



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
LABORATORIO DE FÍSICA DE SUPERFICIES

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE UN CATALIZADOR A BASE
DE ÓXIDOS DE COBALTO SOPORTADO SOBRE SÍLICE,
MEDIANTE LA TÉCNICA DE XPS

Por:

José Gonzalo Ramón Sánchez Chávez

Tutor:

Dr. Alfonso Rodríguez

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL GRADO ACADÉMICO DE LICENCIATURA EN FÍSICA

MÉRIDA-REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
2020

www.bdigital.ula.ve

*A mis padres,
María Eugenia
Ramón David*

*A mi abuela,
Leticia Aurora*

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

A mis padres, María Eugenia Chávez Parra y Ramón David Sánchez Palomares (†). Por su infinito amor, paciencia y cuidados; su enseñanza y ejemplo. Tengo en ellos, la verdad.

A la Física, maravillosa aventura del pensamiento.

A mis primas María París (†) y María Eugenia Sánchez París, por su apoyo y cariño.

Al profesor Alfonso Rodríguez, por sus conocimientos, consejos y amistad sincera.

Al Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes, en especial al profesor Rodrigo Casanova.

A Carmen Coromoto Travieso Delfín, por su amor, paciencia y confianza.

A mis hermanos María Polimnia Sánchez Berti, Laurencio José Sánchez Berti, María Leticia Eugenia Sánchez Chávez y Lisa López Vinogradoff, mis sobrinos: Beatriz Filomena Baker Sánchez y Enrique David Sánchez López.

A Todos mis queridos amigos, mi familia afectiva, en especial a Carlos Pérez Mujica, Libardo Zerpa Guillén y Neptali Gil Martorelli.

www.bdigital.ula.ve

Resumen

Los catalizadores de cobalto soportado sobre sílice, Co/SiO_2 , son empleados para producir diésel, gasolina, queroseno y lubricantes; a partir de la hidrogenización del metano. Poseen una alta selectividad para la formación de cadenas lineales de hidrocarburos. En el presente trabajo se estudió y caracterizó, a través de la espectroscopía de fotoemisión por rayos X (XPS), una muestra en polvo de un catalizador de Co/SiO_2 con $pH = 5$, sintetizado por el método impregnación, a partir de un precursor de nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), la muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 224 °C, 365 °C y 465 °C; se obtuvo una secuencia de espectros que fue analizada a partir de un modelo espectral, basado en el estudio de muestras de referencia. Los resultados fueron comparados con un modelo espectral, de una muestra similar a $pH = 11$, preparada por el método del amonio modificado. Para el catalizador ácido se encontró de manera preliminar, la presencia de CoO y Co_3O_4 en la superficie, se propone el encapsulamiento de las partículas de CoO por parte del soporte, para explicar la falta de reducción de la muestra a una temperatura de 465 °C. Se encontró que el pH, el método de síntesis, la temperatura del pretratamiento y la superficie del soporte; determinan la interacción metal-soporte. Para el catalizador ácido se encontró una mayor concentración del centro activo y una menor dispersión, derivados de una débil interacción metal-soporte, en comparación con el catalizador básico, que posee una baja concentración y alta dispersión del centro activo.

www.bdigital.ula.ve

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
1. Introducción	1
1.1. Caracterización de un catalizador	2
1.2. Catálisis y XPS	3
1.2.1. Catalizadores soportados	3
1.3. Catalizadores como objeto de investigación	4
1.4. Objetivos	5
1.5. Cobalto	5
1.5.1. Propiedades físicas del cobalto	6
1.5.2. Propiedades químicas del cobalto	8
1.5.3. Óxidos de cobalto	8
2. Teoría de XPS	11
2.1. Reseña histórica	11
2.2. Principios básicos	12
2.2.1. Interacción radiación-materia	18
2.2.2. Sección eficaz de fotoionización	19
2.2.3. Tiempo de vida de un estado discreto	20
2.2.4. Distribución de energía de un estado final	22
2.2.5. Decaimiento del átomo excitado	22
2.2.6. Aproximación dipolar y regla de suma	25
2.3. Fotoemisión en sólidos	26
2.4. Escape	29
2.5. Propiedades espectrales	33
2.5.1. Desdoblamiento espín órbita	35
2.5.2. Desdoblamiento múltiple	35
2.5.3. Shake-up	36
2.5.4. Shake-off	36
2.5.5. Plasmones	37
2.5.6. Corrimiento químico	37
2.5.7. Electrones Auger	39
2.5.8. Niveles de valencia	40

3. Aspectos experimentales	41
3.1. Introducción	41
3.2. Ultra alto vacío	42
3.2.1. Sistema de vacío	43
3.2.2. Componentes para producción de UHV	43
3.3. Medidores de vacío	44
3.3.1. Medidor Pirani	44
3.3.2. Medidor Bayard-Alpert	45
3.3.3. Espectrómetro de masas	46
3.4. Fuente de rayos X	48
3.5. Analizador de electrones	51
3.6. Detector de electrones	53
3.7. Portamuestra	54
3.8. XPS para muestras policristalinas	56
4. Calibración del espectrómetro	61
4.1. Introducción	61
4.2. Calibración	64
5. Preparación y montaje de la muestra	67
5.1. Introducción	67
5.2. Preparación y montaje de la muestra	67
5.3. Preparación de la suspensión con la muestra	68
5.4. Introducción de la muestra en el equipo de XPS	68
5.4.1. Archivos de datos	69
6. Ajuste espectral	71
6.1. Introducción	71
6.2. Construcción de un modelo espectral	71
6.2.1. Posición y naturaleza del nivel atómico	72
6.2.2. Ancho a media altura	72
6.3. Fondo electrónico de dispersiones inelásticas	72
6.3.1. Fondo Shirley	73
6.3.2. Sustracción del fondo electrónico	73
6.4. Ilustración de la aplicación del método utilizando el cobalto Co 2p	75
6.4.1. Estructura Auger $L_3M_{2,3}M_{4,5}$	75
6.4.2. Forma de la línea espectral	76
6.4.3. Tratamiento de espectros	76
6.5. Análisis cuantitativo	79
7. Espectros obtenidos	83
7.1. Introducción	83
7.2. Resultados obtenidos	84
7.2.1. Barrido amplio	84
7.3. Espectros de alta resolución	84
7.3.1. Carbono C 1s	86
7.3.2. Cobalto Co 2p	88
7.3.3. Nitrógeno N 1s	90
7.3.4. Oxígeno O 1s	92

7.3.5. Silicio Si 2s	94
7.3.6. Silicio Si 2p	96
8. Modelo espectral	99
8.1. Introducción	99
8.2. Resultados de la muestra bajo tratamiento térmico a 224°C CAT1	100
8.2.1. Carbono C 1s CAT1	100
8.2.2. Cobalto Co 2p CAT1	101
8.2.3. Nitrógeno N 1s	103
8.2.4. Oxígeno O 1s CAT1	104
8.2.5. Silicio Si 2s CAT1	105
8.2.6. Silicio Si 2p CAT1	106
8.3. Resultados de la muestra bajo tratamiento térmico a 362°C CAT2	107
8.3.1. Carbono C 1s CAT2	107
8.3.2. Cobalto Co 2p CAT2	110
8.3.3. Nitrógeno N 1s CAT2	111
8.3.4. Oxígeno O 1s CAT2	112
8.3.5. Silicio Si 2s CAT2	113
8.3.6. Silicio Si 2p CAT2	114
8.4. Resultados de la muestra bajo tratamiento térmico a 465°C CAT3	115
8.4.1. Carbono C 1s CAT3	115
8.4.2. Cobalto Co 2p CAT3	118
8.4.3. Nitrógeno N 1s CAT3	119
8.4.4. Oxígeno O 1s CAT3	120
8.4.5. Silicio Si 2s CAT3	121
8.4.6. Silicio Si 2p CAT3	122
9. Discusión y conclusiones	125
9.1. Caracterización preliminar del catalizador	125
9.1.1. Carbono C 1s	125
9.1.2. Cobalto Co 2p	125
9.1.3. Nitrógeno N 1s	126
9.1.4. Oxígeno O 1s	127
9.1.5. Silicio Si 2s y Si 2p	127
9.2. Interacción metal-soporte	128
9.3. Comparación con un catalizador Co/SiO ₂ sintetizado por el método del amonio modificado a pH 11	129
9.4. Conclusiones	131
A. Muestras de referencia	133
A.1. Introducción	133
A.2. Experimentos de XPS del Cobalto Co 2p	133
A.3. Óxido de cobalto REF1	135
A.3.1. Carbono C 1s REF1	136
A.3.2. Cobalto Co 2p REF1	137
A.3.3. Oxígeno O 1s REF1	137
A.4. Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O REF2	139
A.4.1. Carbono C 1s REF2	140
A.4.2. Cobalto Co 2p REF2	142

A.4.3. Nitrógeno N 1s REF2	143
A.4.4. Oxígeno O 1s REF2	144
B. Modelo Co/SiO₂ pH 11 sintetizado por el método del amonio modificado	145
B.1. Ajuste espectral para la muestra Co/SiO ₂ pH 11 sintetizada por el método del amonio modificado	145
B.2. Carbono C 1s CBT1, CBT2 y CBT3	148
B.3. Cobalto Co 2p CBT1, CBT2 y CBT3	151
B.4. Nitrógeno N 1s CBT1, CBT2 y CBT3	157
B.5. Oxígeno O 1s CBT1, CBT2 y CBT3	160
B.6. Silicio Si 2s CBT1, CBT2 y CBT3	164
B.7. Silicio Si 2p CBT1, CBT2 y CBT3	167
Bibliografía	171

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 1

Introducción

La materia en estado sólido interacciona con su entorno a través de la *superficie*, su composición y propiedades estructurales determinan la naturaleza de dicha interacción. La superficie comprende la región más externa de una muestra: desde una monocapa atómica (0,1 – 0,3 nm) a una centena de ellas (100 nm), dependiendo del material y propiedad de interés[1]; su estudio provee información que puede ser aplicada en áreas multidisciplinarias de la *Física Química*, en particular aquella de la *catálisis*.

Las transformaciones que ocurren entre átomos, moléculas y sistemas moleculares producen cambios estructurales, denominados *reacciones químicas*; la proporción y velocidad a la que ocurren dichos cambios, depende de la naturaleza de las especies involucradas y las condiciones externas a las que están expuestas, un caso relevante es cuando estos procesos acontecen en presencia de un *catalizador*.

Los catalizadores son elementos que aumentan o disminuyen la velocidad de una reacción entre dos o más especies atómicas (moléculas o agregados moleculares), para obtener así los productos derivados, sin que los primeros se consuman o cambien en el proceso, ello define la *actividad catalítica*; igualmente, pueden favorecer un mecanismo de reacción específico de un conjunto de reacciones posibles, esto es denominado *selectividad*. Cuando el agente catalítico y los reactantes se encuentran en la misma fase (estado de la materia), usualmente gas o líquido, el fenómeno es conocido como *catálisis homogénea*. Se denomina *catálisis heterogénea*, cuando el catalizador y los reactivos no se encuentran en la misma fase, dichos procesos involucran reacciones entre gases y/o líquidos, en presencia de una *superficie catalizadora en estado sólido*.

En la catálisis heterogénea, se estudian las reacciones entre especies de la fase gas/líquido, que han sido adsorbidas en la superficie sólida del catalizador. El rol de la superficie catalítica, es proveer mecanismos energéticamente favorables para dichas reacciones, sin que ello suponga la intervención de los compuestos superficiales en el proceso.

Los elementos más importantes en catálisis heterogénea son aquellos pertenecientes al grupo de

los metales de transición (grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica de los elementos), y metales de acuñación (grupo 11), sus óxidos y aleaciones.

La actividad catalítica se describe en términos de parámetros fisicoquímicos, que representan las propiedades de la región más externa de un sólido, diferenciándose del seno material o volumen, por la interrupción de la periodicidad en la dirección normal al plano atómico. Debido a la ausencia de átomos vecinos, las propiedades cristalográficas, electrónicas y vibracionales de una superficie difieren de aquellas del volumen.

Un *catalizador soportado* es aquél donde un agente catalítico (metal, óxidos metálicos, aleaciones, entre otros) conocido como *centro activo*, es dispersado sobre una superficie inerte y porosa, amorfa o cristalina llamada *soporte*; de tal manera que cubra la mayor *área superficial* posible, esta propiedad geométrica es directamente proporcional a la actividad del catalizador.

La catálisis es el área de estudio de dichos fenómenos y un campo de encuentro entre la Física, Química y Biología; con vastas aplicaciones en la ciencia, técnica e industria; en áreas tales como la enzimología, semiconductores, petroquímica, síntesis y refinamiento de compuestos materiales, productos farmacéuticos y procesamiento de alimentos.

1.1. Caracterización de un catalizador

Las propiedades catalíticas de los sólidos dependen de su estructura electrónica, descrita en el marco de la Física del estado sólido y la Física de superficies[2]. La caracterización de un catalizador (en catálisis heterogénea), consiste en determinar sus propiedades físicas y químicas, a saber: estructurales y electrónicas, así como los mecanismos de reacción y selectividad química superficial. El primero de los aspectos concierne a la Física, que ha desarrollado métodos y técnicas experimentales entre las que destacan aquellas de la *espectroscopía de fotoemisión* o de *fotoelectrones*. La primera nomenclatura indica el proceso físico primario a través del cual se estudia un material; la segunda concierne al tipo de partícula que es detectada por el instrumento de análisis [3]. Ambos términos son válidos y refieren a la misma técnica, cuya importancia radica en la sensibilidad superficial que posee y comprende: la espectroscopía de fotoemisión ultravioleta UPS (Acrónimo en inglés para *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*), y la espectroscopía de fotoemisión por rayos X o espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS *X-Ray photoelectron spectroscopy*), también conocida como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA *Electron spectroscopy for chemical analysis*), por su capacidad para determinar la *especiación química* (estados de oxidación y la naturaleza de los enlaces químicos) de la superficie de muestras sólidas; esta técnica se complementa con la espectroscopía de electrones Auger inducidos por rayos X (XAES *X-ray induced Auger electron spectroscopy*).

La XPS es la técnica de preferencia para estudios de composición superficial de catalizadores,

sin embargo, no existe un único método físico para caracterizar por completo un catalizador. Es necesario emplear un conjunto de técnicas asociadas como la espectroscopía de electrones Auger AES (inducida por electrones, a diferencia de la XAES), la espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopías de absorción (de estructura fina EXAF y cerca de la estructura del borde XANES), difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnicas de termogravimetría y temperatura programada (TGA y TPD), entre otras[4]. La selección dependerá de la naturaleza de la muestra y la información que se desee obtener.

1.2. Catálisis y XPS

La XPS ha sido utilizada en estudios de catálisis heterogénea desde sus inicios en 1970[5], por su capacidad para establecer la correlación entre composición superficial, actividad y selectividad del catalizador e, igualmente, estudiar su activación y envenenamiento, la dispersión del mismo en la superficie y la presencia de impurezas[6].

La XPS permite elucidar la naturaleza electrónica del centro activo, al determinar los estados de oxidación de especies metálicas y compuestos como óxidos metálicos. Inicialmente las investigaciones se realizaron para estudiar dichos estados y en general, la especiación de la muestra; conforme se desarrollaron métodos de análisis cuantitativo, fueron propuestos modelos para determinar los parámetros involucrados en las concentraciones atómicas y su distribución en la superficie.

La mayor parte de los estudios de catalizadores por XPS se han realizado en condiciones ex-situ, antes y después de una reacción catalítica, sin embargo; es posible realizar estudios in-situ y a tiempo real, en instalaciones adecuadas provistas de una celda de reacción.

1.2.1. Catalizadores soportados

La caracterización de un catalizador soportado por XPS consiste en investigar el estado del centro activo, la interacción entre el centro activo y el soporte (metal-soporte), las propiedades del soporte y la composición superficial.

Al determinar el estado de oxidación del centro activo y los compuestos superficiales es posible describir la interacción metal-soporte. Un óxido de un metal de transición con estado de oxidación bajo, interacciona débilmente con el soporte y posee una menor dispersión; un óxido con estado de oxidación alto, interacciona fuertemente con el soporte y posee una mayor dispersión. Al reducirse, los óxidos se concentran, formando cúmulos con bajos estados de oxidación o partículas metálicas.

La mayor dispersión garantiza una mayor área superficial del centro activo y por lo tanto, una mayor actividad catalítica. Esto puede estudiarse a partir de los resultados de la XPS, para las concentraciones relativas de las especies y compuestos de la fase activa y el soporte. La disponibilidad de área superficial permite una mejor dispersión, esto depende igualmente de la morfología del

soporte y su textura[7]; es posible encontrar medios porosos, cavidades o una estructura de capas con amplios espacios intersticiales, cuya área interna no sea accesible, como en algunas zeolitas[7]. Al elaborar modelos teóricos o proponer mecanismos de interacción metal-soporte, es imprescindible conocer las características de la matriz del catalizador.

La composición superficial permite determinar la correlación entre actividad y concentración de los centros activos así como, de las distintas fases que puedan ocurrir en sistemas heterogéneos. Debe tenerse en consideración que los resultados de la XPS incluyen las especies atómicas que se encuentran en regiones superficiales internas, donde no es posible la interacción con los reactantes; la concentración de especies expuestas (que puedan intervenir a nivel catalítico con los reactantes de la fase gas y/o líquido), difiere de la concentración total del elemento; en condiciones in-situ la mezcla mecánica de dos fases puede alterar la composición superficial debido a diferencias en la densidad de las mismas, entre otras[7].

1.3. Catalizadores como objeto de investigación

La República Bolivariana de Venezuela es el país con las mayores reservas probadas de hidrocarburos[8]. Su procesamiento y refinación requieren de investigación, desarrollo e implementación de tecnologías para transformar estos recursos naturales en herramientas al servicio de las necesidades nacionales.

El Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes, es un centro de investigación destinado a contribuir con este propósito; a través del estudio, diseño y caracterización de catalizadores, entre otras actividades.

Los catalizadores de cobalto soportado sobre sílice Co/SiO_2 son empleados en la producción de alcanos, diésel (gasoil), gasolina, queroseno y lubricantes; a partir de mecanismos de reacción de Fischer-Tropsch del gas de síntesis (syngas), obtenido por medio de tecnologías de conversión biomasa-líquido, carbón-líquido o gas-líquido[9]; ello representa una alternativa a la producción de combustibles fósiles y constituye una fuente de energía con impacto medioambiental mínimo. El estudio de estos catalizadores y sus tecnologías asociadas, puede ser útil a la industria petroquímica y al sistema de generación de energía eléctrica nacional, y contribuir al desarrollo sostenible y responsable con el medio ambiente de la comunidad venezolana.

El Laboratorio de Física de Superficies ha realizado estudios de catalizadores soportados de hierro y níquel, sintetizados mediante los métodos de impregnación y del amonio modificado; por medio de técnicas de espectroscopía de fotoemisión por rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y termogravimetría (TGA); dichos materiales se han estudiado en conjunto con el Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Los Andes[10].

1.4. Objetivos

Este trabajo culmina la caracterización del catalizador Co/SiO_2 , emprendida por el Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes, que ha sido estudiado previamente por FTIR en [11].

Para tal fin, se plantea lo siguiente:

- Realizar un estudio por XPS del catalizador Co/SiO_2 , sintetizado por el método de impregnación a pH 5, sometido a un tratamiento térmico.
- Realizar un estudio comparativo entre los resultados obtenidos y aquellos del catalizador Co/SiO_2 , sintetizado por el método del amonio modificado a pH 11.

Este capítulo finaliza con una breve revisión sobre algunas propiedades del cobalto y sus óxidos. Los fundamentos teóricos de la XPS están contenidos en el capítulo II. Los capítulos III, IV, V y VI tratan de la instrumentación, la preparación de la muestra y la metodología empleadas en el presente trabajo. En el capítulo VII y VIII se muestran los resultados obtenidos y el modelo espectral propuesto; su análisis y discusión se presentan en el capítulo IX, en conjunto con las conclusiones de esta investigación. En el apéndice A se presenta un estudio de las muestras de referencia, finalmente; en el apéndice B se muestra el modelo espectral para el catalizador Co/SiO_2 , sintetizado por el método del amonio modificado a pH 11.

1.5. Cobalto

El cobalto Co es un elemento químico perteneciente a los metales de transición, ubicado en el vigesimoséptimo puesto de la tabla periódica de los elementos ($Z = 27$), entre el Fe y Ni. Su nombre proviene del griego *cobalos*, que significa mina; o de *kobold*, palabra de origen germánico para designar duende o espíritu maligno[12]. Se encuentra de manera amplia pero dispersa en un 0,001 % de la corteza terrestre, asociado con otros metales de transición como el Ni y Cu en forma de arseniuros, óxidos, sulfuros y en suelos lateríticos[13]. Constituye el 0,000002 % del cuerpo humano (0,0015 g), se encuentra específicamente en el suero sanguíneo en concentraciones variables (0,05 a 0,35) $\mu\text{g/L}$ [14].

Conocido en forma mineral por la humanidad desde tiempos antiguos, usado para impartir el color azul a piezas de cerámica, cristal y orfebrería; encontradas en las culturas del Mediterráneo, Asia central y Extremo Oriente. Fue aislado y sintetizado por G. Brandt en 1732, pero no fue hasta 1914 que se produjo en su forma metálica[12]. Es el único metal pesado que forma un centro activo en una vitamina: la *cobalamina* o vitamina B12 (4,3 %). Posee la mayor temperatura de Curie ($T_C=1121\text{ K}$, temperatura crítica a la cual un material ferromagnético se convierte en paramagnético), entre todos los elementos.

Su uso en aleaciones como ALNICO (Al 12 %, Ni 20 % y Co 5-25 %), FENICO (Fe 54 %, Ni 29 % y Co 5-17 %) entre otros; carburos cementados, catalizadores (centros activos para síntesis de amonio, metanización y procesos Fisher-Tropsch); baterías de iones de litio (como cátodo), cintas magnéticas, fuentes radioactivas (^{60}Co), pigmentos y recubrimientos[14]; lo convierten en un elemento *estratégico* en la ciencia y técnica contemporánea.

1.5.1. Propiedades físicas del cobalto

El cobalto se presenta en forma mineral en la naturaleza: la *Cobaltita* (CoAs_2), *Escuterudita* ($(\text{Co,Ni,Fe})\text{As}_{2-3}$), *Carrollita* (CuCo_2S_4) *Linnaeita* ($\text{Co}^{+2}\text{Co}_2^{+3}\text{S}_4$), *Cattierita* (CoS_2), *Esmaltita* (CoAsS), *Heterogenita* (HCoO_2) y *Erytrita* ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$); son algunos de estos minerales.

El cobalto es más fuerte que el hierro. Su apariencia en estado metálico recuerda la del hierro o níquel de color plateado. Sus propiedades dependen de la forma alotrópica presente tal como se muestra en la Figura 1.1, existiendo en una forma hexagonal compacta (**hcp**) ϵ -Co a temperatura ambiente, sobre los 420°C sufre una transformación endotérmica y adquiere una forma cúbica centrada en las caras (**fcc**) α -Co; una inclusión de hierro puede permitir que la forma α -Co se establezca a temperatura ambiente[13],[12]. 30 isótopos de cobalto son conocidos, de éstos, el ^{60}Co (con una vida media de 5,27 años, decayendo en ^{60}Ni) es el más utilizado como fuente de radiación gamma. La Tabla 1.1 presenta algunas propiedades fisicoquímicas del cobalto, la Tabla 1.2 muestra las energías de enlace de la estructura electrónica del cobalto según el nivel (la nomenclatura de Barkla) y la subcapa electrónica (notación espectroscópica) del electrón [14]. La Tabla 1.3 refiere a las propiedades del cobalto en estado sólido[13].

Tabla 1.1: Algunas propiedades fisicoquímicas del cobalto Co.

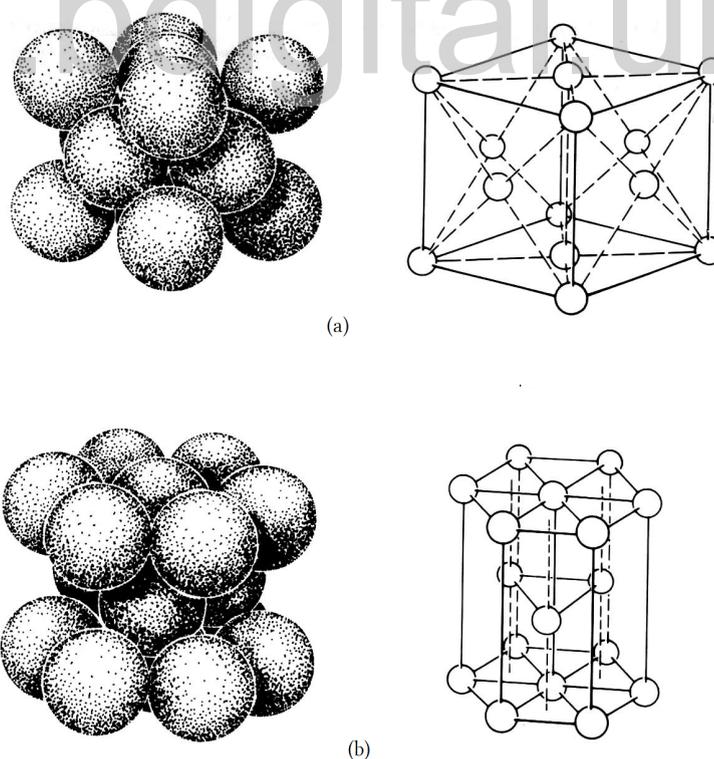
Propiedad	Valor
Número atómico (Z)	27
Número másico (A)	58,933194(4)
Configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ [Ar] $3d^7 4s^2$
Densidad (g/cm^3)	8,90
Punto de ebullición	2927°C
Punto de fusión	1495°C

Tabla 1.2: Energías de enlace del cobalto Co respecto al nivel de Fermi.

Nivel	Electrón	Energía de enlace (eV)
K	$1s$	7709
L_I	$2s$	925,1
L_{II}	$2p_{1/2}$	793,2
L_{III}	$2p_{3/2}$	778,1
M_I	$3s$	101,0
M_{II}	$3p_{1/2}$	58,9
M_{III}	$3p_{3/2}$	58,9

Tabla 1.3: Propiedades del estado sólido del cobalto Co.

Elemento	$t/^{\circ}\text{C}$	p/GPa	Grupo espacial	a/nm	b/nm	c/nm
$\epsilon - \text{Co}$	25	atm	$P6_3/mmc$	0.25071	—	0.40686
$\alpha - \text{Co}$	> 422	atm	$Fm3m$	0.35447	—	—

Figura 1.1: Estructura cristalina del cobalto en un modelo de esferas rígidas: forma alotrópica α -Co (a) y ϵ -Co (b) [15].

1.5.2. Propiedades químicas del cobalto

El cobalto presenta valencias: 1, 2, 3 y raramente 4 y 5 [12]; el polvo de cobalto es pirofórico al ser expuesto en aire. La capa de óxido que se forma en el metal masivo calentado hasta los 900°C, consiste en óxido de cobalto Co_3O_4 en la capa más externa, y monóxido de cobalto CoO , en aquella más interna; puede reaccionar con muchos compuestos no metálicos: halógenos, boro, azufre, fósforo, arsénico y antimonio. El monóxido de carbono CO , se combina con el cobalto para formar compuestos carbonilos $\text{Co}_2(\text{CO})$. El cobalto puede disolverse en ácido clorhídrico y sulfúrico, igualmente el ácido nítrico ataca el metal y permanece inerte en alcalinos.

Los metales de transición y sus óxidos son empleados como catalizadores a nivel de investigación básica, aplicada e industrial; en procesos de hidrogenación, oxidación, deshidrogenación ó desulfurización entre otros[9]; la actividad catalítica de los óxidos de los primeros metales de transición (níquel Ni, cobalto Co y hierro Fe), fue descubierta a inicios del siglo XX por P. Sabatier[16]; estos elementos (junto al rutenio Ru) conforman centros activos, soportados sobre sílice SiO_2 , alúmina Al_2O_3 ó titanía (óxido de titanio) TiO_2 ; empleados principalmente, para la producción de hidrocarburos y derivados.

1.5.3. Óxidos de cobalto

La obtención de óxidos de cobalto resulta a partir de hidróxidos cobálticos ($\text{Co}(\text{OH})_3$), que sufren una precipitación por hipoclorito de sodio (NaOCl), de una solución que contenga cobalto, en un proceso de descomposición térmica; son empleados en pigmentos, recubrimientos y baterías.

Generalmente el cobalto posee estados de valencia +2, +3 ó +4 y distintos números de coordinación: tetrahédrica, piramidal u octahédrica. Usualmente los óxidos con estados de oxidación bajos se consideran compuestos iónicos, el catión de cobalto $\text{Co}^{+2,+3}$ forma arreglos estables con los óxidos iónicos (O^{-2}).

El cobalto forma dos compuestos estables: el óxido de cobalto $\text{Co}(\text{II})$ (CoO), sustancia de color verde oliva. Posee una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), su grupo espacial es $Fm\bar{3}m$, No. 225, formada por aniones interpuesta con otra estructura (fcc), compuesta por cationes, tal arreglo estructural se denomina “Sal de roca”; es un compuesto ferromagnético a temperatura ambiente, al ser calentado en presencia de oxígeno (entre 400 y 500 °C), se transforma en tetraóxido de tricobalto $\text{Co}(\text{II, III})$ (Co_3O_4).

El Co_3O_4 posee una estructura de tipo espinela, donde las cargas se ordenan de tal forma que los cationes Co^{+3} se encuentran en intersticios octahédricos y los Co^{+2} en intersticios tetrahédricos, tal que: la mitad de los sitios octahédricos están poblados por cationes Co^{+3} diamagnéticos y un octavo de los sitios tetrahédricos por cationes Co^{+2} paramagnéticos; la fracción restante corresponde a los iones de oxígeno, dispuestos en sitios tetrahédricos, su grupo espacial es $Fd\bar{3}m$, No.

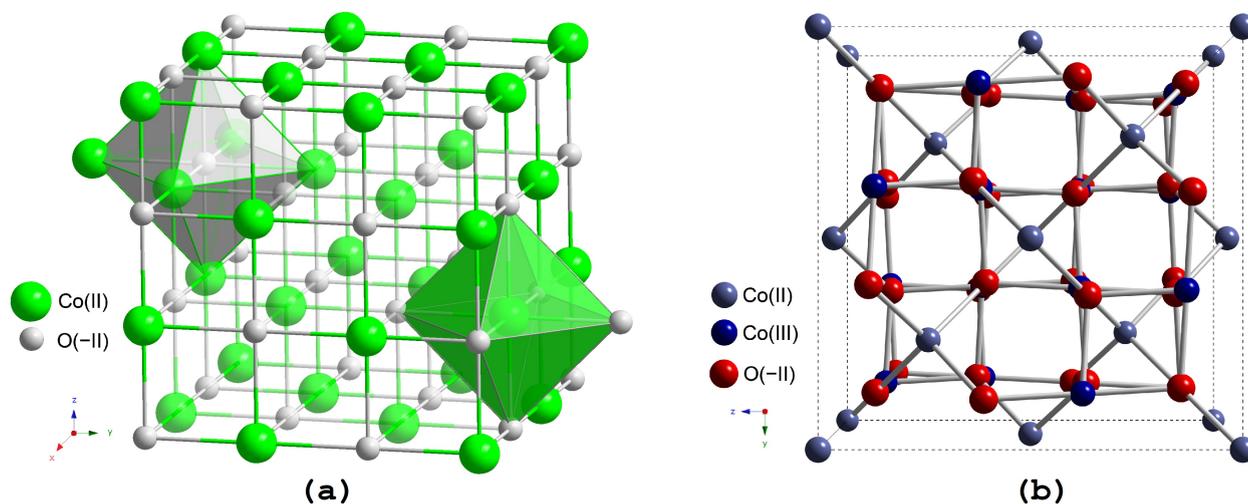


Figura 1.2: Estructura cristalina (a) monóxido de cobalto CoO , donde los sitios octahédricos para el catión de cobalto se muestran en verde y aquellos para el anión de oxígeno en gris (b) tetraóxido de tricobalto Co_3O_4 estructura espinela. Tomado de a:[17] b:[18]

227, tiene propiedades aislantes y exhibe un comportamiento ambivalente: superparamagnético y ferromagnético en el seno material. La existencia de óxido de cobalto $Co(III)$ (Co_2O_3) estable es incierta.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 2

Teoría de XPS

2.1. Reseña histórica

En 1887, H. Hertz descubrió el efecto fotoeléctrico [19] tras iluminar una placa metálica con radiación ultravioleta, registró una corriente eléctrica en forma de centella que provenía de la superficie del metal.

En 1897, J.J. Thomson descubrió el electrón [20] y más tarde observó que en el efecto fotoeléctrico se producía la emisión de electrones. En 1895 W. Röntgen descubrió los rayos X [21].

En 1900, M. Planck introdujo el concepto de *quantum* de energía [22], al descubrir que la emisión y absorción de radiación en un cuerpo negro debía llevarse a cabo por elementos energéticos discretos.

En 1905, A. Einstein publicó un artículo donde explicó el efecto fotoeléctrico en términos cuánticos [23]. Postuló que la luz estaba compuesta por elementos discretos de energía o fotones¹ que, de ser mayor que cierta energía de unión de los electrones en un material, podía inducir la emisión de los mismos, en retrospectiva suponía acertadamente la cuantización del campo electromagnético.

En 1907, P. Ines estudió la velocidad de los fotoelectrones emitidos por rayos X en distintos metales, y registró en una placa fotográfica los fotoelectrones deflectados por un campo magnético[24].

En 1914, E. Rutherford estudió la relación entre el haz de radiación y los fotoelectrones en el efecto fotoeléctrico[25] y reconoció que la energía cinética de un electrón liberado era igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de unión, ligadura o enlace del electrón en el átomo; ese mismo año H. Robinson y W.F. Rawlinson irradiaron una muestra de oro con rayos X y registraron el espectro de los fotoelectrones resultante [26], debido a las pobres condiciones de vacío del precario aparato experimental la técnica no tuvo relevancia práctica, sin embargo

¹El término fotón fue acuñado por H. Lewis en 1925.

Robinson realizó investigaciones hasta 1940.

En 1918, M. Hu estudió la velocidad máxima de los fotoelectrones para algunas muestras metálicas irradiadas con rayos X[27].

En 1951, R. Steinhardt y E. Serfass construyeron un espectrómetro de electrones rudimentario y vislumbraron su potencialidad para el análisis químico de superficies sólidas [28].

En 1954, K. Siegbahn y su grupo de trabajo en Uppsala Suecia, desarrollaron un espectrómetro de alta resolución, que permitió determinar con precisión las energías de enlace de los electrones, en los estados internos del átomo y los corrimientos de dichas energías debido al entorno químico [29], Siegbahn acuñó el acrónimo ESCA (espectroscopía de electrones para análisis químico).

El advenimiento de la tecnología de ultra alto vacío, entre las décadas de 1950 y 1960 (invención del medidor de presión de Bayard-Alpert [30], bomba turbomolecular [31], y demás) mejoró las condiciones experimentales para la toma de espectros y la calidad de los mismos. En 1969, se comercializó el primer espectrómetro de fotoelectrones por rayos X.

Un recuento histórico del desarrollo de la XPS puede encontrarse en: [32].

2.2. Principios básicos

Un átomo de N electrones está caracterizado por la energía total $E(N)$ dependiente, en una primera aproximación, de la distribución espacial electrónica, impuesta por el potencial nuclear atractivo y el *principio de exclusión de Pauli*, que especifican para cada nivel de energía E_i , los estados electrónicos asociados $|\Psi_i\rangle$, denominados *orbitales*. Cada electrón se describe por un conjunto de *números cuánticos* n, l, s , que definen la naturaleza del orbital s, p, d, f . En la Figura 2.1 se muestra la dependencia de la energía de enlace en función del número atómico Z para los distintos orbitales.

El *número cuántico principal* n asociado a la energía del estado, delimita la extensión radial de la amplitud de probabilidad del electrón ($|\Psi_i\rangle$), respecto al núcleo; l es el *número cuántico azimutal*, correspondiente a la distribución angular de la amplitud de probabilidad en la región delimitada por n , determina la forma del orbital y el momento angular de los electrones; s designa el *número de espín* o momento angular intrínseco del electrón, propiedad física sin análogo clásico. Definidos n, l y s se introduce el momento angular total $j = l + s$ y una dirección preferencial en el espacio \mathbf{u} .

El principio de exclusión de Pauli establece que *no pueden existir dos electrones descritos por el mismo conjunto de números cuánticos*.

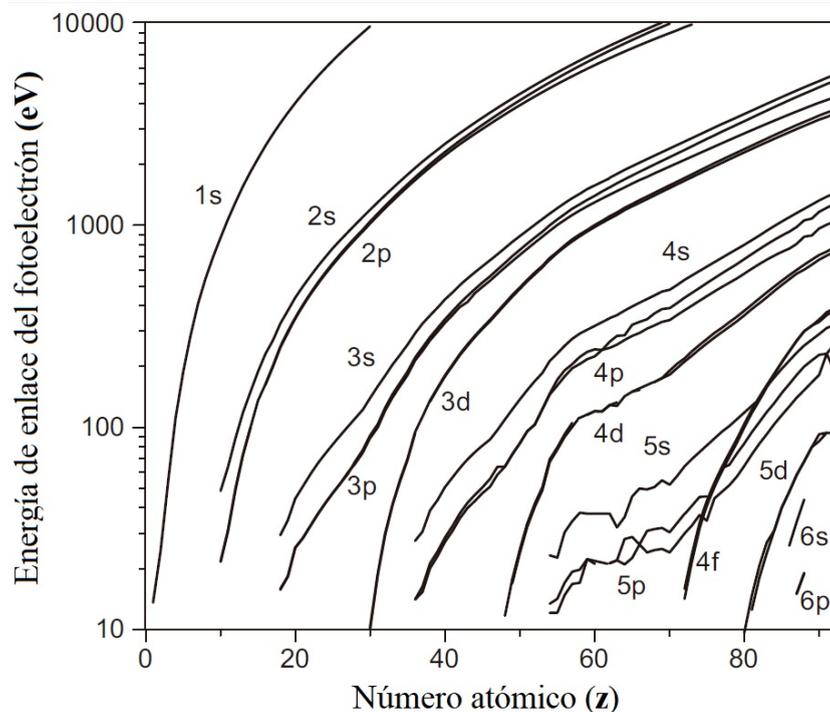


Figura 2.1: Energía de enlace en función del número atómico Z [33].

La energía del nivel arbitrario k se designa como $E_{n,l}$, está completamente determinada por n y l ; el conjunto de estados individuales asociados con la energía $E_{n,l}$ se denomina *capa*, su número determina la *degeneración* del nivel. El máximo número de electrones que pueden tener una energía $E_{n,l}$ es igual a $2(2l + 1)$.

Cada capa está conformada por subcapas con j definido, la totalidad de las capas y el número de electrones que las ocupan constituyen la *configuración electrónica*, única para cada átomo, para N electrones se tiene:

$$\begin{aligned} \text{Configuración electrónica} &= \sum_{i=1}^N \{n, l, s\}_i \\ \text{Capa} &= n, l \\ \text{Subcapa} &= n, l_j \end{aligned}$$

El ensamble de orbitales y niveles energéticos constituye la *estructura electrónica* del átomo, y determina sus propiedades físicoquímicas, entre ellas la naturaleza del enlace químico que puede establecer, la estructura cristalina que forma en estado sólido y las reacciones de las que puede formar parte. La función de estado (amplitud de probabilidad) de un electrón atómico es $|\Psi_i\rangle = |\Psi_{n,l,s}\rangle$.

Átomos, electrones y núcleos interaccionan con la radiación electromagnética, dando lugar a una variedad de fenómenos, según la energía del fotón incidente.

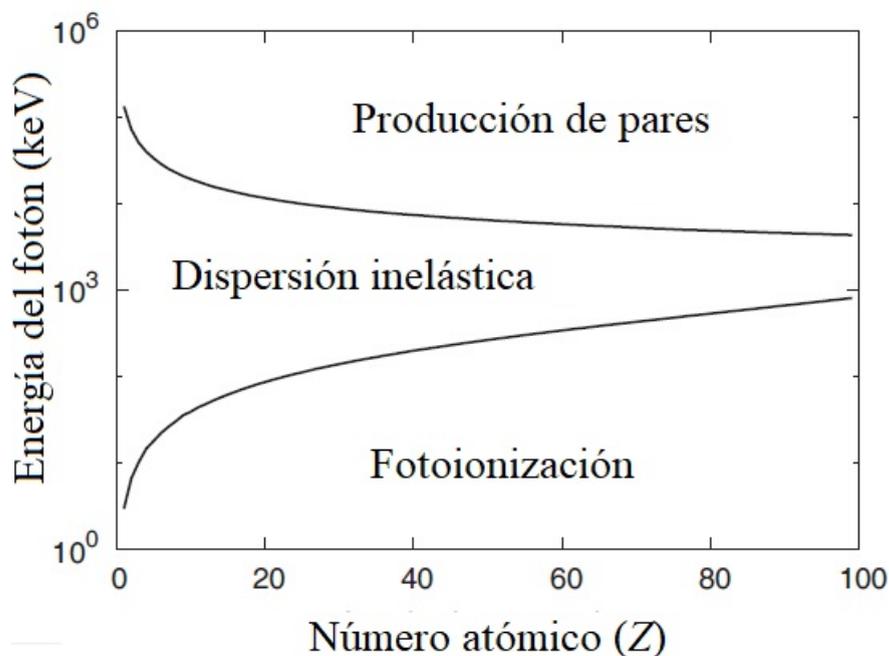


Figura 2.2: Interacción radiación-materia a escala atómica: Energía del fotón incidente (keV) en función del número atómico Z [34].

La espectroscopía es el estudio de la *interacción radiación-materia* a partir de la *emisión* y *absorción* de *energía* por parte de un cuerpo. Las técnicas espectroscópicas se clasifican según la naturaleza de la interacción, en espectroscopías de *absorción* y de *emisión*, así como por la intensidad de la radiación incidente sobre el blanco, la cual determina el dominio de aplicación.

Los procesos de interacción radiación-materia en el dominio atómico se presentan en la Figura 2.2, con una gráfica de la energía del fotón incidente en función del número atómico Z ; el cuadrante se divide en tres regiones: A energías lo suficientemente altas ($> 10\text{MeV}$) domina la producción de pares electrón-positrón, a energías intermedias se observa la dispersión asociada al efecto Compton ($200\text{keV} - 10\text{MeV}$) y a bajas energías ($< 200\text{keV}$) prevalece el proceso de fotoionización.

La XPS es una espectroscopía *atómica* de *emisión de electrones*, técnica analítica, no destructiva y específica que se fundamenta en el *efecto fotoeléctrico*, permite estudiar la estructura electrónica de los átomos que componen la superficie de un sólido para obtener información de interés físico y químico, a saber:

- Identificación y cuantificación de especies atómicas (hasta 0,1%) ${}^3\text{Li}$ - ${}^{92}\text{U}$ exceptuando el hidrógeno ${}^1\text{H}$ y el helio ${}^2\text{He}$.
- Especiación: Entorno químico, estados de oxidación y naturaleza de enlaces químicos presentes (iónico y covalente).
- Composición de capas superficiales: por perfiles de profundidad (10 nm) y por desbastado y

decapado iónico (hasta 20 nm).

El efecto fotoeléctrico es una manifestación de la interacción radiación-materia a escala *macroscópica*, en sistemas atómicos y moleculares este mecanismo se denomina fotoionización, en sólidos se emplea el término *fotoemisión*.

La fotoionización de un átomo ocurre según la reacción:



donde $A(N)$ es el átomo con N electrones en su estado fundamental, γ un fotón de *radiación ionizante*, e^- es el electrón liberado de cierta capa electrónica n, l y $A^*(N - 1)$ es el átomo ionizado en un estado excitado con una vacancia o hueco electrónico en la capa n, l .

Para cada capa n, l existe una frecuencia umbral de fotoionización característica ν_0 . Para frecuencias de radiación menores que ν_0 , la fotoionización del nivel no ocurre, sin importar la intensidad de la radiación incidente; superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos es proporcional a la intensidad del haz de radiación.

La XPS convencional se describe a partir de la *conservación de la energía* en la reacción 2.2.1

El fotón de rayos X con energía $E = h\nu$, impacta en la capa electrónica $k = n, l$ de un átomo y es aniquilado, en el proceso imparte su energía a un electrón atómico y al núcleo. El electrón inicialmente se encuentra en un estado ligado, caracterizado por *la energía de enlace* $E_B(n, l)$, debida a su interacción con el núcleo y los electrones restantes. Al absorber la radiación incidente, el electrón es eyectado del átomo y se describe como una partícula libre, con energía cinética E_K , denominada *fotoelectrón*.

En virtud de la *conservación de la energía* se tiene el balance energético del proceso, que se ilustra en la Figura 2.3:

$$E_i + h\nu = E_f + E_K + E_R \quad (2.2.2)$$

donde E_i es la energía del átomo de N electrones en su estado fundamental, E_f es la energía del átomo ionizado en el nivel $k = n, l$ en un estado excitado, E_K es la energía cinética del fotoelectrón, se desprecia la energía de retroceso del núcleo $E_R \leq 0,04$ eV.

Se define la energía de enlace E_B , como la diferencia entre las energías atómicas:

$$E_B = E_f - E_i \quad (2.2.3)$$

La contribución de la energía nuclear en E_i y E_f se cancela en la diferencia 2.2.3, la ecuación se

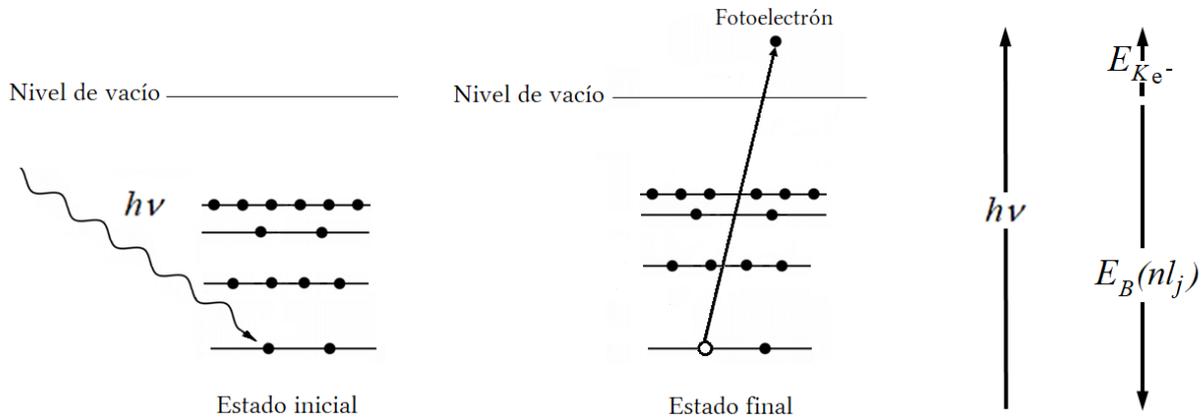


Figura 2.3: Representación del proceso de fotoionización junto al esquema de la conservación de la energía.

reescribe como:

$$h\nu = E_B + E_K \quad (2.2.4)$$

la última expresión es la ecuación de XPS, conocidas la energía del haz de radiación incidente, al medir E_K se obtiene la energía de enlace E_B asociada a la capa n, l , característica de la especie Z del átomo emisor. Este resultado se obtiene empleando la *aproximación súbita*, en el marco del modelo a un electrón, partiendo de lo siguiente [35]:

- En la fotoionización la producción de un hueco ocurre en un lapso de tiempo muy corto ($\sim 10^{-16}$ s) comparado con el movimiento del núcleo ($\sim 10^{-13}$ s).
- La diferencia de tamaño de la distribución espacial inicial y final de los orbitales electrónicos es despreciable (el cambio del radio promedio de un orbital atómico es $1 \sim 10\%$ del tamaño inicial).

Al remover un electrón de cierta capa n, l , los $N - 1$ electrones restantes permanecen estáticos o “congelados”, este método se conoce como *congelamiento de orbitales*, se representa en la Figura 2.4; la geometría nuclear es idéntica en ambos casos, y su contribución se anula en la diferencia 2.2.3.

Los resultados obtenidos para las energías de enlace deben ser corregidos debido, a que el estado final del sistema átomo ionizado + fotoelectrón pertenece a un *continuo de estados finales*, y ello produce un corrimiento δE en la energía del estado inicial, referida al electrón atómico en la capa n, l .

$E_B(n, l)$ refleja de manera indirecta la energía asociada a la capa n, l sin tomar en consideración las contribuciones debido a la relajación atómica y a las interacciones electrón-electrón. La energía de enlace $E_B(n, l)$ obtenida, no se corresponde con aquella asociada *al estado fundamental* $E_{n,l}$

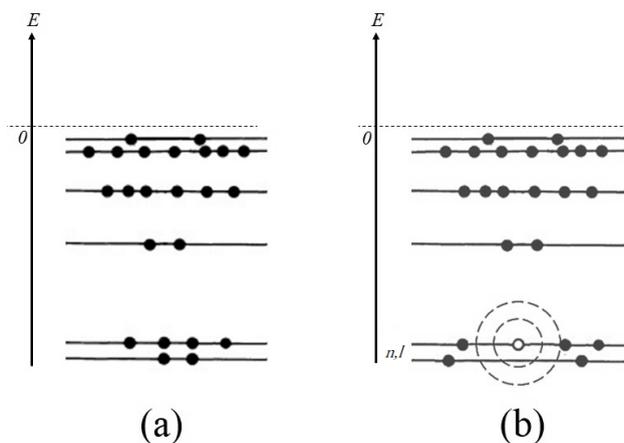


Figura 2.4: representación de la aproximación de congelamiento orbital

(calculada por el método de Hartree-Fock) en su lugar corresponde a la *energía del átomo ionizado en un estado excitado*, la diferencia de energía se debe al conjunto de electrones remanentes que se relajan debido a la creación de un hueco electrónico.

La expresión para la energía de enlace $E_B(n, l)$ debe ser corregida por $E_B(n, l) + \delta E$ con δE , tal que:

$$\delta E = \delta E_{\text{relax}} + \delta E_{\text{relat}} + \delta E_{\text{corr}} \quad (2.2.5)$$

Según las contribuciones por:

Energía de relajación δE_{relax} : Es la contribución de la redistribución de los electrones para aplanar el hueco del k -ésimo nivel.

Energía relativista δE_{relat} : Efectos relativistas contribuyen a incrementar la energía de enlace al producir acoplamiento entre los distintos momentos angulares en electrones con velocidades en el régimen relativista.

Energía de correlación δE_{corr} : Es la contribución a la energía total del sistema por las repulsiones instantáneas entre pares electrónicos con espines paralelos, debido a que el movimiento electrónico y la función de estado de los electrones está correlacionada, de tal manera que es poco probable que los mismos se acerquen uno al otro.

La energía de enlace $E_B(n, l)$ de un electrón en cierta capa n, l es la energía mínima requerida para separar el electrón atómico de dicha capa y situarlo en un estado libre ($E > 0$) no ligado, no debe confundirse con la *energía de ionización* correspondiente a la energía *mínima* necesaria para liberar un electrón de un átomo; para átomos libres y moléculas *la escala de energía se referencia con respecto al nivel de vacío*.

2.2.1. Interacción radiación-materia

La fotoionización de un átomo puede describirse por la mecánica cuántica no relativista en el marco de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, en analogía al caso de una perturbación que induce una transición *entre un estado discreto y un dominio de estados continuos*. El electrón atómico, descrito por la función de estado $|\Psi_{n,ls}\rangle = |\Psi_i\rangle$, abandona la capa n, l de energía E_i , en una transición *irreversible* hacia un estado $|\Psi_f\rangle$, perteneciente al dominio de estados finales libres D_f . En el tratamiento *semiclásico* de la interacción entre un átomo y un fotón, el campo de radiación se describe de acuerdo a la teoría del electromagnetismo de Maxwell; mientras que el sistema de partículas, es descrito en términos de la mecánica cuántica.

Sea H_0 el Hamiltoniano atómico, que describe la interacción entre un electrón y el núcleo en presencia de $N - 1$ electrones, el campo electromagnético asociado al fotón incidente de energía $h\nu$ se representa como una perturbación W . El Hamiltoniano H del sistema perturbado se expresa como la suma:

$$H = H_0 + W \quad (2.2.6)$$

Sea el vector $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla_i$ una suma de operadores del momento para N partículas individuales. La perturbación W de un sistema de N electrones, producida por el campo electromagnético del fotón incidente es:

$$W = -\frac{i\hbar e}{mc}(\nabla_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla_i) \quad (2.2.7)$$

el potencial vector \mathbf{A} representa el campo de radiación, se propaga en forma de onda plana, con un vector de onda \mathbf{q} , frecuencia angular ω y polarización \mathbf{u} (dirección del vector de campo eléctrico), tal que:

$$\mathbf{A} = \mathbf{u}A_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (2.2.8)$$

La intensidad asociada del campo electromagnético I viene dada por:

$$I = \frac{\omega^2}{2\pi c} A_0^2 \quad (2.2.9)$$

La transición ocurre únicamente entre estados $|\Psi_i\rangle$, $|\Psi_f\rangle$ del conjunto de autofunciones de H_0 , con autovalores E_i y E_f respectivamente, pertenecientes a la parte discreta y continua del espectro de energías de H_0 .

Se emplea el *calibre de Coulomb*: suponiendo que el espacio donde se propaga la onda electromagnética es isotrópico $\nabla_i \cdot \mathbf{A} = 0$ (caso atómico, molecular). La expresión para \mathbf{A} se simplifica al

considerar la *aproximación dipolar*:

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) &= 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2}(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \\ &\approx 1 \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

El estado deslocalizado $|\Psi_f\rangle$ está contenido en un dominio D_f de autofunciones de H_0 . La *probabilidad de transición por unidad de tiempo* entre un estado ligado y un continuo de estados libres, por la acción de una perturbación W , es la relación conocida como "Regla de oro de Fermi"

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |\langle \Psi_f | W | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.2.11)$$

donde $\rho(E_f)$ es la densidad de estados finales, definida como:

$$\rho(E) = m\sqrt{2mE} \quad (2.2.12)$$

$P_{i \rightarrow f}$ es la rapidez de una transición por unidad de tiempo y por unidad de intervalo de energía entre $|\Psi_i\rangle$ y un estado $|\Psi_f\rangle \in D_f$. Para el caso de la fotoionización, la relación 2.2.11 se reescribe haciendo uso de las expresiones 2.2.7, 2.2.9 y 2.2.10 como:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{4\pi^2 \hbar e^2 I}{m^2 c \omega^2} \rho(E_f) |\mathbf{u} \cdot \langle \Psi_f | \nabla | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.2.13)$$

2.2.2. Sección eficaz de fotoionización

A partir de la expresión 2.2.13 se define la *sección eficaz de fotoionización o de absorción fotoeléctrica* del k -ésimo nivel σ_k :

$$\sigma_k = \frac{P_{i \rightarrow f}}{N_\gamma} \quad (2.2.14)$$

con $N_\gamma = I/\hbar\omega$ el flujo de fotones del haz de radiación incidente, σ_k es una función de la energía del fotón que impacta en cierta capa electrónica $k = n, l$ y representa la probabilidad de emisión del electrón que reside en dicho nivel por unidad del flujo de fotones incidente con energía $\hbar\omega$. En la Figura 2.5 se muestra la dependencia de σ_k respecto al número atómico Z para las distintas capas electrónicas.

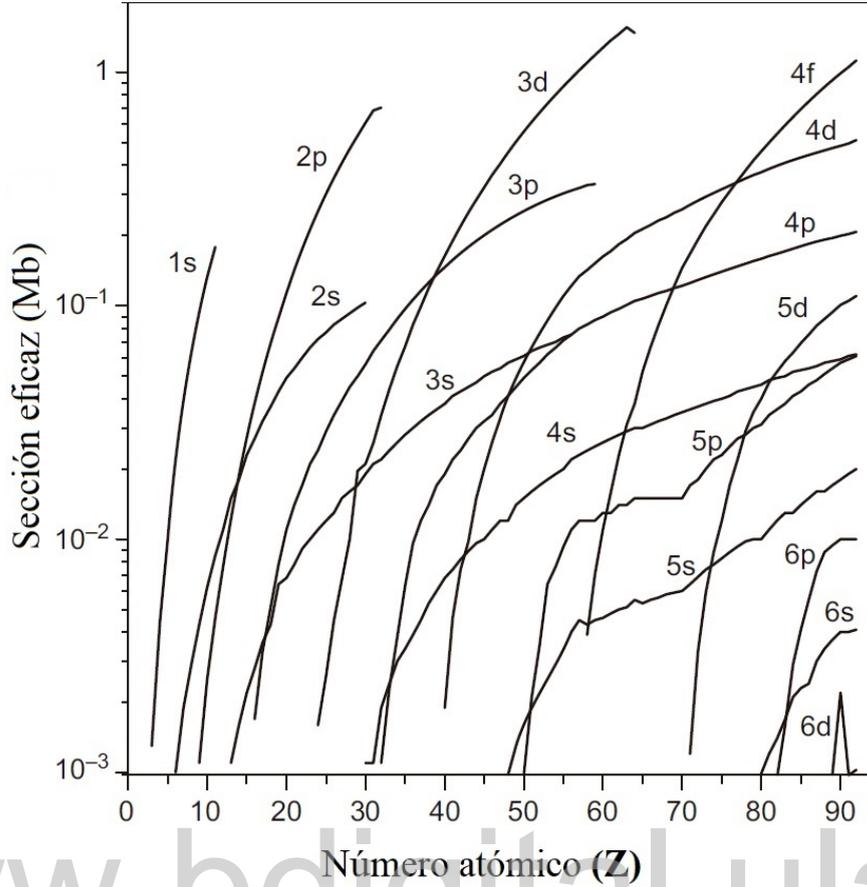


Figura 2.5: Sección eficaz σ_k en función del número atómico Z para cada nivel, las unidades de σ_k se expresan en megabarn (Mb) donde 1 barn = $10^{-28}m^2$ [33].

