

ESTUDIO DE LA OXIDACION SUPERFICIAL DE COBALTO POLICRISTALINO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE UMBRAL DE IONIZACION

J.L. del Barco y R.H. Buitrago
INTEC, Güemes 3450, 3000 Santa Fe

Los resultados obtenidos referentes a las etapas de oxidación superficial de cobalto policristalino por exposición a una atmósfera de oxígeno, la densidad de estados desocupados y la distancia entre átomos vecinos en la superficie guardan una concordancia con los obtenidos por otras técnicas más avanzadas. Mediante el seguimiento del corrimiento en energía del umbral de ionización se detectaron las etapas del proceso de oxidación, proceso que no había podido ser seguido por esta técnica hasta el momento.

1. INTRODUCCION

La interacción entre el oxígeno y los metales ha sido ampliamente estudiada desde hace años, principalmente por su importancia tecnológica. La adsorción de oxígeno es el primer paso para la formación de óxidos, procesos de corrosión, oxidaciones catalíticas, etc. El cobalto ha sido estudiado en sus primeras etapas de oxidación superficial principalmente en los últimos años, estos estudios fueron realizados sobre formas cristalinas determinadas la mayoría de ellas y en menos casos sobre superficies policristalinas. En lo referente a la oxidación del cobalto utilizando las técnicas de Umbral de Ionización por Emisión de Electrones Secundarios conocida como AEAPS (*Auger Appearance Potential Spectroscopy*)¹, se desconoce la existencia de estudios publicados por otros autores utilizando esta técnica u otras relacionadas².

Teniendo en cuenta que muchos aspectos de la técnica de AEAPS no han sido completamente explorados y aprovechados a pesar del tiempo transcurrido desde que ha sido establecida¹, además del estudio de la exposición de cobalto policristalino a una atmósfera controlada de oxígeno seco dentro de una cámara de UHV (*Ultra High Vacuum*) este trabajo intenta mostrar la potencialidad de esta técnica en dar respuesta a problemas relacionados con el estado químico, la estructura electrónica y geométrica superficial.

2. EXPERIMENTOS

La muestra de cobalto policristalino de alta pureza (con un contenido de 8 ppm de níquel y silicio, 2 ppm de hierro y magnesio, 1 ppm de cobre y menos de 1 ppm de manganeso y plata) fue pulida a espejo, lavada e introducida en la cámara de UHV donde fue limpiada por bombardeo con iones de ar-

gón. La limpieza se controló hasta el límite de sensibilidad de AES (*Auger Electron Spectroscopy*).

La muestra limpia fue expuesta a una atmósfera de oxígeno seco de alta pureza (99,995%) con una presión parcial de $\sim 1,5 \times 10^{-9}$ torr, para lograr una evolución lenta del proceso de oxidación y permitir así las mediciones. Los espectros de AEAPS fueron medidos utilizando una corriente para el cañón de electrones de $\sim 100 \mu\text{A}$ con una tensión de modulación de 1,5 V pico a pico.

A partir de los espectros fue posible por simple observación detectar importantes cambios en la

