO y H_2O , como se verá en el capítulo IV, produce un importante decrecimiento en la intensidad. Ambas estructuras, pues, pueden servir para medir la calidad del cristal y la contaminación superficial.

* El débil pico a -3.1 eV se corresponde con las transiciones de volumen provenientes de la banda Σ_1 más baja (Smith et al., 1980).

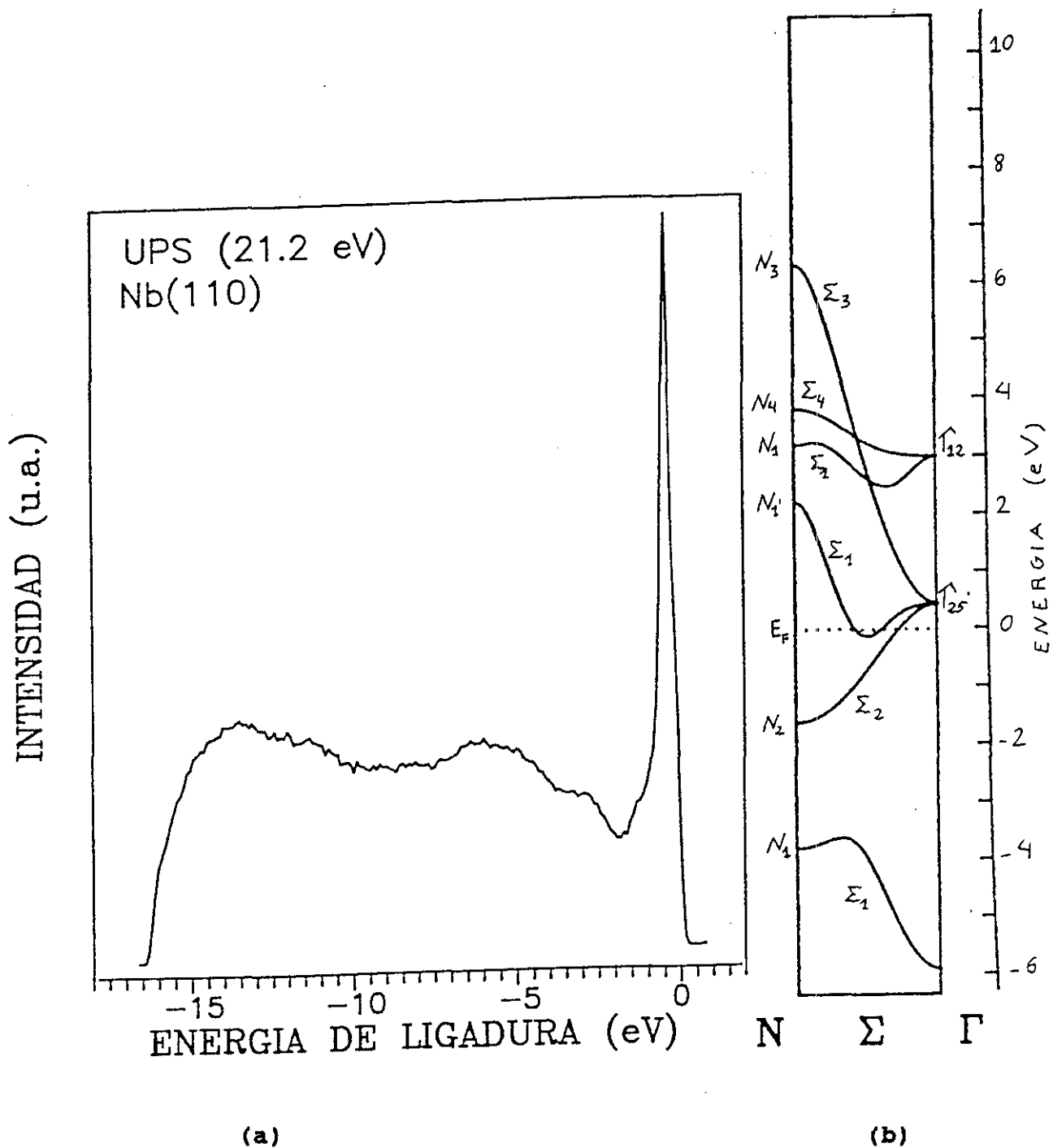


Fig.III.6. Espectro de fotoemisión (21.2 eV) de la superficie de Nb(110) limpia (a) y estructura de bandas correspondiente (Papaconstantopoulos, 1986) (b).

* Para $h\nu = 21.2$ eV, la estructura ancha alrededor de 5 eV es un efecto de estado final en lugar de ser debido a la contaminación, como se pensaba en un principio (Smith et al. [a], 1980).

* El número de electrones secundarios (debido a la dispersión inelástica) para emisión normal suele ser muy bajo y aumenta cuando uno se va fuera de la emisión normal. Esto es debido a que no existe estados de volumen con energía cinética menor que alrededor de 6 eV, en el que los electrones puedan sufrir dispersión y tener un momento normal a la superficie (110) (Smith et al., 1980). Sin embargo, el número de electrones secundarios para la superficie limpia era variable debido a efectos de carga de la superficie al polarizarla a -10 eV.

El espectro de fotoemisión del ultravioleta se corresponde con la estructura de la banda de valencia del Nb. Los cambios que experimenta cuando se expone la superficie a distintos gases dará información de las nuevas especies formadas (capítulo IV).

III.5. ESTUDIO DE LA CONTAMINACION DE O y C CON EL TIEMPO

La principal razón que dificulta el estudio de la superficie de Nb es obtener y mantener la superficie limpia durante un tiempo, lo que obliga a trabajar en condiciones de UHV (Smith et al., [c], 1980). El coeficiente de captura del Nb para los gases componentes de vacío residual (H_2 , CO y CO_2 , con relación de 8 : 2 : 1, respectivamente, a una presión de 10^{-10} mbar) es alto, a temperatura ambiente, por lo que es necesario hacer un estudio de la contaminación de la muestra expuesta al vacío residual. Este estudio se hizo con AES para los dos sistemas experimentales utilizados y UPS para el sistema 2.

III.5.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

En la figura III.7. se representa la variación de la relación de intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL) entre Nb(MNV) debido a la contaminación de la superficie de Nb(110) por el vacío residual después de un flash a 1800 K. Este estudio se ha realizado para la superficie bombardeada únicamente durante el registro de los picos (a), y para bombardeo continuo (b), en función del tiempo transcurrido desde que finalizó el flash de limpieza. La presión residual en el sistema durante las medidas era de $1.3 \cdot 10^{-10}$ mbar, la densidad electrónica de bombardeo de $4 \cdot 10^{-4}$ A/cm² (correspondiente a una corriente en muestra de $-0.8 \mu A$), y la temperatura de la muestra la ambiente. El crecimiento de la señal de oxígeno empieza a aproximadamente a los 20 minutos después del flash de limpieza, siendo casi lineal con bombardeo electrónico intermitente (a) y exponencial para el caso de bombardeo electrónico continuo (b). La contaminación de oxígeno en superficie proviene fundamentalmente del CO y CO_2 , gases que componen el vacío residual y que por efecto del bombardeo electrónico se disocian adsorbiéndose en la superficie. Ello implica una contaminación también de carbono, que mientras que

con dosis de bombardeo pequeñas la relación $C(KLL)/Nb(MNV)$ es menor que 0.04, para el caso de bombardeo electrónico continuo llega a 0.13 a los 120 minutos después del flash y 3 C/cm^2 de dosis electrónica. El crecimiento de oxígeno y carbono en superficie es, pues, debido a un proceso de readsorción y no de difusión de estos contaminantes del volumen a la superficie, por lo que la presión residual del sistema así como la dosis electrónica de bombardeo influyen decisivamente en la contaminación.

Los espectros AES del Nb(110) obtenidos con el RFA a distintos tiempos después de un flash de limpieza a aproximadamente 2000 K, mostraban que para una contaminación inicial de O/Nb menor que 0.04, considerando el ruido de la señal y C/Nb menor que 0.03 a los 40 minutos pasa a ser menor que 0.07 para ambas, obteniéndose tres horas después de la limpieza una relación de intensidades de O/Nb = 0.16 y C/Nb de 0.13. Estos valores están dados considerando que los factores de transmisión del RFA relativos al CMA para Nb(167eV) = 3.9, C(273 eV) = 1.8 y para O(510eV) = 1.2. El crecimiento de la contaminación de oxígeno registrada para el sistema experimental 2, con el RFA, es similar a la obtenida con el CMA para el experimento sin bombardeo electrónico, mientras que la contaminación de carbono es superior en el sistema 2.

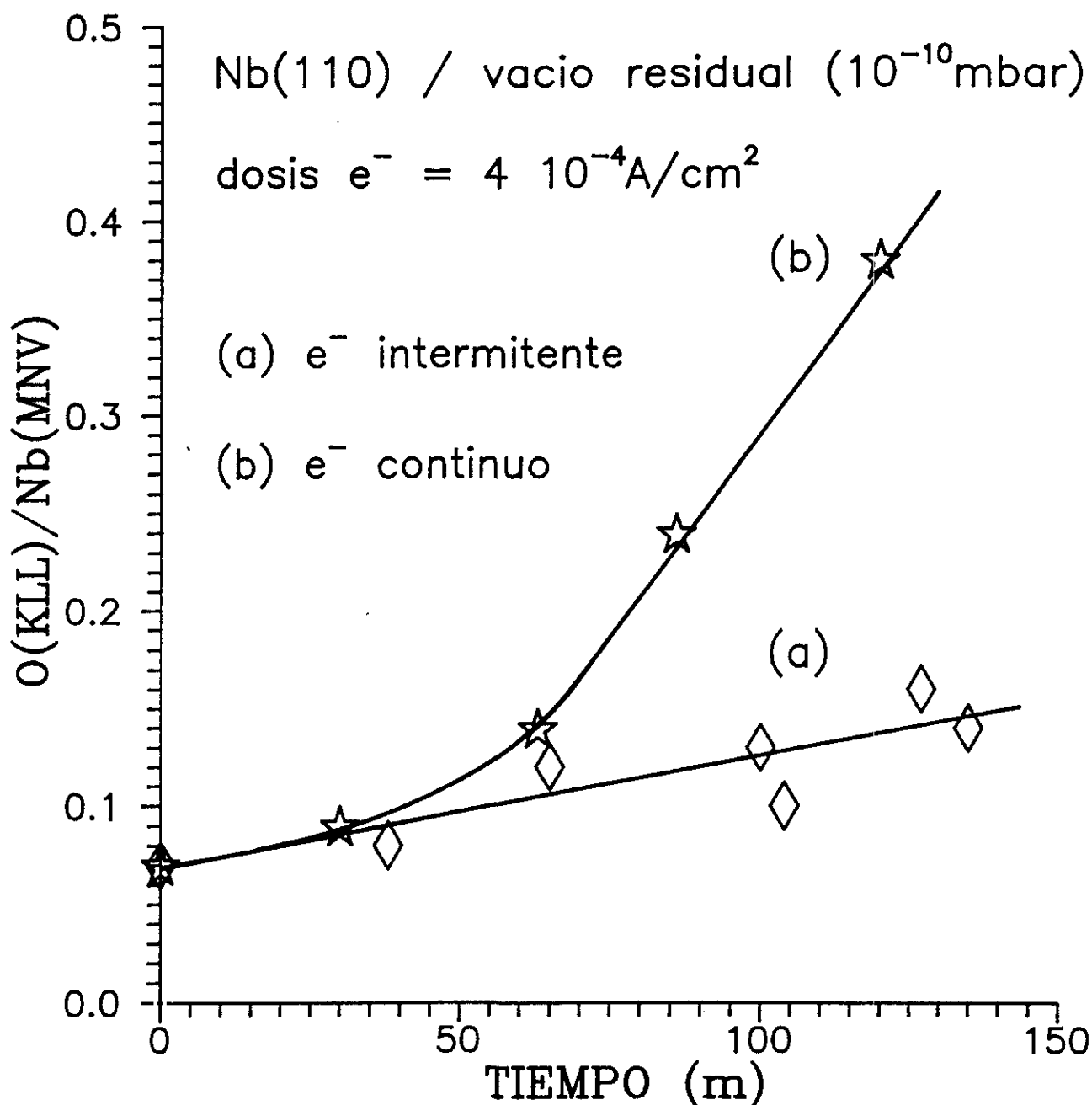


Fig.III.7. Variación de la relación de intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL) y Nb(MNV) en función del tiempo de exposición al vacío residual ($1.3 \cdot 10^{-10}$ mbar) después de un "flash" de limpieza a 1800 K, para bombardeo electrónico intermitente (a) y bombardeo continuo (b).

III.5.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISION EN EL ULTRAVIOLETA (UPS) (Sistema 2)

Del estudio de los espectros de fotoemisión de la superficie de Nb(110) limpia y a distintos tiempos después del flash de limpieza a ≈ 2000 K se ha obtenido la figura III.8. En ella se representa la variación de las alturas, después de sustraer el fondo, de las estructuras a -6.4 eV, -5.7 eV y -4.8 eV en función del tiempo después del flash, correspondientes al H, OH y C, respectivamente. La asignación de estas energías con los contaminantes se ha realizado teniendo en cuenta las estructuras que han aparecido para la adsorción de H_2 , CO y O_2 en Nb(110), capítulo IV.2., y que concuerdan con los gases residuales componentes del sistema. A los 70 minutos el principal contaminante es el hidrógeno (estructuras a 6.4 y 8.4 eV) siendo significativa la contribución del carbono (a 4.8 eV) a los 200 minutos de exposición al vacío residual. La contaminación del oxígeno aparece en forma de OH, ya que crece una estructura alrededor de los 5.4 eV como un hombro a la derecha del máximo pico del hidrógeno, de igual modo que en la adsorción de H_2O en Nb, capítulo IV. Esta estructura es importante a las 5 horas de exposición al vacío residual, ya que inicialmente la intensidad de la emisión a esta energía se debe al crecimiento de la estructura del H a 6.4 eV.

La disociación del CO en la superficie de Nb ya ha sido puesta de manifiesto en resultados anteriores de la adsorción de este gas en Nb (Haas et al., 1972). Mientras que el carbono se manifiesta en los espectros de fotoemisión a las tres horas después del flash, la contaminación de oxígeno, proveniente de la disociación del CO, no parece ser significativa hasta mucho después. Es necesaria un mayor tiempo de exposición al vacío para que sea visible en superficie. La aparición del oxígeno viene también acompañada de la estructura a 8.5 eV debida a la formación de radicales OH, como se observa en la adsorción de H_2O . Esto se confirma, además por la forma de la banda cerca del nivel de Fermi, semejante a la observada para H_2O .

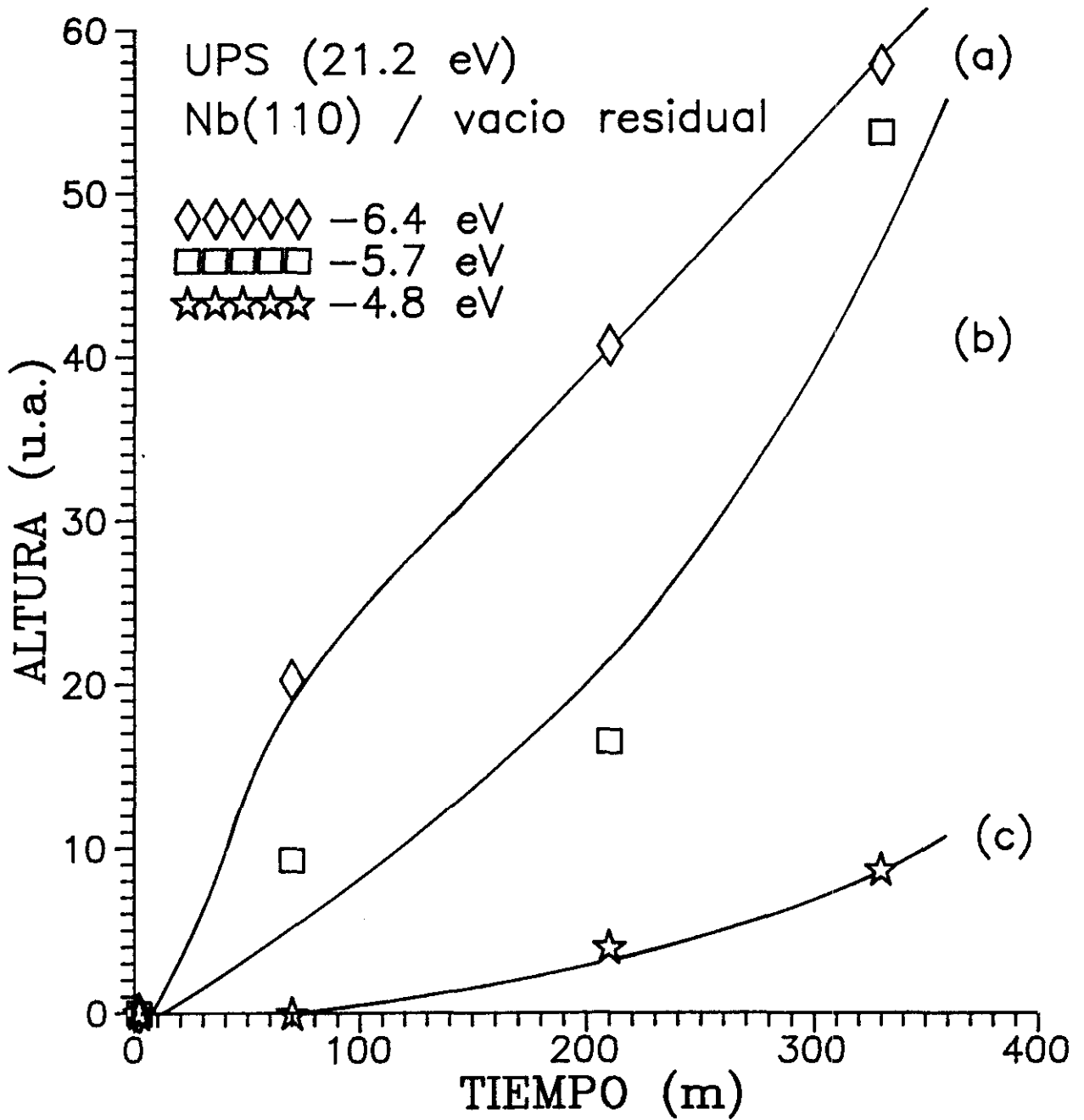


Fig.III.8. Variación de las alturas de las estructuras de UPS a -6.4 eV (a), -5.7 eV (b) y -4.8 eV (c) con el vacio residual, en función del tiempo (minutos) después del flash, correspondientes al H, OH, y C respectivamente.

III.6. CONCLUSIONES.

Del estudio de la caracterización de la superficie de Nb(110) limpia mediante AES, EELS y UPS pueden resaltarse las siguientes conclusiones:

* El comportamiento que presenta la intensidad relativa de las pérdidas debidas a excitaciones de plasmones con la energía del haz incidente revela que la estructura de -18 eV tiene carácter principalmente de volumen, mientras que la estructura de -8.7 eV es de superficie.

* El nivel Nb(4p) cuyo umbral de ionización es 32.7 eV medido por EELS puede excitarse resonantemente a un estado final 39.4 eV por encima del estado fundamental, Nb(4^{*}). El espectro de pérdidas presenta ambas estructuras bien resueltas para la superficie limpia.

* Este estado excitado tiene dos posibles mecanismos de desexcitación que explican las estructuras AES a 25 y \approx 36 eV. Estos mecanismos son

(a) es el decaimiento Auger N_{2,3}VV, es decir, la emisión electrónica desde la capa 4p seguida de una transición Auger SCK.

(b) la emisión por autoionización, en la que la energía de excitación del nivel 4p^{*} se transfiere directamente a un electrón 4d.

* La relación observada entre los espectros de absorción (EELS) con los de emisión (AES) permite el estudio de los estados excitados y los mecanismos de desexcitación.

* El espectro de fotoemisión (UPS) está dominado por la densidad de electrones Nb(4d) a 0.4 eV por debajo del nivel de Fermi. Esta estructura es muy sensible a la contaminación y al desorden superficial. El "gap" de electrones 4d - 5s da lugar a un mínimo en el espectro de UPS a -1.8 eV.

IV. ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL H₂O ADSORBIDO EN Nb(110) SIN BOMBARDEO ELECTRONICO.

Para el estudio de la estructura electrónica del H₂O adsorbido en Nb(110) sin bombardeo electrónico se ha utilizado la técnica de fotoemisión de ultravioleta, UPS, a 21.2 eV, debido a que es una técnica particularmente útil para este estudio puesto que no es una técnica destructiva, como ocurre en las espectroscopías que utilizan electrones como haz incidente (Ibach, 1977; Wandelt, 1982), en particular, las técnicas de AES y EELS. Las secciones eficaces de fotodesorción y fotoionización son pequeñas comparadas con las respectivas secciones eficaces de impacto electrónico, incluso para fotones de alta energía (rayos X). Esto permite la observación de sistemas no perturbados, en nuestro caso, el estudio de la reactividad del H₂O en Nb(110) sin influencia del bombardeo electrónico.

La dificultad en la asignación de las diferentes estructuras observadas en el espectro de fotoemisión del H₂O adsorbido en Nb(110), obligaron el estudio de la adsorción de H₂ y O₂ con fines comparativos, para identificar, separadamente, las energías de ligadura debidas al H y O, en las mismas condiciones que la adsorción de H₂O. También se ha incluido el espectro de fotoemisión del CO, por ser éste gas un contaminante, con el fin de descartar su existencia en la superficie.

IV.1. ADSORCION DE H₂O EN Nb(110) POR UPS.

Los experimentos se han realizado a una presión de H₂O constante en el sistema de 10⁻⁸ mbar y la exposición se comienza a contar una vez finalizado el "flash" inicial de limpieza (≈1800 K). Los espectros se han obtenido en barridos

consecutivos, con un único barrido por espectro, cuya duración era de 176 s, con el fin de obtener dosis lo más pequeñas posibles. Todos los experimentos se han realizado con el haz incidente formando $\approx 10^\circ$ con la superficie y se registraban los fotoelectrones emitidos en la normal a la superficie, con la muestra polarizada a 10 V. La presión de H_2O en el sistema no pudo ser inferior a 10^{-8} mbar, pues a partir de ese valor la relación de las presiones $P(H_2)/P(H_2O)$ crecía considerablemente. Los experimentos se realizaron para distintas relaciones de contaminación de H_2/H_2O , siendo la mínima del 14%. La contaminación relativa del H_2 al introducir H_2O es mayor cuando la presión de H_2O es menor en el sistema, con un 14% para una presión de H_2O de $4.5 \cdot 10^{-8}$ mbar y del 50% a 10^{-8} mbar.

Se ha observado que las variaciones de la estructura electrónica de la banda de valencia de la superficie de Nb durante la exposición a H_2O presenta comportamientos bastante similares desde baja a altas contaminaciones de H_2 , aunque en la saturación se observan diferencias importantes.

A continuación se resumen los cambios que experimenta la estructura electrónica del Nb así como las estructuras que se inducen durante la adsorción de H_2O . Estos cambios se muestran en las figuras IV.1. y IV.2., correspondientes al espectro de fotoemisión de la superficie de Nb limpia, y a las exposiciones de H_2O indicadas, para contaminaciones de H_2 de 18-16% (figura IV.1.) y 36% (figura IV.2.). La figura IV.3. representa los espectros diferencias respecto de la superficie limpia, (a), y respecto de la superficie expuesta a $0.7 L(H_2O)$, (b), correspondiente a los espectros de fotoemisión de la figura IV.2., para un 36% de contaminación de H_2 .

Todos los experimentos indican que tan pronto como comienza la adsorción la estructura a -0.4 eV de energía de ligadura, correspondiente a la emisión de electrones Nb(4d), disminuye drásticamente con la exposición, al mismo tiempo que su

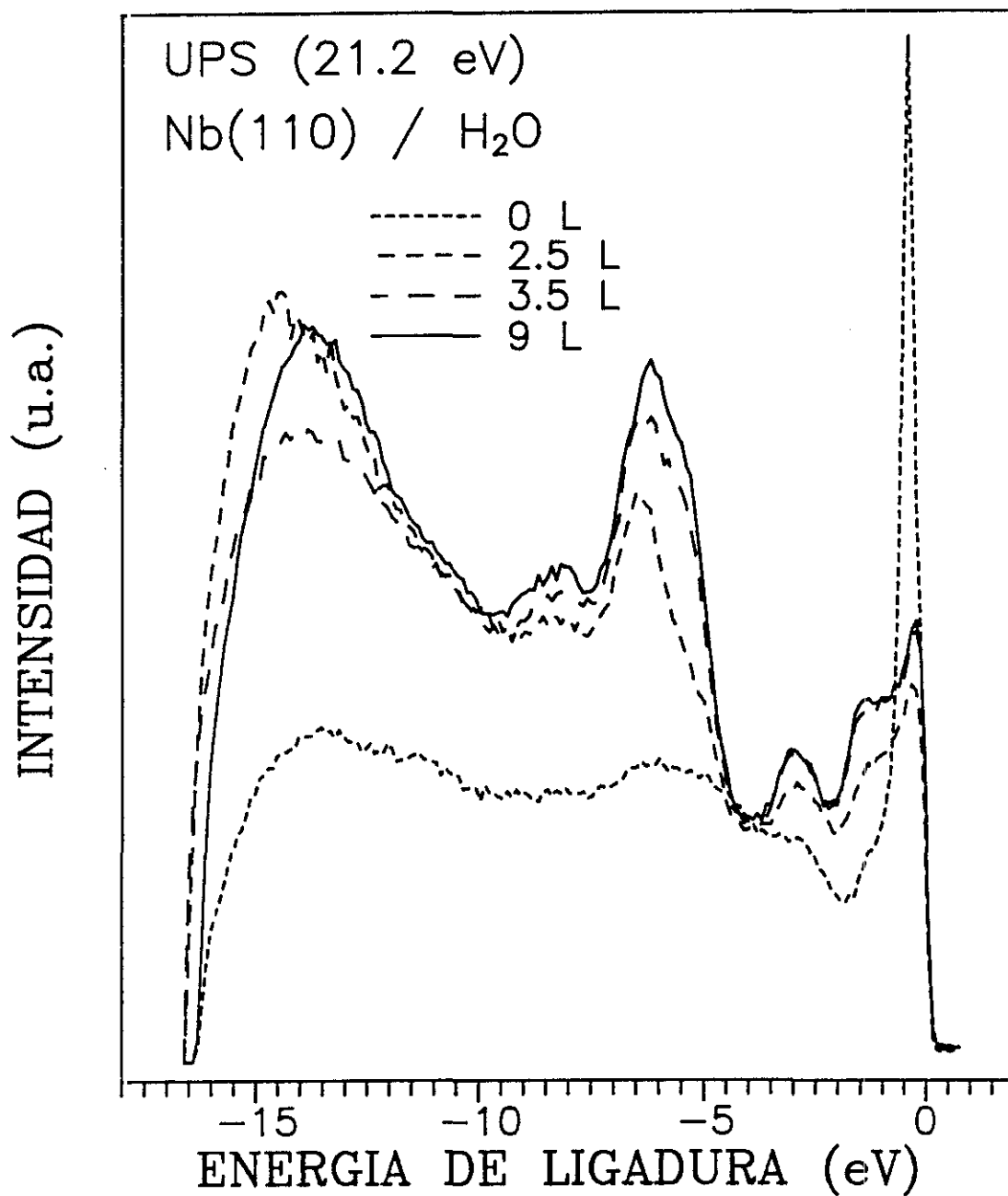


Fig.IV.1. Espectros de fotoemisión de la superficie de Nb(110) limpia y a distintas exposiciones de H₂O (L), para una contaminación de H₂ de 18% para 2.5 L y de 16% para las restantes exposiciones. El espectro de fotoemisión a los 9 L representa a la superficie ya saturada.

máximo se desplaza a -0.3 eV. Crece la densidad de estados entre -1 y -4 eV, presentando la misma forma que el espectro de fotoemisión de la superficie limpia con desplazamientos de 0.1 eV. Así, se observan las dos estructuras a -1.2 eV y -2.8 eV, con mínimo debido al "gap" de electrones s-d a -2 eV.

Entre -4 y -9.5 eV aparecen intensidades de emisión electrónica dependientes del adsorbato y/o sus productos de descomposición. Tan pronto como comienza la adsorción se observa un sistemático crecimiento de la estructura a -6.5 eV acompañada de dos de menor intensidad a -8.2 eV y un hombro entre -5 y -6 eV. El rápido crecimiento de intensidad que experimenta esta última estructura con la exposición hace que se solape con el pico de -6.5 eV dando lugar a una banda ancha con máximos en -6.2 y -5.6 eV. También la estructura de mayor energía de ligadura se ensancha y aumenta de intensidad con la exposición, presentando su máximo de emisión centrado en -8.5 eV. La emisión de electrones secundarios experimenta también un considerable aumento entre -10 y -16 eV. La función de trabajo, que disminuye al comienzo de la adsorción en ≈ 0.4 eV para exposiciones ≤ 4 L, a mayores exposiciones aumenta en este mismo valor con lo que en la saturación presenta el mismo valor que el de la superficie limpia como puede verse en la figura IV.1. La saturación se alcanza a los 3.6 L para $36-50$ % de contaminación de H_2 , y a los 10 L para un 14 % de contaminación.

Para las superficies expuestas a H_2O con una contaminación de $H_2 > 30$ %, el espectro de fotoemisión presenta, a exposiciones cerca de la saturación, una estructura a 10.8 eV, fig IV.3.(a) y (b). Esta estructura está inmersa en el fondo de electrones secundarios y es más intensa cuanto mayor es la contaminación de H_2 del H_2O .

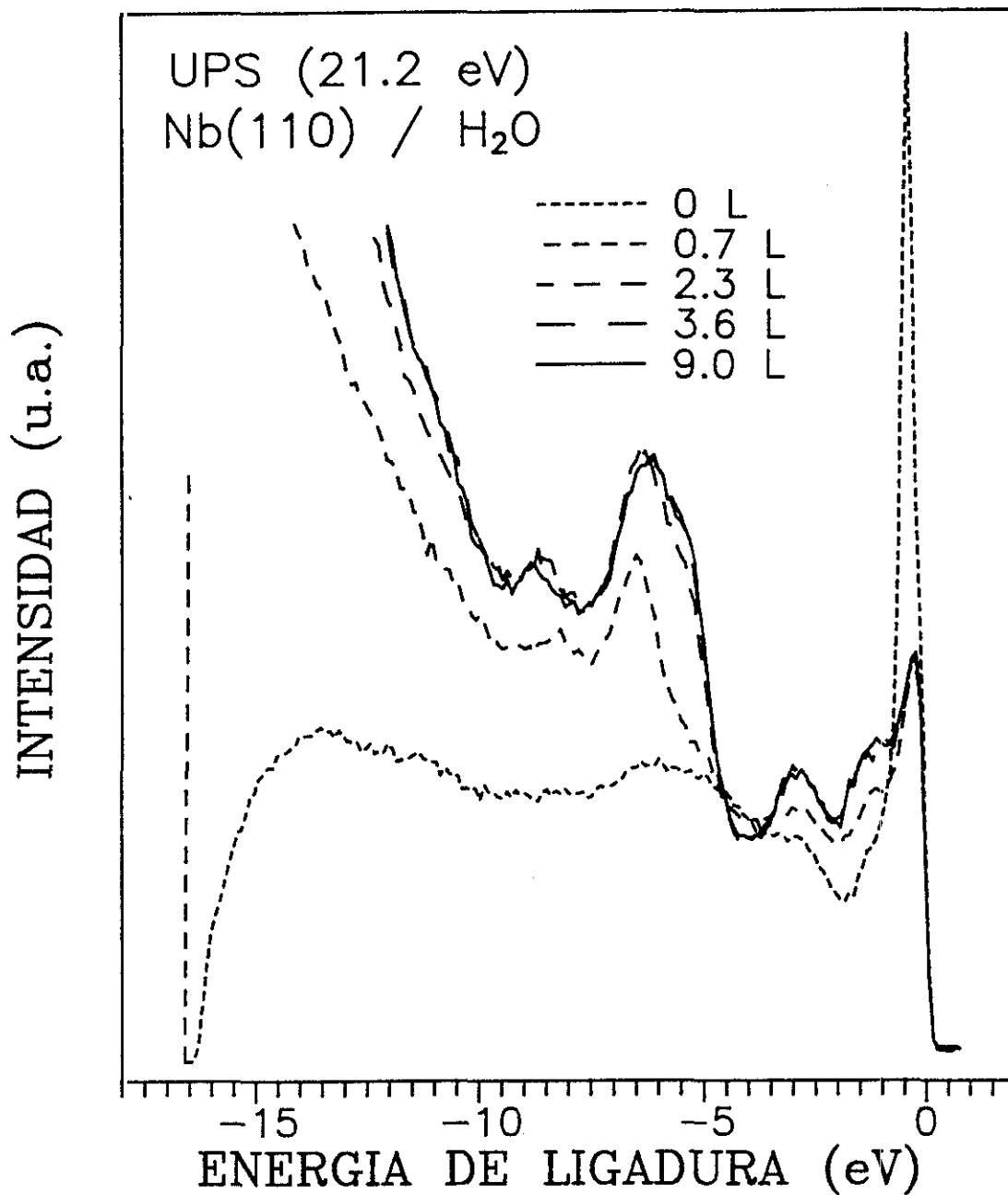


Fig.IV.2. Espectros de la fotoemisión de la superficie de Nb(110) limpia y a distintas exposiciones de H₂O (L) con un 36% de contaminación de H₂. A los 3.6 L de exposición la superficie se encuentra saturada, y presenta el mismo espectro de fotoemisión que a 9 L.

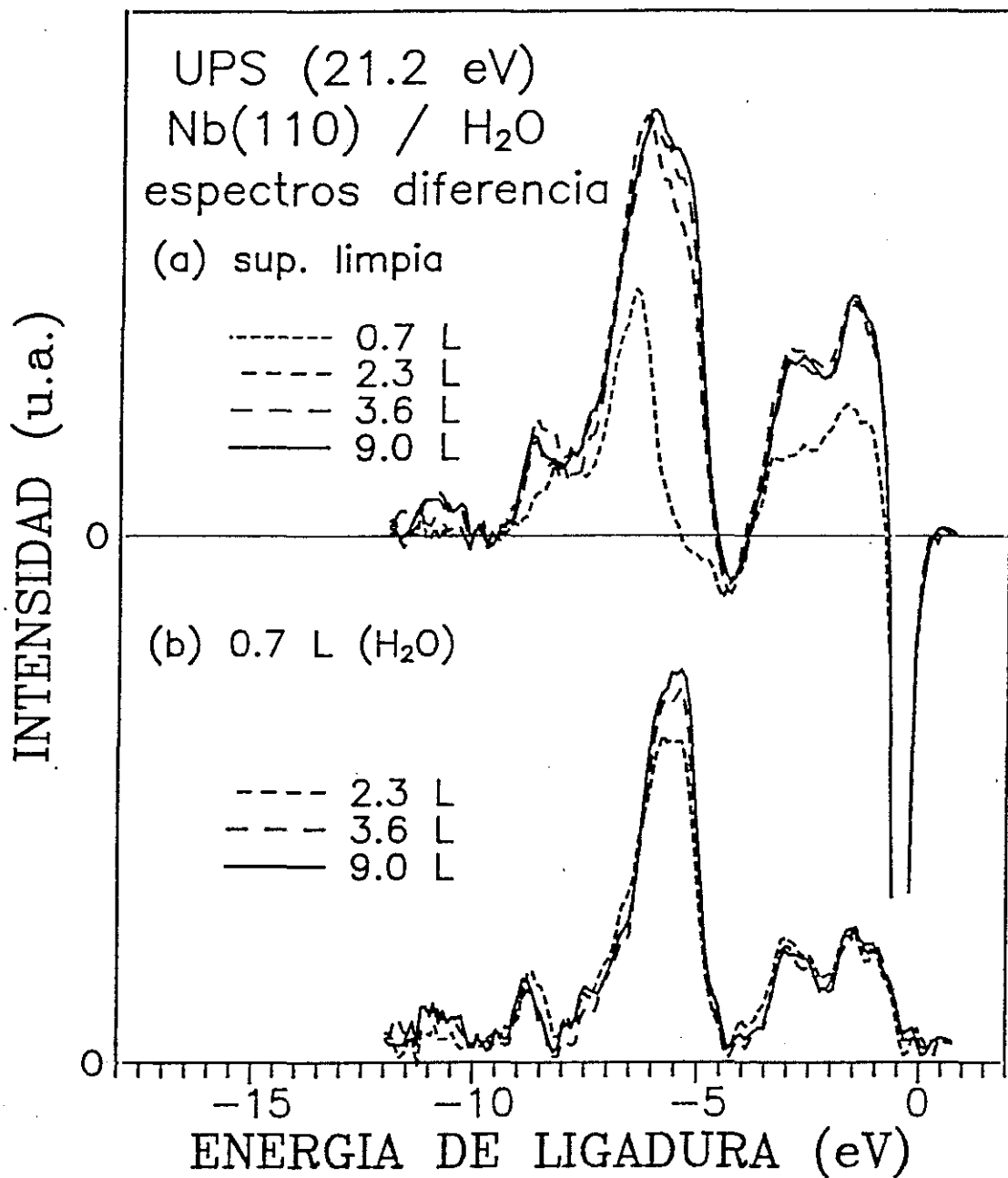


Fig.IV.3. Espectros diferencia para las distintas exposiciones de la figura IV.2. (36% H₂ respecto de la superficie limpia (a) y respecto a la superficie con 0.7 L de exposición a H₂O.

En definitiva, considerando la evolución de las estructuras anteriormente descritas en los espectros de fotoemisión la **superficie saturada de H₂O presenta:**

(i) Una densidad de estados cerca del nivel de Fermi muy semejante a la de la superficie limpia solo que con distintas intensidades relativas y pequeñas variaciones de energía. Mientras que la intensidad de emisión de los electrones 4d más cerca del nivel de Fermi disminuye considerablemente, presentando un pico muy estrecho con máximo en -0.3 eV, las estructuras que aparecen a -1.2 y -2.8 eV así como el mínimo a -2 eV experimentan un crecimiento significativo de intensidad. El espectro diferencia con la superficie limpia muestra que este crecimiento se debe a la aparición de una doble estructura comprendida entre -1 y -4 eV, con máximos en -1.6 y -3 eV.

(ii) Tres estructuras relacionadas con el adsorbato. La más intensa compuesta por un doble pico no resuelto con máximos a -5.6 y -6.2 eV de energía de ligadura. La tercera estructura, de menor intensidad, tiene su máximo centrado a -8.5 eV de energía. Para contaminaciones de H₂ en H₂O superiores al 30% el espectro de fotoemisión de la superficie saturada presenta una cuarta estructura, poco intensa, a -10.8 eV.

Antes incluso de entrar en el análisis, discusión y asignación de las estructuras descritas, se observa la complejidad de la situación, pues las singularidades observadas pueden deberse a H₂O molecularmente adsorbida, H₂O adsorbida disociativamente como OH + H (disociación parcial) o como H + O (disociación total) o la superposición de varias de estas especies.

El H₂O presenta tres niveles de valencia accesibles en los experimentos de UPS :

1b₂, que es el enlace entre el hidrógeno y el oxígeno que mantiene unida la molécula.

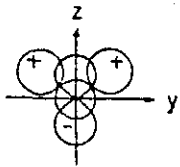
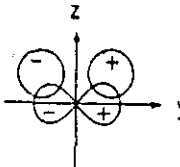
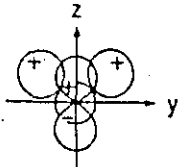
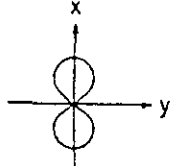

$3a_1$, que es el enlace entre los dos hidrógenos y da el ángulo de 104.5° . También tiene contribución de los electrones $O(2p)$ no enlazantes, y el $1b_1$ es el orbital del oxígeno no apareado, de carácter puramente $2p$.

En la tabla IV.1. se representan los orbitales moleculares del H_2O y las combinaciones lineales de los orbitales atómicos que tienen una contribución significativa (Thiel et al., 1987). Las energías de los orbitales se basan en los potenciales de ionización medidos por espectroscopía fotoelectrónica.

En la molécula libre la ionización del electrón que proviene del orbital no-enlazante $1b_1$ produce una pequeña perturbación en los enlaces internos del H_2O mientras que la ionización por un electrón proveniente del orbital $1b_2$ fuertemente enlazante puede dar lugar a la disociación en H y OH^+ (Turner et al., 1970 y Potts et al., 1972). El radical OH da lugar a los orbitales 1π , derivados del oxígeno p_x y p_y , y 3σ , procedente del $O(2p_z)$ y $H(1s)$, de mayor energía de ligadura. Los orbitales π del radical hidroxilo libre están degenerados (Anderson, 1981), y esta degeneración conduce a que en el espectro de fotoemisión sólo se observen dos estructuras en la región de la banda de valencia correspondientes a los orbitales π y σ . Sin embargo, si el OH no está normal a la superficie, la degeneración puede romperse y dar lugar a un espectro de fotoemisión con tres estructuras (Barteau et al., 1984; McGrath et al., 1988 y Muryn et al., 1989). También la existencia de hidrógeno u oxígeno atómico además del radical OH (Ciraci et al., 1983 y Kartircioglu, 1987) da lugar a un espectro de fotoemisión con un número de estructuras superior a dos, muchas veces muy similar al correspondiente a la adsorción de H_2O molecular. La comparación del espectro de fotoemisión del H_2O a temperaturas ≤ 160 K, para la identificación de los orbitales del H_2O molecular, con el obtenido al calentar la superficie o el que se obtiene a temperaturas de adsorción superiores puede servir para identificar las especies adsorbidas en la superficie y ayuda a no

asignar los orbitales moleculares del H₂O a los del OH con alguna contribución más (Kurtz et al., 1989; Kuhr et al., 1987) (Muryn et al., 1989). También la comparación de los espectros de fotoemisión para la exposición a H₂ y a O₂, así como la coadsorción de H₂ + H₂O pueden ayudar a identificar las especies adsorbidas.