Una cantidad más conveniente es la *sección eficaz diferencial*, para electrones eyectados en el interior de un cono descrito por un ángulo sólido $d\Omega$ en la dirección del vector del campo eléctrico \mathbf{u} centrado en $E_K = p^2/2m$

$$\frac{d\sigma_{k \leftarrow i}}{d\Omega} = \frac{\pi \hbar^2 e}{m^2 c \omega} \rho(E_f) |\mathbf{u} \cdot \langle \alpha(E_f) | \nabla | \varphi_i \rangle|^2 \quad (2.2.15)$$

Donde $\rho(E_f)$ es la densidad de estados finales dentro de $d\Omega$, con energía perteneciente al intervalo δE_K , centrado en E_K .

2.2.3. Tiempo de vida de un estado discreto

A partir de 2.2.11 es posible encontrar el tiempo de vida del estado discreto, se introduce la constante Γ :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E = E_i) |\langle \Psi_f | W(t) | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.2.16)$$

La probabilidad de observar el electrón inicialmente en el estado $|\Psi_i\rangle$, en el estado $|\Psi_f\rangle$ a un tiempo t es Γt .

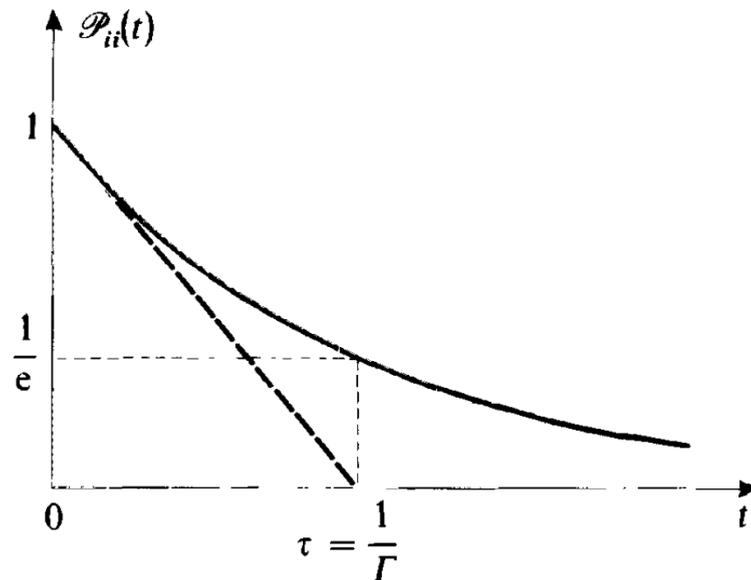


Figura 2.6: Variación respecto al tiempo de la probabilidad de encontrar el sistema en el estado discreto (ligado) a un tiempo t , se aprecia el decrecimiento exponencial para el cual la regla de oro de Fermi proporciona la línea tangente en el origen (línea punteada)[36].

Sea $P_{ii}(t)$ la probabilidad de encontrar el electrón en el estado inicial (electrón atómico) $|\Psi_i\rangle$ a un tiempo t inmediatamente posterior a la perturbación:

$$P_{ii}(t) = 1 - \Gamma t \quad (2.2.17)$$

El tiempo de decaimiento del átomo ionizado ($t \approx 10^{-15}$ s), es mucho mayor comparado con el tiempo que dura la transición ($t \approx 10^{-18}$ s), el decaimiento de la probabilidad $P_{ii}(t)$, se muestra en la Figura 2.6. $P_{ii}(t)$ decrece de forma irreversible desde $P_{ii}(0) = 1$ (electrón atómico no perturbado), y se aproxima a cero en $t \rightarrow \infty$. La regla de oro de Fermi proporciona la tangente en $t = 0$.

El tiempo de vida de un estado discreto se calcula a partir de los resultados para estados no estacionarios, a un tiempo t lo suficientemente largo se tiene un decrecimiento exponencial de $P_{ii}(t)$, como se observa en la Figura 2.6:

$$P_{ii}(t) = e^{-\Gamma t} \quad (2.2.18)$$

El estado $|\Psi_i\rangle$ posee un *tiempo de vida media finito* τ definido como:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.2.19)$$

τ es la constante de la exponencial en la Figura 2.6.

El acoplamiento entre $|\Psi_i\rangle$ con estados $|\Psi_f\rangle$ de igual energía, es responsable del tiempo de vida finito τ del estado $|\Psi_i\rangle$.

El acoplamiento de $|\Psi_i\rangle$ con estados $|\Psi_f\rangle$ de diferentes energías, es responsable de un corrimiento δE , en la energía E_i del estado inicial.

2.2.4. Distribución de energía de un estado final

Luego de que el estado discreto ha decaído en un tiempo $t \gg 1/\Gamma$, el estado final del fotoelectrón pertenece al continuo de estados libres. La distribución de energía de los estados finales (espectro obtenido) es aquella correspondiente al sistema átomo ionizado + fotoelectrón, luego de que el ión ha seguido un mecanismo de transición para decaer en un estado fundamental.

La distribución de energía se describe en términos de la *densidad de probabilidad*, aproximada y reescrita en términos de su dependencia de E y Γ como:

$$\delta\mathcal{P}(E_f, t) \sim |\langle\Psi_f|W(t)|\Psi_i\rangle|^2 \frac{\Gamma}{E^2 + \Gamma^2} \quad (2.2.20)$$

La densidad de probabilidad permanece constante cuando la energía del estado final E_f varía sobre un intervalo $dE = \hbar\Gamma$, como se muestra en la Figura 2.7: la distribución alcanza un máximo en $E_f = E_i + \delta E$, la forma de la distribución es una Lorentziana, su ancho depende de τ y su intensidad se relaciona con σ_k (para el caso específico de la fotoionización). Debido a la existencia de un conjunto de estados finales, se observa una dispersión de la energía ΔE_f :

$$\Delta E_f = \hbar\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.2.21)$$

La última expresión puede relacionarse con la incerteza que supone la observación del estado $|\Psi_i\rangle$, debido al acoplamiento producido por $W(t)$; el estado discreto puede observarse sólo durante un tiempo finito τ , al efectuar la medición de la energía del estado final (energía cinética del fotoelectrón) la incerteza ΔE no puede ser menor a \hbar/τ .

2.2.5. Decaimiento del átomo excitado

Para el caso del átomo ionizado (en un estado excitado), el decaimiento hacia un estado de menor energía ocurre por uno de dos mecanismos competitivos posibles: la emisión de radiación o de un electrón Auger, como se muestra en la Figuras 2.8; en la Figura 2.9 se presenta una gráfica de las probabilidades de transición para las capas K (1s) y L_{III} (2p), según el número atómico \mathbf{Z} .

El proceso radiativo se presenta con mayor probabilidad en átomos con un número atómico $\mathbf{Z} > 35$, un electrón de un nivel superior emite un fotón de energía $h\nu$ igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados y ocupa el hueco del fotoelectrón, la frecuencia ν del fotón emitido es del orden de magnitud asociada a los rayos X. Ocurre de acuerdo a la siguiente reacción

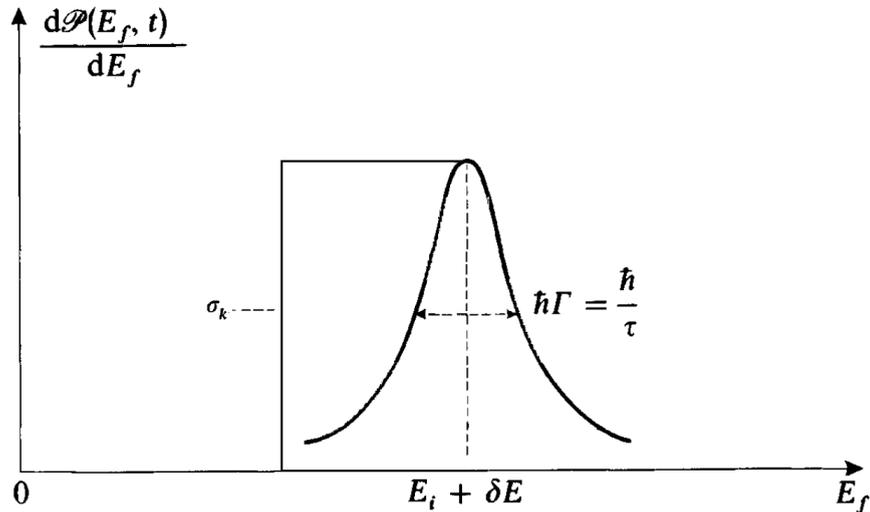
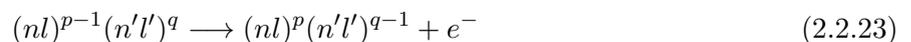


Figura 2.7: Distribución de energía del estado final. La densidad de probabilidad en función de la energía E_f luego del decaimiento del estado inicial discreto, se obtiene una distribución Lorentziana centrada en la energía E_i del estado inicial corregida por el corrimiento δE producto del acoplamiento con los estados del continuo, para τ del estado discreto cortos, el ancho de la distribución es mayor [36].

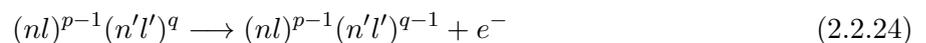
entre dos capas electrónicas nl y $n'l'$, la primera de ellas posee $p-1$ electrones debido a la vacancia producida por la fotoionización, se sigue:



El efecto Auger fue descubierto por Lise Meitner en 1921. En 1925, Pierre Auger describió el fenómeno empleando una cámara de niebla, por ello la transición se denomina emisión Auger [37]. El hueco del fotoelectrón es ocupado por un electrón del mismo nivel o de un nivel superior, con la posterior emisión de un segundo electrón denominado *electrón Auger*, los electrones secundarios son característicos de los elementos, se tiene:



el proceso que involucra la misma capa electrónica nl se denomina *transición Coster-Kroning*, se describe por la siguiente reacción:



La constante Γ de la expresión 2.2.16 se denomina *ancho natural* de la distribución espectral asociada al nivel $k = nl$, y es la suma de los distintos procesos que compiten en la relajación atómica, expresados como probabilidades:

$$\Gamma = \Gamma_{RX} + \Gamma_A + \Gamma_{CK} \quad (2.2.25)$$

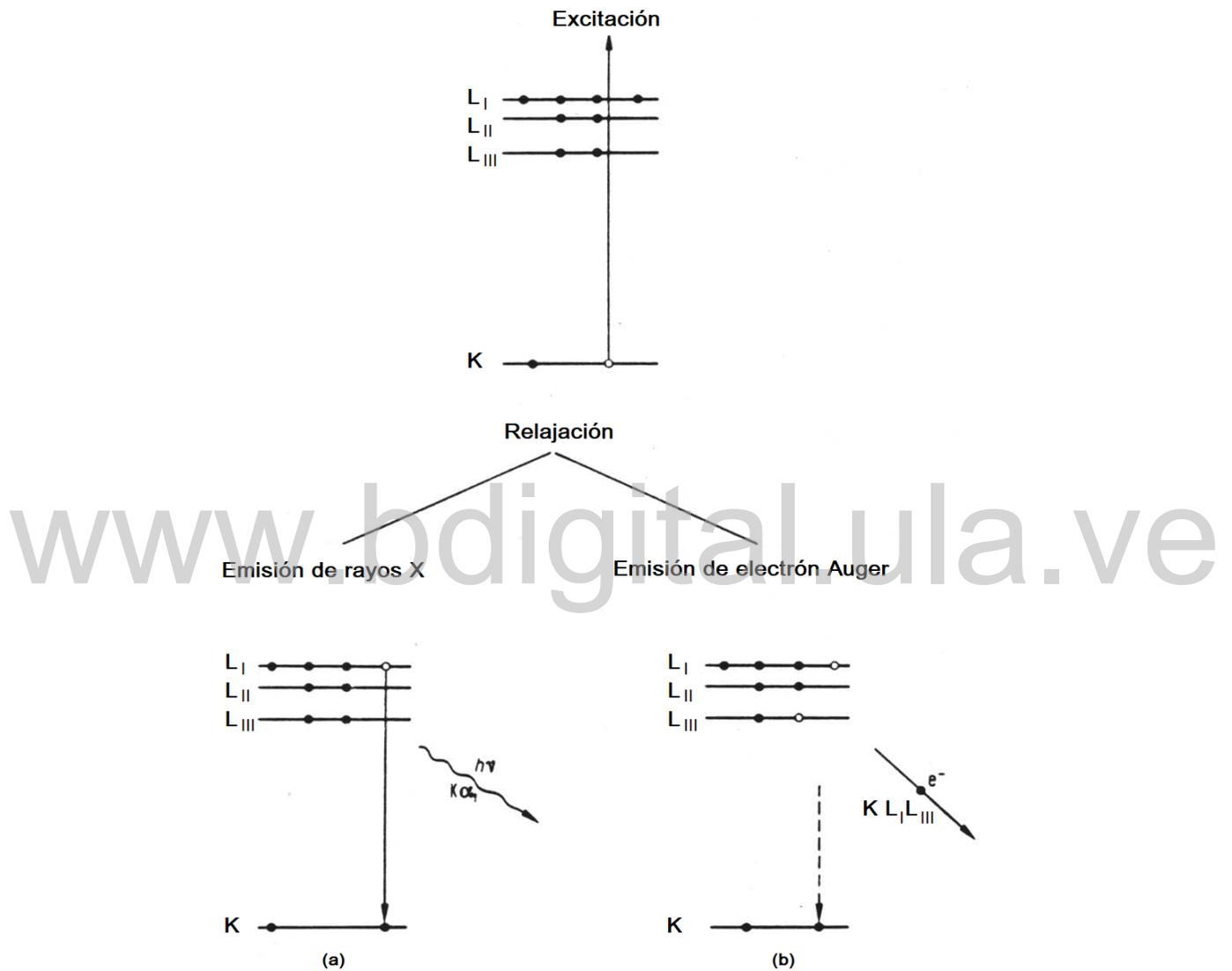


Figura 2.8: Diagrama de los mecanismos de relajación atómica (a) emisión de un fotón de rayos X (b) emisión de un electrón Auger.

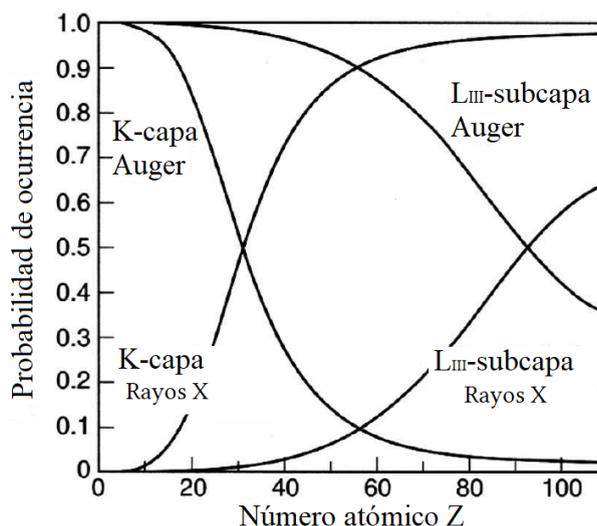


Figura 2.9: Probabilidad de emisión Auger y de rayos X, para la capa interna K (1s) y la subcapa L_{III} (2p) según el número atómico Z [38].

donde Γ_{RX} es la contribución por la emisión de un fotón y se calcula por el método perturbaciones, aplicado la condición 2.2.22 al caso de una transición entre dos estados discretos, Γ_A (emisión Auger) y Γ_{CK} (transición Coster-Kroning), se calculan en la aproximación a varios electrones; siguiendo el método empleado para obtener 2.2.16 a partir de las condiciones iniciales y finales de las reacciones 2.2.23 (Γ_A) y 2.2.24 (Γ_{CK}), la Figura 2.9 representa estos resultados.

2.2.6. Aproximación dipolar y regla de suma

Es posible suponer que la variación del campo electromagnético asociado al fotón es despreciable en la región espacial donde ocurre la fotoionización, esto corresponde a la *aproximación dipolar*, mencionada anteriormente. Ello permite simplificar los cálculos para distintos parámetros, se emplea para un régimen óptico ó *Hertziano*, donde la longitud de onda de la radiación electromagnética λ es mucho mayor que las dimensiones del átomo, $\lambda \gg a_0$ (a_0 radio de Bohr); en el régimen de rayos X ($\lambda \approx a_0$) sin embargo, la aproximación dipolar corresponde a una aproximación de orden cero, se introducen errores que oscilan entre 1-5% para energías de $h\nu$ de 800 eV a 2000 eV, lo que justifica su uso en la descripción teórica de la XPS convencional. Se puede expresar de diversas formas, para el caso de la expresión 2.2.7 se denomina *velocidad dipolar*:

$$\langle \Psi_f | \mathbf{u} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle = i \langle \Psi_f | \mathbf{p} | \Psi_i \rangle \quad (2.2.26)$$

La expresión equivalente para el operador \mathbf{r} :

$$\text{Longitud dipolar} = (E_f - E_i) \langle \Psi_f | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_i \rangle \quad (2.2.27)$$

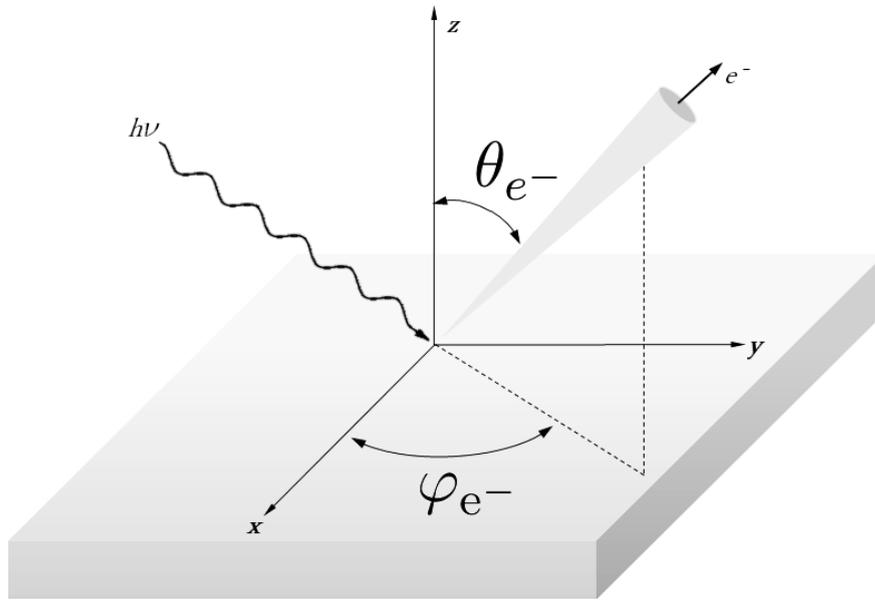


Figura 2.10: Esquema de la fotoemisión en el sólido, dependencia angular de la fotocorriente.

Empleando el potencial $V(\mathbf{r})$:

$$\text{Aceleración dipolar} = \frac{1}{\hbar\nu} \langle \Psi_f | \nabla V(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle \quad (2.2.28)$$

Los procesos permitidos de la aproximación dipolar son aquellos que siguen cierta regla de suma entre l y m_l (proyección de l sobre el eje \mathbf{u}), que gobierna las transiciones entre el estado inicial y final; ello permite identificar los niveles excitados que originan dichas transiciones en los espectros, para aislar los términos dipolares como en (2.2.26), (2.2.27) y (2.2.28):

$$\begin{aligned} \Delta l &= l_f - l_i = \pm 1 \\ \Delta m_l &= m_{l_f} - m_{l_i} = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

2.3. Fotoemisión en sólidos

La fotoemisión se produce al irradiar una muestra sólida con un haz de fotones de energía $h\nu$, un fotoelectrón e^- es liberado con una energía cinética E_K , forma un ángulo polar φ_{e^-} y azimutal θ_{e^-} con respecto a \mathbf{z} , como se muestra en la Figura 2.10. El conjunto de fotoelectrones que escapa de la muestra produce la *fotocorriente* I que viaja, contenida en un ángulo sólido Ω en dirección al espectrómetro, donde es admitida y detectada. La medición de dicha fotocorriente es, en principio, una función de los parámetros y cantidades que caracterizan tanto el haz de rayos X como los fotoelectrones, en su forma más simple se tiene:

$$I = F(E_K, \theta_{e^-}, \varphi_{e^-}; h\nu,) \quad (2.3.1)$$

En la espectroscopía de fotoemisión convencional se registra la fotocorriente en función de la energía E_K de los fotoelectrones, a partir de la cual se obtiene el espectro resultante correspondiente a la *curva de distribución de energía del estado final*, que se construye para fotones con una energía, polarización y ángulo de incidencia fijos; en el caso en que se varíe los parámetros angulares, el estudio se denomina *espectroscopía de ángulo resuelto* (ARXPS) de lo contrario, se denomina de *ángulo integrado*, el cual corresponde a la XPS convencional.

La *fotocorriente* es proporcional al elemento de matriz W_{if} que gobierna la transición:

$$I(E_K, h\nu) \propto \frac{e}{A} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) |\langle \Psi_f | W | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_K - h\nu - E_B(n, l)) \quad (2.3.2)$$

donde A es un parámetro geométrico del área de entrada del analizador.

La información que se puede obtener de un estudio de fotoemisión convencional está restringida a la región superficial del sólido. Únicamente los fotoelectrones producidos en las primeras 10 monocapas tienen posibilidad de escapar de la muestra sin una pérdida significativa de su energía cinética, y ser detectados. La fotoemisión está limitada a la superficie, por el *camino libre medio* de los fotoelectrones en el interior del sólido, el cual determina la profundidad de análisis de la técnica a 50 Å, debido a las dispersiones inelásticas que experimentan en el recorrido hacia la superficie.

En la Figura 2.11 se muestra la curva universal de la profundidad de análisis de un experimento de fotoemisión para distintos sólidos, en función de la energía del haz de radiación incidente. Para los rayos X, las energías de excitación involucradas comprenden entre 5 y 1500 eV, en dicho rango, los fotoelectrones detectados provienen de las primeras 10 monocapas atómicas, debido a que los electrones poseen un camino libre medio de 40-50 Å, esta región corresponde a la superficie de la muestra sólida [39].

El modelo de tres pasos es un tratamiento fenomenológico, que describe la fotoemisión en el sólido como una secuencia de tres etapas independientes:

1. Fotoionización: la absorción de un fotón de energía $h\nu$ libera un electrón atómico en el interior del sólido.
2. Transporte: El fotoelectrón se propaga a través del sólido.
3. Transmisión: El fotoelectrón se transmite al nivel de vacío en dirección al detector si posee la suficiente energía para sortear la barrera de potencial que se crea en la superficie.

Los rayos X pueden penetrar un sólido hasta varios cientos de μm y producir la fotoionización de los átomos que componen el material, a una profundidad de análisis $z < 100\text{Å}$ (Véase Figura 2.11). La ley empírica de Beer-Lambert permite determinar la atenuación de la fotocorriente:

$$I(d) = I(E_K, h\nu) e^{-z/\lambda_e^-} \quad (2.3.3)$$

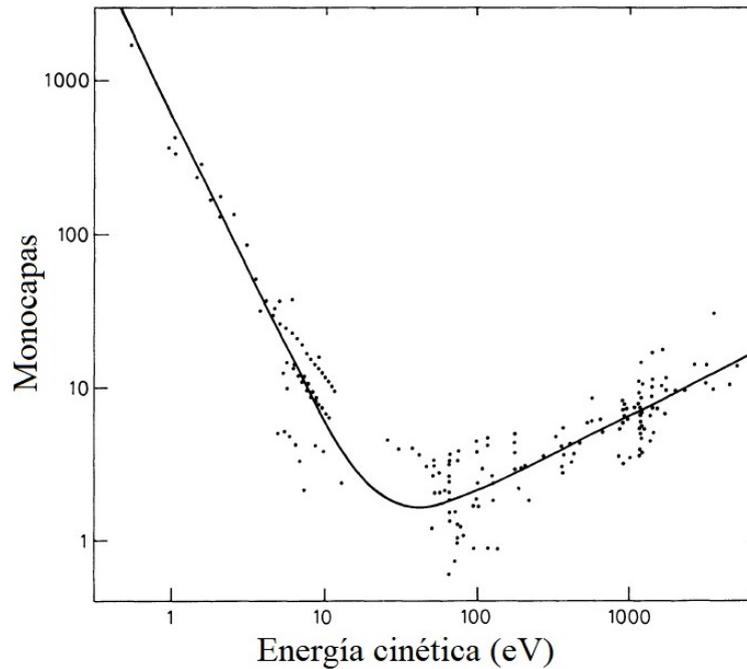


Figura 2.11: Profundidad de análisis para experimentos de fotoemisión: distancia de atenuación (monocapas) en función energía cinética de los electrones para 175 sólidos.[39].

La atenuación de la fotocorriente determina la sensibilidad superficial de la técnica, expresa que la probabilidad para que un electrón sea dispersado es proporcional al trayecto que debe recorrer para escapar del sólido, describe un comportamiento exponencial, depende de la profundidad z del átomo emisor en la muestra y de un parámetro λ_{e^-} , específico para cada sólido elemental tal que, para dicho valor, el 68 % de los electrones detectados han participado en un evento dispersivo como se muestra en la Figura 2.12; igualmente la información que se obtiene está limitada a una profundidad de $3\lambda_{e^-}$ (menor a 50 Å). El recorrido del fotoelectrón a través del sólido hacia la superficie puede ser descrito por tres escenarios como se muestra en la Figura 2.13:

1. El fotoelectrón recorre el sólido hasta la superficie sin sufrir una pérdida significativa de su energía cinética. Contribuye a la distribución asociada al estado discreto (línea espectral principal).
2. El fotoelectrón es dispersado de manera inelástica por electrones, fonones, plasmones y/o centros iónicos, produciéndose una pérdida en su energía cinética. Contribuye al fondo de dispersiones inelástico.
3. El fotoelectrón es absorbido por el sólido y no logra alcanzar la superficie. No contribuye en el espectro de fotoemisión.

El camino libre medio inelástico λ_{e^-} se obtiene de manera empírica [39], en la Figura 2.14 se observa la curva universal del camino libre medio para varios elementos, se tiene una relación que depende de E_K :

$$\lambda_{e^-} = \frac{143}{E_K^2} + 0,054 \cdot \sqrt{E_K} \quad (2.3.4)$$

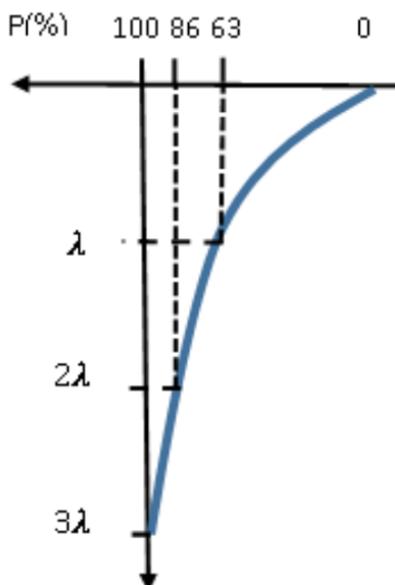


Figura 2.12: Porcentaje de fotoelectrones detectados en términos del camino libre medio recorrido: la atenuación de los fotoelectrones sigue un comportamiento exponencial.

Las dispersiones inelásticas sucesivas de los fotoelectrones producen un fondo inelástico de pérdidas en el espectro, que debe ser suprimido para efectos del análisis espectral.

2.4. Escape

Los electrones que alcanzan la superficie deben sortear la barrera de potencial producida por el *manto dipolar superficial*, que se forma por la pérdida de la periodicidad cristalina y la relajación de las nubes electrónicas de los átomos en la superficie hacia el vacío. Los electrones escapan de la muestra sin recurrir al tunelamiento por la barrera: para facilitar los cálculos se presenta la Figura 2.15, donde se muestra un tratamiento vectorial del momento lineal \mathbf{p} de los electrones de la muestra. La expresión para la energía E del electrón en un estado deslocalizado en el interior del sólido se puede escribir como:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.4.1)$$

donde k es el módulo del vector de onda asociado a la función de estado que describe el electrón en el sólido,

para el caso del fotoelectrón que se encuentra en la superficie a una energía mayor que el nivel de Fermi E_F , se suma la energía del fotón $h\nu$, su relación energética es:

$$E + h\nu = \frac{p^2}{2m} + E_F \quad (2.4.2)$$

El electrón escapará si su energía es mayor que aquella asociada a la barrera de potencial superficial

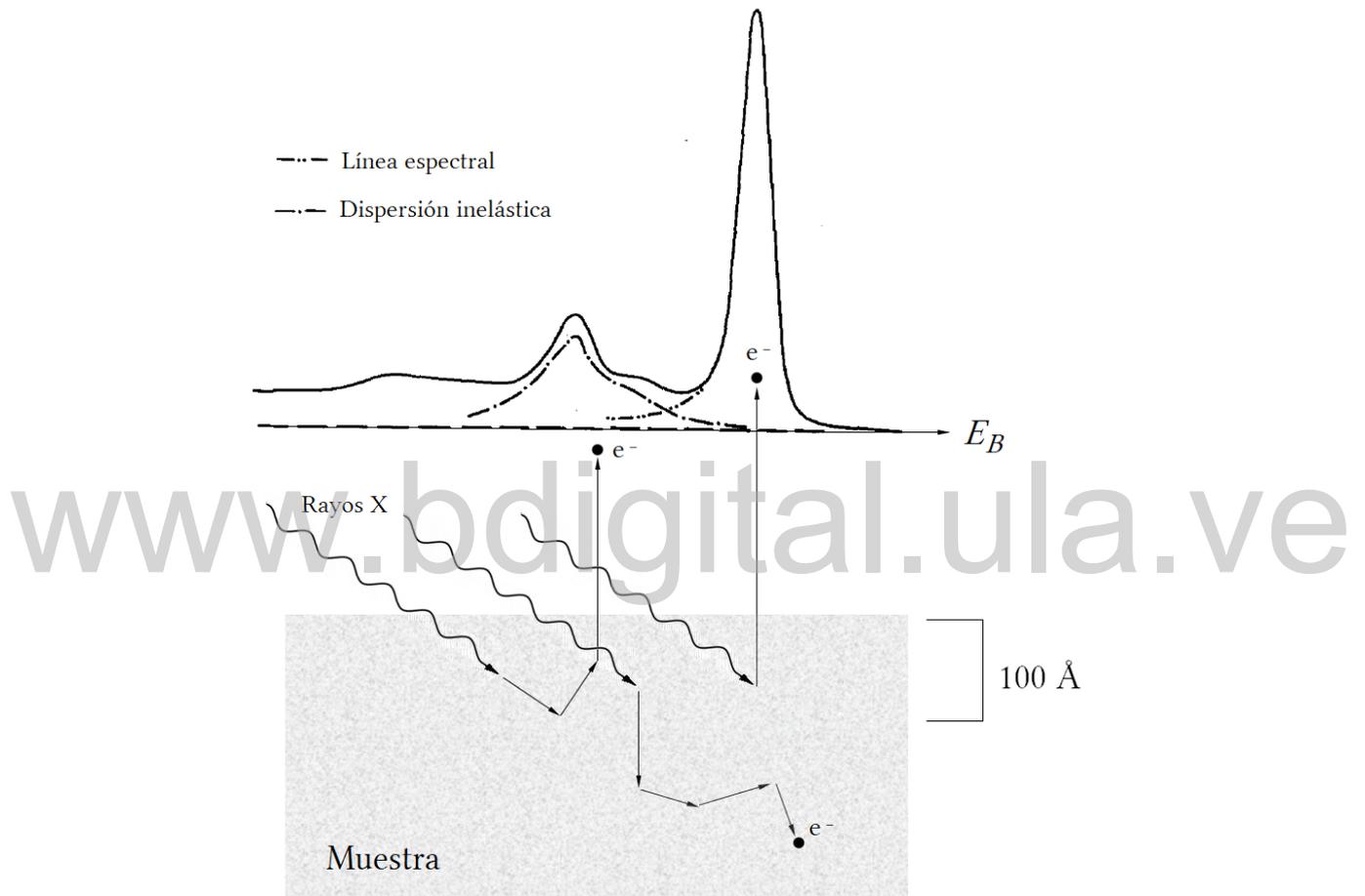


Figura 2.13: Contribuciones a la curva de la distribución de energía por parte de los fotoelectrones sin pérdida de energía (Línea principal) y con pérdidas inelásticas (Fondo dispersivo), el fotoelectrón absorbido en el sólido no contribuye.

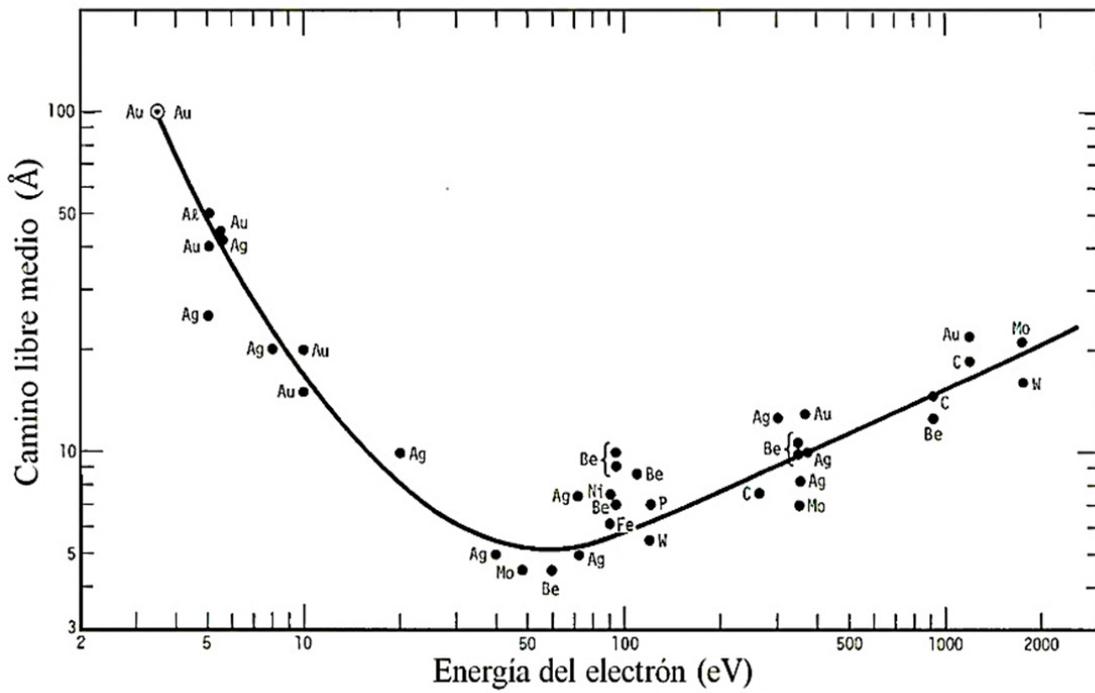


Figura 2.14: Camino libre medio de los electrones en distintos materiales según la energía cinética E_K . [40]

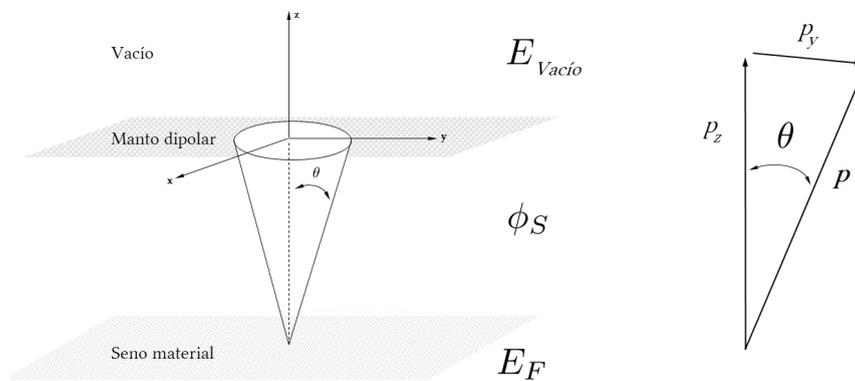


Figura 2.15: Cono de escape (izquierda) y representación gráfica de las componentes del vector \mathbf{p} (derecha) proyectado sobre los ejes cartesianos.

ϕ_S

$$E > \phi_S \quad (2.4.3)$$

La relación para el momento lineal \mathbf{p} del fotoelectrón es:

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{2m(E + h\nu - E_F)} \quad (2.4.4)$$

cuya componente paralela a la superficie (ver Figura 2.15), es:

$$p_y = p \sin \theta = \sqrt{2m(E + h\nu - E_F - \phi_S)} \quad (2.4.5)$$

Para la componente perpendicular a la superficie (ver Figura 2.15), se tiene:

$$p_z = p \cos \theta = \sqrt{2m \cdot \phi_S} \quad (2.4.6)$$

Los electrones cuyas trayectorias estén contenidas en el cono definido por:

$$\cos \theta = \frac{p_z}{|\mathbf{p}|} = \left(\frac{\phi_S}{E + \hbar\omega - E_F} \right)^{1/2} \quad (2.4.7)$$

podrán escapar hacia el vacío, la fracción $D(E)$ de los fotoelectrones contenidos en el cono de escape (ver Figura 2.15), con energía $E > \phi_S$ y en dirección al analizador es:

$$\begin{aligned} D(E) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\theta \sin \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) \\ &= \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\phi_S}{E + \hbar\omega - E_F} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

La expresión para la distribución de energías $P(E, h\nu)$ de la fracción $D(E)$ de los fotoelectrones provenientes de la muestra es:

$$\begin{aligned} P(E, h\nu) &= P(E_{n,l}, h\nu) = \int_0^\infty I_{h\nu}(x, y, z) \rho_Z \frac{d\sigma_{n,l}(h\nu)}{d\Omega} \\ &\quad \exp \left[-\frac{z}{\lambda_{e^-}} \right] \Omega(h\nu, x, y) dx dy dz \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

Donde $I_{h\nu}$ es la intensidad del haz de rayos X, ρ_Z es la densidad específica del átomo de número atómico Z , $\sigma_{n,l}$ es la sección eficaz de fotoionización para la capa n, l (en su forma diferencial) calculada para energías $h\nu$ del fotón incidente, λ_{e^-} es el camino libre medio inelástico de los electrones característico del material, y z la profundidad de escape característica; dicha expresión se integra en torno al ángulo sólido de aceptación del espectrómetro $\Omega(h\nu, x, y)$ específico para la energía $h\nu$.

Finalmente la expresión de la fotocorriente se puede expresar como el producto:

$$I(E_K, h\nu) = P(E_K, h\nu) \times T(E) \quad (2.4.10)$$

Donde $P(E, h\nu)$ es la distribución de los fotoelectrones producidos, y $T(E)$ una función de transmisión característica del equipo, tal que:

$$T(E) = F \left(\frac{1}{E_K} \right) \quad (2.4.11)$$

Una monografía completa de los conceptos básicos de la XPS y las distintas propiedades espectrales puede encontrarse en [35].

2.5. Propiedades espectrales

El espectro de XPS permite obtener un panorama de la estructura electrónica de los átomos. Las distribuciones que representan los niveles primarios o profundos en un espectro de XPS, son líneas sin estructuras asimétricas asociadas, generalmente a mayor n y l la línea es más estrecha y definida. En principio habrá una línea espectral para cada estado permitido por la conservación de la energía, su *posición* en la escala de energía permite conocer la capa electrónica a la cual pertenecen los electrones, el conjunto de estructuras determina la configuración electrónica de los niveles internos y por consiguiente, la identificación de los elementos presentes en la superficie de la muestra. La intensidad de cada línea depende de la sección eficaz σ_k de la capa en cuestión y su el ancho Γ del tiempo de vida del hueco electrónico, la fuente de rayos X y de las características geométricas del analizador.

La curva de distribución de energía electrónica de la XPS o espectro: es un registro continuo del número de electrones N_{e^-} (en términos de la fotocorriente $I(E_K, h\nu)$), en función de su energía de enlace E_B o cinética E_K .

El eje de las abscisas representa la escala de energía, comúnmente refiere a la energía de enlace $E_B(k)$ de los electrones, se incrementa de derecha a izquierda (contrario a la convención); para el caso de la energía cinética E_K se incrementa de izquierda a derecha. Un análisis de la posición de las distintas líneas o picos provee información de carácter *cualitativo*: la identificación de las especies presentes, su estado de oxidación y entorno químico, según la *diferencia* que presenten las posiciones de los niveles energéticos experimentales, de aquellos calculados de manera teórica para átomos individuales o contrastados con experimentos de absorción o emisión de rayos X. Esta diferencia es conocida como *corrimiento químico* y permite estudiar la *especiación* en la muestra.

El eje ordenado del espectro corresponde al número de electrones detectados por un intervalo de tiempo (en principio arbitrario), usualmente el flujo electrónico está expresado en conteos por segundo (CPS), lo que corresponde a la intensidad de la *fotocorriente*. Su análisis provee información de naturaleza *cuantitativa*, es posible determinar las *concentraciones relativas* de las especies presentes en la superficie así como la probabilidad de ocurrencia de ciertas interacciones electrónicas.

Tabla 2.1: Efectos del estado inicial y final del átomo.

Estado inicial	Estado final
Desdoblamiento espín-órbita	Satélites Shake-up y Shake-off
Corrimiento químico	Desdoblamiento múltiple
	Plasmones

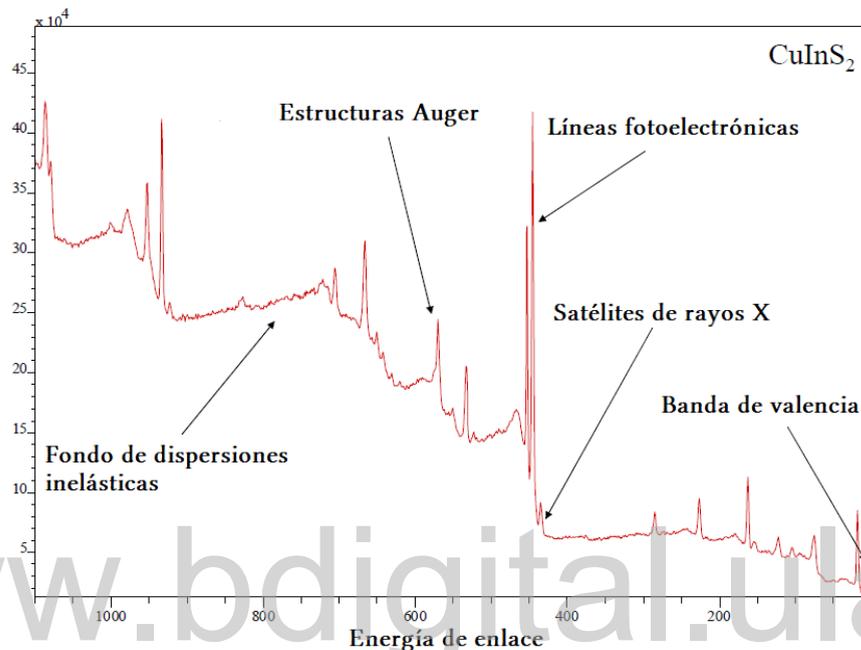


Figura 2.16: Espectro amplio para una muestra de $CuInS_2$ se observan distintas estructuras espectrales asociadas a la estructura interna de los átomos que componen el material.

En el espectro de XPS surgen estructuras secundarias de gran interés para estudios de física básica y aplicada a nivel atómico, estos fenómenos se dividen en dos clases:

- **Intrínsecos:** fenómenos propios de la configuración electrónica del átomo en su estado fundamental no ionizado.
- **Extrínsecos:** fenómenos asociados al entorno químico del átomo y el recorrido del fotoelectrón a través del sólido.

La Tabla 2.1 presenta los fenómenos atómicos asociados al átomo en su estado fundamental (estado inicial) y al átomo ionizado (estado final): La Figura 2.16 muestra un espectro amplio típico de XPS, donde se presentan las distintas propiedades espectrales, asociadas a fenómenos intrínsecos y extrínsecos, de los estados iniciales y finales del átomo mencionadas a continuación:

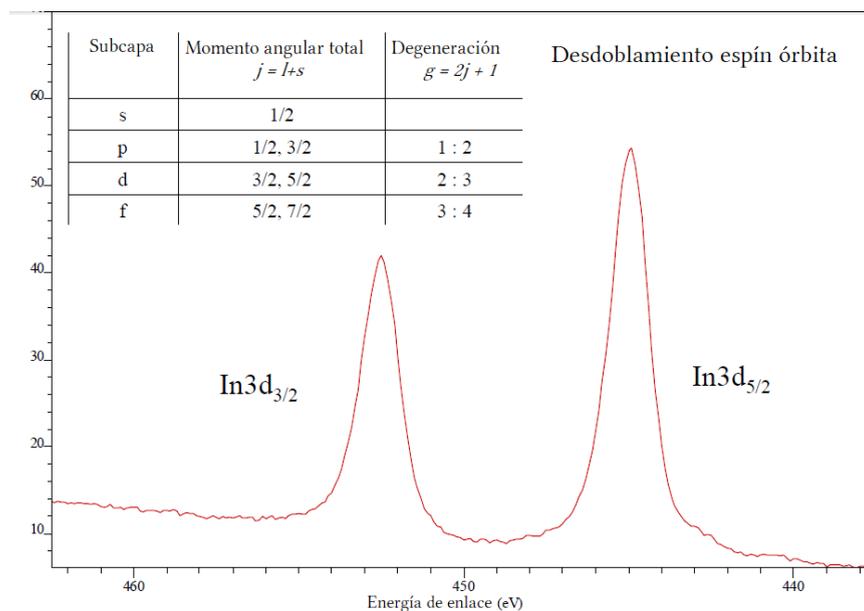


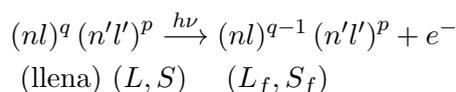
Figura 2.17: Desdoblamiento espín-órbita para el nivel In 3d del indio, la aparición de un doblete por el acoplamiento antiparalelo y paralelo de los electrones de la capa 3d [41].

2.5.1. Desdoblamiento espín órbita

Una capa electrónica semillena tiene un momento $j = l \pm 1/2$. Se produce un alejamiento mutuo de los niveles con términos distintos para j , a dichos pares de niveles se les conoce como dobletes regulares, como se muestran en la Figura 2.17. La separación de niveles con l diferentes pero j iguales resulta de la diferencia del campo electrostático, donde se encuentran los electrones, y del campo debido al núcleo, ello resulta de los efectos de correlación electrónica (para el desdoblamiento múltiple). El acoplamiento antiparalelo produce una energía cinética menor (mayor energía de enlace) y ello se refleja en la posición del menor de los dobletes asociados con el nivel en cuestión, la degeneración g del nivel permite calcular la intensidad relativa entre los niveles como se muestra en el cuadro de la figura.

2.5.2. Desdoblamiento múltiple

El desdoblamiento múltiple se produce por la interacción de espines entre el fotoelectrón y un electrón de valencia: al no estar apareados, sus campos magnéticos respectivos pueden estar paralelos, lo que origina una transferencia de energía cinética producto de la correlación cinemática; en consecuencia, la energía del fotoelectrón será menor que la asociada al pico principal y surge, en el lado de mayor energía de enlace (menor energía cinética) una estructura secundaria asociada. El fenómeno puede originar varias estructuras secundarias según los acoplamientos posibles del fotoelectrón y los electrones de capas semillenas de valencia. Se puede representar según la reacción como:



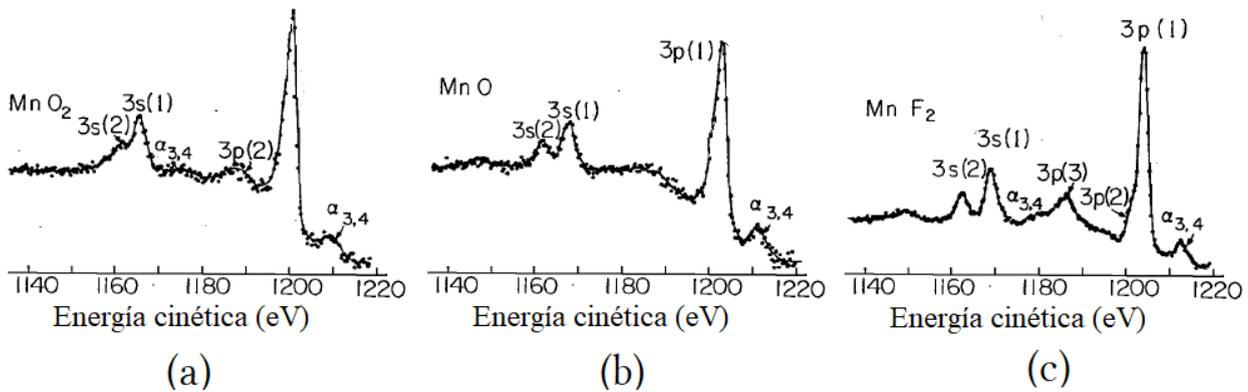
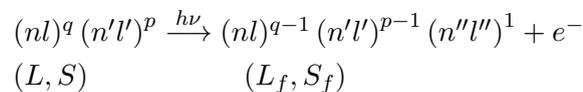


Figura 2.18: Multipletes para el nivel $3s(1)$ (no degenerado) del Mn con la estructura $3s(2)$ para MnF_2 , MnO y MnO_2 [35].

un fotoelectrón de la capa nl llena del nivel interno con q electrones, interactúa con uno de los p electrones de valencia de la capa $n'l'$ en una transición producida por un fotón $h\nu$. El momento angular orbital total L (L_f denota el momento angular total final del ión), y de espín S (S_f designa el espín total del ión), del átomo de N electrones y el ión de $N - 1$ electrones, se obtiene de acuerdo a la conservación del momento angular y la paridad del proceso, teniendo en cuenta que dicha transición está mediada por las reglas de suma impuestas por la aproximación dipolar. El fenómeno se presenta en elementos y materiales paramagnéticos como en la Figura 2.18 para el caso del nivel $2s$ (no degenerado) del Mn en distintos compuestos.

2.5.3. Shake-up

El fenómeno de Shake-up es el acoplamiento de dos estados discretos, el fotoelectrón imparte energía a un electrón de un nivel superior que luego ocupa un estado discreto de mayor energía. Se refleja como una estructura secundaria en el lado de mayor energía de enlace del pico principal, debido a que los fotoelectrones sufren una pérdida parcial de su energía cinética, de acuerdo a la reacción:



un fotoelectrón de la capa nl transfiere parte de su energía a un electrón de un nivel exterior $n'l'$, ello induce la transición a un nivel de mayor energía $n''l''$. Los satélites Shake-up se muestran en la Figura 2.19, para el caso del Cu asociado al óxido CuO.

2.5.4. Shake-off

En un fenómeno de shake-off, un fotoelectrón transfiere energía a un electrón que se encuentra inicialmente en un nivel de energía discreto, y sufre una transición a un estado continuo. En el espectro de XPS el fenómeno de shake-off no tiene una estructura definida, forma una distribución asimétrica y se encuentra en la región de menor energía cinética (mayor energía de enlace), sigue

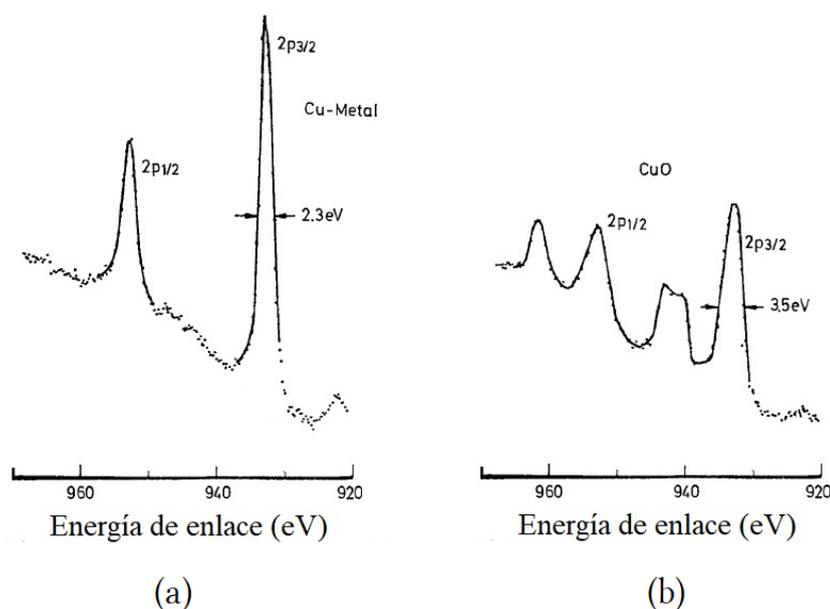
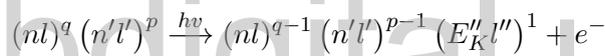


Figura 2.19: Satélites Shake up: (a) muestra de Cu metálico (b) muestra de CuO para el nivel Cu 2p. Los shake-up ocurren en el lado de mayor energía de enlace de las líneas espectrales, el fenómeno de shake-up es propio sólo del óxido [35].

la reacción:



2.5.5. Plasmones

Es un proceso de pérdida de energía que ocurre cuando los fotoelectrones o electrones Auger interactúan con otros electrones en el interior del sólido (usualmente metálicos), y pierden cantidades discretas de energía. La presencia de plasmones se refleja en el espectro de XPS del lado de mayor energía de enlace de una línea principal, como una serie de estructuras satélites denominada cola plasmónica, que refieren a excitaciones colectivas de los electrones de valencia. Dado su carácter discreto cada elemento de la serie sufre un proceso de atenuación conforme aumenta la energía de enlace. En la Figura 2.20 se muestran dos colas plasmónicas para los niveles Al 2s y Al 2p, del aluminio metálico.