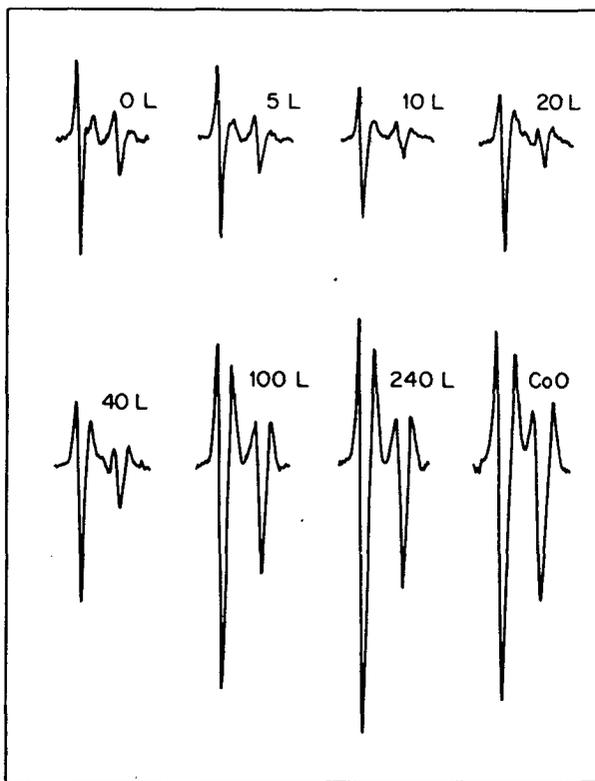


Figura 1. Espectros correspondientes a los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del cobalto limpio y expuesto al oxígeno.

forma de los picos correspondientes a los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con el avance de la oxidación, fig. 1. Se detectan rápidamente cambios en la amplitud total de los picos y especialmente en la porción derecha, que luego de permanecer sin cambios de amplitud relativa observables a primera vista, comienza a crecer rápidamente para detener su crecimiento a mayores exposiciones.

Analizando el corrimiento del umbral, determinado sobre el espectro por el punto de intersección del ajuste con una recta de las líneas que forman el pico antes de que aparezca la señal y cuando se ha definido claramente el $2p_{3/2}$, se observa que recién a partir de los 20 L ($angmuir = 1 \times 10^{-6}$ torr seg) comienza el corrimiento, crece rápidamente hasta alrededor de los 80 L, para luego hacerse mucho más lento a mayores exposiciones. Esta observación coincide con los resultados de Wang y otros³ en lo referente que a partir de los 20 L comienza el corrimiento de la señal de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) y puede considerarse que comienza la formación de óxido.

Por autodeconvolución de los espectros se obtuvo la densidad de estados electrónicos desocupados en la cual el pico sobre el nivel de Fermi en el cobalto limpio se ubicó a $0,34 \pm 0,02$ eV, valor que concuerda satisfactoriamente con los obtenidos por

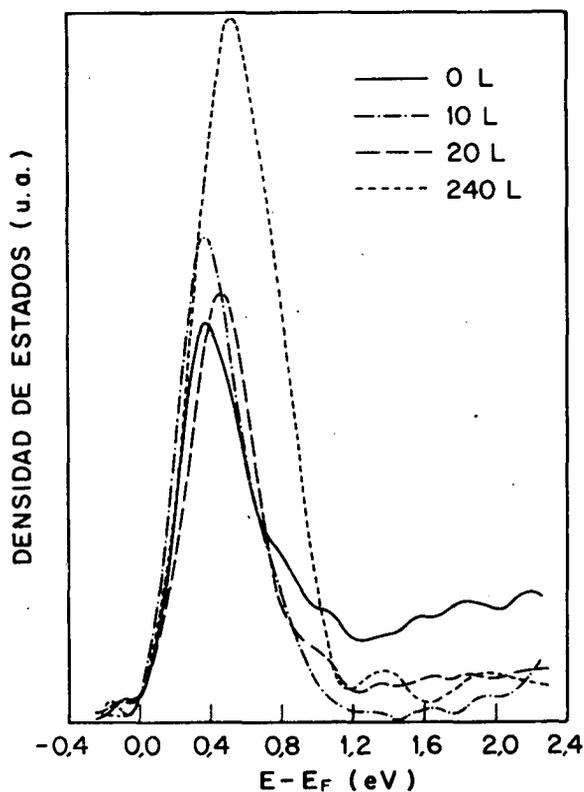


Figura 2. Densidad de estados desocupados.

cálculo⁴. En la fig. 2 puede observarse a la derecha del pico, que la densidad de estados no llega a cero, atribuyéndose dicha porción a la banda 4s parcialmente superpuesta con la 3d.

Con el avance de la exposición al oxígeno dicha porción desaparece gradualmente, indicando la aparición de una brecha entre ambas bandas. También puede observarse que comienza a hacerse notable un corrimiento, un aumento de la altura y una tendencia a la simetría indicando la inducción por parte del oxígeno de estados vacíos. Estos resultados son similares a los encontrados para otros metales de transición utilizando la técnica de IPS (*Inverse Photoelectron Spectroscopy*)⁵.