Tabla IV.1. Combinaciones lineales de los orbitales atómicos del H₂O (Thiel et al., 1987). Solo se han señalado los orbitales atómicos que tienen una contribución significativa al orbital molecular resultante. Las energías de los orbitales se basan en los potenciales de ionización medidos por espectroscopía fotoelectrónica (Turner et al., 1970).

Orbital	Equivalente atómico	Descripción	Energía (eV)	Representación
(1a ₁) ²	(1s ₀) ²	No enlazante (nivel interno)	539.7	
(2a ₁) ²	[c ₁ (2s ₀) + c ₂ (2p _{z,0}) + c ₃ (1s _{Ha} + 1s _{Hb})]	Parc. enlazante y " no enlazante (par no apareado)	32.2	
(1b ₂) ²	[c ₄ (1s _{Ha} - 1s _{Hb}) + c ₅ (2p _{y,0})]	Enlazante	18.5	
(3a ₁) ²	[c ₆ (1s _{Ha} + 1s _{Hb}) + c ₇ (2s ₀) + c ₈ (2p _{z,0})]	Parc. enlazante y " no enlazante (par no apareado)	14.7	
(1b ₁) ²	(2p _{x,0}) ²	No enlazante (par no apareado)	12.6	

En experimentos de co-adsorción de H_2 y H_2O hemos observado una gran similitud de los espectros con los obtenidos para la adsorción de H_2O . A una presión de H_2O de $6.5 \cdot 10^{-9}$ mbar con una contaminación de H_2 del 80% (exposición de $H_2 + H_2O$), los espectros de fotoemisión presentan las estructuras anteriormente mencionadas, con el pico de -10.8 eV, que aparece para grandes contaminaciones de H_2 , bien diferenciado. Una diferencia importante es que la función de trabajo en la saturación presenta una disminución mayor de 0.3 eV. Las estructuras que se inducen en la banda de valencia del Nb(110) cuando se expone la superficie a H_2 ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar) con una contaminación del 3% de H_2O son, sorprendentemente, similares a las anteriores. Esta similitud en los cambios de la estructura electrónica para la adsorción de H_2O a distintas contaminaciones de H_2 , así como de la adsorción de H_2 para pequeñas cantidades de H_2O obligan a un estudio de la adsorción de H_2 puro con el fin de determinar la energía de ligadura del enlace Nb-H, sin contribución posible del oxígeno. Por otra parte, el conocimiento de la energía de ligadura del oxígeno para exposición a O_2 puede ayudar a interpretar las estructuras que han aparecido e identificar las especies formadas. Por ello, la discusión de los resultados obtenidos para la adsorción de H_2O en Nb(110) se pospone al estudio de H_2 y O_2 por UPS que se tratan a continuación.

IV.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCION DE H₂, O₂ Y CO EN Nb(110) POR UPS.

Los experimentos de fotoemisión, HeI (21.2 eV), de la adsorción de H₂, O₂ y CO en Nb(110) se han realizado únicamente con el fin de comparar las estructuras que inducen cada uno de estos adsorbatos con las obtenidas al exponer la superficie a H₂O en las mismas condiciones. Los estudios previos conocidos de UPS (21.2 eV) de la adsorción de H₂ en Nb(110) que existen en la literatura fueron realizados sobre láminas de niobio policristalino recristalizadas a 2200°C, (Smith [a], [b] y [c], 1980; Smith ,1981) y no sobre un monocristal. Los espectros de fotoemisión para la adsorción de O₂ en Nb(110) descritos en la bibliografía están realizados a energías muy distintas (10.8 eV, 100 eV y con rayos X).

IV.2.1. ESPECTROS UPS DE Nb(110) + H₂

En la figura IV.4. se representan los cambios que experimenta la estructura electrónica de la banda de valencia del Nb(110) a exposiciones crecientes de H₂.

La presión de H₂ el sistema fue de $3.5 \cdot 10^{-8}$ mbar, constante durante el experimento y la contaminación de H₂O menor del 0.8%. El espectro de la superficie limpia se incluye a efectos comparativos. Los cambios que se observan en la estructura electrónica son:

* A una exposición de 2.3 L(H₂) disminuye la intensidad de la estructura correspondiente a la emisión de electrones 4d del niobio a -0.4 eV aunque se observa un ensanchamiento y aumento de la densidad electrónica entre -2 y -1 eV, en el gap s-d de la superficie limpia.

* Al aumentar la exposición a $6.8 \text{ L}(\text{H}_2)$, la emisión electrónica de los electrones 4d cerca del nivel de Fermi se mantiene casi a la misma intensidad, pero se hace muy estrecha y tiene el máximo a -0.24 eV , al mismo tiempo que la emisión electrónica en el gap s-d crece dando un pico estrecho e intenso, con un máximo a -1.8 eV , justo a la energía correspondiente al gap del espectro de fotoemisión de la superficie limpia. A esta exposición también se observa el crecimiento de la estructura a -6.2 eV , debida a la formación del orbital enlazante del hidrógeno, y otra de menor intensidad a -8.3 eV .

* A mayores exposiciones, 13 y $19 \text{ L}(\text{H}_2)$, se observa la disminución progresiva de la intensidad de la estructura más cerca del nivel de Fermi y del pico inducido a -1.8 eV . Esta disminución de ambas estructuras va acompañada de un crecimiento en la intensidad de la estructura a -6.2 eV , que se desplaza en 0.2 eV a mayor energía de ligadura, al mismo tiempo que crece la estructura a -8.3 eV . A $19 \text{ L}(\text{H}_2)$ estas estructuras no presentan la saturación pues las intensidades han aumentado respecto de la anterior exposición. La variación de la función de trabajo a los 19 L de hidrógeno es pequeña, experimentando una disminución menor que 0.3 eV . Esto contrasta con estudios previos (Haas, 1968) en Nb(110) que indican que la función de trabajo aumenta $\leq 0.1 \text{ eV}$ para una monocapa. Esta diferencia puede deberse a efectos de carga debido a la polarización de la superficie.

Con el fin de establecer mejor la relación entre la estructura electrónica y las especies superficiales, en la figura IV.5. se han representado la variación de la densidad electrónica en función de la exposición para las estructuras cerca del nivel de Fermi, 0 a -4 eV de energía, curva (b), las estructuras entre -4 y -9.5 eV (suma de las contribuciones a -6.2 y -8.3 eV), curva (c) y por último, la densidad total suma de todas las densidades, curva (a). Estas densidades se han hallado calculando el área encerrada por las estructuras, una vez sustraído el fondo, en función de la exposición a H_2 . Cuando se expone la superficie de Nb(110) a H_2 la densidad

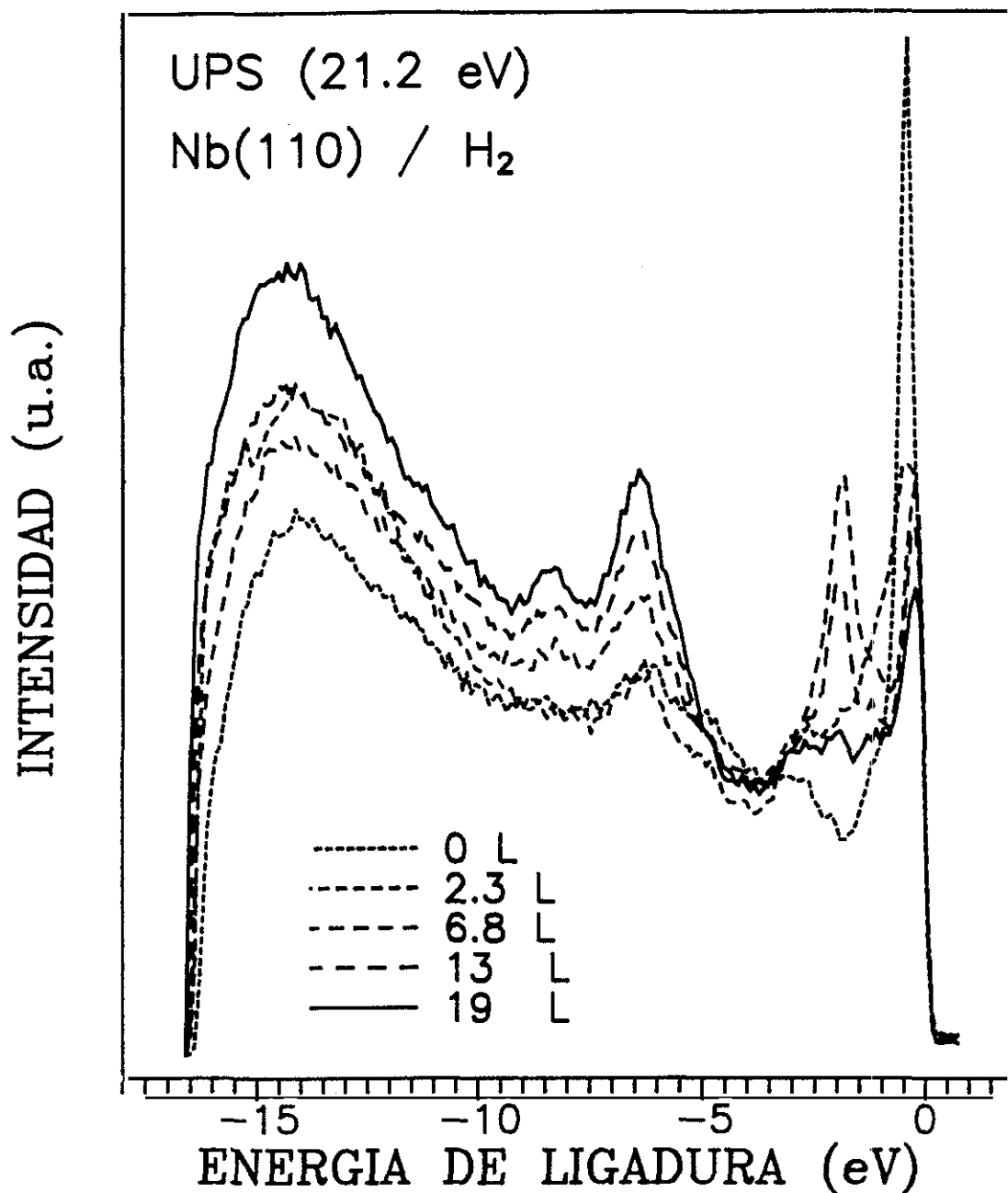


Fig.IV.4. Espectros de fotoemisión de la superficie de Nb(110) limpia y a distintas exposiciones de H₂, obtenidos en sucesivos barridos, con una presión constante de H₂ en el sistema ($3.5 \cdot 10^{-8}$ mbar) y a 300 °K.

electrónica de la banda de valencia del Nb, curva (b), que incluye el área de los estados 4d y 5s junto con la nueva estructura de -1.8 eV, experimenta un crecimiento hasta un máximo a 4.5 L(H₂). Después disminuye linealmente. Puede observarse que el crecimiento de las estructuras de -6.2 y -8.3 eV, curva (c), inducidas por la formación de enlaces Nb-H está relacionado con la disminución en la densidad electrónica de la banda de valencia del Nb y de la estructura a -1.8 eV, curva (b). La densidad electrónica total que experimentó un crecimiento inicial paralelo al del crecimiento de las estructuras de 0-4 eV por debajo del nivel de Fermi, a partir de los 4.5 L(H₂) se estabiliza presentando una ligera disminución a mayores exposiciones.

Este comportamiento de la densidad electrónica de la banda de valencia entre 0 y -4 eV, fig.IV.5.(b), se debe, principalmente, al pico que se induce a -1.8 eV. El ajuste de los puntos experimentales por dos rectas que se cortan fijan que el máximo de emisión electrónica se obtendría a los 4 L. Aunque no se va a entrar en un estudio detallado de los cambios observados en la estructura electrónica del Nb expuesto a H₂ puesto que no es el tema a tratar, sí conviene señalar algunos puntos interesantes.

* No existe ninguna referencia anterior del sistema Nb + H en la que se produzca la desaparición progresiva del pico a -1.8 eV, sino que ó no se observa (Smith [b], 1980), ó crece a -1.9 eV y se mantiene constante (Smith et al. [a] y [c], 1980 y Smith, 1981), hasta lo que llaman la saturación, 4.4 L. El estudio de la dependencia de la energía del estado inicial del pico que crece en el gap s-d con la energía del fotón incidente para emisión normal observan, que para una radiación de 21.2 eV la energía es -1.8 eV, mientras que es -1.1 eV para fotones de 11.8 eV. Por ello descartan una capa bidimensional adsorbida y sugieren que, en la saturación, se obtiene un complejo tridimensional de metal e hidrógeno puesto que el diagrama de difracción sigue siendo 1 x 1 después de la

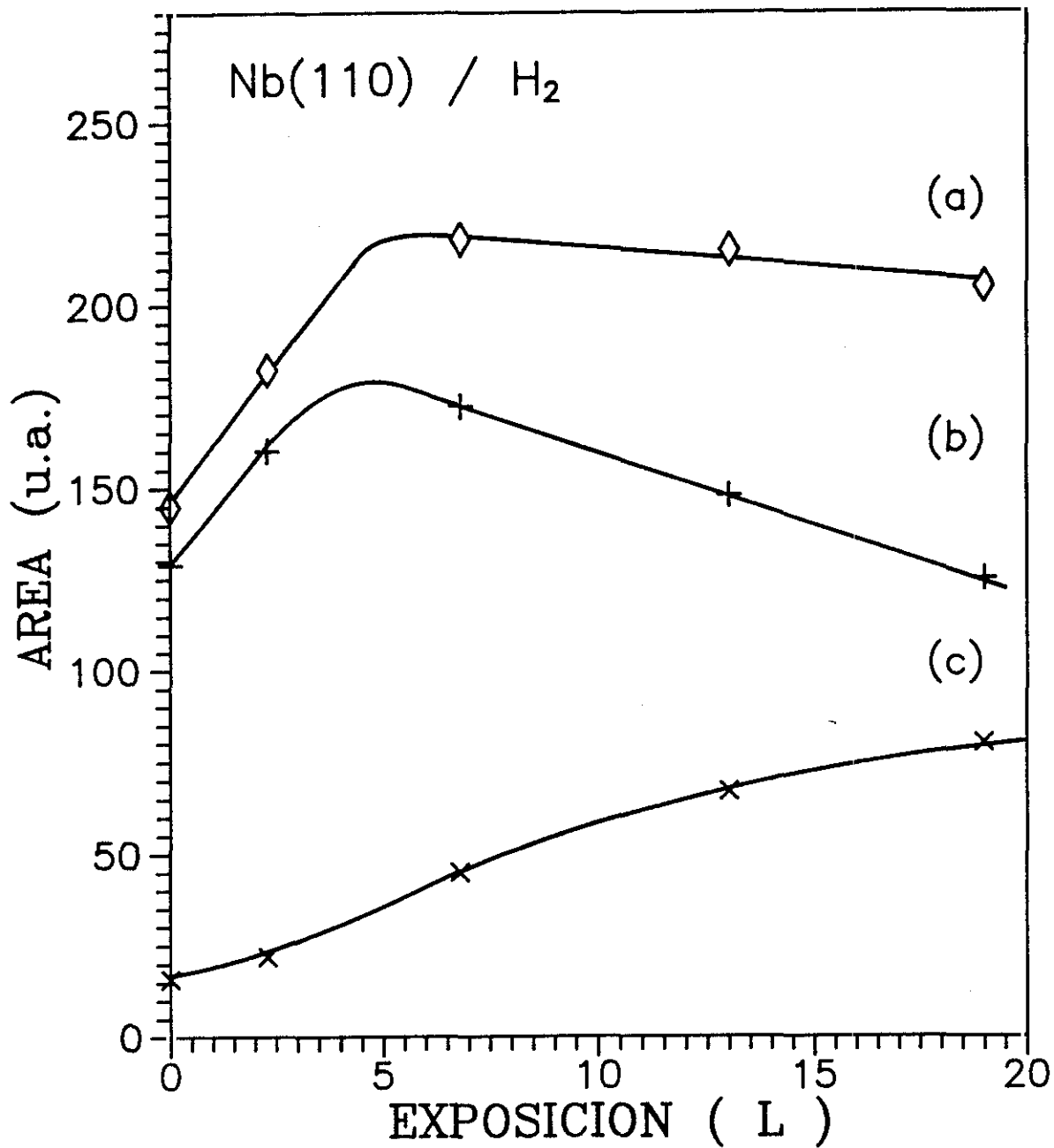


Fig.IV.5. Variación, en función de la exposición a H₂, de la densidad electrónica (a) total, (b) de la banda de valencia del Nb (0 - 4 eV), y (c) de las estructuras inducidas por el hidrógeno entre -4 y -9.5 eV.

exposición de hidrógeno. Sin embargo, existen algunas consideraciones que se pueden tener en cuenta, y que se describen a continuación.

** En W(001) + H por fotoemisión con resolución angular (ARUPS) (Anderson, 1976) también se observa que los dos picos aparecidos a energías iniciales de -0.6 y -1.3 eV para cubrimientos de 1/4 de monocapa, desaparecían a mayores cubrimientos. Este fenómeno se relacionaba con la superestructura c(2x2) del hidrógeno en lugar de la estructura primitiva (1x1) de la superficie de W(001) limpia y saturada de hidrógeno.

** Los sistemas H/Ni(110) (Engel et al., 1981 y Penka et al., 1984)), H/W(100) (Barker et al., 1978; King et al., 1980) también sufren reconstrucción y es fácilmente detectable por LEED y otras técnicas debido a la nueva periodicidad 2D que produce la reconstrucción. Sin embargo, la adsorción de hidrógeno en W(110) (Chung et al., 1986) induce transformaciones estructurales de la superficie del metal, caracterizadas no por la aparición de una nueva periodicidad sino por el decrecimiento de la simetría superficial, producido por el desplazamiento lateral de la capa superior de los átomos de W relativo al volumen, según la interpretación de los autores. Puesto que este desplazamiento no altera las dimensiones de la celda unidad, no se había detectado en estudios de LEED previos de H/W(110) (Gonchar, 1982, 1983).

* En base a lo anteriormente expuesto podría explicarse que la existencia del pico a -1.8 eV en Nb(110) + H, que desaparece a exposiciones superiores de los 4 L, sea debido a un proceso de reconstrucción superficial, es decir, un desplazamiento de los átomos de la capa superior del Nb respecto a las capas inferiores inducido por la presencia de átomos de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno en "puente" entre dos átomos de Nb modificarían su posición, aunque los estudios con LEED no lo hayan detectado (Haas, 1968, Smith 45, 1980). Es más, en realidad, lo que afirman estos estudios es

que "la quimisorción de hidrógeno no produce nuevos haces difractados" y se concluye que "los átomos de hidrógeno están colocados en una red bidimensional de la misma forma que el niobio" (Haas, 1968). Los estudios de LEED y UPS (Smith (45, 1980)) revelan que existe un complejo metal-hidrógeno tri-dimensional debido a que "el diagrama de difracción es 1x1 después de la exposición a hidrógeno", aunque se observan cambios en los perfiles de intensidad (Haas, 1968 y Smith [a], 1980).

El que los átomos más superficiales de Nb se desplacen por la adsorción de hidrógeno en "puente" entre dos átomos de Nb se basa en la observación de que el máximo de sitios reconstruidos, máximo del pico a -1.8 eV a $4 L(H_2)$, es próximo al valor de $5 L$ de exposición a H_2 donde se alcanza la saturación de la corriente de iones H^+ de superficie por ESD para la adsorción de H_2 en Nb (110) (Weng et al., 1982). Sin embargo, en ese trabajo se pone de manifiesto la ausencia de un máximo en la señal de H^+ a diferencia de lo que ocurre con H_2 en, por ejemplo, Mo(110) (Ernst-Vidalis et al., 1989) así como en Mo(100) (Prybyla et al., 1991) y en W(100) (King et al., 1980) y donde se observan diferentes reconstrucciones superficiales inducidas por la adsorción de hidrógeno. La explicación a que la señal de H^+ no presentara un máximo es debido a los cambios que produce el bombardeo electrónico en la formación de la monocapa como lo demuestran los estudios de ESD de la adsorción de H_2O en la superficie de Nb (Rey, 1990).

La interpretación de los resultados experimentales de adsorción de H_2 en superficies (110) de metales de transición a menudo se complican por efectos de relajación y/o efectos de reconstrucción (Stenzel et al., 1990). La interpretación anteriormente expuesta queda por confirmar con experimentos más minuciosos de LEED u otras técnicas (HREELS) del sistema $H_2 + Nb(110)$. Otra explicación para la estructura de -1.8 eV que crece justo en el gap s-d podría ser la existencia de una resonancia de superficie. El que disminuya podría también ex-

plicarse por el hecho de que la tasa de adsorción de H en Nb puede reducirse significativamente por una fracción de algún adsorbato, contaminante, que la bloquee. Sin embargo, el espectro de UPS no muestra la contribución de ninguna otra estructura que pudiera deberse a la contaminación durante los primeros 20 L de exposición. A exposiciones de 30 L(H₂), el espectro presentaba la aparición de dos estructuras, cuyas energías eran de -5.5 y -11 eV, similares a las obtenidas para la exposición a H₂O. En este caso, las estructuras de -6.2 y -8.3 eV ya no aumentaban de intensidad a diferencia del crecimiento observado hasta los 20 L, fig. IV.5..

Otro aspecto importante del que tampoco se tiene referencias es la estructura a -8.3 eV que crece junto con la de -6.2 eV, típica de la formación del orbital enlazante del hidrógeno. Sin embargo, en Nb(100) (Fang et al., 1988) se observan tres estados inducidos por la adsorción de hidrógeno, dos a energías muy próximas (-4.6 y -5.1) y un tercero, muy débil a unos 6.5 eV (300 K) y que desaparece a aproximadamente 400 K, mientras que los dos anteriores lo hacen a 750 K, que es cuando el H₂ desaparece de la superficie. La diferencia de energía de esta estructura con la primera es de unos 2 eV, que coincide con la diferencia de energía entre la de -6.2 y -8.3 eV lo que indica que podría tratarse de la misma estructura que la observada aquí. También en la adsorción de H₂ en Si(100) a 100 K por UPS (21.2 eV) el diagrama de emisión presenta una estructura de dos picos, alrededor de -6.1 y -8.2 eV, y que a 400 K de calentamiento desaparece la de -8.2 eV (Schmeisser, 1984). Así, la estructura de -8.3 eV podría asignarse a otro estado del hidrógeno.

El incremento inicial en la densidad de estados cerca del nivel de Fermi observado en la figura IV.5.(b) , y su posterior disminución acompañada de la formación de enlaces Nb-H creciente con la exposición, fig.IV.5.(c), sugiere, junto a los espectros de fotoemisión de la figura IV.4. y los resultados anteriormente expuestos que, en un comienzo (< 4 L(H₂)) el hidrógeno modifica la estructura de la banda de valencia

del niobio por su "presencia" entre dos átomos de Nb, con un incremento en la densidad de estados a -1.8 eV superior a la disminución que experimentan los electrones Nb(4d) más cerca del nivel de Fermi. Cuando la concentración de átomos de H grande, no puede establecerse la adsorción puente, pasando a adsorberse sobre los átomos de Nb, dejando de estar reconstruida la superficie y formándose los enlaces H(1s) y Nb(4d-5s) que dan lugar al "hidruro" estequiométrico de la fase final, caracterizada por el orbital a 6.2 eV. El crecimiento de ésta estructura, junto a la de 6.2 eV, fig.IV.5.c. sin que se vea la saturación al menos hasta los 19 L indica que el hidrógeno se absorbe dentro de la superficie por un proceso de difusión del hidrógeno de la superficie al volumen. Esto concuerda con estudios experimentales, por ej. (Smith [b], 1980 y Li et al., 1986) y teóricos (Lagos et al., [a] y [b], 1984) que han concluido que las superficies de Nb exhiben un estado de hidrógeno por debajo de la superficie fuertemente enlazado. Que la quimisorción de hidrógeno en Nb(110) a temperatura ambiente envuelve la disociación del H_2 en átomos ya fué puesto de manifiesto (Haas, 1968).

En cuanto a la saturación del hidrógeno en niobio hay diversidad de opiniones en la bibliografía. Estudios de desorción estimulada por bombardeo electrónico (ESD) de H_2 en Nb(110) (Weng et al., 1982) muestran que la producción de iones H^+ permanece constante a partir de 5 L. Estudios de desorción térmica (TDS) en Nb policristalino (Ko et al., 1974) ponen de manifiesto que no existe una saturación precisa. Los estudios de UPS (Smith et al., 1980,1981) encuentran que la superficie se satura a los 4.4 L de exposición. En los resultados teóricos calculados por Dienes et al., (1985) utilizando las ecuaciones de Lagos, Martínez y Schuller (1984) se observa que el cubrimiento en la superficie no alcanza la saturación a los 10 L. De los resultados presentados se puede decir que la cantidad de hidrógeno en superficie no alcanza la saturación, al menos hasta los 19 L. Esto se debe a, como anteriormente se

apuntó, que el hidrógeno difunde a las capas subsuperficiales, por lo que crece el número de hidrógenos adsorbidos, sin que se observe saturación a los 20 L(H₂).

En definitiva, del estudio de la adsorción de H₂ sobre Nb(110) a temperatura ambiente se puede concluir que:

(i). La adsorción de H₂ produce un importante decrecimiento de la emisión electrónica de -0.4 eV, al mismo tiempo que induce estructuras a -1.8 eV, -6.2 eV y -8.3 eV, cuyas intensidades varían con la exposición. La estructura de -6.2 eV es típica de la formación de enlaces Nb-H. Para altas exposiciones, la energía del enlace Nb-H se desplaza a -6.4 eV.

(ii). El hidrógeno inicialmente se quimisorbe disociativamente en la superficie y a exposiciones ≥ 4 L(H₂) se incorpora en capas debajo de la superficie. Esta difusión de hidrógeno de la superficie al volumen, está, probablemente, facilitada por el desplazamiento de los átomos superiores de la capa del metal, que no modifican ni la orientación ni el tamaño de la celda unidad.

IV.2.2. ESPECTROS UPS DE Nb(110) + O₂.

Los experimentos de adsorción de O₂ se han realizado a una presión de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar, constante durante el experimento. La contaminación de H₂ en el sistema respecto al O₂ fue de un 26 a un 10%. En la figura IV.6. se representan los espectros de fotoemisión (21.2 eV) del Nb(110) obtenidos a exposiciones crecientes de O₂, que van desde 1.3 a 30 L(O₂). En la figura IV.7. se han representado, a partir de los espectros anteriores, las áreas, una vez sustraído el fondo, comprendidas entre 0 y -4 eV, curva (c), entre -4 y -9.5 eV, curva (b), y, por último, la suma de las dos contribuciones anteriores, curva (a), para las distintas exposiciones de oxígeno. Estas densidades electrónicas corresponden a la banda de valencia del niobio (4d-5s), a la densidad electrónica de la banda de valencia del oxígeno, O(2p), y a la densidad electrónica total, respectivamente. Es importante recordar que el ancho de la banda de valencia del niobio es aproximadamente 4 eV, dominada por la emisión de los estados parcialmente llenos 4d. (Miller et al., 1982). Como puede observarse en la figura IV.6 y IV.7. la adsorción de O₂ en Nb(110) produce grandes variaciones en la estructura electrónica de la banda de valencia del Nb. A continuación se resumen las características más sobresalientes.

* La emisión electrónica cerca del nivel de Fermi (-0.4 eV), Nb(4d), sufre, desde el comienzo, un decrecimiento muy importante con la adsorción de oxígeno.

* El gap entre las bandas s-d a -1.8 eV, así como la estructura a -3 eV no se modifican apreciablemente a los 1.3 L(O₂) de exposición. A mayores exposiciones la intensidad de la estructura de -3 eV disminuye y empieza a crecer la emisión electrónica en el gap, formándose una estructura plana entre -1.5 y -3.5 eV.

* Desde el comienzo de la exposición a O_2 las estructuras correspondientes a la emisión de electrones 2p del oxígeno, $O(2p)$, forman una banda ancha, entre -4 eV y -9 eV de energía, con un máximo a -6 eV y un hombro a -8 eV. Estas estructuras se desplazan hacia menores energías de ligadura con la exposición, y a los 13 $L(O_2)$ están centradas en -5.6 y -7.6 eV, respectivamente, determinadas hallando los máximos una vez sustraído el fondo.

Esta doble estructura en la banda de valencia del oxígeno se identifica con los orbitales enlazantes π , formados por hibridación de los niveles $O(2p_{xy})$ con los 4d del niobio para la estructura a -5.6 eV, y para la de -7.6 eV se identifica con el orbital σ , de la hibridación de los niveles $O(2p_z)$ y $Nb(4d)$, como se ha caracterizado para los metales de transición (Wandelt, 1982). Los estados derivados $O(2p)$ anti-enlazantes no se observan por fotoemisión ya que al tener el Nb una alta densidad de estados 4d en el nivel de Fermi, caerían por encima de éste y, por tanto, estarían desocupados.

Estos resultados ponen de manifiesto que la adsorción de O_2 supone una transferencia de electrones 4d del Nb al oxígeno, observable por la disminución tan importante de la emisión electrónica cerca del nivel de Fermi al comienzo de la exposición (1.3 $L(O_2)$), fig IV.7.(c), simultáneamente al aumento de la densidad electrónica de la banda de valencia del oxígeno, fig IV.7.(b), permaneciendo prácticamente constante la densidad electrónica total, fig IV.7.(a). A exposiciones por encima de los 2 $L(O_2)$ la banda de valencia del niobio ya no varía, mientras que la densidad electrónica correspondiente a la emisión del $O(2p)$ aumenta con la exposición, observándose disminuciones de pendiente a $\approx 1.5 L(O_2)$ y otra los 11 $L(O_2)$ (curva (b)) .

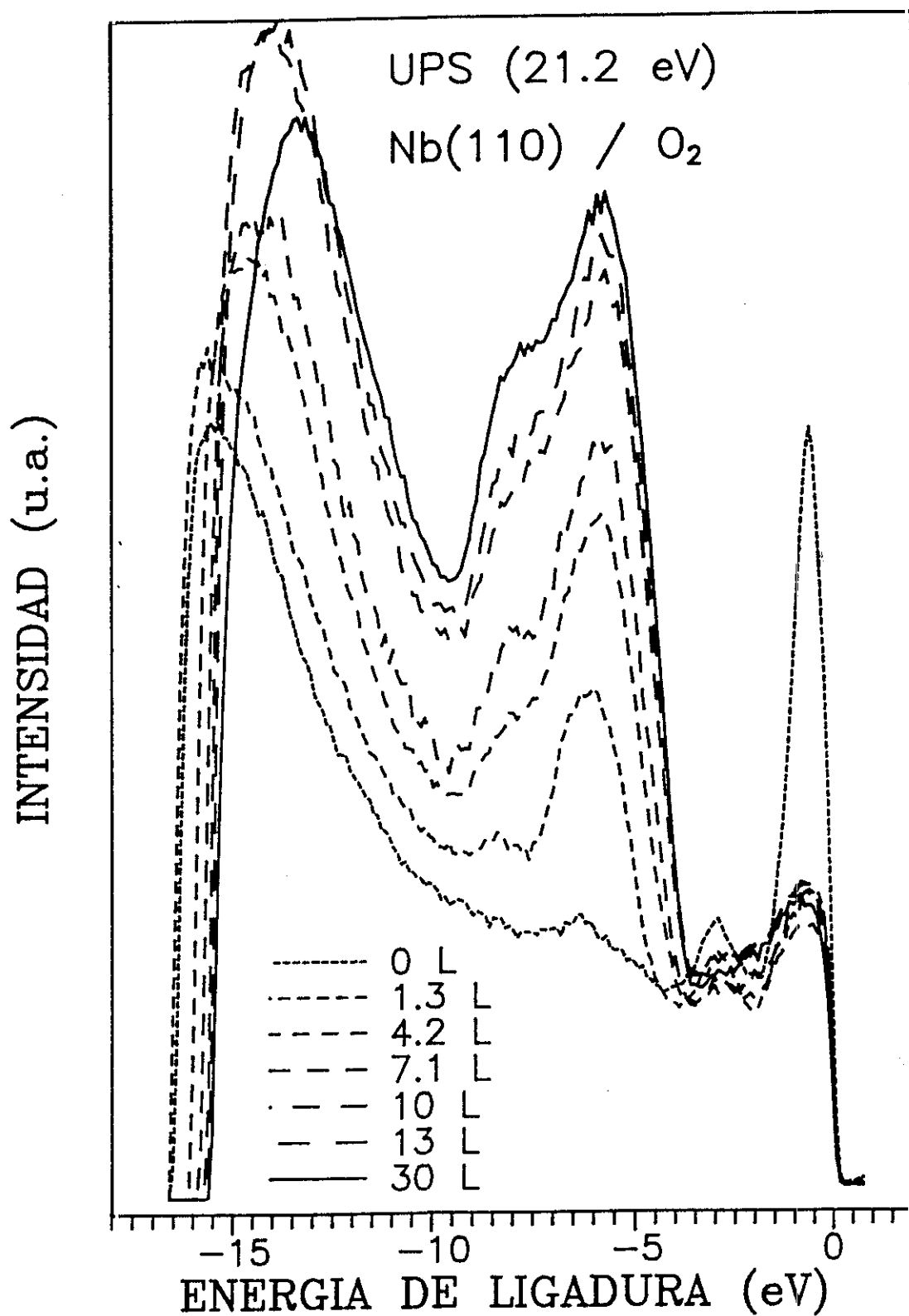


Fig.IV.6. Espectros de fotoemisión de la superficie de Nb(110) a distintas exposiciones de O₂. La presión de O₂ en el sistema es de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar y la temperatura de la superficie, 300 °K.

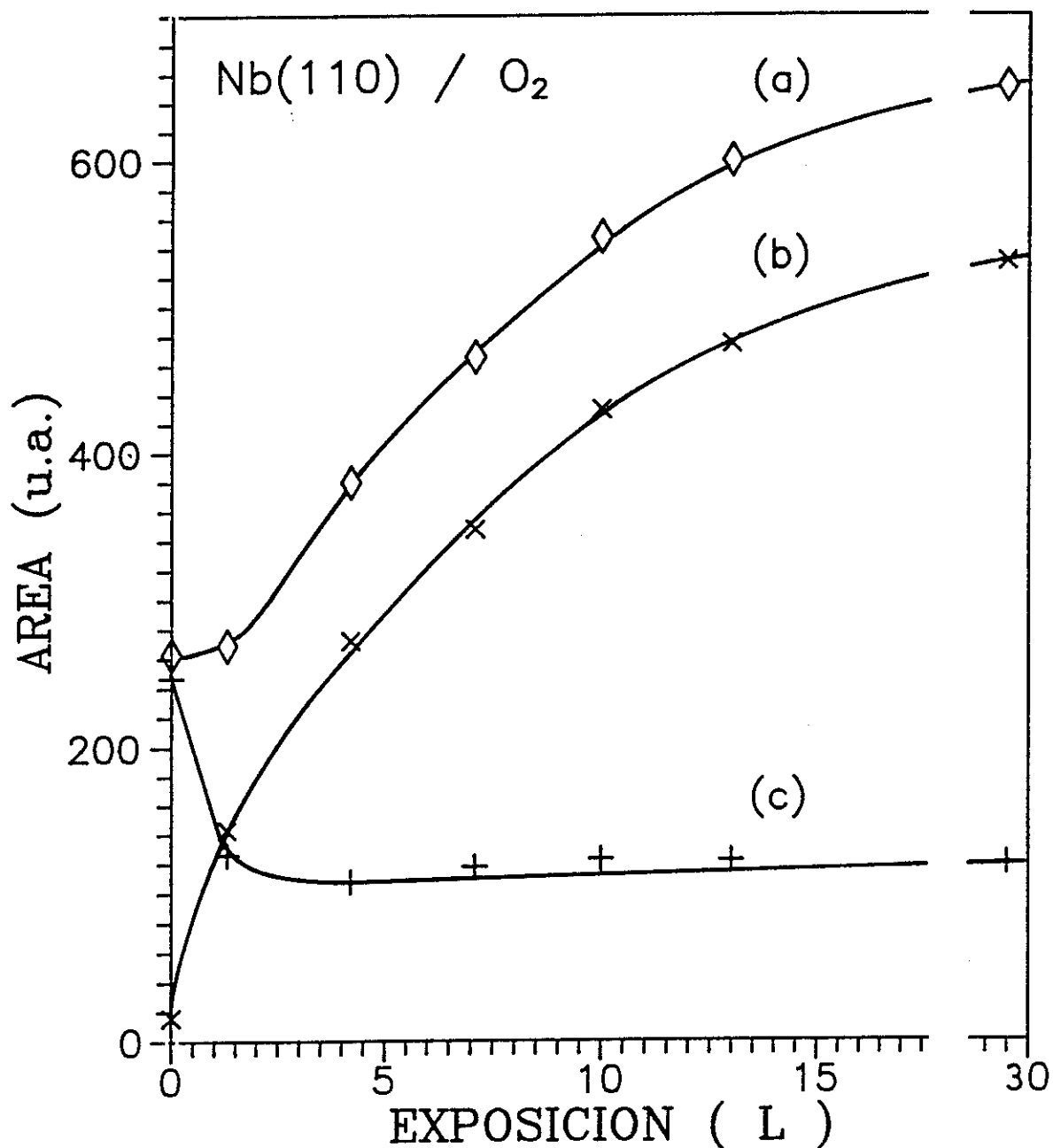


Fig.IV.7. Variación de la emisión electrónica (a) total, (b) de la banda de valencia del oxígeno y (c) de la banda de valencia del niobio, en función de la exposición a O₂.

* La función de trabajo del Nb también experimenta cambios importantes durante la adsorción de O_2 . En la figura IV.8. se representa la variación de la función de trabajo, ΔW (eV), con la exposición obtenida de los resultados anteriores donde se observa que a partir de ≈ 2 L aumenta con la exposición. También se han representado, por comparación, las variaciones obtenidas por otros autores por UPS (21.2 eV) con lámina de niobio recristalizado (Smith [b], 1980) y por medidas del potencial de la superficie para un monocristal de Nb(110), (Pantel et al., 1977), observándose que las variaciones obtenidas en nuestros experimentos se hallan dentro de los valores dados por aquellos. El mínimo en la variación de la función de trabajo, para una exposición de 0.6 L, no se pudo observar en estos experimentos ya que era muy difícil fijar exposiciones por debajo de 1 L debido a la contaminación del residual. Este mínimo corresponde a un cubrimiento de oxígeno de 1/3 de monocapa y da un diagrama LEED correspondiente a NbO(110) (Pantel et al., 1977). A exposiciones mayores de 1.6 L(O_2) la función de trabajo experimenta un gran aumento con un incremento de 0.82 eV a 10 L(O_2) y casi 1 eV a los 30 L. Esto contrasta con los experimentos realizados con H_2 en que apenas la modifican ($\Delta W \approx -0.3$ eV a los 20 L(H_2)). Esto concuerda con las medidas de potencial en la superficie (Pantel et al., 1977) en que una vez que la monocapa de oxígeno se ha formado, las moléculas de oxígeno todavía pueden fisisorberse por encima, y modificar el potencial de la superficie y formar una delgada capa de NbO.

Los cambios de pendiente en el crecimiento de la emisión electrónica de la banda de valencia del oxígeno sugieren que, después de formarse la primera monocapa (1.5 L(O_2)), la segunda se formaría a los 11 L(O_2) y la tercera es posible que a unos 30 L(O_2), aunque no se conoce con certeza puesto que no se ha expuesto a mayores cantidades de oxígeno.