2.5.6. Corrimiento químico

El origen físico del corrimiento químico en las energías de enlace se debe al cambio o redistribución de los electrones de valencia y al potencial nuclear de los átomos vecinos. La energía de un electrón enlazado a un estado interno está determinada por el potencial nuclear atractivo y las interacciones de repulsión coulombianas de los electrones restantes. Un cambio en la distribución electrónica de valencia del átomo produce un corrimiento característico, el cambio en el ambiente químico produce un corrimiento intrínseco (por las especies involucradas) y extrínseco (por el enlace presente); mientras más fuerte sea el enlace químico en cierto ion, sus niveles energéticos estarán

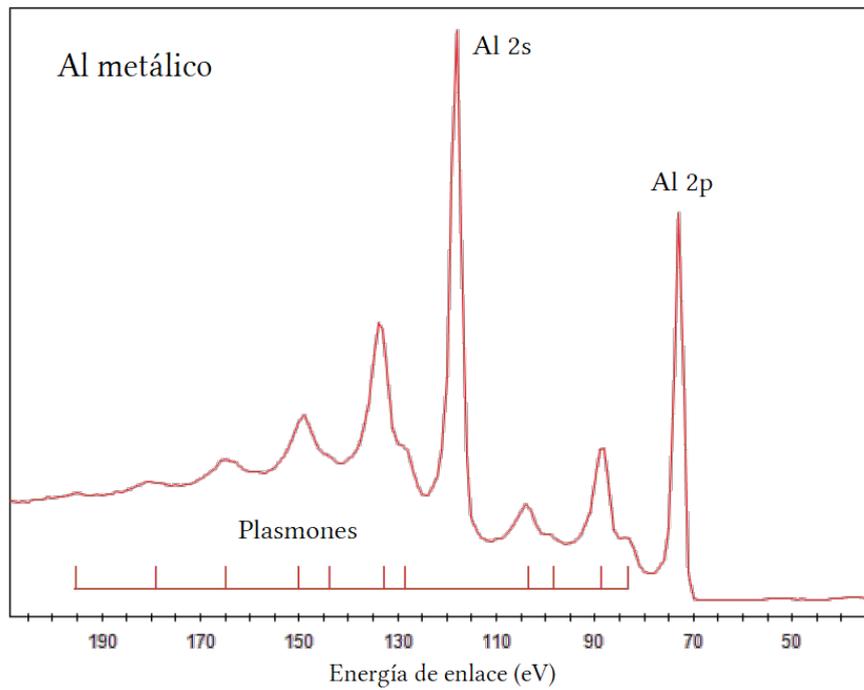


Figura 2.20: Plasmones para una muestras de aluminio Al metálico nivel Al 2s y Al 2p [42]

www.bdigital.ula.ve

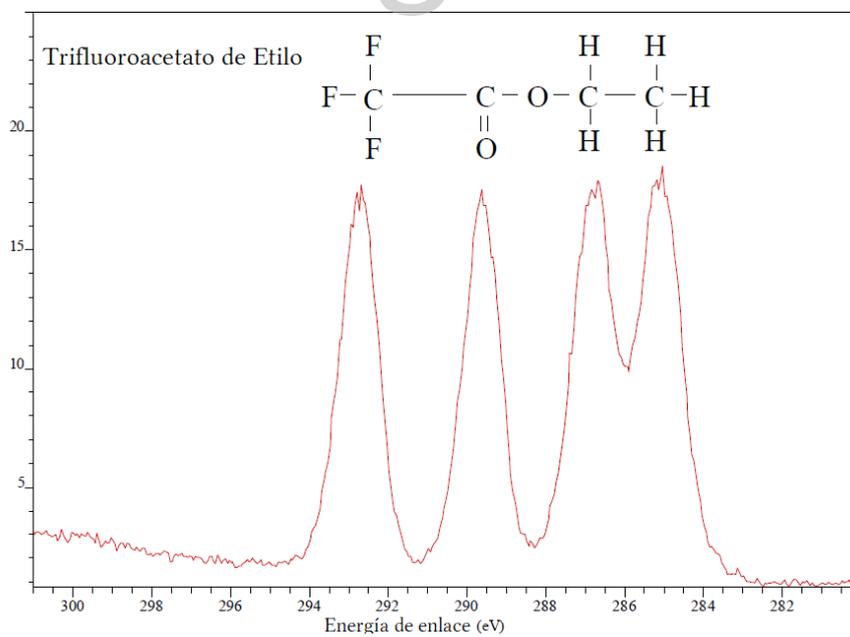


Figura 2.21: Espectro del nivel C 1s para el Tetrafluoroacetato de Etilo: las líneas corresponden a los átomos de carbono asociados a distintos compuestos [41].

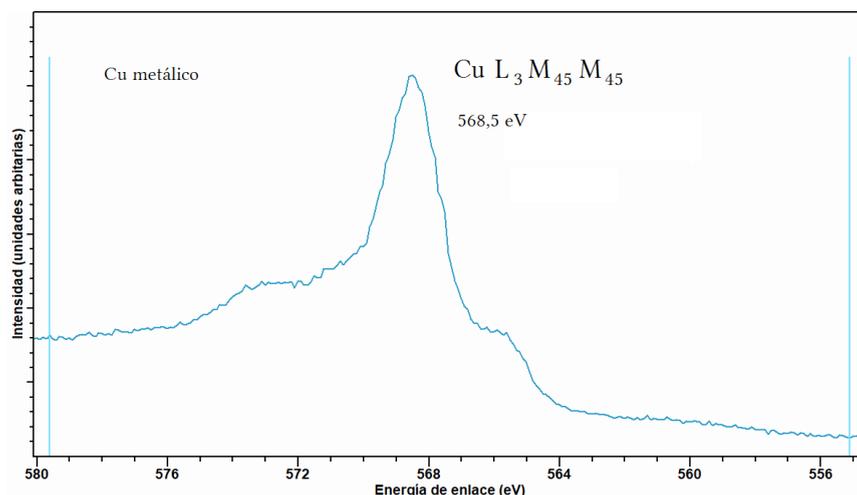


Figura 2.22: Transición Auger Cu LMM para una muestra de cobre metálico.

ubicados a una energía de enlace mayor (las líneas espectrales tendrán menor energía cinética). Debido a la redistribución de las cargas de valencia del átomo particular y un nuevo potencial creado por las cargas electrónicas y nucleares de los átomos vecinos. Se ha determinado que la magnitud del corrimiento químico es la misma para todos los niveles del átomo emisor en un entorno particular. En la Figura 2.21 se muestra un espectro del nivel C1s del carbono, se observan líneas procedentes del carbono en diferente coordinación.

2.5.7. Electrones Auger

Las transiciones Auger son independientes de la energía del fotón incidente, los electrones Auger se diferencian de las estructuras fotoelectrónicas cuando se comparan dos espectros de fotoemisión de una misma muestra tomados con distintas fuentes de radiación (caso de un doble ánodo de Al y Mg). Puede ocurrir que la línea espectral de un elemento se encuentre superpuesta con una estructura Auger, al disponer de dos fuentes de radiación diferentes, es posible identificar las distribuciones asociadas a los electrones Auger, debido a que ocurren a una energía cinética fija; su posición en la escala de energía de enlace cambia en 233 eV entre el espectro tomado con un ánodo de Al y el obtenido por uno de Mg (o viceversa), mientras que para la escala de energía cinética, las estructuras se mantienen fijas y no cambian su posición entre un espectro y otro.

La energía de un electrón Auger depende de la configuración electrónica del átomo particular, específicamente de la energía de enlace de los nivel atómicos que intervienen en el fenómeno:

$$E_{K,L_1,L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad (2.5.1)$$

donde E_K es la energía de enlace del nivel K , donde se encuentra el hueco producido por la fotoionización. E_{L_1} es la energía de enlace del nivel desde donde decae el electrón para ocupar el hueco

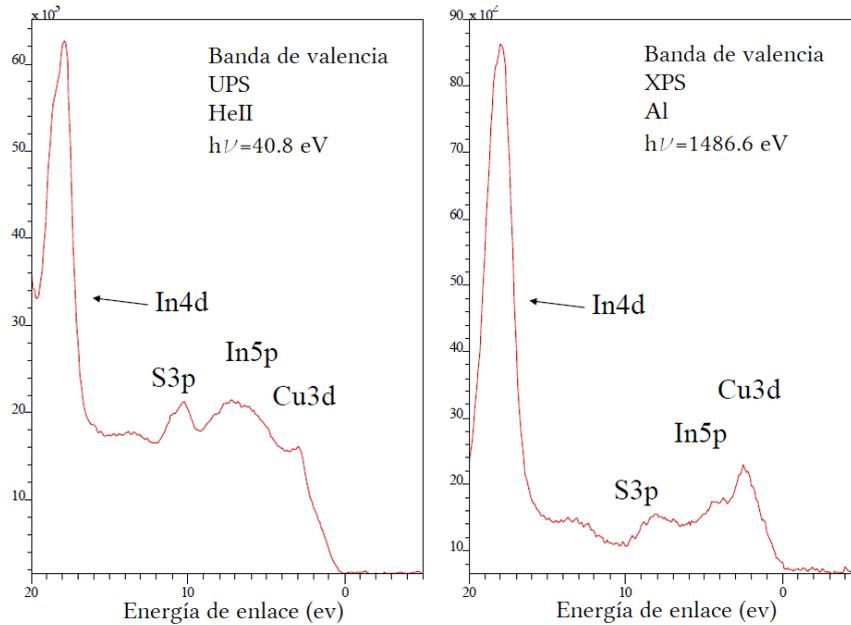


Figura 2.23: Comparación entre la técnica de UPS y la XPS para una muestra de CuInS_2 [41].

en K , y $E_{L_{2,3}}^*$ es la energía de enlace del estado excitado $L_{2,3}$, en presencia de un hueco en el nivel L_1 . El espectro de electrones Auger es único para cada especie atómica, permite estudiar en detalle la química superficial de la muestra a partir de los corrimientos de las líneas Auger.

2.5.8. Niveles de valencia

La XPS provee información acerca de la banda de valencia de los sólidos, el espectro a bajas energías de enlace (0-20 eV) comprende los estados ocupados de la banda, son distribuciones de baja intensidad, debido a la sección eficaz para las energías características de la XPS. En la Figura 2.23 se comparan los resultados obtenidos por un espectro de UPS y otro de XPS. El principio físico de ambas técnicas es el mismo, sin embargo el dominio de la UPS comprende la región superficial e interfacial de las primeras 2-4 monocapas (5\AA), los estados electrónicos en dicha región (estados superficiales) difieren de manera considerable de aquellos del interior del sólido. La diferencia más significativa entre la XPS y la UPS, se debe a resultados de la última: son una convolución de la distribución de estados ocupados y estados libres antienlazantes; debido a las bajas energías del fotón incidente, se producen estados excitados muy cerca del nivel de Fermi de la muestra.

Capítulo 3

Aspectos experimentales

3.1. Introducción

El arreglo experimental de un equipo de XPS, consiste en un sistema para producir y monitorizar condiciones de ultra alto vacío, una fuente de radiación ionizante (en el rango de energías de los rayos X), un analizador, y un detector de electrones. El arreglo experimental se esquematiza en la Figura 3.1. El experimento se lleva a cabo en un recinto denominado cámara de análisis, se emplea un cañón de rayos X con una configuración de doble ánodo para irradiar la muestra. Los fotoelectrones emitidos ingresan en un *analizador de hemisferios concéntricos*, que actúa como un deflector electrostático y permite dispersar los fotoelectrones según su energía cinética, estos son detectados por un multiplicador de electrones y registrados en la unidad de almacenamiento de un computador.

La cámara de análisis está construida de acero inoxidable AISI 304 (68 % Fe, 17 % Cr, 12 % Ni, 3 % Mo), material que ofrece resistencia a la corrosión, soporta altas temperaturas, posee baja permeabilidad gaseosa (químicamente inerte) y alta pulitura. La cámara está cubierta con μ -metal (75 % Ni, 12 % Fe, 5 % Cu, 2 % Cr), para atenuar el campo magnético terrestre y prevenir que los electrones sean deflectados por el mismo.

La cámara está equipada con un sistema de horneado, para producir la desorción de moléculas en su interior. Es evacuada mediante un sistema de bombas de vacío en serie, hasta obtener presiones internas comprendidas entre 10^{-10} y 10^{-11} torr, ello con la finalidad de evitar la contaminación de la muestra, aumentar el camino libre medio de los fotoelectrones, prevenir daños y optimizar la vida útil de los equipos e instrumentos dispuestos en su interior, a saber: cañón de rayos X, cuadrupolo de masas y medidor Bayard-Alpert.

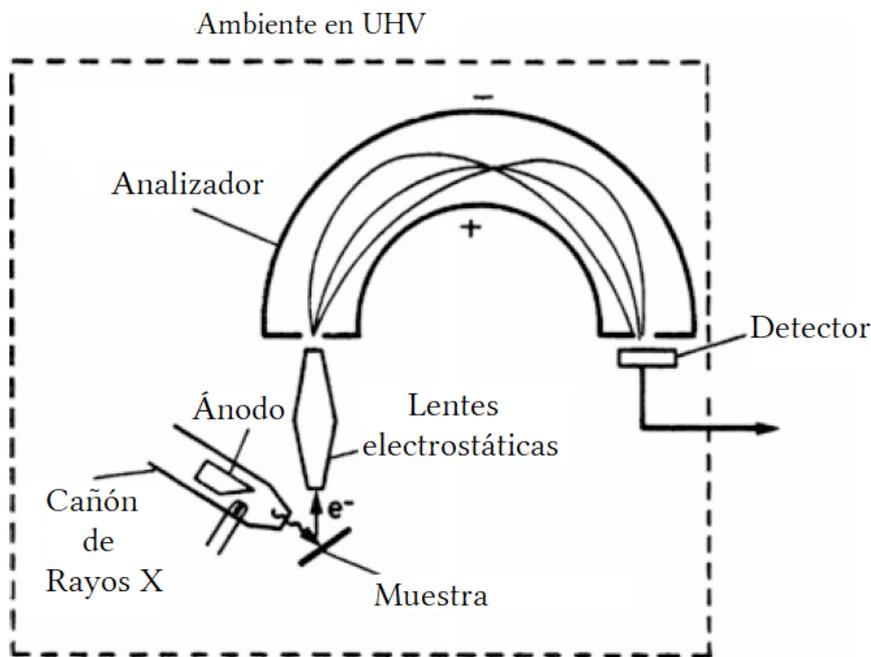


Figura 3.1: Componentes básicos de un experimento de XPS [43].

3.2. Ultra alto vacío

La composición atómica de la superficie debe permanecer inalterada durante todo el experimento, especies externas pueden reaccionar con la superficie y modificar su composición y propiedades estructurales, ello resulta en la contaminación de la muestra; por lo tanto, es imprescindible reducir el número de partículas en el volumen de la cámara, para evitar que agentes contaminantes entren en contacto con la superficie, para ello, la presión en la cámara debe ser del orden de $10^{-10} - 10^{-11}$ torr correspondiente al ultra alto vacío UHV (siglas en inglés para *Ultra High Vacuum*).

Las condiciones de ultra alto vacío permiten que los fotoelectrones alcancen la apertura de entrada del analizador sin intervenir en una dispersión inelástica o absorción por los agentes contaminantes, es necesario que los fotoelectrones recorran el trayecto entre la muestra y el analizador sin perder energía cinética. Al disminuir el número de partículas en la cámara, se reduce la probabilidad de colisión del fotoelectrón en la fase gaseosa y se consigue aumentar el *camino libre medio* de los fotoelectrones λ tal que, para condiciones de ultra alto vacío, comprende el régimen molecular y es del orden de $\lambda \approx 10^3$ m (kilómetros).

Las unidades de presión comúnmente empleadas en las tecnologías de vacío son el bar y el torr, sin embargo en el Sistema Internacional de Unidades (SI), la presión se expresa en unidades de pascal (Pa), equivalente a la presión ejercida por un newton de fuerza sobre un área de un metro cuadrado, su conversión se describe en la Tabla 3.1; los distintos tipos de vacío expresados en Pa, mbar y torr se muestran en la Tabla 3.2. Los parámetros que limitan la presión de la cámara son: el camino libre medio $\bar{\lambda}$, la densidad ρ de partículas por unidad de volumen y el tiempo de formación

Tabla 3.1: Conversión de unidades de presión ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$)

Unidad	Pa	bar	atm	torr
1 Pa	1	10^{-5}	$9,87 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-3}$
1 bar	10^{-5}	1	0.987	750.06
1 mbar	10^2	10^{-3}	$0,967 \times 10^{-3}$	0.75
1 atm	$1,013 \times 10^5$	1.013	1	760
1 torr	133.32	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3}$	1

Tabla 3.2: Rango de presión p en Pa, mbar y torr para los distintos tipos de vacío.

	Pa	mbar	torr
Bajo vacío	10^5	1000-1	$10^2 - 10^{-3}$
Vacío intermedio	$1 - 10^{-1}$	$1 - 10^{-3}$	$1 - 10^{-4}$
Alto vacío	$10^{-4} - 10^{-7}$	$10^{-3} - 10^{-9}$	$10^{-3} - 10^{-9}$
Ultra alto vacío	10^{-10}	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-9} - 10^{-12}$
Ultra alto vacío extremo	$< 10^{-11}$	$< 10^{-12}$	$< 10^{-12}$

de una monocapa de partículas adsorbidas por unidad de área superficial τ . La Tabla 3.3 resume las relaciones entre dichos parámetros con el sistema de producción y medición de vacío, así como los gases residuales que se encuentran en los diferentes tipos de vacío.

3.2.1. Sistema de vacío

El espectrómetro utilizado está diseñado para establecer un *vacío diferencial* en el sistema de cámaras, que permanecen aisladas entre sí debido a un sistema de válvulas dispuestas en el recorrido de la barra de transferencia. Para generar las condiciones de UHV es necesario el *horneo* de todo el sistema, ello produce la *desorción* de partículas adheridas a la superficie interna de cada una de las cámaras, que posteriormente serán evacuadas por el sistema de bombas turbomoleculares y rotatorias.

3.2.2. Componentes para producción de UHV

A continuación se presenta una breve descripción de los equipos que conforman el sistema para producir y monitorizar el UHV en la cámara de análisis:

- Bomba rotatoria de dos etapas: Compuesta por un estátor y un rotor que gira excéntricamente a 3000 rpm, para evacuar un volumen definido hacia una cámara con aceite. La evaporación del aceite, debido a las altas temperaturas producidas por la fricción con el rotor puede producir contaminación, por lo que es necesario emplear un tamiz molecular. El rango de operación varía desde presiones atmosférica hasta una presión de 10^{-4} mbar.

Tabla 3.3: Relaciones entre camino libre medio $\bar{\lambda}$ en (cm), densidad ρ partículas por cm^3 , tiempo de formación de una monocapa τ (s) con sistemas de medición y producción de vacío y gases residuales.

Vacío	λ	ρ	Bomba	Medidor	τ	Gases residuales
Bajo vacío	$10^{-5} - 10^{-1}$	$10^{19} - 10^{15}$	Mecánicas, rotatorias de aceite	Manómetro de McLeod	U, -	Aire, H_2O , CO_2
Vacío inter-medio	$10^{-2} - 10^1$	$10^{16} - 10^{13}$	Bombas de aceite	Termopar, Pirani	-	Aire, H_2O , CO_2 , hidrocarburos y H_2
Alto vacío	1 cm	$10^{14} - 10^{10}$	Bombas de aceite y difusión	Medidores de ionización	$10^{-3} - 10^{-1}$	hidrocarburos
Ultra alto vacío	km	$< 10^{10}$	Bomba turbomolecular, criogénica, iónica	Medidor Bayard-Alpert y de cátodo frío	$\sim 1 - 10^6$	H_2 , CO , He y otros gases enrarecidos

- Llave electromagnética: Permite el cierre del sistema de cámaras al ocurrir una interrupción del servicio de energía eléctrica, para conservar las condiciones de vacío.
- Tamiz molecular: Es un filtro hecho de aluminio silicato, de estructura porosa (diámetro $\approx 4,10^{-10}$ m), que es capaz de absorber gases y líquidos a nivel molecular, es empleado como desecante y evita la contaminación de las cámaras producto del vapor de aceite de las bombas rotatorias.
- Bomba turbomolecular: Empleada para alcanzar el UHV, posee un estátor y un rotor, a través de la transferencia de momento permite evacuar las moléculas de la cámara, el rotor gira a 50.000-100.000 rpm, las moléculas colisionan con el estátor, dispuesto de tal manera que permita el movimiento en dirección a la válvula de escape, el rango de operación corresponde a presiones de 10^{-2} mbar hasta 10^{-11} mbar.

3.3. Medidores de vacío

3.3.1. Medidor Pirani

Es un instrumento que mide la presión de manera indirecta a partir de la conductividad térmica del medio (gas del sistema de vacío). El dispositivo es un transductor que consiste en un *punte de Wheatstone*, con una de las resistencias reemplazada por un filamento de platino, níquel o tungsteno suspendido en un cabezal, emplazado en el sistema de vacío a voltaje constante. Se dispone un filamento compensador, que se encuentra en un bulbo sellado al vacío, los dos filamentos están conectados por el puente como se muestra en la parte (b) de la Figura 3.2, lo cual permite comparar las resistencias de ambos. Se hace circular una corriente a través del filamento de detección, al aumentar su temperatura se produce una transferencia de calor hacia el medio (gas residual) por el *efecto Joule*, hasta alcanzar el equilibrio térmico, condición que depende de la presión y la conductividad térmica *característica* del gas residual.

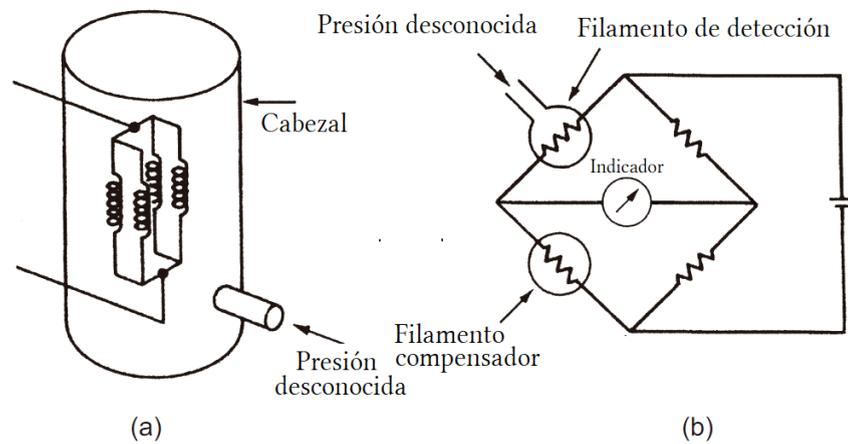


Figura 3.2: Medidor Pirani (a) detalle del cabezal (b) diagrama de la sonda. Se compara el valor de las resistencias entre el filamento de detección (que varía de acuerdo a la conductividad térmica del gas) y el compensador (constante). El valor es proporcional a la presión en el sistema de vacío [44].

La conductividad eléctrica del filamento varía con respecto a la conductividad térmica del medio. La resistencia del filamento depende de la temperatura, proporcional a la rapidez con que se disipa el calor a través del gas. Al variar la temperatura se genera un cambio en la corriente eléctrica que atraviesa el filamento, esto produce un desbalance en el indicador (galvanómetro) del puente, correspondiente a una medida indirecta de la presión en el sistema de vacío.

3.3.2. Medidor Bayard-Alpert

Es un instrumento que permite medir presiones de hasta 10^{-12} mbar, a partir de la ionización de los átomos y moléculas que componen el gas residual. La corriente eléctrica de los iones resultantes, es una medida de la densidad de partículas y por lo tanto de la presión en el sistema de vacío. Un diagrama del dispositivo se muestra en la Figura 3.3: el sistema está compuesto por tres electrodos, el cátodo (filamento), el ánodo (rejilla) y un colector iónico. Se hace pasar una corriente eléctrica por el filamento, por emisión termoiónica se liberan electrones ionizantes que son acelerados, hacia la región donde se sitúan los electrodos, por un campo eléctrico generado por un voltaje fijo U_g entre cátodo y ánodo, este último se asemeja a una rejilla y es atravesado por una fracción de los electrones.

La probabilidad de producir una ionización de las moléculas del gas es proporcional al potencial de ionización del gas, único para cada especie química; el número de iones positivos producidos por los electrones viajeros es directamente proporcional a la presión dentro del dispositivo.

A una presión menor a 10^{-6} mbar la precisión del instrumento está limitada por el *efecto de rayos X* y la *desorción de iones*; en el primer caso: el impacto de los electrones en el ánodo produce

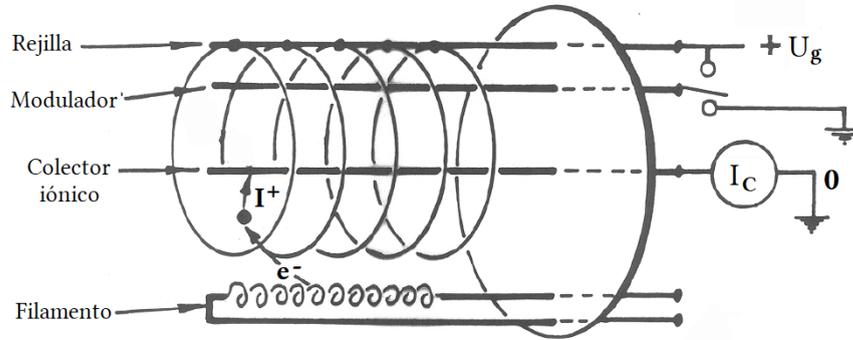


Figura 3.3: Diagrama de un medidor Bayard-Alpert.

rayos X, que pueden liberar fotoelectrones de la superficie del instrumento (cabezal de la sonda) y/o del ánodo, afectando la medición de la presión al aumentar y/o disminuir la corriente que se genera en el colector. Para la desorción de iones: el impacto de los electrones en la superficie de la sonda puede generar la desorción de moléculas adsorbidas del gas residual, que son liberadas en forma de iones que pueden modificar la corriente del colector.

En el diseño del medidor de Bayard-Alpert, la sección eficaz del colector iónico se ha reducido a un mínimo para *disminuir* el efecto de los rayos X, esto se logra invirtiendo el medidor: el colector (filamento) es rodeado por la rejilla o modulador y el cátodo se dispone junto a un filamento helicoidal, como se ve en la Figura 3.3. Es necesario identificar las especies químicas que componen el gas residual, para determinar la contribución específica de cada una de ellas en términos de las presiones parciales, por ello el instrumento debe ser *calibrado*, para tal fin se emplea un *espectrómetro de masas*.

3.3.3. Espectrómetro de masas

Es un instrumento que permite identificar las especies químicas que componen el gas y por lo tanto es un *análizador de presiones parciales*, su sensibilidad es de hasta 10^{-12} torr, superior a cualquier otro dispositivo. Un diagrama del aparato se muestra en la Figura 3.4: está constituido por una fuente de iones compuesta por dos electrodos (cátodo y ánodo), un sistema de cuadrupolo, conformado por cuatro barras paralelas entre sí, recubiertas de un material conductor, y un detector (multiplicador de electrones). El principio de operación consiste en ionizar el gas residual y detectar los iones resultantes de las distintas especies que lo componen. Cada ion de la especie química i , de masa M_i , posee una relación masa/carga M_i/e característica de la especie, que determina su trayectoria en un campo eléctrico.

Las partículas del gas residual ingresan en la fuente de iones, donde son ionizadas por una corriente que se establece entre el ánodo y el cátodo, los iones son acelerados hacia la apertura de entrada del sistema de cuadrupolo.

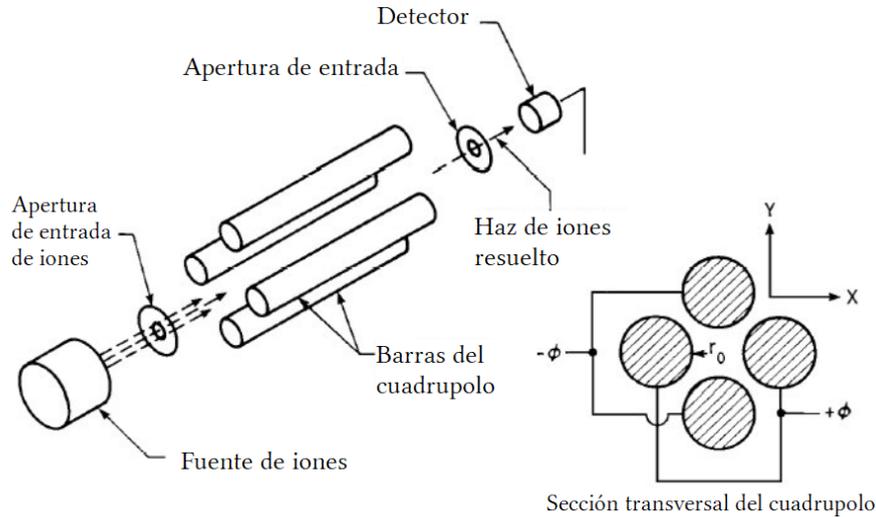


Figura 3.4: Representación del espectrómetro de masas: Diagrama del instrumento y sección transversal del sistema de cuadrupolo, el radio r_0 es la amplitud de oscilación de las partículas por efecto del campo eléctrico hiperbólico producido por las barras. El haz con una relación masa-carga específica, determinada por el potencial del sistema de barras, alcanza el detector.

Se establece una diferencia de potencial ϕ_i entre los pares de las barras del cuadrupolo, el campo eléctrico resultante (de tipo hiperbólico) induce oscilaciones transversas (en el plano $x - y$), en la trayectoria de los iones a lo largo del sistema de barras (Véase Figura 3.4). Al sintonizar el potencial a $\phi_i = M_i/e$ los iones de masa M_i , reducen sus oscilaciones y describen una trayectoria rectilínea que les permite alcanzar el detector. Los iones restantes son deflectados e impactan en las barras. El cuadrupolo actúa como un filtro iónico, a medida que se varía ϕ_i , se realiza una secuencia de barridos sucesivos que posibilita la detección de distintas especies M_1, M_2, M_3 , etc.

Al ingresar al detector se produce una corriente proporcional al número de partículas con un número másico determinado M_i , equivalente a una medida de la presión característica de la especie particular, el resultado es un espectro como el que se muestra en la Figura 3.5. Las especies que se encuentran comúnmente en un sistema de UHV son: agua (H_2O), carbono (C), nitrógeno molecular (N_2), oxígeno molecular (O_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2)

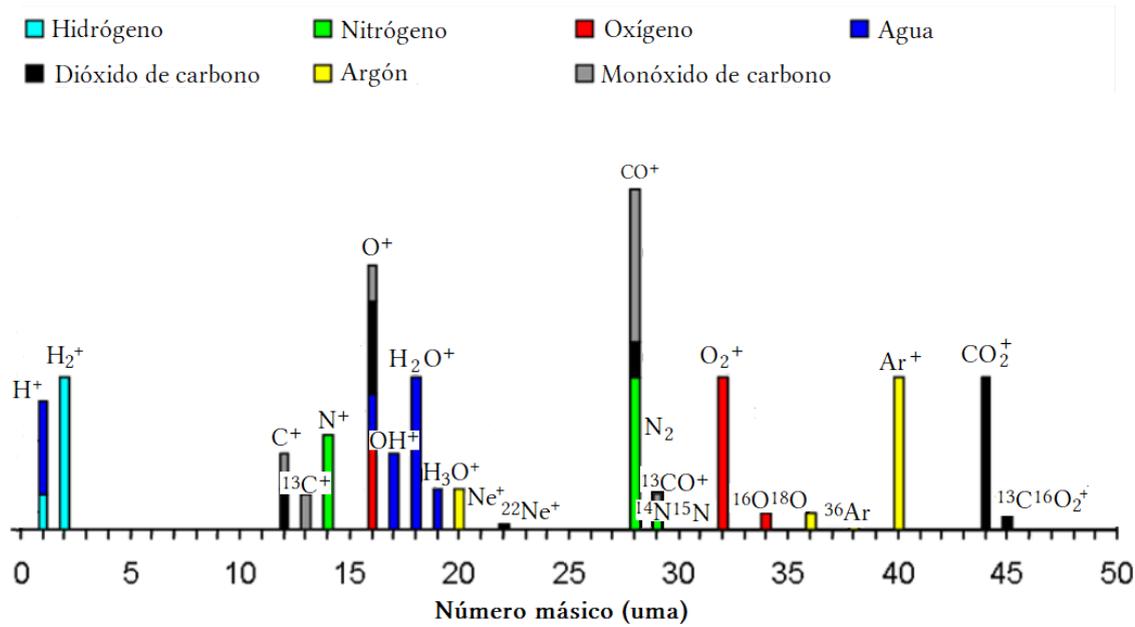


Figura 3.5: Principales compuestos químicos (cationes radicales e isótopos) presentes en un sistema de UHV [45].

Cuando el sistema de vacío posee una fuga de aire se detecta nitrógeno y oxígeno molecular; el vapor de agua es un indicador de que el sistema debe ser horneado; la presencia de hidrocarburos pesados indica un retroceso del vapor de aceite característico de las bombas de difusión, la instalación de un tamiz molecular o una trampa fría de nitrógeno líquido, entre una bomba rotatoria y turbomolecular, previene la migración del aceite al sistema de UHV. Para el caso del tamiz es necesario reemplazar el material absorbente con regularidad.

En condiciones óptimas, las especies presentes en el sistema de UHV limpio son: hidrógeno molecular (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2)[46].

3.4. Fuente de rayos X

Para la irradiación de la muestra se emplea un cañón de rayos X con una configuración de *doble ánodo*, como se muestra en la Figura 3.6 el cual consta: de una barra de cobre con la punta biselada en forma de "V", cada lado está recubierto por una película de 7 a 10 μm de grosor, de cierto material que se escoge, de acuerdo a su energía de radiación característica y al ancho natural de la misma; en la configuración convencional de doble ánodo se emplea el aluminio Al y el magnesio Mg en conjunto como materiales para cada cara del ánodo. El haz de rayos X es producido al bombardear el ánodo con electrones de alta energía.

Al pasar una corriente de 2A por un filamento semicircular de tungsteno (cátodo) se produce la *emisión termoiónica* de los electrones del material, se aplica una diferencia de potencial de 15 KV entre uno de los filamentos y la barra de cobre, los termoelectrones liberados, son acelerados y

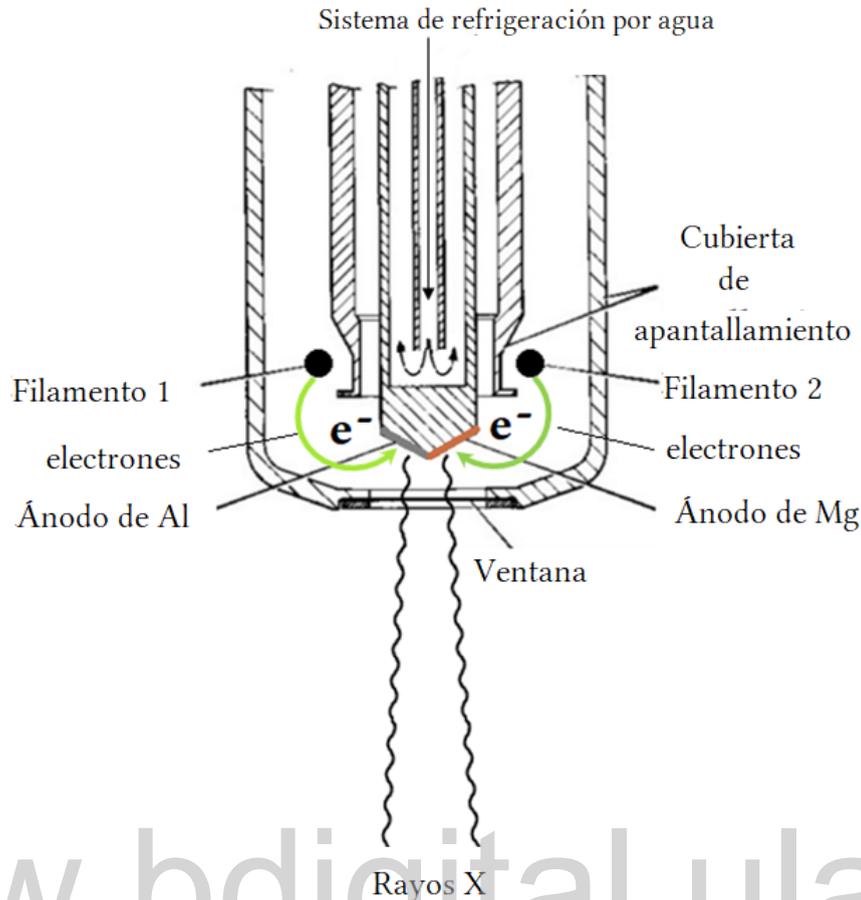


Figura 3.6: Vista de la sección transversal del cañón de rayos X.

dirigidos hacia el ánodo e impactan en una de sus caras, interaccionan con los átomos del material y producen la liberación de electrones atómicos de los niveles internos. El átomo excitado sigue una serie de transiciones radiativas para decaer a un estado fundamental.

El hueco en la capa interna del átomo, es ocupado por un electrón de un nivel energético superior, ello resulta en la emisión de un fotón de rayos X característico de la especie atómica involucrada, siguiendo la regla de selección entre el estado inicial y final:

$$\begin{aligned}\Delta l &= l_f - l_i \neq 1 \\ \Delta j &= j_f - j_i = 0 \neq 1\end{aligned}\tag{3.4.1}$$

Para los ánodos de Al y Mg la transición más probable es $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$, con una energía asociada de 1486,6 eV y 1253,6 eV respectivamente, corresponde a la línea principal del espectro característico, con un ancho de línea de 0,7 eV (Mg) y 0,85 eV (Al), la distribución espectral del conjunto de transiciones radiativas se muestra en la Figura 3.7, para el caso del tungsteno. La línea principal es un doblete no resuelto denominado $K\alpha_{1,2}$, acompañado de picos satélites originados de la transición $K\beta$, (electrones de valencia $\rightarrow 1s$) ó de un átomo varias veces ionizado $K\alpha_{3,4}$.

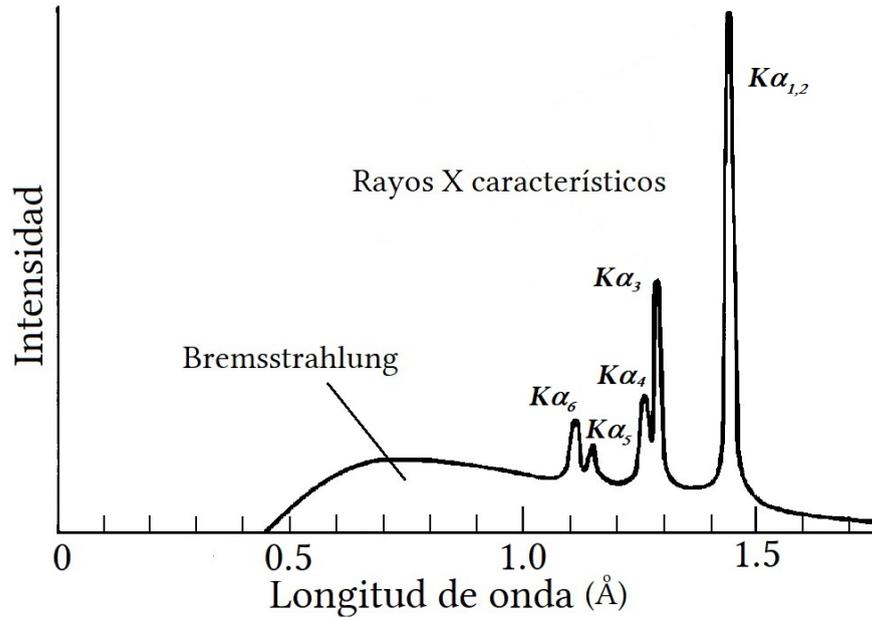


Figura 3.7: Espectro de radiación característico del tungsteno W[47].

La parte continua del espectro se produce por la aceleración o desaceleración de los electrones del haz incidente por las colisiones con los átomos del ánodo, cuando un electrón interactúa con el núcleo atómico, es desacelerado por el campo coulombiano nuclear, el electrón transfiere momento al núcleo y emite energía en forma de rayos X. La pérdida sucesiva de energía y momento de los electrones del haz primario produce la emisión de rayos X con distinta longitud de onda, denominada *radiación de frenado* o *Bremmstrahlung*, que constituye el fondo del espectro en la Figura 3.7.

El ánodo está rodeado por una caperuza o cubierta de apantallamiento que evita que los termoelectrones impacten directamente en la barra de cobre. Posee un sistema de enfriamiento por agua, que circula de forma continua en su interior, evitando así los daños producidos por las altas temperaturas que generan los impactos electrónicos sucesivos a saber: la interdifusión entre el Mg y Al y/o la evaporación del material. Si el recubrimiento del ánodo está desgastado, se produce la contribución de la línea Cu $L\alpha$ del cobre, en forma de estructuras fotoelectrónicas denominadas *picos fantasmas*, éstas aparecen a 323,9 eV (Mg) o 556,9 eV (Al) del lado de mayor energía de enlace de la línea espectral.

La ventana del cañón está fabricada de aluminio y posee un grosor de $0,8 \mu\text{m}$, sirve de barrera para evitar la contaminación de la muestra por el tungsteno evaporado de los filamentos del cátodo, permite filtrar parte de la radiación de *Bremmstrahlung* y electrones de alta energía originados en el ánodo.

Una fracción de los rayos X se transmite hacia la cámara de análisis en dirección a la muestra,

el área irradiada por el haz acromático es de aproximadamente 2-3 cm² centímetros.

La disponibilidad de dos fuentes de radiación diferentes, permite identificar las contribuciones de los electrones Auger, al comparar los espectros de fotoemisión de la muestra obtenidos para cada ánodo.

3.5. Analizador de electrones

El espectrómetro mide la fotocorriente de los electrones emitidos de la muestra. A partir del análisis de la distribución energética de los fotoelectrones, se obtiene la información de la estructura electrónica de los átomos que componen la superficie. El analizador de electrones de hemisferios concéntricos (CHA), es un sistema dispersivo, donde los electrones son deflectados por un campo electrostático y dispersados según su energía cinética, a lo largo del plano focal de salida en dirección al detector.

Una fracción de los fotoelectrones ingresa por la apertura de entrada del espectrómetro con energía E_K , el conjunto de lentes electrostáticas enfoca el haz de electrones y retarda su paso a una energía E_0 por acción de un potencial electrostático R . El haz de electrones converge en el punto focal del plano de la lente de entrada, cuyas dimensiones coinciden con la abertura del analizador, con ello se obtiene una incidencia normal de todos los electrones en la rejilla de entrada del analizador y una mejor resolución. El analizador está conformado por dos hemisferios concéntricos, se aplica una diferencia de potencial ΔV entre ambos, siendo el potencial positivo en el hemisferio menor, ubicado a $r = R_1$ y negativo en el mayor a $r = R_2$; los electrones son deflectados por el campo electrostático resultante. Una superficie equipotencial se sitúa a $r = R_0$ tal que:

$$R_0 = \frac{R_2 - R_1}{2} \quad (3.5.1)$$

R_0 coincide con el punto focal del plano de entrada y salida del analizador. Sea E la energía cinética de los electrones que viajan en una órbita semicircular de radio r , la relación entre E y ΔV es:

$$e\Delta V = e(V_2 - V_1) = E \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1 R_2} \quad (3.5.2)$$

donde los voltajes para el hemisferio menor (V_1) y mayor (V_2) son:

$$\begin{aligned} V_1 &= E_0 (2R_0/R_1 - 1) \\ V_2 &= E_0 (2R_0/R_2 - 1) \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

Los electrones con energía cinética E_0 logran cruzar el analizador y ser detectados, describen una trayectoria semicircular cuyo radio r coincide con $r = R_0$, por ello E_0 se denomina *energía de paso*:

$$E_0 = e\Delta V \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (3.5.4)$$

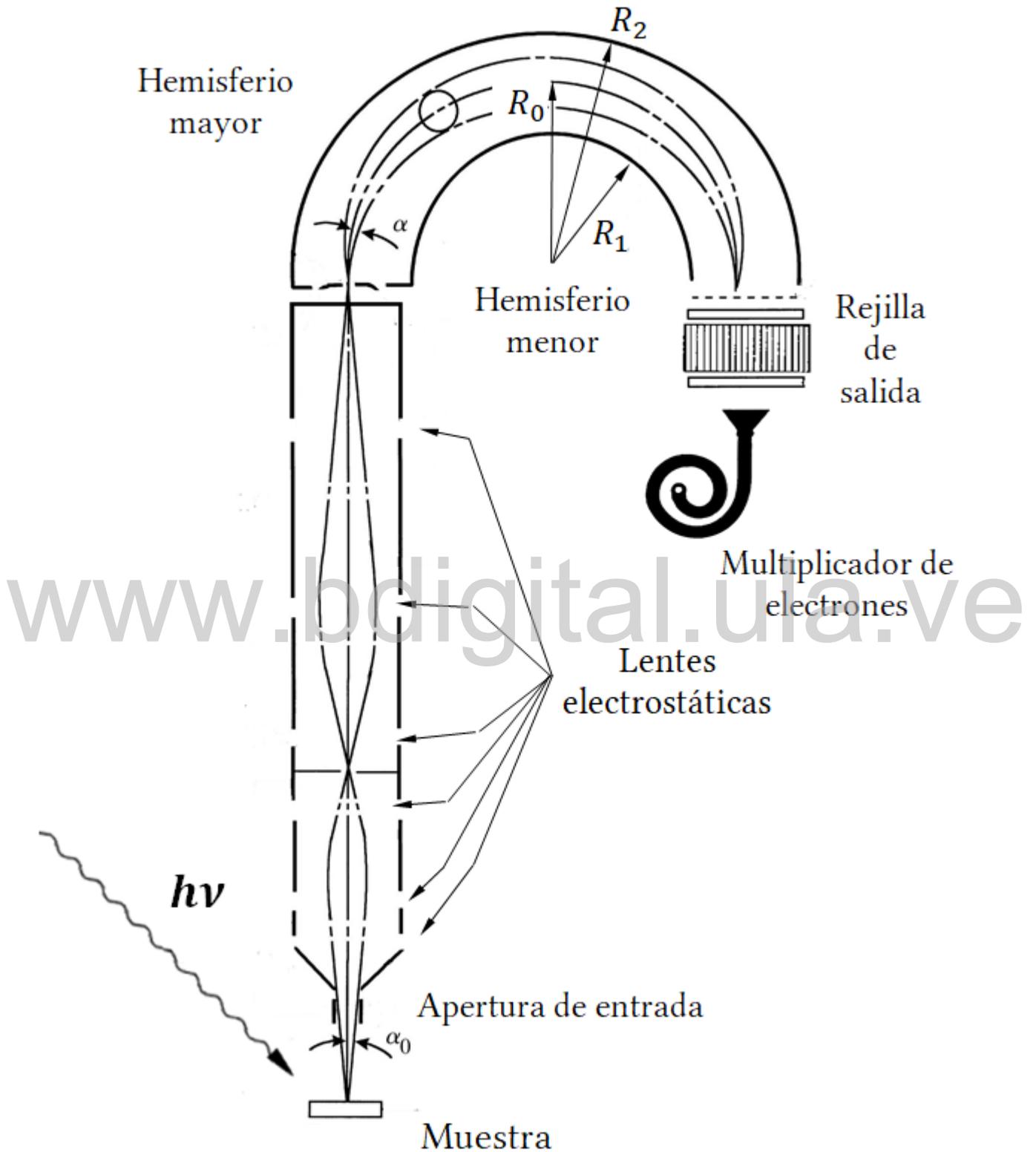


Figura 3.8: Diagrama del espectrómetro: sistema de lentes retardadoras, analizador y detector.

otros electrones pueden cruzar la región entre los hemisferios y alcanzar el detector, aquellos cuya energía difiera considerablemente de E_0 impactan con alguno de los hemisferios. El analizador actúa como un filtro pasa banda a una energía específica E_0 . La expresión aproximada para la resolución ΔE del analizador es:

$$\Delta E = E_0 (d/2R_0 + \alpha^2/4) \quad (3.5.5)$$

donde d es el ancho de la rejilla y α el ángulo medio respecto al eje óptico de la entrada del analizador.

La resolución es dependiente del *modo de operación del equipo*. En XPS se emplea el FAT¹ donde se establece una energía de paso E_0 y, por lo tanto, una resolución *constante* para todo el rango de energías cinéticas del espectro, para ello ΔV se mantiene fijo de tal forma que la transmisión de electrones del analizador al detector, se mantiene constante; en consecuencia, la sensibilidad es inversamente proporcional a la energía cinética.

El segundo modo de operación es el FRR², empleado en la técnica AES: la energía cinética de los electrones se modula de tal forma que la razón de la energía cinética E_K y la energía de paso E_0 del analizador se mantiene constante, para ello se define la razón de retardo k como:

$$k = \frac{E_K - \phi_A}{E_0} \quad (3.5.6)$$

donde ϕ_A es la función trabajo del equipo.

3.6. Detector de electrones

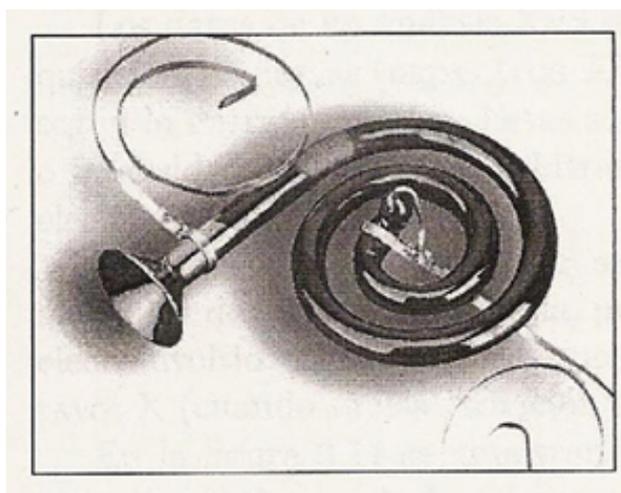


Figura 3.9: Un detector de electrones Channeltron: consiste en un tubo de vacío espiral, que actúa como un multiplicador de los electrones incidentes que impactan en las paredes internas.

¹ Acrónimo en inglés para *Fixed Analyzer Transmission*

² Acrónimo en inglés para *Fixed Retard Ratio*

El detector de electrones del tipo Channeltron, es uno de los dispositivos más comunes en la XPS convencional, consiste en un colector cónico y un ánodo en los extremos de un tubo de vidrio en forma de espiral, cuyo diámetro interno es de 2 mm, como se muestra en la Figura 3.9. Se acopla junto a la rejilla de salida del analizador.

Las paredes internas están recubiertas de un material altamente resistivo (semiconductor). Al aplicar una diferencia de potencial del orden de 10^3 V entre los extremos del tubo, la superficie interior se convierte en un dínodo, análogo a los que se encuentran en los fotomultiplicadores:

Un electrón que ingresa en el aparato, desprende electrones secundarios tras impactar en las paredes internas del tubo, los electrones secundarios son acelerados por la diferencia de potencial a lo largo del tubo, se producen impactos sucesivos en la superficie, generando una cascada de electrones, el fenómeno se denomina *efecto avalancha*. Por cada electrón admitido se produce la emisión de electrones secundarios por un factor de 10^9 , correspondiente a 1 pulso de carga, con una duración aproximada de 10 nanosegundos. Si el voltaje entre los extremos del tubo es menor a 1,8 kV los pulsos de salida no pueden ser detectados.

El sistema es un multiplicador de electrones con alto rendimiento de electrones secundarios. La corriente debida a los electrones resultantes es lo suficientemente alta como para ser procesada por la electrónica convencional.

El Channeltron está conectado a un preamplificador que produce un impulso de onda cuadrada, el discriminador elimina parte del ruido de la señal y un contador la registra.

3.7. Portamuestra

A diferencia de los espectrómetros convencionales, el sistema de XPS del Laboratorio de Física de Superficies no cuenta con un manipulador de muestras, en su lugar posee una barra transportadora o de transferencia con una sección donde se acopla el portamuestra, como se muestra en la Figura 3.10 .

La barra de transferencia está hecha de acero inoxidable de alta pulitura, es capaz de girar en torno a su eje longitudinal, se desliza sin la necesidad de lubricante por el sistema, hasta la cámara de análisis, a través de una serie de anillos de Politetrafluoretileno, que actúan como sello. Posee un sistema de calentamiento y enfriamiento en un rango de temperatura de -190 °C a 800 °C.

El portamuestra está dispuesto aproximadamente a 8cm de la punta de la barra, está equipado con un termopar de NiCr/Ni, instalado en la placa de acople del portamuestra, que permite medir la temperatura. El sistema de calentamiento puede operar de dos maneras distintas: por calentamiento resistivo o electrónico, en el primer modo se hace pasar una corriente por un filamento y la muestra

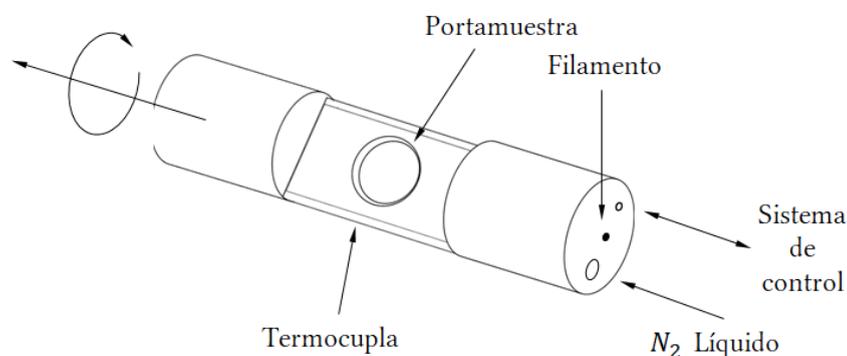


Figura 3.10: Representación del portamuestra en la sección de la barra de transferencia, en la parte anterior de la lámina se acopla un termopar, en el interior de la barra se hace pasar nitrógeno líquido.

es calentada por radiación térmica, el segundo método consiste en hacer pasar una corriente por un filamento interno de la barra y producir la emisión termoiónica de electrones, que son acelerados por una diferencia de potencial entre el filamento y la parte posterior de la placa del portamuestra, donde impactan, produciéndose un aumento de temperatura en el portamuestra. El sistema de enfriamiento consiste en un tubo en la barra transportadora por donde se hace circular nitrógeno líquido. La unidad de control de ambos sistemas está conectada al termopar y permite aumentar, reducir o fijar la temperatura en cierto valor con un error de $\pm 1,5$ °C.

www.bdigital.ula.ve

3.8. XPS para muestras policristalinas

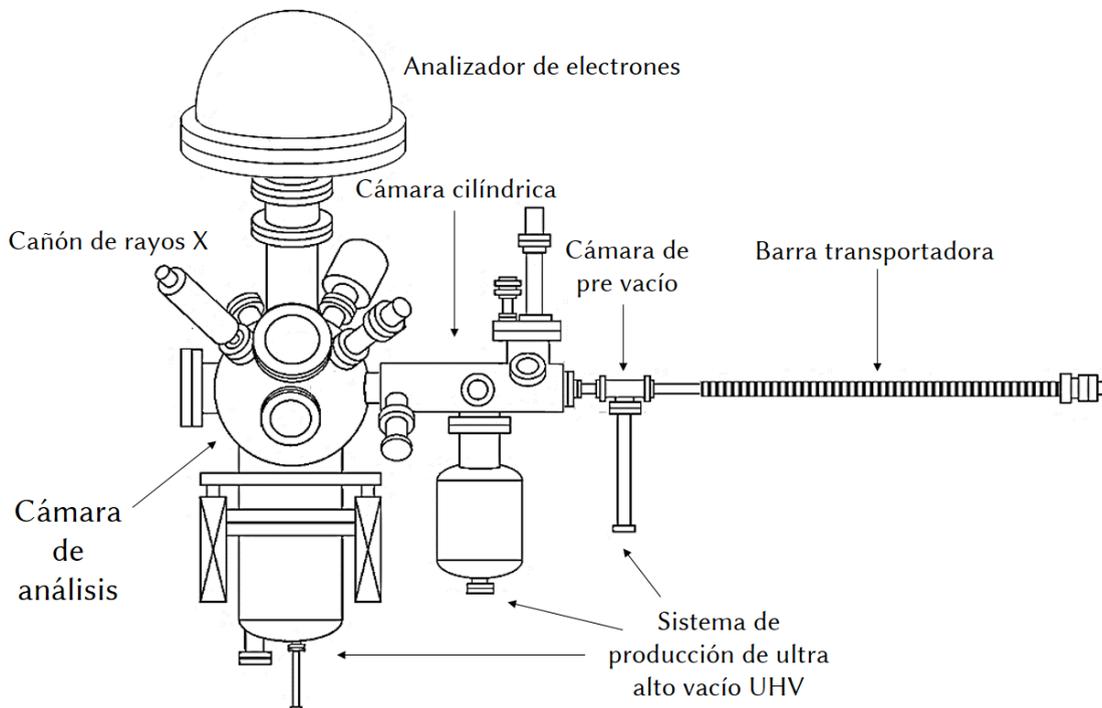


Figura 3.11: Equipo de XPS para muestras policristalinas del Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes.

El sistema de XPS para muestras policristalinas del Laboratorio de Física de Superficies posee un espectrómetro de la firma VSW (Figura 3.11). Opera bajo el método de *transferencia sucesiva*, que comprende los sistemas que permiten una transición de presiones atmosféricas a UHV por etapas. La muestra que se desea examinar es depositada en un portamuestra e introducida en la barra de transferencia del equipo, realiza un recorrido de manera *automática* por un circuito conformado por tres (3) cámaras, hechas de acero inoxidable tipo AISI 304 y tratadas con μ – metal, diferenciadas por su tamaño y las condiciones de vacío a las que operan, todos el sistema está aislado con empaquetaduras de cobre:

- Cámara de bombeo diferencial o de pre-vacío: Empleada para introducir la muestra en el sistema, es evacuada por una bomba rotatoria respaldada con una bomba difusora, se alcanza una presión a 10^{-7} mbar.
- Cámara de tratamiento o cilíndrica: Utilizada para tratamientos térmicos (horneado) y oxidación y/o reducción. Cuenta con un sistema de admisión de gases, mantiene un nivel de vacío de 10^{-8} mbar, generado por una bomba turbomolecular respaldada por una bomba rotatoria.
- Cámara de análisis, esférica o principal: En ella se realiza el experimento de fotoemisión, en condiciones de UHV (10^{-9} mbar), está equipada con una bomba turbomolecular respaldada por una bomba rotatoria, en su interior se encuentra una fuente de rayos X de doble ánodo

TA10 VSW sin monocromador, un analizador CHA H-100 VSW operado en el modo FAT (XPS), un cuadrupolo de masas, un medidor de presiones iónico tipo Bayard-Alpert y un detector tipo Channeltron Photonis X919BL, que trabaja con un voltaje de 1,8 kV.

