

ESTUDIO DE LA INTERACCION DE CO CON VOLFRAMIO POR DESORCION ELECTRONICA Y TERMICA

M.P. López Sancho y J.M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".  
C.S.I.C. Madrid.

En este trabajo se estudia la adsorción-desorción del CO en volframio policristalino mediante dos técnicas: la desorción térmica programada y la desorción electrónica inducida.

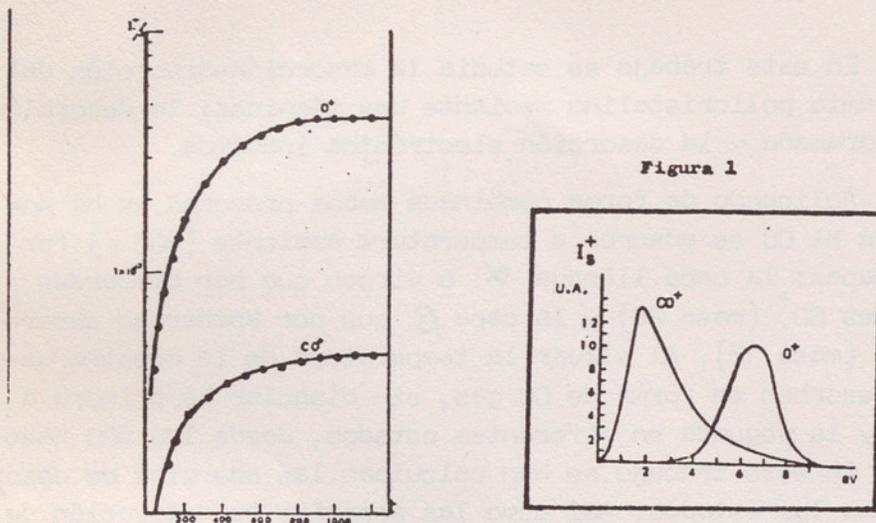
Aplicando de forma combinada ambos procesos se ha encontrado que el CO se adsorbe a temperatura ambiente (300 K) formando dos capas: la capa llamada  $\alpha$  o virgen que por bombardeo produce iones  $\text{CO}^+$  (masa 28) y la capa  $\beta$  que por bombardeo desorbe iones  $\text{O}^+$  (masa 16). Al elevar la temperatura de la muestra ambas capas desorben en forma de CO gas, sin disociar la primera a unos 300 K y la segunda en diferentes estados, desde los 600 hasta los 1200 K. En este trabajo se han calculado las energías de desorción de todos los estados. Así como las energías de activación de las conversiones inter-estado que se producen tanto por bombardeo electrónico como por elevación de la temperatura.

I. INTRODUCCION Y DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Como es sabido, el método de desorción electrónica inducida (E.I.D.) (1) proporciona información sobre las especies adsorbidas en el sustrato, en tanto que por desorción térmica (T.D.) (2) se determinan los productos de desorción, una vez que han pasado a fase gas. Por este motivo es especialmente interesante el emplear ambos sistemas de forma simultánea pues el EID permite seguir el aumento de población de las especies ionizables durante la adsorción, así como la variación que se produce en el cubrimiento durante la desorción térmica, registrándose esta última por el aumento de presión que se produce en el recinto. El sistema experimental consiste en un espectrómetro de tipo cuadrupolo que puede detectar iones provenientes de la superficie producidos por E.I.D., o de la fase gas, producidos en la propia cámara de ionización del espectrómetro, situado en un sistema con un vacío final del orden de los  $10^{-10}$  torr. El sustrato está constituido por una lámina de volframio policristalino de 2 cm de longitud, 0,5 de anchura y  $2 \cdot 10^{-3}$  de espesor, con una orientación muy preferente en la dirección (100).