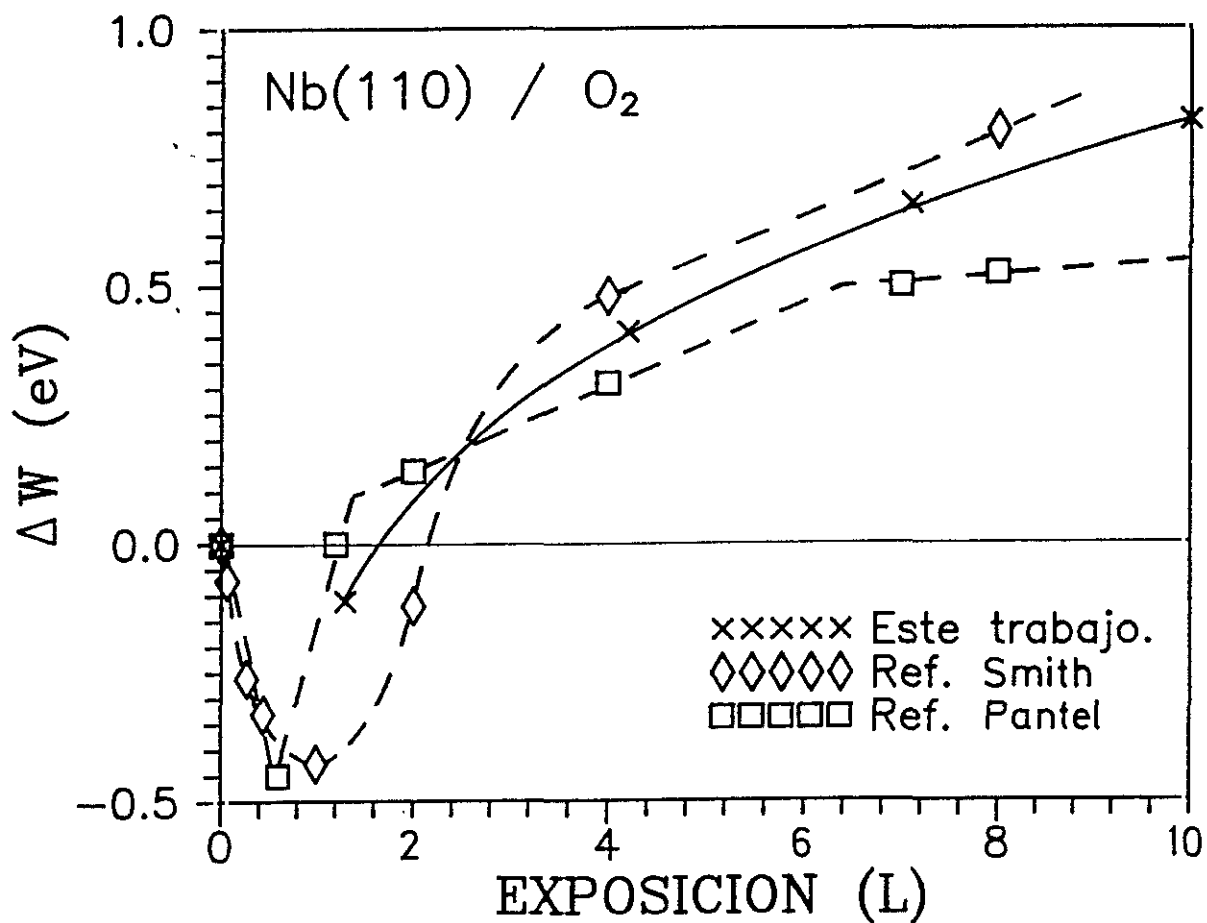


Fig.IV.8. Variación de la función de trabajo, $\Delta W(\text{eV})$, del Nb(110) en función de la exposición a O₂. En la figura están representados los valores obtenidos experimentalmente de la figura IV.6., junto con los valores dados por R.J. Smith (19..) y R. Pantel et al. (1977).

El Nb tiene tres óxidos principales: NbO, NbO₂ y Nb₂O₅. La existencia o no de los óxidos dependen de la temperatura, presión de oxígeno y tiempo de oxidación (Sheasby et al., 1966 y Sheasby, 1968). En las condiciones en las que se han realizado los experimentos y a la vista de los resultados obtenidos en experimentos de XPS de adsorción de O₂ en Nb, resumidos en el apartado I.1.3., podemos saber que el óxido que crece con la exposición es NbO. Experimentos de fotoemisión a 10.2 eV con lámina delgada de Nb, en condiciones similares a nuestros experimentos, es decir, a una presión de 10⁻⁸Torr y temperatura ambiente (Lindau [b], 1974), ponen de manifiesto que para exposiciones menores de 10 L de O₂ existe disolución de O₂ en la matriz del Nb y se forma una delgada capa protectora de NbO. La formación de NbO₂, junto con NbO, no se observa hasta una temperatura de 700°C, y la formación de Nb₂O₅ la observaron a presión atmosférica. Estos experimentos concuerdan con que sólo la formación de NbO es posible si la temperatura del sustrato es la ambiente. La disolución de oxígeno en la matriz del Nb depende del cubrimiento de oxígeno y de la temperatura de la superficie. En los estudios de distribución de oxígeno entre la superficie de Nb y el volumen (Dworecki et al., 1988), se pone de manifiesto que a temperatura ambiente, no se observa disolución de oxígeno hasta que se adquiere un cubrimiento de 1/3 de monocapa y cuando se forma una monocapa de oxígeno en superficie la máxima cantidad de oxígeno diluido es de 2/3 de monocapa. La disolución de oxígeno en el volumen soporta que se puedan formar varias capas de NbO.

Los experimentos de fotoemisión con una energía del haz incidente de 100 eV (Miller et al., 1982) ponen de manifiesto la formación de tres tipos de óxidos según la exposición a O₂, determinados por los desplazamientos del nivel interno 4p del niobio, Nb(4p), concluyendo que a los 7 L de exposición o por encima, se forma Nb₂O₅. Sin embargo, las condiciones de presión y temperatura en las que se han realizado estos experimentos no se especifica por lo que se supone que los experimentos se realizaron a la misma temperatura, siendo esta

la ambiente. De ser así, la obtención de Nb_2O_5 a los 7 L(O_2), no se soporta con nuestros experimentos ya que a esta exposición la densidad electrónica de estados 4d en el nivel de Fermi está bien separada de la banda O(2p), contrario al espectro de fotoemisión del Nb_2O_5 en el que la banda 4d no se distingue de la O(2p) (Thornton et al., 1975) (Humbert et al., 1885). Tampoco parece posible por los resultados de la bibliografía anteriormente mencionados.

De los resultados presentados mediante la técnica de UPS de la adsorción de O_2 ($2 \cdot 10^{-8}$ mbar) en la superficie Nb(110) a temperatura ambiente se pueden resumir las conclusiones siguientes:

(i) El espectro de fotoemisión está dominado por la banda 2p del oxígeno como consecuencia de la disminución de la densidad de electrones 4d, que indica una gran transferencia de carga al adsorbato. La banda de valencia del oxígeno aparece entre 4 y 9.5 eV por debajo del nivel de Fermi, con una intensidad máxima en -5.6 eV y un hombro a -7.6 eV, asignados a los orbitales π y σ del oxígeno, respectivamente.

(ii) Después de la formación de una monocapa de oxígeno quimisorbido (1.3 L(O_2)) la función de trabajo aumenta con la exposición y se forman varias subcapas de NbO, promovido por la difusión de oxígeno en el volumen.

IV.2.3. ESPECTROS UPS DE Nb(110) + CO

En la figura IV.9. se representan los espectros UPS (HeI = 21.2 eV) de la adsorción de CO en Nb(110), una presión de $3 \cdot 10^{-9}$ mbar, con una contaminación de H₂ del 25%. En estas condiciones, los cambios que experimenta la estructura electrónica de la banda de valencia de la superficie de Nb(110) son:

* La intensidad de la estructura correspondiente al Nb(4d), cerca del nivel de Fermi, disminuye con la exposición, al mismo tiempo que la emisión electrónica en el gap s-d aumenta ligeramente.

* La estructura de -2.8 eV se ve apantallada debido al crecimiento de una nueva estructura a ≈ -4 eV, y que a los 1.4 L de exposición de CO está centrada a -4.8 eV, determinado una vez sustraído el fondo. Esta estructura se asigna a la emisión procedente de los electrones 2p del carbono, C(2p), coincidiendo con la energía de la banda C(2p) del carburo de niobio, NbC, (Kojima et al., 1985). La banda C(2p), formada por los niveles L₂ y L₃ del carbono, está entre 1 y 2 eV menos de energía respecto de la del oxígeno, si se considera las energías de los niveles atómicos (Bearden et al., 1967), por lo que la emisión fotoelectrónica del carbono da lugar a una estructura más cerca del nivel de Fermi que la del oxígeno. La ancha estructura entre -2 y -3.5 eV se debe a la hibridación de electrones Nb(4d) y C(2p), como se comprueba por los espectros de UPS del carburo de Nb, NbC. (Ihara, 1977 y Kojima et al., 1985) o del estudio por XPS, (Höchst, 1980) en el que se muestra que la banda de valencia del Nb metálico y el NbC son muy diferentes debido al solapamiento de los orbitales del C(2p) y el Nb(4d) en el NbC.

* La banda 2p del oxígeno, O(2p), da lugar a la emisión de una única estructura más intensa que la correspondiente al C(2p) y cuyo máximo se encuentra a -6.3 eV.

Por lo tanto, las estructuras de -4.8 y -6.3 eV son debidas a la quimisorción disociativa del CO en Nb(110), dando lugar a la emisión electrónica de los niveles C(2s) y O(2p), respectivamente, en lugar del orbital molecular CO(1 π +5 σ) a -8 eV de energía de ligadura y 11 eV para el CO(4 σ) para la quimisorción molecular del CO (Pan et al., 1987 y Jiang et al., 1989).

La descomposición del CO en Nb a temperatura ambiente se observó por el desplazamiento de 1 eV a menor energía de los electrones Auger del metal, indicando que la densidad de electrones entorno a los átomos de la superficie del metal se desplazaban hacia el CO (Haas et al., 1972). De acuerdo con trabajos posteriores (Brodén et al, 1976 y Engel et al., 1979) el CO se disocia en la superficie de Nb debido a que la banda de valencia del Nb contiene estados d parcialmente llenos a los cuales pueden donarse electrones procedentes de los orbitales CO(5 σ) y tiene estados d ocupados a partir de los cuales pueden ser devueltos "back-donated" al nivel molecular 2 π^* no ocupado. La resultante ocupación parcial del nivel antienlazante debilita los enlaces del CO conduciendo a la disociación a temperatura ambiente. Las energías obtenidas en este trabajo para los estados enlazantes Nb-C y Nb-O de -4.8 eV y -6.3 eV, respectivamente, está en buen acuerdo con los valores de la bibliografía (Pan et al., 1987; Pan et al., 1988, Jian et al., 1989).

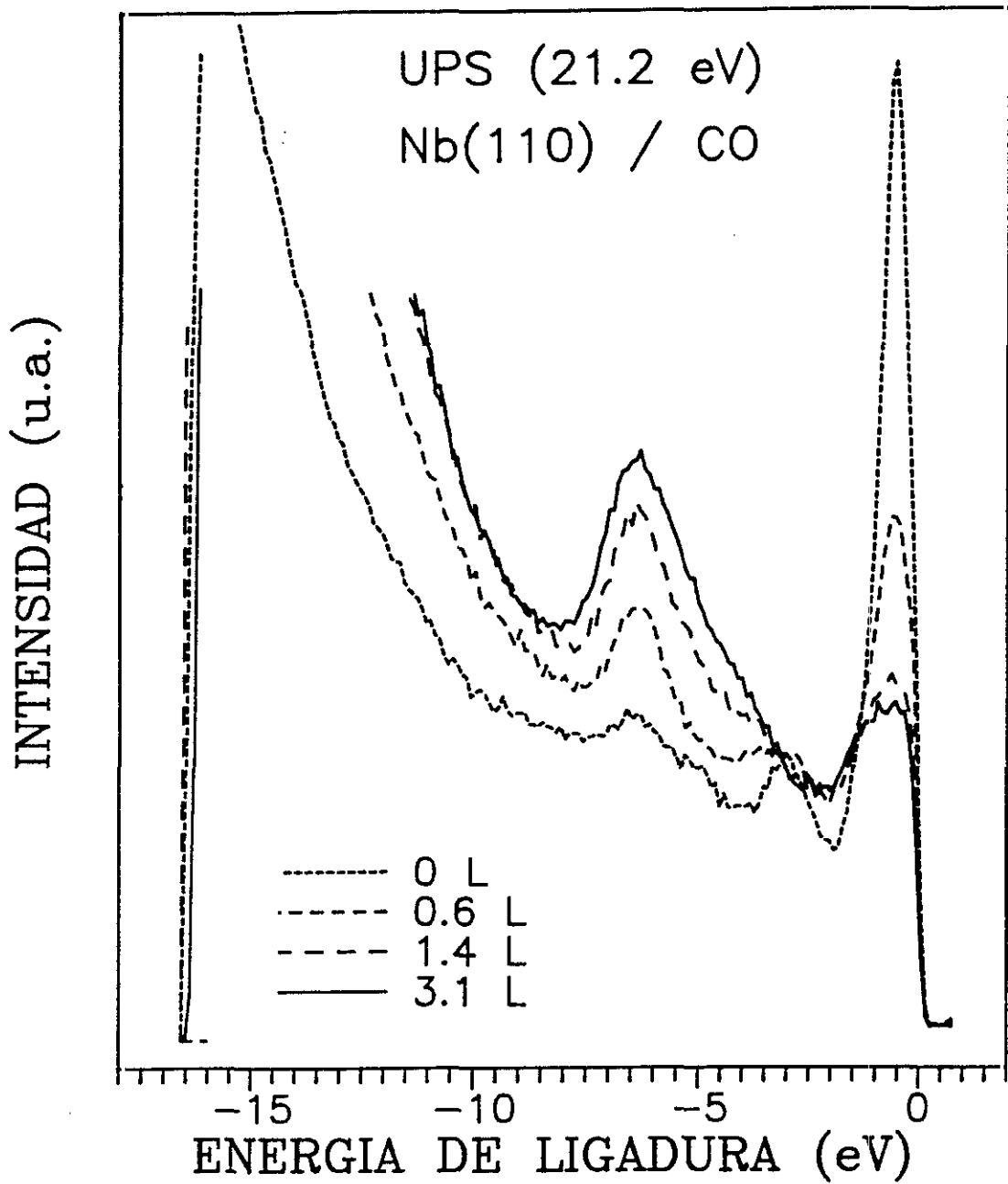


Fig.IV.9. Espectros de fotoemisión a distintas exposiciones de CO en Nb(110), para $3 \cdot 10^{-9}$ mbar de presión en el sistema y a 300 °K.

De los resultados aquí presentados se puede concluir que la adsorción de CO sobre Nb(110) a temperatura ambiente da lugar a:

(i) la quimisorción disociativa del CO, observándose la emisión electrónica de los niveles C(2p) y O(2p) a -4.8 y -6.3 eV, respectivamente, al mismo tiempo que la intensidad de emisión de los electrones Nb(4d) de la banda de valencia del Nb disminuye de intensidad, y la hibridación de electrones Nb(4d) y C(2p) da una estructura a -2 eV.

(ii) la contaminación de carbono puede observarse fácilmente debido a la diferente energía de ligadura que presenta el C(2p), respecto a la contaminación de oxígeno o hidrógeno.

IV.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE LA ADSORCION DE H₂O SOBRE Nb(110).

Los espectros de fotoemisión de la adsorción de H₂O en Nb(110) son ahora más fáciles de interpretar a la vista de los resultados obtenidos con la adsorción de H₂, O₂ y CO. La adsorción de H₂ y O₂ dan lugar a la emisión de fotoelectrones con energías de ligadura muy semejantes, a ≈ 6 y 8 eV. Sin embargo, la estructura de ≈ 6 eV correspondiente a la adsorción de hidrógeno es más estrecha que la correspondiente a oxígeno, además la estructura de la banda de valencia cerca del nivel de Fermi es muy distinta. Una diferencia significativa es la variación tan importante de la función de trabajo cuando se expone la superficie a O₂. La adsorción de CO también presenta la estructura a -6 eV debida al O(2p) pero la emisión que presenta a -4.8 eV debida al C(2p) marca una diferencia apreciable respecto a los otros contaminantes.

En los resultados de fotoemisión obtenidos a distintas exposiciones de H₂O se observaban tres estructuras relacionadas con el adsorbato a -5.6, -6.5 y -8.5 eV. En la figura IV.10. se representa un resumen de las energías de enlace obtenidas para la adsorción de CO, O₂, H₂ y H₂O sobre Nb(110). A término comparativo, también se han representado las energías de los orbitales moleculares del H₂O en fase gas (Turner et al., 1970) y del OH en fase gas (Katsumata et al., 1977) obtenidos a partir de los potenciales de ionización medidos por fotoemisión (He I), ambos desplazados de modo que el orbital 1b₁ del H₂O y el 1 π del OH coincidan con la estructura de menor energía para la adsorción de H₂O sobre Nb(110).

En la figura IV.10. puede observarse que la estructura de -4.8 eV debida al C(2p) no aparece en las estructuras que induce la adsorción de H₂O en Nb(110), por lo que se descarta que exista contaminación de carbono. La estructura a -6.5 eV, la más intensa al comienzo de la adsorción de H₂O puede asignarse a la existencia de enlaces Nb-H. Esto es debido a la similitud de

las estructuras de -6.5 y -8.2 eV en el proceso inicial de de la adsorción de H₂O (0.3 y 2.5 L) con las estructuras de -6.4 y -8.3 eV obtenidas en la exposición a H₂, con la diferencia de que en el caso de la exposición a H₂O aparece un hombro a menor energía, entre -5 y -6 eV. La emisión electrónica cerca del nivel de Fermi es, sin embargo, una mezcla de la observada para H₂ y O₂. La existencia de una pequeña cantidad de oxígeno en la superficie está indicada por esta estructura a menor energía. A mayores exposiciones de H₂O se observa que este hombro experimenta un crecimiento importante de intensidad, dando una estructura a -5.6 eV, medida por el espectro diferencia, junto con el crecimiento de la estructura a -8.5 eV. Estas dos estructuras, cuya diferencia de energía es de 2.9 eV pueden asignarse a los orbitales 1 π y 3 σ del radical OH en base a los siguientes argumentos:

(i). La energía del orbital π del oxígeno para la adsorción de O₂ en Nb(110) es de -5.6 eV. En este orbital, intervienen los niveles O(2p_x) y O(2p_y). Igualmente, el orbital OH(1 π) deriva del oxígeno p_x y p_y, con carácter puramente del O(2p) y generalmente denominado orbital desapareado del oxígeno. Por ello, la asignación del orbital OH(1 π) a la estructura de -5.6 eV se soporta por los experimentos de adsorción de O₂ en Nb(110).

(ii). La otra estructura que crece junto con la correspondiente al orbital OH(1 π), a -8.5 eV corresponde al orbital enlazante OH(3 σ), resultante de la hibridación del O(2p_z) con el H(1s) y está soportado por el espectro en fase gas del OH (Katsumata et al., 1977).

Según lo anteriormente expuesto, las tres estructuras observadas en el espectro de fotoemisión a -5.6, -8.5 y -6.5 eV, corresponden a los orbitales OH(1 π), OH(3 σ) y Nb(4d)-H(1s), respectivamente. Por lo tanto, el espectro de fotoemisión es el correspondiente a la disociación parcial del H₂O en OH + H.

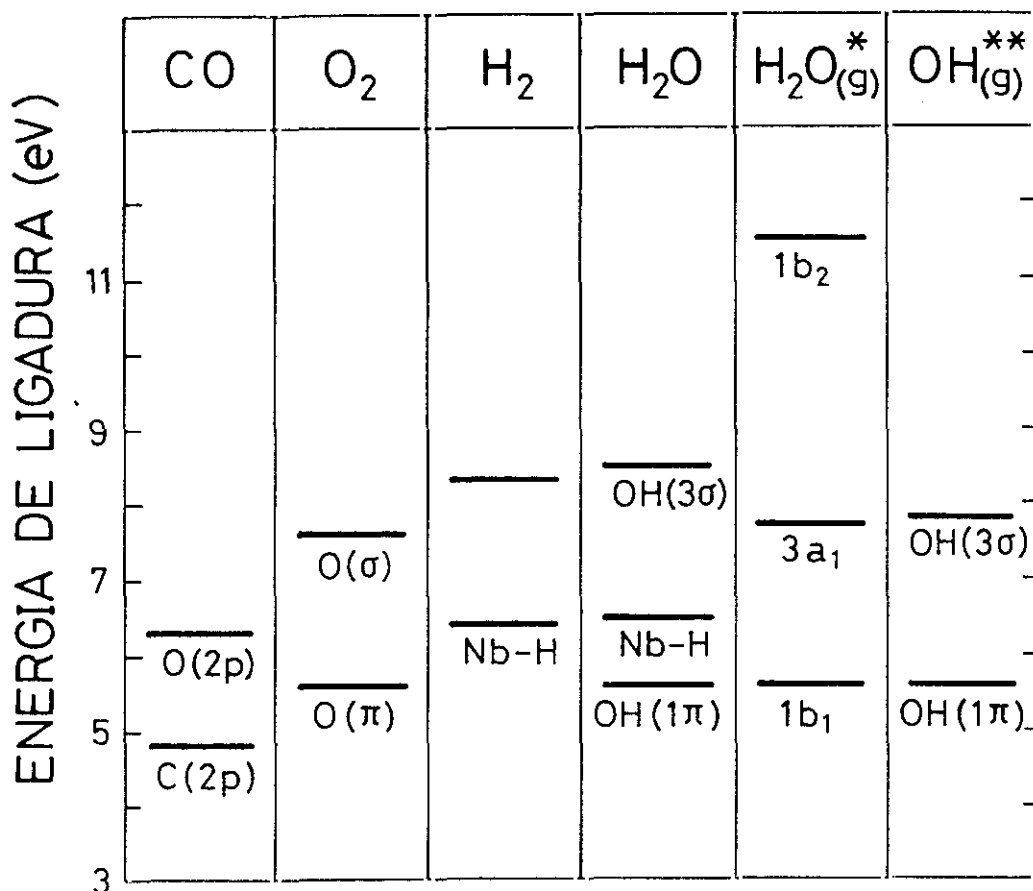


Fig.IV.10. Resumen de las energías de enlace obtenidas para la adsorción de CO, O₂, H₂ y H₂O sobre Nb(110). A término comparativo, también se han representado las energías de los orbitales moleculares del H₂O en fase gas (Turner et al., 1970) y del OH en fase gas (Katsumata et al., 1977) obtenidos a partir de los potenciales de ionización medidos por fotoemisión (He I), ambos desplazados de modo que el orbital 1b₁ del H₂O y el 1π del OH coincidan con la estructura de menor energía para la adsorción de H₂O sobre Nb(110).

Si el H_2O no se disociara, es decir, se adsorbiera en forma molecular, también daría lugar a un espectro de fotoemisión con tres estructuras correspondientes a los orbitales $1b_1$, $3a_1$ y $1b_2$ del H_2O , accesibles por UPS. El orbital $1b_1$, no enlazante, también tiene carácter puramente del oxígeno ya que está formado por el $O(2p_x)$ (Thiel et al., 1987). Por ello, en la figura IV.10. se ha hecho coincidir el orbital $1b_1$ del H_2O en fase gas (Turner et al., 1970) con el $O(\pi)$, con el fin de comprobar si las otras estructuras obtenidas en la adsorción de H_2O sobre Nb(110) podrían corresponder a la adsorción de H_2O en forma molecular. Sin embargo, existe una diferencia importante entre las estructuras del H_2O en fase gas y las obtenidas para la adsorción en Nb(110). Esta diferencia radica en que el orbital $1b_2$ del H_2O molecular tendría que observarse entorno a los 11.5 eV. En los experimentos de adsorción de H_2O con una gran contaminación de H_2 , $\geq 40\%$, efectivamente, se observaba a altas exposiciones, el crecimiento de una estructura a los 11 eV, lo que indicaría la existencia de una pequeña cantidad de H_2O molecular sobre los radicales OH. Sin embargo, en los experimentos de adsorción de H_2O realizados con contaminaciones menores del 20% de H_2 no se observaba esta estructura incluso para la superficie saturada.

Aunque la diferencia de energías para las estructuras del OH(g) es de 2.2 eV y para las observadas es de 2.9 eV, un estudio comparativo con la adsorción de H_2O en diferentes superficies muestran que la separación entre los orbitales 1π y 3σ del radical OH es de 3 a 4 eV. En la figura IV.11 se representa los valores de energía obtenidos experimentalmente en las referencias citadas para la adsorción de OH en la cara (110) de distintos metales de transición, además de los obtenidos en este trabajo en la superficie de Nb(110). También se han incluido, a efectos comparativos, los valores para el OH en fase gas, que muestra la ionización correspondiente a la producción de OH^+ (Katsumata et al., 1977), desplazados como anteriormente se indicó y que contrasta con los valores de los orbitales correspondientes a las especie OH^- de NaOH (Connor et al. 1977). Esto explica, que mientras para el OH en fase gas

	Ref	OH(1π)	OH(3σ)	$\Delta(3\sigma-1\pi)$
OH(g)	a			2.2
Nb(110)	b			2.9
Ag(110)	c			2.9
Cu(110)	d			2.9
	e			4
Ni(110)	f			3.6
Fe(110)	g			4
NaOH	h			4.2

5 7 9 11

ENERGIA DE LIGADURA (eV)

Fig.IV.11. Valores de energía obtenidos experimentalmente en las referencias citadas para la adsorción de H₂O en la cara (110) de distintos metales de transición, además de los obtenidos en este trabajo en la superficie de Nb(110) (Ref (b)). También se han incluido los valores para el OH en fase gas (Ref (a): Katsumata et al, 1977), desplazada como se indica en el texto, y los correspondientes al NaOH (Ref (h): Connor et al.1977). Las otras referencias son (c): Barteaux et al, 1984); (d): Bange et al., 1984; (e) Spitzer et al., 1982; (f): Benndorf et al., 1981; (g): Dwyer et al., 1982.

la diferencia de energía entre los orbitales 3σ y 1π es de 2.2 eV, para el caso del NaOH es de ≈ 4 eV. Para el Nb(110) la diferencia de energías es de 2.9, como sucede con las superficies de Ag(110) (Barteaux et al., 1984) y Cu(110) (Bange et al., 1984). En general, las estructuras correspondientes a los orbitales del OH están separadas 3 - 4 eV, con energías de ligadura de 5 - 7 eV (1π) y 9 - 11 eV (3σ) (Thiel et al., 1987). Los valores obtenidos para la adsorción del H₂O en Nb(110) está dentro de los valores obtenidos por otros investigadores.

El que para la adsorción inicial de H₂O en el espectro de fotoemisión se observara una mayor intensidad en las estructuras correspondientes al hidrógeno quimisorbido disociativamente en la superficie puede deberse a la contaminación de H₂ existente junto con que los experimentos se han realizado después de dar un flash de limpieza inicial (≈ 1800 K) con presión de H₂O en el sistema, o bien que existe disociación espontánea del OH con difusión del O. La primera posibilidad se basa en que aunque el coeficiente de captura del H₂ en Nb a temperatura ambiente es de 0.13 (Ko et al., 1974) menor que para el H₂O a temperatura ambiente, (el valor del coeficiente de captura inicial para el H₂O en Nb(110) a 240 K, calculado a partir de los experimentos del capítulo V es 0.41,) aumenta con la temperatura del sustrato hasta ≈ 470 K, mientras que para el H₂O disminuye con el aumento de temperatura (Thiel et al., 1987). Por ello, inicialmente, la superficie podría adsorber algo más de H₂ que de H₂O. Para mayores exposiciones, sin embargo, se observa un incremento de la intensidad de las estructuras correspondientes a las especies OH, junto con el crecimiento de H debido a la disociación parcial del H₂O en Nb(110). Que una mayor intensidad en la estructura del hidrógeno se observe en el espectro de fotoemisión para la adsorción inicial del H₂O sea debido a un proceso de difusión del oxígeno por la disociación total de algunas moléculas de H₂O se basa en resultados previos de desorción térmica (Rey, 1990). Estos mostraron que existía oxígeno atómico en el volumen que no se desorbían hasta una temperatura de 2300 K.

La disociación del H_2O en $OH + H$ en $Nb(110)$, está también soportada por los experimentos de desorción térmica y desorción estimulada por electrones (S.Rey) de la adsorción de H_2O en $Nb(110)$, realizados en condiciones similares a las nuestras. También, los cambios de entalpía que acompañan a la adsorción y disociación del agua, predicen la posibilidad termodinámica de la disociación del H_2O en Nb (Thiel et al., 1987)

IV.4. CONCLUSIONES

De los resultados presentados se concluye que las estructuras observadas para la adsorción de H_2O en $Nb(110)$ a temperatura ambiente se deben a la disociación parcial del H_2O en OH y H . Las energías de ligadura correspondientes a la emisión de electrones de los orbitales $OH(1\pi)$ y $OH(3\sigma)$ se encuentran a -5.6 y -8.5 eV, respectivamente, mientras que la existencia de hidrógeno, junto con el radical hidroxilo, se pone de manifiesto con la estructura de -6.5 eV, semejante a la de la adsorción de H_2 en $Nb(110)$. La energía de ligadura del orbital $OH(1\pi)$ coincide con la energía del orbital $O(\pi)$ obtenido para la exposición de O_2 sobre $Nb(110)$. El orbital $OH(3\sigma)$ está a 2.9 eV a mayor energía de ligadura respecto del $OH(1\pi)$, en buen acuerdo con los orbitales del radical hidroxilo para la adsorción de H_2O en otros metales de transición.

Estas conclusiones soportan el modelo de la adsorción disociativa de H_2O en $Nb(110)$ a 240 K propuesto previamente mediante los estudios de ESD y DTC, y que dieron lugar a una Tesis doctoral (Rey S., 1990). En este modelo la adsorción de H_2O , también como OH y H estaban en una configuración de multiadsorbato.

V. ESTUDIO DE LA OXIDACION INDUCIDA POR BOMBARDEO ELECTRONICO DEL Nb EXPUESTO A H₂O

El presente estudio de la oxidación inducida por bombardeo electrónico del Nb(110) expuesto a H₂O mediante las técnicas de AES y EELS pretende investigar el mecanismo por el que la fijación de oxígeno en la superficie es más eficiente que cuando la oxidación se realiza con O₂ en similares condiciones de exposición y bombardeo electrónico. En este capítulo se describen los resultados obtenidos con las técnicas de AES y ELS de la oxidación del Nb(110) en función de la exposición de H₂O y del bombardeo electrónico. Se estudiará la tasa de adsorción de oxígeno así como los cambios en la estructura electrónica debido a la adsorción de H₂O, y a efectos de comparación, de O₂, con el mínimo bombardeo electrónico, y a más altas dosis.

V.1. INFLUENCIA DEL BOMBARDEO ELECTRONICO EN LA REACTIVIDAD DEL H₂O, Y COMPARACION CON LA DEL O₂.

El crecimiento de la cantidad de oxígeno en la superficie de Nb(110) a 240 K cuando se expone a H₂O y, con fines comparativos, a O₂, en función del bombardeo electrónico se estudia mediante la relación de las intensidades pico a pico de las transiciones Nb(MNV) a 167 eV y O(KLL) a 513 eV.

La influencia del bombardeo electrónico durante la adsorción de H₂O se pone de manifiesto en la figura V.1.. En ella se representa la relación de intensidades pico a pico de las transiciones Auger O(KLL) a 513eV y Nb(M₄₅N₂₃V) a 167eV, en función de la exposición a H₂O expresada en Lagmuirs (L) (1 L = 10⁶Torr.s), para diferentes dosis electrónicas (C/cm²).

El experimento se ha realizado a una presión de H_2O constante de $6 \cdot 10^{-9}$ mbar, y el tiempo de adsorción de H_2O comienza a contarse después de un flash a 1800 K. La contaminación de oxígeno inicial daba una relación $O/Nb = 0.25$, y la relación de masas de H_2 / H_2O en el sistema variaba de 0.1 a 0.3. La energía del haz incidente utilizada es de 2 KeV. Con el fin de minimizar la dosis electrónica durante el tiempo de medida la velocidad de barrido fué de 3 V/s, y la corriente en muestra de $-0.6 \mu A$, registrándose únicamente las señales de Nb(MNV) y O(KLL). Considerando que el tamaño del del haz de electrones en la muestra es de 0.5 mm de diámetro, y que el tiempo de bombardeo electrónico total fué de 12 s, la dosis electrónica por medida es de :

$$Q = I \times t / S = 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ A} \times 12 \text{ s} / 3.14 \times (0.5^2 / 4) \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \\ = 3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \times 12 \text{ s} = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ C / cm}^2.$$

de donde $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ es la densidad de bombardeo electrónico para una corriente en muestra de $-0.6 \mu A$.

Las tres curvas inferiores de la figura V.1. representan los valores de la relación O/Nb alcanzados para la adsorción de H_2O bajo bombardeo electrónico intermitente, es decir, la muestra ha sido bombardeada únicamente durante el tiempo de medida. Por cada punto representado la dosis electrónica es de $4 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$. La curva superior es la obtenida bajo bombardeo electrónico continuo. La figura insertada es una ampliación de los valores de la relación O/Nb para los 2 L de exposición inicial a H_2O . Estos resultados ponen claramente de manifiesto que el cubrimiento de oxígeno crece con la dosis electrónica para la misma exposición de H_2O . También se observa que hasta que no se alcanza una relación O/Nb de aproximadamente 0.4 el bombardeo electrónico no es significativo. Este valor se alcanza antes de los 0.7 L de exposición a H_2O para el caso de bombardeo electrónico continuo (con una dosis de 0.05 C/cm^2), mientras que para la curva de menor dosis acumulativa se alcanza a los 13 L. (con una dosis de $8 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$).

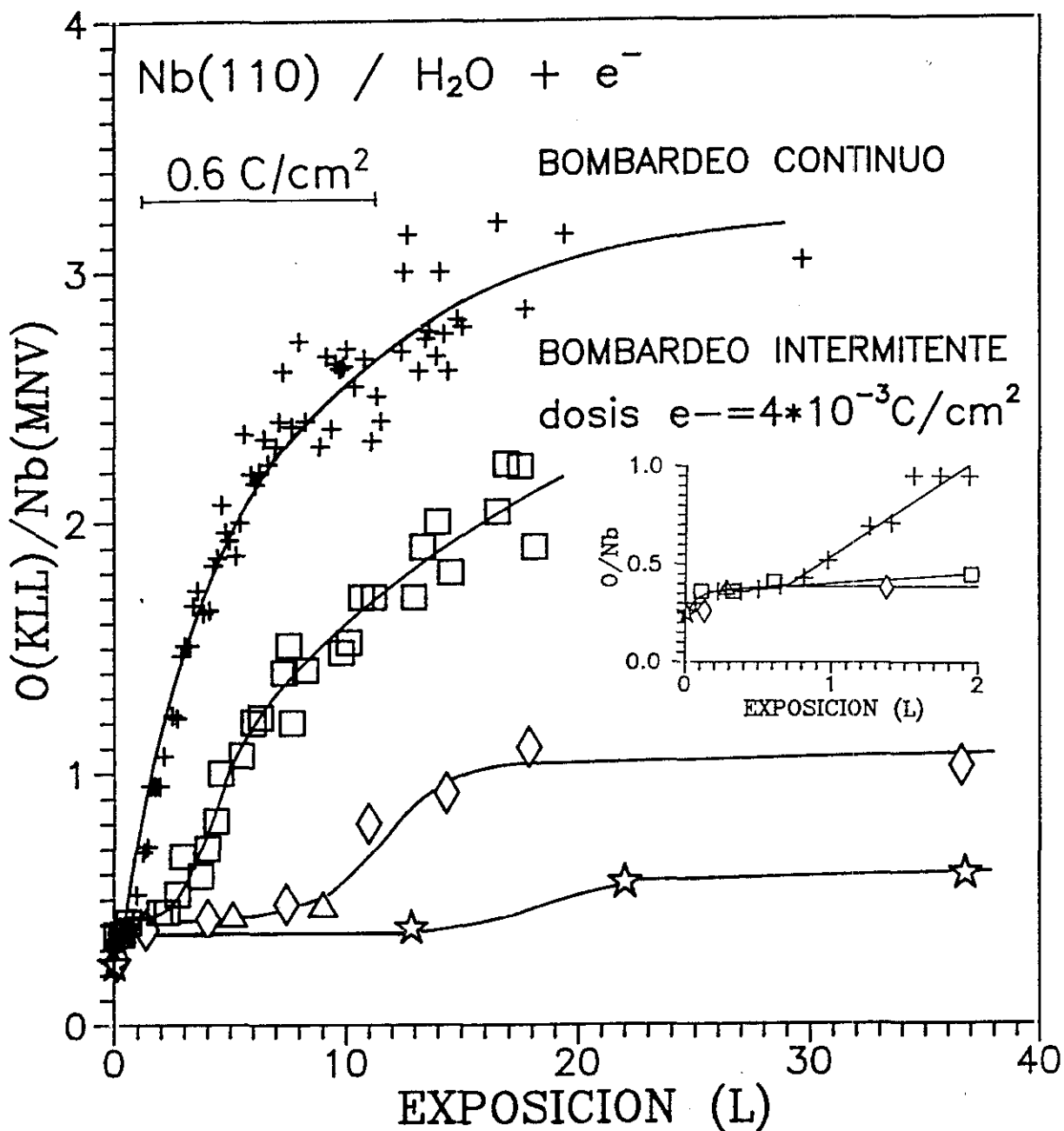


Fig.V.1. Influencia del haz de electrones durante la exposición a H₂O en el crecimiento de la cantidad de oxígeno en la superficie de Nb(110) a 240 °K, dado por la relación de intensidades pico a pico de las transiciones O(KLL) y Nb(MNV) en función de la exposición a H₂O para bombardeo electrónico continuo (curva superior) y bombardeo electrónico intermitente (las tres curvas inferiores). Para el bombardeo intermitente cada punto representa una dosis acumulativa de bombardeo electrónico (dosis e⁻) de 4 * 10⁻³ C/cm². Una ampliación del proceso inicial se muestra en la figura insertada.

De aquí también se deduce que cuanto mayor es la exposición, menor es la dosis electrónica necesaria para alcanzar la misma concentración de oxígeno en muestra. Esto se pone claramente de manifiesto en la figura V.2.a que representa la relación O/Nb en función de la dosis electrónica (escala logarítmica) a exposición de H₂O constante, obtenida del experimento anterior. Es importante señalar que existe un umbral en la dosificación electrónica de $8 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ a partir del cual la exposición de H₂O con bombardeo electrónico influye drásticamente en la fijación de oxígeno, mientras que por debajo de ese valor el cubrimiento de oxígeno es independiente de la exposición ($Q < 20 \text{ L}$). Igualmente, la representación de la relación O/Nb en función de la exposición a H₂O (escala logarítmica) a bombardeo electrónico constante, figura V.2.b, da un umbral para la exposición de H₂O de 0.6 L, por debajo del cual el bombardeo electrónico no influye en la fijación de oxígeno, y por encima del cual el bombardeo electrónico varía de forma importante la relación O/Nb. El crecimiento de la relación O/Nb es, pues, función de la exposición de H₂O y del bombardeo electrónico total al que ha estado expuesta la muestra, siempre que la exposición sea mayor de 0.6 L y la dosis electrónica mayor de $8 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$.

A efectos comparativos, se realizó el mismo experimento para la adsorción de O₂. La figura V.3. representa la relación de intensidades pico a pico O/Nb en función de la exposición a O₂ para bombardeo electrónico continuo, curva (a), e intermitente, curva (b). En el caso de bombardeo electrónico intermitente la dosis electrónica en cada punto representado fue, igual que en el caso anterior, de $4 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$, y para el bombardeo continuo cada 10 L de exposición tiene una dosis de 0.65 C/cm^2 . La presión de O₂ en el sistema fue de $6 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$, siendo el hidrógeno el mayor contaminante, con una relación de masas medida en el QMS de $\text{H}_2/\text{O}_2 = 0.2-0.3$. El tiempo de adsorción comienza después del "flash" a 1800 K.

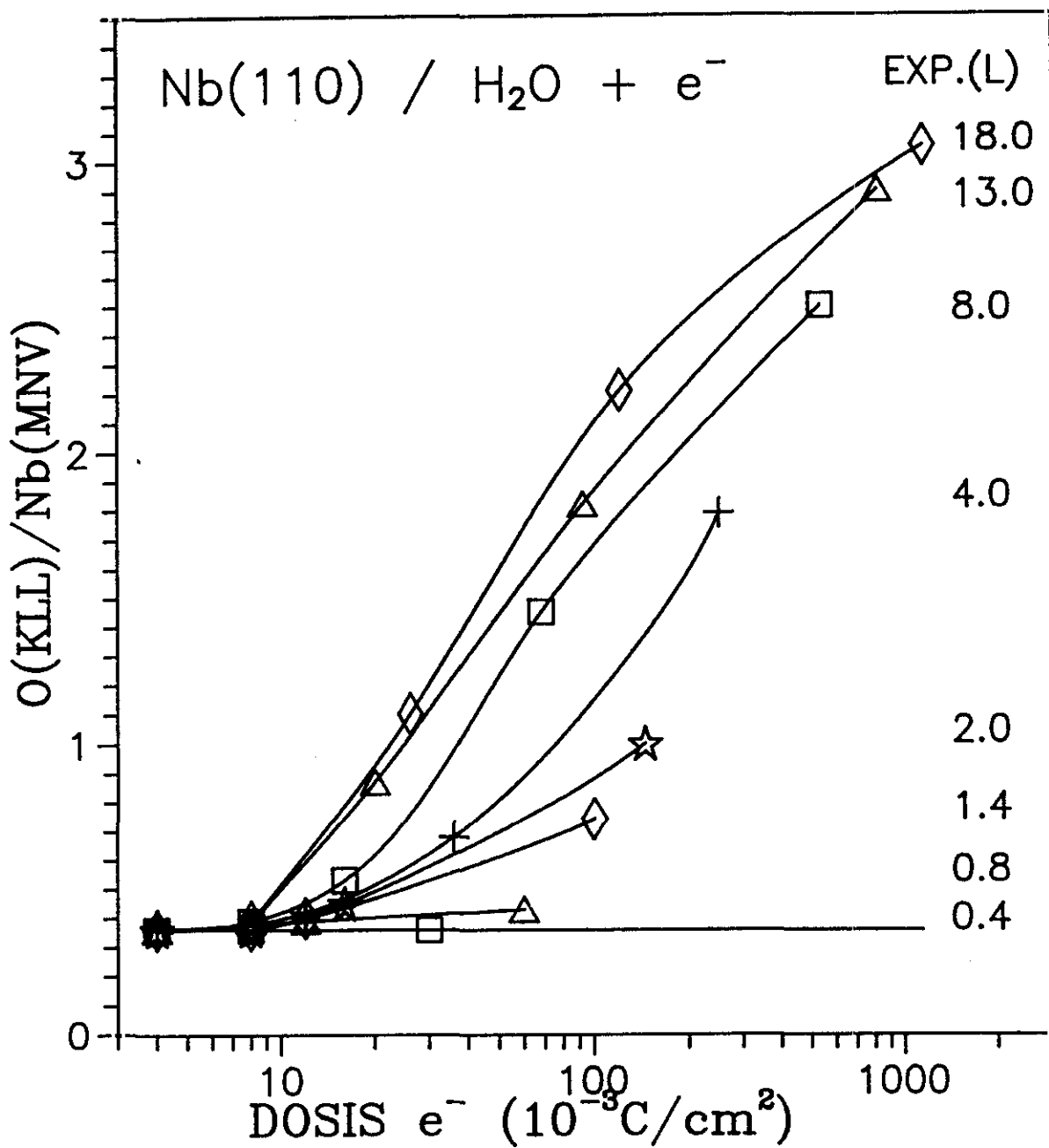


Fig.V.2.a. Variación de la relación O(KLL)/Nb(MNV) en función de la dosis de bombardeo electrónico para las exposiciones de H₂O señaladas. Se observa que existe un umbral en la dosis electrónica de $8 \cdot 10^{-3} \text{C/cm}^2$ por debajo del cual el cubrimiento de oxígeno es independiente de la exposición a H₂O.