La unidad de control del espectrómetro está instalada en un rack, en el interior del chasis se encuentran las placas de circuitos impresos que conforman las unidades de operación de los instrumentos (cañón de rayos X, lentes electrostáticas, contador, medidor Bayard-Alpert y cuadrupolo), así como las fuentes de poder de los equipos del espectrómetro (cañón de rayos X, analizador de energías y multiplicador de electrones), en la parte frontal del chasis están los paneles de control y lectura. El espectrómetro cuenta con una interfaz que permite la comunicación con un ordenador equipado con un software de control, para el registro de los datos obtenidos, posteriormente el análisis de los datos se realiza con un software especializado.

En la Figura 3.12 se encuentra un diagrama con los componentes del sistema de vacío del equipo y en la Figura 3.13 se representa de manera esquemática las componentes principales del sistema de XPS.

www.bdigital.ula.ve

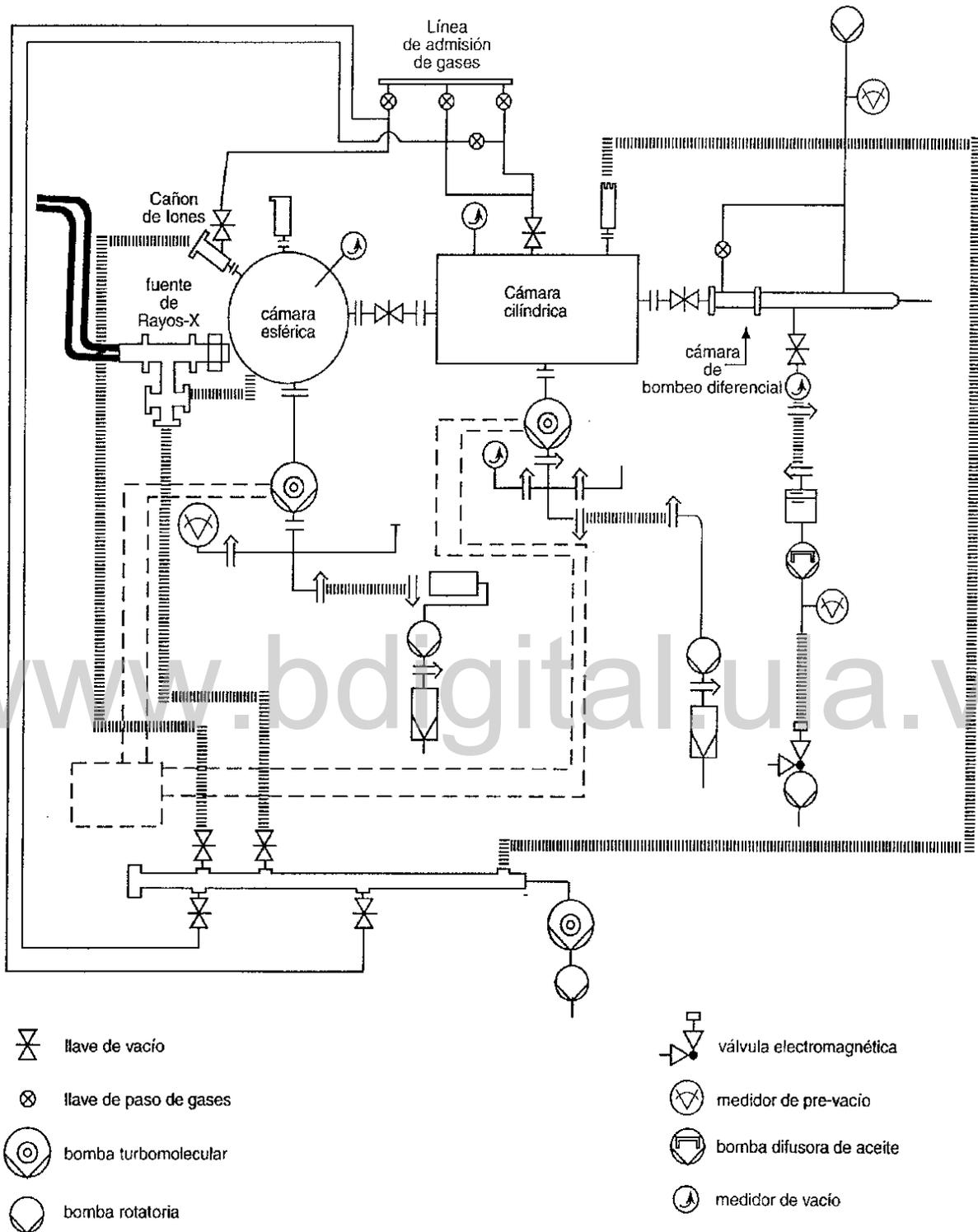


Figura 3.12: Diagrama de los componentes de vacío del equipo de XPS de la firma VSW para muestras policristalinas del Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes Mérida-República Bolivariana de Venezuela.

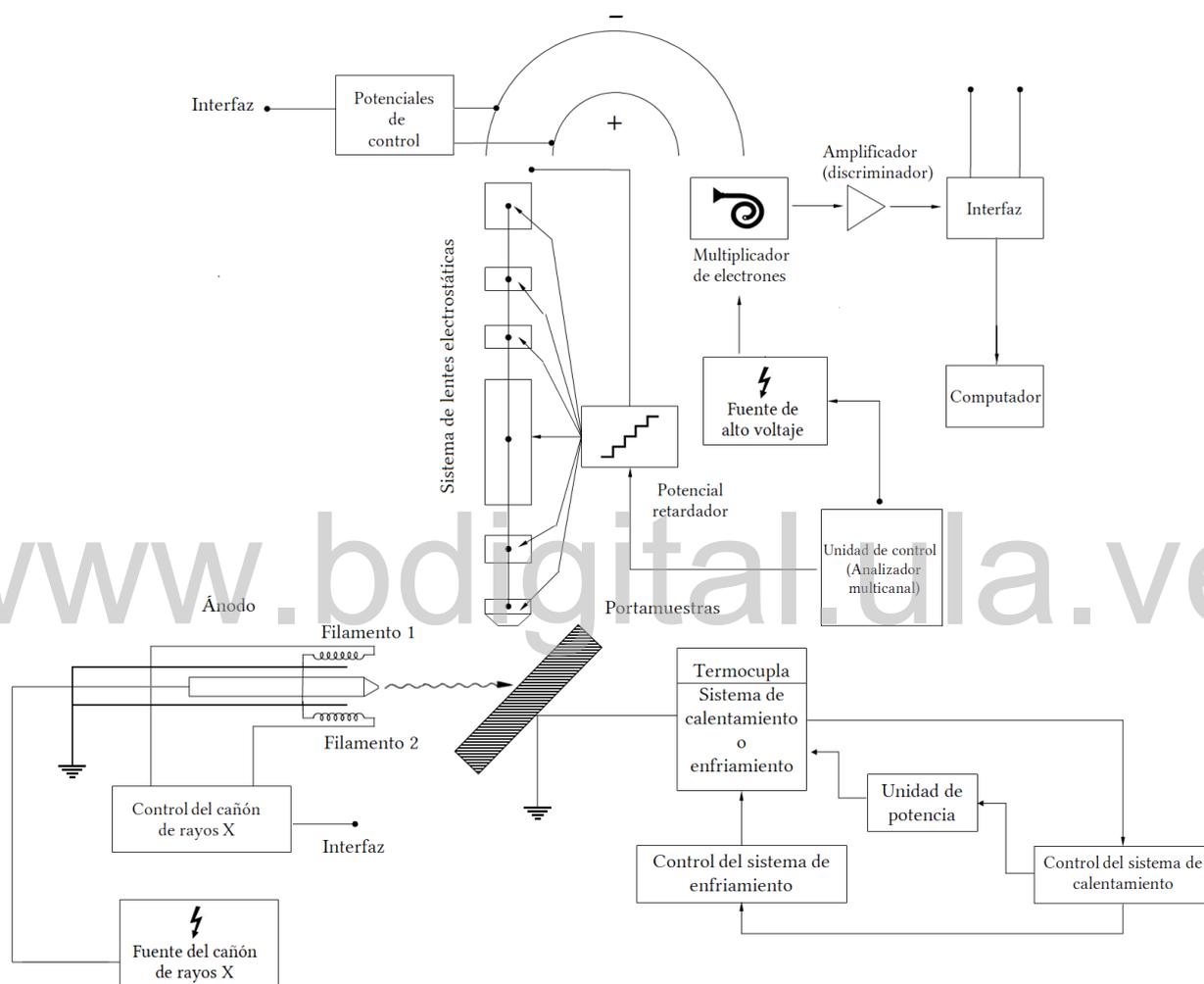


Figura 3.13: Representación esquemática del sistema de XPS de la firma VSW para muestras policristalinas del Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad de Los Andes Mérida-República Bolivariana de Venezuela.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 4

Calibración del espectrómetro

4.1. Introducción

A continuación se hace una revisión del experimento de XPS:

Un fotón de rayos X con energía característica $h\nu$ ($\text{Al}_{K\alpha_{1,2}} = 1486,6 \text{ eV}$ y $\text{Mg}_{K\alpha_{1,2}} = 1253,6 \text{ eV}$), le imparte toda su energía a un electrón atómico de la capa electrónica n, l , con energía de enlace E_B (respecto al nivel de Fermi E_F), que es eyectado al vacío con una energía cinética E'_K , dada por:

$$E'_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (4.1.1)$$

donde Φ es la *función trabajo* de la muestra: energía mínima requerida para remover un electrón del nivel de Fermi en el interior de un sólido y situarlo en el vacío.

La energía cinética medida E_K , por un analizador de electrones con una función trabajo ϕ_A , y que se encuentra en contacto con la muestra es:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi - (\phi_A - \Phi) \quad (4.1.2)$$

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_A$$

La diferencia $(\phi_A - \Phi)$ es el *potencial de contacto*: Cuando se establece contacto eléctrico entre una muestra conductora y el espectrómetro los electrones del sistema de menor función trabajo fluyen hacia aquél cuya función trabajo es mayor, hasta que los niveles de Fermi de ambos se equilibran. El sistema muestra-espectrómetro alcanza el equilibrio termodinámico (el potencial químico $\bar{\mu}$ de ambos componentes es el mismo).

Para determinar la energía de los fotoelectrones es necesario dar cuenta de todo el proceso, en resumen (Véase la Figura 4.1):

- Los fotoelectrones son eyectados del átomo con una energía cinética característica E_K .
- Los fotoelectrones son transmitidos hacia el analizador a través de un conjunto de lentes electrostáticas que retardan el haz electrónico por un potencial R .

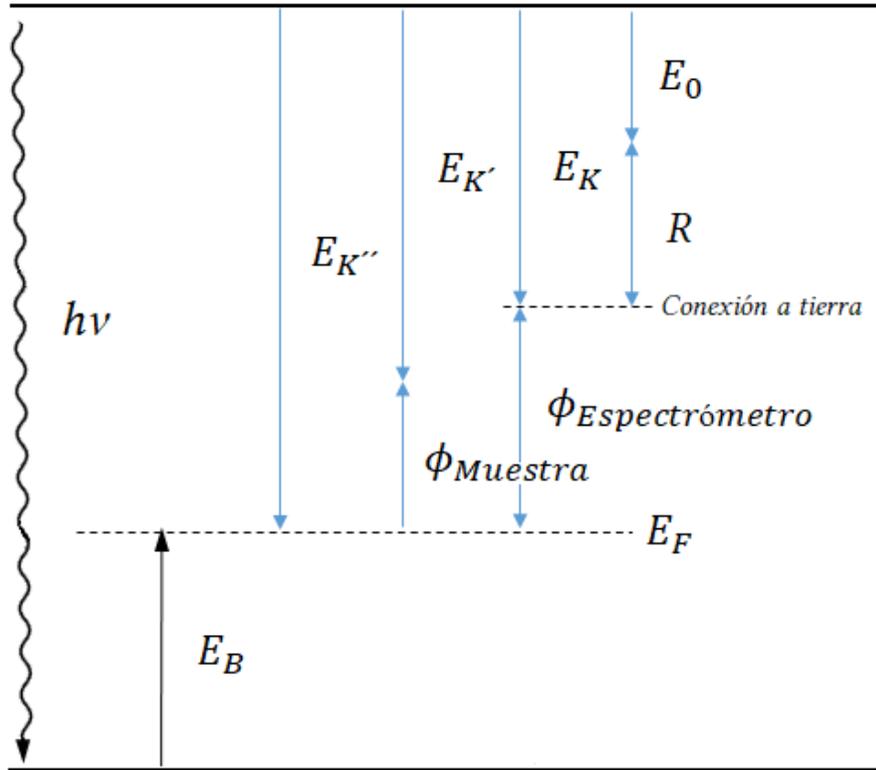


Figura 4.1: Diagrama de energía para los fotoelectrones en XPS.

- Los fotoelectrones son filtrados según la energía de paso E_0 del analizador.
- La función trabajo del espectrómetro ϕ contribuye a reducir la energía cinética de los electrones.

Finalmente se tiene:

$$E_K = R + E_0 + \phi \quad (4.1.3)$$

La expresión (4.1.2), válida únicamente para muestras conductoras, corresponde a una medida indirecta de la energía de enlace E_B :

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_A \quad (4.1.4)$$

Es posible identificar la especie del átomo emisor a partir de la energía cinética del fotoelectrón, y conocida la función trabajo del analizador (constante), la cual se determina de manera empírica en la calibración del equipo.

En la Figura 4.2, se ejemplifica el experimento para el caso de una muestra conductora (metal), que está en contacto eléctrico con un espectrómetro: un fotón con energía $h\nu$ impacta en un nivel interno electrónico, liberando un electrón cuya energía de enlace respecto al nivel de Fermi se denota E_B^F ; el nivel de Fermi E_F , se sitúa entre la banda de valencia y la de conducción. La función trabajo de la muestra ϕ_m inicia en el nivel de Fermi hasta el nivel de vacío (E_{vac}^m), co-

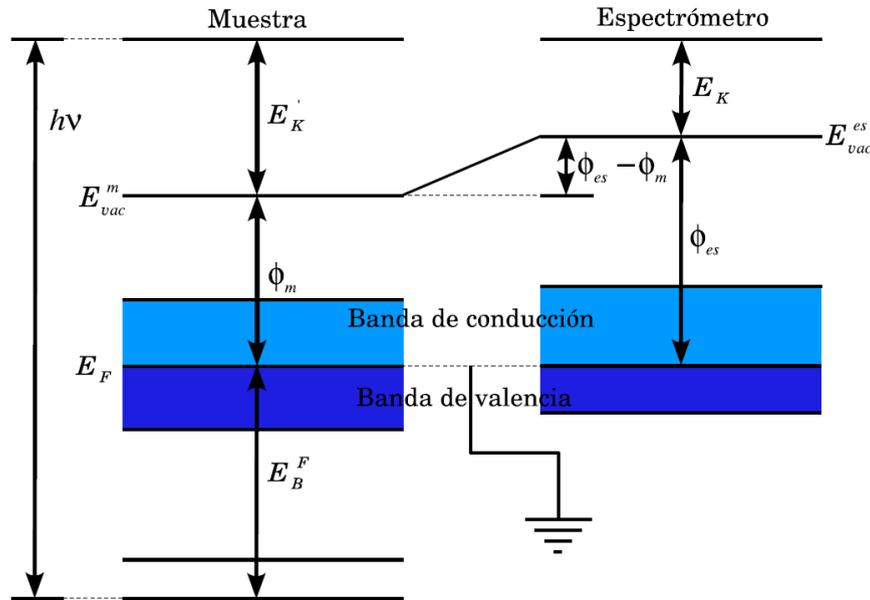


Figura 4.2: Diagrama de los niveles de energía de un conductor en contacto eléctrico con el espectrómetro. Los niveles de Fermi de la muestra y el espectrómetro coinciden, y E_B es referida con respecto a E_F (E_B^F), por lo que la medición de E_B depende de la función trabajo del espectrómetro ϕ_{es} .

respondiente a la energía necesaria para llevar un electrón desde E_F hasta el exterior inmediato de la muestra, la energía del electrón liberado (*fotoelectrón*) E_K' es positiva. La muestra está en contacto con el espectrómetro, por lo que la energía del nivel de vacío con respecto al material del equipo (E_{vac}^{es}), y aquella de la muestra (E_{vac}^m) se igualan, la energía cinética del fotoelectrón registrada por el equipo E_K en la expresión 4.1.4 es independiente de la función trabajo de la muestra.

Para el caso de aislantes y semiconductores donde el nivel de Fermi no está definido se produce un campo electrostático positivo sobre la superficie, debido a la pérdida de electrones por la fotoemisión, que reduce la energía cinética de los fotoelectrones dificultando la determinación de su energía de enlace, dicho fenómeno se denomina efecto de carga, por lo tanto, se introduce en la ecuación como un parámetro y se designa como φ_C :

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_A - \varphi_C \quad (4.1.5)$$

Según el tipo de muestra, el efecto de carga puede ser homogéneo o diferencial; el último caso corresponde a muestras heterogéneas y policristalinas, en donde la acumulación de carga positiva en la superficie no es uniforme, y depende de la distribución de las especies atómicas presentes, factores cristalográficos, temperatura, entre otros. Este fenómeno de carga electrostática superficial tiende a aumentar en el tiempo, para corregir tal efecto, se emplea un cañón de electrones lentos que compensa las pérdidas fotoelectrónicas, al bombardear la superficie con electrones de baja energía y evitar así la formación del campo electrostático retardador; otro método consiste en corregir la

escala de energía de enlace empleando un valor de referencia, para muestras inorgánicas usualmente corresponde al valor de energía del nivel C 1s del carbono, asociado al carbono adventicio o de contaminación, a una energía de enlace de $285,0 \pm 0,2$ eV.

Al tomar el C 1s como referencia para la calibración se obtiene el valor de φ_C :

$$\varphi_C = h\nu + E_K(C\ 1s) - \phi_A - 285,0 \quad (4.1.6)$$

Donde $E_K(C\ 1s)$ corresponde al valor de la energía cinética registrada para el C 1s, la calibración debe efectuarse sucesivamente para cada secuencia de espectros.

Existen situaciones donde no es posible utilizar el C 1s como referencia, debido a que no se encuentra en cantidades detectables en la muestra por XPS (la estructura del C 1s es de poca intensidad o no está presente), o la muestra es un material orgánico o polímero, donde abundan estructuras asociadas al carbono cuyas energías de enlace están muy próximas al carbono adventicio; en estos casos se emplea una referencia interna de la muestra, comparando la posición de las líneas espectrales con aquellas de manuales de referencia, bases de datos o a partir de resultados de otras técnicas que permitan determinar la composición química.

4.2. Calibración

A continuación se detalla el protocolo de calibración del equipo de XPS VSW para muestras policristalinas, se requiere de los siguientes elementos:

- Láminas de Au, Ag y Cu.
- Filtro para pulitura No. 3000 de SiO₂.
- Alcohol isopropílico de alta pureza.

Se limpian cuidadosamente cada una de las láminas con alcohol y el filtro de pulitura para remover contaminantes y posibles óxidos (en la lámina de Cu), luego se someten a un lavado ultrasónico (sonicación), inicialmente en agua destilada por un periodo de 30 minutos y luego en alcohol isopropílico (30 minutos); se hornean para evaporar el disolvente (alcohol) a 150 °C por 3 h, luego se ingresan al equipo. Primero se introducen las láminas de Au y Cu en conjunto sobre el portamuestras en la barra de transferencia, seguidamente son calentadas a 150 °C por 15 h en la cámara de tratamiento; finalmente se ingresan en la cámara de análisis para ser estudiadas. El mismo procedimiento se repite, con la lámina de Ag. Se registraron espectros de alta resolución de las especies y transiciones que aparecen en la Tabla 4.1, según los valores de la energía de enlace tabulados en [48] y la ecuación 4.2.1:

$$h\nu = E_B + E_K + \phi_{ef} \quad (4.2.1)$$

Tabla 4.1: Datos para la calibración del equipo: Energía de enlace E_B (tabulada [48]), energía cinética medida E_K y función trabajo efectiva ϕ_{ef} obtenida para ambos ánodos Al $K_{\alpha_{1,2}}$ y Mg $K_{\alpha_{1,2}}$.

Nivel	E_B Al (Mg)	E_K (Al $K_{\alpha_{1,2}}$)	ϕ_{ef} (Al)	E_K (Mg $K_{\alpha_{1,2}}$)	ϕ_{ef} (Mg)
Cu 2p _{3/2}	932,67 (932,66)	-	-	315	5,98
Ag M ₄ NN	1128,78 (895,75)	351,8	6,02	-	-
Cu 2p _{3/2}	932,67 (932,66)	547,6	6,38	-	-
Ag 5d _{5/2}	368,26 (368,27)	-	-	878,6	6,79
Cu L ₃ MM	567,96 (334,94)	911,7	6,94	-	-
Ag 5d _{5/2}	368,26 (368,27)	1111,3	7,09	-	-
Cu 3p _{3/2}	75,14 (75,13)	-	-	1162,5	7,14
Cu L ₃ MM	567,96 (334,94)	-	-	1171,4	7,19
Au 4f _{7/2}	83,98 (84,00)	1394,9	7,74	-	-
Cu 3p _{3/2}	75,14 (75,13)	1403,8	7,79	-	-

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_B la energía de enlace de la subcapa electrónica, E_K energía cinética del fotoelectrón registrado y ϕ_{ef} la función trabajo efectiva, para ésta última se tiene:

$$\phi_{ef} = \phi_{ef}(E_K) = h\nu - E_B - E_K \quad (4.2.2)$$

Se obtienen los datos de la Tabla 4.1 y se realiza una gráfica de ϕ_{ef} en función de E_K , tal como se muestra en la Figura 4.3 para cada uno de los datos (puntos) obtenidos en 4.1 (en el mismo orden), por medio de un software de análisis de datos (Origin versión 7.0) se efectúa una regresión lineal y se obtienen los datos de la Tabla 4.2, tal que:

$$\phi_{ef} = \phi_A + B * (E_K) \quad (4.2.3)$$

Tabla 4.2: Parámetros de la regresión lineal para los datos de la Tabla 4.1, correspondientes a la gráfica de la Figura 4.3

Parámetro	Valor (eV)	Error
ϕ_A	5,46746	0,08239
B	0,00156	$8,23858 \times 10^{-5}$
Residuo	Desviación estándar	
0,98896	0,09911	

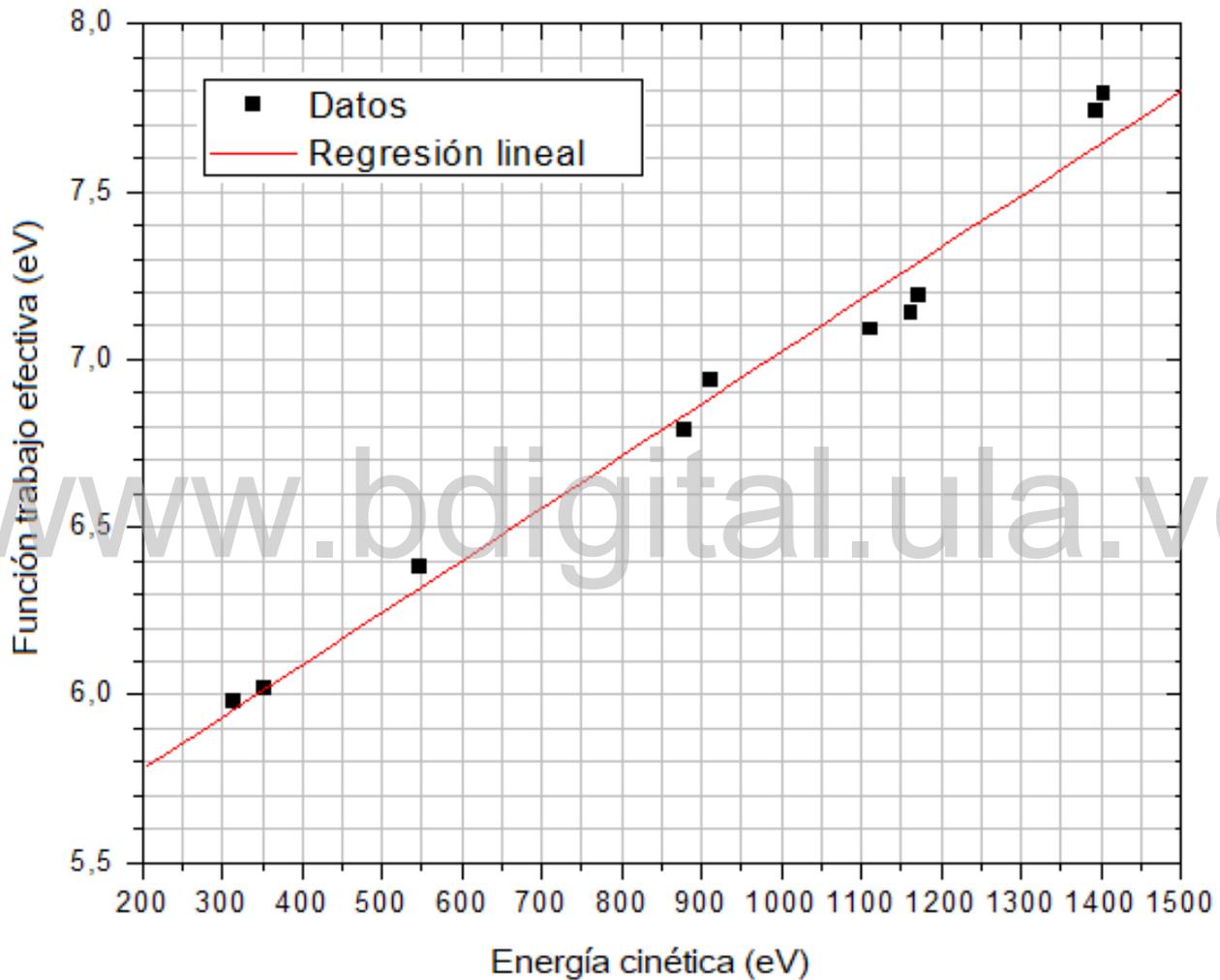


Figura 4.3: Función trabajo efectiva ϕ_{ef} del espectrómetro VSW (HA-100) en función de la energía cinética E_K , para las especies y transiciones según el orden de la Tabla 4.1.

El ancho máximo a media altura (FWHM) de la transición Ag 5d3/2 fue de $1,2 \pm 0,1$ eV, a una energía de paso de 0,1 eV, en modo de transmisión constante (FAT) a energía de 44 eV, lo cual determina la resolución para XPS del equipo VSW.

Capítulo 5

Preparación y montaje de la muestra

5.1. Introducción

La muestra del catalizador fue caracterizada como se recibió (*as received*). El proceso de síntesis de catalizadores soportados es complejo, existen diversos métodos de preparación, (se refiere al lector al trabajo [49]).

La preparación de la muestra para su montaje en el equipo es un tema crítico, a continuación se describe el protocolo de limpieza de las herramientas y utensilios de trabajo, se especifica el tratamiento de lavado ultrasónico y horneado a los que son sometidos, se trata en detalle la preparación de la suspensión que contiene la muestra y el montaje en la barra de transferencia para su ingreso en el equipo de XPS.

5.2. Preparación y montaje de la muestra

La limpieza de las herramientas e instrumentos de trabajo es fundamental para la correcta ejecución del experimento especialmente aquellas que permiten la manipulación de la muestra, para evitar su contaminación; se requieren de los siguientes utensilios:

- Pinzas y guantes: Para manipular los instrumentos y la muestra.
- Mortero y pilón de ágata: Se utiliza para triturar la muestra.
- Pincel: Un pincel de cerdas finas para depositar la suspensión con la muestra en el portamuestras.
- Portamuestras: Placa generalmente de Cu o acero inoxidable con una cavidad abierta en forma de disco donde se deposita la muestra, para éste trabajo se utilizó uno hecho de acero inoxidable.

El mortero, el pilón y el portamuestras deben limpiarse cuidadosamente con una lámina de fibra nueva en agua y jabón; el pincel debe ser nuevo y debe limpiarse con agua destilada, posteriormente

los utensilios se someten a un tratamiento de sonicación: se sumergen en un recipiente con agua destilada, que es introducido en un lavador ultrasónico por un periodo de 30 minutos, seguidamente se retira el recipiente y el agua es desechada; se agrega nuevamente agua destilada y el recipiente se vuelve a introducir en el lavador ultrasónico por 30 minutos, los utensilios son retirados y llevados al horno donde se hornean por 3 h a una temperatura de 150 °C.

5.3. Preparación de la suspensión con la muestra

Se procede a la preparación de la suspensión con la muestra, mediante el siguiente protocolo:

1. Se tritura la muestra, alrededor de 2-5 gr en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo suficientemente fino, usualmente los tamaños de muestras policristalinas varían desde las decenas hasta centenas de micrones (10^{-5} a 10^{-4} m de diámetro).
2. Se agregan unas gotas de alcohol isopropílico de alta pureza (J. T. Baker 99,99 %), y se agita hasta obtener una suspensión homogénea.
3. Con el pincel se deposita la suspensión en el portamuestras, al pincelar de manera uniforme la superficie de acero inoxidable del mismo. La cantidad empleada de solución fue la necesaria para cubrir por completo la cavidad abierta del portamuestras, de lo contrario el material del portamuestras queda expuesto y puede influir en el espectro fotoelectrónico.

5.4. Introducción de la muestra en el equipo de XPS

El equipo opera en un régimen de ultra alto vacío, por lo cual para el ingreso del portamuestras se debe proceder como sigue:

1. Se acopla el portamuestras en la placa dispuesta para ello de la barra de transferencia del equipo.
2. Se introduce el portamuestras en la cámara de pre-vacío diferencial (a presión de 10^{-7} mbar) y se calienta a una temperatura de 50 °C por 1 h para permitir la desorción del alcohol isopropílico.
3. Se transfiere la muestra a la cámara cilíndrica o de tratamiento (a presiones entre 10^{-7} a 10^{-8} mbar) para efectuar distintos tratamientos (térmicos, atmósferas reductoras u oxidación), allí es calentada nuevamente hasta alcanzar una temperatura de 120 °C para lograr la desorción de agua fisisorbida y de contaminantes superficiales.
 - El comportamiento higroscópico de la muestra determina el tiempo de estadía en la cámara de tratamiento, el mismo se estudia por el monitoreo de la presión en la cámara. Sólo cuando se produzca el completo desgase de la muestra (a presión del orden de 10^{-8} mbar), puede ser ingresada a la cámara de análisis.

4. Finalmente la muestra se traslada a la cámara de análisis (a presión mayor o igual a 10^{-9} mbar) para su estudio.

5.4.1. Archivos de datos

Durante el experimento los espectros obtenidos son etiquetados con un número XXXXX y son almacenados en un archivo con extensión .VSW , los archivos XXXXXM.VSW corresponden al promedio de una serie de experimentos individuales obtenidos en la misma toma de datos, por ello su nombre finaliza con la letra "M". Cada archivo posee datos correspondientes a la intensidad (CPS conteos por segundo) del rango de energías definido por el operario, una energía de paso constante (0,1 ó 0,2 eV) y un tiempo específico para la toma de datos para cada punto.

Para poder procesar los datos es necesario realizar la conversión de los mismos a otros formatos que puedan ser admitidos por los distintos software de análisis y procesamiento de datos, para tal fin se exponen los pasos a seguir:

- 1 Cambiar la extensión del archivo de .VSW a .LBD, ello es posible al renombrar el archivo XXXXXM.VSW como XXXXXM.LBD.
- 2 Abrir y ejecutar el programa SKPF.EXE cargar el archivo XXXXXM.LBD y guardarlo con la extensión .LPF.
- 3 El nuevo archivo XXXXXM.LPF puede abrirse en programas de hojas de cálculo o en el bloc de notas.
- 4 Para cambiar la extensión del archivo a .VMS (para el programa CASAXPS en cualquier versión) se deben eliminar los encabezados del archivo .LPF, esto es posible simplemente al editarlo y con ello se obtiene un archivo de dos columnas espaciadas que debe ser guardado con la extensión .DAT .
- 5 En el programa CASAXPS es posible convertir los archivos .XY a .VMS. Al seleccionar la opción Convert del menú principal del programa se abre la ventana de conversión del mismo, se debe renombrar el archivo XXXXXM.DAT a "XXXXXM.XY -energy KE" (respetando los espacios), debido a que los valores en la columna X (abscisas) del archivo .DAT corresponden a la energía cinética de los electrones (E_K), por defecto la escala de energías está calibrada para el ánodo de Al, si el espectro fue realizado con el ánodo de Mg el archivo XXXXXM.DAT se debe renombrar "XXXXXM.XY -anode Mg -energy KE" (respetando los espacios).

En este trabajo se usó el software CASAXPS en su versión 2.23 (2019) para el procesamiento de los datos.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 6

Ajuste espectral

6.1. Introducción

Los datos obtenidos de un experimento de XPS permiten identificar las especies atómicas presentes en la superficie de la muestra, determinar su concentración y especiación; igualmente es posible investigar los fenómenos de correlación electrónica que se manifiestan en el fenómeno de la fotoionización, el transporte de los fotoelectrones a través del sólido y su transmisión al vacío, para ello se realiza un análisis comparativo entre el espectro obtenido y una envolvente espectral, compuesta por un conjunto de distribuciones, estructuras o líneas espectrales, que surgen sobre un fondo de pérdidas inelásticas, con el fin de simular el espectro original.

La selección de las estructuras, su posición, forma y dimensión, así como el fondo de pérdidas, dependen de la naturaleza de la muestra, la fuente de radiación y la configuración del instrumento de análisis, dicho procedimiento se denomina ajuste espectral; no existe un método para elaborar un modelo espectral, sin embargo, se requiere un conocimiento previo de la física y química de la muestra, así como de los parámetros instrumentales. De ello dependerá el éxito y la utilidad del modelo espectral como herramienta de análisis.

6.2. Construcción de un modelo espectral

Luego de la identificación de las especies y/o zonas de interés obtenidas en el barrido amplio, se registran los espectros de alta resolución, a partir de los cuales es posible proponer el modelo espectral, para ello es necesario determinar previamente la resolución absoluta ΔE del equipo, y el ancho máximo a media altura FWHM (acrónimo en inglés para *Full Width at Half Maximum*), de una línea patrón como Ag 5d_{5/2}. Todo ello para establecer los límites paramétricos que se imponen a cada distribución del ajuste espectral e igualmente para otras propiedades tal como se expone a continuación:

6.2.1. Posición y naturaleza del nivel atómico

La posición de un nivel electrónico en la escala de energías de enlace se determina por medio de cálculos de campo autoconsistente SCF, para una especie atómica en particular o consultando referencias de manuales, bases de datos y bibliografía especializada; luego son considerados los resultados reportados en la literatura para compuestos.

La forma del espectro y los fenómenos de correlación dependen de la configuración electrónica (especie del átomo). La capa electrónica involucrada en la fotoionización y el tiempo de vida del estado excitado del átomo fotoionizado, son parámetros a considerar. La forma de la estructura espectral obedece a una convolución entre una distribución Lorentziana, correspondiente a la contribución del estado excitado producto de la vacancia electrónica y una distribución Gaussiana, debida al entorno atómico en donde reside el átomo emisor.

6.2.2. Ancho a media altura

En la calibración del equipo se estableció el ancho a media altura mínimo que es posible registrar en el espectrómetro, como aquel correspondiente a la transición Ag $5d_{5/2} = 1,2 \pm 0,1$ eV. Anteriormente se mencionó que el ancho correspondiente al nivel electrónico está relacionado con el tiempo de vida media del estado excitado, asociado a la vacancia o hueco electrónico producido por la fotoionización del átomo emisor, en virtud de la relación de incertidumbre de Heisenberg se tiene:

$$\Delta E_0 = \frac{h}{\tau} = \frac{4,1 \times 10^{-15}}{\tau} \quad (6.2.1)$$

donde ΔE_0 , es el ancho natural del nivel y τ , viene expresado en segundos. Para el caso de la transición Ag $5d_{5/2}$, corresponde a 0,4 eV. Los factores extrínsecos e instrumentales contribuyen según la siguiente relación teórica:

$$\Delta E = [(\Delta E_0)^2 + (\Delta E_C)^2 + (\Delta E_{h\nu})^2 + (\Delta E_A)^2]^{1/2} \quad (6.2.2)$$

donde ΔE_0 , es el ancho natural de la capa n, l , ΔE_C el ancho producto del apantallamiento electrónico, interacción debido a la configuración local y fonones, $\Delta E_{h\nu}$ el ancho de la fuente de rayos X (Mg = 0,7 y Al = 0,85 eV), y ΔE_A la resolución del analizador (0,2; 0,4; 0,8 eV) (dependiente de la energía de paso).

Las estructuras del ajuste espectral presentadas poseen un FWHM mayor o igual a 1,2 eV.

6.3. Fondo electrónico de dispersiones inelásticas

Existen diversos modelos del fondo electrónico de dispersiones inelásticas, que permiten sustraer dicha contribución del espectro de fotoemisión facilitando su análisis, se mencionan tres [1]: el fondo lineal, fondo tipo Shirley y el fondo tipo Tougaard; se escogió el fondo tipo Shirley y el método de

Shirley para la sustracción del fondo de los espectros de alta resolución presentados en este trabajo.

6.3.1. Fondo Shirley

La contribución del fondo de dispersiones es mayor a mayores energías de enlace (menor a mayores energías cinéticas) en el espectro de fotoemisión. Es posible advertir en el barrido amplio (y en ciertos espectros de alta resolución) los escalones asociados pérdidas, de donde surgen las estructuras fotoelectrónicas, tanto aquellas asociadas a los niveles internos como las debidas a fenómenos de correlación electrónica.

El fondo de Shirley [1] (Ejemplificado en la Figura 6.1), asume que la contribución principal del fondo de pérdidas es debido a los fotoelectrones que han sido dispersados inelásticamente y por ello, en un pico o estructura fotoelectrónico, el fondo en el lado de menor energía cinética es mayor que en el lado de mayor energía. Por lo tanto el fondo de pérdidas a cierta energía cinética debe ser proporcional al número total (intensidad de la señal I_i) de electrones por encima de dicha energía. Shirley divide el espectro fotoelectrónico de una región delimitada ($E_{B,max}$, $E_{B,min}$) entre N canales o contribuciones, la intensidad del fondo B_{i+1} de la $i + 1$ -ésima contribución viene dada por una fracción k_S de la intensidad de la señal ($I_i - B_i$), de la contribución previa:

$$B_{i+1} = k_S \sum_{i=0}^{i_{max}} (I_i - B_i) \quad (6.3.1)$$

donde $i = 0 = E_{B,min}$, es la cota inferior de la energía de enlace E_B definida por el usuario y $i_{max} = E_{B,max}$, la cota superior de la energía de enlace E_B definida por el usuario (Ver Figura 6.1). Por definición la posición del máximo de la estructura o pico fotoelectrónico P_0 :

$$P_0 = B_0 \quad \text{Para } E_B = E_{B,min} \quad (6.3.2)$$

La fracción k_S se puede determinar si y sólo si para $E_{B,max}$ se cumple:

$$I(E_{B,max}) = B(E_{B,max}) \quad (6.3.3)$$

6.3.2. Sustracción del fondo electrónico

Para proceder a la sustracción del fondo de pérdidas (Figura 6.1), el software de procesamiento de datos sigue la relación:

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{(A_1(E) + A_2(E))} \quad (6.3.4)$$

donde $A_1(E)$ y $A_2(E)$, son las áreas de las estructuras (distribuciones espectrales) que se encuentran dentro de la región asociada al escalón $\kappa = I_2 - I_1$, donde I_1 e I_2 corresponden a los valores para las intensidades de dos puntos, el proceso es iterativo y finaliza cuando todos los puntos de la región

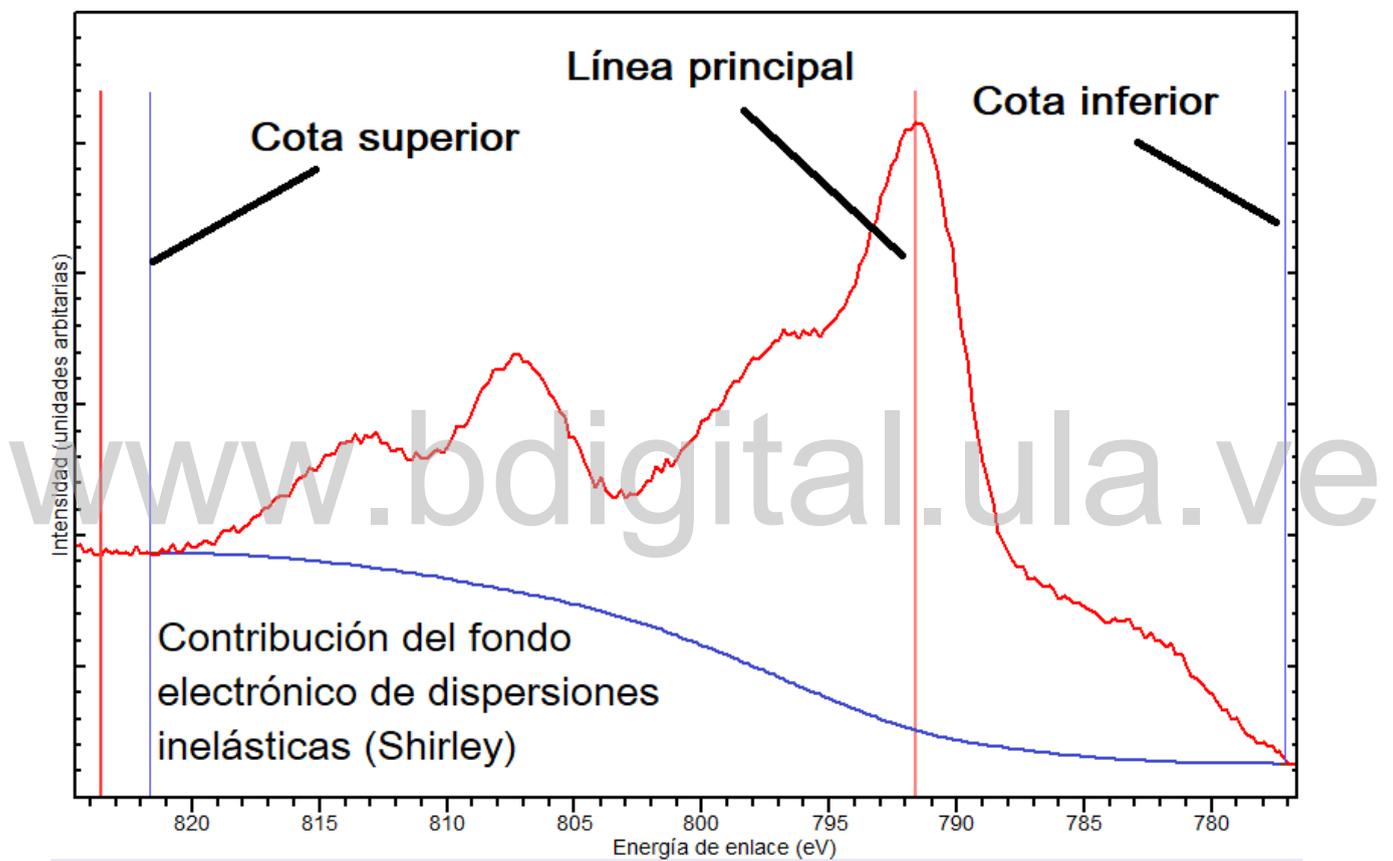


Figura 6.1: Contribución del fondo de dispersión electrónica inelástico a la región Co 2p del cobalto.

de interés son procesados.

6.4. Ilustración de la aplicación del método utilizando el cobalto Co 2p

Se ha elegido discutir el caso del nivel 2p del cobalto por sus características espectrales, esto con la finalidad de ilustrar los criterios para la construcción de un modelo espectral y describir algunas propiedades de interés. En la sección A.2 del apéndice A de éste trabajo, se presentan los datos reportados en la literatura, que fueron empleados en la construcción del modelo.

Numerosos estudios de los primeros metales de transición se han realizado en XPS, [50][51] y más recientemente [52]; sin embargo espectros de alta resolución y tratamientos cuantitativos son escasos. Los espectros de este grupo de elementos exhiben una variedad de fenómenos intrínsecos, debidos a su configuración electrónica y las interacciones de correlación, tales como: la dispersión múltiple, los satélites shake-up y las pérdidas plasmónicas; ello dificulta el análisis espectral.

El nivel 2p del Co, comprende un rango de energía mayor a 30 eV, es un doblete que se origina por la interacción espín-órbita en el nivel, conformado por dos líneas espectrales asimétricas, asociadas a las subcapas $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, separadas entre sí a 15 eV aproximadamente. En términos de probabilidades, por cada fotoionización de la subcapa $2p_{1/2}$, se observarán 2 emisiones asociadas a la subcapa $2p_{3/2}$, es decir, la razón de la probabilidad de fotoionización del nivel 2p entre las subcapas $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, es de 2 a 1. Por lo tanto el área de éstas distribuciones espectrales obedece a la proporción 2:1 (el área de la estructura espectral $2p_{3/2}$ es el doble del área de la estructura $2p_{1/2}$).

Los fenómenos de correlación electrónica se producen debido a la configuración de capa abierta en el nivel 3d, en los espectros de compuestos paramagnéticos, que contienen Co +2, como los óxidos CoO y Co₃O₄; se observan estructuras satélites tipo Shake-up, que surgen en el lado de mayor energía de enlace de las estructuras principales y están separadas de las mismas a una energía fija, dependiendo del tipo de sitio que ocupa el átomo emisor en el sólido, octahédrico o tetrahédrico a 5-5,5 y 6 eV respectivamente, para el CoO y a 10 eV para el Co₃O₄, igualmente se han observado satélites en acuocomplejos de Co(+3) debido a que se presentan estados tripletes de espín[53].

Usualmente el mecanismo que sigue el átomo de Co (excitado) ionizado para decaer a un estado de menor energía, es la emisión no radiativa de un electrón Auger, donde el átomo queda doblemente ionizado. Este es otro fenómeno a considerar para el estudio de la región del Co 2p, como se verá a continuación.

6.4.1. Estructura Auger $L_3M_{2,3}M_{4,5}$

Al emplear una fuente de radiación AlK_α monocromática o acromática, se produce la emisión de electrones Auger del cobalto, asociados a la transición LMM, de las cuales la $L_3M_{2,3}M_{4,5}$, a

una energía calculada para una muestra de CoO de 776 eV, interfiere con la señal de la región Co 2p, específicamente incrementa en un 15 % la intensidad de la línea Co 2p_{3/2} [54]; sin embargo las contribuciones de la estructura Auger varían según el estado de oxidación del Co. Para evitarla y obtener el espectro exclusivo del nivel 2p se utiliza el ánodo de MgK_α, en cuyo caso la misma estructura Auger interfiere con el pico del O 1s, a una energía de enlace de 543 eV[54].

6.4.2. Forma de la línea espectral

En los metales y semiconductores, la interacción entre la vacancia o hueco y los electrones de valencia o de la banda conductora producen un corrimiento de la línea espectral, que resulta en una cola asimétrica del lado de mayor energía de enlace. En la teoría de fotoemisión se propone una línea del tipo Doniach-Sunjic [1].

Las estructuras del Co 2p, fueron modeladas empleando una forma que permitiera reproducir la asimetría por la interacción par electron-hueco. Un modelo teórico que permite describir dicho corrimiento es la ecuación de Doniach-Sunjic:

$$I_{(D-S)} = \frac{(1 - \alpha) \cos\{\pi\alpha/2 + (1 - \alpha) \arctan[(E_B - E)/\Delta E/2]\}}{[(E_B - E)^2 + (\Delta E_0/2)^2]^{(1-\alpha)/2}} \quad (6.4.1)$$

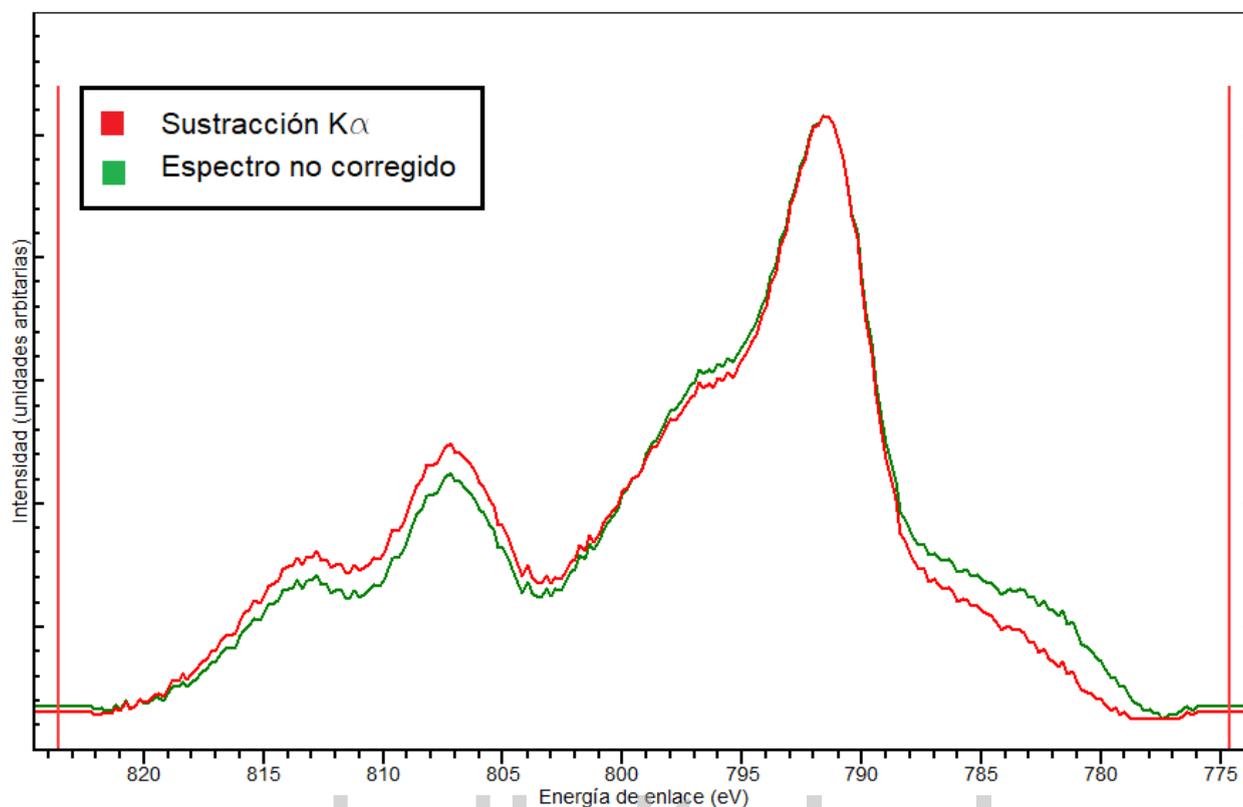
con α el factor de asimetría ($0,1 < \alpha < 0,5$), que aumenta o disminuye la intensidad de la cola de pérdidas en el lado de mayor energía. Su origen físico es debido a corrimientos de fase producto de la interacción electrón-vacancia, E la energía de excitación asociada con la transición, proporcional al promedio de la densidad de estados electrón-hueco en el nivel de Fermi y E_B , la energía de enlace del electrón asociada a la subcapa nl_j .

En este trabajo se empleó la convolución de una forma Lorentziana y una Gaussiana, para emular la estructura Doniach-Sunjic. El parámetro de asimetría, que amortigua la parte de mayor energía del espectro, se encuentra empíricamente al ajustar la estructura en un software especializado para procesamiento de datos.

6.4.3. Tratamiento de espectros

El espectro debe ser preparado para el análisis cuantitativo, para ello es necesario la sustracción del fondo de dispersión y luego de la línea K_α que se sitúa a 10 eV de la estructura principal, en el lado de menor energía, como se muestra en la Figura 6.2. Así mismo, para algunos espectros se realizó un alisado espectral (Si 2s y Si 2p) realizado por el programa de análisis de datos, que emplea el método de polinomios lineales de mínimos cuadrados de Savitzky-Golay, con un ancho del canal igual a 5, el cual se ilustra en la Figura 6.3.

Los pasos para construir un modelo espectral se muestran en la Figura 6.4, utilizando el software CASAXPS 2.3.22 (2019). En la parte (a) se muestra el espectro del nivel Co 2p y se señalan las estructuras de interés como son el doblete Co 2p 1/2 y Co 2p 3/2, el Auger LMM y los satélites

Figura 6.2: Sustracción de la línea $K\alpha$ del espectro del Co 2p.

shake-up; a partir de los resultados obtenidos de distintos experimentos de XPS del cobalto que han sido consultados en la literatura y que se muestran en el Apéndice A de éste trabajo como sigue: la Figura A.1 corresponde a la posición de las líneas espectrales para algunos compuestos y las contribuciones satélites de acuerdo a la Tabla A.3. Se establece un fondo de pérdidas tipo Shirley; en (b) se introduce un doblete con ciertas restricciones en los siguientes parámetros: área, distancia entre líneas y FWHM, el área de la distribución Co(0) 2p_{3/2} es, debido a consideraciones de la sección eficaz, el doble de aquella del Co(0) 2p_{1/2} es decir, la correspondencia es de 2:1. La separación entre ambas estructuras es de 15 eV, como se muestra en la Figura A.2 (Apéndice A) y el FWHM máximo se estableció en 2,4 eV; seguidamente se elaboran más distribuciones cuya posición es indicada por los valores de los mínimos de la segunda derivada de la curva espectral, éste procedimiento es automático y es realizado por el software de análisis. Pares de dobletes son construidos teniendo las consideraciones antes mencionadas, debido a que existe la interferencia con el Auger LMM en la línea Co 2p 3/2, se realizaron los ajustes a partir de los parámetros del nivel Co 2p 1/2, las áreas y posiciones de las líneas Co 2p 3/2 dependieron de los valores de las estructuras asociadas al Co 2p 1/2, al cubrir dichas zonas se procedió a elaborar distribuciones asociadas al Auger; para el caso de los satélites igualmente se tomó en consideración el criterio de la distancia del pico principal.

(c) Al realizar la evaluación de las distribuciones espectrales y comparar con el residuo de la desviación estándar σ del centro de gravedad del espectro, es posible determinar las posiciones e

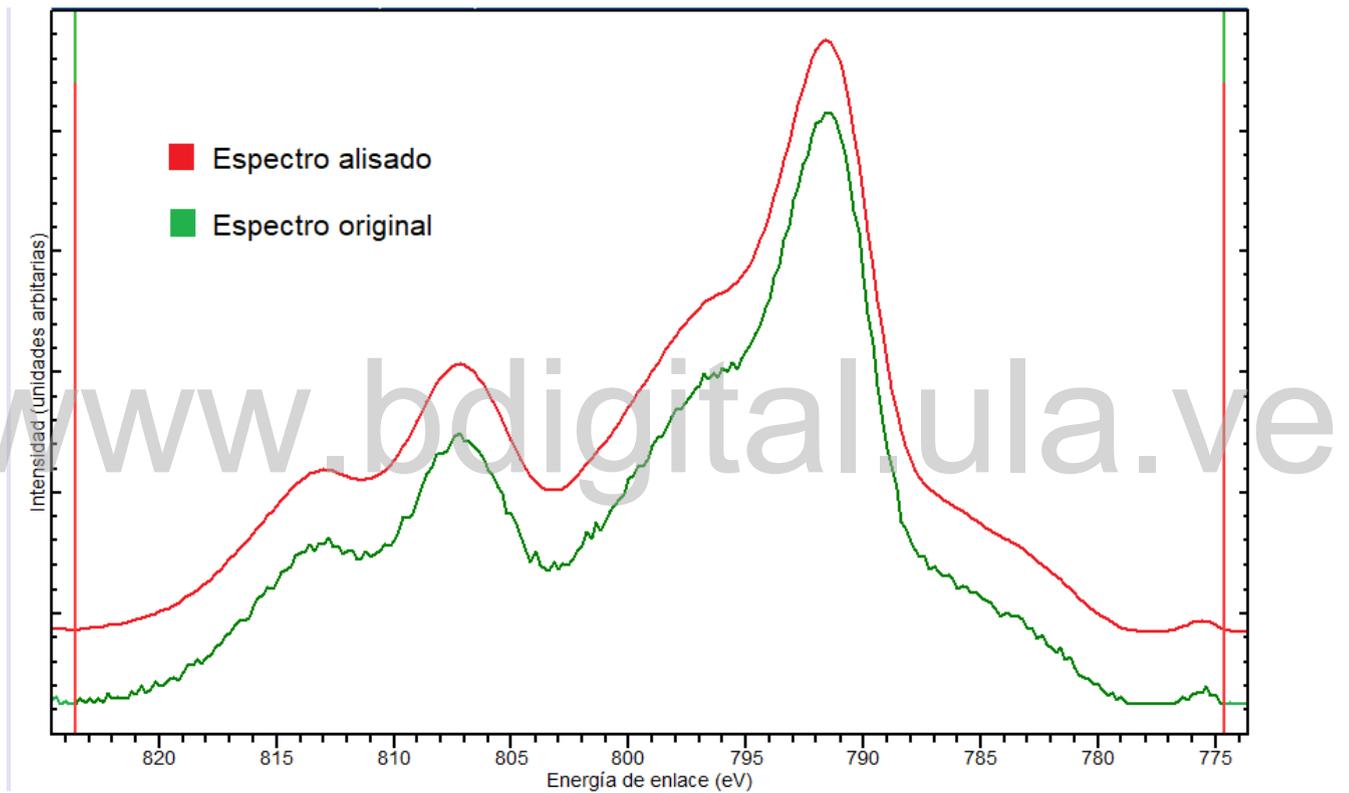


Figura 6.3: Alisado del espectro del Co 2p empleando el método de Savitzky-Golay con un filtro doble de 5 canales.

intensidades de las estructuras, una desviación estándar $\sigma \approx 1$ implica que el proceso de fotoemisión y la posterior detección de los electrones (en un intervalo finito de tiempo) obedece a una estadística de Poisson, ello garantiza, al menos en principio, que el modelo espectral propuesto es físicamente posible. El software especializado que se empleó en éste trabajo permite de manera simultánea evaluar σ , e igualmente proponer modelos sintéticos empleando el método de Monte Carlo, para obtener la distribución más probable.