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

a) Al adsorberse CO sobre el sustrato, a temperatura ambiente y bajo la acción de un bombardeo electrónico de  $10 \mu A$ , se registra una corriente iónica que corresponde a iones  $O^+$  y  $CO^+$ , proporcional al cubrimiento y que se ha registrado en la Figura 1, donde, asimismo, se señala la distribución de energía de ambas especies iónicas. De acuerdo



do con otros autores (2) (3) (4), la capa resultante está constituida por restos de una capa virgen (que es la que se forma por adsorción de CO sobre volframio a  $T \leq 100 K$ ) parte de capa  $\alpha$  (que se forma por readsorción de CO sobre una capa virgen calentada hasta unos 700 K) y, en su mayor parte, por estados  $\beta$ , que se forman por calentamiento de una capa virgen a  $T \geq 400 K$ . Bajo la acción del bombardeo electrónico el estado  $\alpha$  produce tanto  $CO^+$  (estado  $\alpha_1$ ) como  $O^+$  (estado  $\alpha_2$ ) (1); los estados virgen producen  $CO^+$  y los estados  $\beta$  iones  $O^+$ .

b) A continuación se aumenta la temperatura del sustrato, cubierto en la forma indicada, a una velocidad de  $10 K s^{-1}$ , registrándose la corriente de superficie y el aumento de presión parcial de CO en el sistema. El resultado de esta operación se ha representado en la Figura 2. De esta figura se desprende que parte del estado virgen se transforma en  $\beta$ , proceso que corresponde al aumento de corriente iónica  $I^+(O^+)$  y a la disminución de  $I^+(CO^+)$ .

A 330 K se desorbe el estado  $\alpha$  -CO, con una energía de 0.81 eV. Este estado desorbe como CO con una cinética de primer orden, lo que indica que se encuentre adsorbido en forma molecular, de acuerdo con los resultados de Madey, Yates y Stern, que no encontraron mezclas isotópicas entre  $^{12}C^{18}O$  y  $^{13}C^{16}O$  adsorbidos en ese estado

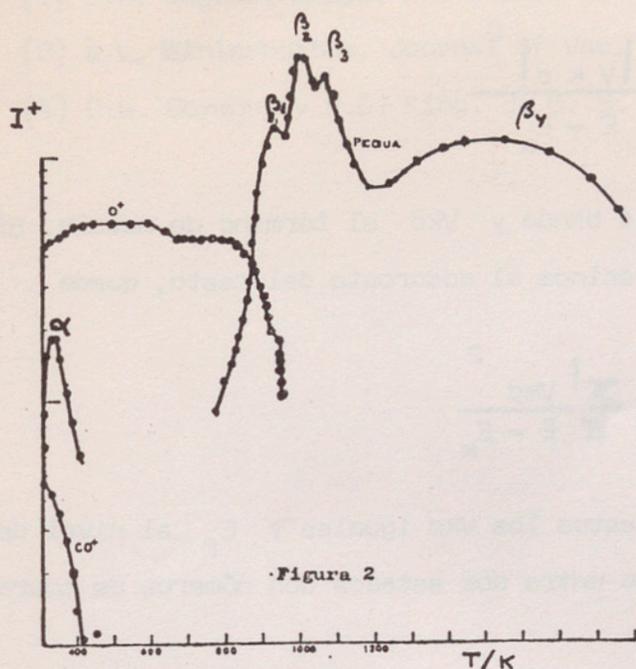


Figura 2

También se ha demostrado que el pico  $\alpha$  que desorbe a 330 K se debe, en realidad, a dos estados,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , como ya se ha citado, im-  
posibles de distinguir por su ciné-  
tica, pero que presentan energías  
diferentes de desorción (15 y 21  
Kcal mol<sup>-1</sup>).

c) Si se sigue calentando a tempera-  
turas superiores, comienza la desor-  
ción de los estados  $\beta_3$ , de los cua-  
les se detectan, en estos experimen-  
tos, hasta cuatro, con energías de