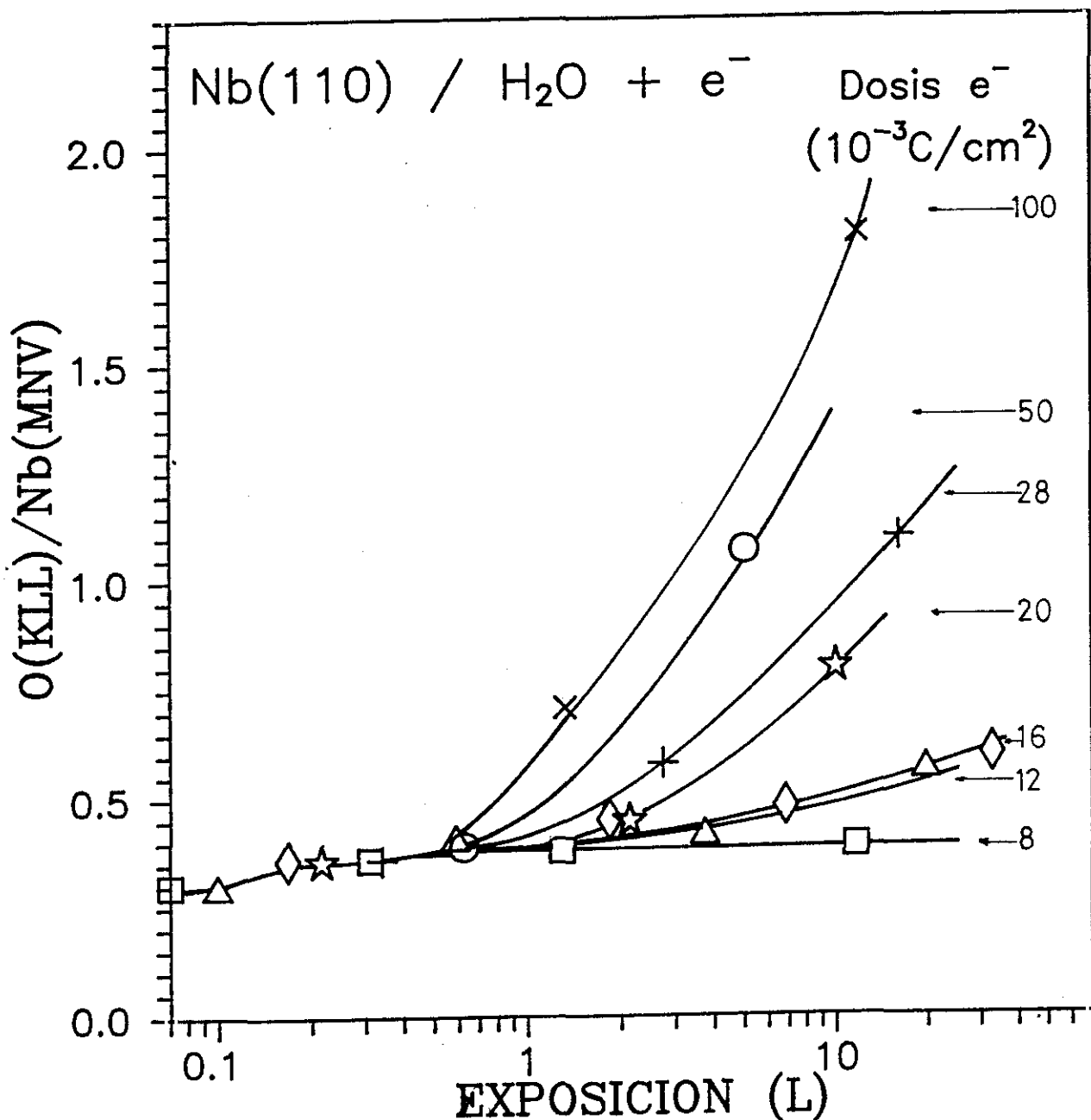


Fig.V.2.b. Variación de la relación O(KLL)/Nb(MNV) en función de la exposición a H₂O para las dosis electrónicas señaladas. Se observa que existe un umbral en la exposición a H₂O de 0.6 L por debajo del cual el bombardeo electrónico no influye en el crecimiento de la relación O/Nb.

La relación O/Nb crece desde un principio independientemente de la dosificación, siendo importante la dosis de bombardeo electrónico a exposiciones mayores de 10 L. Comparando estos resultados con los del experimento anterior, se ve que para una exposición de 6 L de O₂ la relación O/Nb es aproximadamente de 0.8, tanto para el bombardeo electrónico intermitente (dosis de $12 \cdot 10^{-3} \text{C/cm}^2$) como para el bombardeo continuo (dosis de 0.4C/cm^2), mientras que para la misma exposición de H₂O y las mismas dosis electrónicas la relación era de 0.45 para el bombardeo electrónico intermitente y de ≈ 2.2 para el bombardeo continuo. Se pone de manifiesto que el bombardeo electrónico durante la adsorción de O₂ no es importante durante, aproximadamente, los primeros 6 L de exposición, y para exposiciones mayores (hasta 30 L) el bombardeo electrónico incrementa la relación de O/Nb en 0.2. Esta influencia es, indudablemente, mucho menor que en el caso de la exposición de H₂O + e⁻. Se observa que a los 30 L de exposición los valores de la relación O/Nb para O₂ con bombardeo continuo son del orden de 2.5 veces menor que para la exposición de H₂O con bombardeo electrónico continuo, en las mismas condiciones de presión, temperatura de la muestra y dosificación.

En el siguiente apartado se estudia la fijación de oxígeno a muy altas exposiciones de H₂O. Ello implica aumentar la presión en el sistema con el fin de que el tiempo del experimento no sea lo suficientemente grande como para tener contaminación de otros gases del sistema en la muestra. Por ello , se hizo necesario un estudio previo de la influencia de las presiones utilizadas en la reacción.

En la figura V.4. se representa la relación O/Nb en función del tiempo en escala logarítmica, para las dos presiones de H₂O con las que se ha trabajado ($6 \cdot 10^{-8}$ y $6 \cdot 10^{-9}$ mbar). Se ha elegido el tiempo por ser significativo de la exposición y de la dosis de bombardeo electrónico. Los factores de conversión

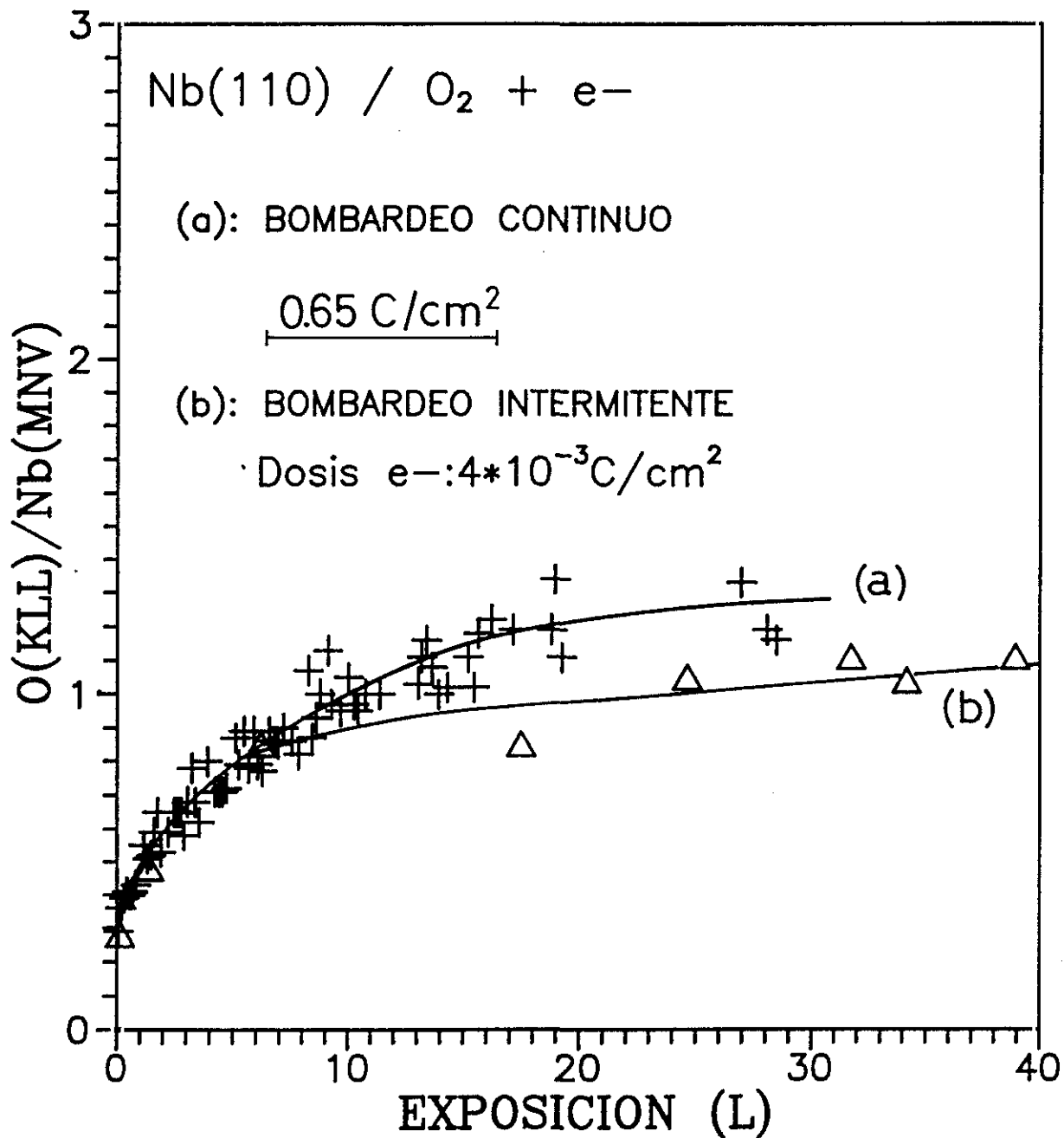


Fig.V.3. Variación de la relación O(KLL)/Nb(MNV) en función de la exposición a O₂ para bombardeo electrónico continuo (a) y bombardeo electrónico intermitente (b).

vienen dados por:

exp. (L) = presión (Torr) x 10^6 x tiempo (s)

dosis e-(C/cm²) = densidad e-($3 \cdot 10^{-4}$ A/s.cm²) x tiempo (s)

La mayor dispersión de los puntos en la curva representativa de la exposición más baja se debe a que la velocidad de barrido cuando se registraron los datos fué de 3 V/s, mientras que en la otra fué de 1 V/s.

Es importante señalar que el crecimiento significativo de la relación de O/Nb se produce en tiempos distintos para cada caso, a los 90 s para la presión más alta y aproximadamente a los 260 s para la otra, como consecuencia de la diferencia de presiones. Extrapolando las rectas correspondería a 70 s y 150 s respectivamente. Si la relación O/Nb dependiera exclusivamente de la exposición a H₂O, habría que esperar que los tiempos fueran un orden de magnitud diferentes. Sin embargo, como ya se demostró anteriormente, el bombardeo electrónico influye decisivamente en la fijación de oxígeno en la muestra a partir de un mínimo de exposición (0.6 L si la presión era de $6 \cdot 10^{-9}$ mbar). Para una presión de $6 \cdot 10^{-8}$ mbar de H₂O, el mínimo de exposición es de 3.1 L correspondiente a 70 s y una dosificación de $18 \cdot 10^{-3}$ C/cm². Para una presión de $6 \cdot 10^{-9}$ mbar de H₂O, el mínimo de exposición es de 0.67 L correspondiente a 150 s y una dosificación de $45 \cdot 10^{-3}$ C/cm². Comparativamente, la exposición ha sido cinco veces mayor para la presión de un orden de magnitud mayor, mientras que la dosificación ha sido 2.5 veces menor.

Otro hecho importante es la diferencia en las pendientes de crecimiento que experimentan ambas curvas, siendo mayor para la presión más alta. El bombardeo electrónico es el mismo para ambas curvas, de $3 \cdot 10^{-4}$ A/s x tiempo (s), pero la exposición es un factor 10 veces mayor para el caso de presión mayor. Esto explica la diferencia de pendientes en estos dos casos, asumiendo que el coeficiente de captura no varía con la presión.

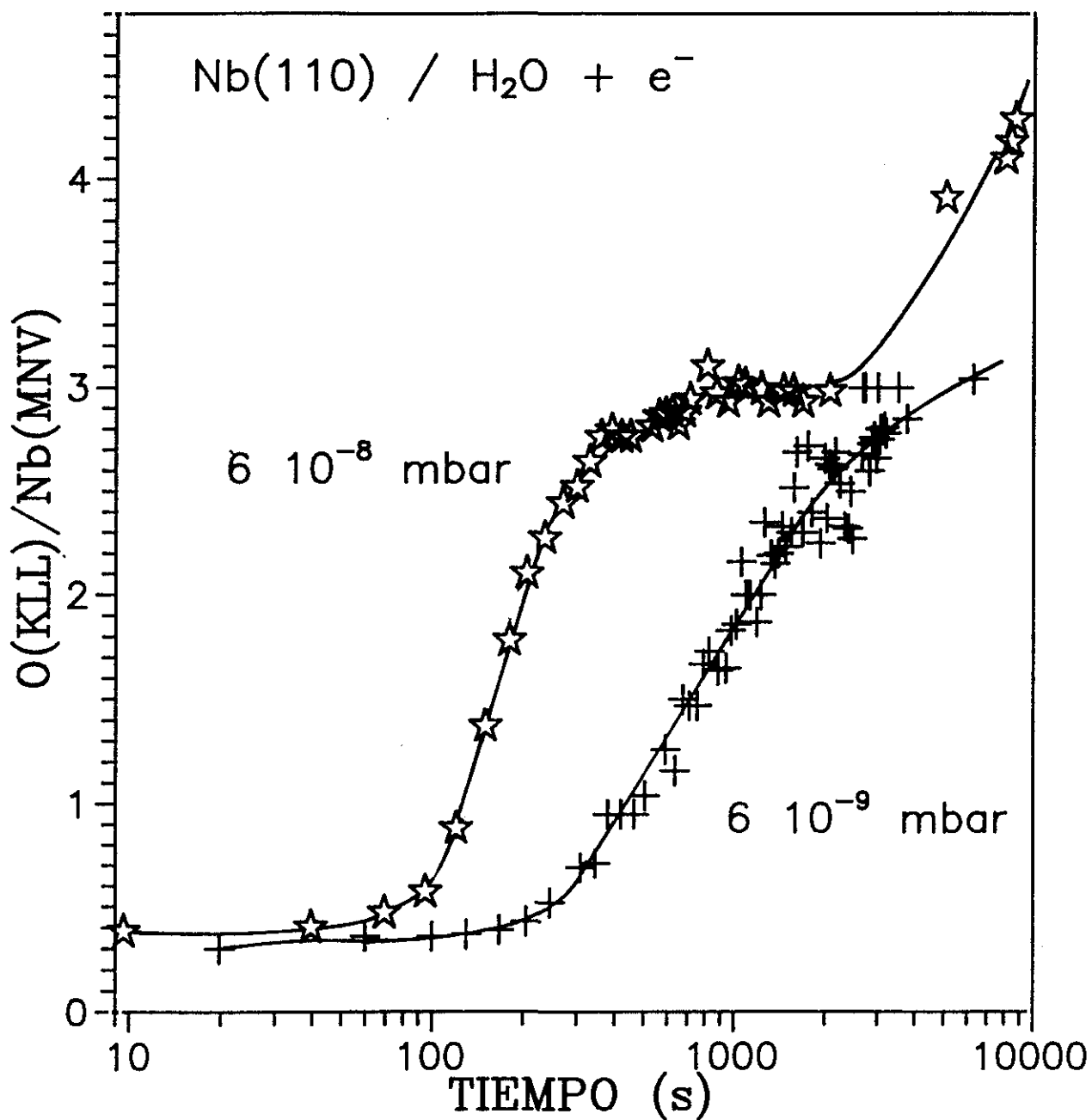


Fig.V.4. Variación de la relación O(KLL)/Nb(MNV) en función del tiempo de exposición a H₂O y bombardeo electrónico continuo, para 6 10⁻⁸ y 6 10⁻⁹ mbar de presión en el sistema. La densidad de bombardeo electrónico es de 3 10⁻⁴ A/s.cm².

IV.2. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE LA RELACION O/Nb PARA LA EXPOSICION DE H₂O Y O₂ CON BOMBARDEO ELECTRONICO CONTINUO.

En este apartado se estudia el crecimiento de la cantidad de oxígeno en la superficie cuando se expone a H₂O, y a efectos de comparación a O₂, bajo bombardeo electrónico continuo.

La presión de H₂O fue de $6 \cdot 10^{-8}$ mbar, constante durante todo el experimento. El tiempo de exposición se considera después del "flash" de limpieza inicial a 1800 K. La velocidad de barrido durante el registro fue de 1 V/s en ambos experimentos. Hay que señalar que la representación de la relación O/Nb no es cuantitativamente correcta en cuanto a su relación con la cantidad de oxígeno adsorbido debido a la deformación que sufre el pico del Nb(MNV) con la oxidación, apareciendo una estructura a su izquierda que crece con ésta, y acaba siendo mayor que la del Nb metálico, pero cualitativamente da información del grado de la oxidación, además de que es útil a efectos de comparación con resultados previos de la literatura para la oxidación con O₂. Se ha comprobado que la relación O/Nb permanece constante para una determinada forma del pico, por lo que es característico de un estado de oxidación determinado.

En la figura V.5.(a) se representa la tasa de adsorción de oxígeno, medida por la relación de intensidades pico a pico de las transiciones Auger del O(KLL) y Nb(MNV) durante las primeras etapas de la adsorción de H₂O y O₂ ($Q < 30$ L,) y bajo bombardeo electrónico continuo. La figura V.5.(b) muestra el mismo experimento para ambos gases pero extendido a más altas exposiciones ($Q < 500$ L). El comportamiento de las curvas para cada gas es muy diferente. Mientras que la tasa de adsorción de oxígeno para H₂O no alcanza la saturación después de 500 L de exposición y una dosis electrónica mayor de 1 C/cm^2 , la adsorción de oxígeno para O₂ se satura alrededor de los 150 L de exposición y 0.7 C/cm^2 de dosis electrónica. A

500 L de exposición la adsorción de oxígeno proveniente del $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ es un factor de 1.5 veces superior a la proveniente del O_2 .

En la curva representativa de la exposición a H_2O pueden diferenciarse bien hasta seis regiones (regiones II-V, fig V.5.(a) y regiones V-VI, fig V.5.(b)). La región I, se caracteriza por un rápido crecimiento de la relación O/Nb de 0.04 para 0.4 L de exposición. Después (región II) existe un lento crecimiento hasta una exposición de 4 L(H_2O) y una dosis e^- de $3 \cdot 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ en la que se llega a una relación O/Nb de 0.6. En la región III (9 L) la tasa de adsorción de oxígeno es muy efectiva bajo el bombardeo electrónico y con un alto coeficiente de captura. En la región IV la pendiente de subida disminuye respecto de la anterior siendo aún menor, casi cero, en la región V. Para exposiciones mayores de 100 L y dosis de 0.6 C/cm^2 , la cantidad de oxígeno crece de nuevo pero con mayor pendiente.

De la figura V.5.(a) se observa que el bombardeo electrónico es muy efectivo para un cubrimiento de oxígeno correspondiente a 0.2 monocapas (incremento de O/Nb debido a la adsorción de H_2O de 0.1 por encima de la contaminación), o después de una exposición de 4 L para una presión de $6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, como puede verse en la región III.

En el caso de la exposición a O_2 con bombardeo electrónico continuo pueden observarse hasta cinco regiones lineales (figura V.5.(a) y (b)). Este comportamiento revela que pueden formarse varias subcapas, con oxígeno difundido en el volumen. En la región V la relación O/Nb permanece casi constante. En la figura V.5.(a) se observa que la pendiente de subida de la región I de la curva correspondiente al O_2 es equivalente a la de la región III de la curva del H_2O y que la región II del O_2 tiene la misma pendiente que la IV del H_2O . Si el óxido formado en estas regiones es el mismo dependerá de la estructura de EELS que da información del desplazamiento del nivel 4p del Nb, debido a los estados de oxidación.

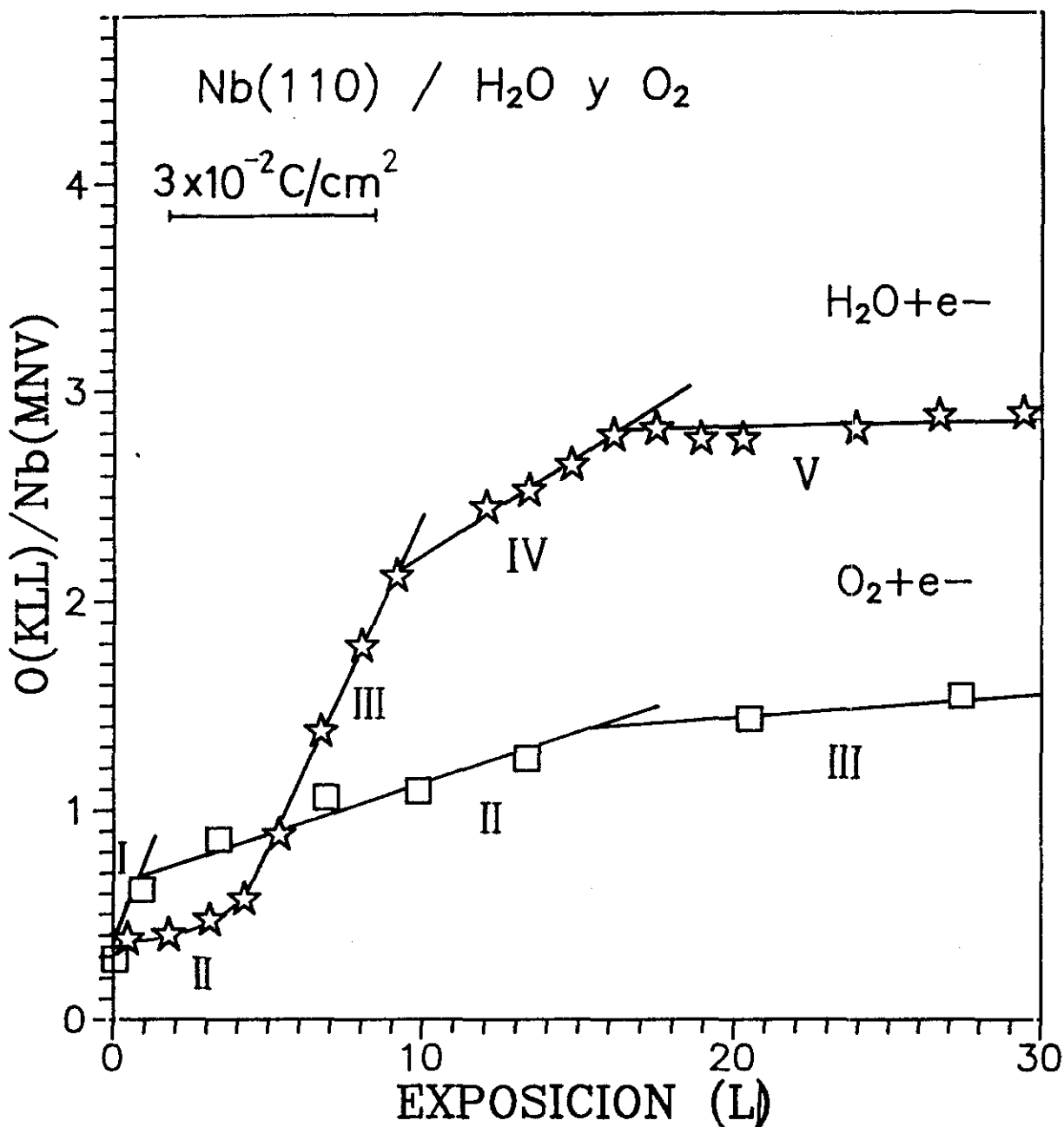


Fig.V.5.a. Representación de la tasa de adsorción de oxígeno, medida por la relación de intensidades pico a pico de las transiciones Auger del O(KLL) y Nb(MNV) durante las primeras etapas de la adsorción de H₂O y O₂ con bombardeo electrónico continuo, para exposiciones < 30 L.

Para investigar el estado de la superficie en una región de la muestra que no había estado sometida al bombardeo electrónico durante el tiempo de exposición, el haz de electrones se desvió a un punto distinto de la muestra no sometido a bombardeo electrónico. La figura V.5.(b), curvas (a) y (b), muestran el resultado del experimento después de exponer la muestra a 180 L de H₂O y 400 L de O₂, respectivamente, y los consiguientes crecimientos de la relación O/Nb cuando la adsorción se prosigue con bombardeo electrónico continuo. La curva correspondiente a la exposición de H₂O muestra una inflexión en el punto correspondiente a la región V y una mayor pendiente inicial que la correspondiente al O₂. La pendiente del crecimiento de O₂ es la misma que la de la región IV para el mismo cubrimiento de oxígeno. Así, el bombardeo electrónico previo de la capa de oxígeno (proveniente de la exposición a O₂) es menos efectivo que para el H₂O.

De estos resultados se concluye que la tasa de adsorción de oxígeno para altas exposiciones de H₂O y O₂ con y sin bombardeo electrónico puede resumirse:

$$n(O)_{H_2O} < n(O)_{O_2} < n(O)_{O_2+e^-} < n(O)_{H_2O+e^-}$$

donde $n(O)$ es la concentración de oxígeno en la muestra.

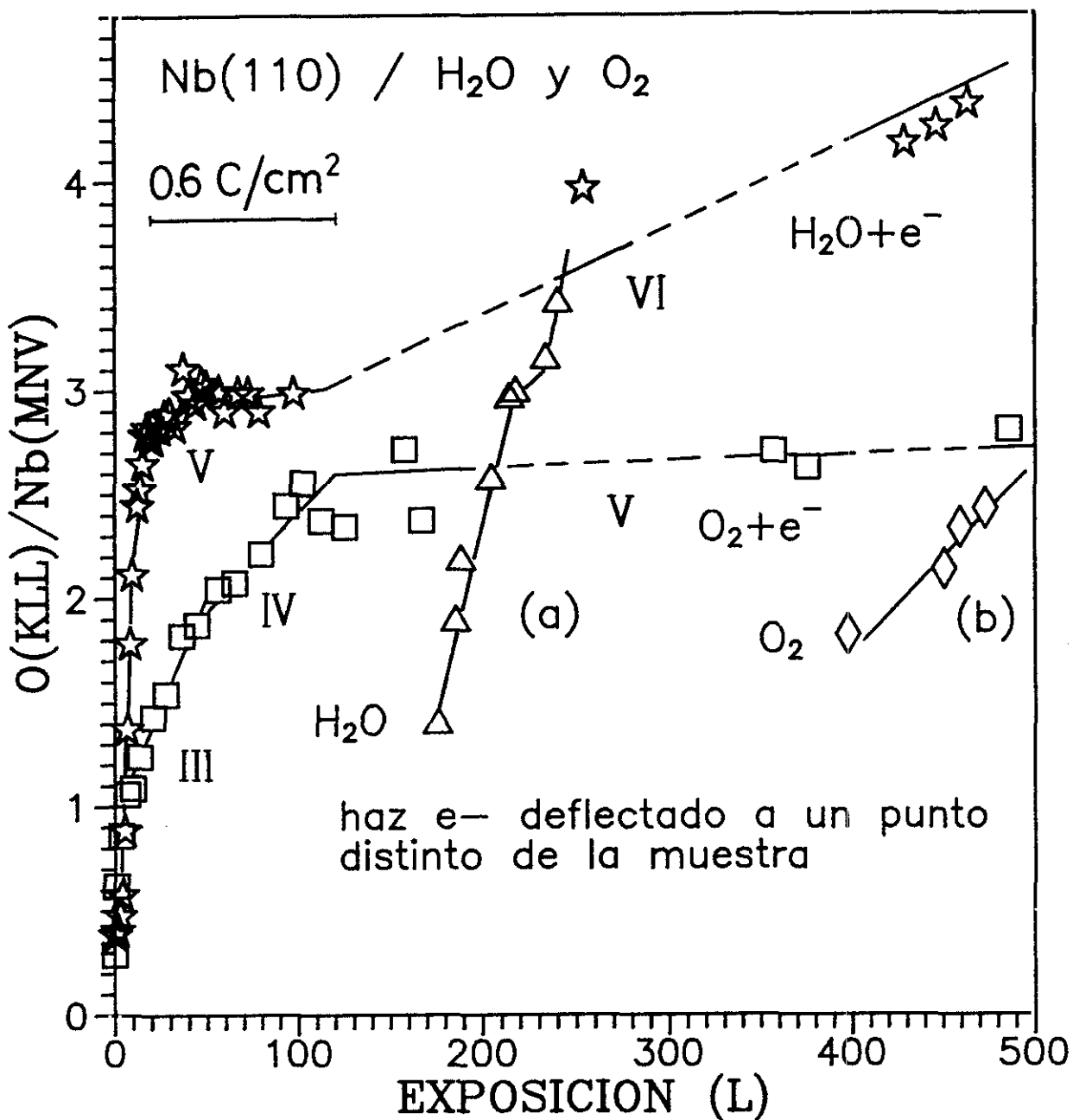


Fig.V.5.b. Representa el mismo experimento que la fig.V.5.a. pero extendido a más altas exposiciones ($Q < 500$ L). Los puntos señalados con H₂O y O₂ dan la relación O/Nb después de exponer la superficie a 180 L de H₂O y 400 L de O₂, respectivamente, y sin bombardeo electrónico previo. Las curvas (a) y (b) son las obtenidas cuando la adsorción de ambos gases prosigue con bombardeo electrónico continuo.

V.3. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL Nb MEDIANTE EELS DURANTE LA OXIDACION.

El crecimiento observado en la relación O/Nb cuando la superficie de Nb se expone a $H_2O + e^-$, así como la variación de las estructuras AES del Nb, que se estudiarán en el siguiente apartado, implican la formación de óxido(s) de Nb. De la misma forma que la oxidación induce cambios en las estructuras AES como se mostrará en el siguiente apartado, es de esperar que el espectro de EELS muestre cambios de pérdidas de energía relacionados con la oxidación. Primero se estudiarán los cambios en el espectro EELS debido a la exposición de H_2O y, después, la variación en las estructuras debido a la influencia del haz. Se han incluido los estudios de EELS del Nb(110) expuesto a O_2 e H_2 con el fin de comparar las estructuras de pérdidas obtenidas en la adsorción de H_2O y en la exposición de $H_2O + e^-$ con las estructuras obtenidas en la adsorción de sus componentes fundamentales, como lo son el H_2 y el O_2 .

V.3.1. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL Nb(110) EXPUESTO A H_2O Y A DISTINTAS DOSIS ELECTRONICAS.

En la figura V.6. se muestra el espectro de pérdidas de la superficie antes de la exposición y a distintas exposiciones de H_2O , obtenidas con el mínimo bombardeo posible (solo durante el tiempo de medida), y normalizadas a la intensidad del pico elástico. Para los espectros de EELS la densidad electrónica de bombardeo es $5 \cdot 10^{-5} A/cm^2$ y la dosis electrónica durante el tiempo de medida es $4.5 \cdot 10^{-3} C/cm^2$ ($0.1 \mu A$ de intensidad de corriente electrónica en muestra, $0.5 mm$ de diámetro del haz y $90 s$ de tiempo de registro), y la energía del haz incidente es de $250 eV$.

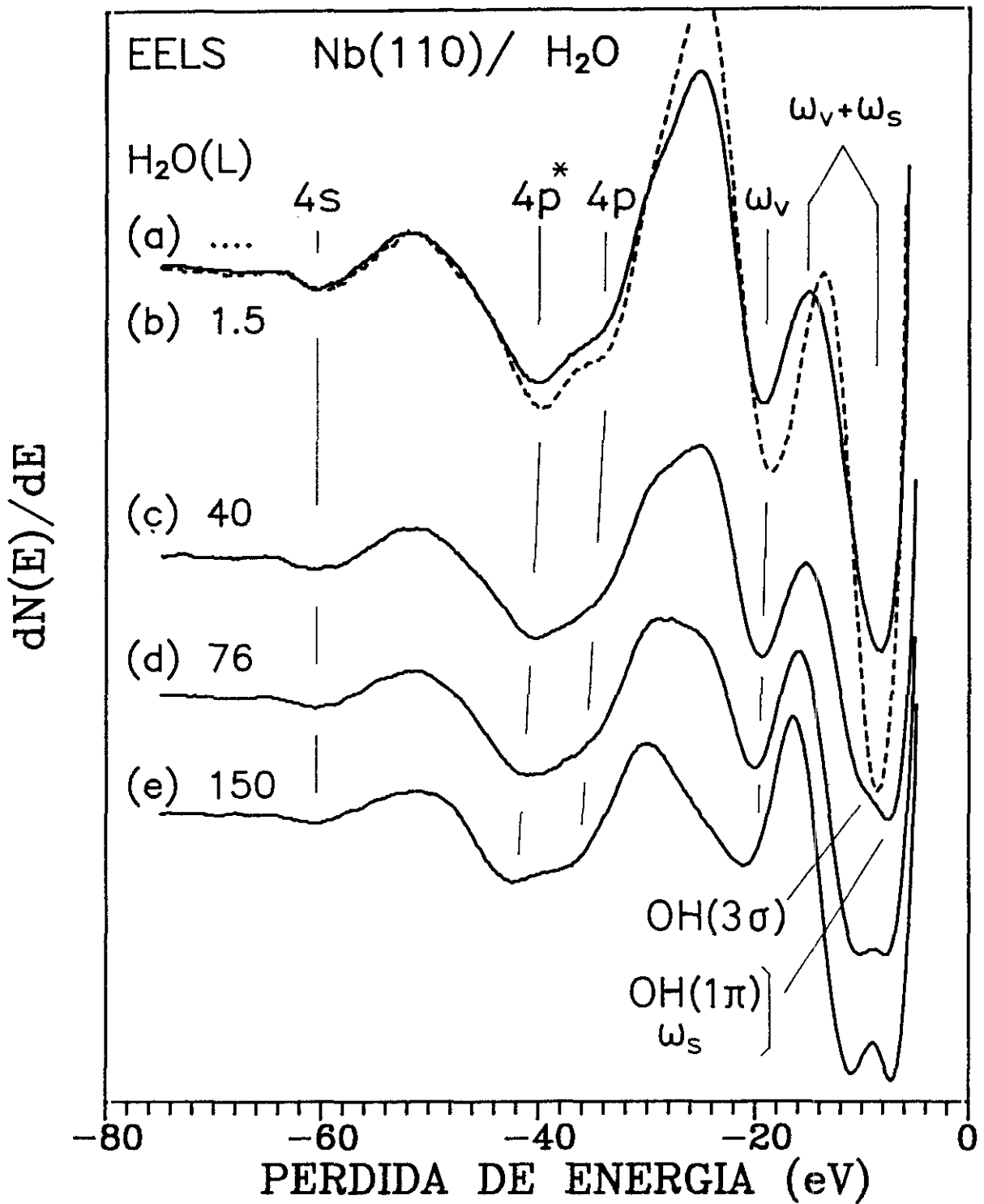


Fig.V.6. Variación de la estructura de pérdidas de energía (EELS) del Nb(110) con la exposición a H₂O para la mínima dosis electrónica de bombardeo ($4.5 \cdot 10^{-3}$ C/cm²). La energía del haz incidente es de 250 eV.

Las asignaciones de las estructuras del espectro limpio ya se discutieron en el apartado III.2.. A bajas exposiciones de H_2O , $Q < 1.5 L$, curva (b), la pérdida correspondiente al nivel $Nb(4p)$, y como consecuencia, el nivel $Nb(4p^*)$, así como la pérdida de 59.5 eV debida a los electrones $Nb(4s)$, disminuyen de intensidad respecto del espectro limpio y se desplazan aproximadamente 1 eV hacia mayor energía de ligadura. Esto implica que existe una transferencia de electrones del Nb al adsorbato. Las estructuras correspondientes a los plasmones de superficie y volumen del espectro limpio (8.3 y 17.6 eV) aumentan en anchura y disminuyen en intensidad. La pérdida de 17.6 eV se desplaza a 19.2 eV debido al decrecimiento de la contribución del plasmón de superficie a esa estructura por la adsorción de H_2O , quedándose solo la contribución del plasmón de volumen. A este respecto, hay que señalar que, las medidas de transiciones ópticas (Weaver et al., 1973) establecen que el plasmón de superficie está a 17.7 eV mientras que el de volumen está a 20.8 eV. Esta estructura corresponde a la región I de la curva O/Nb del $H_2O + e^-$, en la que tiene lugar la quimisorción sin oxidación.

A mayores exposiciones ($Q = 40 L$), curva (c), en lugar de la pérdida a 8.3 eV, aparecen dos estructuras alrededor de 7.5 y 10 eV de energía. La de menor energía puede atribuirse a una disminución en energía de los plasmones de superficie debido a una mayor localización de los electrones de la banda de valencia por la adsorción de H_2O . La estructura a aproximadamente 10 eV puede ser debida a la excitación del orbital molecular $OH(3\sigma)$, en base a los resultados previos obtenidos con UPS, capítulo IV, soportados por los resultados obtenidos también en este laboratorio mediante las técnicas de ESD y DTP (Rey et al.[a], 1987). Estos resultados apuntan a la disociación del H_2O en H y OH. El espectro AES de esta superficie, obtenido después del EELS daba una relación O/Nb de 0.67, con lo que la cantidad de oxígeno en superficie sabemos que era menor que ese valor. A mayores exposiciones, y con presión de H_2O en el sistema, el bombardeo electrónico de 250 eV de energía es mucho más efectivo que a 2 keV. A pesar de que el bombardeo

electrónico es mínimo, los cambios en el espectro de pérdidas debidos a la influencia del haz son importantes a exposiciones mayores de 50 L, y con una energía del haz incidente de 250 eV. En la curva(d), se representa el espectro a los 76 L de exposición de H₂O. Las dos estructuras de menor energía aparecen a 7.75 y 10.3 eV. La pérdida de 19.5 eV se desplaza a 20 eV además de disminuir en intensidad. El nivel Nb(4p*) se desplaza 0.5 eV respecto del espectro anterior, y por lo tanto el Nb(4p), cuya energía es más difícil de precisar. La relación AES O/Nb después de este espectro fue de 0.84. A los 150 L de exposición, curva (e), la separación entre las dos transiciones de menor energía de pérdida es ya de 3.8 eV. La estructura que estaba a 20 eV se desplaza de nuevo a 21 eV, al mismo tiempo que se ensancha considerablemente, apareciendo un hombro a aproximadamente 24 eV. La disminución en intensidad de esta estructura prosigue. Este espectro de pérdidas corresponde a una relación AES O/Nb ≤ 1.4 de la figura V.5.b. del H₂O con el haz deflectado a un punto distinto. A pesar que el bombardeo ha sido mínimo, la oxidación producida es importante como revela el espectro de pérdidas. Para altas exposiciones de H₂O, una dosis electrónica de bombardeo de $4.5 \cdot 10^{-3}$ produce cambios importantes en la estructura electrónica de la superficie.

En la tabla V.1. se resumen las energías de las estructuras del espectro de pérdidas para las distintas exposiciones de H₂O y mínimo bombardeo. Los valores dados corresponden a la excitación de plasmones de superficie, w_s , de volumen, w_v , al nivel OH(3 σ), los niveles internos del niobio, 4p y 4s, y la estructura resonante del nivel 4p, 4p*.