6.5. Análisis cuantitativo

Para identificar la composición superficial, es posible determinar las concentraciones relativas de los átomos presentes en la superficie de la muestra con un error menor o igual al 10% mediante un análisis *semicuantitativo* del espectro fotoelectrónico. Dicho estudio complementa la capacidad de la técnica para la identificación de los niveles corticales electrónicos, fenómenos de correlación electrónica, densidad de estados de valencia a nivel atómico y la presencia de grupos orgánicos y estructuras aromáticas a nivel molecular.

El área de las distribuciones propuestas en el ajuste espectral es proporcional a las especies atómicas que componen la superficie de la muestra, mediante la ecuación de la fotocorriente medida por el analizador es posible relacionar la intensidad de los fotoelectrones con la concentración de los átomos emisores. El diferencial del área de la estructura j del átomo i está dada por:

$$dI_{ij} = \left[\Lambda(x, y) e^{-\frac{\zeta}{\lambda(h\nu)}} \right] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ij} d\Omega T(x, y, z, E_K) \rho_i(z) e^{-\frac{z}{\lambda_{IMFP}(E_K) \cos\theta}} dAdz \quad (6.5.1)$$

donde $\Lambda(x, y) e^{-\frac{\zeta}{\lambda(h\nu)}}$ es el número de fotones que inciden en un elemento de área dA y espesor dz de la superficie irradiada y penetran a una profundidad ζ , el factor exponencial corresponde a la ley de Beer-Lambert, para fotones de rayos X se tiene:

$$e^{-\frac{\zeta}{\lambda(h\nu)}} \approx 1 \quad (6.5.2)$$

Debido a que los fotones de rayos X pueden penetrar varias centenas de monocapas hacia el seno material de un sólido. Por el tipo de estudio (integrado), las relaciones entre los parámetros instrumentales (orientación del cañón de rayos X y de analizador respecto a la muestra), puede suprimirse la dependencia en las coordenadas espaciales de Λ , que se trata como una constante.

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ij}$, es la sección eficaz diferencial de fotoionización de la j -ésima estructura asociada al átomo i por ángulo sólido (fijo), o ángulo de aceptación del espectrómetro ($\Omega_0 \approx 8$). Usualmente se emplean los valores tabulados en [55].

$T(x, y, z, E_K)$ es la función de transmisión del equipo. Da cuenta de la eficiencia del conjunto de lentes electrostáticas para dirigir el haz fotoelectrónico. Depende del modo de operación del

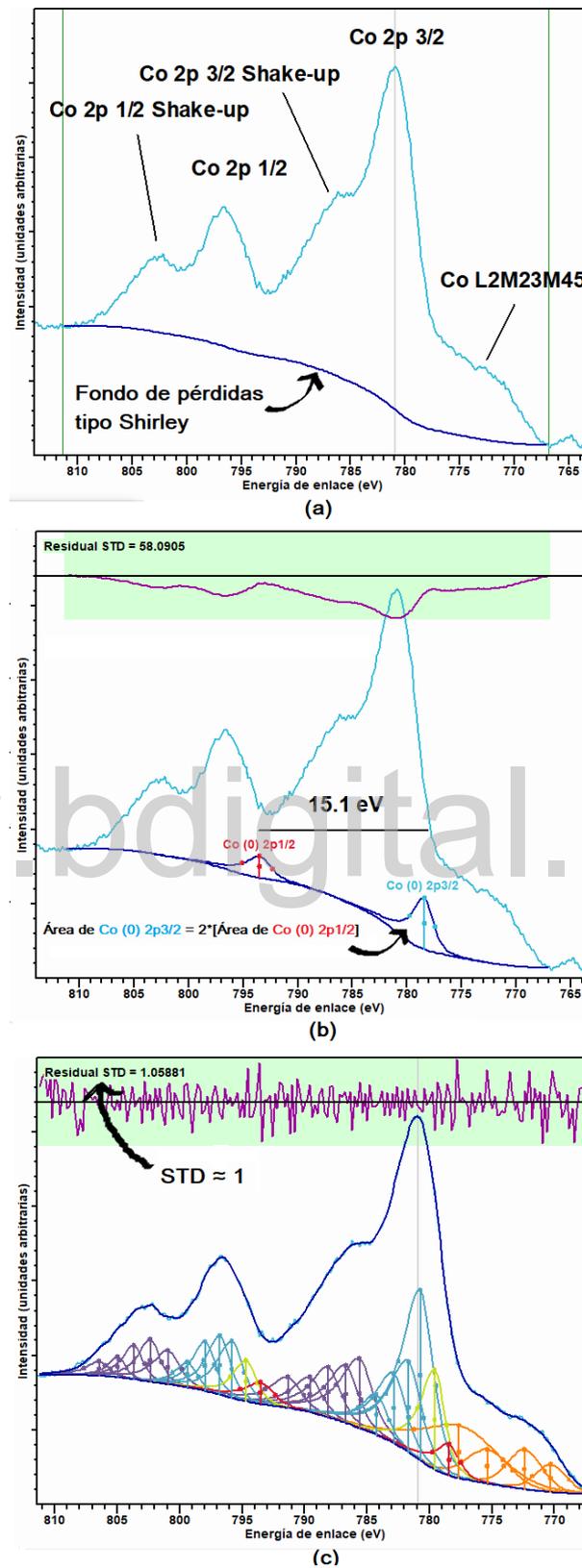


Figura 6.4: Construcción del modelo espectral para la región Co 2p. (a) Identificación de estructuras y selección del fondo de pérdidas (b) construcción de estructuras espectrales según restricciones del nivel (c) Ajuste del modelo para minimizar el residuo de la desviación estándar.

equipo, para el caso de FAT $\Delta E = constante$ puede aproximarse de la siguiente manera:

$$T(E_k) = \frac{1}{E_K} \quad (6.5.3)$$

donde E_K es la energía cinética de los electrones permitida por la energía de paso, $\rho_i(z)$ = concentración de la especie atómica i por unidad de volumen.

Finalmente $e^{\frac{-z}{\lambda_{IMFP}(E_K)\cos\theta}}$, es el camino libre medio inelástico de los electrones en el interior de la muestra. La relación exponencial es la ley de Beer-Lambert que depende del ángulo de escape θ (medido respecto a la dirección normal de la superficie), y permite tratar de manera fenomenológica los procesos dispersivos como se ha mencionado previamente.

La sección eficaz diferencial puede reescribirse en términos la sección eficaz total σ_{ij} (cuyos valores fueron calculados en [55] para la transición $Al_{K\alpha_{1,2}}$), y del factor de asimetría angular $L(\gamma)$:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ij} = \sigma_{ij}L(\gamma) \quad (6.5.4)$$

El factor de asimetría angular expresa la dependencia angular entre la disposición de la entrada del analizador y la muestra, corresponde a la probabilidad de que el fenómeno de fotoemisión pueda ocurrir en la orientación del analizador y de esa forma ser detectado, para el caso de radiación acromática se tiene:

$$L_{ij}(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta \left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma - 1\right) \quad (6.5.5)$$

donde β depende de la especie atómica y de la naturaleza del orbital de residencia del fotoelectrón, γ es el ángulo entre la fuente y el analizador. Usualmente los analizadores se encuentran dispuestos formando un ángulo γ (medido desde la muestra con respecto al cañón de rayos X) de 57° , conocido como ángulo mágico debido a que es el valor máximo para que un fotoelectrón pueda ser eyectado (por un fotón de rayos X), y detectado por el analizador. Para este ángulo se tiene:

$$L_{ij}(\gamma) = 1 + \frac{1}{16}\beta \quad (6.5.6)$$

Siguiendo estas consideraciones, la relación 6.5.1 puede reescribirse como:

$$I_{ij} = \Theta T(E_K) \sigma_{ij} L_{ij}(\gamma) \int_0^b \rho_i(z) e^{\frac{-z}{\lambda_{IMFP}(E_K)\cos\theta}} dz \quad (6.5.7)$$

donde Θ es la constante instrumental, ella contiene el flujo de radiación $\Lambda(h\nu)$, el área irradiada $A_{x,y}$ y el ángulo de aceptación del analizador Ω_0 . Para el caso de muestras homogéneas es posible simplificar la última expresión, tal que:

$$I_{ij} = \Theta T(E_K) L_{ij}(\gamma) \sigma_{ij} n_i \lambda_{IMFP}(E_K) \cos\theta \quad (6.5.8)$$

Al integrar entre cero y el espesor $z = \zeta$ de la muestra, el factor exponencial en 6.5.7 tiende a cero, debido a la profundidad limitada (finita y restringida a las primeras 40-100 monocapas) de análisis de la XPS. Es posible determinar las concentraciones relativas entre dos especies atómicas a y b de la siguiente forma:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_{aj}}{I_{bl}} \frac{T(E_K^{bl}) L_{bl}(\gamma) \sigma_{bl} \lambda(E_K^{bl})}{T(E_K^{aj}) L_{aj}(\gamma) \sigma_{aj} \lambda(E_K^{aj})} \quad (6.5.9)$$

Empíricamente se ha encontrado que el camino libre medio inelástico es $\lambda_{IMFP} \approx E_K^{0,77}$ [1], tomando en consideración la aproximación realizada a la función de transmisión $T(E_K)$ del equipo en 6.5.3, se tiene que la concentración relativa, entre dos elementos a y b presentes en una muestra homogénea es:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{I_{aj}}{I_{bl}} \frac{L_{bl}(\gamma) \sigma_{bl}}{L_{aj}(\gamma) \sigma_{aj}} \left(\frac{E_K^{bl}}{E_K^{aj}} \right)^{0,77} \quad (6.5.10)$$

Esta última expresión (6.5.10) es empleada por el software utilizado en este trabajo para el análisis de los datos obtenidos.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 7

Espectros obtenidos

A continuación se presenta el espectro del barrido amplio y los espectros de fotoemisión de alta resolución de las regiones de interés para los diferentes tratamientos térmicos realizados al catalizador Co/SiO_2 pH 5, sintetizado por el método de impregnación.

7.1. Introducción

La muestra del catalizador fue sometida a un tratamiento térmico con la finalidad de estudiar su patrón de descomposición térmica, la Tabla 7.1 muestra las condiciones para cada tratamiento y la etiqueta o nomenclatura de cada muestra (Catalizador Ácido Temperatura i CAT i , con $i = 1, 2$ y 3), previamente se realizó una caracterización por la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR [11] en el Laboratorio de Física de Superficies; a partir de los resultados reportados en un estudio de termogravimetría, realizado en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes [56]. Un catalizador de cobalto Co/SiO_2 pH 11, sintetizado por el método del amonio modificado fue caracterizado en el Laboratorio de Física de Superficies [57].

Tabla 7.1: Tratamiento y etiqueta para muestras del catalizador Co/SiO_2

Muestra	Síntesis	Atmósfera	T (°C)	t(h)	Nomenclatura
Co/SiO_2	Impregnación pH = 5	Vacío	224	28	CAT1
			362	19	CAT2
			465	19	CAT3

7.2. Resultados obtenidos

7.2.1. Barrido amplio

El barrido amplio es un espectro que permite identificar de manera preliminar las especies atómicas presentes en la superficie de la muestra; usualmente comprende un rango de energía de 0-1100 eV, donde se presentan las principales líneas espectrales de los elementos; una vez determinada la posible composición, con base en la información sobre la muestra se seleccionan las regiones de interés para ser estudiadas en detalle, por medio de espectros de alta resolución.

El barrido amplio del catalizador se muestra en la Figura 7.1 a menor energía de enlace (< 200 eV), se observan las líneas asociadas al O 2s y al Co 3p. Seguidamente las estructuras correspondientes al Si, las transiciones Si 2p y Si 2s respectivamente; el nivel Si 2p se superpone con el Co 3s. A mayores energías de enlace (200-400 eV), se encuentran las líneas del C 1s y N 1s de poca intensidad, en la zona intermedia del espectro (≈ 500 eV), se sitúa la línea del O 1s, en el inicio de un escalón asociado a pérdidas electrónicas, que precede una región (700-950 eV), donde se observan contribuciones exclusivamente del Co: inicia con la transición Auger Co $L_3M_{4,5}L_{4,5}$, seguida de dos líneas correspondientes al doblete del Co 2p para los estados Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$, el Auger Co $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ y la estructura asociada al nivel Co 2s; finalmente en la periferia del espectro (950-1000 eV), la transición Auger O KLL.

El barrido amplio se realizó empleando el ánodo de Al (1486,6 eV), y operando el analizador en modo de trabajo de transmisión fija (FAT), a una energía de paso de 150 eV, con el máximo de apertura para las rendijas de entrada del mismo (4×10 mm). En la Tabla 7.2 se presentan los parámetros de adquisición del barrido amplio.

Tabla 7.2: Energía inicial y parámetros de adquisición del barrido amplio del catalizador Co/SiO₂ pH 5.

E_0 (eV)	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
150	450.0	1	2(1024)	2	13(23)	1,88

7.3. Espectros de alta resolución

Los espectros de alta resolución proveen la posición precisa y la forma de las líneas espectrales de los elementos previamente identificados en el barrido amplio; se realizan para determinar la especiación (estado de oxidación, enlace químico), elaborar el análisis cuantitativo y estudiar los fenómenos de correlación electrónica.

Los espectros de alta resolución de la muestra fueron tomados empleando el ánodo de Al (1486,6

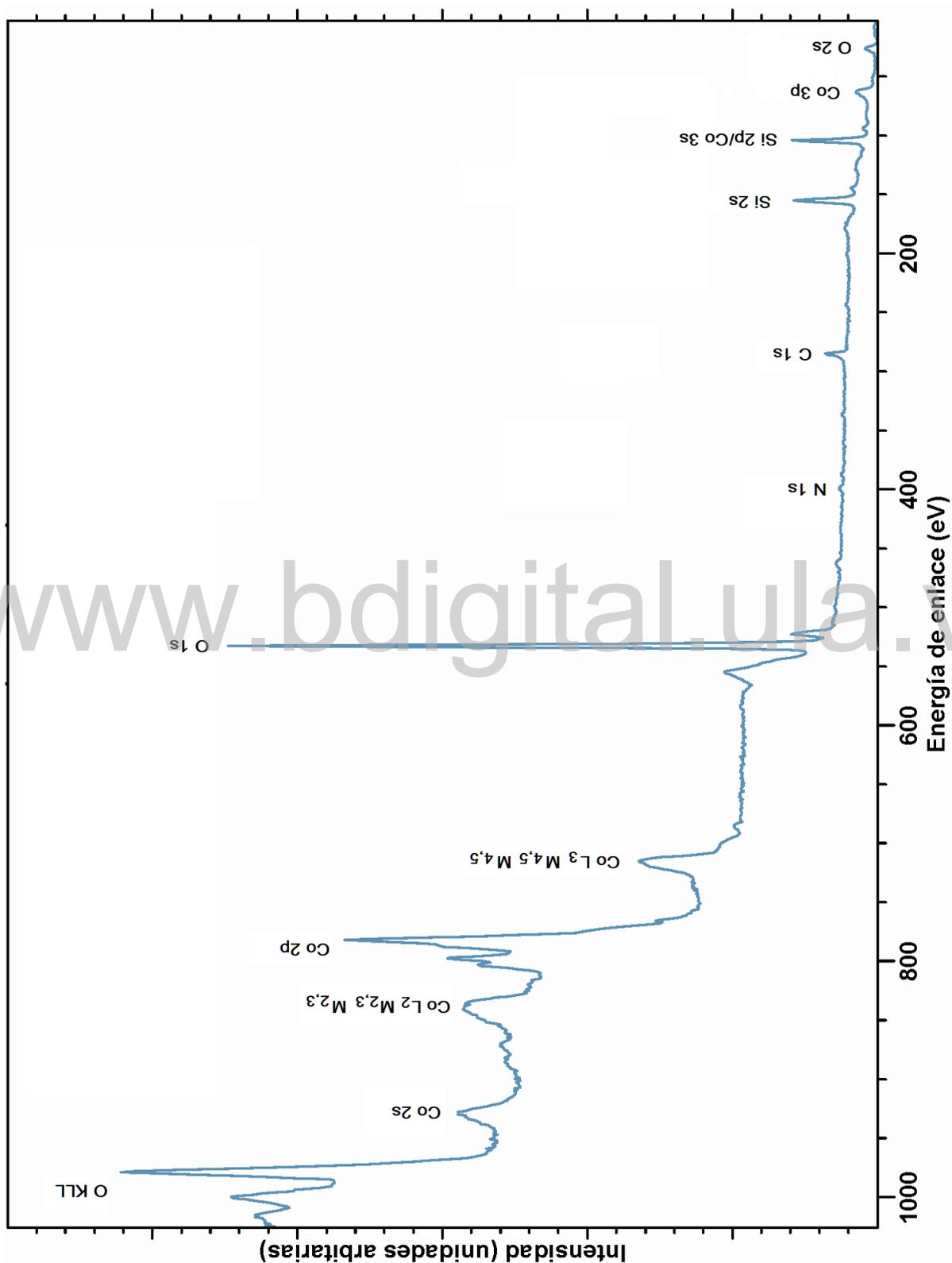


Figura 7.1: Espectro de fotoemisión del barrido amplio del catalizador Co/SiO₂ pH 5. Se indican las posibles especies y transiciones asociadas a las líneas espectrales.

eV), a una potencia de 300 W, el analizador de electrones se operó en el modo de trabajo de transmisión fija (FAT), con una energía de paso de 44 eV. A continuación se presentan los espectros de alta resolución para el C 1s, Co 2p, N 1s, O 1s, Si 2s y Si 2p; acompañados de una breve descripción cualitativa y una tabla con las especificaciones de los parámetros de adquisición. Previamente se efectuó la calibración de la secuencia de espectros para los distintos tratamientos térmicos, empleando como referencia la línea C 1s del carbono adventicio (285,0 eV).

7.3.1. Carbono C 1s

El espectro del C 1s revela información de interés químico, en algunos casos es posible proponer un modelo espectral basado en la estequiometría de los compuestos que lo componen.

En la Figura 7.2 se presentan los espectros del C 1s para cada tratamiento térmico, en orden ascendente. Para la muestra CAT1 comprende una región de 12 eV, se observan dos estructuras principales, que conforman una distribución simétrica cuyo ancho a media altura es de 5,40 eV, la mayor de ellas situada a 285 eV, correspondiente al carbono adventicio. A mayores energías de enlace se encuentran las contribuciones de compuestos como monóxido, organometálicos y carbonatos.

El espectro del C 1s CAT2, sufre cambios a mayores energías de enlace. El ancho a media altura de la distribución (3,23 eV) y la intensidad de la estructura secundaria se reducen, evidenciando un cambio en la estequiometría de la muestra, posiblemente debido a la desorción de algunos compuestos.

El espectro del C 1s CAT3 no presenta cambios apreciables en cuanto a su forma, lo que indica la presencia de compuestos estables en el sentido térmico, sin embargo, el ancho a media altura de la distribución se redujo a 2,91 eV. A mayores energías de enlace se observa un decrecimiento en la intensidad de la estructura secundaria. La Tabla 7.3 presenta los parámetros de adquisición de datos para el C 1s.

Tabla 7.3: Energía inicial y parámetros de adquisición del espectro del C 1s para las muestras CAT1, CAT2 y CAT3.

Especie	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
C 1s	1183,0	0,1	2(128)	2	13(20)	1,88

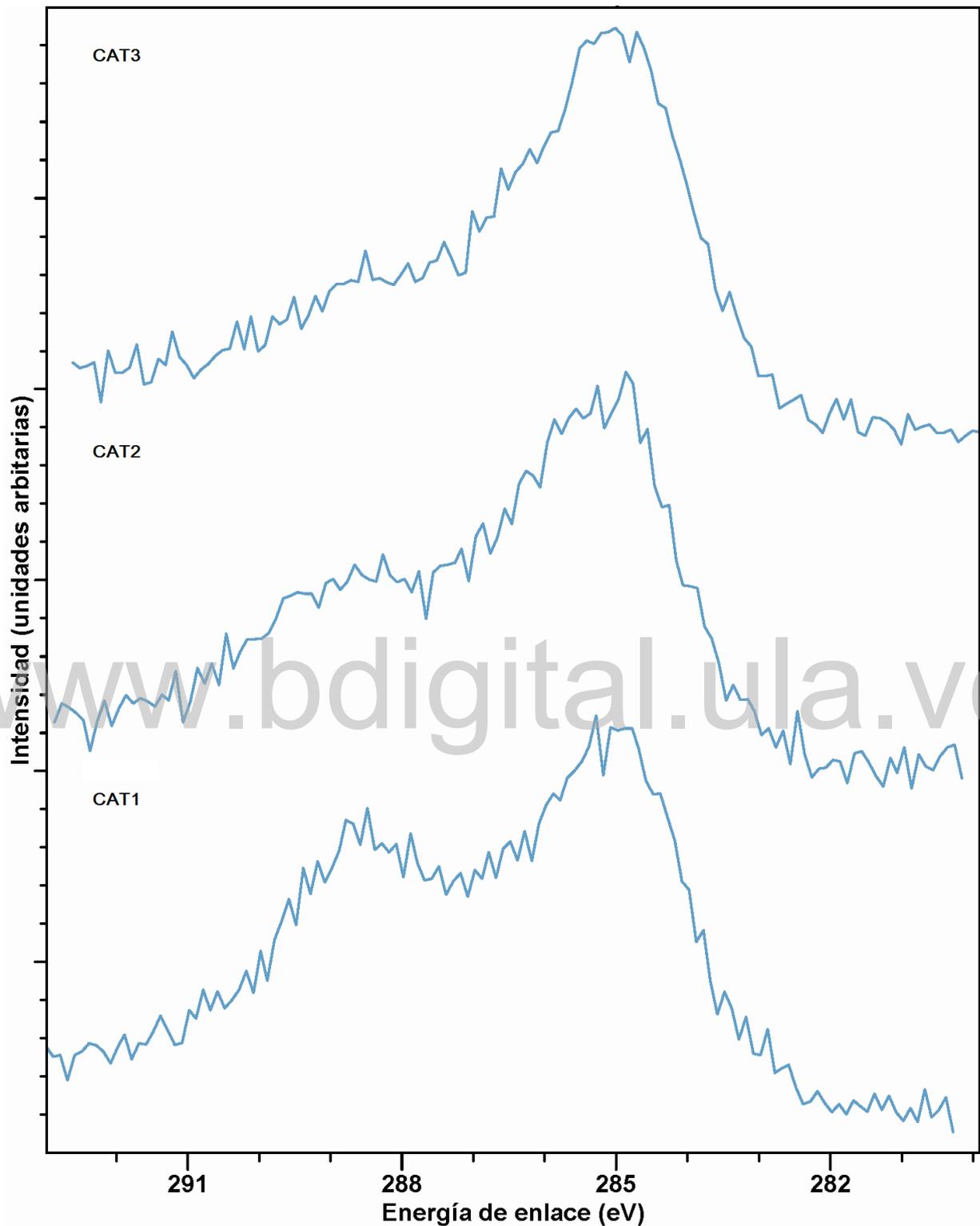


Figura 7.2: Espectros de alta resolución para el C 1s del Co/SiO₂ pH 5 para los distintos tratamientos térmicos de las muestras CAT1, CAT2 y CAT3 en orden ascendente.

7.3.2. Cobalto Co 2p

Los espectros del Co 2p se muestran en la Figura 7.3 para los distintos tratamientos térmicos, la región abarca 40 eV, se aprecian dos estructuras principales, debido al doblete del nivel 2p, producto del desdoblamiento espín-órbita, correspondientes al Co 2p 1/2 y al Co 2p 3/2 a mayor y menor energía de enlace respectivamente. En general se estudia la estructura asociada al Co 2p 3/2, la misma es afectada por el Auger Co $L_2M_{2,3}M_{4,5}$, que puede observarse en el lado de menor energía de enlace de la estructura principal y produce un aumento del 15% en la intensidad de la distribución de los fotoelectrones asociada a dicho nivel.

Para el CAT1, los dobletes están separados por una terraza u hombro (*shoulder*) producida por las estructuras satélites shake-up (presentes en el lado de mayor energía de cada nivel), que se convierte en un valle a mayor energía de enlace.

El espectro del Co 2p del CAT2 no presenta cambios apreciables en cuanto a forma, salvo un incremento en la contribución de satélites shake-up asociados al Co 2p 3/2 que produce una elevación en la pendiente de la terraza (hombro), que antecede a la estructura principal.

El espectro del Co 2p no presenta cambios significativos en cuanto a su forma, el valle entre los dobletes es más amplio y se evidencia un incremento en la contribución de los satélites shake-up asociados al Co 2p 3/2 a 787 eV, donde la terraza se ha transformado a una cima redondeada. La Tabla 7.4 presenta los parámetros de adquisición de datos para el Co 2p.

Tabla 7.4: Energía inicial y parámetros de adquisición del espectro del Co 2p para las muestras CAT1, CAT2 y CAT3.

Especie (eV)	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
Co 2p	662,0	0,2	2 (256)	2	13(20)	1,88

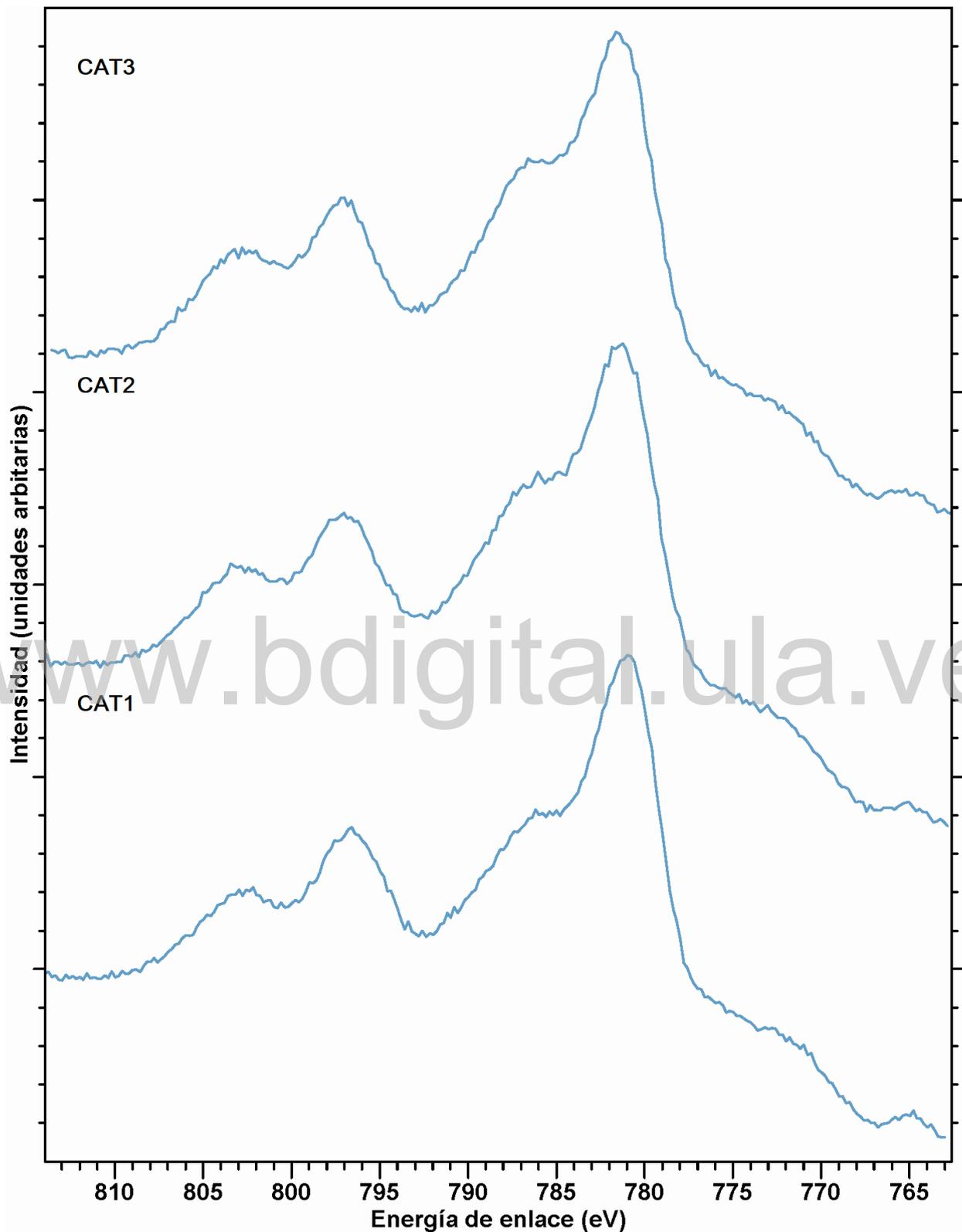


Figura 7.3: Espectros de alta resolución para el Co 2p del Co/SiO₂ pH 5 para los distintos tratamientos térmicos de las muestras CAT1, CAT2 y CAT3 en orden ascendente.

7.3.3. Nitrógeno N 1s

Los espectros de alta resolución del N 1s se muestran en la Figura 7.4 para cada tratamiento térmico. La estructura del N 1s del catalizador CAT1 es de baja intensidad, simétrico y con un ancho a media altura de 2,84 eV, una segunda estructura se encuentra asociada a mayores energías de enlace, inicialmente el N 1s se encuentra en el grupo del nitrato $(\text{NO}_3)_2$ de la sal precursora; tanto el espectro del N1s del CAT2 como el del CAT3 no presentan cambios apreciables respecto al tratamiento CAT1. La Tabla 7.5 presenta los parámetros de adquisición de datos para el N 1s.

Tabla 7.5: Energía inicial y parámetros de adquisición del espectro del N 1s para las muestras CAT1, CAT2 y CAT3.

Especie (eV)	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
N 1s	1071,0	0,1	10 (128)	2	13(20)	1,88

www.bdigital.ula.ve

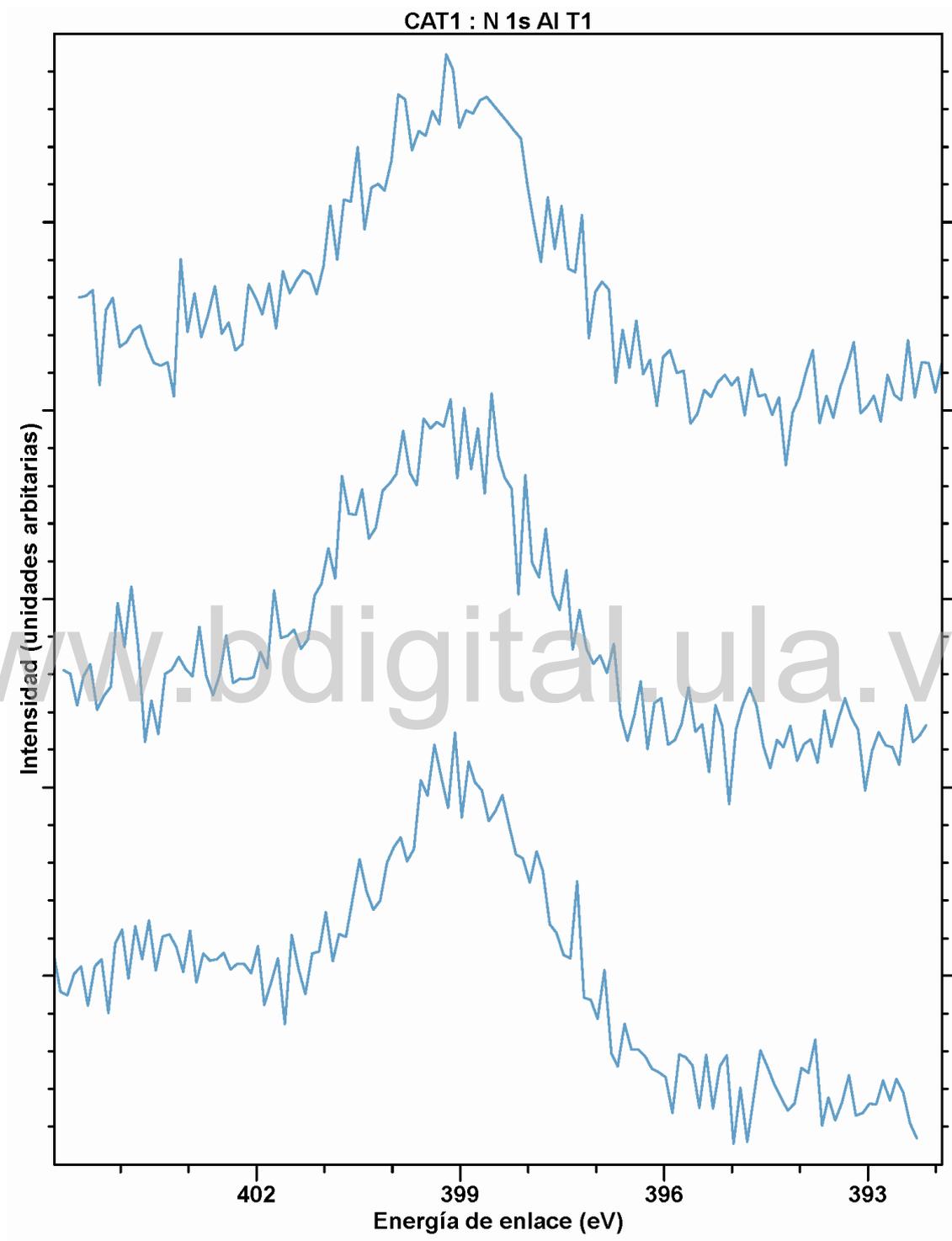


Figura 7.4: Espectros de alta resolución para el N 1s del Co/SiO₂ pH 5 para los distintos tratamientos térmicos de las muestras CAT1, CAT2 y CAT3 en orden ascendente.

7.3.4. Oxígeno O 1s

El espectro del O 1s al igual que el del C 1s, permite establecer diferencias estructurales entre el centro activo y el soporte, debido a las contribuciones de compuestos con estado de oxidación + 2 y + 3.

Los espectros del O 1s para cada tratamiento térmico se muestran en la Figura 7.5. Para el CAT1 el espectro es simétrico, en su mayoría proveniente del O asociado al SiO₂, posee una cola a menor energía de enlace probablemente debido de la presencia de especies asociadas al Co, el ancho a media altura de la distribución es de 2,45 eV. Para el O 1s CAT2 no se observan cambios apreciables, el espectro del O 1s CAT3 permanece sin cambios respecto al tratamiento anterior su ancho a media altura es de 2,60 eV. La Tabla 7.6 presenta los parámetros de adquisición de datos para el O 1s.

Tabla 7.6: Energía inicial y parámetros de adquisición del espectro del O 1s para las muestras CAT1, CAT2 y CAT3.

Especie (eV)	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
O 1s	938,0	0,1	1 (128)	1	13(20)	1,88

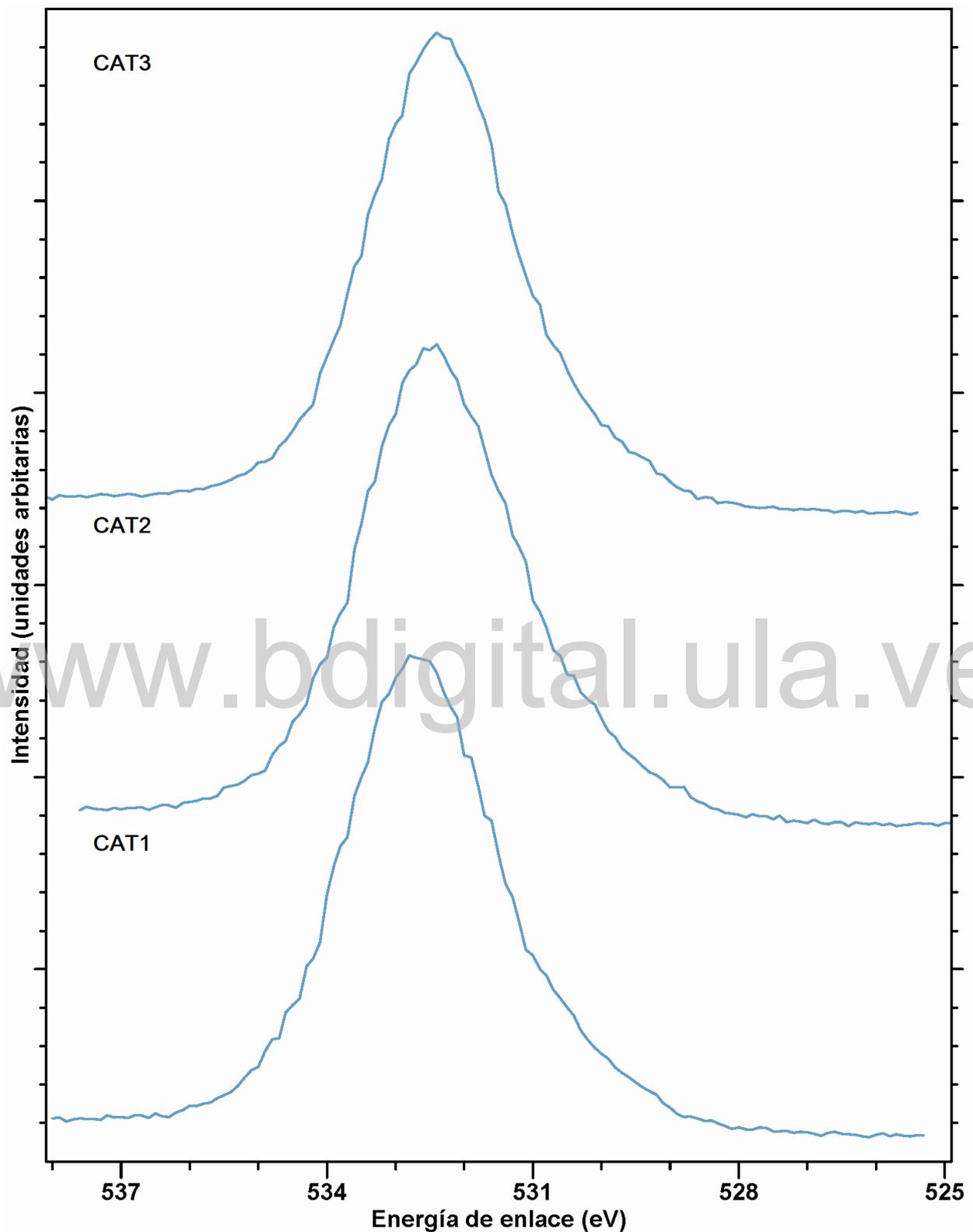


Figura 7.5: Espectros de alta resolución para el O 1s del Co/SiO₂ pH 5 para los distintos tratamientos térmicos de las muestras CAT1, CAT2 y CAT3 en orden ascendente.

7.3.5. Silicio Si 2s

Los espectros del Si 2s se presentan en la Figura 7.6 para los distintos tratamientos térmicos. La contribución del nivel Si 2s se origina principalmente del soporte de la sílice SiO₂.

Para el CAT1 el pico asociado al nivel es simétrico con un ancho a media de 3,17 eV, a menor energía de enlace se aprecia una estructura simétrica amplia y de poca intensidad. La estructura del Si 2s CAT2 no presenta cambios de forma respecto al tratamiento anterior, sin embargo presenta un corrimiento de 0,5 eV a mayor energía de enlace y un ancho a media altura de 3,25 eV. El espectro del Si 2s para el CAT3 permanece sin cambios Su ancho a media altura es de 3,34 eV. La Tabla 7.7 presenta los parámetros de adquisición de datos para el Si 2s.

Tabla 7.7: Energía inicial y parámetros de adquisición del espectro del Si 2s para las muestras CAT1, CAT2 y CAT3.

Especie (eV)	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
Si 2s	1311,0	0,2	3 (128)	2	13(20)	1,88

www.bdigital.ula.ve

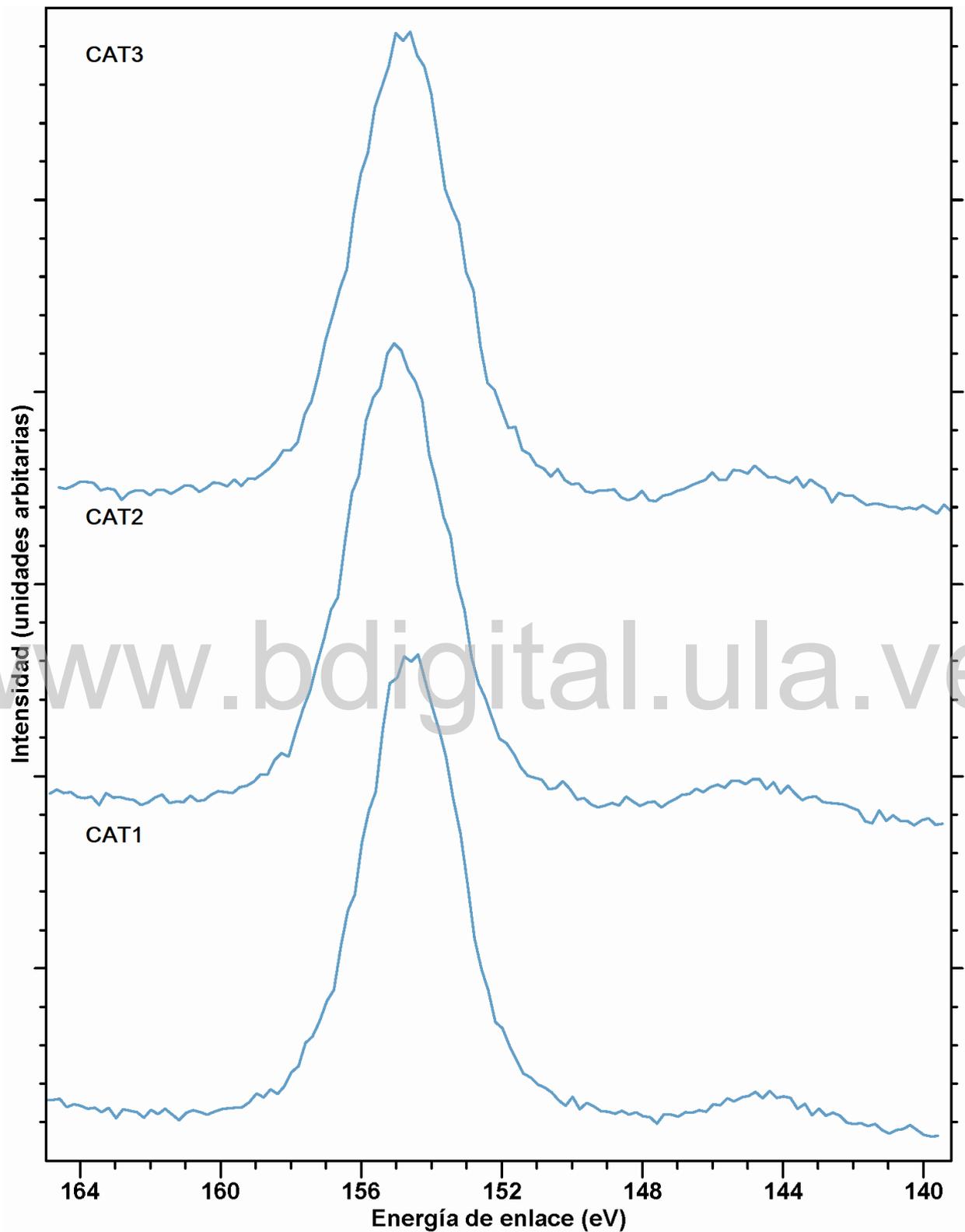


Figura 7.6: Espectros de alta resolución para el Si 2s del Co/SiO₂ pH 5 para los distintos tratamientos térmicos de las muestras CAT1, CAT2 y CAT3 en orden ascendente.

7.3.6. Silicio Si 2p

Los distintos espectros del Si 2p para cada tratamiento térmico se muestran en la Figura 7.7. El espectro del Si 2p comprende la contribución del doblete (no resuelto del Si 2p 1/2 y Si 2p 3/2), asociado a la interacción espín-órbita. A menor energía de enlace interfiere con el nivel del Co 3s, su origen es principalmente del soporte del catalizador.

Para el CAT1 su forma es simétrica y su ancho a media altura es de 2,53 eV. Para el CAT2 la estructura 2p del Si sufre un corrimiento de 0,5 eV hacia mayores energías de enlace, igualmente aumenta el ancho a media altura hasta 2,70 eV. Para el CAT3 El espectro del Si 2p permanece sin cambios en cuanto a forma y dimensión, su ancho a media altura es de 2,73 eV. La Tabla 7.8 presenta los parámetros de adquisición de datos para el Si 2p.

Tabla 7.8: Energía inicial y parámetros de adquisición del espectro del Si 2p para las muestras CAT1, CAT2 y CAT3.

Especie (eV)	E_K inicial (eV)	ΔE_K (eV)	No. Barridos (Ptos.)	Tiempo/Pto. (s)	V(I) Ánodo kV(mA)	V. Channeltron (kV)
Si 2p	1366,0	0,1	4 (128)	2	13(20)	1,88

www.bdigital.ula.ve

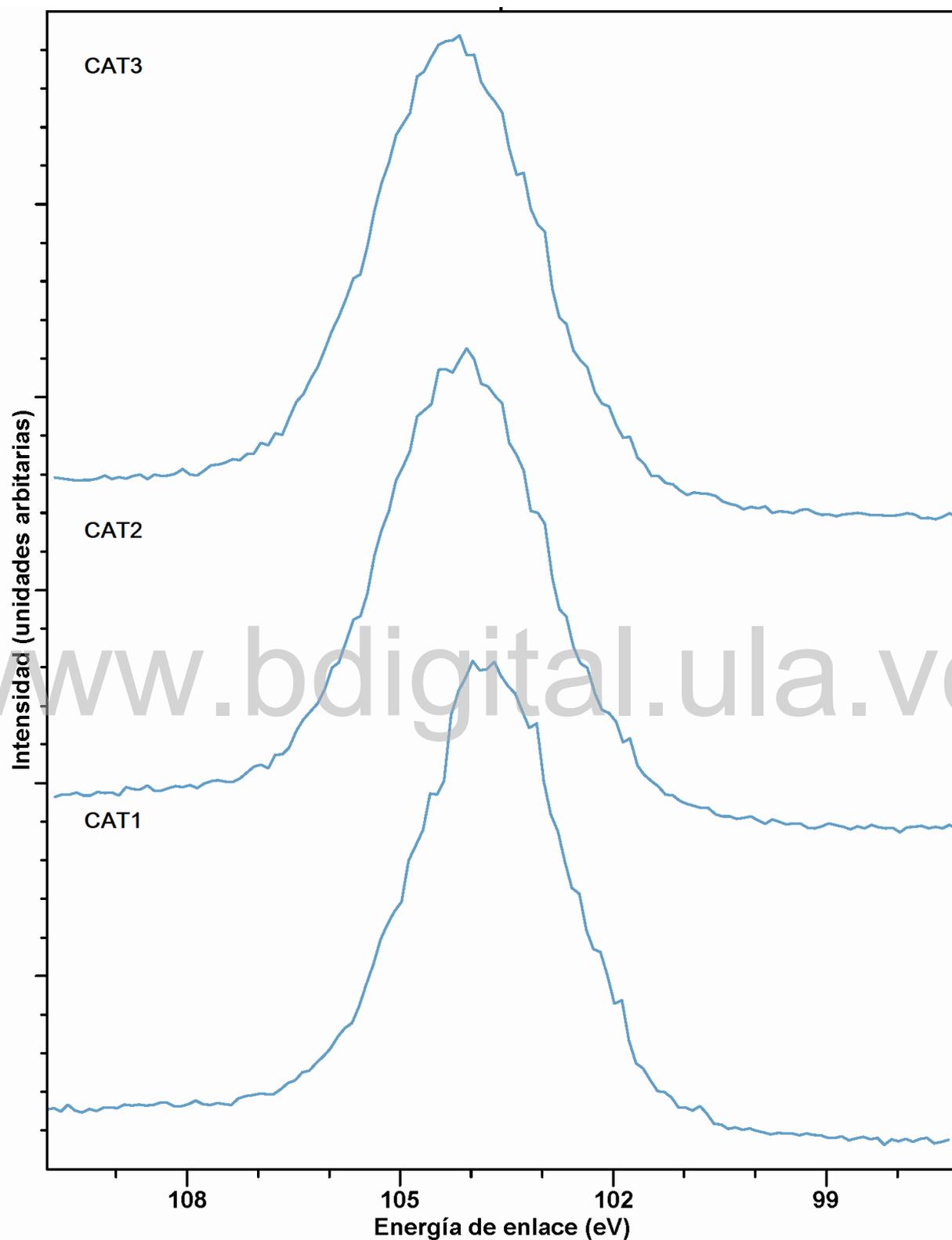


Figura 7.7: Espectros de alta resolución para el Si 2p del Co/SiO₂ pH 5 para los distintos tratamientos térmicos de las muestras CAT1, CAT2 y CAT3 en orden ascendente.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 8

Modelo espectral

8.1. Introducción

Para identificar las especies atómicas presentes en la superficie de la muestra, determinar su entorno químico y concentración, se realiza un análisis comparativo entre el espectro obtenido y una envolvente espectral, compuesta de un conjunto de distribuciones sobre un fondo de pérdidas, que se emplea con la finalidad de simular el espectro original. La selección de las estructuras (posición, forma y dimensión) así como del fondo de pérdidas dependen de la naturaleza de la muestra, la fuente de radiación y la configuración del instrumento de análisis; dicho procedimiento corresponde al ajuste espectral, tratado previamente y requiere de conocimiento previo acerca de la física y química del espécimen. A continuación se presenta el ajuste espectral para las regiones C 1s, Co 2p, N 1s, O 1s, Si 2s y Si 2p del catalizador Co/SiO₂ pH 5; basado en los resultados obtenidos y aquellos reportados en la literatura para muestras similares. Cada especie posee las tablas correspondientes a los parámetros del ajuste espectral y la naturaleza de los compuestos asociados a cada especie, acompañado de su concentración porcentual % y referencia.

8.2. Resultados de la muestra bajo tratamiento térmico a 224°C CAT1

8.2.1. Carbono C 1s CAT1

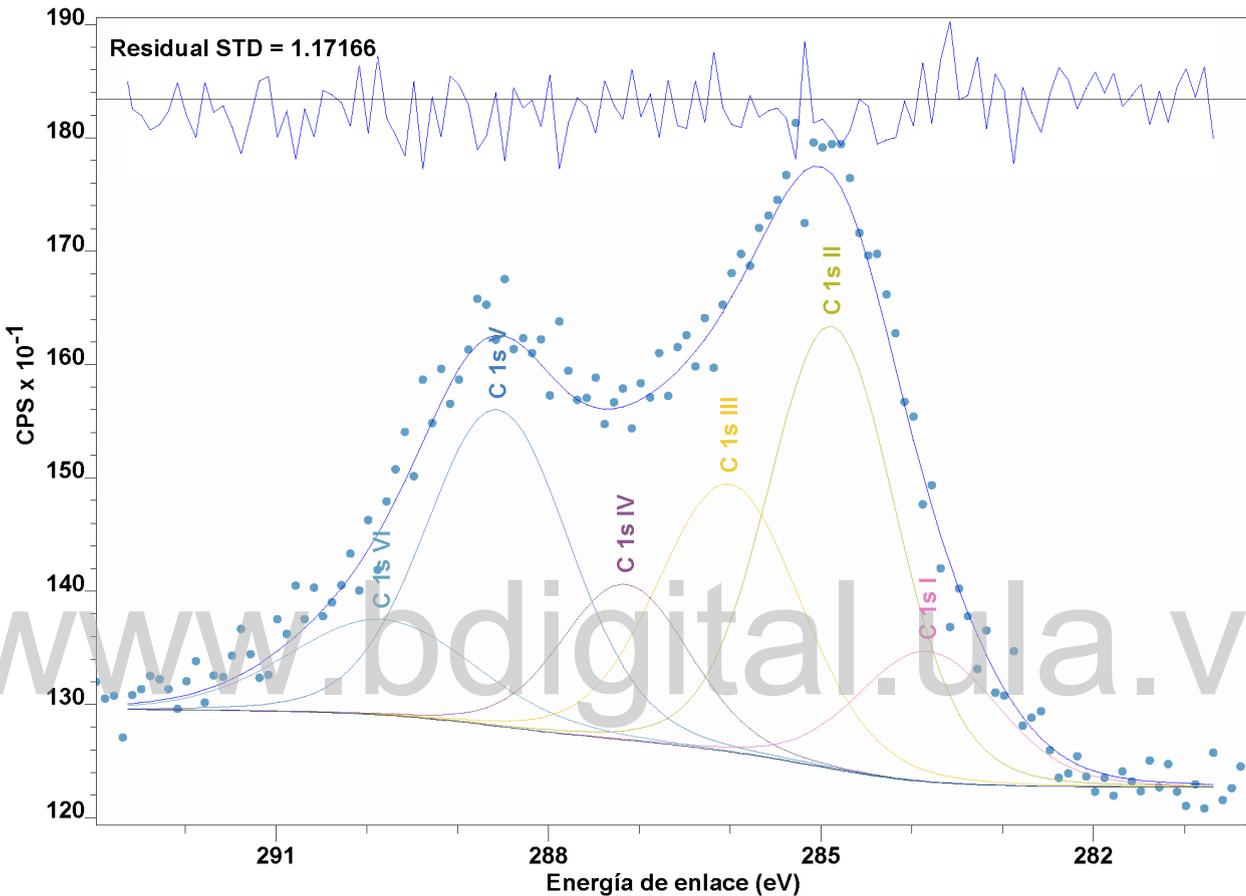


Figura 8.1: Modelo espectral propuesto para el C 1s CAT1.