51, 63, 67 y 75 Kcal/mol. Estos estados se separan por medio de descomposición de la  
curva experimental en diversas curvas simples, por lo cual los resultados no son los  
mismos en todos los casos. En tanto que algunos investigadores encuentran tres esta-  
dos (6) y (7) a 50-60 Kcal/mol, 67-70 y 75-77 Kcal/mol, Winterbottom (8) encuentra  
seis estados. Además, no se ha determinado de forma inequívoca bajo que forma se en-  
cuentra el  $\beta$ -CO adsorbido en el volframio. Madey y otros (5) encontraron que, los es-  
tados  $\beta_1$  desorbidos por encima de 800 K, muestran una importante mezcla isotópica  
 $^{12}\text{C} \ ^{18}\text{O} - ^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O}$  y, de acuerdo con ese modelo, King y Goymour (9) explican la apari-  
ción de los múltiples estados  $\beta$  por interacciones laterales del CO disociado. Por el  
contrario Adams (10), siguiendo el modelo de Gomer, explica la operación de los esta-  
dos  $\beta$  suponiendo una adsorción no disociativa.

### Discusión

Los estados  $\beta$  encontrados en este trabajo (51, 53, 67 y 75 Kcal/mol), se  
pueden explicar por diferentes configuraciones geométricas de la capa adsorbida, co-  
rrespondientes a números de coordinación que varían desde la unidad para el estado  
(posición de la molécula perpendicular a la superficie) hasta un triple enlace pa-  
ra cada uno de los átomos C y O en la posición  $\beta$  (paralelo a la superficie). Si se  
estudia la situación de los polos de la función de Green de una molécula adsorbida  
se ve que ésta corresponde a

$$w - E_a = \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E - E_k}$$

siendo  $E_k$  la energía de los niveles de la banda y  $V_{kd}$  el término de mezcla. Si se separan las interacciones con los átomos vecinos al adsorbato del resto, queda

$$w - E_a = \frac{n V_{fd}^2}{E - E_f} - \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E - E_k}$$

siendo  $n$  el número de coordinación, supuestos los  $V_{kd}$  iguales y  $E_f$  el nivel de Fermi. Con lo cual la diferencia de energía entre dos estados con números de coordinación consecutivos es

$$\frac{V_{fd}^2}{E - E_f}$$

De acuerdo con esta sugerencia, los diferentes estados  $\beta$  corresponden a estructuras de la capa adsorbida con un número cada vez menor de átomos adsorbidos, que son posibles al ir desorbiéndose la capa completa  $\beta$ , lo que permite que la unión adsorbato-superficie se forme con números de coordinación cada vez mayores. Esto conduce a que, de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 2, los estados  $\beta$  no corresponden a estados de adsorción sino que se forman al variar el número de coordinación, al aumentar la temperatura y desorberse parte de la capa, de acuerdo con el hecho de que la corriente iónica  $I^+$  ( $O^+$ ) desaparezca sin que se produzca una desorción total.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) P.A. Redhead. Nuovo Cimento Suppl. 5, 586 (1967)
- (2) T.E. Madey, J.T. Yates. J. Vac. Sci. Technol. 8, 525 (1971)
- (3) T.E. Madey, J.T. Yates. Surf. Sci. 11, 327 (1968)
- (4) D. Menzel. Interaction on Metal Surface. Topics in Applied Physics, nº 4. Springer Verlag (1975).
- (5) T.E. Madey, J.T. Yates y R.C. Stern. J. Chem. Phys. 42, 1372 (1965)
- (6) P.A. Redhead. Trans Faraday Soc. 57, 641 (1961)

- (7) D.A. Degras, Suppl. Nuovo Cimento 5, 408 (1967)
- (8) W.L. Winlerbottom. Journal of Vac. Sci. and Technol. 9, 936 (1971)
- (9) C.G. Goymour y P.D. King. J. C. S. Faraday 69, 736 (1973)