Tabla V.1. Energías de las estructuras de pérdidas obtenidas a distintas exposiciones de H₂O y mínimo bombardeo electrónico (4.5 10⁻³C/cm²).

H ₂ O(L)	w _S	OH(3σ)	w _V	4p	4p*	4s
0	8.6		18.0	32.7	39.4	59.5
1.5	8.4		19.3	34(*)	40.0	60.4
40	7.5	10(*)	19.5	35(*)	40.4	60.6
76	7.7	10.3	20.0	36(*)	41.0	60.7
150	7.2 ^a	11.0 ^a	21.0 ^b	37(*)	42.4	60.7

(*) = valor estimado

a = contribución del O(2p) a esa estructura, ya que el gran desplazamiento que experimenta el Nb(4p) implica que la superficie está oxidada.

b = esta estructura tiene un hombro ≈ 24 eV debido al crecimiento del O(2s).

Incertidumbre de los datos ± 0.4 eV, salvo para el nivel 4s ± 0.6 eV y los valores estimados (*) ± 1 eV.

En la figura V.7. se representa la variación de los espectros EELS del Nb para exposiciones y dosis crecientes y en la tabla V.2. se resumen las energías de las estructuras de pérdidas. Cuando a la superficie de Nb expuesta a 40 L de H₂O y mínimo bombardeo electrónico, (a), se le aumenta la dosis de bombardeo electrónico a 0.18C/cm² se obtiene el espectro (b), para una exposición total de 45 L(H₂O). Se observa un crecimiento de la intensidad del doble pico a 10 eV respecto de la estructura de 7.5 eV al tiempo que la relación O/Nb aumenta de ser menor a 0.6 (región II) a un valor aproximadamente de 1 (región III). A mayores dosis electrónicas y exposiciones de

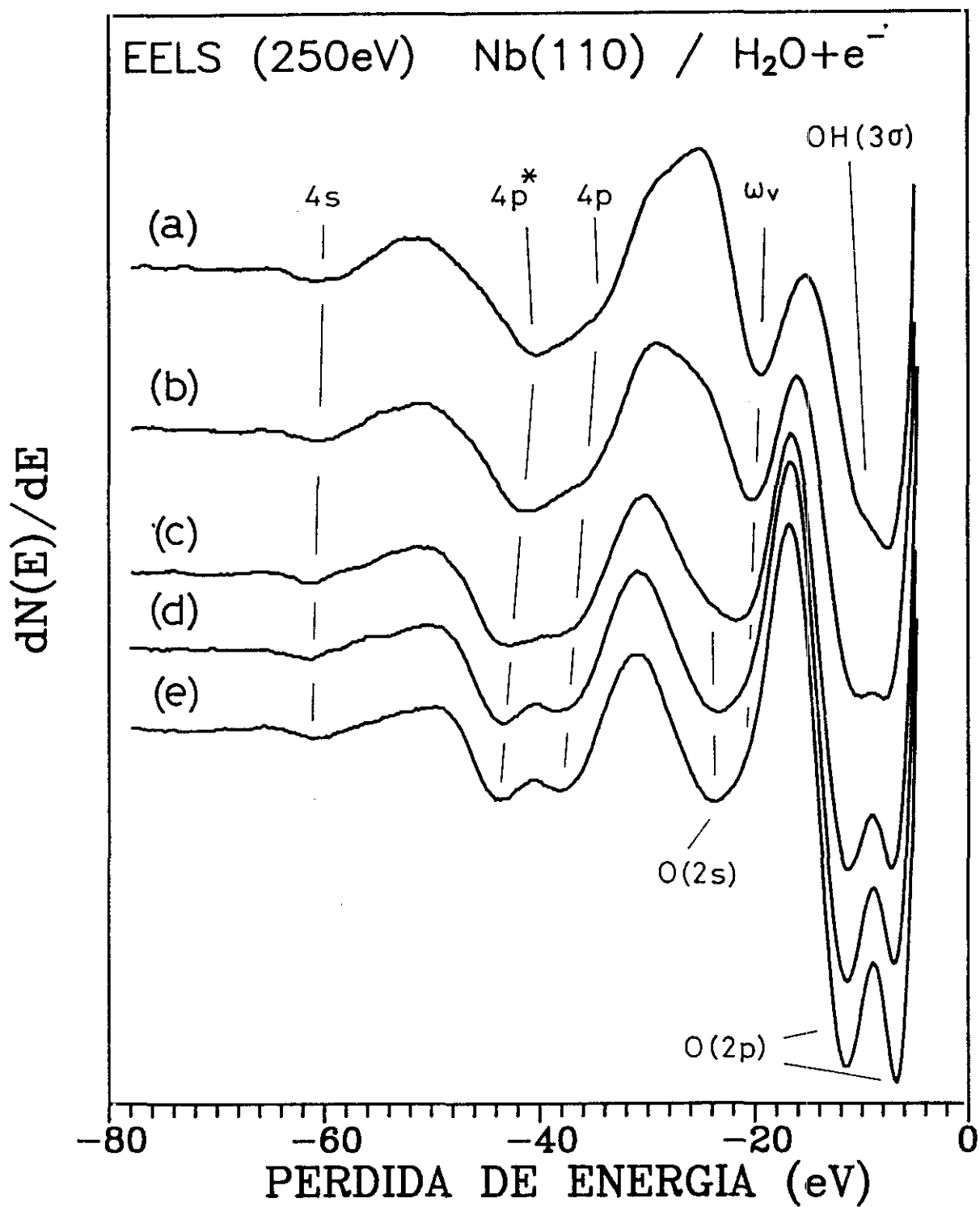


Fig.V.7. Variación de la estructura de pérdidas de energía del Nb(110) con la exposición a H₂O y dosis electrónicas de bombardeo crecientes.

H₂O, fig (c), (d) y (e), correspondientes a 120, 285 y 400 L de exposición, respectivamente, y dosis electrónicas de 0.65, 0.75 y 0.82 C/cm², el espectro presenta cambios importantes.

El nivel Nb(4p) se desplaza a mayor pérdida de energía electrónica, las dos estructuras de más baja energía aumentan de intensidad y se separan progresivamente hasta una diferencia de energías de 4.8 eV, fig (e) y, al mismo tiempo, la estructura correspondiente a la excitación del nivel 2s del oxígeno, O(2s), a los 23.5 eV comienza a desarrollarse, apantallando la de 21 eV. El espectro (c) representativo de la región V, con relación O/Nb = 3, indica que la estructura correspondiente al nivel Nb(4p) tiene una energía de 37.5 eV aproximadamente, y el Nb(4p*) de 42.7 eV, lo que implica un desplazamiento respecto de la superficie limpia de 4.8 y 3.3 eV, respectivamente. Las figuras (d) y (e) son las obtenidas en la región VI, a los 285 y 400 L de exposición, con una dosis electrónica de 0.75 y 0.82 C/cm², respectivamente. Las estructuras correspondientes al nivel Nb(4p) a 38.2 eV y Nb(4p*) a 43.5 eV están más resueltas, pudiéndose determinar con más precisión sus energías. Por tanto, el desplazamiento respecto del espectro limpio es de 5.5 eV para el nivel Nb(4p) y de 4.1 para el Nb(4p*). La oxidación ha producido que el nivel resonante esté a una energía de 5.3 eV por debajo del Nb(4p), mientras que en el espectro limpio la separación era de 6.7 eV. Para contaminaciones pequeñas de oxígeno en muestra el nivel Nb(4p) era muy ancho. Una mayor oxidación ha producido un estrechamiento de la banda debido a una mayor localización de los electrones por la oxidación. El desplazamiento de 5.5 eV para el nivel Nb(4p) concuerda exactamente con el desplazamiento medido por XPS para el Nb₂O₅. Así, puede concluirse que el estado del óxido final es el pentóxido de Nb para la exposición de H₂O con bombardeo electrónico.

Tabla V.2. Energía de las estructuras de pérdidas a distintas exposiciones de H₂O y dosis de bombardeo electrónico.

H ₂ O (L)	e ⁻ (C/cm ²)	O 2p	Nb w _s	OH 3σ	O 2p	Nb w _v	O 2s	Nb 4p	Nb 4p*	Nb 4s
0			8.6			18.0		32.7	39.4	59.5
40	4 · 10 ⁻³	7.5		10(*)		19.5		35(*)	40.4	60.6
45	0.18	7.7		10.2		20.2		36.3	41.1	60.6
120	0.65	7.1			11.3	21.8	23.8*	37.5	42.8	61.3
285	0.75	7.0			11.4	21*	23.4	38.4	43.5	61.3
400	0.82	6.7			11.5		23.7	38.2	43.5	61.0

(*) = valor estimado

Incertidumbre de los datos ± 0.4 eV, salvo para el nivel 4s ± 0.6 eV y los valores estimados (*) ± 1 eV.

El estudio de los espectros de pérdidas a diferentes energías del haz incidente permite variar la profundidad de penetración y estudiar los diferentes modos de crecimiento del óxido, pudiendo identificar las estructuras provenientes del óxido más superficial y la contribución del óxido de volumen en el espectro de pérdidas.

En la figura V.8. se representa los espectros de pérdida de energía a distintas energías del haz incidente ($75 < E_p < 450$ eV) registrados entre las curvas (d) y (e) de la figura anterior (exposición de H₂O ≈ 350 L y una dosis e⁻ de 0.8 C/cm²). Cada espectro se ha normalizado dividiendo por el valor de la intensidad de su pico elástico. A medida que aumenta la energía del haz incidente se observa un crecimiento de intensidad en casi todas las estructuras, tanto las correspondientes al Nb como las debidas al óxido, salvo en la de

menor pérdida de energía, -6,-7 eV, asignada a la transición del O(2p) al nivel de conducción. Hay que señalar que las dos pérdidas correspondientes al O(2p) presentan un comportamiento muy distinto en la variación de su intensidad en función de E_p . Mientras que la de mayor energía de pérdidas (-11.5 eV) aumenta en intensidad con la energía del primario, E_p , la de menor energía de pérdidas (-6,-7 eV) lo hace pero con la disminución de E_p .

El aumento de intensidad con la energía del haz incidente es consecuente con el aumento en profundidad de los electrones. La curva universal del recorrido libre medio, λ , de los electrones en función de la energía incidente (Sommerjai, 1981) muestra que la variación de λ para valores de E_p comprendidos entre 75 eV y 450 eV es de $\lambda = 5 \text{ \AA}$ hasta 10-11 \AA . Los valores del recorrido libre medio inelástico calculados para el Nb (Tanuma et al., 1988) da una variación de λ desde 7.5 \AA para 200 eV a 13.6 \AA para una energía de 500 eV. A los 400 eV $\lambda = 11.6 \text{ \AA}$, por lo que puede estimarse que para electrones con energía cinética de 440 eV, que es la energía de los electrones con - 10 eV de pérdidas para una energía del haz incidente de 450 eV, la mayor utilizada, será de 12 a 13 \AA . Asumiendo un recorrido libre medio de 11 a 13 \AA para el óxido, el incremento en intensidad con la energía de los electrones incidentes de la estructura debida al O(2p) a -11-12 eV así como la del O(2s) a aproximadamente -23 eV indica que el óxido se extiende al volumen hasta, por lo menos, este intervalo. La energía de pérdidas debido a la excitación del nivel Nb(4p) apenas se desplaza con el aumento de energía del haz incidente, lo que ocurriría si el óxido formado a mayor profundidad fuese de menor valencia. Considerando que la máxima precisión en la determinación de la energía es de 0.4 eV y que según (Rao et al., 1979) la diferencia de energía del nivel Nb(4p) cuando está en forma de NbO₂ o Nb₂O₅ es de 0.5 eV, no puede afirmarse que todo el volumen medido corresponda al

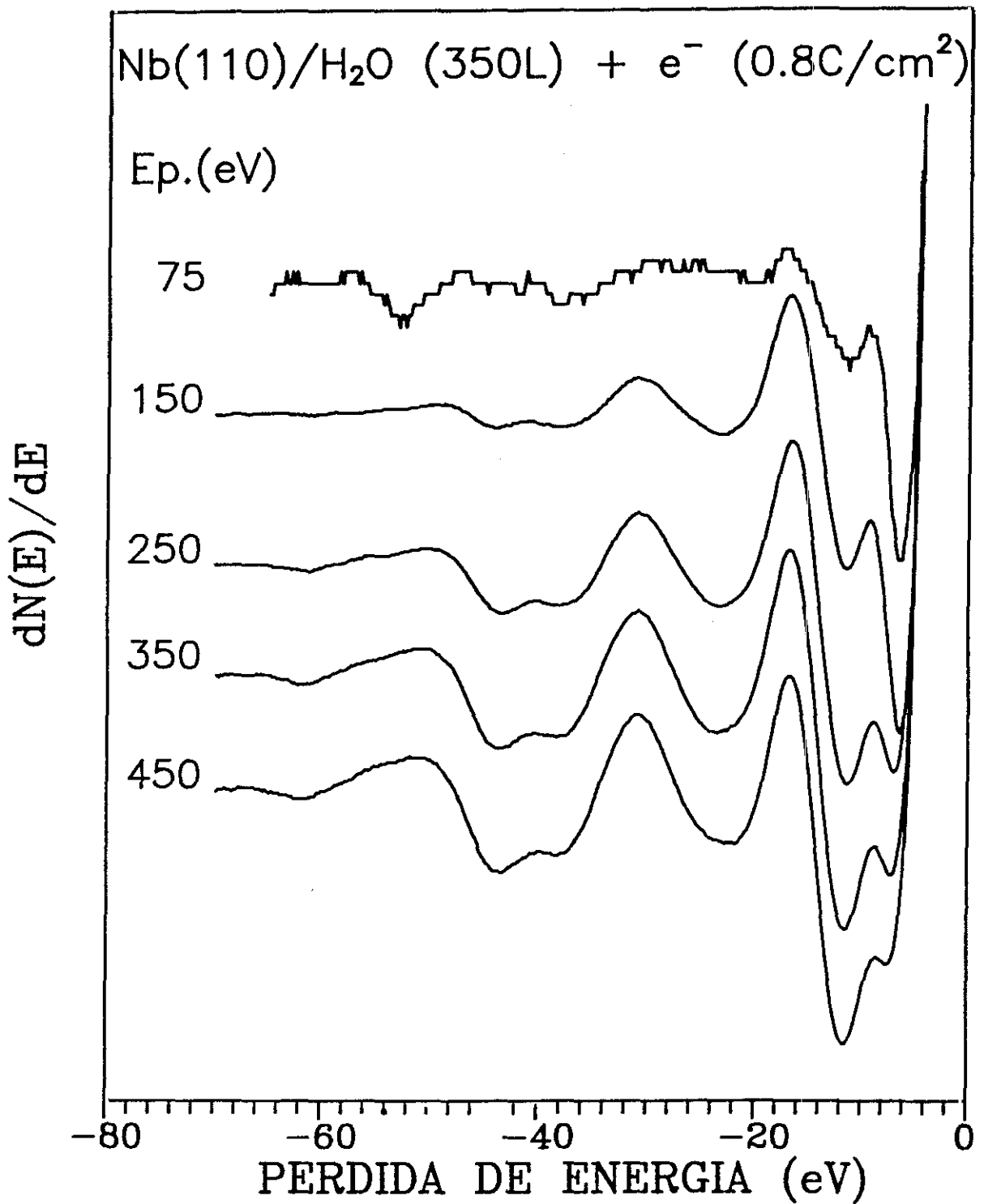


Fig.V.8. Variación de la estructura de pérdidas de energía a distintas energías del haz incidente ($75 \leq E_p \leq 450$ eV) para la superficie de Nb(110) expuesta a 285-370 L (H₂O) y 0.75-0.8 C/cm² de dosis electrónica de bombardeo.

óxido de máxima valencia. Lo que sí puede afirmarse es que el óxido existente en el volumen hasta por lo menos 11-13 Å corresponde a NbO_2 o Nb_2O_5 .

A diferencia del comportamiento de las estructuras anteriormente mencionadas, la estructura de -6.5 eV es mucho más intensa para una energía de los electrones incidentes de 75 y 150 eV que para las otras E_p y se desplaza en energía con la E_p hasta un valor de 7.5 eV para $E_p = 450$ eV. Se observa que disminuye de intensidad con el crecimiento de la E_p al mismo tiempo que aumenta la estructura de 11.5 eV, que no se desplaza con la energía del haz incidente (± 0.1 eV). El drástico crecimiento en intensidad para la estructura de 6.5 eV respecto de la de 11.5 eV cuando la energía del haz incidente disminuye sugiere que aquella es característica de las especies de óxido de superficie mientras que la de 11.5 es característica de las especies de óxido debajo de la superficie. En la tabla V.3. se resume los valores de las energías de las estructuras de pérdidas para la superficie de Nb(110) expuesta a H_2O en el intervalo de 285 a 370 L y dosis de bombardeo electrónico comprendido entre 0.75 y 0.8 C/cm^2 , en función de la energía del haz incidente, E_p .

Que las estructuras de pérdidas son características de la superficie de Nb, queda demostrado porque las energías de las transiciones son prácticamente constantes (± 1 eV) aunque varíe la energía del haz incidente, E_p .

Tabla V.3. Valores de las energías de las estructuras de pérdidas para la superficie de Nb(110) expuesta a H₂O en el intervalo de 285 a 370 L y dosis de bombardeo electrónico comprendido entre 0.75 y 0.8 C/cm², en función de la energía del haz incidente, Ep.

Ep(eV)	O(2p)	O(2p)	w _v	O(2s)	Nb(4p)	Nb(4p*)	Nb(4s)
75	6.5	11.5	20.4		38.3		
150	6.5	11.5	21*	23.3	38.2	44.0	61.5
250	7.0	11.5	21*	23.4	38.4	43.4	61.3
350	7.2	11.6	21*	23.5	38.0	43.6	61.9
450	7.5	11.6	21.7	24	38.5	43.5	61.9

* = valor estimado.

Incertidumbre de los datos ± 0.4 eV, salvo para el nivel 4s ± 0.6 eV y los valores estimados (*) ± 1 eV.

Nota: las estructuras debidas a la excitación de plasmones de volumen se encuentra solapada con las estructuras debidas al O(2s), por lo que forman una estructura ancha.

V.3.2 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL Nb(110) EXPUESTO A O₂.

A efecto de comparar los cambios en las estructuras de pérdidas de energía debido a la oxidación de Nb por la exposición a H₂O + e⁻ con la oxidación producida por la exposición a O₂ (+e⁻) para la misma superficie, en la figura V.9. se representa los espectros EELS para baja y alta exposición de O₂, con distintas dosis electrónicas. Las energías de las estructuras de pérdidas se resumen en la tabla

V.4.. El espectro (a) es de la superficie limpia. Los espectros (b) y (c) corresponden a una exposición de 30 y 25 L y dosis electrónicas de 0.02 y 1.3 C/cm², respectivamente, para una presión de O₂ media de 6 10⁻⁹mbar. La relación AES O/Nb es 1 para la menor dosis e⁻, y de 1.2 para la mayor (ver fig. V.3. curvas (b) y (a), respectivamente). Puede observarse la semejanza entre ambos espectros tanto por las energías de las estructuras (± 0.5 eV) como por la intensidad, a pesar de la diferencia en dosis electrónica. Las pérdidas debidas a la excitación de los niveles O(2p) tienen una energía de 7.4 y 10.9 eV. Al igual que en la exposición de H₂O, existe un desplazamiento de los plasmones de superficie y volumen a 18 eV de la superficie limpia con la contaminación de oxígeno a una energía de 19.8 eV (fig.V.9.(b)) y 20.1 eV (figV.9.(c)). Las pérdidas debidas a la excitación del Nb(4p) y Nb(4p^{*}) se encuentran alrededor de 34.9 y 40 eV, respectivamente, por lo que su desplazamiento respecto de la superficie limpia es de \approx 2.2 y 0.6 eV, respectivamente. También el Nb(4s) se desplaza 1 eV respecto de la superficie limpia. Los espectros (d) y (e) de la figura V.9. son representativos de una alta exposición de O₂ con mínima dosis electrónica (4.5 10⁻³ C/cm²), (d), y a más altas dosis (1.2 C/cm²), (e), obtenidos para una presión de O₂ de 6 10⁻⁸ mbar. Las correspondientes relaciones O/Nb son de aproximadamente 2 (curva (d) y 2.5 (curva (e)). Esta dos curvas son también muy semejantes, y se diferencian de las dos anteriores por la estructura a 21.2, 21.5 eV, que es muy ancha debido al crecimiento de otra estructura que aparece como un hombro alrededor de 24.5 eV, que se asigna a la excitación del nivel O(2s). Otra diferencia importante que presentan en el espectro de pérdidas es el desplazamiento de 2 eV a mayor energía del nivel Nb(4p) y del Nb(4p^{*}) respecto de los anteriores. El desplazamiento a mayor energía de ligadura del nivel Nb(4p) implica un estado de oxidación mayor, con un incremento de energía respecto de la superficie limpia de 4.3 eV y 2.6 eV para los niveles Nb(4p) y Nb(4p^{*}), respectivamente. El estado de oxidación final es, sin embargo inferior al obtenido para la exposición de H₂O + e⁻. Además, se observa un

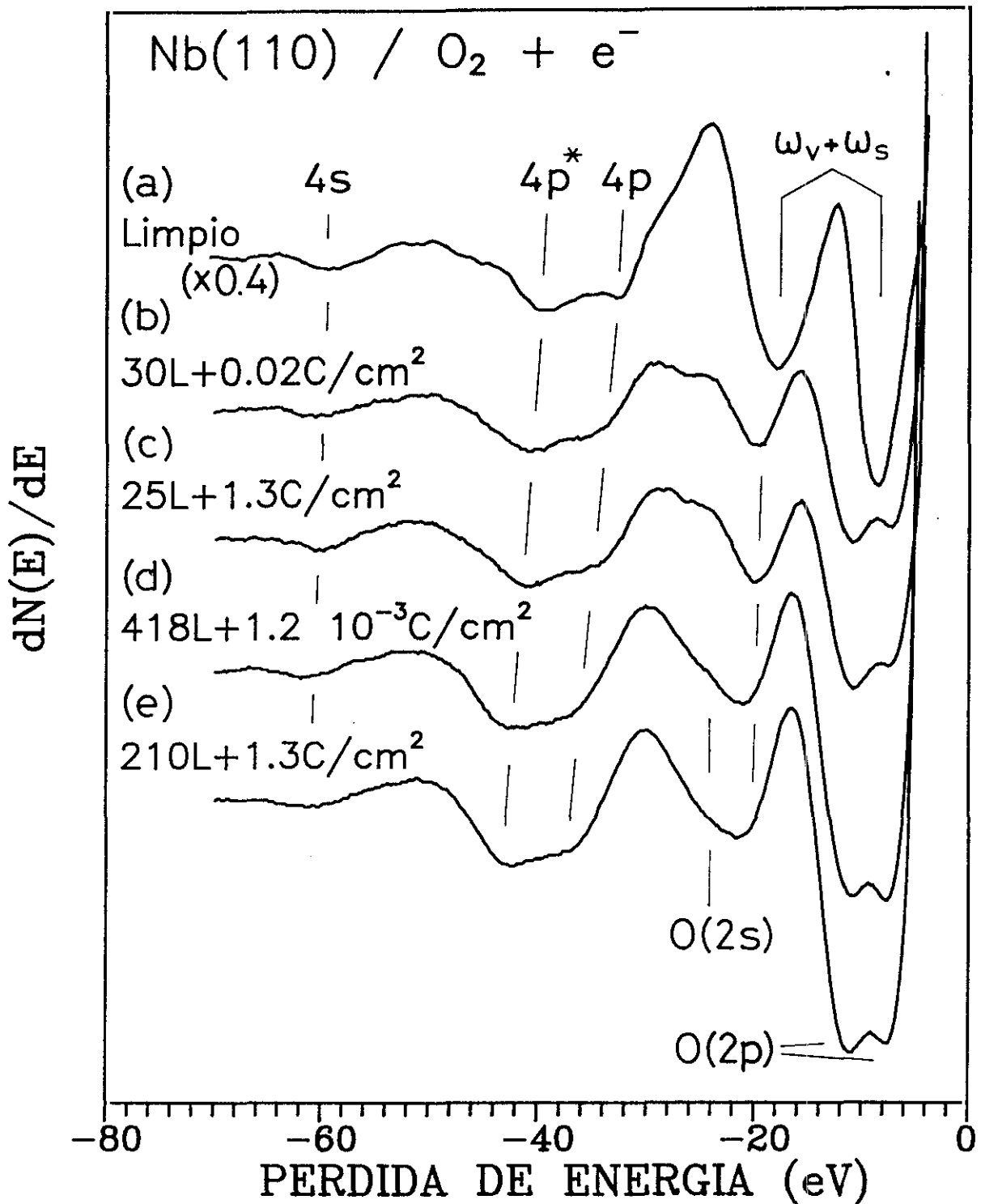


Fig.V.9. Espectros de pérdidas de energía (250 eV) del Nb(110) para baja y alta exposición de O₂, con distintas dosis electrónicas. A pesar de la diferencia de la dosis de bombardeo entre los espectros (b) y (c) para baja exposición y (d) y (e) para alta, existe una gran similitud en las estructuras de pérdidas que presentan.

crecimiento en intensidad de las estructuras correspondientes al O(2p), permaneciendo constante la diferencia de energía entre ambas ($3.5 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$).

Tabla V.4. Energías de las estructuras de pérdidas para bajas y altas exposiciones a O₂ y dosis de bombardeo electrónico.

O ₂	e ⁻	O(2p)	O(2p)	w _v	O(2s)	Nb(4p)	Nb(4p [*])	Nb(4s)
30	0.02	7.4	10.9	19.8		35 [*]	40.5	60.5
25	1.30	7.4	10.8	20.1		35 [*]	40.5	60.3
418	4 · 10 ⁻³	7.7	10.9	21.2	24.7 [*]	37 [*]	42.0	61.9
210	1.30	7.7	11.1	21.5	24.5 [*]	37 [*]	42.3	60.8

* = valor estimado

Incertidumbre de los datos $\pm 0.4 \text{ eV}$, salvo para el nivel 4s $\pm 0.6 \text{ eV}$ y los valores estimados (*) $\pm 1 \text{ eV}$.

Como se observó mediante AES, el bombardeo electrónico durante la exposición a O₂ no influye de forma importante en la estructura electrónica, como muestran los espectros de pérdidas, debido a que el estado de oxidación no varía. Los espectros de pérdidas para baja y altas exposiciones a O₂ difieren entre sí, pero el estudio comparativo a bajas exposiciones con dosis electrónicas de dos órdenes de magnitud de diferencia presenta estructuras electrónicas muy semejantes, de igual forma que a altas exposiciones.

En la figura V.10. se representa los espectros de EELS a diferentes energías del haz incidente, para la exposición de 200 - 300 L de O₂, y una dosis de 1.3 C/cm^2 , región V de la figura V.5.b., donde la relación O/Nb = 2.6 - 2.7 era prácticamente constante. Para energías crecientes del haz in-

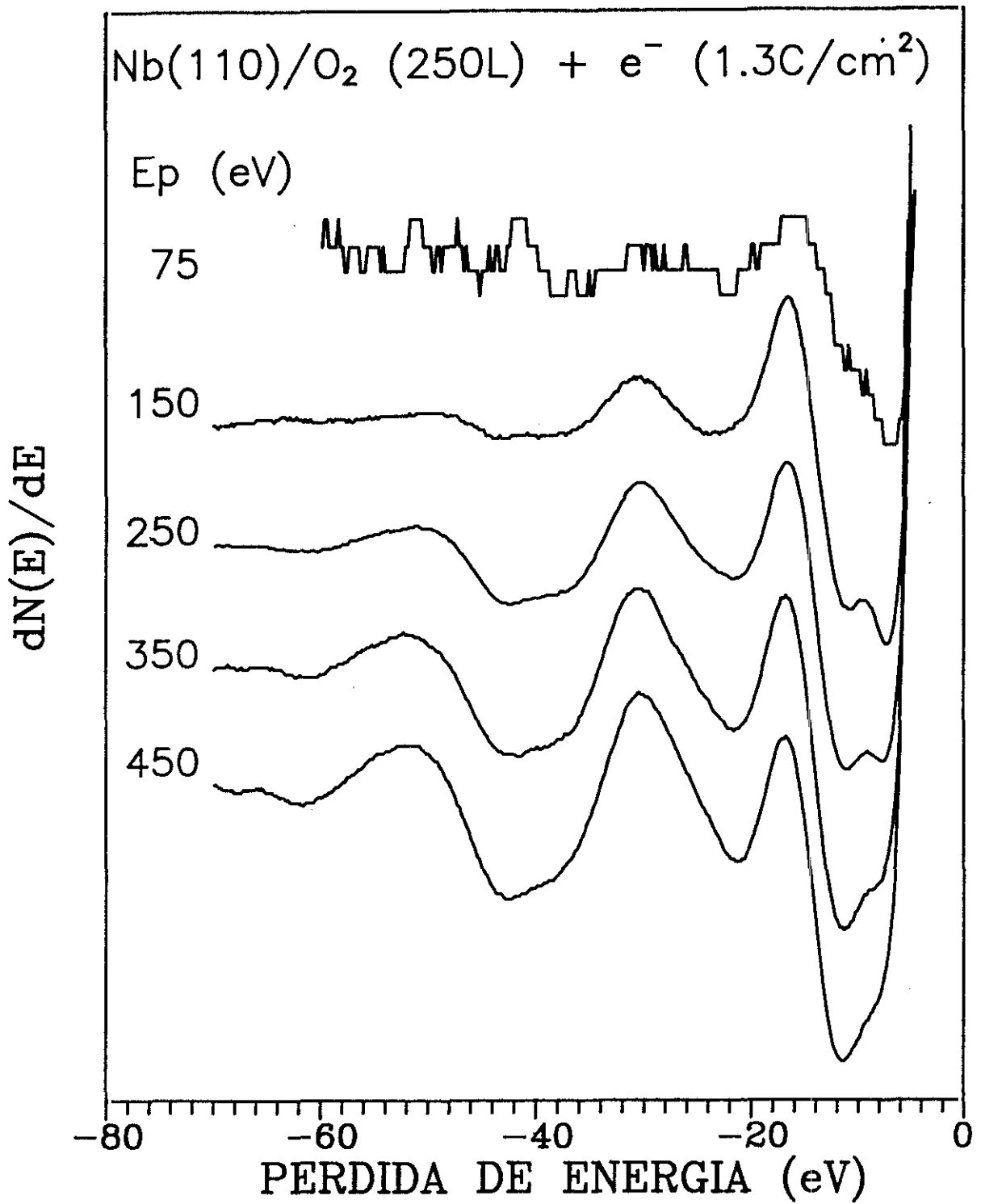


Fig.V.10. Espectros de pérdidas de energía a diferentes energías del haz incidente ($75 \leq E_p \leq 450$ eV) para la superficie de Nb(110) expuesta a 200-300 L de O₂ y 1.2-1.3 C/cm² de dosis electrónica de bombardeo.

cidente la intensidad de las pérdidas debidas a la excitación de los niveles Nb(4s) y Nb(4p) y del Nb(4p*) crecen, al igual que el O(2s), que a $E_p = 150$ eV, curva (a) el mínimo es muy ancho (21 - 24 eV) mientras que a mayores energías el mínimo está en 21.2 eV. La pérdida debida al nivel O(2p) a 10.7 eV, ($E_p = 150$ eV) se desplaza a 11.5 eV ($E_p = 450$ eV) con el crecimiento de la energía incidente, permaneciendo su intensidad casi constante a diferencia de la exposición de $H_2O + e^-$, que aumentaba en intensidad con la E_p pero su energía permanecía constante. Al mismo tiempo la pérdida del O(2p) a 6.9 eV para $E_p = 75$ eV y a 7.7 eV para $E_p = 250$ eV disminuye progresivamente en intensidad a medida que aumenta la E_p como sucedía con la exposición a $H_2O + e^-$ aunque con una intensidad relativa mucho menor. En la tabla V.5. se resumen los valores de las energías de las estructuras de pérdidas para el Nb(110) expuesto a O_2 entre 210 y 320 L y dosis de bombardeo electrónico de 1.2 a 1.3 C/cm² en función de la energía del haz incidente, E_p .

Tabla V.5. Energías de las estructuras de pérdidas para el Nb(110) expuesto a O_2 entre 210 y 320 L y dosis de bombardeo electrónico de 1.2 a 1.3 C/cm² en función de la energía del haz incidente, E_p .

E_p (eV)	O(2p)	O(2p)	w_V	O(2s)	Nb(4p)	Nb(4p*)	Nb(4s)
75	6.9	10*	22.1		36.5		
150	7.3	10.7	21*	23.6	37.2	43.2	60.0
250	7.7	11.1	21.5	24.5*	37.1	42.3	60.8
350	7.7	11.3	21.6		37.2	42.5	61
450	7.9	11.5	21.2		37*	42.6	61.7

* = valor estimado.

Incertidumbre de los datos ± 0.4 eV, salvo para el nivel 4s ± 0.6 eV y los valores estimados (*) ± 1 eV.

V.3.3. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL Nb(110) EX- PUESTA A H₂ CON OXIGENO PREADSORBIDO.

La formación de radicales OH es fácilmente obtenible a partir de la exposición de H₂ en superficies metálicas con O₂ preadsorbido. El presente estudio pretende comparar la estructura electrónica de EELS de la adsorción de H₂ en Nb(110) con oxígeno preadsorbido con la estructura del Nb(110) expuesto a H₂O.

Los experimentos de la adsorción de H₂ en Nb(110) se han realizado a una presión de $3 \cdot 10^{-8}$ mbar constante en el sistema, para una superficie que presentaba una contaminación inicial de oxígeno de 0.5 de monocapa, ML, (O/Nb = 0.34), después del flash inicial de limpieza. En la figura V.11., curvas (a)-(e), se representan los espectros de pérdidas para dosificaciones crecientes de H₂ obtenidos sucesivamente con una energía del haz incidente de 250 eV, y una corriente en muestra de $-0.1 \mu\text{A}$. Alternando con los espectros de EELS se registraron espectros AES (2KeV, $-0.6 \mu\text{A}$) con el fin de controlar las variaciones de la cantidad de oxígeno en muestra. A pesar de medirse un nivel de contaminación en el espectro de masas menor de $4 \cdot 10^{-3}$ para los contaminantes principales, H₂O, CH₄, CO y CO₂, a los 240 L de exposición a H₂ la relación O/Nb había aumentado de 0.34 a 0.48, además de observarse una contaminación de carbono de 0.08. El espectro (f) de la figura V.11. es el obtenido a los 260 L de exposición con el haz deflectado en un punto de la superficie que no había sido bombardeada previamente. La contaminación de oxígeno y carbono posterior al espectro daba una relación O/Nb de 0.4 y C/Nb de 0.07.

Las estructuras de pérdidas debidas a la excitación de los niveles internos, el Nb(4s) a -60.3 eV, el Nb(4p*) a -40.3 eV y el Nb(4p) a aproximadamente 34 eV no sufren variaciones apreciables con la exposición, mientras que las estructuras debidas a la excitación de plasmones se ven, por una parte, disminuidas en intensidad progresivamente con la exposición, y

por otra, desplazadas en energía. La pérdida de -8.1 eV para 24 L de exposición se desplaza 0.5 eV a energías menores para una exposición de 260 L, mientras que la de -18.8 eV se desplaza en la misma cantidad, pero a mayor energía. Además, se observa un hombro alrededor de los -9 eV. Esta estructura se observa más claramente a una energía incidente de 75 eV, representado en la figura V.12. para una exposición de 160 L, junto con los espectros obtenidos a mayores energías incidentes . Para $E_p = 75$ eV las estructuras de menor energía se encuentran a -6.9 y -10 eV, observándose una única estructura a -8.8 eV para $E_p = 350$ y 450 eV. Hay que resaltar que a 90 L de exposición y $E_p = 75$ eV, esta estructura es también única, es decir, la doble estructura no aparece desde el principio y su energía es -7.3 eV cuando la relación O/Nb es de 0.4, mientras que para 160 L, la relación O/Nb es de 0.48. Para 270 L sin bombardeo electrónico previo la estructura de baja energía es también doble presentando una concentración de O/Nb = 4. Esto demuestra que, por una parte, la doble estructura aparece a exposiciones mayores de 100 L de H_2 , y por otra que la estructura entre -9.5 y -10 eV es la correspondiente a la formación de radicales OH, como se observó en la adsorción de H_2O con mínimo bombardeo electrónico, asignándose esta pérdida a la excitación del $OH(3\sigma)$ y no es debida a la contaminación de oxígeno en la muestra. La estructura a -7.7 eV podría asignarse a la excitación del nivel 1s del hidrógeno, $H(1s)$ cuya energía de ligadura, según los experimentos de fotoemisión (cap. IV) es de 6.4 eV. A esta estructura también contribuyen los plasmones de superficie. En la tabla V.6. se resume los valores de energía de las estructuras de pérdidas de la superficie $Nb(110) + 0.5 ML(O_2)$ a exposiciones crecientes de H_2 , y en la tabla V.7. las energías de las estructuras observadas en función de la energía del haz incidente para las exposiciones comprendidas entre 160 y 200 L(H_2).

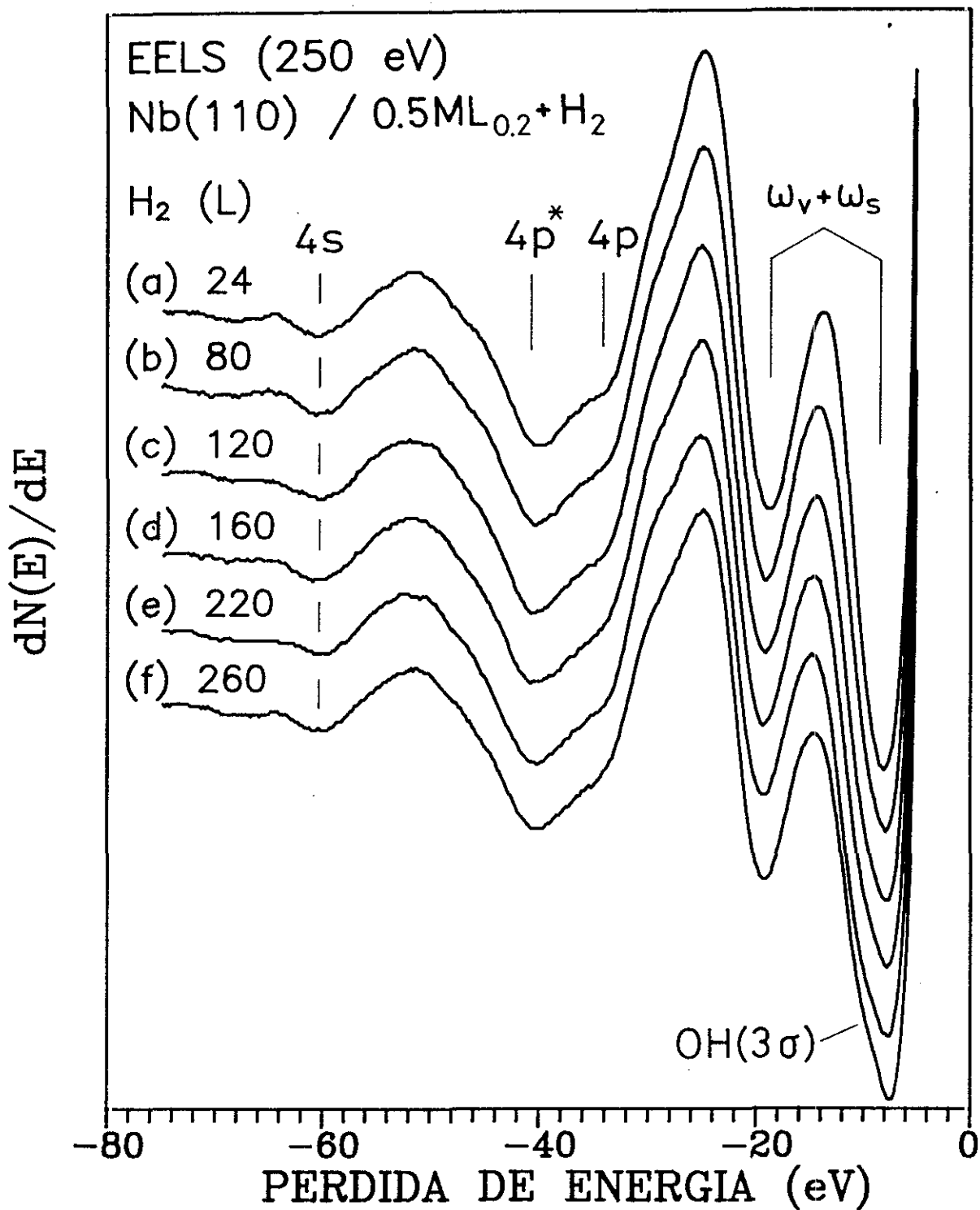


Fig.V.11. Espectros de pérdidas de energía de la superficie de Nb(110) con una contaminación de 0.5 monocapa de oxígeno, para distintas exposiciones de H₂.