Tabla 8.1: Resultados del ajuste espectral para el C 1s CAT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	283,82	1,81	231,42
C 1s II	284,88	1,66	718,11
C 1s III	286,01	1,84	481,98
C 1s IV	287,15	1,64	250,93
C 1s V	288,56	1,86	577,02
C 1s VI	289,83	2,40	224,62

Tabla 8.2: Identificación y concentración preliminar para el modelo C 1s CAT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
C 1s I	283,76	SiC	9,20	283,80 [58], [59]
C 1s II	284,80	C_nH_n	23,84	284,40 [60], [59]
C 1s III	285,83	CO/Co	24,14	285,7 [61], [59]
C 1s IV	286,91	Co-CH ₃ -NO ₃	8,47	286,9[62], [59]
C 1s V	288,46	Co-(CO) ₃ -NO	25,53	288,2 [63], [59]
C 1s VI	289,80	Co-(CO) ₃	8,83	289,4 [64], [59]

8.2.2. Cobalto Co 2p CAT1

Tabla 8.3: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p CAT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (0) 2p 3/2	778,76	2,50	4592,59
Co (0) 2p 1/2	793,31	2,50	1974,81
Co (+3) 2p 3/2	779,76	2,40	12143,46
Co (+3) 2p 1/2	794,99	2,32	5221,69
Co (+2) 2p 3/2 I	780,81	2,47	17305,23
Co (+2) 2p 1/2 I	796,57	2,50	8107,36
Co (+2) 2p 3/2 II	782,02	2,28	8671,52
Co (+2) 2p 1/2 II	798,08	2,48	4335,76
Co 2p 3/2 SS I	783,49	2,50	7132,76
Co 2p 3/2 SS II	785,31	2,50	7604,96
Co 2p 3/2 SS III	786,88	2,50	7976,92
Co 2p 3/2 SS IV	788,76	2,50	5671,24
Co 2p 3/2 SS V	790,90	2,50	3549,74
Co 2p 1/2 SS I	800,38	2,50	2686,89
Co 2p 1/2 SS II	802,34	2,31	4246,18
Co 2p 1/2 SS III	803,98	2,16	2473,63
Co 2p 1/2 SS IV	805,75	2,04	1152,91
Co L3M23M45 I	771,44	4,39	6781,75
Co L3M23M45 II	775,89	5,64	12829,20

Tabla 8.4: Identificación y concentración preliminar para el modelo Co 2p CAT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,81	CoO	40,52	780,0-781,2[65], [66], [67], [59]
Co (+2) 2p 3/2 II	782,02	Co(OH) ₂	20,30	782,1[67], [68], [59]
Co (0) 2p 3/2	778,76	Co metálico	10,75	777,9-779,0[69], [59]
Co (+3) 2p 3/2	779,76	Co ₃ O ₄	28,43	779,3-779,9 [70], [59]

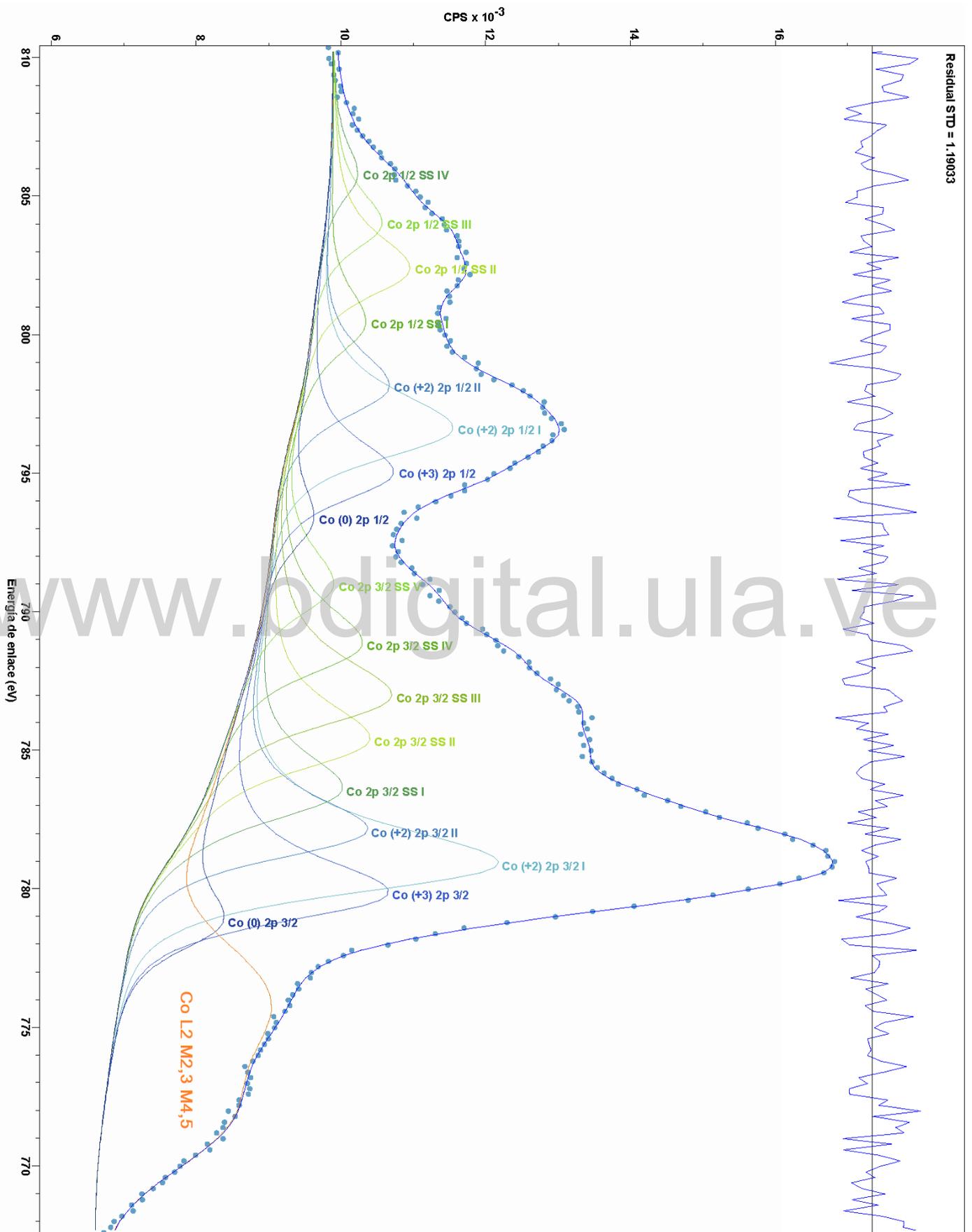


Figura 8.2: Modelo espectral propuesto para el Co 2p CAT1.

8.2.3. Nitrógeno N 1s

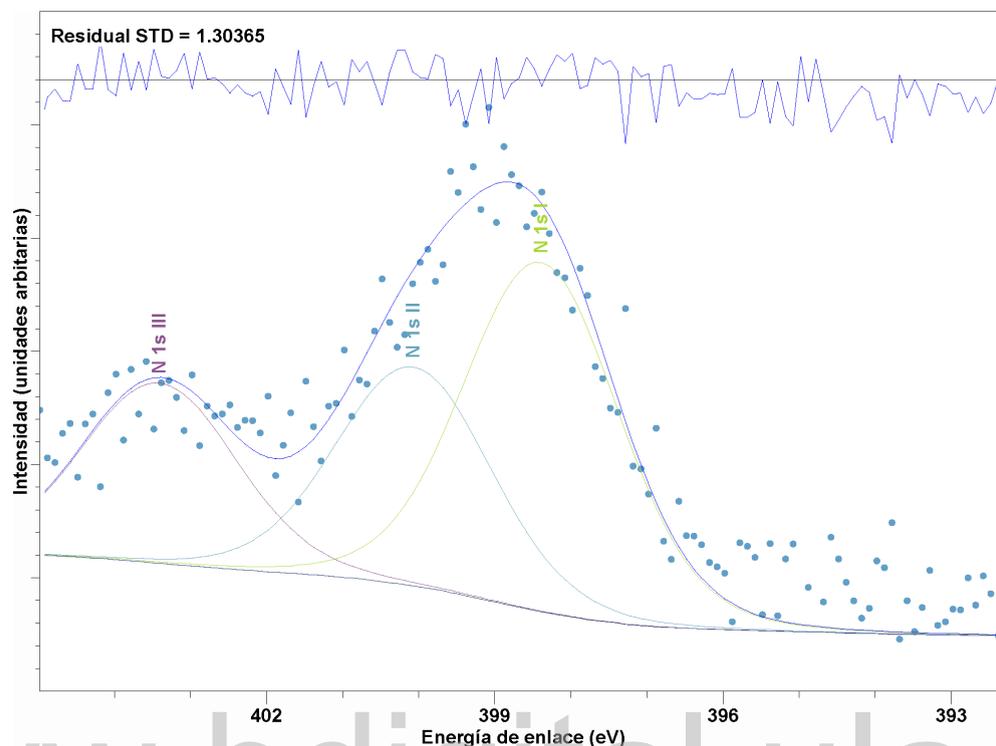


Figura 8.3: Modelo espectral propuesto para el N 1s CAT1.

Tabla 8.5: Resultados del ajuste espectral para el N 1s CAT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	398,39	2,40	1250,59
N 1s II	400,07	2,40	784,17
N 1s III	403,41	2,40	645,52

Tabla 8.6: Identificación y concentración preliminar para el modelo N 1s CAT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
N 1s I	398,39	NH ₃ , organometálico (Si ₃ N ₄)	46,66	399,0 (398,30) [59]
N 1s II	400,07	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	29,26	400,0 [71], [59]
N 1s III	403,41	nitritos (NO ₂)	24,08	403,50 [59]

8.2.4. Oxígeno O 1s CAT1

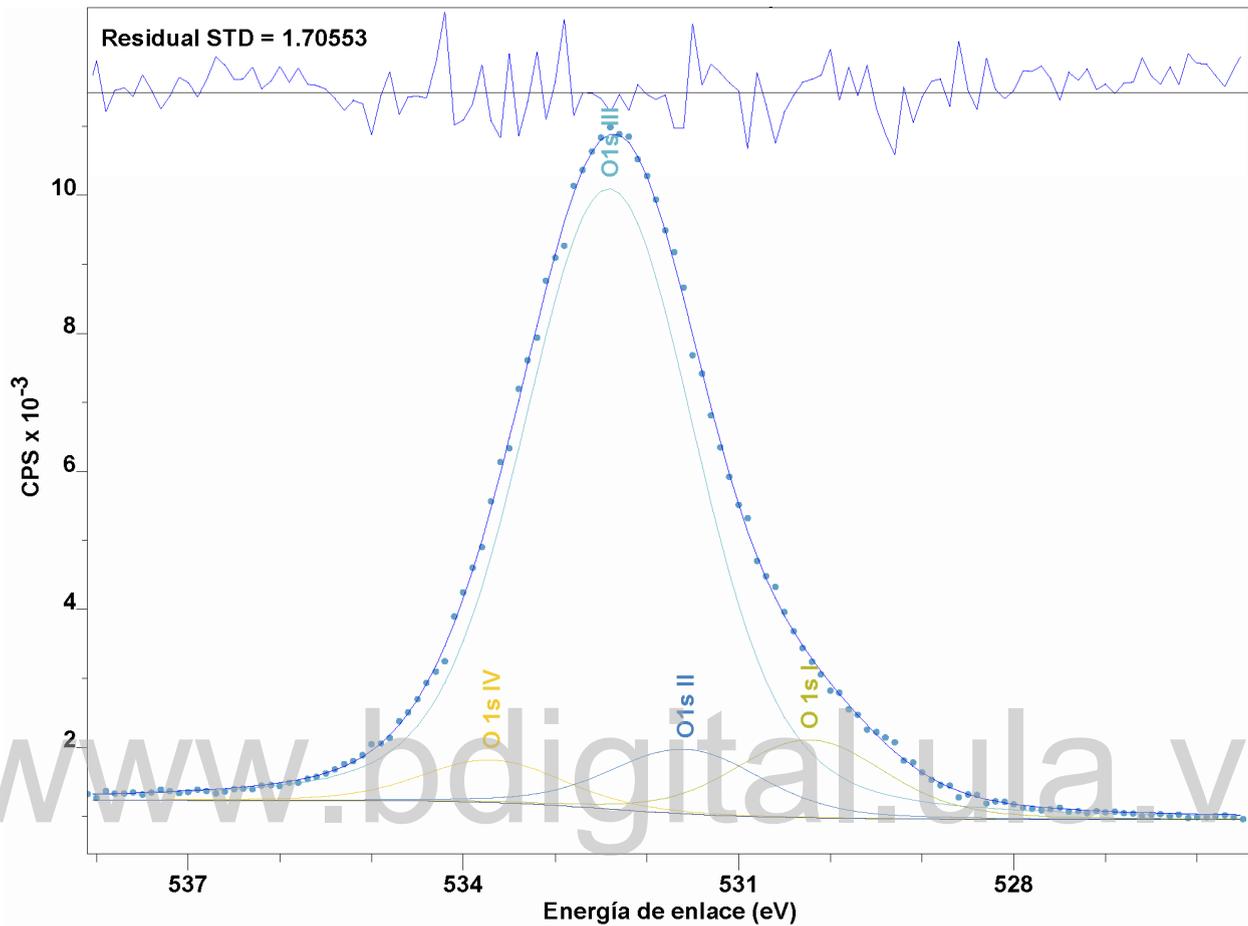


Figura 8.4: Modelo espectral propuesto para el O 1s CAT1.

Tabla 8.7: Resultados del ajuste espectral para el O 1s CAT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	530,23	1,93	2504,66
O 1s II	531,58	1,92	2070,30
O 1s III	532,41	2,22	23783,58
O 1s IV	533,69	1,80	1275,58

Tabla 8.8: Identificación y concentración preliminar para el modelo O 1s CAT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
O 1s I	530,23	CoO	8,45	530,20 [72], [67], [70]
O 1s II	531,58	Co ₃ O ₄ , Co(OH) ₂ y Co(CO) ₃	6,99	531,40 [67], [64], [70]
O 1s III	532,41	SiO ₂	80,26	532,50 [73], [74], [75]
O 1s IV	533,69	ácidos, silanos, siloxanos o silanoles	4,30	533,80 [76], [77]

8.2.5. Silicio Si 2s CAT1

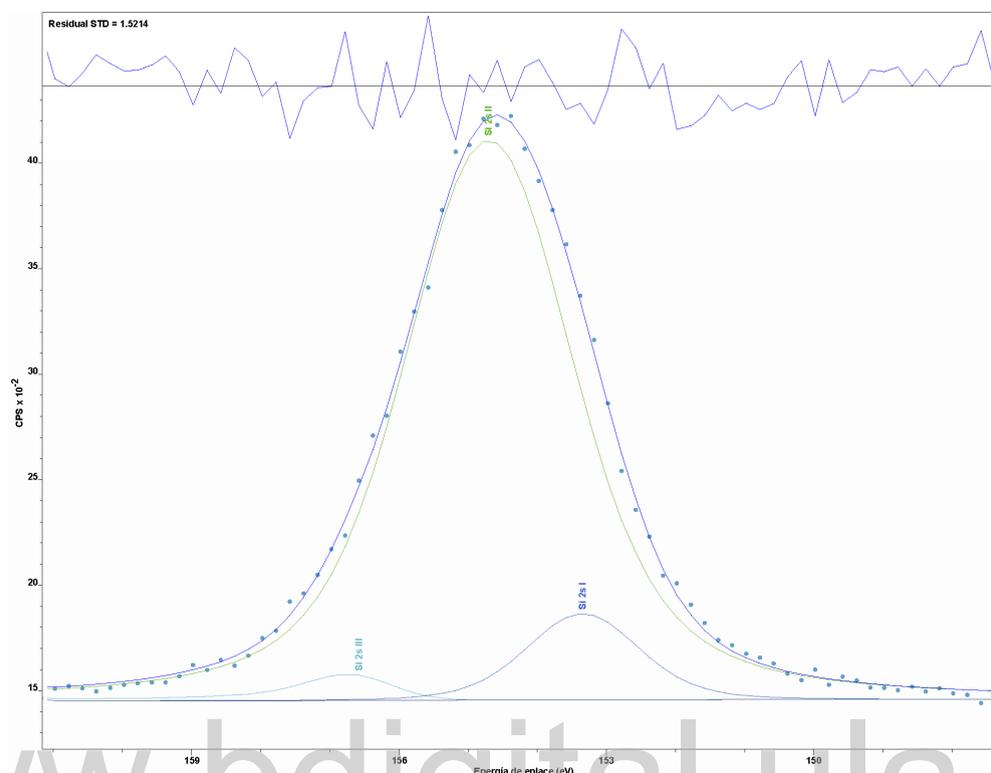


Figura 8.5: Modelo espectral propuesto para el Si 2s CAT1.

Tabla 8.9: Resultados del ajuste espectral para el Si 2s CAT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2s I	153,35	1,90	879,03
Si 2s II	154,70	2,90	9830,85
Si 2s III	156,58	1,44	303,87

Tabla 8.10: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2s CAT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2s I	153,35	óxidos no estequiométricos, silanoles o silicatos	7,98	153,40 [78], [79], [80], [59]
Si 2s II	154,70	SiO ₂	89,26	154,70 [81], [73], [59]
Si 2s III	156,58	SiO ₂ (cuarzo)	2,76	155,30 [79], [59]

8.2.6. Silicio Si 2p CAT1

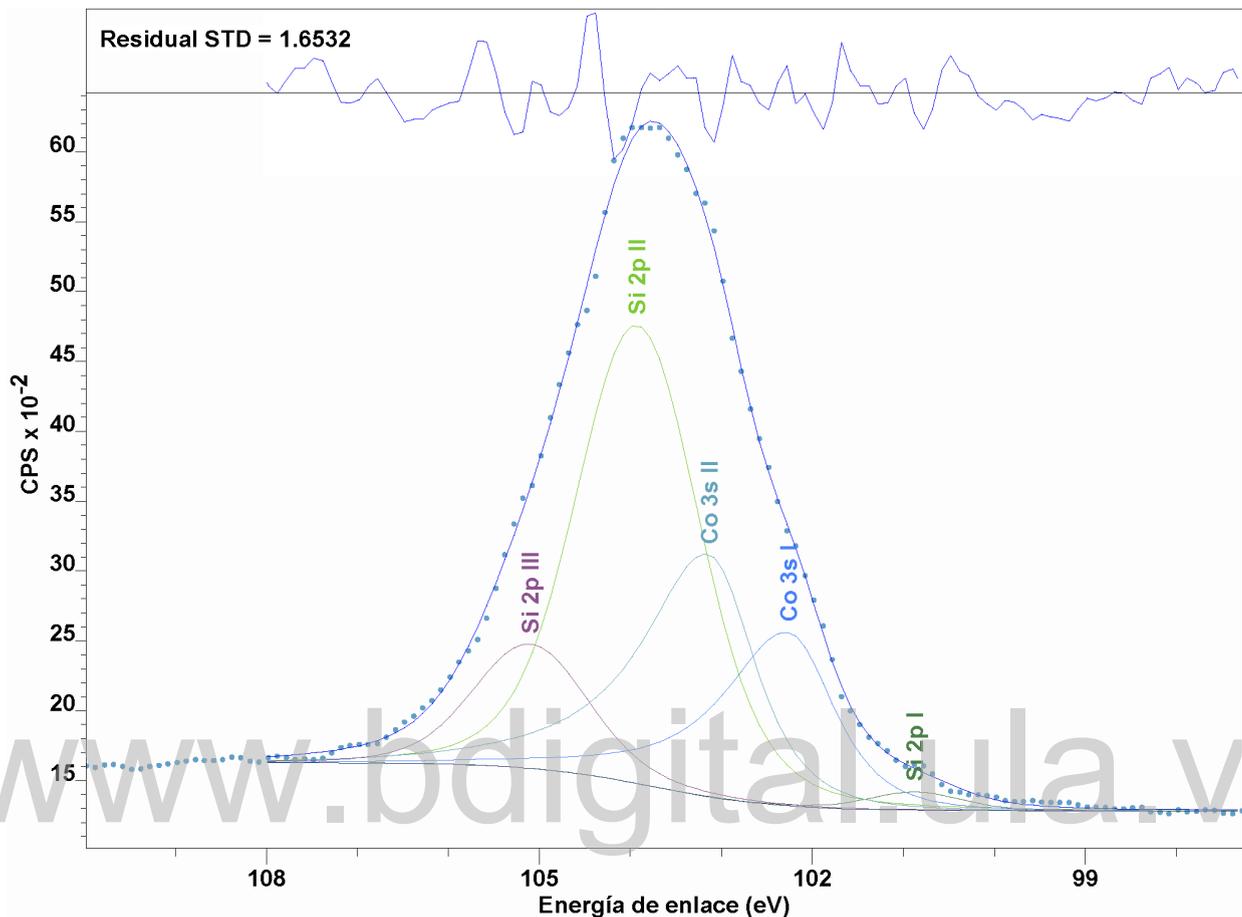


Figura 8.6: Modelo espectral propuesto para el Si 2p CAT1.

Tabla 8.11: Resultados del ajuste espectral para el Si 2p CAT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2p I	100,87	1,20	178,22
Si 2p II	103,92	1,60	6026,44
Co 3s II	103,13	1,20	3178,62
Co 3s I	102,26	1,20	2275,25
Si 2p III	105,10	1,48	1518,15

Tabla 8.12: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2p CAT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2p I	100,87	silanos	1,35	100,90 [82]
Si 2p II	103,92	SiO ₂	45,76	103,90 [83], [84], [85]
Co 3s II	103,13	CoO, Co(OH) ₂ y CoO(OH)	24,11	103,10[86], [87]
Co 3s I	102,26	Co ₃ O ₄	17,25	102,20[87]
Si 2p III	105,10	SiF ₄ /Si (Pb 5p 1/2)	11,53	105,0 [85]

8.3. Resultados de la muestra bajo tratamiento térmico a 362°C CAT2

8.3.1. Carbono C 1s CAT2

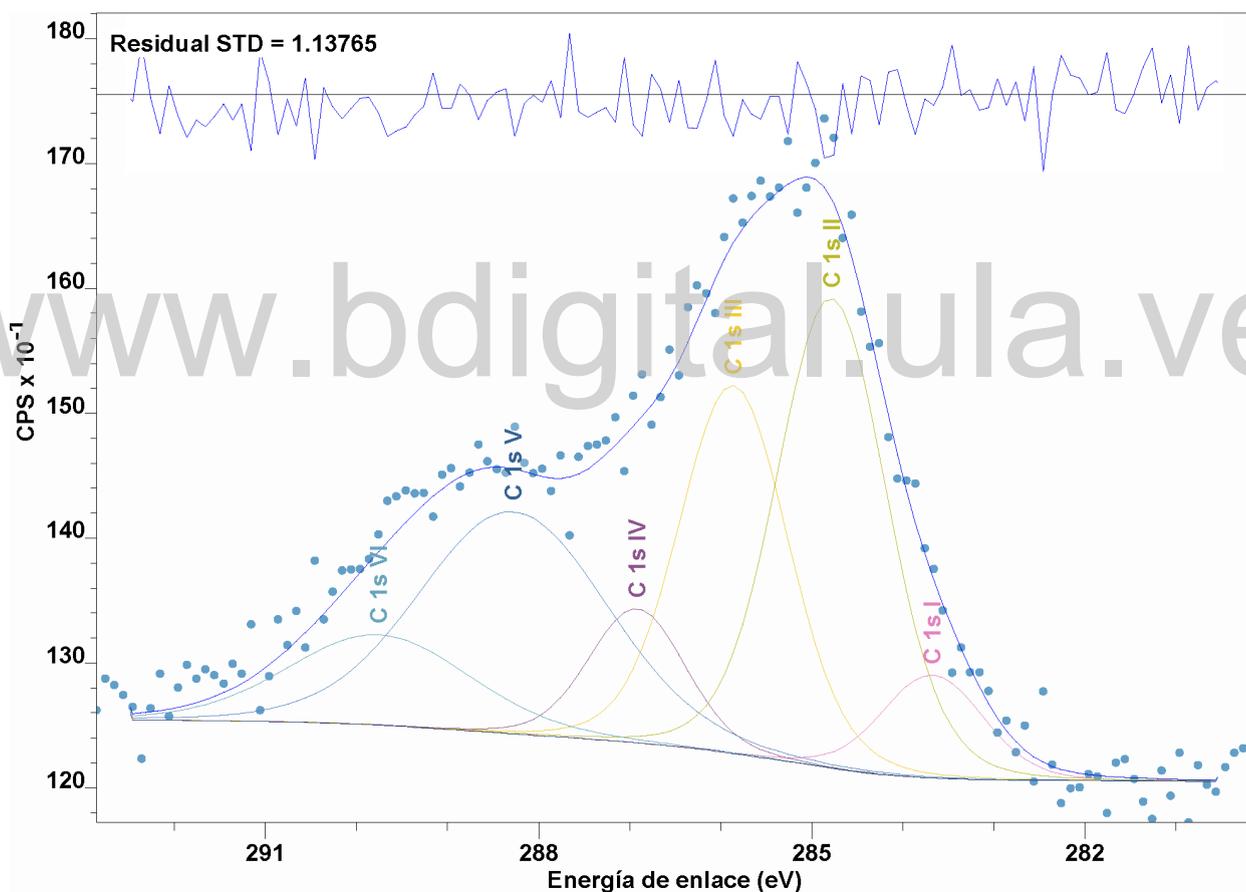


Figura 8.7: Modelo espectral propuesto para el C 1s CAT2.

Tabla 8.13: Resultados del ajuste espectral para el C 1s CAT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	283,67	1,31	119,96
C 1s II	284,78	1,41	590,39
C 1s III	285,86	1,41	460,48
C 1s IV	286,92	1,25	148,51
C 1s V	288,28	2,54	481,31
C 1s VI	289,75	2,34	188,24

Tabla 8.14: Identificación y concentración preliminar para el modelo C 1s CAT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
C 1s I	283,67	SiC	6,03	283,80 [58], [59]
C 1s II	284,78	C_nH_n	29,68	284,40 [60], [59]
C 1s III	285,86	CO/Co	23,15	285,7 [61], [59]
C 1s IV	286,92	Co-CH ₃ -NO ₃	7,47	286,9 [62], [59]
C 1s V	288,28	Co-(CO) ₃ -NO	24,20	288,2 [63], [59]
C 1s VI	289,75	Co-(CO) ₃	9,46	289,4 [64], [59]

www.bdigital.ula.ve

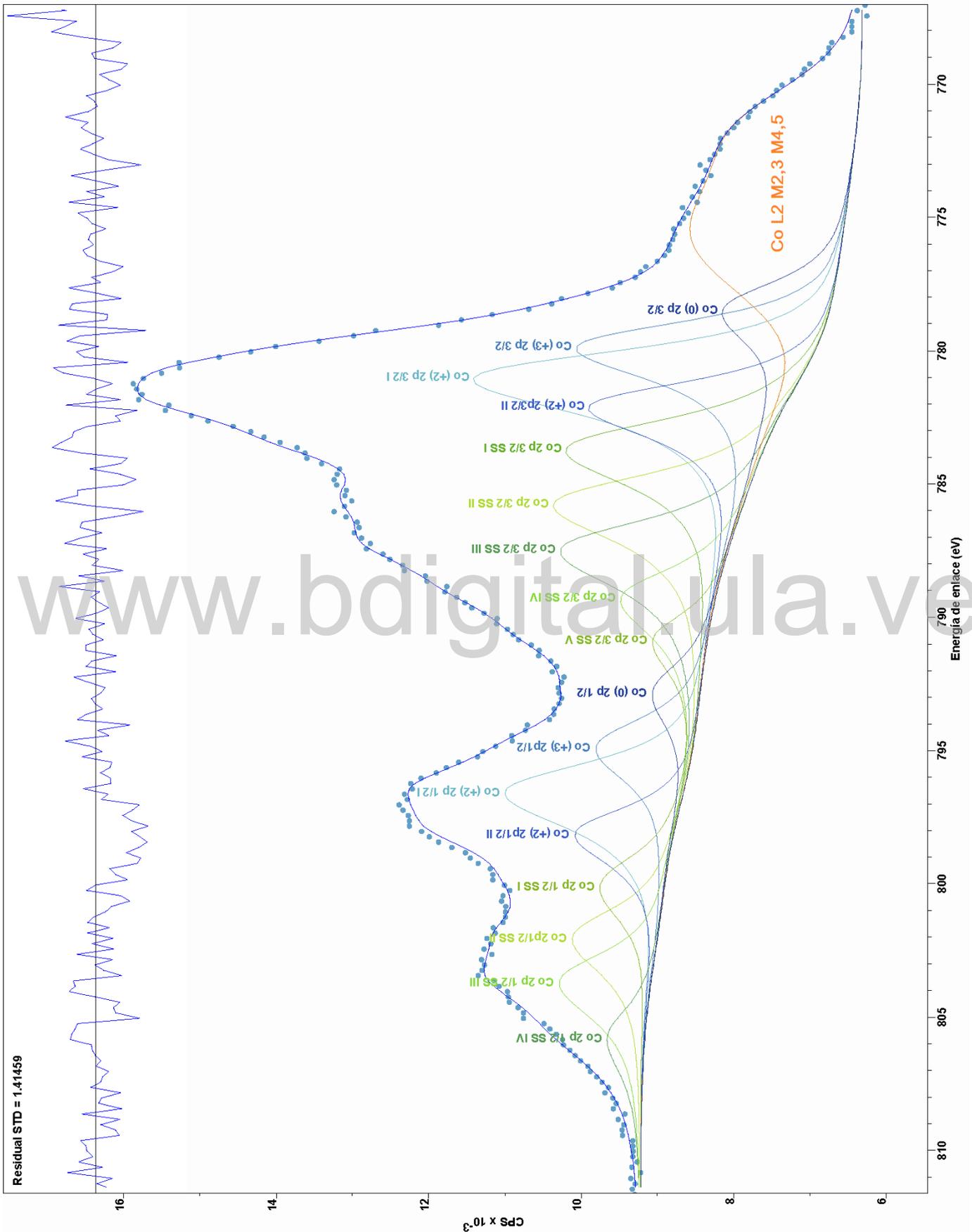


Figura 8.8: Modelo espectral propuesto para el Co 2p CAT2.

8.3.2. Cobalto Co 2p CAT2

Tabla 8.15: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p CAT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (0) 2p 3/2	778,45	2,50	5349,63
Co (0) 2p 1/2	792,82	2,50	2300,34
Co (+2) 2p 3/2 I	780,97	2,43	15908,33
Co (+2) 2p 1/2 I	796,54	2,50	8579,61
Co (+2) 2p3/2 II	782,05	2,10	8219,28
Co (+2) 2p1/2 II	798,10	2,16	4109,64
Co (+3) 2p 3/2	779,81	2,25	10835,61
Co (+3) 2p 1/2	794,86	2,50	4659,31
Co 2p 3/2 SS I	783,63	2,50	9909,84
Co 2p 3/2 SS II	785,70	2,50	9518,95
Co 2p 3/2 SS III	787,42	2,50	8417,22
Co 2p 3/2 SS IV	789,23	2,50	4746,86
Co 2p 3/2 SS V	790,82	2,21	2419,23
Co 2p 1/2 SS I	800,06	2,50	3099,69
Co 2p1/2 SS II	802,01	2,50	4087,19
Co 2p 1/2 SS III	803,66	2,50	4406,70
Co 2p 1/2 SS IV	805,76	2,50	1809,70
Co L3M23M45 I	771,56	4,06	5231,85
Co L3M23M45 II	775,61	5,67	12350,24

Tabla 8.16: Identificación y concentración preliminar para el modelo Co 2p CAT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,97	CoO	39,46	780,0-781,2[65], [66], [67], [59]
Co (+2) 2p 3/2 II	782,05	Co(OH) ₂	20,39	782,1[67], [68], [59]
Co (0) 2p 3/2	778,45	Co metálico	13,27	777,9-779,0 [69], [59]
Co (+3) 2p 3/2	779,81	Co ₃ O ₄	26,88	779,3-779,9[70], [59]

8.3.3. Nitrógeno N 1s CAT2

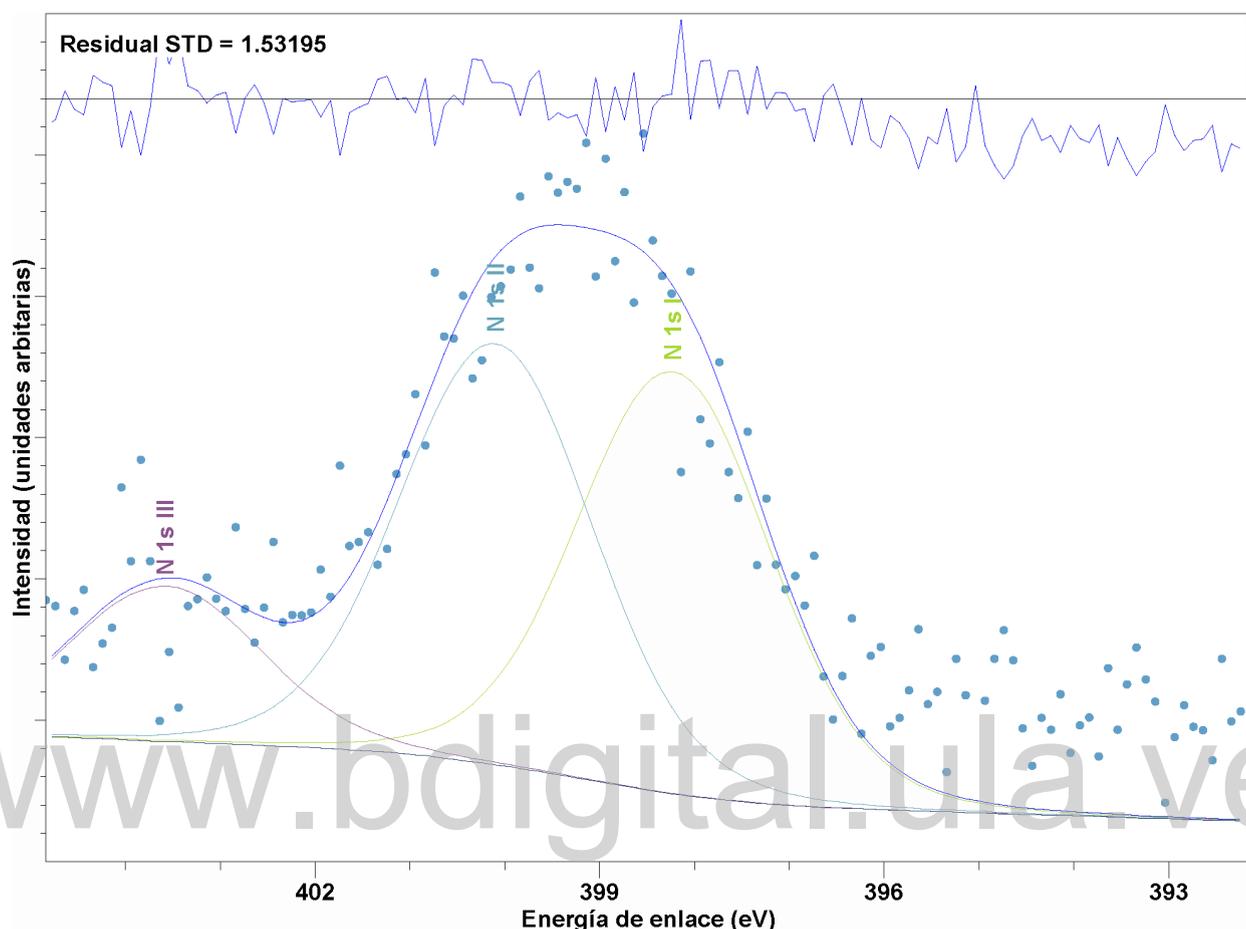


Figura 8.9: Modelo espectral propuesto para el N 1s CAT2.

Tabla 8.17: Resultados del ajuste espectral para el N 1s CAT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	398,23	2,40	934,24
N 1s II	400,10	2,40	931,56
N 1s III	403,58	2,40	343,35

Tabla 8.18: Identificación y concentración preliminar para el modelo N 1s CAT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
N 1s I	398,23	NH ₃ , organometálico	42,29	399,0 [59]
N 1s II	400,10	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	42,17	400,0 [71], [59]
N 1s III	403,58	nitritos (NO ₂)	15,54	403,50[59]

8.3.4. Oxígeno O 1s CAT2

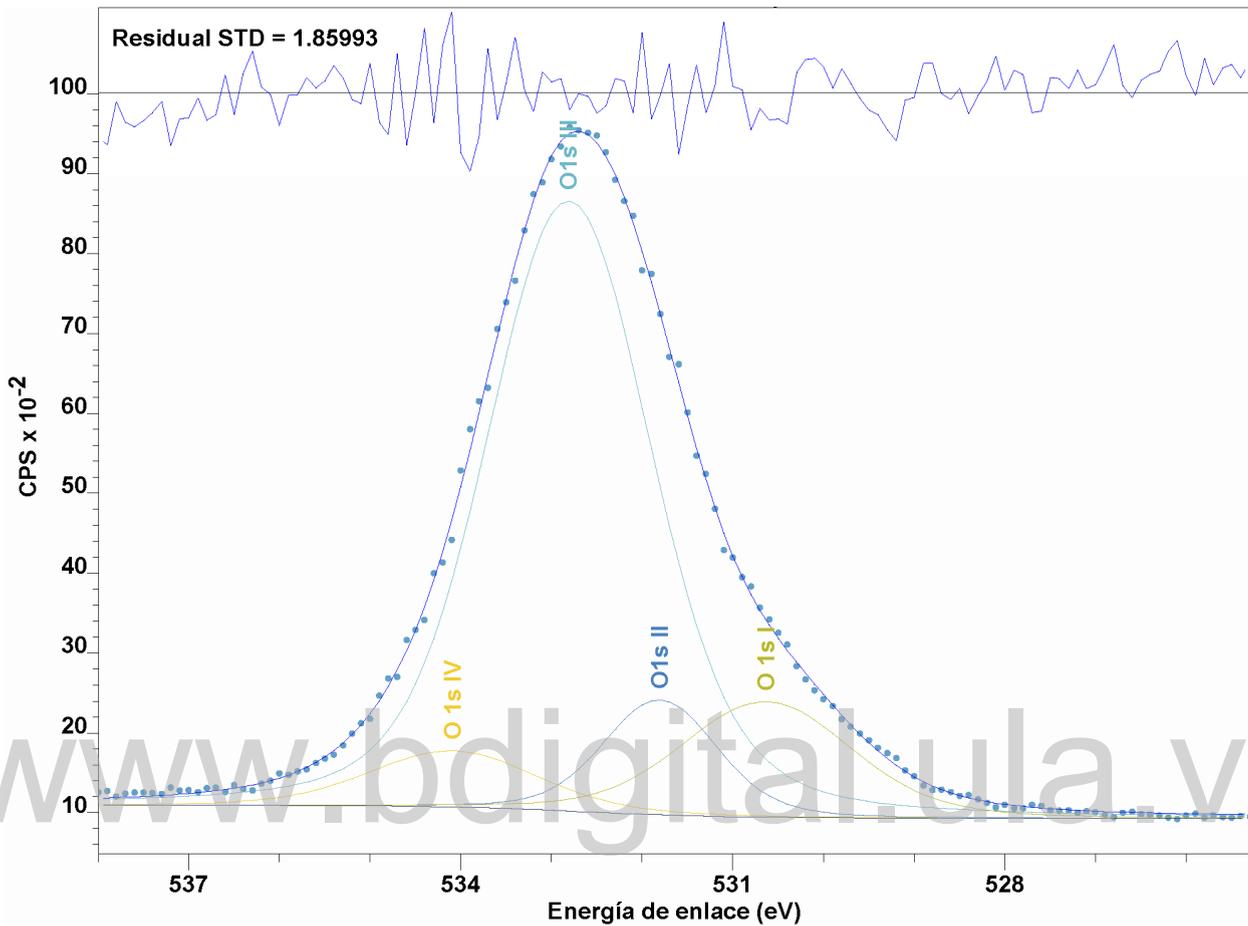


Figura 8.10: Modelo espectral propuesto para el O 1s CAT2.

Tabla 8.19: Resultados del ajuste espectral para el O 1s CAT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	530,64	2,21	3676,40
O 1s II	531,81	1,47	2438,89
O 1s III	532,81	2,13	19394,66
O 1s IV	534,09	2,16	1747,26

Tabla 8.20: Identificación y concentración preliminar para el modelo O 1s CAT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
O 1s I	530,64	CoO	13,49	530,40 [72], [67], [70]
O 1s II	531,81	Co ₃ O ₄ , Co(OH) ₂ , Co(CO) ₃ y Co(NO) ₃	8,95	531,40-531,70 [67], [64], [70], [86]
O 1s III	532,81	SiO ₂	71,15	532,50 [73], [74], [75]
O 1s IV	534,09	ácidos, silanos, siloxanos o silanoles	6,41	533,80 [76], [77]

8.3.5. Silicio Si 2s CAT2

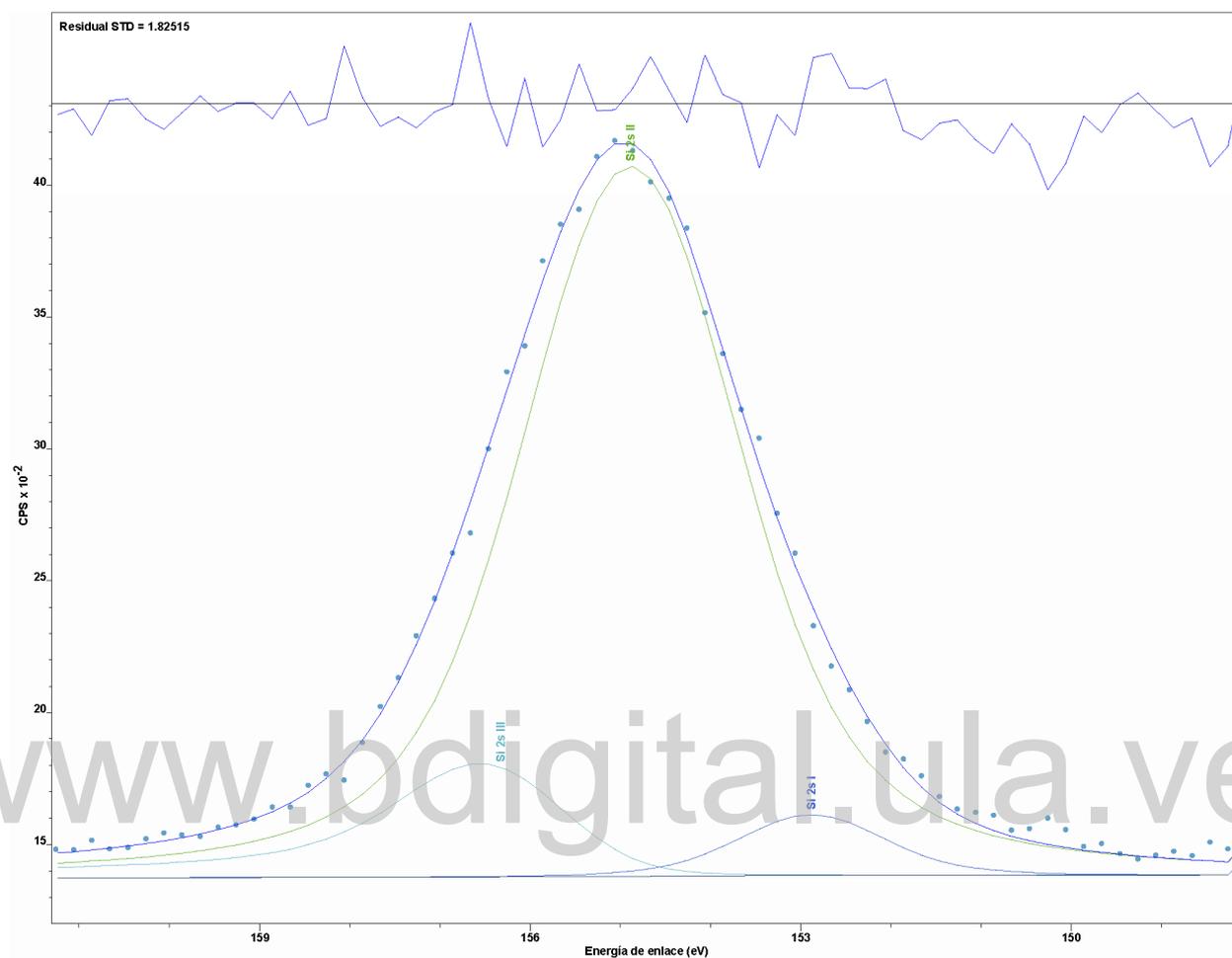


Figura 8.11: Modelo espectral propuesto para el Si 2s CAT2.

Tabla 8.21: Resultados del ajuste espectral para el Si 2s CAT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2s I	152,88	1,90	495,48
Si 2s II	154,88	2,90	9968,0
Si 2s III	156,32	2,09	1523,44

Tabla 8.22: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2s CAT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2s I	152,88	SiO _x /Si, silanoles o silicatos	4,13	153,40 [88], [89], [59]
Si 2s II	155,08	SiO ₂	83,16	154,70 [81], [73], [59]
Si 2s III	156,16	(cuarzo)	12,71	155,30 [59]

8.3.6. Silicio Si 2p CAT2

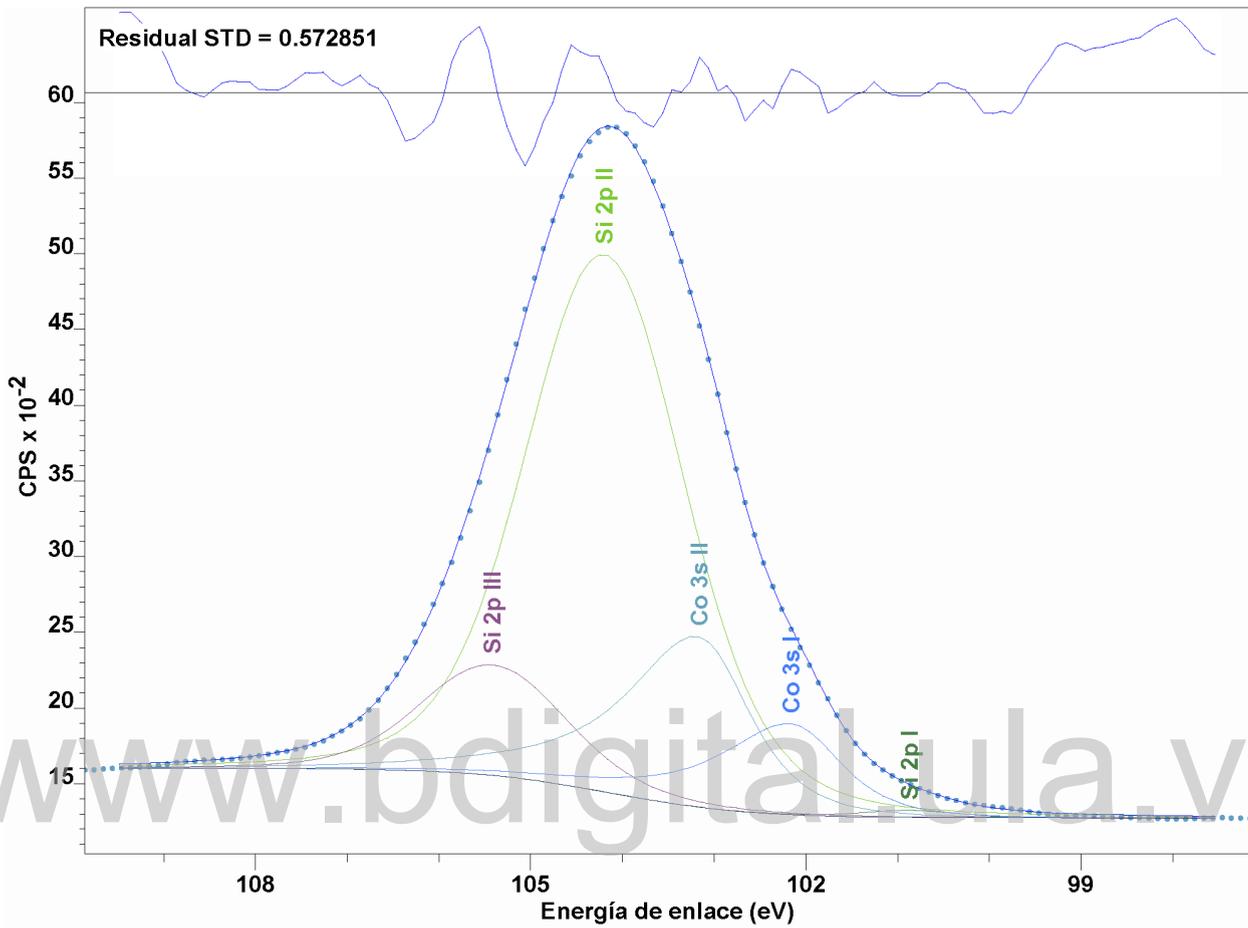


Figura 8.12: Modelo espectral propuesto para el Si 2p CAT2.

Tabla 8.23: Resultados del ajuste espectral para el Si 2p CAT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2p I	100,87	1,23	65,77
Si 2p II	104,20	2,05	8368,98
Co 3s II	103,16	1,32	2262,59
Co 3s I	102,15	1,31	1194,04
Si 2p III	105,42	1,86	1560,50

Tabla 8.24: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2p CAT2,

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2p I	100,87	silanoles	0,49	100,90[82]
Si 2p II	104,20	SiO ₂	62,23	103,90 [83], [84]
Co 3s II	103,16	CoO, Co(OH) ₂ y CoO(OH)	16,80	103,10[87]
Co 3s I	102,15	Co ₃ O ₄	8,87	102,20[87]
Si 2p III	105,42	SiO ₂ , SiF ₄ /Si (Pb 5p 1/2)	11,60	105,0 [83], [84]

8.4. Resultados de la muestra bajo tratamiento térmico a 465°C CAT3

8.4.1. Carbono C 1s CAT3

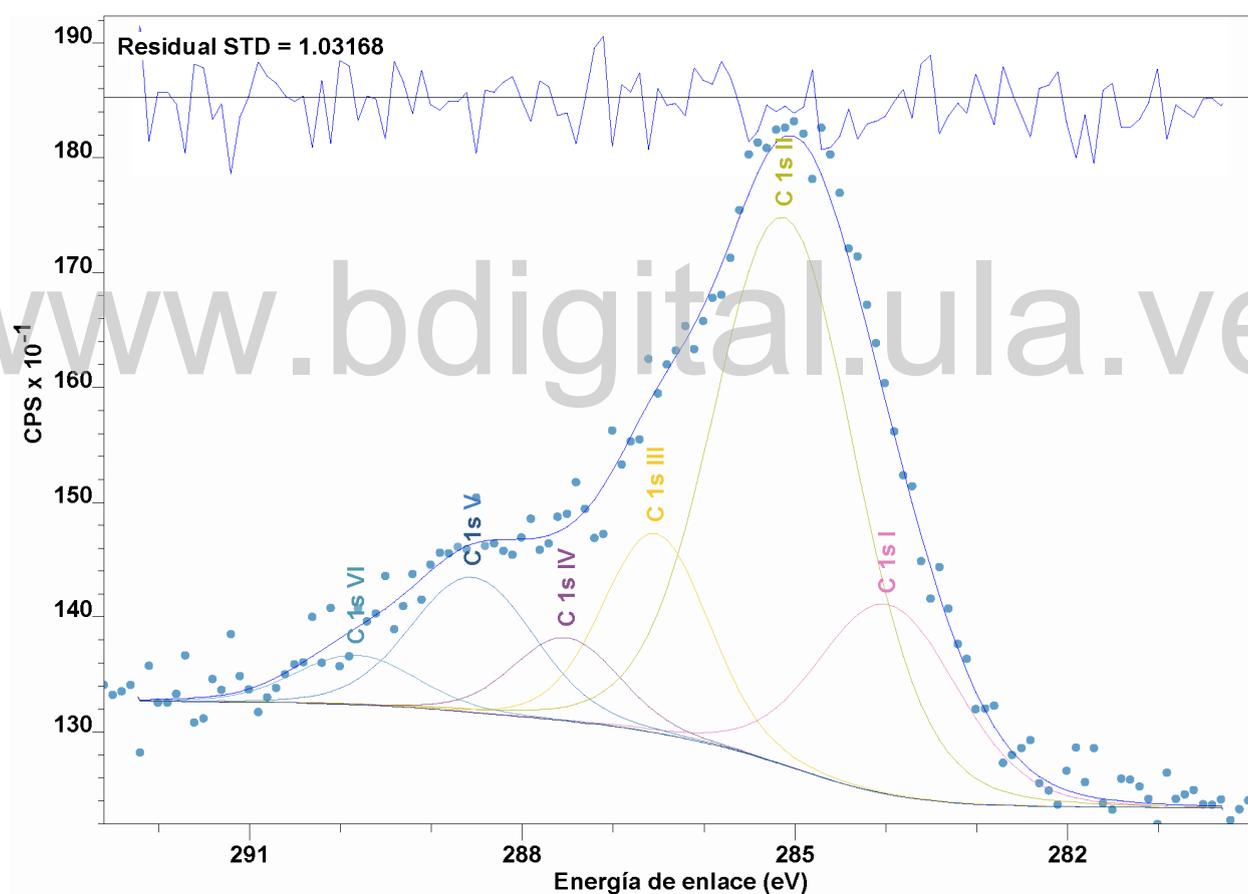


Figura 8.13: Modelo espectral propuesto para el C 1s CAT3.

Tabla 8.25: Resultados del ajuste espectral para el C 1s CAT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	283,98	1,81	331,58
C 1s II	285,12	1,84	974,30
C 1s III	286,53	1,38	265,76
C 1s IV	287,52	1,36	109,71
C 1s V	288,55	1,59	208,16
C 1s VI	289,83	1,54	74,29

Tabla 8.26: Identificación y concentración preliminar para el modelo C 1s CAT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
C 1s I	283,98	SiC	16,88	283,80 [58], [59]
C 1s II	285,12	C_nH_n	49,61	284,40 [60], [59]
C 1s III	286,53	CO/Co	13,53	285,7 [61], [59]
C 1s IV	287,52	Co-CH ₃ -NO ₃	5,59	286,9 [62], [59]
C 1s V	288,55	Co-(CO) ₃ -NO	10,60	288,2 [63], [59]
C 1s VI	289,83	Co-(CO) ₃	3,78	289,4 [64], [59]

www.bdigital.ula.ve

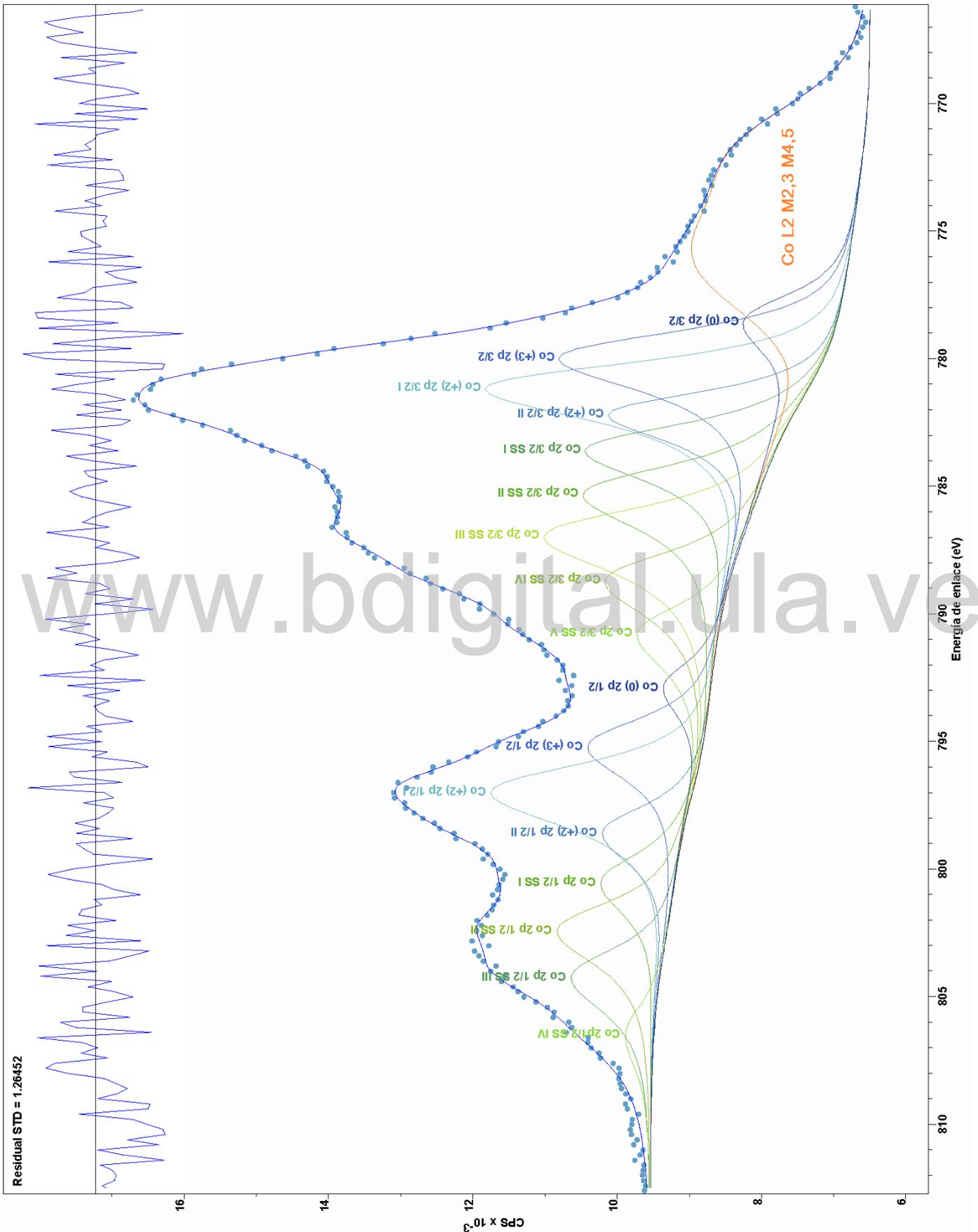


Figura 8.14: Modelo espectral propuesto para el Co 2p CAT3.