Obtenida la función distribución radial por análisis de la estructura fina para exposiciones menores a 3 L no se observan cambios significativos en la forma y posición del pico principal correspondiente a la distancia de primeros vecinos entre átomos de cobalto. A mayores exposiciones, se observa un desmejoramiento de la relación señal-ruido que enmascara los picos correspondientes al óxido. Este resultado es similar al obtenido por Caputi y otros⁶ en SEELFS (*Surface Electron Energy Loss Fine Structure Spectroscopy*), otra espectroscopía electrónica superficial.

3. CONCLUSIONES

La aplicación de AEAPS al estudio del proceso de oxidación del cobalto policristalino suministró resultados en excelente coincidencia con otras técnicas más afianzadas como XPS y AES. Fue posible detectar la oxidación por observación del cambio de forma de los picos, de la evolución de la densidad de estados desocupados y mediante el seguimiento del corrimiento del pico $2p_{3/2}$ detectar las

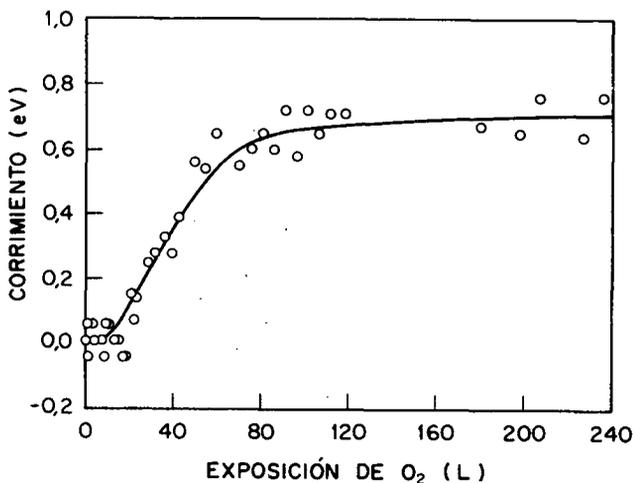


Figura 3. Corrimiento de la energía de enlace $2p_{3/2}$ del cobalto expuesto a oxígeno.

etapas iniciales del proceso de oxidación, fig. 3. Este corrimiento no había podido ser observado en AEAPS y técnicas relacionadas hasta el momento en metales de transición y sólo se había podido detectar el corrimiento luego de la completa oxidación⁷. Este resultado se atribuye a la excelente relación señal-ruído de los espectros obtenidos, al corto tiempo necesario para la medición, a la estabilidad del cañón de electrones y a la resolución en la medida del potencial de aceleración, ~ 0,12 V.

La señal de estructura fina extendida correspondiente al pico $2p_{3/2}$ ha mostrado una alta sensibilidad superficial pero ha resultado incapaz de resolver los picos en la función distribución radial correspondientes a las distancias Co-Co y Co-O en el óxido⁸.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Julio Ferron sus comentarios y discusiones durante la realización de este trabajo y al CONICET la financiación a través del PID 9056 / 07.

REFERENCIAS

1. D.R. Chopra y A.R. Chourasia, *Scan. Micros.*, 2, 677 (1988)
2. Dialog Information Services, Inc., 3460 Hillview Ave., Palo Alto, California 94304, U.S.A., (File 13, 4 Nov. 1987)
3. N.L. Wang, U. Kaiser, O. Ganshow, L. Wiedmann y A. Benninghoven, *Surf. Sci.*, 124, 51 (1983).
4. V.L. Moruzzi, J.F. Janak y A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon, New York, 1978).
5. H. Scheidt, M. Glöbl y V. Dose, *Surf. Sci.*, 112, 97 (1981).
6. L.S. Caputi, G. Chiarello y A. Amodeo, *Surf. Sci.*, 188, 63 (1987).
7. G. Ertl, K. Wandelt, *Z. Naturfo. A*, 29, 768 (1974).
8. J.L. del Barco y Rh. Buitrago, en *Thin Films and Small Particles*, editado por M. Cardona y J. Giraldo, (World Scientific, Singapore, 1989), pág. 311.