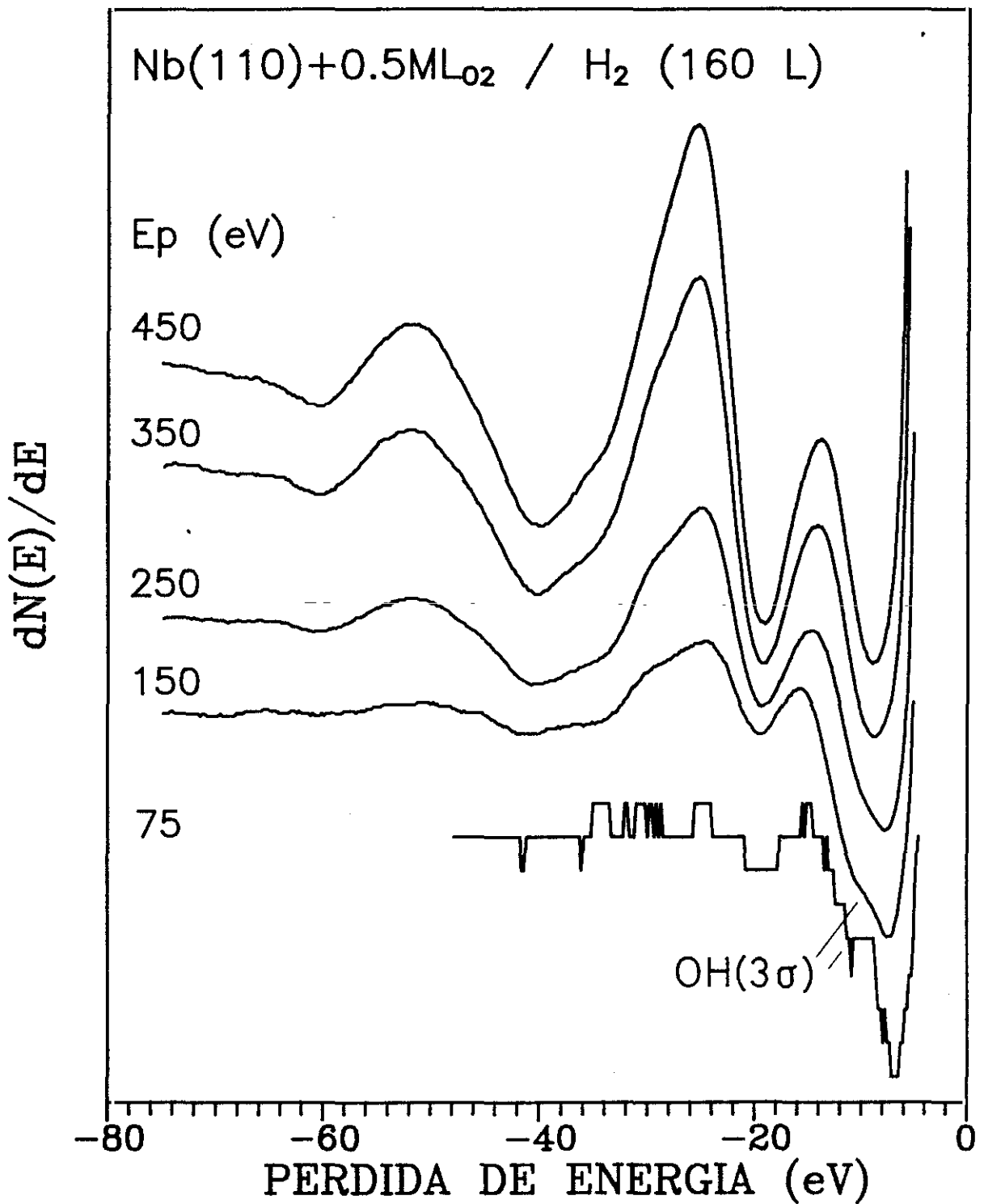


Fig.V.12. Espectros de pérdidas de energía, a distintas energías del haz incidente ($75 \leq E_p \leq 450$ eV) para 160-220 L de exposición a H₂ para la superficie de Nb(110) expuesta a 0.5 monocapa de oxígeno.

Tabla V.6. Energía de las estructuras de pérdidas de la superficie Nb(110) + 0.5 ML(O₂) a exposiciones crecientes de H₂.

H ₂ (L)	H(1s)	w _S	OH(3σ)	w _V	Nb(4p)	Nb(4p*)	Nb(4s)
24		8.1		18.8	33.5	39.9	60.5
80	7.9			19.1	33.4	40.1	60.3
120	7.9			19.1	34.3	40.1	60.2
160	7.8		9.6*	19.2	34*	40.3	60.5
220	7.7		9.7*	19.3	34*	40.2	60.2
260	7.6		9.5*	19.3	34*	40.1	60.3

* = valor estimado.

Incertidumbre de los datos ± 0.4 eV, salvo para el nivel 4s ± 0.6 eV y los valores estimados (*) ± 1 eV.

Tabla V.7. Energía de las estructuras de pérdidas para la superficie de Nb(110) + 0.5 ML(O₂) expuesta entre 160 y 200 L de H₂ a distintas energías del haz incidente.

Ep(eV)	H(1s)	w _S	OH(3σ)	w _V	Nb(4p)	Nb(4p*)	Nb(4s)
75	6.9		10.0	19.3			
150	7.4		10*	19.4	34*	41.0	60.6
250	7.8		9.6*	19.2	34*	40.3	60.5
350		8.8		19.2	34*	40.1	60.5
450		8.9		19.2	34*	39.9	60.5

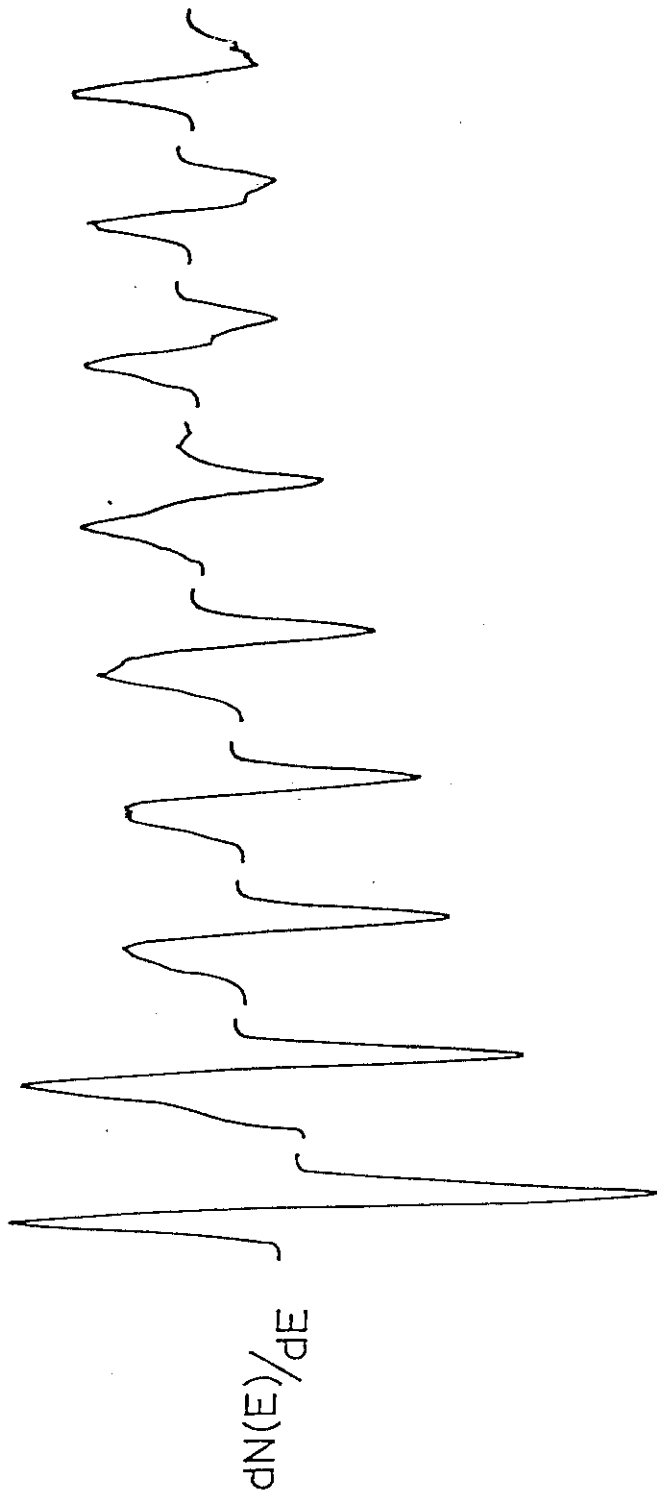
* = valor estimado.

Incertidumbre de los datos ± 0.4 eV, salvo para el nivel 4s ± 0.6 eV y los valores estimados (*) ± 1 eV.

V.4. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA AES DEL Nb(110) DURANTE LA OXIDACION INDUCIDA POR BOMBARDEO ELECTRONICO DE LA SUPERFICIE EXPUESTA A H₂O.

La figura V.13. muestra la evolución de la transición Auger $M_{4,5}N_{2,3}V$ del Nb a 167 eV de energía en el modo derivativo $dN(E)/dE$ durante la adsorción de H₂O bajo bombardeo electrónico y correspondiente a las distintas regiones observadas en las figuras V.5.a y V.5.b. Para una relación O/Nb menor que 0.4 (región I), aproximadamente, la forma de la transición es la característica del Nb limpio, en la que solamente se observa una disminución de intensidad, indicando que se está formando una fase quimisorbida, probablemente con alguna cantidad de oxígeno difundido en el volumen. A mayor relación O/Nb empieza a aparecer una estructura desplazada en -4 eV de energía cinética respecto de la transición Nb($M_{4,5}N_{2,3}V$), y aumenta de intensidad cuando la relación O/Nb crece (regiones II-VI). Este nuevo pico se debe a la transferencia de electrones Nb(4d) de la banda de valencia en el Nb metálico al oxígeno, y al papel de los electrones O(2p) en la nueva transición Auger Nb(MN)O(V). El desplazamiento químico observado en AES es el desplazamiento resultante de los tres niveles implicados en la transición. En la transición $M_{4,5}N_{2,3}V$ los electrones implicados provienen de los niveles 3d ($M_{4,5}$), 4p ($N_{2,3}$) y la banda de valencia, V, con electrones 4d, principalmente, y 4s. Los niveles 3d y 4p se desplazan hacia mayor energía de ligadura con la oxidación como prueban los datos obtenidos por XPS que se muestran en la tabla V.8.. En la tabla V.8. también se han incluido los aumentos en energía de los niveles 4p ($\delta 4p$) y 3d ($\delta 3d$) respecto de la superficie limpia, calculados según los valores dados en las referencias.

A.E.S. (Nb (M₅N₂₃V))



O/Nb	0.4	0.8	1.6	1.9	2.2	2.7	4.2	4.4	4.8
EXP. H ₂ O	0.4	5.3	8	9	10.5	80	450	480	500
(L)									
DOSIS	0.29	3	5.4	6.3	7.2	50	110	140	150
ELECTRONICA									
(10 ⁻² C/cm ²)									

Fig.V.13. Evolución de la transición Nb(M₄₅N₂₃V) de 167 eV en las distintas etapas de la oxidación inducida por bombardeo electrónico del H₂O en la superficie de Nb(110).

Tabla V.8. Energías de ligadura de los niveles 4p y 3d medidos por XPS (referencias indicadas) para el Nb y sus óxidos. Los valores $\delta 4p$ y $\delta 3d$ son las diferencias de energía de los niveles 4p y 3d, respectivamente, de los óxidos de Nb respecto del Nb metálico limpio.

Ref.	$4p_{3/2}$	$4p_{1/2}$	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	$\delta 4p$	$\delta 3d$
Nb	(a)	30.8	32.6	202.3	205.0	
	(c)			202.2	205.0	
NbO	(b)	34.3		204.2	206.9	3.5 1.9
	(c)			204.0	206.8	1.8
NbO ₂	(b)	35.8		207.3	210.0	5 5
	(c)			206.0	208.8	3.8
Nb ₂ O ₅	(b)	36.3		207.9	210.6	5.5 5.6
	(c)			210.3	213.1	8.1

Ref.(a) Fuggle y Martenson (1980)

(b) Rao et al. (1979)

Rao et al. (1980)

(c) Karulkar y Nordman (1980)

La energía de la nueva transición vendrá dada por:

$$\delta E = E_{[Nb(MN)O(V)]} - E_{[Nb(MNV)]} = \delta E_{3d} - \delta E_{4p} - E_{O-V}$$

Los desplazamientos en energía de los niveles 3d y 4p son muy equivalentes (salvo para el NbO cuya diferencia es de 1.5 eV), por lo que la energía de la nueva transición depende fundamentalmente de la diferencia de energía entre el nivel O(2p) y la banda de valencia del Nb. Los experimentos de fotoemisión presentados en el capítulo IV para la exposición a O₂ ponían de manifiesto que la densidad electrónica debida al O(2p) comenzaba a 4 eV y tenía su máximo a 5.7 eV por debajo del nivel de Fermi, y la densidad electrónica de los niveles Nb(4d) tenía su mayor contribución desde el nivel de Fermi, 0 eV a 2 eV por debajo de él, con lo que la diferencia de energía estimada es de 4 a 5 eV. Según los datos de XPS (Bearden et al., 1967) la diferencia en energía entre el nivel O(2p) y la banda de valencia del Nb es de 4 eV.

Para las más altas exposiciones y bombardeo electrónico, domina la transición que implica los electrones O(2p) y la forma de la transición Nb(MN)O(V) concuerda con la del Nb₂O₅ (Lin et al., 1979 y Karulkar, 1981). De esta forma se puede concluir, junto con los resultados de EELS, que el óxido superficial final es el Nb₂O₅.

Cuando la superficie de Nb se expone a O₂ bajo bombardeo electrónico las formas de la estructura del Nb(MNV) son similares a las obtenidas en la exposición de H₂O para las correspondientes relaciones de O/Nb, y son características de la oxidación. Sin embargo, para la exposición a O₂ + e⁻, la relación O/Nb final alcanzada es de 2.7, menor que para la exposición a H₂O + e⁻, como se vió en la figura V.5.b.. La forma de la transición es, pues, semejante a la observada para la relación O/Nb = 2.7 de la figura V.13. para el H₂O.

De la misma forma que se observan variaciones con la oxidación en la estructura del Nb(M₄₅N₂₃V) a 167 eV, también las otras transiciones Auger se ven afectadas, y se desplazan o aparecen estructuras dobles. En las figuras V.14 y V.15. se han representado algunos de los espectros AES del Nb expuesto, respectivamente, a H₂O y O₂, y a distintas dosis de bombardeo

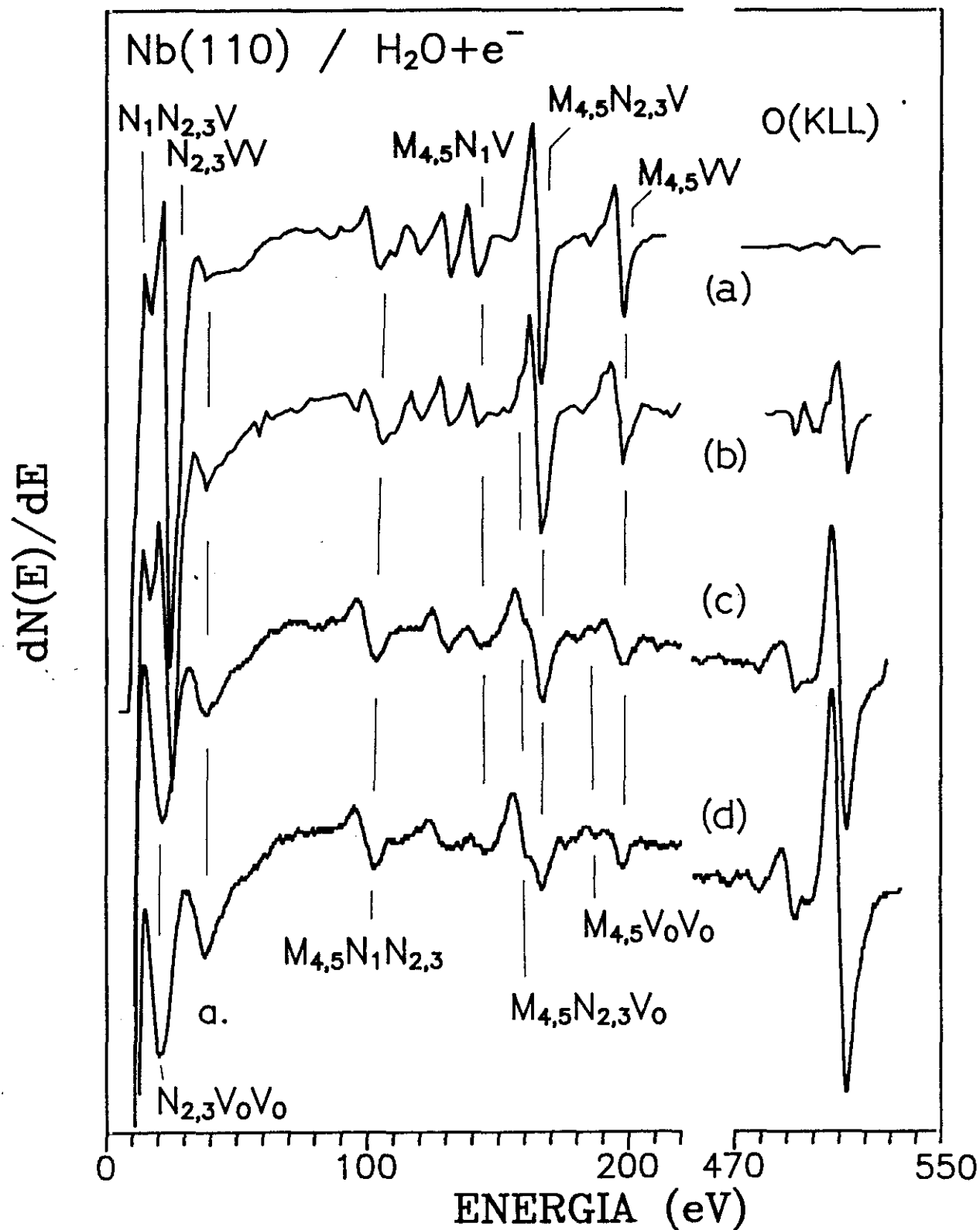


Fig.V.14. Espectros de las transiciones Auger Nb(NNN), Nb(MNN) y O(KLL) para la superficie de Nb(110) limpia (a), y a distintas exposiciones de H₂O y bombardeo electrónico: (b) es el obtenido a 5 L + 0.02 C/cm², (c) para 80 L + 0.5 C/cm² y (d) a 450 L + 1 C/cm².

electrónico. La figura V.14.(a) muestra el espectro de la superficie con la mínima contaminación de oxígeno ($O/Nb = 0.06$). El espectro (b) es el obtenido después de exponer la superficie a 5 L de H_2O y una dosis de $0.02 C/cm^2$ sin presión de H_2O en el sistema. La relación O/Nb que presenta es de 0.5 y sería el representativo de la formación de grupos OH. Los espectros Auger completos de la superficie de Nb mucho más oxidada por la exposición simultánea de $H_2O + e^-$ se representan en las curvas (c) para 80 L (H_2O) y $0.5C/cm^2$ ($O/Nb = 2.7$) y (d) para 450 L (H_2O) y $1 C/cm^2$ ($O/Nb = 4.2$). Todos los espectros AES se han normalizado a la intensidad pico a pico de la transición $Nb(M_{4,5}N_{1,2,3})$ de 103 eV por ser la transición que, además de ser importante en cuanto a su intensidad, los electrones de la banda de valencia no intervienen, ya que son éstos los que modifican muy significativamente la forma del pico Auger.

En la figura V.15. se representan las transiciones AES del Nb y la transición $O(KLL)$ para la superficie con una contaminación inicial de oxígeno de ≈ 0.5 monocapa ($O/Nb = 0.3$), espectro (a), y a distintas exposiciones de O_2 y bombardeo electrónico: el espectro (b) corresponde a 70 L(O_2) y $6 \cdot 10^{-2}C/cm^2$, cuya relación O/Nb es 1.4, el espectro (c) es el obtenido a 460 L(O_2) y $4 \cdot 10^{-2}C/cm^2$ por lo que es representativo de la saturación de O_2 con poco bombardeo electrónico ($O/Nb = 2.3$), y el espectro (d) es el correspondiente a la saturación para altas dosis electrónicas obtenido a 380 L(O_2) y $1.3 C/cm^2$ ($O/Nb = 2.7$). Puede comprobarse que este espectro es similar al (c) de la figura V.14., para sólo 80 L(H_2O) y $0.5 C/cm^2$, ya que la relación O/Nb es aproximadamente la misma (2.7).

Con la oxidación, puede observarse en los espectros AES que, tanto para la exposición a H_2O+e^- como a O_2+e^- , la transición $Nb(N_{1,2,3}V)$ a 17 eV desaparece y la $Nb(N_{2,3}VV)$ a 25 eV además de disminuir drásticamente de intensidad, se desplaza progresivamente a menor energía, hasta ≈ 21 eV. Las transiciones $Nb(M_{4,5}N_1V)$ a 142 eV y $Nb(M_{4,5}VV)$ a 198 eV se des

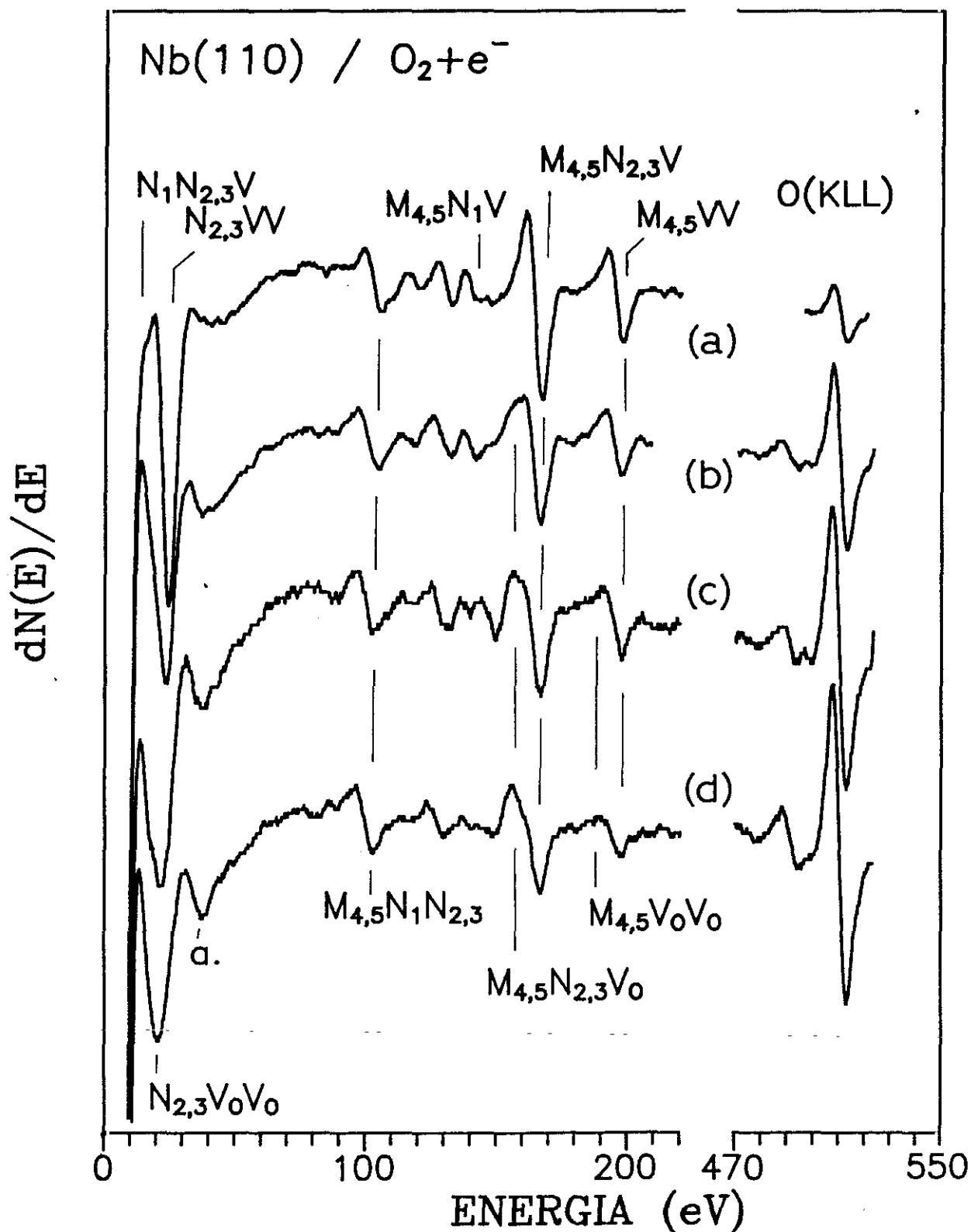


Fig.V.15. Espectros de las transiciones Auger Nb(NNN), Nb(MNN) y O(KLL) para la superficie de Nb(110) con una contaminación de oxígeno de 0.5 monocapa (a) y a distintas exposiciones de O₂ y bombardeo electrónico: (b) 70 L + 6 10⁻² C/cm², (c) 460 L + 4 10⁻² C/cm² y (d) 380 L + 1.3 C/cm².

doblan, presentando esta última una nueva estructura debida al óxido a $\approx 6\text{eV}$, mientras que en la otra no puede determinarse esta energía del óxido debido a que a su pequeña intensidad se le añade la disminución tan importante que experimentan con la oxidación. Las otras transiciones $\text{Nb}(M_{4,5}N_{1,2,3})$ a 105 eV y $\text{Nb}(M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3})$ a 132 eV se desplazan de 1 a 2 eV. El gran desplazamiento relativo observado en los picos de valencia (4 eV) o la aparición de nuevas estructuras para las transiciones en las que la banda de valencia se ve implicada sugiere, de acuerdo con lo anterior, que se debe, principalmente, a la diferencia de densidad de estados en la banda de valencia entre el óxido y el metal limpio.

La transición identificada como una emisión Auger Super-Coster Kronig y en la que la banda de valencia interviene dos veces, $\text{Nb}(N_{2,3}VV)$ a 25 eV, que es la más intensa para la superficie de Nb limpia, tiene especial interés por su alta sensibilidad a la variación del entorno químico, viéndose muy afectada. En la figura V.16. se representa la evolución de esta transición con la oxidación inducida por bombardeo electrónico de la superficie expuesta a H_2O , para distintos puntos de la curva de la figura V.5.a y b. e identificadas por su relación O/Nb. Puede observarse como va desapareciendo como consecuencia de la despoblación de los electrones Nb(4d) al tiempo que se desplaza y se ensancha. Por una parte, el nivel Nb(4p) se desplaza con la oxidación como se observó mediante EELS, y por otra, la oxidación supone una transferencia de electrones del Nb al oxígeno lo que implica una disminución de la densidad electrónica de la banda de valencia como se observó en UPS. Esta disminución de electrones Nb(4d) simultánea al aumento de electrones en la banda de valencia del oxígeno supone que la transición SCK $\text{Nb}(N_{2,3}VV)$ se ve progresivamente sustituida por la $\text{Nb}(N_{2,3})\text{O}(V)\text{O}(V)$ en la que los electrones de la banda de valencia del oxígeno, O(V), intervienen en la transición. La diferencia de energía de la transición SCK para la superficie limpia y oxidada puede estimarse con un cálculo sencillo. Teniendo en cuenta que el valor calculado para la super-

ficie limpia es de 25 eV, y las energías del nivel 4p medida por EELS para la superficie oxidada y la energía del O(2p) medido por UPS, se obtiene:

$$E = E(4p) - 2E(O_{2p}) - E_{int} - W_F = 38.4 - 2 \times 6 - 1.5 - 4.5 = 20.4 \text{ eV}$$

donde $E(4p) = 38.4 \text{ eV}$ (EELS), $E(4d) = 1$ (UPS) y $W_F = 4.5 \text{ eV}$, la función de trabajo del analizador, y $E_{int} = 1.5 \text{ eV}$ la energía de interacción de Coulomb para los huecos 4d, tomando el mismo valor que para la superficie limpia (cap.III).

La diferencia de energía de la transición para la superficie limpia ($Nb(N_{23}VV)$) y oxidada ($Nb(N_{23})O_V O_V$) debe ser aproximadamente 4.6 eV, considerando que la energía de interacción de los huecos 4d (E_{int}) y de los huecos O(2p) (E_{int}') son aproximadamente iguales. Efectivamente, el desplazamiento observado experimentalmente es de $4 \pm 1 \text{ eV}$, fig.V.16.

En la región de baja energía del espectro AES de la superficie limpia también se observa una estructura a mayor energía de la transición SCK de 25 eV que se explicaba en el capítulo III en términos de un proceso de autoionización iniciado por la excitación del nivel localizado Nb(4p) a $\approx 6 \text{ eV}$ por encima de su energía de ionización. Esta estructura que es muy ancha para la superficie limpia, 36-46 eV, debido a los multipletes de estado final, con la oxidación también se estrecha, pero no experimenta un desplazamiento observable (figura V.16). Sin embargo, en lugar de disminuir de intensidad con la oxidación como la SCK crece drásticamente. Puesto que esta estructura se debe a un proceso de recombinación directa en el que toda la energía de excitación se transfiere completamente de la capa Nb(4p) a los electrones Nb(4d), en el caso de la superficie oxidada y considerando que en este caso los electrones Nb(4d) se han transferido a la banda de valencia del oxígeno, la energía de excitación será transferida a los electrones de la banda 2p del oxígeno. Puesto que el nivel Nb(4p*) se desplaza

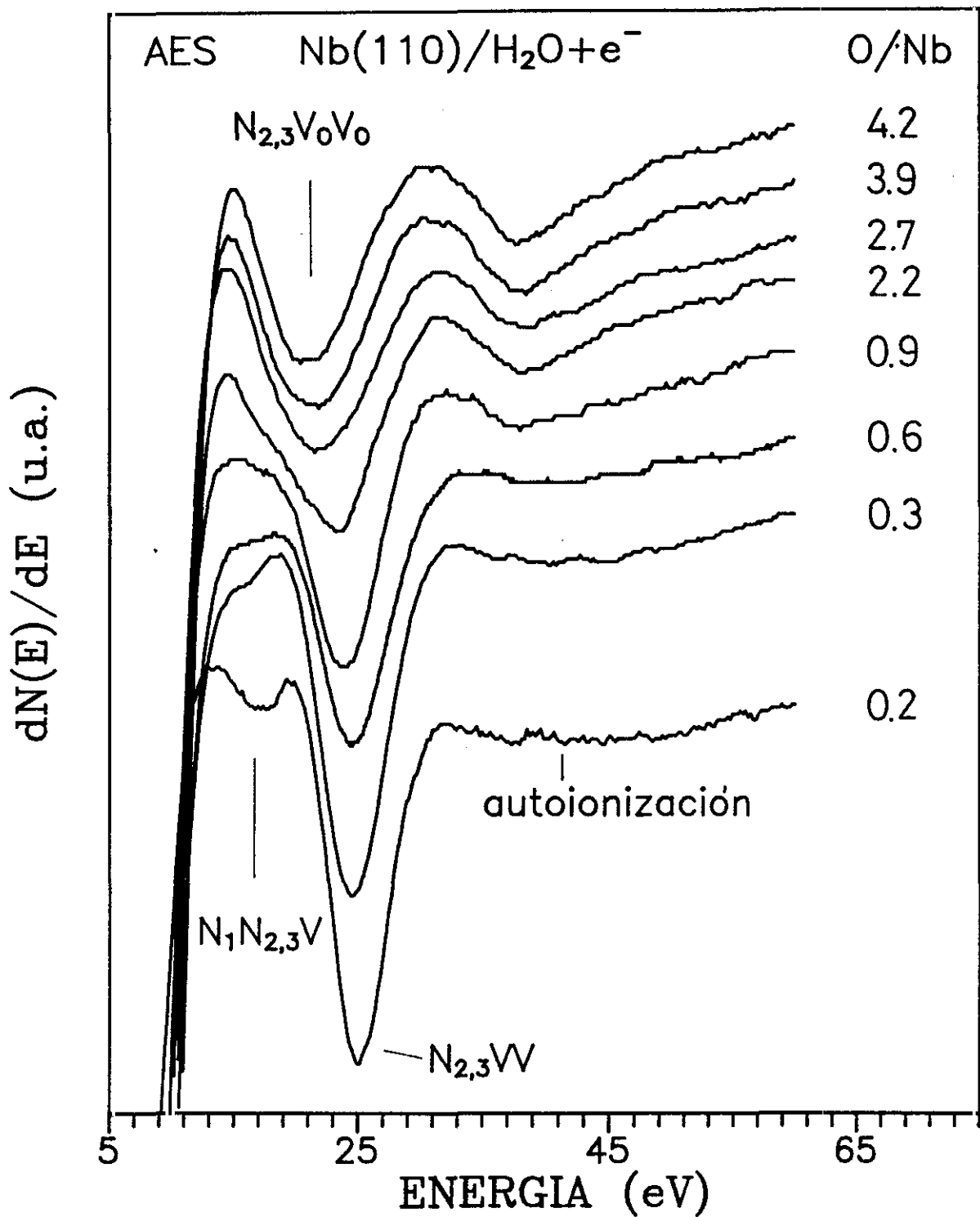


Fig.V.16. Región de baja energía de los espectros Auger del Nb(110) para las distintas etapas de la exposición a H₂O + e⁻ de las figuras V.5.

4 eV hacia mayor energía de ligadura en el óxido formado con la exposición de $H_2O + e^-$, y ahora los electrones que están implicados son los $O(2p)$ del oxígeno a ≈ 6 eV, en lugar de los $4d$ del niobio a 1 eV por debajo del nivel de Fermi, lo mucho que se desplazará respecto de la superficie limpia será 1 eV. Efectivamente, a diferencia del desplazamiento de 4 ± 1 eV para la transición SCK, para la autoionización apenas se observa un desplazamiento importante, por la estructura tan ancha que presenta para la superficie limpia.

V.5. TRATAMIENTO TERMICO DE LA CAPA ADSORBIDA.

En este apartado se estudia la estabilidad del óxido con la temperatura, tanto para el óxido formado por bombardeo electrónico del H_2O , como para el O_2 a efectos comparativos.

En la figura V.17. se muestra la variación de la estructura $Nb(MNV) + Nb(MN)O(V)$ con la temperatura después de exponer a 500 L de H_2O bajo bombardeo electrónico con una dosis de 1 C/cm^2 . En ella se han registrado repetitivamente la señal AES en derivada para una rampa de crecimiento de la temperatura de 2 K/s. Las temperaturas indicadas corresponden a la temperatura de la superficie al comienzo del registro de la estructura. Se observa que la variación que sufre la estructura del $Nb(MNV)$ a 167 eV con la oxidación es reversible. El incremento de temperatura de la superficie produce bien la desorción de oxígeno o disociación del óxido y su difusión en el volumen, por lo que la estructura presenta los cambios inversos de la figura V.13., hasta la temperatura de 650 K en la que desaparece toda la fase oxidada. Sin embargo, el espectro AES de la superficie presenta una contaminación de oxígeno con una relación $O/Nb \approx 0.4$ debida al oxígeno diluido en el volumen. La temperatura de desorción del óxido coincide con la obtenida mediante EELS cuando se realiza el mismo tratamiento térmico.

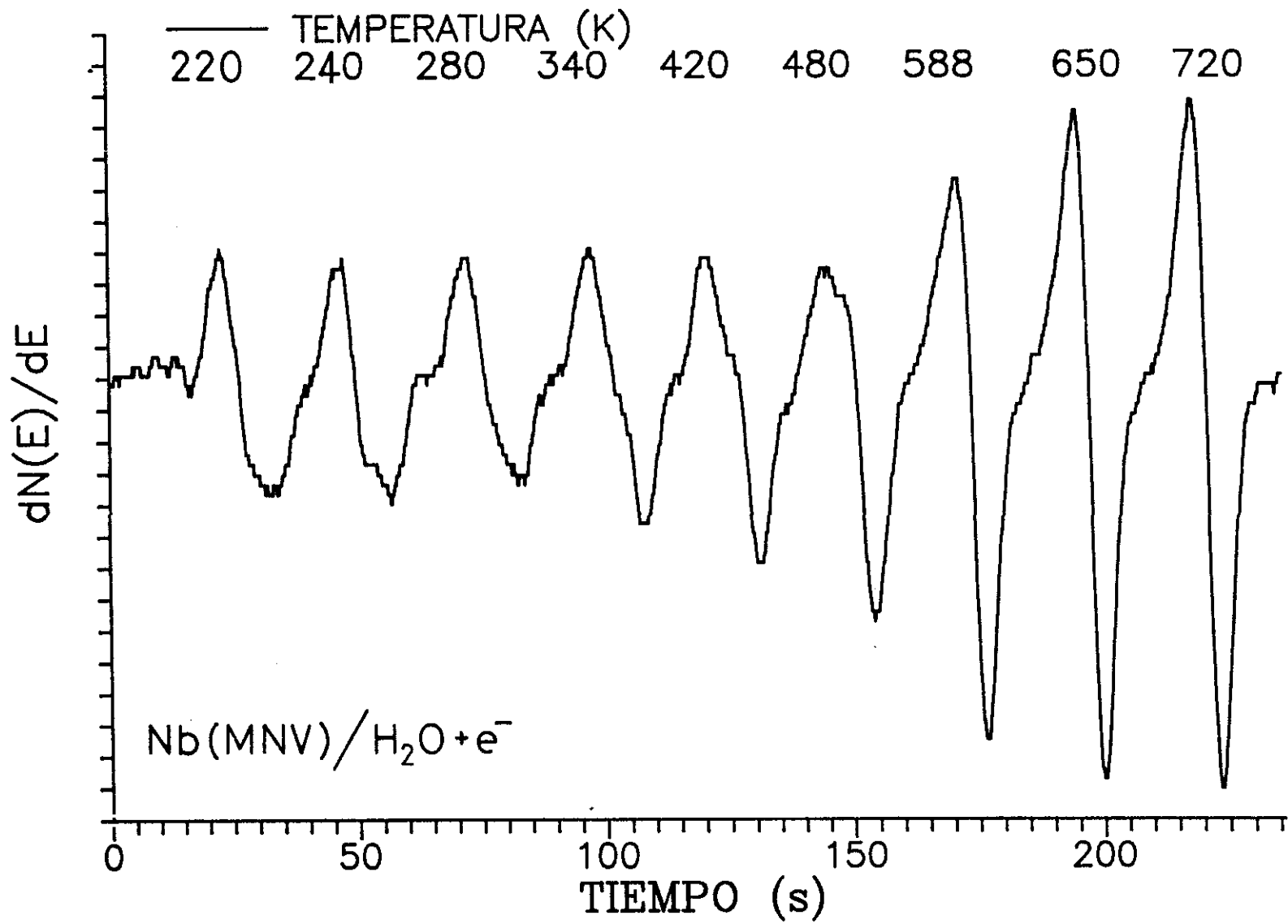


Fig.V.17. Variación de la transición Nb(MNV) a 167 eV con la temperatura, una vez oxidada por la exposición a 480 L (H₂O) + 1.4 C/cm₂.

En la figura V.18. se representan el espectro EELS de la superficie de Nb expuesta a 30 L de H₂O y 3 10⁻²C/cm² de dosificación electrónica para una temperatura de la superficie de 220 K y las variaciones que experimenta cuando se trata térmicamente. Desde los 220 a 500 K la ancha pérdida debida al O(2s) centrada en - 23 eV se mantiene, al igual que las dos pérdidas a 11.5 y 7.5 eV que sólo experimentan una pequeña disminución en intensidad. Las pérdidas debidas a la excitación de los niveles Nb(4p) y Nb(4p*) se desplazan aproximadamente 1 eV, determinado por el desplazamiento de Nb(4p*) que está mejor resuelto. A los 665 K la estructura del O(2s) desaparece, al igual que las dos estructuras de baja energía, apareciendo en su lugar una ancha pérdida centrada en 10 eV.

A los 1310 K la estructura de EELS no se corresponde aún con la del espectro limpio debido al oxígeno diluido en el volumen y que no se desorbe hasta los 2400 K y al hidrógeno difundido, cuya temperatura de desorción es 1250 K , como demuestran los experimentos de desorción térmica de H₂O en Nb(110) (S.Rey, 1990). Estos experimentos muestran también que no existe especies de oxígeno u óxidos de Nb que desorban a la fase gas. Únicamente se observó que se desorbía oxígeno atómico entre 1700 a 2300 K. Así, la disociación del óxido seguido de la difusión del oxígeno atómico parece ser el mecanismo más importante que explique la desaparición de las dos pérdidas a 670 K.

Los cambios que experimenta la transición AES del Nb(MNV) + Nb(MN)O(V) con la temperatura para 500 L de exposición de O₂ y una dosis de 2 C/cm² se representan en la figura V.19.. Hay que señalar que la relación O/Nb alcanzada es menor que en el caso anterior, por lo que se parte de un estado de oxidación más bajo. Los cambios que experimenta son también graduales, hasta los 645 K, en el que la estructura del óxido, Nb(MN)O(V), ha desaparecido, coincidiendo con el óxido formado en la superficie expuesta a H₂O + e-.