8.4.2. Cobalto Co 2p CAT3

Tabla 8.27: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p CAT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (0) 2p 3/2	778,50	2,50	4938,96
Co (0) 2p 1/2	792,86	2,21	2123,75
Co (+3) 2p 3/2	779,90	2,42	13549,15
Co (+3) 2p 1/2	795,16	2,50	5826,13
Co (+2) 2p 3/2 I	781,09	2,29	15638,27
Co (+2) 2p 1/2 I	796,95	2,50	10237,82
Co (+2) 2p 3/2 II	782,11	1,92	7518,02
Co (+2) 2p 1/2 II	798,53	2,29	3759,01
Co 2p 3/2 SS I	783,51	2,22	8958,50
Co 2p 3/2 SS II	785,23	2,50	9282,56
Co 2p 3/2 SS III	786,88	2,50	10555,89
Co 2p 3/2 SS IV	788,63	2,5	6587,28
Co 2p 3/2 SS V	790,72	2,50	4297,44
Co 2p 1/2 SS I	800,49	2,50	3737,52
Co 2p 1/2 SS II	802,38	2,50	5581,39
Co 2p 1/2 SS III	804,21	2,50	4489,04
Co 2p 1/2 SS IV	806,44	2,50	1450,36
Co L3M23M45 I	771,70	4,49	6892,59
Co L3M23M45 II	775,97	5,70	13310,15

Tabla 8.28: Identificación y concentración preliminar para el modelo Co 2p CAT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	781,09	CoO	37,55	780,0-781,2[65], [66], [67], [59]
Co (+2) 2p 3/2 II	782,11	Co(OH) ₂	18,05	781,2-782,2[67], [68], [59]
Co (0) 2p 3/2	778,50	Co metálico	11,86	777,9-779,0[69], [59]
Co (+3) 2p 3/2	779,90	Co ₃ O ₄	32,54	779,3-779,9[70], [59]

8.4.3. Nitrógeno N 1s CAT3

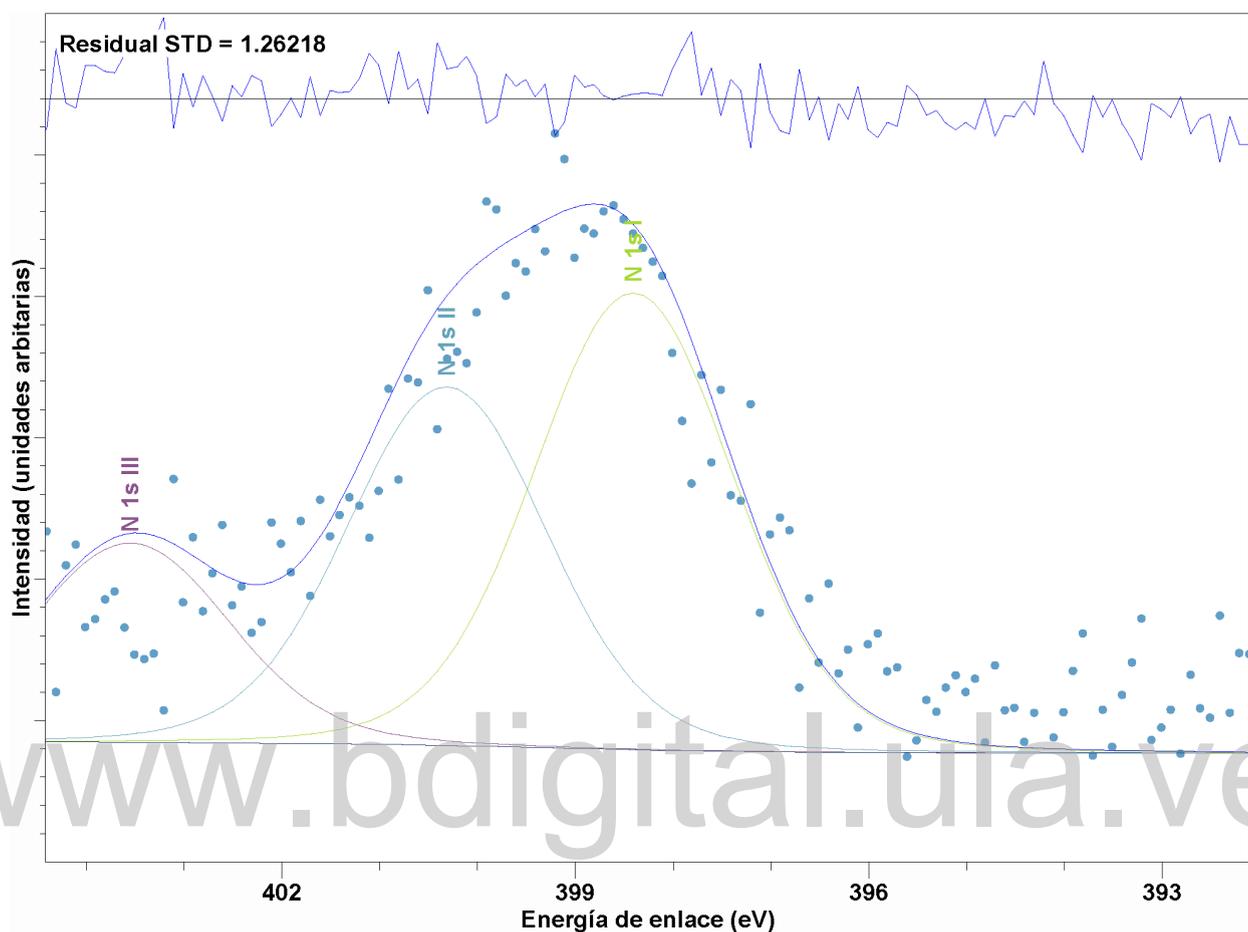


Figura 8.15: Modelo espectral propuesto para el N 1s CAT3.

Tabla 8.29: Resultados del ajuste espectral para el N 1s CAT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	398,40	2,40	1031,20
N 1s II	400,32	2,40	809,46
N 1s III	403,55	2,40	449,79

Tabla 8.30: Identificación y concentración preliminar para el modelo N 1s CAT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
N 1s I	398,40	NH ₃ , organometálico	45,02	399,0 [59]
N 1s II	400,32	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	35,34	400,0 [71], [59]
N 1s III	403,55	nitritos (NO ₂)	19,64	403,50 [59]

8.4.4. Oxígeno O 1s CAT3

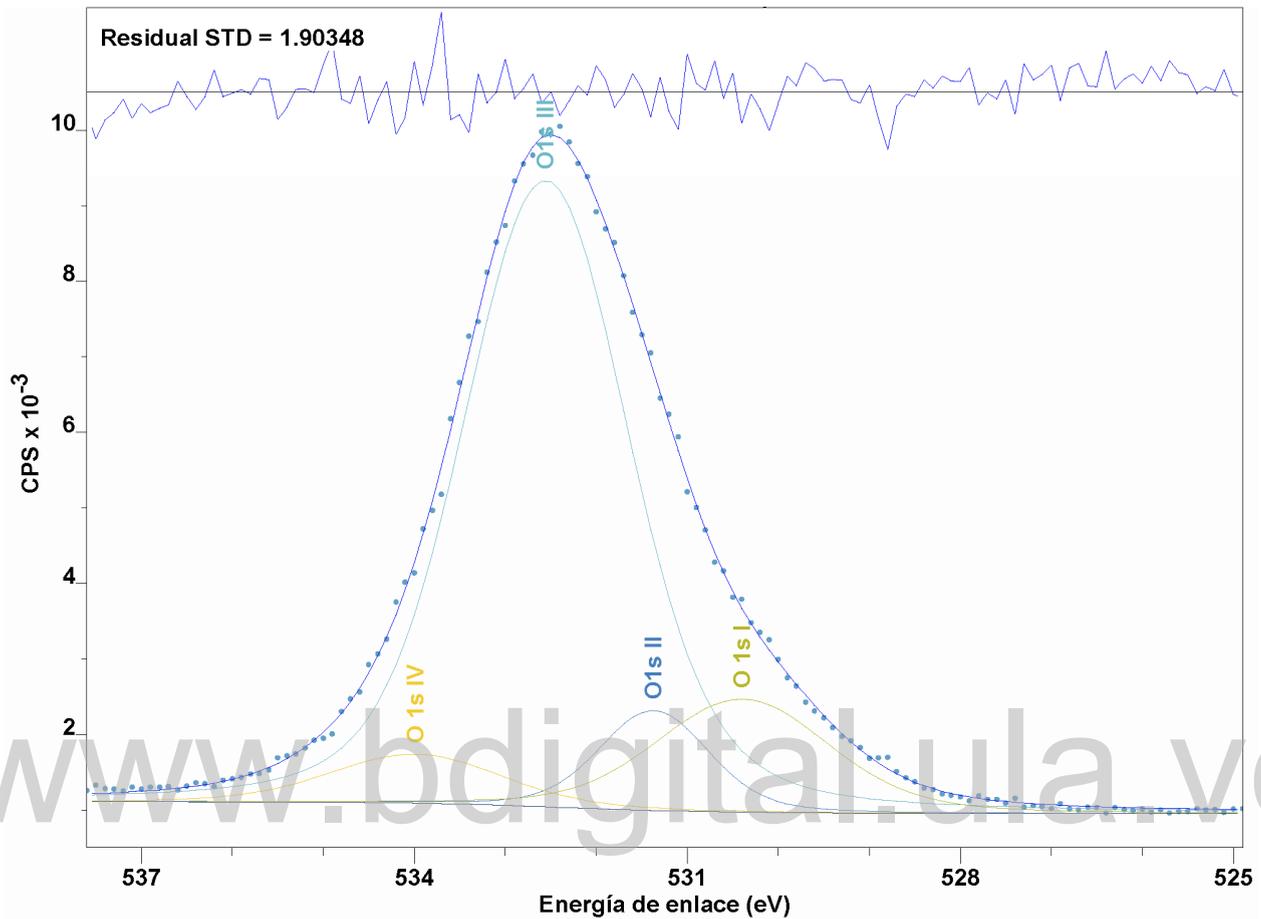


Figura 8.16: Modelo espectral propuesto para el O 1s CAT3.

Tabla 8.31: Resultados del ajuste espectral para el O 1s CAT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	530,40	2,24	3855,37
O 1s II	531,37	1,41	2147,98
O 1s III	532,56	2,14	21155,92
O 1s IV	533,99	2,21	1643,38

Tabla 8.32: Identificación y concentración preliminar para el modelo O 1s CAT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
O 1s I	530,40	CoO	13,39	530,40[72], [67], [70]
O 1s II	531,37	Co ₃ O ₄ , Co(OH) ₂ y Co(CO) ₃	7,46	531,40[67], [64], [70]
O 1s III	532,56	SiO ₂	73,45	532,50 [73], [74], [75]
O 1s IV	533,99	ácidos, silanos, siloxanos o silanoles	5,71	533,80[76], [77]

8.4.5. Silicio Si 2s CAT3

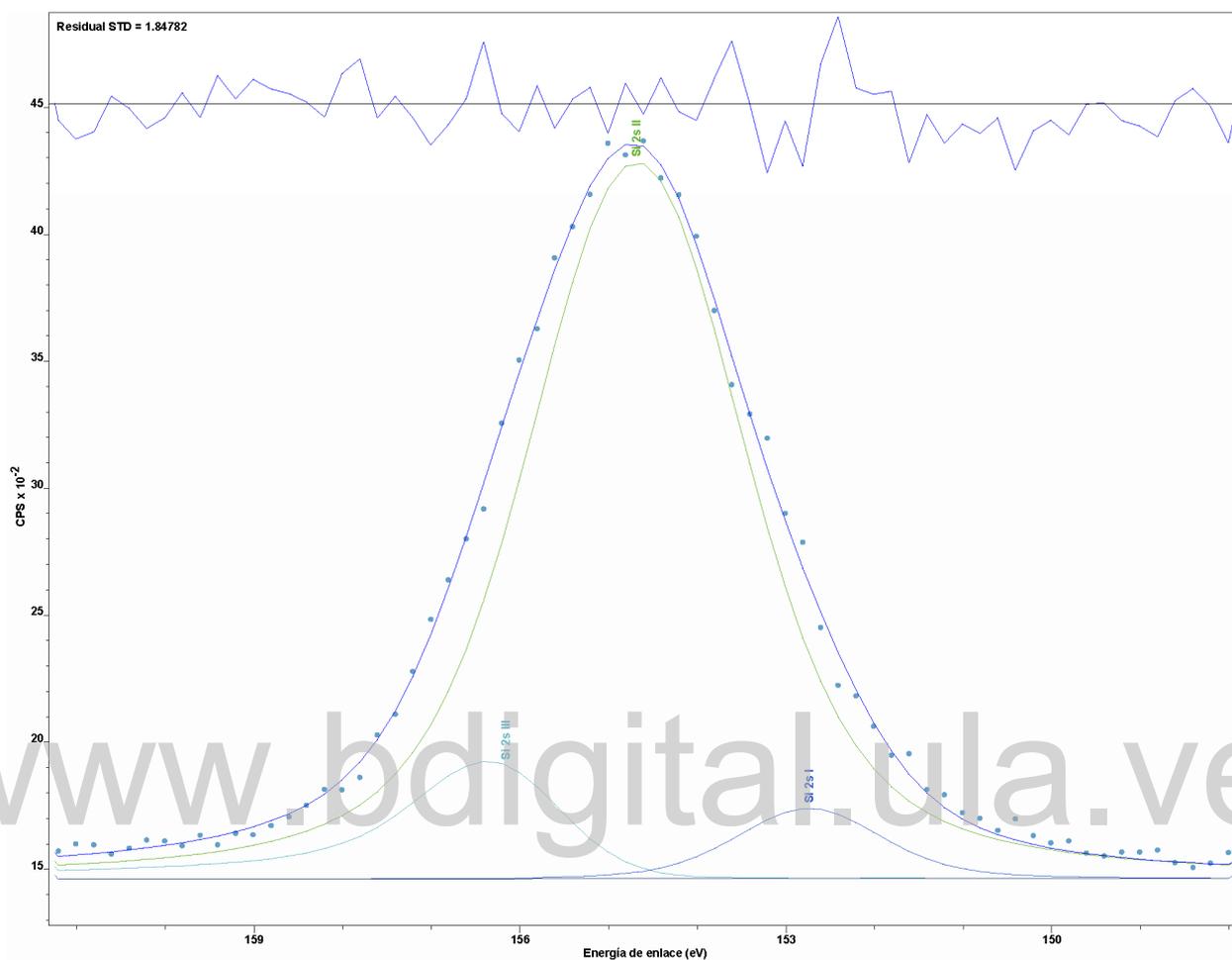


Figura 8.17: Modelo espectral propuesto para el Si 2s CAT3.

Tabla 8.33: Resultados del ajuste espectral para el Si 2s CAT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2s I	152,74	1,90	593,25
Si 2s II	154,69	2,90	10446,24
Si 2s III	156,16	1,86	1459,74

Tabla 8.34: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2s CAT3,

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2s I	153,21	SiO _x /Si, SiO ₄ silicatos	4,75	153,40 [88], [89]
Si 2s II	154,91	SiO ₂	83,58	154,70 [81], [73], [59]
Si 2s III	156,16	SiO ₂ (cuarzo)	11,68	155,30 [79], [59]

8.4.6. Silicio Si 2p CAT3

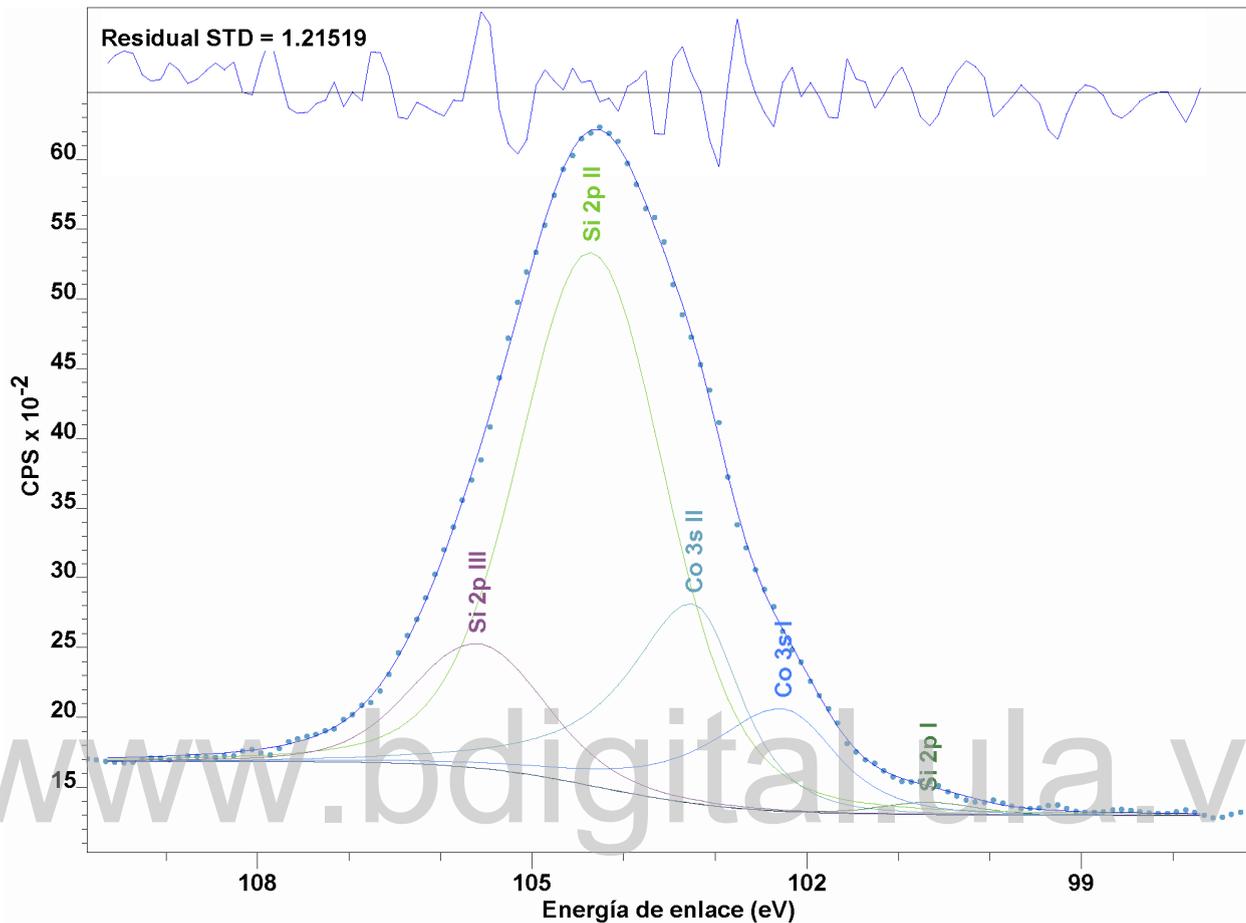


Figura 8.18: Modelo espectral propuesto para el Si 2p CAT3.

Tabla 8.35: Resultados del ajuste espectral para el Si 2p CAT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2p I	100,67	1,22	122,05
Si 2p II	104,35	1,88	8277,18
Co 3s II	103,23	1,20	2619,38
Co 3s I	102,25	1,37	1539,18
Si 2p III	105,59	1,71	1750,92

Tabla 8.36: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2p CAT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co 3s I	102,25	CoO, Co(OH) ₂ y CoO(OH)	10,75	102,20[87]
Co 3s II	103,23	Co ₃ O ₄	18,29	103,10[87]
Si 2p I	100,67	silanoles	0,85	100,90[82]
Si 2p II	104,35	SiO ₂	57,87	103,90 [84]
Si 2p III	105,59	SiF ₄ /Si (Pb 5p 1/2)	12,24	105,5[84]

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 9

Discusión y conclusiones

9.1. Caracterización preliminar del catalizador

A continuación se presenta una discusión de los resultados obtenidos en el ajuste espectral para cada elemento, donde se hace mención a los posibles compuestos asociados a cada especie atómica, las modificaciones de la composición superficial y ciertos mecanismos asociados al cambio de la temperatura. Se comenta la interacción metal-soporte y se presenta una comparación elemental entre el catalizador Co/SiO₂ sintetizado por el método de impregnación a pH 5 y el catalizador Co/SiO₂ sintetizado por el método del amonio modificado a pH 11, cuyo modelo espectral se propone en el apéndice B de este trabajo. El capítulo finaliza con las conclusiones donde se recomiendan estudios complementarios.

9.1.1. Carbono C 1s

El espectro asociado al C 1s (Figura 8.1) presentó a $T = 223\text{ °C}$ dos estructuras, la primera asociada al carbono adventicio (C 1s I), debido a hidrocarburos C_nH_n y a mayor energía de enlace, una producida por carbonatos de cobalto Co-(CO)₃ (C 1s V-VI) (Tablas 8.1 y 8.2); ello concuerda con lo reportado en el estudio previo por IRFT [11]. En el modelo espectral se han propuesto estructuras asociadas al CO adsorbido al Co (C 1s III), e igualmente carburos de silicio (C 1s I), la región intermedia entre las estructuras principales (C 1s IV) puede deberse a compuestos organometálicos, formados durante la descomposición de la sal precursora. Al aumentar la temperatura (a 365-465°C), los espectros sucesivos Figura 8.7 (Tablas 8.13 y 8.14) y Figura 8.13 (Tablas 8.25 y 8.26) están conformados por una única estructura principal (C 1s II), las contribuciones a mayores energías de enlace se reducen, debido a la desorción y descomposición térmica de los compuestos carbonáceos; sin embargo prevalecen contribuciones de organometálicos a $T = 465\text{ °C}$ (C 1s III-VI).

9.1.2. Cobalto Co 2p

Se proponen estructuras espectrales para Co(0), CoO, Co₃O₄ y Co(OH)₂ (cobalto asociado a un acuocomplejo) como se muestra en la Figura 8.2 (Tablas 8.3 y 8.4). La presencia de Co₃O₄ depende del área superficial del soporte, dicho compuesto es reportado como la fase predominante

para catalizadores soportados sobre sílice; no obstante puede ocurrir que durante su formación (oxidación) a partir de CoO, siguiendo la reacción:



no sea completa, debido presumiblemente, al encapsulamiento del CoO por parte de la sílice, el modelo espectral contempla la existencia de ambos. El CoO es inactivo en estudios de FTIR, por lo que su presencia no pudo ser confirmada en el trabajo previo [11].

El modelo espectral propuesto para la sal precursora (muestra de referencia Co REF2) Figura A.7 (Tabla A.7), posee 3 estructuras principales para la línea Co 2p 3/2, que corresponden al CoO (Co 2p 3/2 I), al Co(NO)₃ (Co 2p 3/2 II) y a un compuesto (Co 2p 3/2 III); cuya posición en la escala de energía de enlace está asociada a un complejo tetrahidratado según [90] y [53]. Los espectros del cobalto presentan estructuras satélites asociadas al nivel 2p (Co SS 3/2 y Co SS 1/2) tipo shake-up, lo que indica la presencia de Co(+2), que se atribuyen al CoO y al Co(OH)₂ (o a un acuocomplejo Co(+2)) ello está de acuerdo con el modelo espectral para el O 1s (Figura 8.4 y Cuadro 8.8). Igualmente se debe advertir la existencia de complejos acuosos de cobalto Co (+3) que poseen configuraciones electrónicas inusuales, a saber: un estado triplete de spín, dando origen a satélites shake-up intensos, a 3-4 eV del lado de mayor energía de enlace de la línea principal [53].

La evolución del modelo, Figuras 8.8 y 8.14 (Tablas 8.16 y 8.28), conforme el aumento de la temperatura sugiere una pobre reducción de los compuestos de cobalto a cobalto metálico (11,86%), y la prevalencia del CoO (37,55%) y el Co₃O₄ (32,54%), como fases predominantes. La estructura asociada al Co(OH)₂ puede estar relacionada a dominios de compuestos organometálicos como sugieren los espectros del C 1s (Figura 8.13 y Tabla 8.26), O 1s (Figura 8.16 y Tabla 8.32), y en menor medida el N 1s (Figura 8.15 y Tabla 8.30). El tema de la interacción metal-soporte será discutido más adelante.

9.1.3. Nitrógeno N 1s

El modelo espectral del N 1s (Figura 8.3), indica la posible existencia de compuestos (Tabla 8.5), de amonio residual (N 1s I), ácidos orgánicos (N 1s II) y nitritos (NO)₂ (N 1s III), debidos a la descomposición de la sal precursora. Se debe advertir que el nitrato (NO)₃ se observó a 407. eV (Tabla A.8) de acuerdo a la muestra de referencia Figura A.8, sin embargo en un trabajo previo [86] se reportó para el Co(NO)₃ a T = -196.1°C (77 K) una estructura a 399 eV. Los resultados presentados y los espectros de referencia descartan esta posibilidad, dicha discrepancia puede deberse a la temperatura a la cual fueron tomados los espectros que para la sal precursora de este trabajo fue de 27 °C, a pesar de que a la temperatura inicial (223°C) no ocurre la completa descomposición del nitrato de cobalto, según experimentos de TPR (250°C). El espectro indica que el Co(NO)₃ se ha descompuesto completamente en la región superficial, y ello está de acuerdo con la presencia de CoO y de acuocomplejos en el espectro del Co 2p, Figura 8.2, (Co (+2) 2p 3/2 I y II);

a mayores temperaturas, Figuras 8.9 y 8.15 prevalecen estructuras de poca intensidad, asociadas a organometálicos y/o ácidos orgánicos, cuya formación es favorecida por el pH inicial de la muestra (N 1s I y II), Tablas 8.18 y 8.30.

9.1.4. Oxígeno O 1s

El modelo espectral propuesto para el oxígeno (Figura 8.4 y Tabla 8.8), muestra la existencia de óxidos e hidróxidos asociados al Co, a menores energías de enlace: O 1s I y II, donde predomina una contribución del O asociado al CoO, igualmente una estructura asociada a silanoles, silanos o siloxanos (O 1s IV), que concuerda con lo reportado por [11] en estudios de IRFT. La estructura predominante (O 1s III), se debe al soporte SiO₂. Las distribuciones mantienen sus proporciones con respecto al aumento de la temperatura, como se aprecia en las Figuras 8.10 y 8.16, Tablas 8.20 y 8.32; lo que indica que el tipo de compuestos son térmicamente estables, en particular el caso del O 1s I asociado al CoO y el O 1s II, debidos al Co₃O₄. Ello permite inferir que ha ocurrido, como se sugirió previamente, una descomposición incompleta del óxido y una reducción del Co al incrementar la temperatura; estos procesos son limitados por un mecanismo de interacción metal-soporte, o un fenómeno particular como la sinterización y el encapsulamiento de las cristalitas del óxido de cobalto por el soporte.

9.1.5. Silicio Si 2s y Si 2p

Para el espectro de la región Si 2s, Figura 8.5 (Tabla 8.10), se encontró SiO₂ en forma de cuarzo (Si 2s III), y sílice amorfa (Si 2s II), e igualmente se presume la existencia de compuestos silanoles, según la posición en la escala de energías de enlace de la línea Si 2s I; lo que concuerda con lo reportado en el estudio de FTIR de la muestra en [11] y con los valores de la energía de enlace obtenidos en [88] y [89]. Se debe señalar que para los valores en el rango de 153 eV a 154 eV se encuentran igualmente silicatos [78],[79] y [80], sin embargo dadas las características de la muestra, la presencia de dichos compuestos amerita una discusión que será desarrollada más adelante. La estructura Si 2s I disminuye en intensidad, conforme aumenta la temperatura (Figura 8.11 y Tabla 8.22); finalmente en la Figura 8.17 (Tabla 8.34), representa un 4,75 % del total, mientras que la distribución asociada al cuarzo (Si 2s III), aumenta en tamaño hasta un 11,68 %, un aumento de 8,92 % veces su valor inicial.

El espectro del Si 2p (Figura 8.6 y Tabla 8.12) es un doblete no resuelto, y está compuesto por dos componentes debidas al Si, correspondientes a SiO₂ (Si 2p II), y Si asociado a silanoles (Si 2p I); a menores energías de enlace se presentan dichos compuestos (silanos), y carburos de silicio. La estructura Co 3s interfiere con aquella del Si 2p, la primera contribuye en un 38 % del área total de la estructura Si 2p, a partir de las concentraciones iniciales de las especies atómicas (Tabla 9.1 de la siguiente sección); por ello se han propuesto dos estructuras Co 3s I y II, la posición de la primera corresponde al Co asociado a CoO, la segunda está asociada al Co₃O₄ y a organometálicos de Co (+2) asociados a nitratos según [86], ello está en concordancia con el origen de dichos compuestos, debidos a la sal precursora Co(NO₃)₃·6H₂O. La estructura etiquetada como Si 2p III

se ubica a 105 eV, sin embargo para dicha energía sólo se encuentra el compuesto SiF_4 , según la revisión bibliográfica, igualmente la posición coincide con la línea Pb 5p 1/2.

Es de esperar una correspondencia de los compuestos entre los espectros Si 2s y Si 2p, se evidencia por el número de estructuras (3) propuestas para ambos niveles y sus compuestos asociados (SiO_2 y silanoles); no obstante, aquella del cuarzo en la región Si 2s (definida como Si 2s III) se diferencia de la fase amorfa (Si 2s II), pero puede superponerse para el nivel Si 2p en el modelo propuesto, ya que según la base de datos [59] se reporta a una energía de enlace entre 103,6 eV y 104,0 eV.

9.2. Interacción metal-soporte

Un estudio de TPR en [49] reportó que, para el catalizador Co/SiO₂ a pH 5, la reducción ocurre inicialmente a 180 °C correspondiente al nitrato residual, a 310 °C y 370 °C ; la descomposición corresponde al Co asociado a iones libres de complejos acuatados; a 600 °C se observa una estructura asociada a la interacción entre el Co y la sílice.

La muestra no se redujo a 465 °C , contrario a los resultados en una serie de trabajos [91],[92], donde reportan una reducción completa a 450 °C , esto puede indicar la presencia de compuestos CoO_xSiO_2 [93] o el encapsulamiento por parte de la sílice de las cristalitas del óxido de cobalto. El origen de los silicatos es incierto, su formación es debida presumiblemente a la conversión incompleta del CoO al Co_3O_4 ; el CoO induce la migración de la sílice durante la descomposición térmica del nitrato, entre 150 °C y 330 °C , ello es posible debido a la solubilidad del soporte en agua [94]; igualmente la fuerte interacción óxido-óxido que, para compuestos de Fe, deriva en la sustitución de iones Si^{+4} por Fe^{+3} en sitios tetrahédricos [95].

El encapsulamiento de dominios de CoO por parte de la sílice, se refleja en el espectro de fotoemisión por la disminución de la intensidad de las estructuras asociadas al nivel Co 2p, al aumentar la temperatura. Se ha encontrado que la concentración de los silicatos es directamente proporcional, al área superficial disponible del soporte [96]-[92]. Un catalizador sintetizado en ambiente ácido posee una interacción metal-soporte débil comparada con muestras sintetizadas en ambientes alcalinos, en distintos trabajos [93] se ha propuesto la existencia de ortosilicatos Co_2SiO_4 ; sin embargo su presencia y/o formación en el proceso de descomposición del precursor es controversial: En [97] no encontraron silicatos durante un tratamiento de reducción por medio de XPS, XRD y TPR (ex-situ), y por EXAF (in-situ), en condiciones de síntesis de Fisher-Tropsch. En [98] realizaron estudios de XPS, TPD, TEM, TPR y XRD, no encontraron resultados concluyentes respecto a la interacción del Co y la sílice; sin embargo proponen el encapsulamiento de partículas de óxidos de cobalto por parte de la sílice. En [99] se encontró que la formación de silicatos de cobalto ocurrió únicamente en los experimentos de TPR, se reportó un débil enlace CoO SiO₂ y la migración de la sílice que encapsula las cristalitas de CoO, ello es confirmado por experimentos de XPS, IRFT,

Tabla 9.1: Concentración porcentual de las especies para el Co/SiO₂ pH 5 (C.A) sintetizado por el método de impregnación y el Co/SiO₂ pH 11 (C.B) sintetizado por el método del amonio modificado.

Especie	F.S.R.	C.A. %	C.B. %
C 1s	1,0	6,70	6,50
Co 2p	19,16	10,13	1,60
N 1s	1,8	0,76	0,57
O 1s	2,93	55,81	61,60
Si 2p	0,817	26,58	29,72

SEM y EDX; igualmente descartan la presencia de silicatos. En [100] se estudió por TEM y XPS un catalizador de Co/SiO₂ ex-situ antes y después de una síntesis de Fischer-Tropsch, los resultados descartaron la formación de silicatos.

Por otra parte, las muestras que fueron estudiadas en los trabajos que reportaron silicatos [91]-[92],[93], [95] y [101], fueron sintetizadas con una temperatura de calcinación de hasta 1000°C ([101]), siendo la mínima reportada de 500-520 °C ([93],[95]), la muestra que se estudió en este trabajo, fue sintetizada con una temperatura de calcinación de 80 °C , de acuerdo a [11] y [49].

El modelo espectral del Co 2p propone la existencia de una mezcla de óxidos de cobalto, a partir de las estructuras Co 2p 3/2 (+3) y Co 2p 3/2 (+2) I, y de cobalto (+2) asociado a un acuocomplejo (Co 2p 3/2 (+2) II), como se reportó en [49]; da cuenta del encapsulamiento para explicar la poca reducción de la muestra, y descarta la presencia de silicatos; ello puede sustentarse debido al pH ácido que previene una fuerte interacción metal-soporte y la baja temperatura de calcinación, reportada para el proceso de síntesis del catalizador.

9.3. Comparación con un catalizador Co/SiO₂ sintetizado por el método del amonio modificado a pH 11

El análisis preliminar de las áreas para las regiones espectrales (de igual rango para E_B) de ambos catalizadores dio como resultado preliminar la siguiente Tabla 9.1. Es evidente que para el catalizador básico, la concentración porcentual % del Co es relativamente baja, ello concuerda para catalizadores con un alto valor del pH, donde se obtiene una mayor dispersión de los centros metálicos en contraste con aquellos sintetizados en un medio ácido, en donde el Co tiende a formar cúmulos. Existen diferencias entre las concentraciones del O y el Si de ambas muestras, es posible inferir que se deba a diferencias estructurales en la superficie debido al pH, esto es confirmado por el modelo espectral propuesto para el catalizador básico en el apéndice B de este trabajo.

Las estructuras fotoelectrónicas se encuentran a mayores energías de enlace con respecto a sus análogas del catalizador sintetizado por el método de impregnación con pH 5. Las condiciones básicas favorecen una fuerte interacción metal-soporte dando lugar a silicatos[95], diversos traba-

jos han propuesto y/o reportado la presencia de estos compuestos para describir la interacción metal-soporte. En todas las publicaciones consultadas, y a pesar de que los métodos de síntesis y precursores varíen, coinciden en que la formación de silicatos ocurre a altas temperaturas de calcinación, como mínimo a los 300 °C (para un catalizador sintetizado a partir de acetatos de cobalto con pH básico [102]) siendo 1000°C la temperatura ideal; sin embargo la naturaleza de los mecanismos de interacción metal-soporte es desconocida y la presencia de silicatos en estos sistemas es un tema de debate.

El espectro del C 1s que se muestra en las Figuras B.2, B.3 y B.4 (Tablas B.2, B.4 y B.6); no posee estructuras asociadas a carbonatos, a diferencia del catalizador ácido. Existen igualmente estructuras asociadas a organometálicos (C 1s IV-VI), y a carburos de silicio (C 1s I), prevalece el carbono adventicio (C 1s II).

El O 1s, que se muestra en las Figuras B.11 B.12 y B.13 (Tablas B.21, B.23 y B.25); revela la posible existencia de compuestos alcalinos (O 1s IV y V), una contribución de óxidos asociados al cobalto (O 1s I y II), y a óxidos no estequiométricos SiO_x o silicatos (O 1s II).

Para los espectros del N 1s, que se presentan en las Figuras B.8, B.9 y B.10 (Tablas B.15, B.17 y B.19); se propone la existencia de residuos de la solución amoniaca empleada para fijar el pH del catalizador, donde prevalece la contribución de las sales de amonio (N 1s III) y de aminas (N 1s IV).

La región Si 2s, se presenta en las Figuras B.14, B.15 y B.16 (Tablas B.27, B.29 y B.31); en ellas se muestra la contribución exclusiva del soporte (Si 2s III), con una distribución asociada a silanoles a bajas energías de enlace para el CBT1 (Si 2s I), y a energías intermedias una estructura asociada a óxidos no estequiométricos, silicatos o compuestos halógenos. A temperaturas intermedias ($T = 362$ °C), la línea Si 2s I desaparece y aquella Si 2s II reduce su tamaño hasta representar sólo el 1 % del total a $T = 465$ °C .

Los espectros del Si 2p se muestran en las Figuras B.17, B.18 y B.19 (Tablas B.33, B.35 y B.37); el espectro está conformado por dos estructuras, una asociada a óxidos no estequiométricos o silicatos (Si 2p I), y otra debida al soporte (Si 2p II); igualmente se encuentra la estructura asociada al Co 3s, la cual concuerda con la concentración del metal en la muestra.

Para el Co 2p, Figuras B.5, B.6 y B.7 (Tablas B.9, B.11 y B.13); la estructura Co 2p 3/2 II asociada a $\text{Co}(\text{OH})_2$ es la predominante (40 %). Se encuentra en una posición en la escala de energías donde se reportan igualmente compuestos de cobaltatos (Co+3), organometálicos y compuestos alcalinos de cobalto [53], [103] y [104]; lo que está en concordancia con el pH del catalizador. Igualmente se presenta una mezcla de óxidos CoO y Co_3O_4 (estructuras Co (+2) 2p 3/2 I y Co (+3) 2p 3/2); la estructura asociada al cobalto metálico, Co (0) 2p 3/2, comprende el 15 % del total a 465 °C , lo que indica que la reducción es mayor respecto al catalizador ácido (11,86 %); sin embargo la

diferencia no es significativa.

Como se mencionó anteriormente no se descarta la existencia de dominios de silicatos, debido a que el pH y la concentración del Co favorece su aparición; no obstante la temperatura de calcinación de la síntesis no se corresponde con los valores reportados en la literatura. La muestra presentó una coloración rosa, lo que sugiere una mayor presencia de hidróxidos con respecto a la muestra ácida, de color azul.

En [105] se reportó un corrimiento de energía para el nivel $\text{Co}2p_{3/2}$ a $\text{pH} = 3$ (782,2 eV), a una energía menor de enlace 781,0 eV a $\text{pH} = 10$. La energía de enlace se reduce al aumentar el pH de la superficie de la muestra, los resultados obtenidos para las muestras ácidas (CAT1, CAT2 y CAT3), y muestras básicas (CBT1, CBT2 y CBT3), así lo confirman.

9.4. Conclusiones

La síntesis de un catalizador es un proceso complejo, el pH influye no sólo la selectividad del catalizador sino la dispersión del centro activo y por lo tanto, la estructura superficial. Igualmente la coloración de las muestras difiere, siendo de color rosa la del catalizador básico [57] y azul aquella del ácido, lo que sugiere una mayor presencia de hidróxidos en la primera, y de una mezcla de óxidos para la segunda.

El pH ácido minimiza el contacto y la interacción entre el precursor y la superficie de la sílice, lo que no favorece la formación de silicatos, en su lugar propicia la coexistencia de CoO y Co_3O_4 .

Se propone el encapsulamiento de CoO por parte del soporte y la existencia de Co_3O_4 , en la superficie.

Se sugiere realizar los espectros de $\text{Co } 2p$ empleando el ánodo de Mg (1253,6 eV), para evitar el Auger $\text{Co } L_{3M_{2,3}M_{4,5}}$.

Es necesario adquirir/sintetizar y caracterizar diversas muestras de referencia, como óxidos de distintos metales de transición, semiconductores o metales puros, que permitan realizar mejores ajustes espectrales, como en el caso de una superficie prístina de CoO , debido a que la referencia etiquetada como tal, resultó ser Co_3O_4 . Ello con la finalidad de estudiar los parámetros del ajuste espectral: el número de estructuras fotoelectrónicas, posición y FWHM de estos materiales, para de esa manera construir una base de datos del laboratorio. igualmente para el caso de la sal precursora, $\text{Co}(\text{NO})_3\text{6H}_2\text{O}$, se recomienda realizar una secuencia de espectros a diferentes temperaturas para establecer los posibles compuestos y mecanismos que sigue por descomposición térmica.

Es necesario advertir que en los espectros de fotoemisión del nivel $\text{Si } 2s$, se detectó la presencia

de Pb (niveles 4f 5/2 y 4f7/2); se presume que ocurrió una contaminación en el proceso de síntesis de la muestra.

Los estudios de XPS pueden complementarse con el devastado iónico (sputtering), para confirmar o descartar el fenómeno de encapsulamiento y migración del CoO hacia el interior del sólido al comparar la intensidad y la posición de las líneas del Co, antes y después de dicho tratamiento.

El modelo espectral no descarta la presencia de dominios de siluros de cobalto CoSi y CoSi₂ (Co +3), cuya formación se ha observado a temperatura ambiente. Estos compuestos han sido caracterizados de manera preliminar en XPS [106][107], donde se reportaron líneas espectrales del Co 2p_{3/2} a 778,8 y 779,0 eV respectivamente; se propone emplear la técnica XAES, por su sensibilidad a los cambios en el entorno químico de los átomos. La estructura Auger del Co L₃M_{4,5}M_{4,5}, de dichos compuestos ha sido ampliamente estudiada en [108].

Es posible orientar investigaciones teóricas y experimentales para estudiar la correlación de las estructuras Auger LMM del Co y la KLL del O con el estado de oxidación del metal, por medio de la XAES, y comparar los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura para el Auger KLL del Si (accesible sólo para ánodos de Ag, Cr o Cu), para investigar a mayor profundidad la interacción metal-soporte.

La XPS puede ser útil para determinar la influencia del pH, permite registrar los corrimientos químicos de los centros ácidos y/o adsorbatos básicos, para ello es imprescindible una calibración que contemple todo el rango de pH posible para una muestra particular, empleando un compuesto sonda, como la piridina [109], que permita estudiar la evolución del pH del espécimen; pudiendo utilizarse los corrimientos químicos del N 1s para establecer una correlación con aquellos de la línea espectral del centro activo del catalizador.

Apéndice A

Muestras de referencia

A.1. Introducción

Para la construcción de un modelo espectral que permita identificar correctamente las especies atómicas presentes en la superficie del espécimen, se realizaron experimentos con una muestra de óxido de cobalto y otra del nitrato hexahidratado de cobalto, correspondiente a la sal precursora del catalizador; ello con la finalidad de establecer las energías de enlace de los diversos compuestos que existen, la determinación de factores como la FWHM, la presencia de satélites (caso de la región Co 2p), y la contribución (si la hubiese), de la configuración instrumental del espectrómetro. Los resultados fueron comparados con los del catalizador para establecer los modelos espectrales del último.

A continuación se presenta un breve estudio del cobalto con XPS y algunos datos de interés para ciertos compuestos. Seguidamente los espectros de referencia en conjunto con el ajuste espectral para las muestras: óxido de cobalto y $\text{Co}(\text{NO})_3\text{6H}_2\text{O}$; en el primero se estudiaron las regiones C 1s, Co 2p y O 1s; para el segundo, las regiones antes mencionadas y se añadió el espectro del N 1s. Los tratamientos de las muestras se presentan en la siguiente Tabla A.1

A.2. Experimentos de XPS del Cobalto Co 2p

Los metales de transición son especies que poseen una configuración electrónica de capas abiertas en el nivel d, poseen espectros que exhiben diversos fenómenos de correlación electrónica que dificultan su análisis. Usualmente se estudia la región de la capa 2p, conformada por el doblete ($2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$), debido a la interacción espín-órbita, específicamente la estructura $2p_{3/2}$.

Tabla A.1: Tratamiento para las muestras de referencia.

Muestra	T(°C)	Atmósfera (mbar)	Nomenclatura
CoO	100	Vacío 10^{-7}	REF1
$\text{Co}(\text{NO})_3\text{6H}_2\text{O}$	27	Vacío 10^{-7}	REF2

Se presenta una serie de Figuras con referencias donde se encuentran la posición de la línea espectral en la escala de energía de enlace (Figura A.1), la separación del doblete del nivel 2p (Figura A.2), y la posición de líneas satélites (shake-up); para distintos compuestos de cobalto (Tabla A.2).

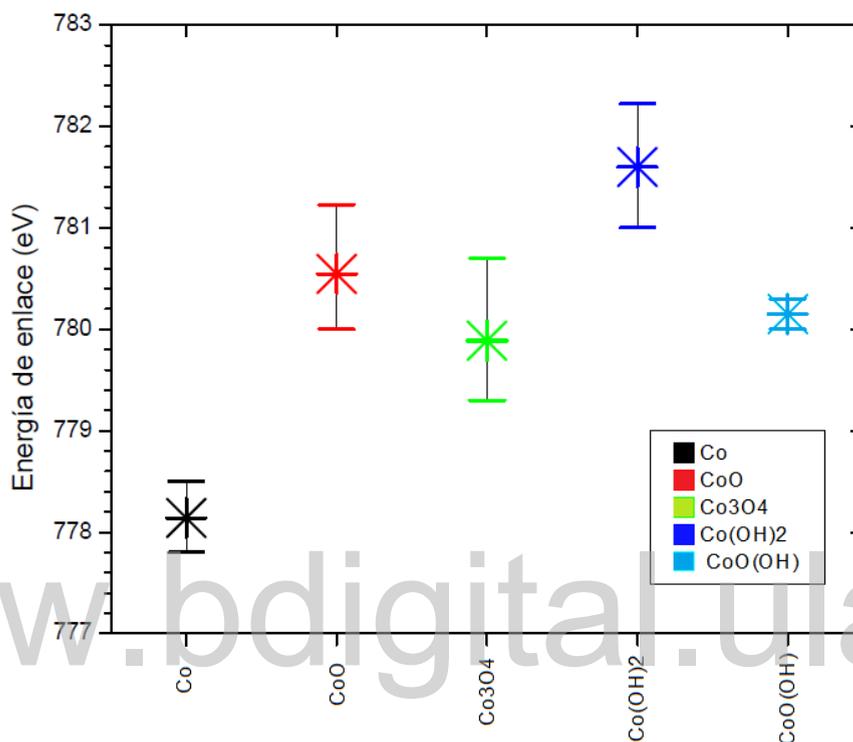


Figura A.1: Energía de enlace del Co $2p_{3/2}$ reportada para Co (metálico), CoO, Co₃O₄, Co(OH)₂ y CoO(OH) según referencias. El símbolo refiere a la mediana de los datos recopilados. Se observa una superposición significativa de los valores para CoO, Co₃O₄ y CoO(OH) [59].

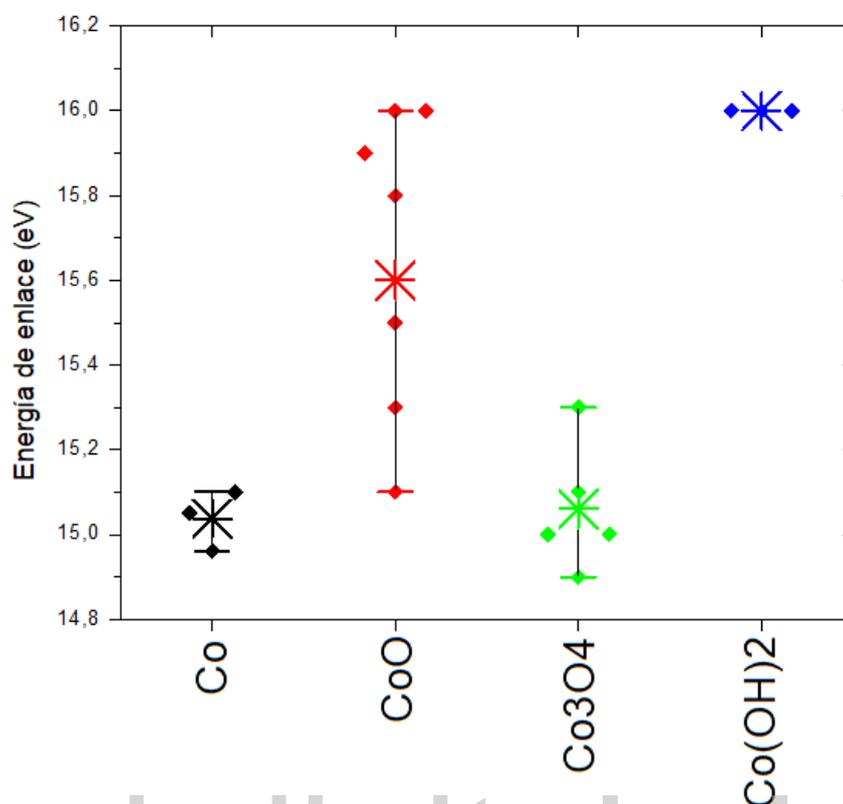


Figura A.2: Separación del doblete 2p para Co. Según recopilación de datos se indica la mediana [59].

Tabla A.2: Posición de satélites shake-up para el nivel Co 2p.

Línea espectral	Compuesto	Energía de enlace (eV)	Referencia
2p _{1/2} ,sat	Co(OH) ₂	803,70	[67]
	CoO	805,70	[67]
	Co ₃ O ₄	892,10	[59]
	Co ₃ O ₄	805,20	[67]
	Co(NO ₃) ₂	803,05	[86]
2p _{3/2} ,sat	Co ₃ O ₄	788,20	[67]
	CoO	789,10	[67]
	Co(OH) ₂	787,50	[67]
	Co(NO ₃) ₂	786,85	[86]

A.3. Óxido de cobalto REF1

Diversos trabajos se han realizado con la finalidad de investigar las estructuras espectrales del nivel Co 2p. En esta investigación se estudió una muestra de óxido de cobalto, empleada como

referencia, donde se encontró la presencia de CoO , Co_3O_4 y de $\text{Co}(\text{OH})_2$, de acuerdo a la revisión bibliográfica de la sección anterior B.2.

A.3.1. Carbono C 1s REF1

Tabla A.3: Resultados del ajuste espectral para el C 1s REF1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	285,00	2,07	16266,41
C 1s II	286,40	1,93	1957,60
C 1s III	288,28	2,62	1751,58

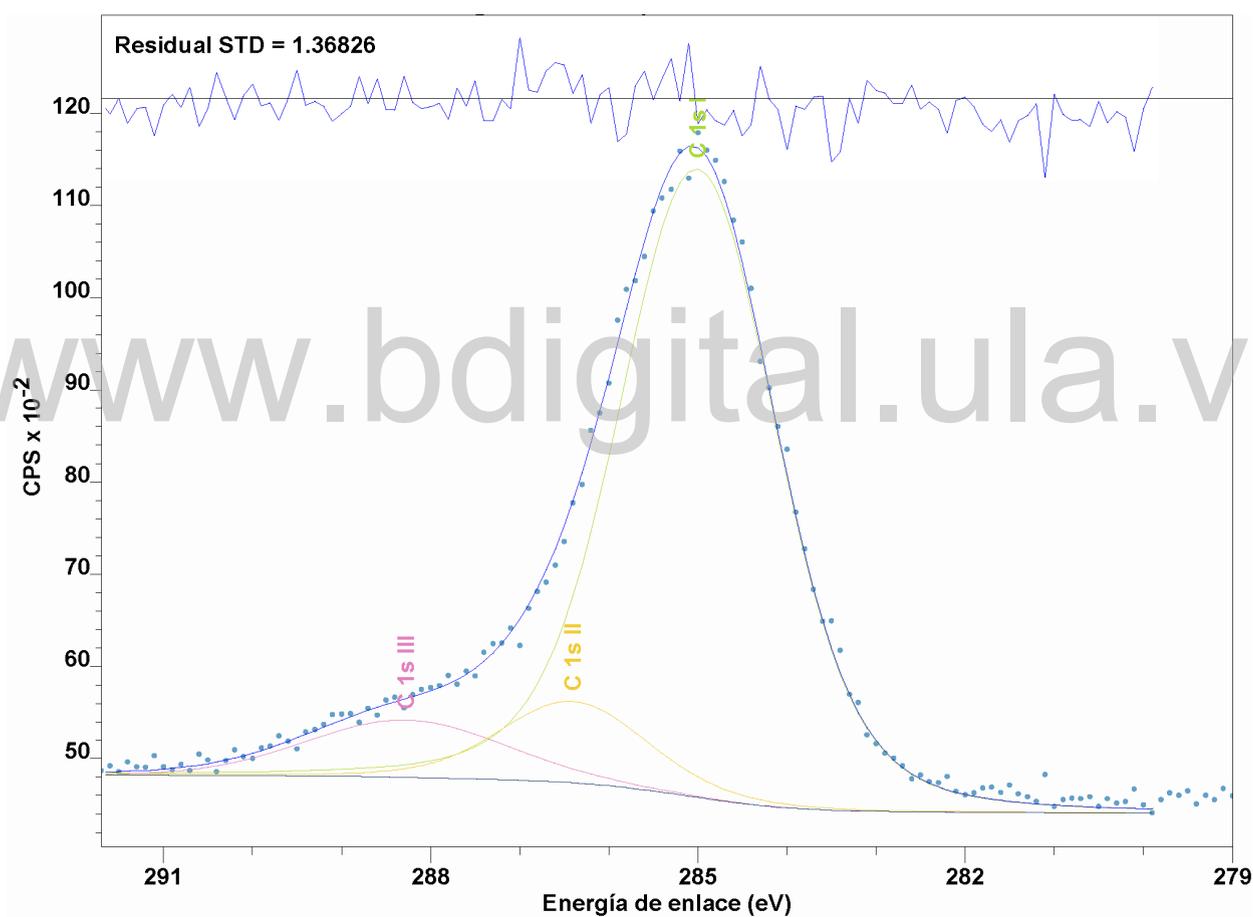


Figura A.3: C 1s del óxido de cobalto. Modelo espectral propuesto para el C 1s REF1.

A.3.2. Cobalto Co 2p REF1

Tabla A.4: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p REF1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co 2p 3/2 I	779,27	2,13	117805,27
Co 2p 1/2 I	794,60	2,44	53012,37
Co 2p 3/2 II	780,56	1,95	43691,92
Co 2p 1/2 II	795,91	2,38	21845,96
Co 2p 3/2 III	782,04	2,12	13833,88
Co 2p 1/2 III	797,44	2,10	6916,94
Co 2p 3/2 SS I	784,70	2,40	9444,79
Co 2p 3/2 SS II	786,42	1,70	6836,64
Co 2p 3/2 SS III	788,39	2,31	10161,47
Co 2p 3/2 SS IV	790,06	2,17	8078,99
Co 2p 1/2 SS I	801,39	2,25	10686,44
Co 2p 1/2 SS II	803,70	2,25	10892,03
Co 2p 1/2 SS III	805,84	2,25	11165,49
Co 2p 1/2 SS IV	809,07	2,37	7490,63

A.3.3. Oxígeno O 1s REF1

Tabla A.5: Resultados del ajuste espectral para el O 1s REF1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	528,38	1,81	5730,69
O 1s II	528,74	1,96	20025,92
O 1s III	530,04	2,25	6557,24
O 1s IV	531,26	2,85	6500,82

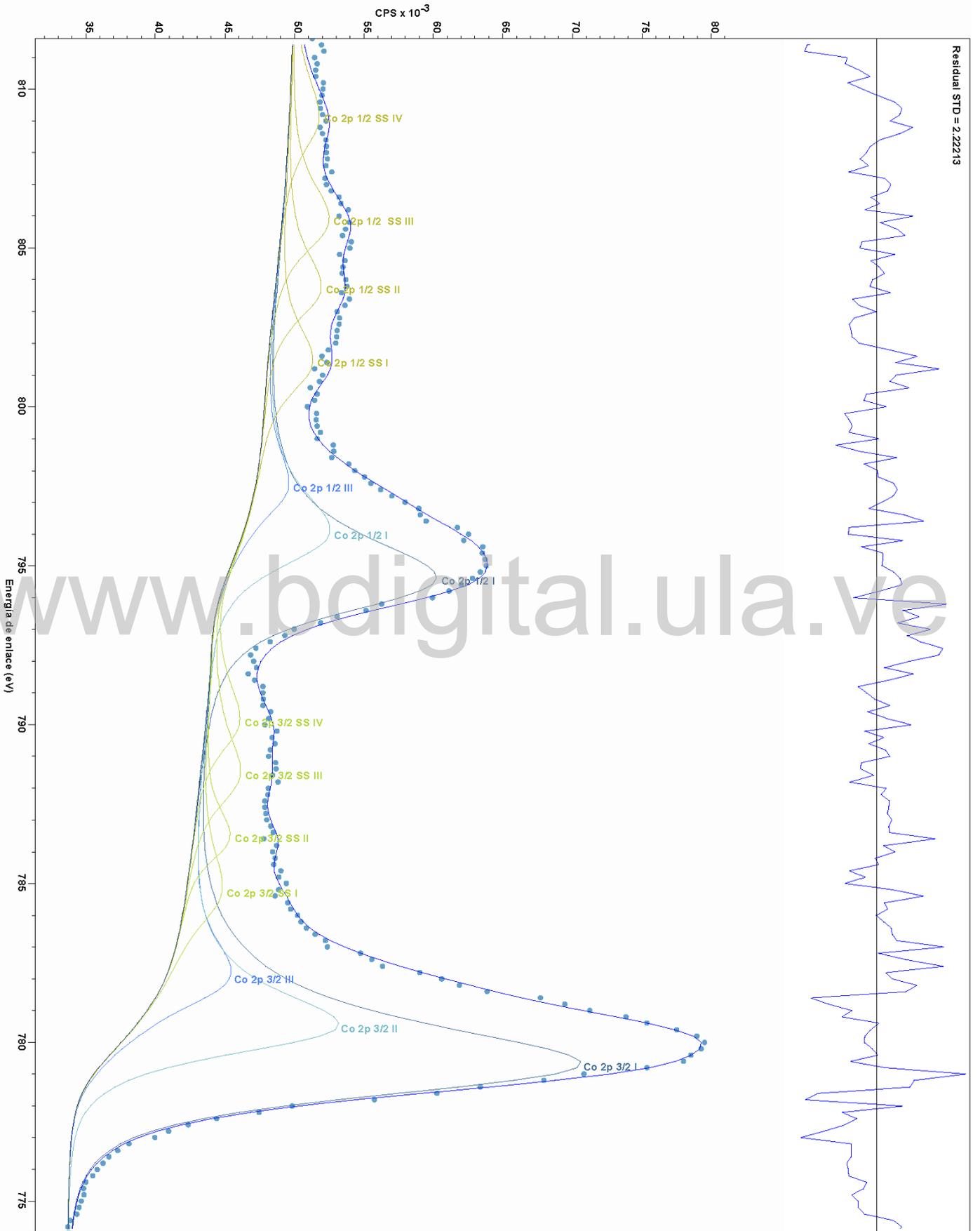


Figura A.4: Co 2p del óxido de cobalto. Modelo espectral propuesto para el Co 2p REF1.