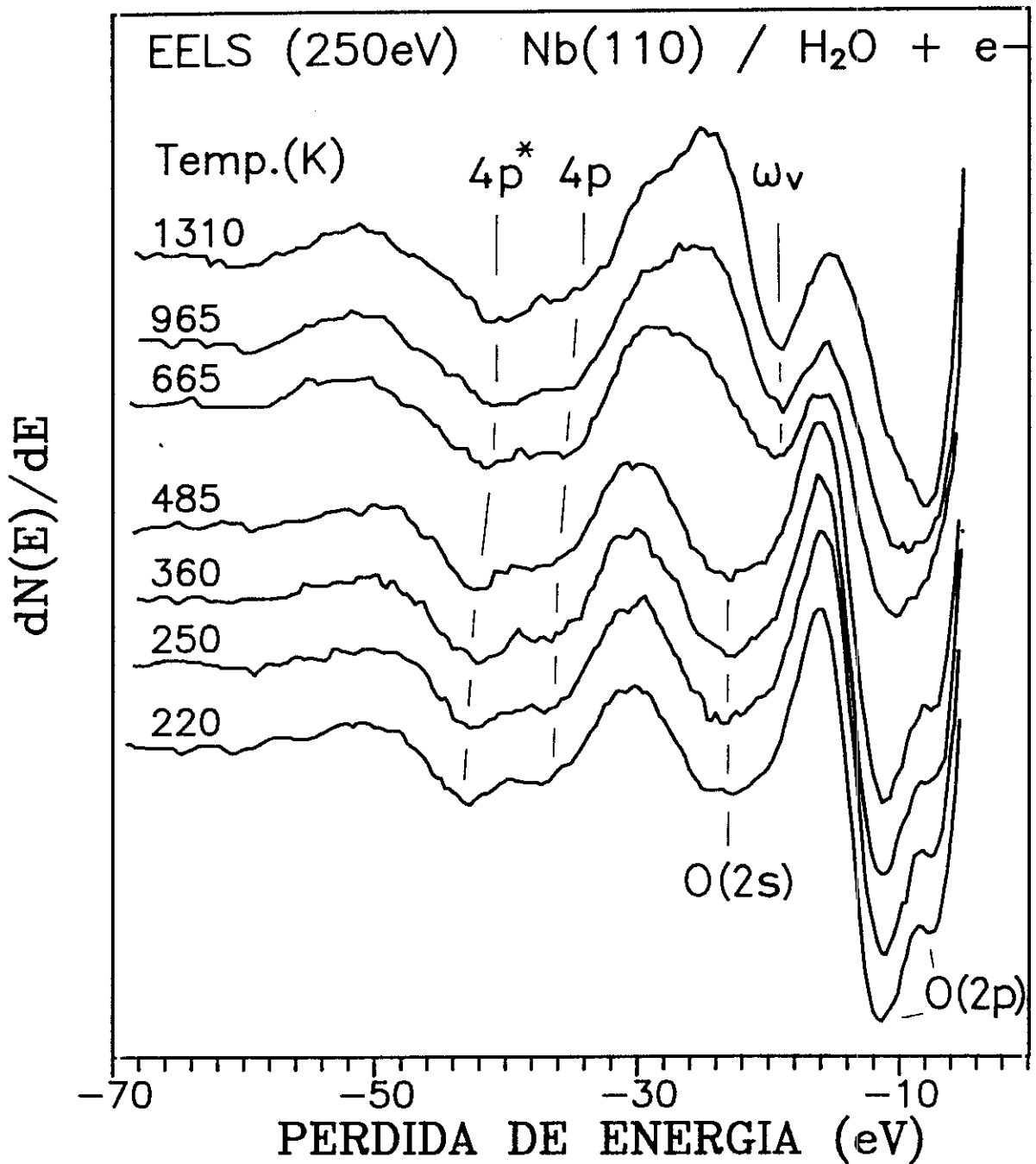


Fig.V.18. Variación de las estructuras de pérdidas de la superficie de Nb(110) con la temperatura. El espectro a 220K representa a la superficie oxidada mediante la exposición de 30 L (H₂O) + $3 \cdot 10^{-2}$ C/cm².

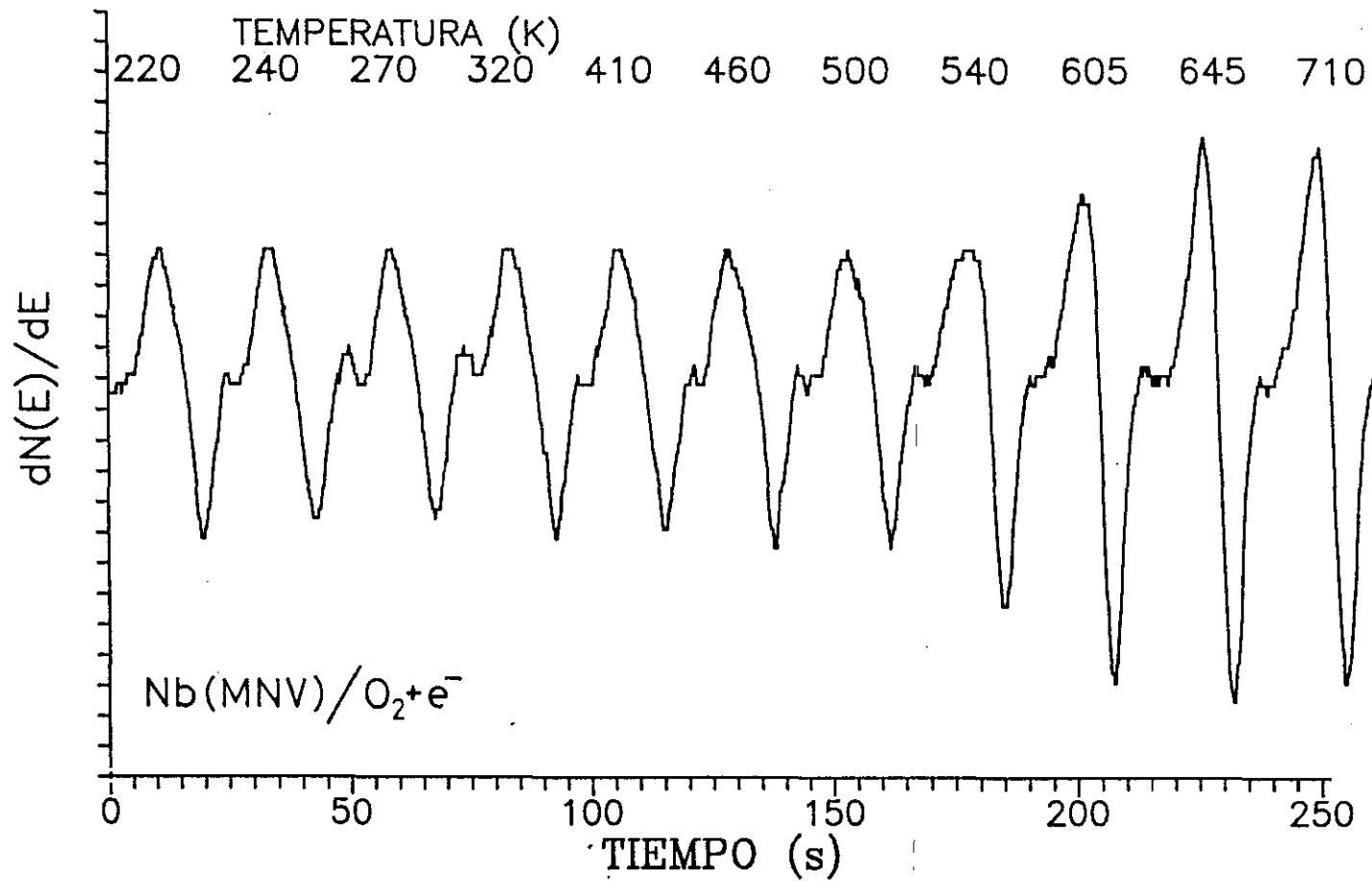


Fig.V.19. Variación de la transición Nb(MNV) a 167 eV con la temperatura, para 500 L (O₂) + 2 C/cm².

V.6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Se han presentado los resultados obtenidos mediante EELS y AES de la reactividad del H_2O en Nb(110) estudiando básicamente la influencia del bombardeo electrónico en la quimisorción y oxidación del Nb expuesto a H_2O . La diferencia entre el proceso de fijación de oxígeno cuando la superficie se expone a H_2O a cuando se expone a O_2 observado por las curvas de crecimiento de la relación O/Nb, así como el diferente estado de oxidación alcanzado con estos gases, como señalan las estructuras de EELS y transiciones Auger, demuestran que el $H_2O + e^-$ da lugar a una superficie más rica en oxígeno que el $O_2 + e^-$. Previamente se discutirán los resultados de la exposición a H_2O con mínimo bombardeo electrónico, comparativamente al O_2 , para, después, discutir la influencia del bombardeo electrónico en la adsorción. Los resultados obtenidos por UPS se incluyen en la discusión para compararlos con los obtenidos por EELS y AES en el estudio de la reactividad del H_2O .

V.6.1. REACTIVIDAD DEL H_2O SIN BOMBARDEO ELECTRONICO.

En el estudio de la influencia del bombardeo electrónico en la reactividad del H_2O se observó que existía un umbral en la dosificación electrónica y en la exposición a H_2O en el proceso inicial de adsorción, por debajo de los cuales el bombardeo electrónico no influía en la fijación de oxígeno y a partir de los cuales el bombardeo electrónico producía variaciones importantes en la concentración de oxígeno en la superficie. Los valores determinados fueron de $8 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ y $0.6 \text{ L}(H_2O)$, respectivamente. Estos valores son importantes a la hora de estudiar la reactividad del H_2O sin la influencia del bombardeo electrónico, mediante las técnicas de EELS y AES, que utilizan electrones como haz incidente. En el caso de

la exposición a O_2 , la influencia del bombardeo electrónico es mucho menor, ya que hasta los 6 L de exposición, con una dosis electrónica de $1.2 \cdot 10^{-2} C/cm^2$ la curva de crecimiento de la relación O/Nb es semejante a la que se obtiene con bombardeo electrónico continuo ($3.9 \cdot 10^{-1} C/cm^2$).

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de EELS y AES muestran que, con mínimo bombardeo electrónico, la concentración de oxígeno en la superficie de Nb(110) es inferior en el caso de exposición a H_2O que a O_2 . En la exposición a H_2O y en las condiciones experimentales en las que se ha trabajado, es decir, para presiones de 10^{-9} y 10^{-8} mbar de H_2O y a 240 K, existe un crecimiento inicial rápido seguido de una región plana (fig.V.1., mínimo bombardeo en la zona inicial ampliada y región II de la figura V.5.a.) y que a mayores exposiciones vuelve a incrementarse. El crecimiento inicial de la relación O/Nb hasta una exposición de H_2O de 0.4 L(H_2O) y una dosis electrónica mínima, $4 \cdot 10^{-3} C/cm^2$, que se observa en las dos figuras anteriores, concuerda con el crecimiento, en función de la exposición a H_2O , de la corriente iónica de H^+ de superficie obtenida mediante ESD para la superficie de Nb(110), también a 240 K (Rey S., 1990). El máximo de la señal H^+ se obtuvo a 0.4 L(H_2O) de exposición, con una dosis de bombardeo de $2 \cdot 10^{-4} C/cm^2$. Los experimentos de UPS para la adsorción de H_2O mostraban que para la menor contaminación de hidrógeno en H_2O , 14%, la saturación se alcanzaba a los 10 L de exposición. También se observaba que la exposición necesaria para llegar a la saturación disminuía con la contaminación de hidrógeno en H_2O .

Los resultados obtenidos mediante AES para la exposición a O_2 en Nb(110), fig.V.3., muestran que hasta los 6 L la concentración de oxígeno experimenta un rápido crecimiento, siendo la pendiente mayor al comienzo de la adsorción, y a exposiciones superiores a los 6 L aumenta muy ligeramente. Los resultados de UPS de la adsorción de O_2 en Nb(110) mostraban también que a partir de los ≈ 11 L de exposición la densidad de estados de la banda de valencia del oxígeno sigue aumen-

tando pero en mucha menor proporción, y que, al menos, hasta los 30 L no se había alcanzado la saturación. También se observó un crecimiento mayor al comienzo de la exposición. Las variaciones de potencial en la superficie de Nb(110) a $1.3 \cdot 10^{-8}$ mbar de O_2 (Pantel et al., 1977), muestran también una disminución en la pendiente de crecimiento a los 6 L(O_2), además de las variaciones experimentadas a 0.6 y 1.5 L(O_2), y a partir de los 6 L el potencial de la superficie permanece constante.

El coeficiente de captura inicial de la superficie de Nb(110) para el H_2O y O_2 puede estimarse de las pendientes iniciales de la curva de adsorción en función de la exposición, fig.V.5.a.. Hay que señalar que el bombardeo electrónico durante la adsorción inicial de H_2O de la figura V.5.a., no influye, por ser tanto la exposición como la dosis electrónica menor que los umbrales determinados ($0.4 \text{ L} < 0.6 \text{ L}$, $3 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2 < 8 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$). Igualmente, para la exposición a O_2 las exposiciones y las dosis electrónicas están por debajo de los umbrales determinados.

V.6.1.1. Determinación de los coeficientes de captura inicial.

El coeficiente de captura (S_0) viene dado por la expresión:

$$S_0 = N_A / v \times Q$$

donde N_A es el número de moléculas adsorbidas en una monocapa por cm^2 , v es el número de moléculas que inciden en la superficie por cm^2 y unidad de exposición (L) a la temperatura del gas y Q es la exposición necesaria para formar la primera capa (L)

Coefficiente de captura inicial para O₂ :

* El número de sitios disponibles en la cara Nb(110) es $1.3 \cdot 10^{15}$ átomos/cm² (Pantel et al., 1977). En el Nb una molécula de oxígeno se adsorbe disociativamente, capítulo IV, en dos sitios adyacentes por lo que N_A es $6.5 \cdot 10^{14}$ moléculas/cm².

* De la expresión del número de moléculas que inciden en una superficie por cm² y por segundo (Lewin, 1972) se deduce que la expresión por unidad de exposición (v) viene dado por:

$$v = 3.5 \cdot 10^{16} \times (M \times T)^{-1/2} = 3.61 \cdot 10^{14} \text{ moléculas L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

donde M es la masa del gas (M(O₂) = 32 uma) y T es la temperatura del gas en grados Kelvin (293 K).

* Considerando que la contaminación inicial de O/Nb = 0.3 corresponde a un cubrimiento de 0.5 monocapa según la fórmula de Dawson (Dawson et al., 1979) y asumiendo que una monocapa de oxígeno se forma en la primera región lineal (fig III.4. (a)) para una relación O/Nb = 0.65, con un incremento de la relación O/Nb = 0.35 para una exposición de 1 L se deduce que la exposición total para formar una monocapa es Q = 2 L. Por lo tanto, se obtiene que **el coeficiente de captura inicial para la adsorción de O₂ a temperatura ambiente es:**

$$S_O = 6.5 \cdot 10^{14} / 3.61 \cdot 10^{14} \times 2 \text{ L} = 0.9 \pm 0.1$$

Esto revela una alta reactividad del oxígeno con la superficie de Nb(110) y es comparable al valor próximo a la unidad dado por E.Fromm (1977).

Coefficiente de captura inicial para H₂O:

La estimación del coeficiente de captura inicial para la adsorción de H₂O puede hacerse teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

* Asumiendo la misma proporcionalidad para el H₂O que para el O₂ entre la intensidad de la relación O/Nb con el cubrimiento para el rápido crecimiento inicial de 0.04 en intensidad (región I) para una exposición de H₂O de 0.4 L se deduce que el número de átomos de oxígeno adsorbidos es $8 \cdot 10^{13}$ átomos cm⁻², si para O/Nb = 0.65 es $1.3 \cdot 10^{15}$ átomos cm⁻². Como por cada molécula adsorbida de H₂O hay un átomo de oxígeno, el número de moléculas adsorbidas será

$$N_A = 8 \cdot 10^{13} \text{ moléculas /cm}^2, \text{ para } Q = 0.4 \text{ L de exposición.}$$

* Puesto que la masa del H₂O es M = 18 uma, y la temperatura del gas es la ambiente (T = 293 K) se obtiene que para la exposición de H₂O, $v = 4.82 \cdot 10^{14}$ moléculas L⁻¹cm⁻².

En definitiva, **el coeficiente de captura inicial para el H₂O se estima en:**

$$S_0 = 8 \cdot 10^{13} / 4.82 \cdot 10^{14} * 0.4 = 0.41 \pm 0.16$$

Es importante poner de manifiesto que el bombardeo electrónico durante la adsorción inicial no influye, por ser tanto la exposición como el bombardeo electrónico menor que los umbrales determinados ($0.4 \text{ L} < 0.6 \text{ L}$, $3 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2 < 8 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$). Por tanto el valor determinado corresponde al coeficiente de captura del Nb(110) para la adsorción de H₂O sin influencia del bombardeo. Así se deduce que **el H₂O tiene inicialmente una reactividad más baja que el O₂ en Nb(110), donde el bombardeo electrónico no influye en la adsorción.** Efectivamente la relación O/Nb para la superficie expuesta a mínimo bombardeo electrónico para el H₂O , fig.V.1., y para el O₂, fig. V.3.(b), muestran que en ausencia del haz, o para mínimo bombardeo, la cantidad de oxígeno en la superficie es menor en el caso de exposición a H₂O que a O₂. También a altas exposiciones (> 150 L) de H₂O y O₂ esto se verifica, como se veía en la figura V.5.b. en los puntos en los que el haz se

deflectó en una zona de la superficie que no había estado sometida a bombardeo electrónico previo. Por tanto, se puede concluir que:

$$n(O)_{H_2O} < n(O)_{O_2}$$

donde $n(O)$ es la concentración de oxígeno en la muestra.

M.Grunder y J.Halbritter (1984) observaron que mientras la oxidación de Nb con H_2O o H_2O_2 forma 6nm de Nb_2O_5 en pocos minutos, con O_2 seco se forma lentamente después de algunos días. Sin embargo, las condiciones de oxidación, son muy distintas.

V.6.1.2. Adsorción disociativa del H_2O en Nb(110).

Los resultados de la adsorción de H_2O en Nb(110) mediante la técnica de UPS, discutidos en el capítulo IV, revelaron que el H_2O se disocia en $OH + H$ a temperatura ambiente, y a una presión de $4.5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Los resultados obtenidos mediante EELS, para las mínimas dosis de bombardeo electrónico, $4.5 \cdot 10^{-3}$ C/cm², y bajas exposiciones, 5-40 L(H_2O), soportaban estos resultados, ya que el espectro de pérdidas mostraba dos estructuras, separadas a 2.5 eV. La de menor energía, 7.5 eV, muestra la contribución de los plasmones de superficie junto con el orbital $OH(1\pi)$, y la de mayor energía, ≈ 10 eV, se observaba como un hombro de la anterior y corresponde al orbital $OH(3\sigma)$. La diferencia de 1-2 eV de los valores obtenidos mediante EELS respecto a los obtenidos por UPS, están dentro de las diferencias de energías observadas cuando se utilizan ambas técnicas en un mismo experimento (Spitzer et al., [a],1982). La disociación del H_2O está también soportada por los experimentos de ESD y DTC de la adsorción de H_2O en Nb(110) a 240 K y en Nb policristalino a 110 K (Rey, 1990), como se discutió en el capítulo IV.

V.6.2. INFLUENCIA DEL BOMBARDEO ELECTRONICO EN LA REACTIVIDAD DEL H₂O.

Las dosis de bombardeo electrónico que influyen en el proceso de adsorción de H₂O determinadas son, para el proceso inicial de adsorción, a partir de $8 \cdot 10^{-3}$ C/cm² y, para altas exposiciones, dosis electrónicas tan bajas como $4 \cdot 10^{-3}$ C/cm² pueden ser importantes, como se ve en la pendiente de crecimiento de la relación O/Nb de la figura V.5.b., curva (a), para el H₂O y curva (b) para el O₂. Por ello, para evitar la influencia del haz en el estudio de los procesos de adsorción se debería utilizar dosis no superiores a 10^{-4} C/cm². Estos valores están dentro del rango de los valores dados en la bibliografía, que apuntan que las dosis críticas para el dañado por electrones son del orden de 10^{-3} a 10^{-2} C/cm², (Pantano y Madey, 1981), y que dosis tan bajas como $5 \cdot 10^{-4}$ C/cm² pueden causar un daño detectable en multicapas de H₂O (Holloway et al., 1979).

V.6.2.1. Estructura electrónica del óxido de Nb

Como se observó en los espectros de EELS la oxidación de la superficie de Nb(110) bien por la exposición a H₂O, bien a O₂, produce cambios drásticos en las estructuras de pérdidas. Además de los desplazamientos que experimentan los niveles internos del Nb y los plasmones de superficie, reflejados por los desplazamientos de las pérdidas correspondientes, aparecen nuevas estructuras de pérdidas de energía debidas a la excitación de los electrones del oxígeno, correspondientes a las bandas O(2p) y O(2s). En las figuras V.20.a. y V.20.b. se ha representado un resumen esquemático de la transformación de las estructuras de pérdidas y sus energías con la la cantidad de oxígeno en la superficie dada por la relación AES O/Nb, para la exposición a H₂O y O₂. En ellas se han representado los valores de las energías de pérdidas para las estructuras que aparecen a energías menores de 30 eV, fig.V.20.a., y a

energías comprendidas entre 30 y 70 eV, fig.V.20.b., en función de la relación O/Nb que presentaban con la exposición a H₂O y O₂, y a distintas dosis de bombardeo electrónico. Los valores representados se han obtenido a partir de los experimentos descritos en los apartados V.3. y V.4.

Las pérdidas por plasmones que dominan en los espectros de la superficie limpia y para pequeñas concentraciones de oxígeno en la superficie, se ven sustituidos por pérdidas debidas a la excitación de electrones O(2p), principalmente, además de las restantes estructuras. El espectro de EELS para la superficie oxidada con H₂O + e⁻ y O₂ (+e⁻) presenta una doble pérdida de baja energía asignada al O(2p). Estas dos pérdidas aumentan en intensidad con la oxidación, y sus energías de ligadura se desplazan en sentidos contrarios, la de ≈ -7 eV hacia menor energía y la de ≈ -10.5 eV hacia mayores energías. Para la exposición a H₂O +e⁻ esta diferencia de energía llega a ser superior a 4.5 eV, mientras que para O₂ la máxima diferencia de energía es 3.5 eV, siendo la oxidación menor. La asignación de la pérdida de ≈ -7 eV es clara: corresponde a oxígeno atómico fuertemente quimisorbido en la superficie de Nb, formando óxido, ya que su energía coincide con la energía del nivel O(2p) del oxígeno atómico, 7.1 ± 0.8 (Bearden et al., 1967) y aparece en otras superficies de metales de transición (Wertheim y Hüfner, 1972; Spitzer y Lüth, 1982 y Wandelt, 1982). Los experimentos de UPS de adsorción de O₂ en Nb, (apartado IV.2.) aparecía el máximo de la banda del O(2p) a ≈ 6 eV, en buen acuerdo con la energía observada por EELS. El decrecimiento de su energía con la oxidación está de acuerdo con los experimentos de UPS, cap.IV, en los que a una mayor exposición de O₂ en la superficie de Nb(110), corresponde un desplazamiento a menor energía de ligadura de la banda del O(2p). En la superficie de TiO₂(110) con defectos, se observa un desplazamiento de la banda O(2p) hacia el nivel de Fermi cuando se expone a cantidades crecientes de O₂ (Kurtz et al., 1989). Además de la estructura a ≈ -7 eV existe otra estructura a mayor energía ≈ -11 eV que puede explicarse como una

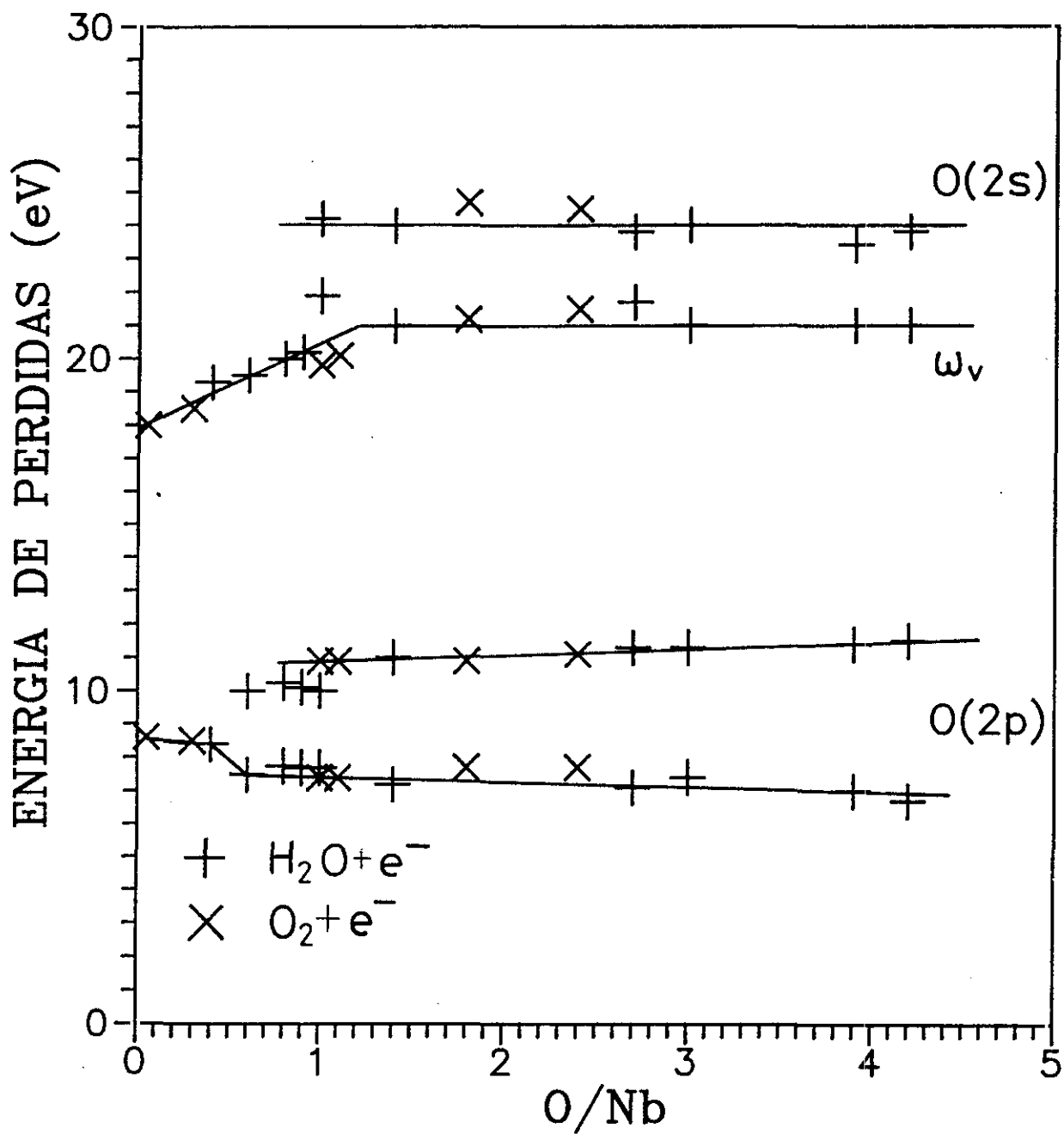


Fig. V.20.(a). Variación de las estructuras de pérdidas que aparecen a energías menores de 30 eV así como de sus energías en función de la relación O/Nb que presentaba la superficie con la exposición a H₂O y O₂ y a distintas dosis de bombardeo electrónico.

transición de los niveles derivados del O(2p) a un nivel vacío por encima del nivel de Fermi. Esta asignación se soporta en base a la existencia de estados vacíos 4d por encima del nivel de Fermi y se discute a continuación.

Los espectros de fotoemisión inversa registrados para el haz de electrones a lo largo de la normal a la superficie del cristal (110) del Nb (Pan et al., 1989) observan la existencia de una banda d no ocupada a 3.5 eV por encima del nivel de Fermi, coincidiendo con los valores experimentales y teóricos dados por Speier et al. (1984), además del estado existente justo después del nivel de Fermi. Los espectros de pérdidas dan información acerca de la densidad de estados no ocupados por encima del nivel de Fermi, ya que las pérdidas de energía son debidas, entre otras causas, a transiciones electrónicas desde niveles ocupados (debajo del nivel de Fermi) a estados vacíos por encima de él. En el niobio oxidado son, pues, posibles las transiciones desde el nivel 2p del oxígeno a 3.5 eV por encima del nivel de Fermi. La diferencia observada entre los dos niveles asignados al O(2p) para la exposición a O₂, a altas y bajas exposiciones así como para pequeñas y grandes dosis de bombardeo electrónico era siempre de 3.5 eV. La variación de la energía del haz incidente también mantenía la diferencia de estas estructuras (± 0.2 eV) Para el caso de la exposición a H₂O con bombardeo electrónico, la diferencia variaba con el grado de oxidación desde 2.5 eV al comienzo de la oxidación hasta unos 5 eV para altas exposiciones y dosis de bombardeo electrónico. La diferencia inicial (2.5 eV) tenía lugar cuando empezaba a transformarse la estructura a ≈ 10 eV asignada a la excitación del orbital OH(3 σ) en O(2p) del óxido por oxidación inducida por el bombardeo electrónico con la superficie expuesta a H₂O. La diferencia de 5 eV entre las dos estructuras del O(2p) marca una diferencia importante respecto a la oxidación con O₂. Esta diferencia de energía va unida al mayor grado de oxidación (óxido de mayor valencia) que alcanza la superficie de Nb con la exposición a H₂O + e⁻ respecto de

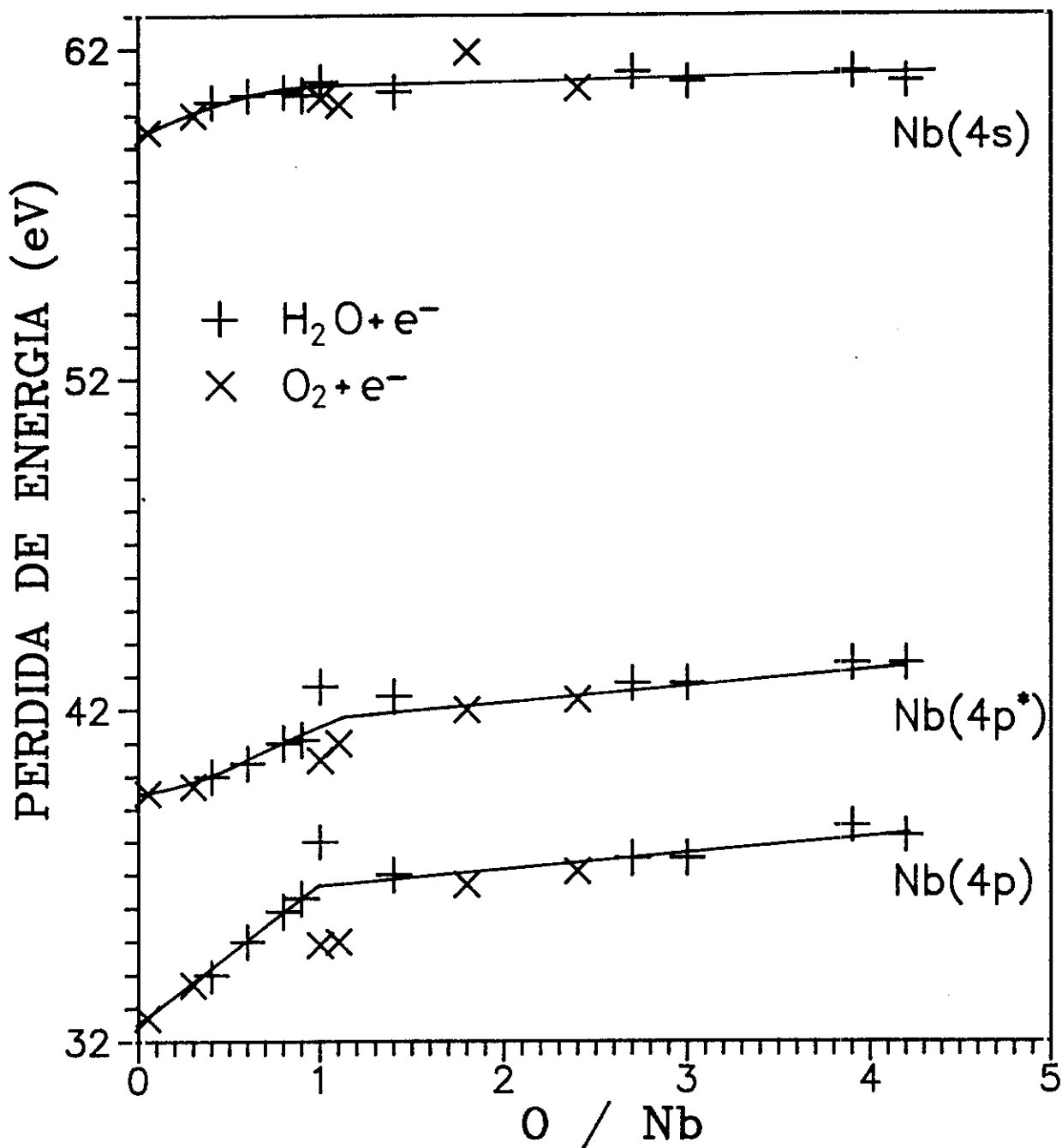


Fig. V.20.(b). Variación de las energías de las estructuras correspondientes a Nb(4p), Nb(4p*) y Nb(4s) en función de la relación O/Nb que presentaba la superficie con la exposición a H₂O y O₂ y a distintas dosis de bombardeo electrónico.

la exposición a $O_2 + e^-$, observada en los espectros de EELS por el mayor desplazamiento que experimenta el nivel Nb(4p) y Nb(4p*), de ≈ 1 eV, a mayor energía de ligadura.

La diferencia de 5 eV entre las estructuras del O(2p) que tiene el espectro de pérdidas para alta exposición de $H_2O + e^-$ pueden explicarse también si se considera el desplazamiento que debe experimentar los estados vacíos por encima del nivel de Fermi con la oxidación. La oxidación supone una transferencia de electrones del Nb metálico al oxígeno. Eso implica un decrecimiento de la densidad de electrones de la banda 4d. Por tanto, la densidad de estados no ocupados del Nb + O debe parecerse a la del zirconio, Zr, de la misma forma que los datos de EELS del Zr + O se parece a los del Itrio, Y, metálico (Erbudak et al., 1987) aunque los resultados del Y + O, sin embargo, reflejen las estructuras de DOS no ocupados, ya que la adsorción de oxígeno desdobra la banda 4d del Y completamente (Sulmoni, 1987). El Zr tiene los estados vacíos a 4.4 eV por encima el nivel de Fermi y el Y a 5.4 eV por encima de E_F (Speier et al., 1984). Ello explica que con la oxidación del niobio las estructuras del O(2p) se separen cada vez más, ya que mientras que la de menor energía se debe a la excitación del O(2p) al nivel de Fermi, la de mayor energía se debe a la excitación del nivel O(2p) a los estados vacíos por encima del nivel de Fermi, asumiendo que estos estados van desde 3.5 eV por encima de E_F para el Nb metálico a 4.4 - 5.5 eV por encima de E_F para la superficie cada vez más oxidada. Este desplazamiento de los estados por encima del nivel de Fermi a mayor energía con la oxidación se soporta comparando los resultados de EELS de trabajos recientes. En el estudio de EELS de la superficie de Zr (Aebi et al., 1987) se observa que a 3000 L de O_2 las excitaciones provenientes del nivel O(2p) a lugar a pérdidas a -7.5 y -13.5 eV, en $-d^2N(E)/dE$, asignadas a las transiciones justo al nivel de Fermi y a 6 eV por encima de él, respectivamente. El Zr limpio, sin embargo tiene estados vacíos a sólo 4.4 eV por encima del nivel de Fermi (Speier et al., 1984). En el estudio de la emisión electrónica

de la superficie de tántalo, Ta, limpia y oxidada (Palacio et al., 1990) se observa que mientras para la superficie limpia las transiciones desde los diferentes niveles ocupados de la superficie limpia a estados vacíos por encima del nivel de Fermi están a 5 eV por encima de E_F , para la superficie oxidada estas transiciones son a 5.8 eV por encima de E_F , siendo el estado de oxidación menor que + 5, según los autores. Estos ejemplos muestran que, efectivamente, si la pérdida del O(2p) de mayor energía corresponde a una excitación por encima del nivel de Fermi, entonces los estados vacíos por encima del nivel de Fermi se desplazan a mayor energía cuando se oxida la superficie. Esto solo puede concluirse si se estudia la evolución de la variación de las energías de las estructuras de pérdidas con la oxidación, como aquí se ha realizado. De esta forma puede explicarse el desplazamiento a mayor energía que experimenta la estructura del O(2p) de ≈ 11 eV con la oxidación, en sentido opuesto a la de ≈ 7 eV.

En el trabajo de Spitzer y Lüth (1982) se dan otras razones que podrían explicar la existencia de dos picos para el oxígeno atómico en los espectros de fotoemisión, o la presencia de un segundo pico a mayor energía del típicamente asignado al oxígeno atómico fuertemente quimisorbido, a 6 eV. Sin embargo, estas razones no explican la diferencia de energías entre los dos picos y/o la evolución observada de las dos pérdidas de baja energía con la oxidación.

De igual forma que los niveles O(2p) dan lugar a dos estructuras debido a transiciones al nivel de Fermi y por encima de él, es de esperar que, de igual forma el O(2s) de lugar a otras dos estructuras con la misma diferencia de energías entre ellas, e igual a la energía de los estados d no ocupados por encima del nivel de Fermi. La separación entre las bandas O(2s) y O(2p) no varían apreciablemente con el estado de oxidación del metal (Rao et al., 1979). Para el Nb₂O₅ las energías de estos niveles referidas al nivel de vacío son 30.2 eV para el O(2s) y 13.7 eV para el O(2p) (Humbert y Deville,

1985), lo que supone que la separación que se debe observar en EELS es también de 16.5 eV. En otros óxidos de metales de transición, como MnO, CoO, CuO, Cu₂O y NiO, entre otros, esta separación es de 16 eV, con lo que aseguramos que la diferencia es correcta. Si la estructura del O(2p) está a - 7 eV, habría de esperar que la del O(2s) estuviera a - 23.5 eV, en muy buen acuerdo con los resultados de EELS obtenidos para la superficie de niobio muy oxidada. Hay que añadir que la energía del nivel O(2s) del oxígeno atómico es 23.7 ± 0.4 eV (Bearden y Burr, 1967). Si el espectro de EELS (250 eV) presenta una pérdida a - 11.5 eV debida a la excitación desde la banda O(2p) a un estado ≈ 4.5 eV por encima del nivel de Fermi, también debe presentar una estructura a -28 eV correspondiente a la pérdida por excitación del nivel O(2s) a 4.5 eV por encima del nivel de Fermi. En los espectros de pérdidas para la superficie de Nb(110) se observa que, a medida que la superficie se va oxidando ya sea con O₂ o H₂O la pérdida a -18 eV debida a la excitación de los plasmones de superficie y volumen se va desplazando. Este desplazamiento inicialmente se debe a que la contribución de los plasmones de superficie a esa estructura desaparece con la contaminación, mientras que para la superficie oxidada este desplazamiento es progresivamente mayor, observándose en algunos casos una estructura muy ancha, entre -21 y -25 eV. De igual forma que en los espectros de pérdidas de la superficie de Nb para bajas exposiciones de O₂, fig. V.9, (b) y (c), se observa la doble estructura del O(2p), pero no la del O(2s) a ≈ -24 eV, puede explicarse que la estructura de - 28 eV quede apantallada por la de ≈ -24 eV, por lo que no se distingue. En Ta, por ejemplo, la estructura de EELS, en $d^2N(E)/dE^2$ después de 30 L de exposición (Palacio y Martínez-Duart, 1990) tiene claramente diferenciado un pico a -28.9 eV, atribuido a las excitaciones de los electrones O(2s) a estados vacíos a 5.8 eV por encima del nivel de Fermi, mientras que la banda del O(2s) a ≈ 23 eV no se observa.

La variación de la profundidad de muestreo puede alcanzarse fácilmente con EELS variando la energía del haz incidente. Ello permite distinguir entre dos posibles modelos de

formación del óxido: el crecimiento por islas ó el crecimiento por capas (Bertel et al., 1984). En el caso de crecimiento por capas solamente se detecta la señal del óxido si el espectro se toma con una alta sensibilidad superficial. Si se aumenta la profundidad de muestreo, sin embargo, el metal que existe por debajo empieza a contribuir a la señal y para capas muy finas puede incluso dominar a altas energías del haz primario. En el caso del crecimiento por islas, para exposiciones por debajo de la saturación, la señal del metal se observa junto con las estructuras del óxido incluso a energías del primario bajas, y las diferencias entre los espectros a bajas y altas energías son mucho menos pronunciados (Bertel et al., 1982). Sin embargo, los resultados obtenidos no son concluyentes en este sentido ya que el grosor del óxido obtenido no permitía observar la estructura del metal ni a las mayores energías del haz incidente utilizada.

El desplazamiento del nivel Nb(4p) que experimenta la superficie de Nb con la oxidación por $H_2O + e^-$ ha permitido conocer la estequiometría del óxido formado, por comparación con los valores dados por otros investigadores (Rao et al., 1979), concluyéndose que el estado final alcanzado es el Nb_2O_5 . El estado resonante Nb(4p^{*}) también se desplaza con la oxidación, aunque inicialmente, para pequeñas contaminaciones de oxígeno esta variación sea muy poco significativa. En el óxido, el proceso de recombinación directa que sigue a la excitación del Nb(4p^{*}) produce un crecimiento de la emisión de autoionización, mientras que la emisión de electrones Auger SCK disminuye considerablemente como se observa en los espectros AES, en $dN(E)/dE$, de la figura V.16. En la figura V.21. se representan las curvas integrales, $N(E)$, para tres etapas de la oxidación del Nb(110) expuesto a $H_2O + e^-$, calculadas numéricamente a partir de las anteriores y representadas después de sustraer el fondo determinado por "spline" cúbico. En ellas se observa el drástico decrecimiento de la transición SCK para la superficie más oxidada, y al mismo tiempo el crecimiento de la emisión por autoionización, lo que es consistente con la dependencia esperada (Zajac et al., 1984)

cuando crece el número de huecos-d generados por la transferencia de carga al oxígeno durante el proceso de oxidación. Tal proceso de desexcitación entre los huecos del nivel interno 4p y la banda de valencia del óxido se espera que sea dominante sólo si la interacción intraatómica con los electrones 4d no es posible (Matthew y Komninos, 1975). Ello implicaría que la emisión a 34 eV del espectro AES en $N(E)$ de la superficie oxidada es otra indicación de la formación de Nb^{+5} . Recientemente se ha mostrado (McKay et al., 1987 y Smith et al., 1988) que únicamente aquellos orbitales moleculares con algún carácter "d" podría estar realmente envuelto en el proceso por lo que incluso en óxidos la excitación podría ocurrir entre estados "d" vacíos y ocupados. En el caso de Nb_2O_5 en espectro de UPS (Humbert et al., 1985) muestra que la banda del O(2p) está formada por el solapamiento de densidades de estados d y p. Para la superficie menos oxidada (O/Nb = 0.3) las estructuras observadas en el espectro de emisión, fig.V.21., se deben a los multipletes de estado final provenientes de las excitaciones $4p^6 4d^N - 4p^5 4d^{N+1}$, ensanchadas asimétricamente por la interacción entre las diferentes configuraciones discretas y el continuo (Fano, 1961).

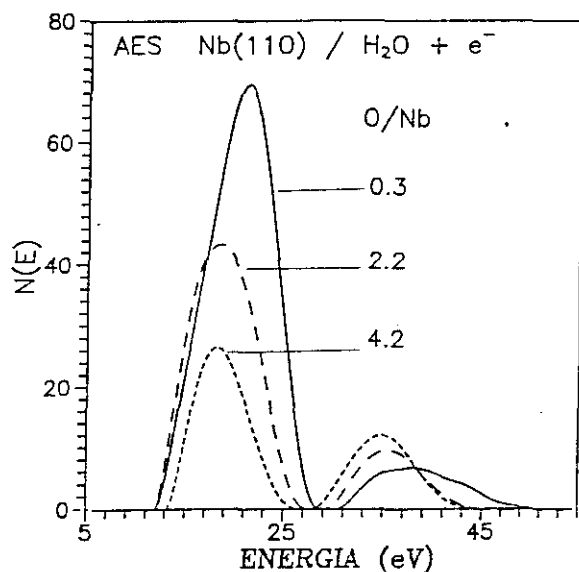


Fig.V.21. Espectros AES de baja energía, en $N(E)$, para tres etapas de la oxidación del Nb(110) con $H_2O + e^-$. Cada etapa está caracterizada por la relación de intensidades pico a pico O/Nb, correspondientes a la figura V.5.(a) y (b).

VI. MODELO DE LA OXIDACION INDUCIDA POR BOMBARDEO ELECTRONICO.

De los resultados presentados en los capítulos V.1 y V.2. la tasa de adsorción de oxígeno en Nb(110) para la exposición de H₂O y O₂ con y sin bombardeo electrónico para presiones de 10⁻⁸, 10⁻⁹ mbar y temperatura de 220-300 K puede dividirse, según la exposición y dosis electrónica de bombardeo, en tres procesos:

1. Para exposiciones (Q) ≤ 0.6 L (cubrimiento de 1/3 de monocapa de oxígeno para la exposición a O₂) y dosis electrónica (e-) ≤ 8 10⁻³ C/cm² se cumple:

$$n(O)_{H_2O} = n(O)_{H_2O+e-} < n(O)_{O_2} = n(O)_{O_2+e-}$$

donde n(O) es la concentración de oxígeno en la muestra.

2. Para 0.6 L < Q < 6 L y dosis e- > 8 10⁻³ C/cm² :

$$n(O)_{H_2O} \leq n(O)_{H_2O+e-} < n(O)_{O_2} = n(O)_{O_2+e-}$$

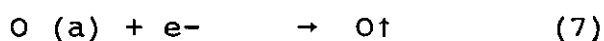
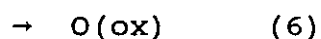
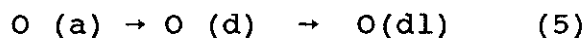
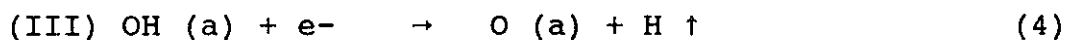
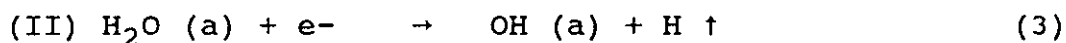
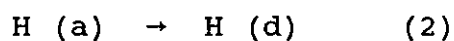
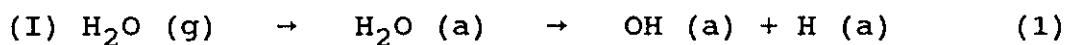
3. Para 6 L < Q < 500 L y dosis e- > 8 10⁻³ C/cm² :

$$n(O)_{H_2O} < n(O)_{O_2} < n(O)_{O_2+e-} < n(O)_{H_2O+e-}$$

El coeficiente de captura inicial, donde el bombardeo electrónico no influye en la concentración de oxígenos adsorbidos, es mayor para la exposición de O₂ (siendo su valor próximo a la unidad) que para la de H₂O, cuyo valor se ha determinado y es 0.41, lo que explica que la concentración de oxígeno para exposiciones < 0.6 L y dosis e- < 8 10⁻³ C/cm² , donde el bombardeo electrónico no es efectivo, punto 1, sea mayor cuando se expone la superficie a O₂ que a H₂O.

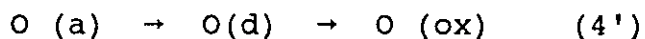
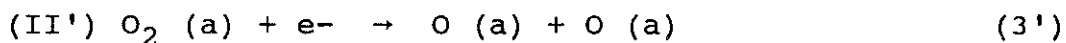
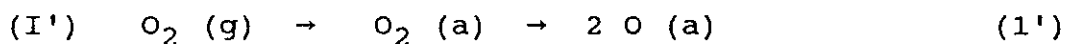
A mayores exposiciones y dosis electrónicas ambos gases tienen comportamientos muy distintos. La exposición a O_2 presenta crecimientos lineales, cuyas pendientes disminuyen con el tiempo de exposición. Una exposición de 4 L de O_2 es suficiente para cubrir 2 monocapas de oxígeno en la superficie de Nb(110) (Pantel). El cubrimiento de oxígenos para 4 L de exposición de H_2O+e^- a $6 \cdot 10^{-8}$ mbar es menor de 1 monocapa, dado por la relación O/Nb de la fig.V.5.a. (región II). A partir de esta exposición de $H_2O (+e^-)$ se observaba el rápido crecimiento lineal de la relación O/Nb, que era denominada región III en la curva H_2O+e^- , fig.V.5.a. En todas las curvas de la adsorción de H_2O , a distintas dosis de bombardeo electrónico, fig.V.1.y fig. V.5.a. se observa que antes del rápido crecimiento lineal existe una región prácticamente plana, cuya relación O/Nb es de 0.4 (0.6 monocapa), y que esta región plana se extiende a mayor exposición cuanto menor es la dosis de bombardeo electrónico, observándose que con una dosis de bombardeo electrónico de $8 \cdot 10^{-3} C/cm^2$ esta relación se mantiene hasta los 18 L (fig.V.2.a.), mientras que para una dosis e^- de $0.5 C/cm^2$ se mantiene a los 0.6 L (fig.V.2.b.). El bombardeo electrónico, es pues, el determinante del rápido crecimiento de la cantidad de oxígeno adsorbido en la región III. Los cambios observados en los espectros de pérdidas de energía para la región I eran debidos a la quimisorción de H_2O en la superficie, mientras que la región II se caracteriza por la formación de grupos OH y la región III por la aparición del óxido u óxidos (regiones III-VI).

De los resultados anteriormente expuestos se propone el siguiente modelo del crecimiento de la tasa de adsorción de oxígeno a partir de la exposición de $H_2O + e^-$. Este modelo se basa en la adsorción disociativa del H_2O en Nb(110), en el que la molécula de H_2O se disocia en la superficie como $OH + H$, en una configuración de multiadsorbato, es decir, con las dos especies unidas a la superficie por el mismo átomo de Nb (S.Rey, 1990). Las reacciones que tienen lugar para el proceso sin bombardeo electrónico, (I), y con él, (II) y (III) serán:



donde (g) = gas, (a) = adsorbido, (d) = difundido, (dl) = diluido, (ox) = oxidado y H \uparrow , O \uparrow y OH \uparrow corresponde a la desorción de las especies H, O y OH, respectivamente, eyectadas por ESD.

En el caso de la exposición a O₂ el proceso puede explicarse mediante las reacciones:



El H_2O proveniente de la fase gas, se adsorbe en la superficie de Nb(110) disociándose en un átomo de la superficie de Nb (región II) como OH + H adsorbidos, reacción (1). Los átomos de hidrógeno adsorbidos pueden difundirse en el volumen (2), como se probó en los experimentos de desorción térmica (Rey, 1990), donde los átomos H de la superficie se desorbían a 450 K, mientras que los del volumen lo hacían a 1200 K.

Aunque exista bombardeo electrónico el proceso es el mismo inicialmente, ya que se produce también la disociación del H_2O (3), por lo que no influye en el mecanismo de la reacción hasta una determinada exposición que depende de la dosis de bombardeo electrónico a la que se ha sometido la superficie. Una mayor dosis electrónica acelera la producción de radicales OH en superficie, con lo que disminuye la exposición necesaria para comenzar la región III.

El bombardeo electrónico comienza a ser efectivo cuando la superficie ha alcanzado un cubrimiento de ≈ 0.7 monocapa de oxígeno. Para un cubrimiento de oxígeno de 1 monocapa ($O/Nb = 0.65$) la pendiente de crecimiento de la relación O/Nb de la figura V.5.a. es ya completamente lineal, región III, y los espectros de pérdidas así como la estructura AES del Nb mostraban la formación de óxido de Nb. Esto se explica por las reacciones (3) - (6): el bombardeo electrónico produce la despoblación de los átomos H, ya sea como iones ó como neutros por ESD, dejando en la superficie un oxígeno activo que se difunde en el volumen, formando oxígeno diluido (en el caso de la desorción de H como neutro, ó un óxido (en el caso de la desorción de H como ión H^+) por transferencia de un electrón del Nb al oxígeno produciendo la neutralización del ión O^+ , resultante del proceso de desorción. Este proceso deja un átomo de Nb de la superficie libre para un nuevo proceso de adsorción. La disociación del H_2O , favorecida por el bombardeo electrónico cuando la superficie está muy contaminada de oxígeno, seguida del proceso de oxidación inducida por bombardeo electrónico puede así continuar hasta la saturación. El

bombardeo electrónico puede también producir la eyección del radical OH por ESD, ecuación (8), lo que no contribuiría a fijar una mayor cantidad de oxígeno en superficie. Sin embargo, el estudio de las corrientes iónicas de superficie de los iones O^+ , H^+ y OH^+ , (Rey, 1990) mostraban una relación del OH^+ respecto del H^+ de 3%. La menor eficiencia en la eyección del ión OH^+ puesta de manifiesto en los experimentos de ESD muestra que la reacción (8) es menos probable que la (3), por lo que se explica el crecimiento de oxígeno en superficie.

En el caso de la exposición a O_2 , en la fig.V.3. se observó que el bombardeo electrónico no influía hasta 6 L de exposición. El alto coeficiente de captura inicial para el oxígeno, que es próximo a la unidad, junto con la disociación del O_2 en Nb a temperatura ambiente y su incorporación al volumen a partir de un cubrimiento de oxígeno de 1/3 de monocapa, alcanzándose los 2/3 de monocapa de oxígeno diluido para un cubrimiento de 1 monocapa (Dworecko, 1988), explica que, inicialmente, el bombardeo electrónico no influya en la tasa de adsorción de oxígeno cuando la superficie se expone a $O_2 (+e^-)$.

Para cubrimientos de oxígeno mayor de 2 monocapas, donde el coeficiente de captura disminuye cada vez más con la exposición, el bombardeo electrónico incrementa la cantidad de oxígeno, ya que facilita la disociación del O_2 dando lugar a dos átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie. Estos oxígenos pueden difundir dentro del volumen y contribuir a incrementar el óxido en la superficie, hasta la saturación. También el bombardeo electrónico puede desorber el oxígeno adsorbido por ESD, reacción (5'). La saturación se alcanza cuando existe un equilibrio entre el número de moléculas de O_2 disociadas y el número de átomos de oxígeno desorbidos. La difusión de O(a) en el volumen disminuye con la concentración de oxígenos en la superficie, por lo que no contribuye a incrementar la cantidad de oxígeno en la superficie.

Para ambos gases el bombardeo electrónico produce la disociación de las moléculas débilmente enlazadas en una superficie saturada, con lo que induce la adsorción de especies OH(a) en el caso del H₂O, y O(a) en el caso del O₂. Sin embargo, la diferencia fundamental entre los mecanismos de oxidación inducida por bombardeo electrónico para la exposición a H₂O y a O₂ es que la cantidad de oxígeno difundida para la exposición a H₂O se incrementa con el bombardeo electrónico por ESD, ya que produce la desorción de átomos de hidrógeno y la difusión de los átomos de O. A esto se le añade que la probabilidad de ocurrir la disociación del H₂O es mayor que para el O₂, por dos razones:

Una, que el tiempo de vida (de estancia) de la molécula de H₂O débilmente enlazada a la superficie (y que se determina por la energía de sublimación del hielo) es seguramente mayor que el tiempo de vida del O débilmente enlazado a la temperatura ambiente.

La segunda razón es que el H₂O molecular requiere únicamente un único sitio de adsorción mientras que el O₂ se enlaza mejor en un par de sitios. Existe, sin duda, más sitios solos que dos sitios adyacentes de adsorción para una superficie saturada.

De lo anteriormente expuesto se deduce que para la misma presión de gas y temperatura del sustrato la fijación de átomos de oxígeno cuando se expone la superficie a H₂O bajo bombardeo electrónico es mayor que cuando se expone a O₂. Las reacciones que tienen lugar cuando la superficie está cubierta al menos con una monocapa de oxígeno y se expone a H₂O + e⁻ se puede describir mediante las reacciones (3) - (6).

VII. CONCLUSIONES

En la presente memoria se ha descrito el estudio de la reactividad de H_2O sobre superficies de Nb(110), mediante las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS), espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS). Estas dos últimas técnicas se han utilizado para el estudio de la influencia del bombardeo electrónico en la reactividad del H_2O y ,a efectos de comparación, el O_2 . Estos estudios han revelado que:

* El H_2O se adsorbe disociativamente en la superficie de Nb(110) como OH + H a temperatura ambiente. Las energías de enlace para Nb-H es de 6.5 eV, mientras que los orbitales OH(3σ) y OH(1π) están a -8.5 y -5.6 eV, respectivamente.

* El haz de electrones produce drásticos cambios en la adsorción de H_2O en Nb(110). La dosis mínima para que el bombardeo electrónico influya en el proceso inicial de la fijación de átomos de oxígeno, a una energía de 2 KeV, es de $8 \cdot 10^{-3} C/cm^2$, y la mínima exposición es de 0.6 L(H_2O). En el caso de la adsorción de O_2 el bombardeo electrónico influye a partir de los 6 L(O_2) de exposición y una dosis electrónica $> 10^{-2} C/cm^2$. Para altas exposiciones de ambos gases, dosis tan bajas como $10^{-4} C/cm^2$ pueden ser ya importantes.

* Se ha determinado el coeficiente de captura inicial, donde el bombardeo electrónico no influye, para la adsorción de H_2O en Nb(110) a 240 K (0.41 ± 0.16), que es menor que para la adsorción de O_2 (0.9 ± 0.1).

* El alto coeficiente de captura para la adsorción de O_2 respecto al obtenido para la exposición a H_2O explica que en ausencia de bombardeo electrónico previo la concentración de oxígenos en la superficie es mayor para la exposición a O_2 que a H_2O .

* La adsorción de H_2O con bombardeo electrónico produce una fuerte oxidación de la superficie de Nb(110) que no es alcanzable con la exposición a O_2 con o sin bombardeo electrónico.

* La estructura electrónica de la superficie de Nb(110) se ve fuertemente modificada por la oxidación de la superficie cuando se expone a H_2O con bombardeo electrónico. Estas variaciones son:

** Los niveles internos 4p, así como el Nb(4p*) y 4s se desplazan a mayor energía con la oxidación. Este desplazamiento es de 5.5 eV para el nivel 4p, lo que indica que el óxido que crece a altas exposiciones de H_2O y altas dosis de bombardeo electrónico es el Nb_2O_5 . En el caso de la exposición a O_2 el óxido es de menor valencia, y el estado final de la oxidación con bombardeo electrónico es muy similar al obtenido sin la influencia del haz.

** La estructura de pérdidas de energía debidas al oxígeno da lugar a una doble estructura muy intensa, asignada a las excitaciones procedentes de los electrones O(2p), así como una doble estructura procedente de los electrones de O(2s). La segunda estructura para el O(2s) solo puede observarse en la segunda derivada.

** El desplazamiento que experimenta con la oxidación la estructura de pérdidas del O(2p) de mayor energía revela que los estados vacíos a 3.5 eV por encima del nivel de Fermi para la superficie limpia se desplazan hasta 5 eV por encima de E_F .

** Con la oxidación los plasmones de superficie disminuyen drásticamente de intensidad al tiempo que disminuye su energía, a diferencia de los plasmones de volumen .

* Los espectros de absorción (pérdidas) y de emisión (Auger) están relacionados, por lo que se observa que el proceso de deexcitación debido a la excitación del nivel Nb(4p) a ≈ 6 eV por encima del estado fundamental, Nb(4p*) en EELS, tiene lugar por medio de una autoionización , observable en AES. Para la superficie oxidada la intensidad relativa de la emisión por autoionización crece frente a la emisión por una transición Auger.

* El espectro Auger de la superficie oxidada revela la aparición de estructuras dobles en las transiciones en las que interviene la banda de valencia, debido a la contribución de la banda de valencia del oxígeno a esa estructura.

* El óxido formado desaparece a 650 K, tanto para la oxidación inducida por bombardeo electrónico de la superficie expuesta a H₂O, como expuesta a O₂.

* Como consecuencia de los resultados obtenidos, se ha propuesto un modelo que explica el diferente comportamiento que presenta el H₂O respecto al O₂ cuando se expone estos gases al haz de electrones.

* Por último, hay que señalar algunos aspectos cuya investigación futura ampliará el conocimiento que ya se tiene, sobre la influencia del bombardeo electrónico en la reactividad del H₂O sobre la superficie de Nb(110). Estos aspectos son, fundamentalmente, la dependencia de la oxidación con la energía del haz incidente y la cuantificación de los diferentes óxidos formados debajo del Nb₂O₅.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson J. y Lapeyre G.J., Phys. Rev. Lett. 36 nº7 (1976) 376.
- Anderson A.B., Surface Sci. 105 (1981) 159.
- Argile C. y Rhead G.E., Surface Sci. Rep. 10 (1989) 277.
- Bader S.D., Zajac G. y Zak J., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1211.
- Bange K., Grider D.E., Madey T.E. y Sass J.K., Surface Sci. 137 (1984) 38.
- Barker R.A. y Estrup P.J., Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 130.
- Barteau M.A. y Madix R.J., Surface Sci. 140 (1984) 108.
- Bearden J.A. y Burr A.F., Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125.
- Benndorf C., Nöbl C., Rösenberg M. y Thieme F., Surface Sci. 111 (1981) 87.
- Bertel E., Strasser G., Netzer F.P. y Matthew J.A.D., Surface Sci. 118 (1982) 387.
- Bertel E., Stockbauer R., Madey T.E., Surface Sci. 141 (1984) 355.
- Bertrand C., Thèse 3ème cycle, Lyon (1984).
- Bowker M. y Madix R.J., Surface Sci. 95 (1980) 190.

- Brodén G., Rhodin T.N., Brucker C., Benbow R. y Hurych Z.,
Surface Sci. 59 (1976) 593.
- Broom R.F., Jaggi R., Laibowitz R.B., Mohr Th.O. y Walter W.,
en Proceedings LT14 Vol. 4 p. 172, edit. por M. Kruisius
y M. Vuorio, North Holland, Amsterdam (1975).
- Bustillo F.J., Colera I., y Rey S., I seminario del G.E.C. 1
(1988) 147-150.
- Cabrera N. y Mott N.F., Dept. Progr. Phys. 12 (1949) 163.
- Cailler M., Ganachavo J.P., Roptin D., Quantitative Auger
Electron Spectroscopy, Advances in Electronics and
Electron Physics p.61, edit. por P.W. Hawkes, Academic
press (1983).
- Carlson Thomas A., Photoelectron and Auger Spectroscopy.
- Chang C.C, en "Characterisation of Solid Surfaces" p. 509,
edit. por Kane P.F. y Larrabee G.B., Plenum Press, New
York (1974).
- Christmann K. y Demuth J.E., J. Chem. Phys. 76 (1982) 76.
- Chung J.W., Ying S.C., y Estrup P.J., Phys. Rev. Lett. 56
(1986) 749.
- Ciraci S. y Wagner H., Phys. Rev. B 27 (1983) 5180.
- Colavita E., Amoddeo A., Agostino R., Bonanno A., Chiarello
G., Formoso V. y Caputi L.S., Surface Sci. 211/212 (1989)
481.
- Colera I., Rey S. y Segovia J.L., Vacuum 41 (1990) 224.
- Colera I., Rey S. y Segovia J.L., Surface Sci. 251/252 (1991)
851.

- Connor J.A., Considine M., Hillier I.H. y Briggs D., J.
Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 12 (1977) 143.
- Combet Farnoux F., Phys. Rev. A 25 (1982) 287.
- Cornaz A., Erbudak M., Aebi P., Stucki F. y Vanini F., Phys.
Rev. B 35 (1987) 3062.
- Cotton F.A., Chemical Application of Group Theory, 2nd ed.
Wiley-Interscience, New York (1971).
- Cuberes T., Tesis doctoral p.91, Facultad de Ciencias Físicas
de la Universidad Complutense, Madrid (1991).
- Davis L.E., MacDonald N.C., Palurberg P.W., Riach G.E., Weber
R.E., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2^a ed.,
publicado por Physical Electronics Industries Inc.,
Minnesota USA (1976).[a]
- Davis L.C. y Feldkamp L.A., Solid State Commun. 19 (1976)
413.[b]
- Dawson P.H., Wing-Cheung Tam, Surface Sci. 81 (1979) 464.
- Desorbo W., Phys. Rev. 132 (1963) 107.
- Dickey J.M, Farrell H.H., Kammerer O.F. y Strongin M., Phys.
Lett. 32A (1970) 483.
- Dieres G.J., Strongin M. Welch D.O., Phys. Rev. B 32 (1985)
5478.
- Ding M.Q. y Williams E.M., Surface Sci. 160 (1985) 189.
- Dwyer D.J., Kelemen S.R., y Kaldor A., J. Chem. Phys. 76
(1982) 1832.

Dworecki Z., Ishchuk V.A., Machkamov M.I., Ptuminskii Yu.G., Tarasenko A.A., Marmatyka, Fizyka, Astronomia L2, Proc. 10th Seminar on Surface Science, Acta Univesitatis Wrtis laviensis N.1025 p.105, Wroctau (1988).

Eisenberg D. y Kauzmann W., "The structure and properties of water", Oxford University Press, New York (1969).

Engel T. y Ertl G., Adv. Catal. 28 (1979) 1.

Engel T. y Binder K.H., Surface Sci. 109 (1981) 140.

Erbudak M., Vanini F., Sulmoni D. y Aebi P., Surface Sci. 189/190 (1987) 771.

Ermolieff A., Girard M. y Raoul C., Bertrand C. y Duc T.M., Appl. of Surface Sci. 21 (1985) 65.

Ernst-Vidalis M.L. y Bauer E., Surface Sci. 215 (1989) 378.

Ertl G. y Küppers, "Low Energy Electrons And Surface Chemistry", Chemie, Verlag 1927.

Fang B.S., Ballentine C.A. y Erskine J.L., Surface Sci. 204 (1988) L713.

Fano U., Phys. Rev. 124 (1961) 1866.

Feldman Leonard C., Mayer James W., Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis p.257, North Holland, Elsevier Science Publishiers B.V. Amsterdam, The Netherlands (1986).

Fives K., McGrath R., Stephens C., McGovern I.T., Cimino R., Law D.S.L., Johnson A.L. and Thornton G., J. Phys. (Condensed Matter) 1 (1989) SB105.

- Fontaine R., Caillat R., Feve L. y Guittet M.J., J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 10 (1977) 349.
- Fontaine J.M., Lee-Deacon O., Duraud J.P., Ichimura S. y Le Gressus C., Surface Sci. 122 (1982) 40.
- Freed K.F., Surface Sci. 122 (1982) 317.
- Froitzheim H., en "Electronic Spectroscopy for Surface Analysis" p.205, edit. por H. Ibach, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- Fromm E., Surface Sci. 52 (1975) 401.
- Fromm E., Proc. 7th Intern. Vacuum Congress and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces Vol. 2 p.889, Viena (1977).
- Fromm E. y Mayer O., Surface Sci. 74 (1978) 259.
- Frommhold A.T. y Cook E.L., Phys. Rev. 158 (1967) 600.
- Fuggle J.C., Martenson N., Journal of Elect. Spect. & Relat. Phenom. 21 (1980) 275.
- Gallon T.E., Surface Sci. 17 (1969) 486.
- Gerlach R.L., y Ducharme A.R., Surface Sci. 29 (1972) 317.
- Gonchar V.V., Kanash O.V., Naumovets A.G., y Fedorus A.G., Jetp Lett. 28 (1978) 330.
- Gonchar V.V., Kagan U.M., Kanash O.V., Naumovets A.G., Fedorus A.G., Sov. Phys. Jetp 57 (1983) 142.
- Grant J.T., Hooker M.P., y Haas T.W., Surface Sci. 46 (1974) 672.

- Grant J.T., Hooker M.P., Springer R.W., Haas T.W., Surface Sci. 60 (1976) 1.
- Grundner M., y Halbritter J., J. Appl. Phys. 51 (1980) 397.
- Grundner M., y Halbritter J., Surface Sci. 136 (1984) 144.
- Haas T.W., Jackson A.g., y Hooker M.P., J. of Chem. Phys. 46 nº 8 (1967) 3025.
- Haas T.W., J. Appl. Phys. 39 (1968) 5854.
- Haas T.W., Grant J.T., y Dooley G.J., en "Adsorption-Desorption Phenomena" p.359, Proceeding of the II International Conference Held at Florence in April 1971, edit. por F. Ricca (Italy), Academic Press, London and New York (1972).
- Halbritter J.D., Joint CERN Karlsruhe Symp. on Superconducting Separators, Karlsruhe (Junio 1969).
- Halbritter J., Darlinski A., IEEE Transactions On Magnetics, Vol. Mag. 23 (1987) 1381.
- Hauffe K., Reaktionen in und an festen stoffen, Springer, Berlin (1966).
- Höchst H., Steiner P., y Hüfner S., C. Politis Z. Physik B 37 (1980) 27.
- Holloway P.H., Madey T.E., Campbell C.T., Rye R.R., y Houston J.E., Surface Sci. 88 (1979) 121.
- Hooker M.P., y Grant J.T., Surface Sci. 62 (1977) 21-30.
- Huffmann R.E., Larrabee J.C. y Tanaka Y., J. Chem. Phys. 46 (1967) 2213.

- Humbert P. y Deville J.P., J. Electron. Spect. Relat. Phenom. 36 (1985) 131.
- Ibach H., en "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Topics in Current Physics, Springer-Verlag (1977).
- Ihara H., Res. Electrochem. Lab. nº 775 (1977).
- Jani A.R., Brener N.E., y Callaway J., Phys. Rev. B 38 (1988) 9425.
- Jiang L.Q., Ruckman M.W., Strongin M., J. Vac. Sci. Technol. A 7 (3) (May/Jun 1989) 2016.
- Johson P.D., y Pan X., Phys. Rev. B 38 nº 14 (1988) 9447.
- Kane P.F. y Larrabee G.B., editores, "Characterisation of Solid Surfaces", Analytical Auger Spectroscopy p.509, Plenum Press, New York (1974).
- Karulkar P.C., Nordman J.E., J. Vac. Sci. Technol. 17 (1) (1980) 462.
- Karulkar P.C., J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 169.
- Katircioglu S., Surface Sci. 187 (1987) 569.
- Katsumata S. y Lloyd D.R., Chem. Phys. Lett. 45 (1977) 519.
- Kersten R.Th., Rauber A., Proc. Soc. Photo-opto Instrum. Eng. 517 (1984) 258.
- Kihlstrom K.E., Collins D.A. y Park S.I., Phys. Rev. B 39 (1989) 12257.
- King D.A. y Thomas G., Surface Sci. 92 (1980) 201.
- Kirby R.E. y Lichtman D., Surface Sci. 41 (1974) 447.

- Knotek M.L. y Feibelman P.J., Surface Sci. 90 (1979) 78.
- Ko S.M. y Schmidt L.D., Surface Sci. 42 (1974) 508.
- Ko C.S. y Gorte R.J., Surface Sci. 155 (1985) 296.
- Kofstad P., "Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", Wiley, New York (1974).[a]
- Kofstad P., "High temperature oxidation of metals", Wiley, New York (1974).[b]
- Kojima I., Orita M., Miyazaki E., Otani S., Surface Sci. 160 (1985) 153.
- Kuhr H.J. y Ranke W., Surface Sci. 187 (1987) 98.
- Kurtz R.L., Stockbauer R., Madey T.E., Roman E. y Segovia J.L., Surface Sci. 218 (1989) 178.
- Lagos M. y Schuller I.K., Surface Sci. 138 (1984) L161.[a]
- Lagos M., Martinez G. y Schuller I.K., Phys. Rev. B 29 (1984) 5979.[b]
- Lagos M., Schuller I.K., Phys. Rev. B 32 (1985) 5477.
- Lamvik M.K., Kopf D.A., Davilla S.D. y Robertson J.D., en "Proc. 44th Annual EMSA Meeting, Albuquerque, N.M. 1986" p.114, edit. por Bailey G.W., San Francisco Press, San Francisco CA (1986).
- Lawless K.R., Rept. Progr. Phys. 37 (1974) 231.

- Le Hericy J., en "L'effet Auger et la spectrométrie des électrons Auger. Principes. Approche quantitative." p.1, edit. por Société Française du Vide, Paris (1978).
- Levine I.N., "Quantum Chemistry", 3rd ed., Allyn and Bacon, Boston, M.A. (1983) pp. 424-442.
- Lewin G., en "Fundamentos de la ciencia y technica del vacio" p.41, edit. por Aguiler (1972).
- Li Y., Erskine y Diebolo A.C., Phys. Rev. B 34 (1986) 5951.
- Lichtman D., Ultramicroscopy 27 (1987) 291.
- Lin T.T. y Lichtman D., J. of Mat. Sci. 14 (1979) 455.
- Lindau I. y Spicer W.E., Phys. Rev. B 10 (1974) 2262.[a]
- Lindau I. y Spicer W.E., J. of Appl. Phys. 45 (1974) 3720.[b]
- Lindau I. y Spicer W.E., J. Electron. Spectrosc. 3 (1974) 3720.[c]
- Lindgren S.A., Paul J., y Wallden L., Surface Sci. 155 (1985) 165.
- Lynch M.J. y Swan J.B., Aust. J. Phys. 21 (1968) 811.
- Madey T.E. y Yates D., J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 525.
- Matthew J.A.D. y Komminos Y., Surface Sci. 53 (1975) 716.
- Mc Grath R., Cimino R., Braun W., Thornton G., y Mc Govern I.T., Vacuum 38 (1988) 251.
- Mc Kay J.M., Mohamed M.H., y Henrich V.E., Phys. Rev. B 35 (1987) 4304.

Meixner A.E., Chen C.H., Geerk J., y Schmidt P.H., Phys. Rev. B 25 (1982) 5032.

Menzel D. y Gomer R., J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.

Merz H., Ulmer K., Phys. Lett. 22 (1966) 281.

Michaelson H.B., J. Appl. Phys. 48 (1977) 4729.

Miller J.N., Lindau I., Stefan P.M., Weissman D.L., Shek M.L., y Spicer W.E., J. Appl. Phys. 53 (1982) 3267.

Mogami A., JEOL News 24E-3 (1986) 45.

Müller A. y Benninghoven A., Surface Sci. 39 (1973) 427.

Muryn C.A., Tirvengadam G., Crouch J.J., Warburton D.R., Raiker G.N., Thornton G., y Law D.S.L., J. Phys. Matter 1 (1989) SB127.

Muryn C.A., Hardman P.J., Crouch J.J., Raiker G.N., Thornton G., Surface Sci. 251/252 (1991) 747.

Musket R.G., Ferrante J., J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 14.

Nozières S. y Pines D., Phys. Rev. 113 (1959) 1254.

Palacio C. y Martinez-Duart J.M., Surface and Interface Analysis Vol. 15 (1990).

Pan X., Ruckman M.W., y Strongin M., Phys. Rev. B 35 (1987) 3734.

Pan X., Ruckman M.W. y Strongin M., Phys. Rev. B 38 (1988) 5805.

Pan X., Viescas A.J. y Johnson P.D., Phys. Rev. B 40 (1989) 3425.

- Pantano C.G. y Madey T.E., Appl. of Surface Sci. 7 (1981) 115.
- Pantel R., Bujor M. y Bardolle J., Surface Sci. 62 (1977) 589.
- Papaconstantopoulos D.A., "Handbook of the band structure of elementals solids", Plenum Press, New York and London.
- Peisl H., en "Hydrogen in Metals I", Topics in Applied Physics Vol. 28., Springer Verlag, Berlin (1978).
- Penka V., Chritmann K., y Ertl G., Surface Sci. 136 (1984) 307.
- Penn D.R., Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1041.
- Petrucci M., Pitt C.W., Reynolds S.R., Mlledge H.J., Mendelsohn M.J., Dineen C., y Freeman W.E., J. Appl. Phys. 63 (1988) 200.
- Physical Electronics Industries Inc., "Flying cloud drive", Eden Prairie, MN 55343.
- Pick M.A., Phys. Rev. B 24 (1981) 4287.
- Pines D., en "Elementary Excitations in Solids", edit. por W.A. Benjamin, New York (1963).
- Potts A.W. y Prive W.C., Proc. Roy. Soc. (London) A 326 (1972) 181.
- Prybyla J.A., Estrup P.J. y Chabal Y.J., J. Chem. Phys. 94 (1991) 6274.
- Rao C.N.R., Sarma P.D., Vasudevan S., y Hegde M.S., Proc. R. Soc. Lond. A 367 (1979) 239.

- Rauber A., en "Current Topics in Materials Science" Vol. 1 p. 588, edit. por Kaldis E., North-Holland, New York (1978).
- Redhead P.A., Can. J. Phys 42 (1964) 886.
- Rey S., Román E. y Segovia J.L., J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 562.[a]
- Rey S., Román E. y Segovia J.L., Vacuum 37 (1987) 457.[b]
- Rey S., Colera I., y Segovia J.L., Vacuum 38 (1988) 907.
- Rey S., Colera I., y Segovia J.L., Vacuum 39 (1989) 665.
- Rey S., tesis doctoral, Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense, Madrid (1990).
- Rey S., Colera I., y Segovia J.L., Vacuum 41 (1990) 54. [a]
- Rey S., Colera I., y Segovia J.L., Desorption Induced Electronic Transition, DIET IV, Springer-Verlag (1990) 368.[b]
- Rieder K.H., Appl. of Surface Sci. 4 (1980) 183.
- Ritchie R.H., Phys. Rev. 106 (1957) 874.
- Rubloff G.W., y Demuth J.E., J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 419.
- Sacher E., Brener R., Phys. Rev. B 39 (1989) 8242.
- Sanz J.M., y Hoffman S., J. Less-Common Metals 92 (1983) 317.
- Sanz J.M., Surf. Sci. 251/252 (1991) 204.
- Sarma D.D., Rao C.N.R., J. of Elec. Spet. V. Relat. Phenom 20 (1980) 25-45.

- Schmeisser D., Surface Sci. 137 (1984) 197.
- Schubert W.K., y Wolf E.L., Phys. Rev. B 20 (1979) 1855.
- Schuemann W.C., Segovia J.L., y Alpert D., Transactions of the 10th national Vacuum Symposium of the American Vacuum Society p.223, edit. por G.H. Bangroft, The Macmillan Co., New York (1963).
- Schwarz W., Halbritter J., Proceeding of the 8th Int. Vacuum Congress, I, Thin Films (1980) 443.
- Seah M.P., y Dench W.A., Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- Sheasby J.S., Wallwork G.R., Smeltzer W.W., J. Elec. Soc. 113 (1966) 1225.
- Sheasby J.S., J. Elec. Soc. 115 (1968) 695.
- Sevier K.D., "Low Energy Electron Spectroscopy", J.Wiley & Sons (1972).
- Siegbahn K., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom 5 (1974) 1.
- Simon D., Perrin C., y Baillir P., Compt. Rend. Acad. Sci. (French) Ser. C 283 (1976) 241.
- Smith R.J., Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1277.[a]
- Smith R.J., Phys. Rev. B 21 (1980) 3131.[b]
- Smith R.J., Williams G.P., Colbert J., Sagurton M., y Lapeyre G.J., Phys. Rev. B 22 nº4 (1980) 1584.[c]
- Smith R.J., Solid State Commun. 37 (1981) 725.

- Solymosi F., Berko A., y Tarnoczi T.I., Surface Sci. 141 (1984) 533.
- Somerjai G., Chemistry in two diversity, edit. por Surfaces Corvelli University Press, Ithaca N.Y. (1981).
- Speier W., Fuggle J.C., Zeller R., Ackermann B., Szot K., Hillbrecht F.V., y Campagna M., Phys. Rev. B 30 (1984) 6921.
- Spitzer A., y Lüth H., Surface Sci. 120 (1982) 376.[a]
- Spitzer A., y Lüth H., Surface Sci. 118 (1982) 121.[b]
- Stenzel W., Jahnke S.A., Song Y. y Conrad H., Progr. in Surface Sci. 35 (1990) 159.
- Stern E.A., y Ferrell R. A., Phys. Rev. 120 (1960) 130.
- Sulmoni P., tesis doctoral, ETHZ, 1987.
- Tanuma S., Powell C.J., y Penn D.R., Surface and Interface Analysis Vol. 11 (1988) 577.
- Thiel P.A., Madey T.E., "The interaction of water with solid surfaces", Surface Sci. Reports 7 (1987) 1.
- Thomas J.M. y Thomas W.J, Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, Academic press (1967).
- Thornton G., Orchard A.F. y Rao C.N.R., Phys. Lett. 54A n°3 (1975) 235.
- Tompkins H.G., Surface Sci. 62 (1977) 293.
- Turner D.W., Baker C., Baker A.D., y Brundle C.R., Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London (1970).

- Volta J.C. y Portefaix J.L., Applied Catalysis 18 (1985) 1.
- Wandelt K., Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layers, Surface Sci. Reports 2 (1982) 1.
- Weast R.C., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th ed., CRC Press Inc., Florida (1986-1987) B-26.
- Weaver J.H., Lynch D.W., y Olsen C.G., Phys. Rev. B 7 (1973) 4311.
- Weaver J.H., Lynch D.W., y Olson C.G., Phys. Rev. B 10 (1974) 501.
- Wehenkel C., y Gauthé B., Phys. Status Solidi B 64 (1974) 515.
- Weng S., Kammerer O.F., Phys. Rev. B 26 (1982) 2281.
- Werthein G.K. y Hüfner S., Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1028.
- Wesner D., Krummacher S., Strongin M., Carr R., Sham T.K., Eberhardt W., y Weng S.L., Phys. Rev. B 30 (1984) 855.
- Wincott P.L., Doctoral Thesis, Universidad de Manchester (U.K.) (1986).
- Woodruff D.P., Delchar T.A., Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press (1986).
- Yates J.T., Madey T.E., y Campuzano J.C., in " The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis" p.257, edit. por King D.A. and Woodruff D.P., North-Holland, Amsterdam (1982).
- Yee K.K., Young L., Appl. Opt. 14 (1975) 1316.
- Young J.R., J. Appl. Phys. 31 (1960) 921.

Zajac G., Bader S.D., Arko A.J., y Zak J., Phys. Rev. B. 29
(1984) 5491.

Reunido el Tribunal que suscribe
en el día de la fecha acordó cali-
ficar la presente Tesis Doctoral
con la censura de -

Apto cum laude por unanimidad

Madrid, 13 de noviembre 1991

José Santamaría

J. Piquero

Corralps

F. Flores

Sando