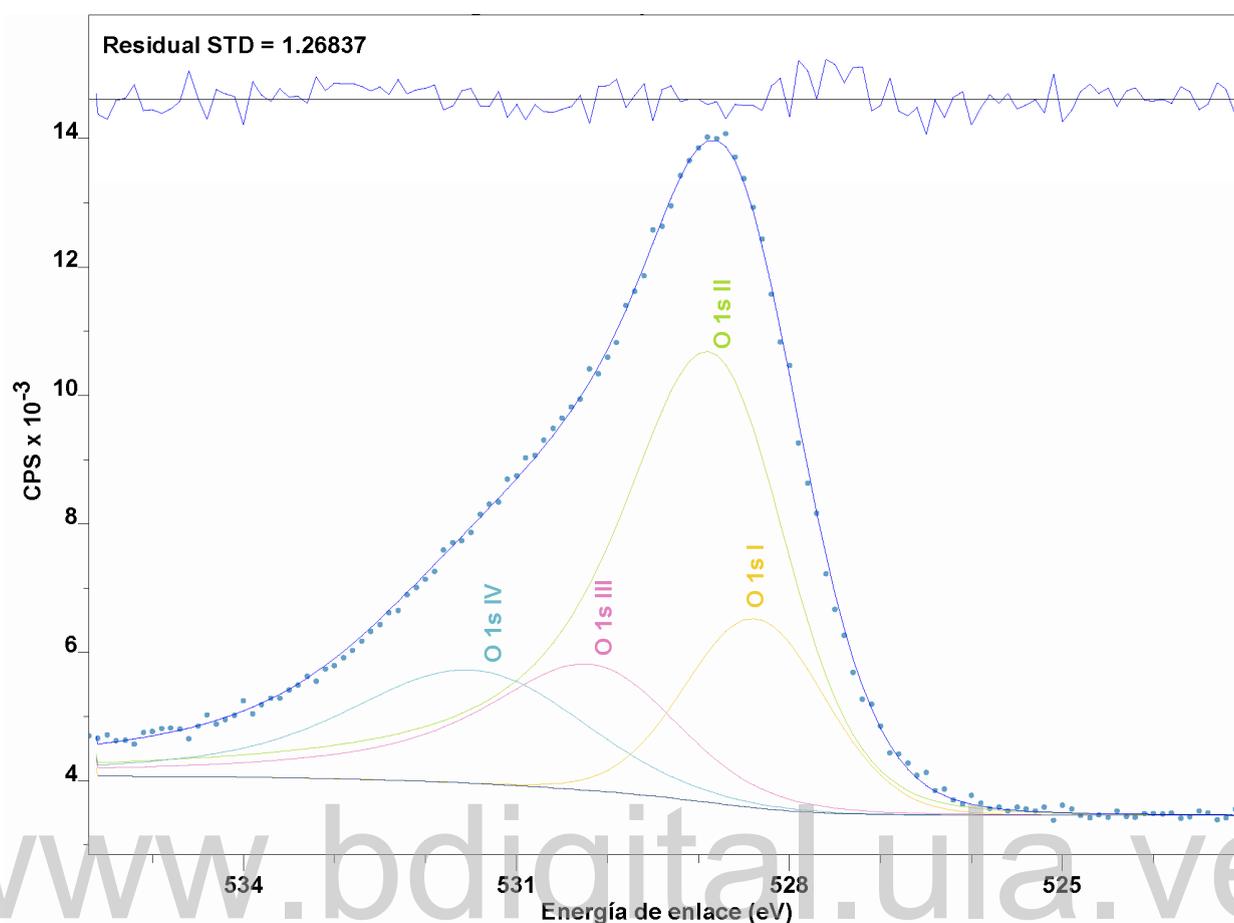


Figura A.5: O 1s del óxido de cobalto. Modelo espectral propuesto para el O 1s REF1.

A.4. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ REF2

En un estudio de TPR y XRPD (difracción de rayos X en polvo) [93], de un precursor de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se propone la siguiente reacción de descomposición del nitrato:

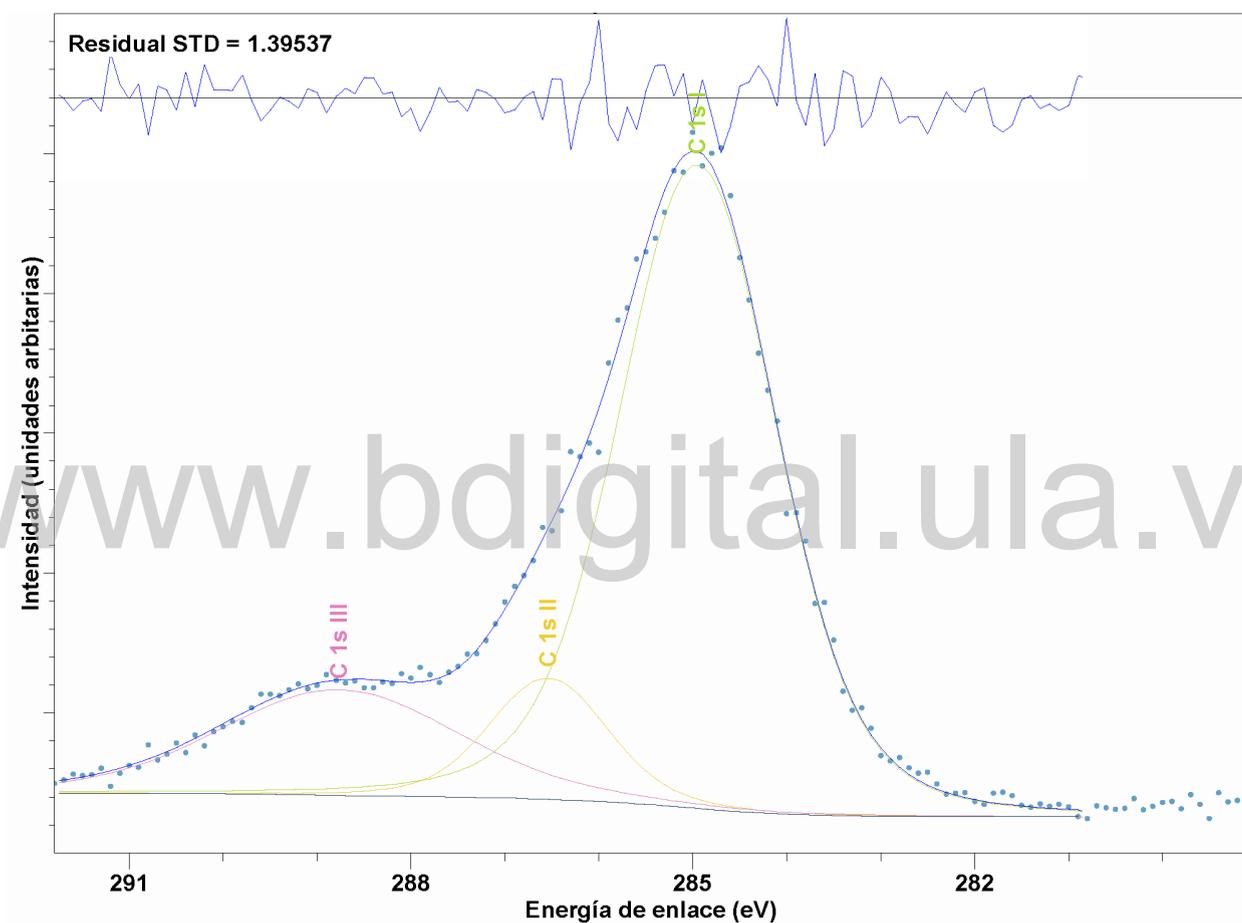


Estudios de espectroscopía de masas confirmaron la formación de óxido nítrico, una segunda estructura a 370 °C se atribuye a la reducción del CoO al Co metálico, proceso que se completa a 400°C . A continuación se presentan los espectros con el modelo espectral incluido de la sal precursora:

A.4.1. Carbono C 1s REF2

Tabla A.6: Resultados del ajuste espectral para el C 1s REF2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	284,95	1,98	9426,58
C 1s II	286,54	1,48	1328,28
C 1s III	288,77	3,01	2348,85

Figura A.6: C 1s del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Modelo espectral propuesto para el C 1s REF2.

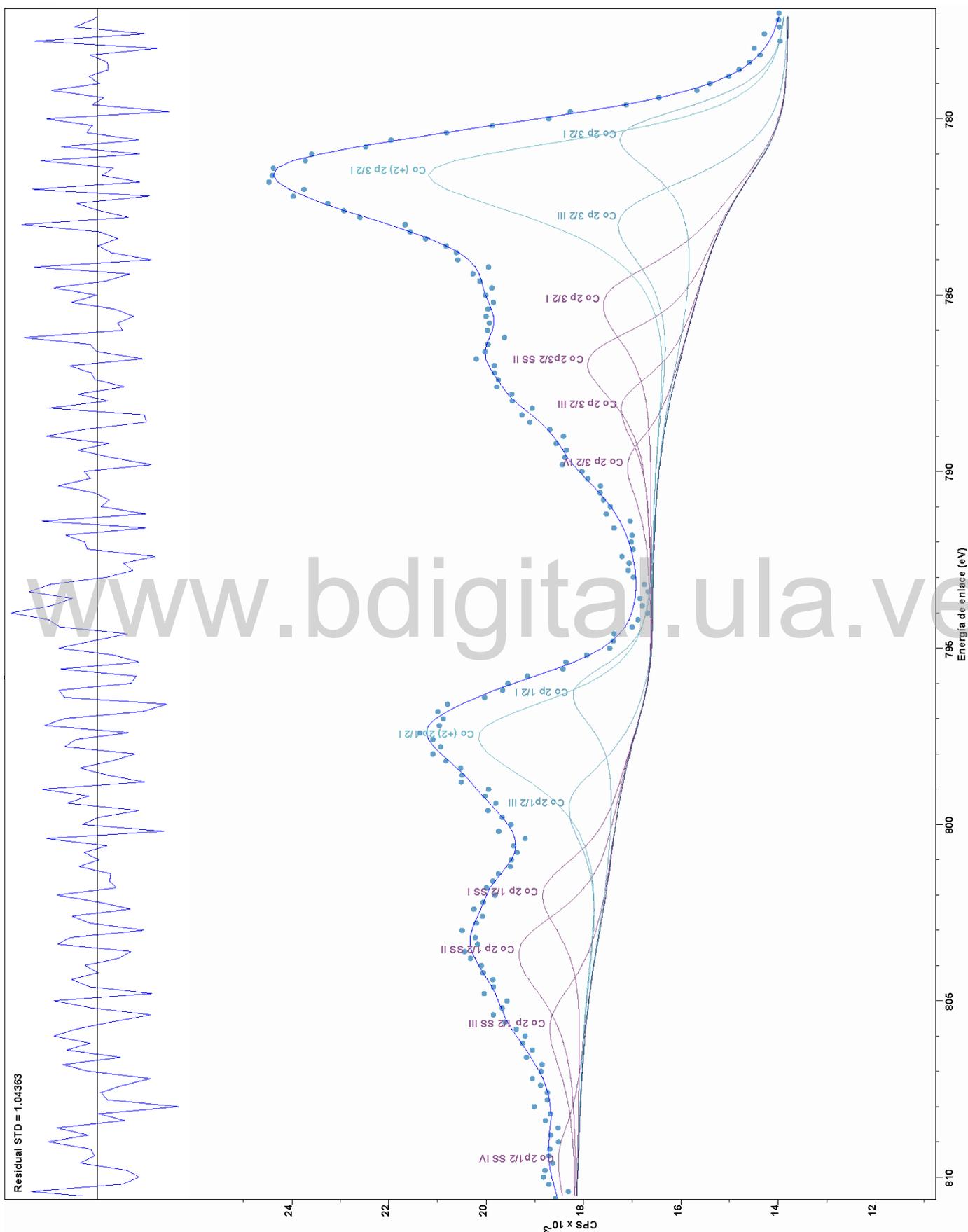


Figura A.7: Co 2p del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Modelo espectral propuesto para el Co 2p REF2.

A.4.2. Cobalto Co 2p REF2

Tabla A.7: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p REF2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	781,47	2,25	22752,25
Co (+2) 2p 1/2 I	797,45	2,40	11282,68
Co 2p3/2 SS II	786,81	2,10	6059,22
Co 2p1/2 SS IV	809,47	2,50	1497,32
Co 2p 3/2 IV	789,74	1,92	1939,88
Co 2p 3/2 I	785,10	2,45	7103,75
Co 2p 3/2 III	782,75	2,50	8261,55
Co 2p 1/2 SS II	803,55	2,50	5826,45
Co 2p 1/2 SS I	801,91	2,30	4376,82
Co 2p1/2 III	799,38	2,37	3552,47
Co 2p 3/2 III	788,08	1,92	2876,50
Co 2p 1/2 SS III	805,65	2,50	2717,98
Co 2p 3/2 I	780,44	2,04	9755,10
Co 2p 1/2 I	796,25	1,92	4194,69

www.bdigital.ula.ve

A.4.3. Nitrógeno N 1s REF2

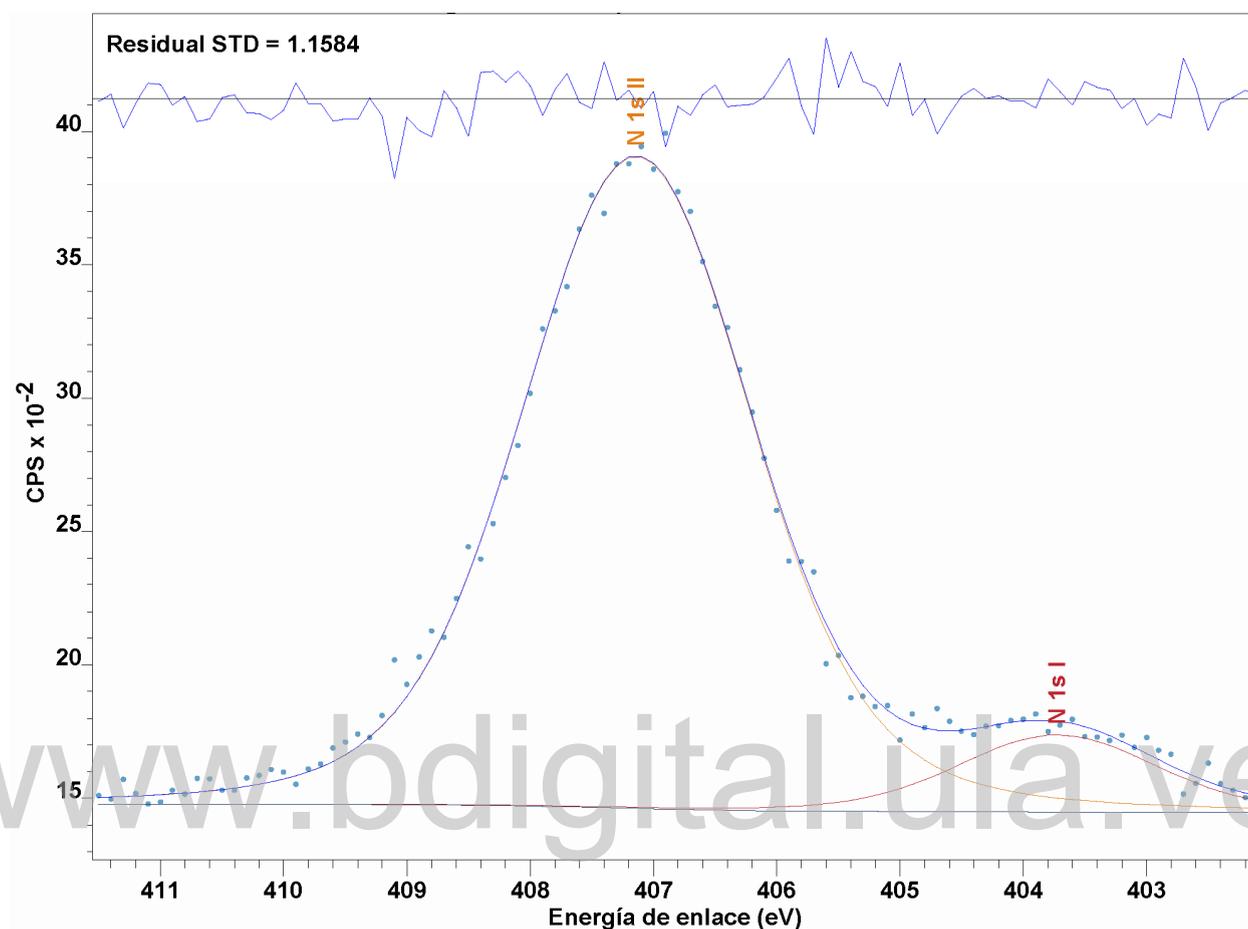


Figura A.8: N 1s del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Modelo espectral propuesto para el N 1s REF2.

Tabla A.8: Resultados del ajuste espectral para el N 1s REF2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	403,73	1,89	629,21
N 1s II	407,14	2,20	6176,52

A.4.4. Oxígeno O 1s REF2

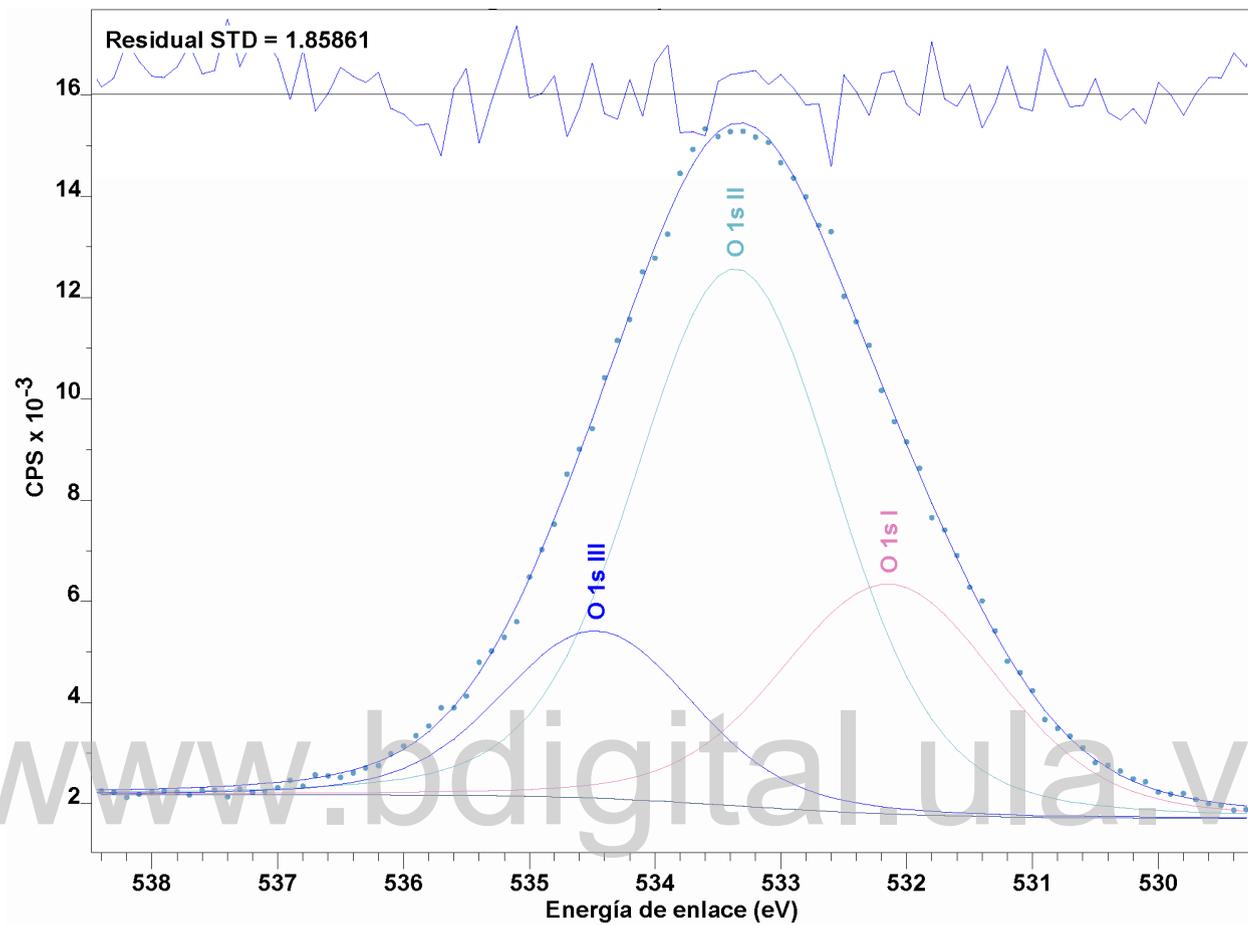


Figura A.9: O 1s del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Modelo espectral propuesto para el O 1s REF2.

Tabla A.9: Resultados del ajuste espectral para el O 1s REF2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	532,14	2,03	10630,82
O 1s II	533,36	1,88	23027,38
O 1s III	534,46	1,78	6789,09

Apéndice B

Modelo Co/SiO₂ pH 11 sintetizado por el método del amonio modificado

B.1. Ajuste espectral para la muestra Co/SiO₂ pH 11 sintetizada por el método del amonio modificado

A continuación se presentan los ajustes espectrales para el tratamiento térmico, como se muestra en la Tabla B.1 (se emplea el acrónimo Catalizador Básico Temperatura i , $i=1,2,3$, para CBT1, CBT2 y CBT3) del catalizador Co/SiO₂ sintetizado por el método del amonio modificado con pH 11. La calibración para cada secuencia de espectros correspondientes al C 1s, Co 2p, N 1s, O 1s, Si 2s y Si 2p; se hizo tomando como referencia la línea del C 1s del carbono adventicio ($285,0 \pm 0,1$ eV). La posición, forma y dimensión de las estructuras fotoelectrónicas fueron propuestas según resultados obtenidos para muestras similares en la literatura. En la Figura B.1 se muestra el barrido amplio del catalizador, que fue caracterizado previamente en [57].

Tabla B.1: Tratamiento y nomenclatura para muestras del catalizador Co/SiO₂ pH 11 sintetizado por el método del amonio modificado.

Muestra	Síntesis	Atmósfera	T (°C)	t(h)	Nomenclatura
			223	159	CBT1
Co/SiO ₂	Amonio modificado pH = 11	Vacío	362	15	CBT2
			465	16	CBT3

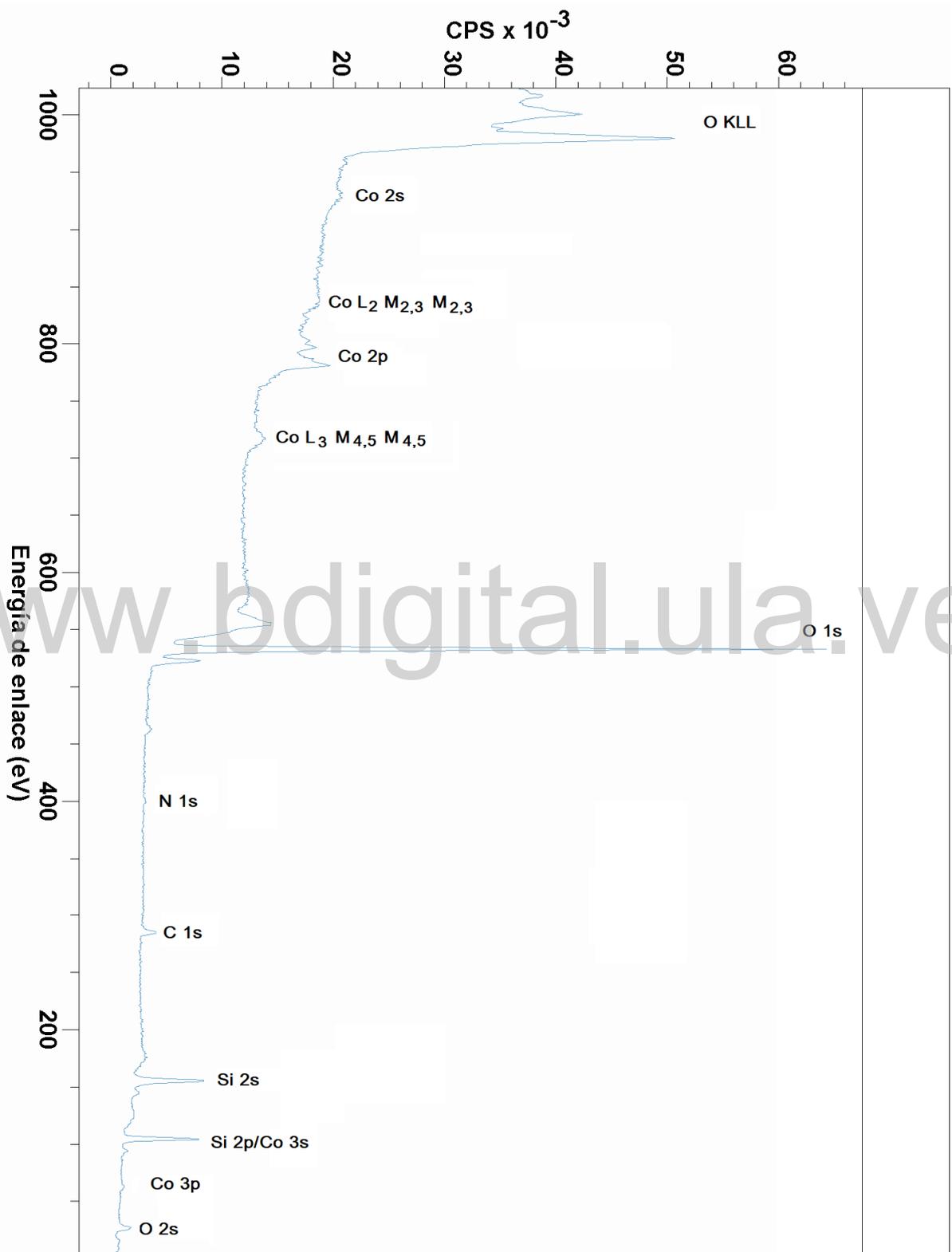


Figura B.1: Espectro de fotoemisión del barrido amplio del Co/SiO₂ PH 11. Se indica las posibles especies y transiciones asociadas a las líneas espectrales.

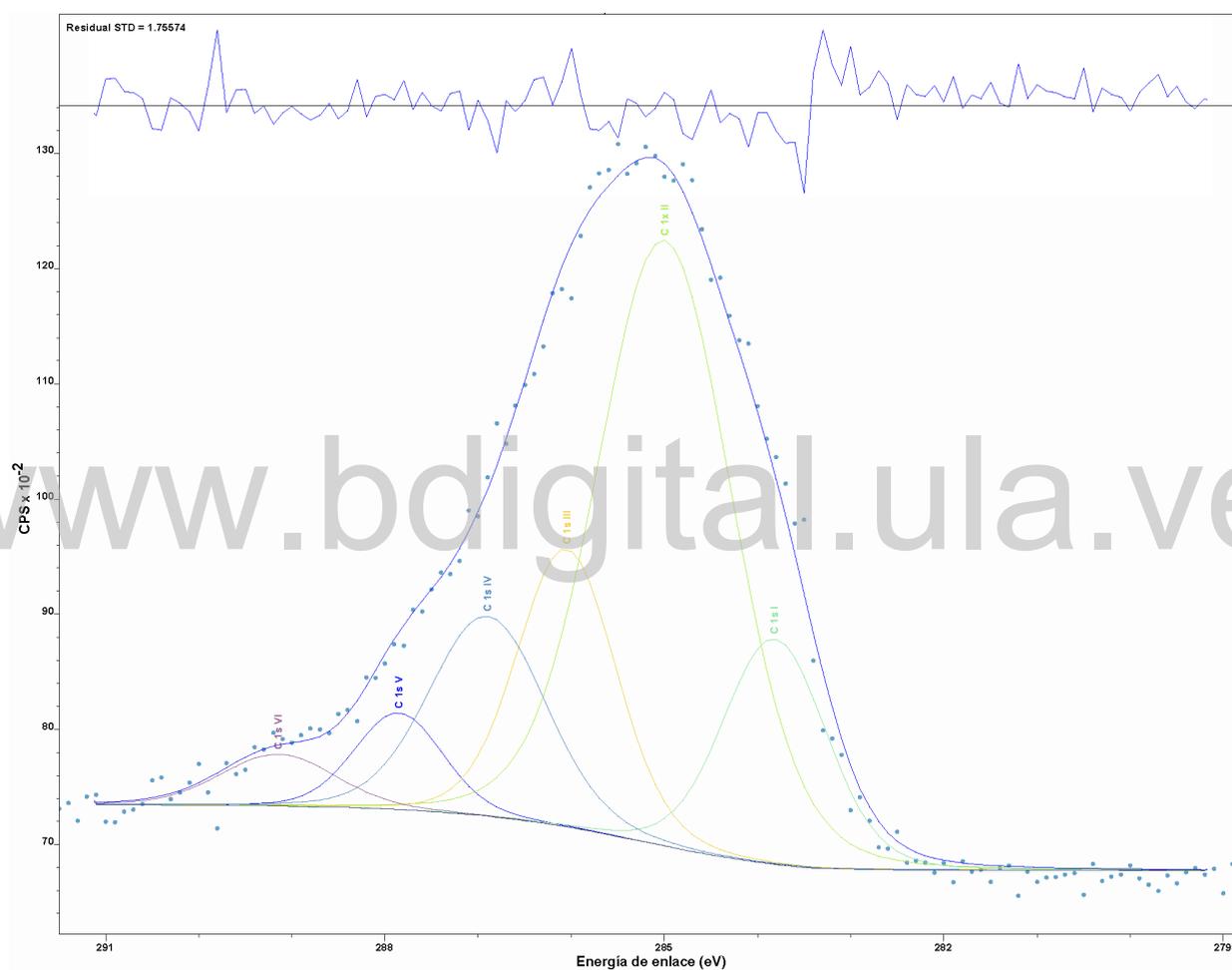


Figura B.2: Modelo espectral propuesto para el C 1s del CBT1.

B.2. Carbono C 1s CBT1, CBT2 y CBT3

Tabla B.2: Resultados del ajuste espectral para el C 1s CBT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	283,82	1,30	2823,06
C 1s II	285,00	1,69	9872,56
C 1s III	286,05	1,25	3333,83
C 1s IV	286,90	1,46	2822,10
C 1s V	287,85	1,11	1034,51
C 1s VI	289,15	1,44	714,30

Tabla B.3: Identificación y concentración preliminar para el modelo C 1s CBT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
C 1s I	283,82	SiC	13,70	283,80[58], [59]
C 1s II	285,00	C _n H _n	47,92	284,40[60], [59]
C 1s III	286,05	CO/Co	16,18	285,7 [61], [59]
C 1s IV	286,90	Co-CH ₃ -NO ₃	13,70	286,9[62] [59]
C 1s V	287,85	Co-(CO) ₃ -NO	5,02	288,2 [63],[59]
C 1s VI	289,15	Co-(CO) ₃	3,47	289,4 [64], [59]

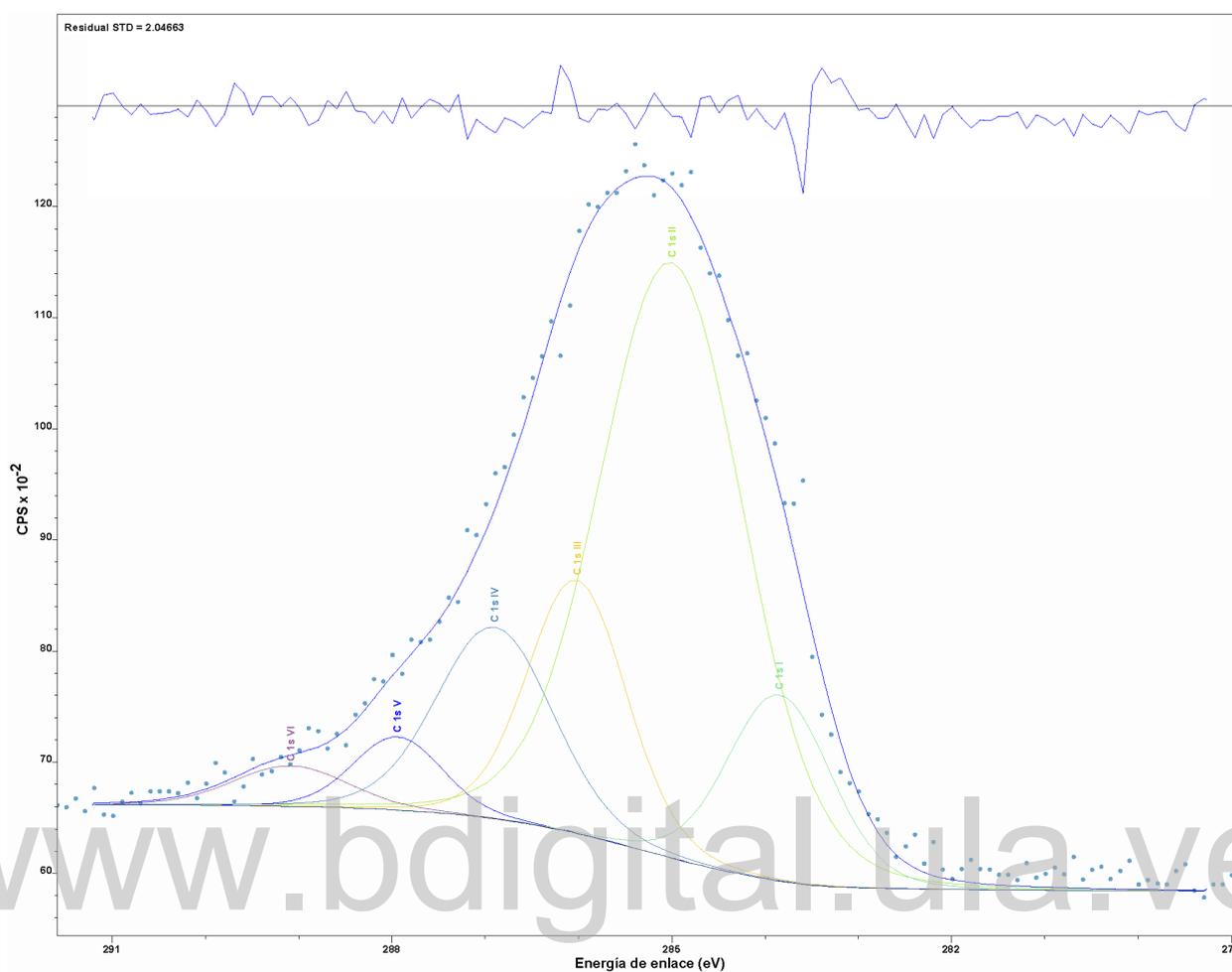


Figura B.3: Modelo espectral propuesto para el C 1s del CBT2.

Tabla B.4: Resultados del ajuste espectral para el C 1s CBT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	283,85	1,30	2422,44
C 1s II	285,00	1,82	10844,32
C 1s III	286,02	1,25	3158,99
C 1s IV	286,90	1,46	2807,27
C 1s V	287,94	1,11	815,15
C 1s VI	289,09	1,44	579,61

Tabla B.5: Identificación y concentración preliminar para el modelo C 1s CBT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
C 1s I	283,85	SiC	11,74	283,80[58], [59]
C 1s II	285,00	C_nH_n	52,57	284,40[60], [59]
C 1s III	286,02	CO/Co	15,31	285,7 [61], [59]
C 1s IV	286,90	Co-CH ₃ -NO ₃	13,61	286,9[62], [59]
C 1s V	287,94	Co-(CO) ₃ -NO	3,95	288,2[63], [59]
C 1s VI	289,09	Co-(CO) ₃	2,81	289,4[64], [59]

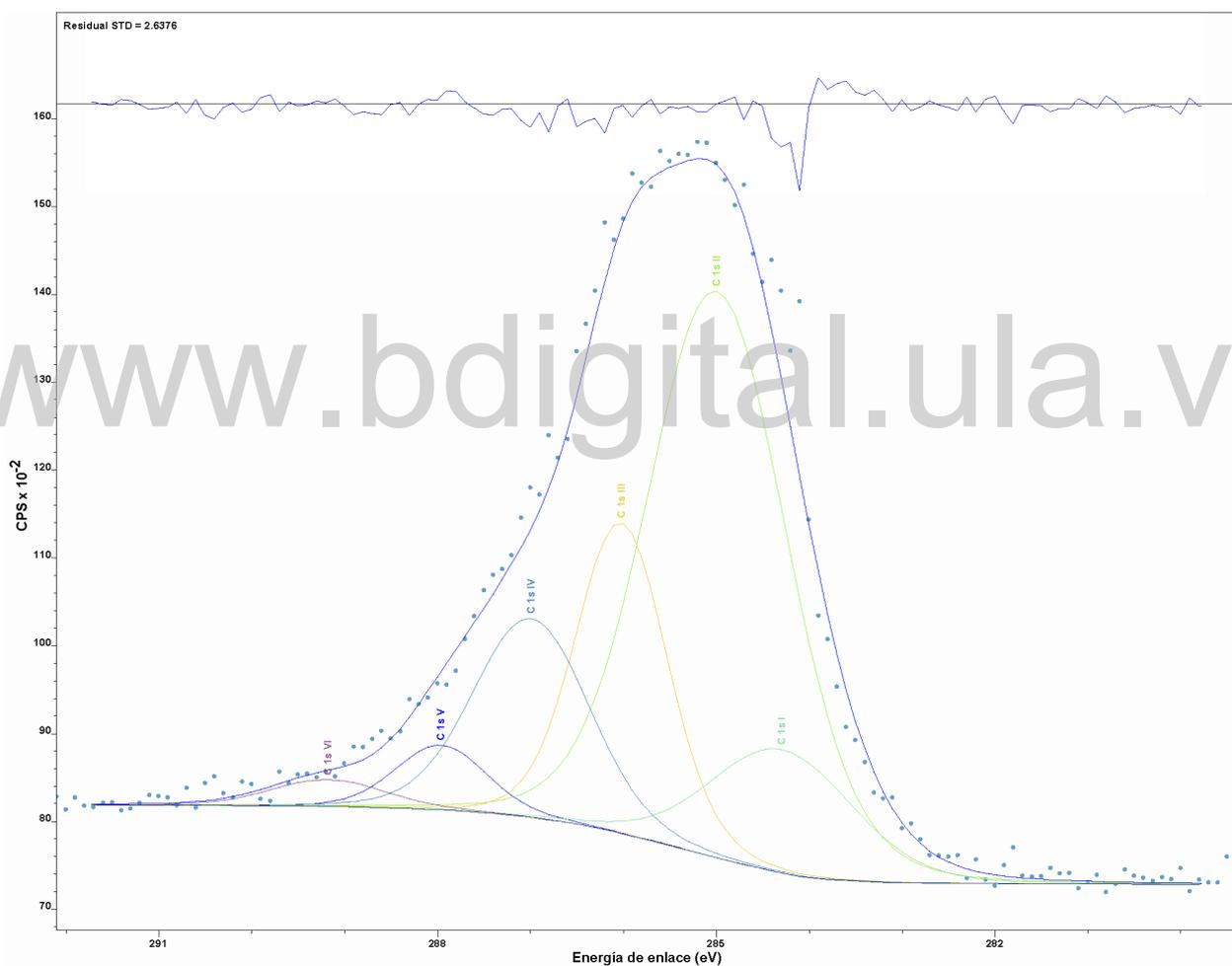


Figura B.4: Modelo espectral propuesto para el C 1s CBT3.

Tabla B.6: Resultados del ajuste espectral para el C 1s CBT3,

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
C 1s I	284,30	1,80	2801,24
C 1s II	285,00	1,76	12568,91
C 1s III	286,03	1,16	4553,20
C 1s IV	287,00	1,46	3678,48
C 1s V	287,97	1,15	936,63
C 1s VI	289,19	1,44	486,26

Tabla B.7: Identificación y concentración preliminar para el modelo C 1s CBT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
C 1s I	284,30	SiC	11,19	283,80[58], [59]
C 1s II	285,00	C_nH_n	50,23	284,40[60], [59]
C 1s III	286,03	CO/Co	18,19	285,7 [61], [59]
C 1s IV	287,00	Co-CH ₃ -NO ₃	14,70	286,9[62], [59]
C 1s V	287,97	Co-(CO) ₃ -NO	3,74	288,2[63], [59]
C 1s VI	289,19	Co-(CO) ₃	1,94	289,4 [64], [59]

B.3. Cobalto Co 2p CBT1, CBT2 y CBT3

Tabla B.8: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p CBT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,23	2,00	21670,69
Co (+2) 2p 1/2 I	795,97	2,02	10732,31
Co (+2) 2p 3/2 II	781,65	2,24	30037,62
Co (+2) 2p 1/2 II	797,63	2,40	15018,81
Co (+3) 2p 3/2	779,11	1,92	10390,48
Co (+3) 2p 1/2	794,15	1,92	5261,98
Co (0) 2p3/2	778,14	2,22	7572,28
Co (0) 2p1/2	792,17	1,92	1533,47
Co 2p 3/2 SS I	783,42	2,40	16230,78
Co 2p 3/2 SS II	785,29	2,42	12802,56
Co 2p 3/2 SS III	787,14	2,40	13927,27
Co 2p 3/2 SS IV	789,23	2,75	8974,51
Co 2p 1/2 SS I	800,02	2,04	3707,32
Co 2p 1/2 SS II	801,54	1,35	3567,45
Co 2p 1/2 SS III	803,78	2,85	12244,36
Co L3M23M45 II	772,04	4,13	8172,42
Co L3M23M45 IV	776,77	7,16	27451,26

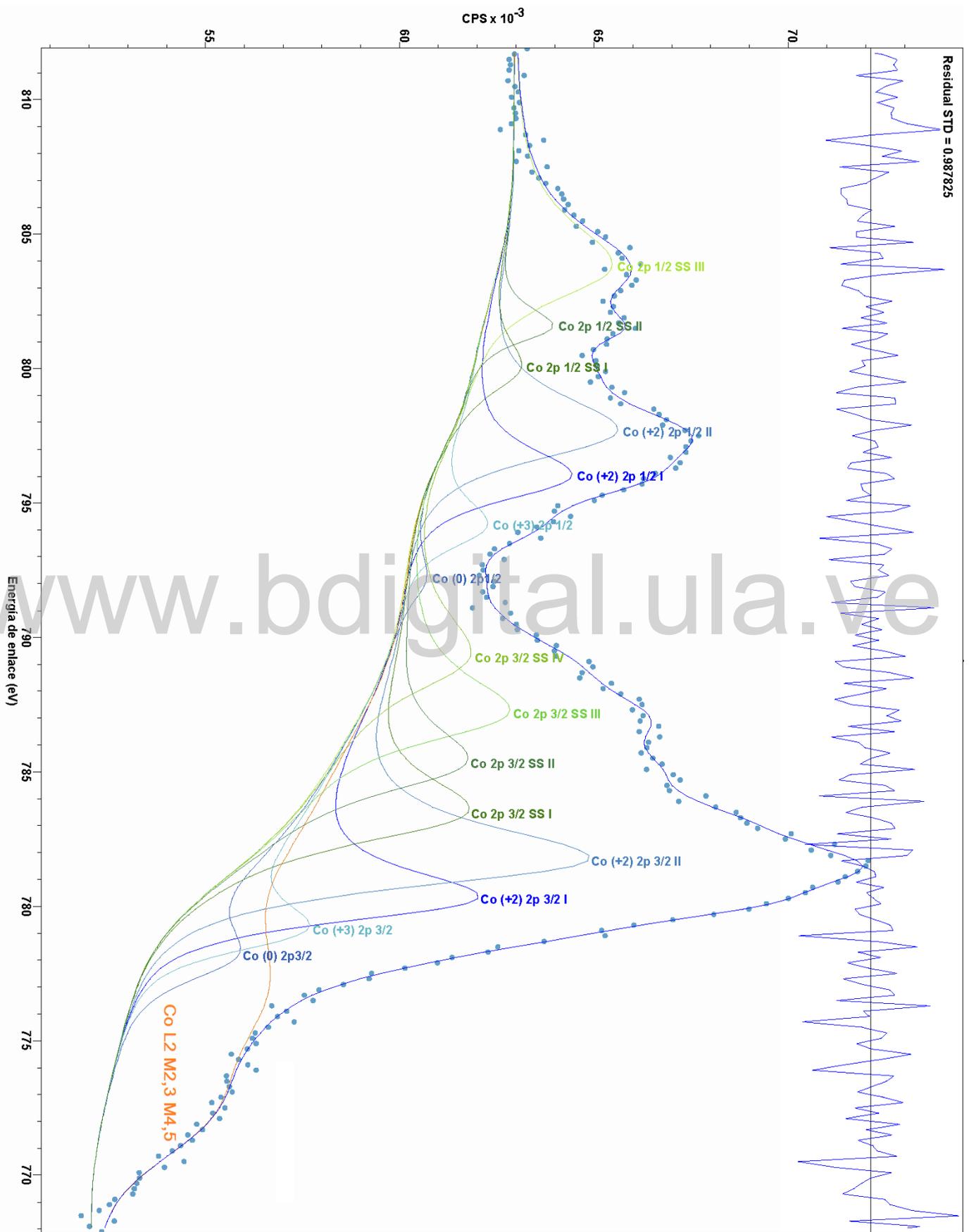


Figura B.5: Modelo espectral propuesto para el Co 2p CBTL.

Tabla B.9: Identificación y concentración preliminar para el modelo Co 2p CBT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,23	CoO	31,10	780,0-781,1[65], [59]
Co (+2) 2p 3/2 II	781,65	Co(OH) ₂	43,11	781,3-782,1[67], [59]
Co (+3) 2p 3/2	779,11	Co ₃ O ₄	14,91	779,3-779,9[70], [59]
Co (0) 2p3/2	778,14	Co metálico	10,87	777,9-779,0[69], [59]

Tabla B.10: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p CBT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,89	2,24	18696,86
Co (+2) 2p 1/2 I	796,42	2,21	10021,85
Co (+2) 2p 3/2 II	781,97	2,40	27026,20
Co (+2) 2p 1/2 II	798,09	2,40	13513,10
Co (+3) 2p 3/2	779,50	2,10	12795,59
Co (+3) 2p 1/2	794,55	2,50	3780,55
Co (0) 2p3/2	777,89	2,40	5700,37
Co (0) 2p1/2	792,06	1,92	1842,70
Co 2p 3/2 SS II	785,33	2,40	12555,31
Co 2p 3/2 SS I	783,37	2,17	15612,86
Co 2p 3/2 SS III	787,10	2,39	13175,83
Co 2p 3/2 SS IV	789,08	3,44	13999,78
Co 2p 1/2 SS I	800,03	2,37	5185,32
Co 2p 1/2 SS II	801,86	2,09	2931,83
Co 2p 1/2 SS III	803,98	3,37	15267,09
Co L3M23M45 II	774,22	7,46	22431,60
Co L3M23M45 IV	777,64	7,16	5820,06

Tabla B.11: Identificación y concentración preliminar para el modelo Co 2p CBT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,89	CoO	29,11	780,0-781,1[65], [59]
Co (+2) 2p 3/2 II	781,97	Co(OH) ₂	42,08	781,3-782,1[67], [59]
Co (+3) 2p 3/2	779,50	Co ₃ O ₄	19,92	779,0-779,9[70], [59]
Co (0) 2p3/2	777,89	Co metálico	8,88	777,9-779,0[69], [59]

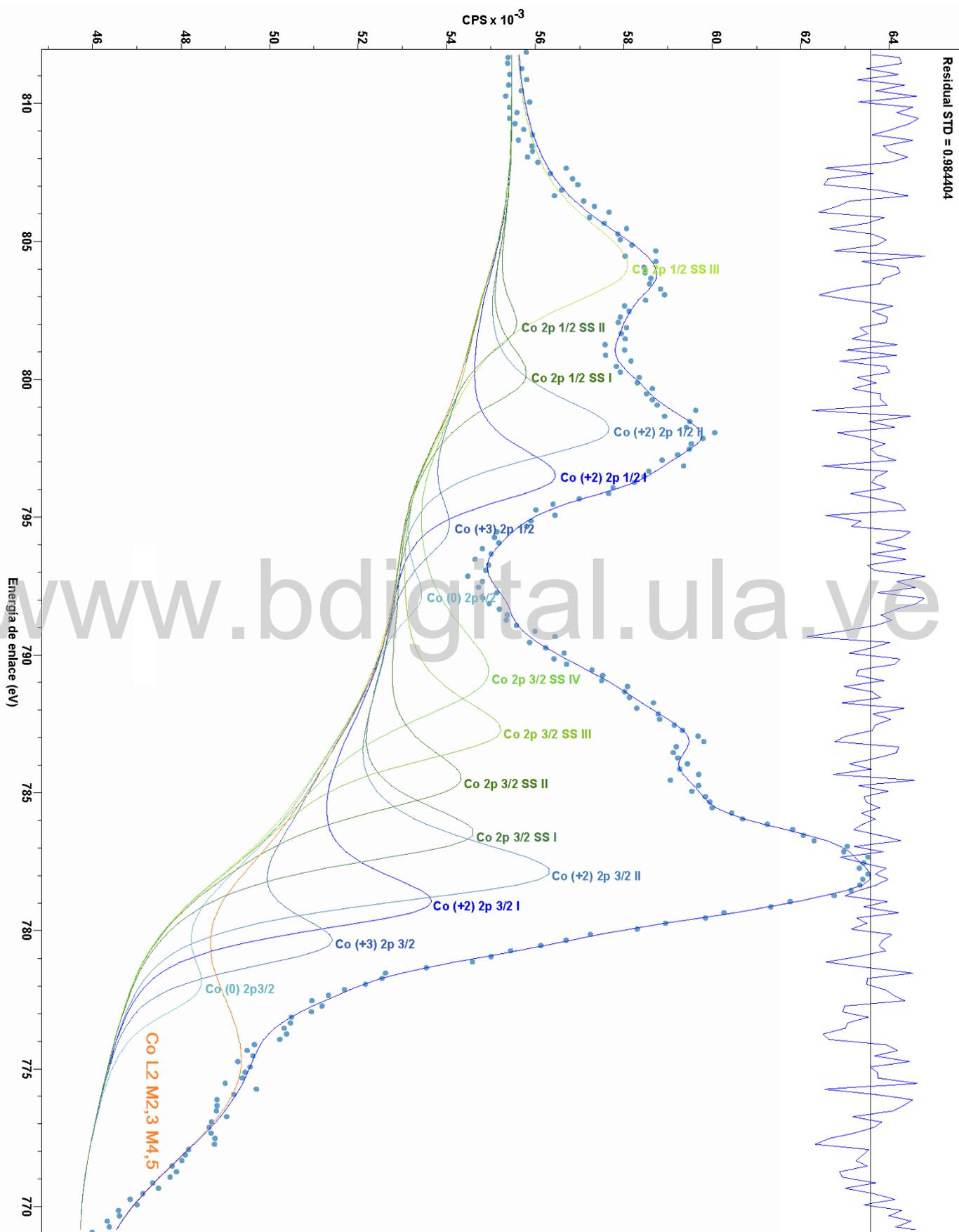


Figura B.6: Modelo espectral propuesto para el Co 2p CBT2.

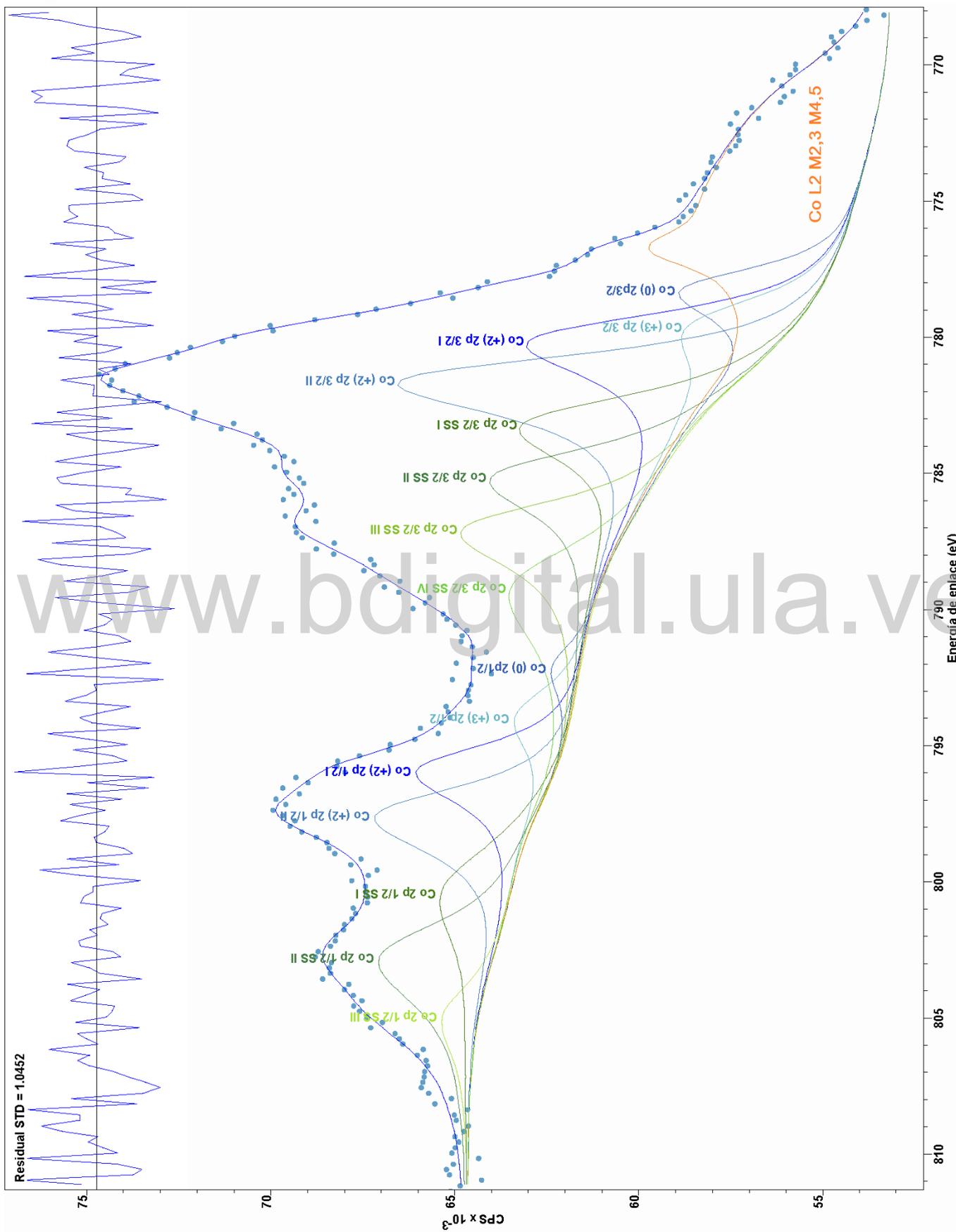


Figura B.7: Modelo espectral propuesto para el Co 2p CBT3.

Tabla B.12: Resultados del ajuste espectral para el Co 2p CBT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,10	2,40	25054,26
Co (+2) 2p 1/2 I	795,92	2,22	12273,61
Co (+2) 2p 3/2 II	781,58	2,18	30737,20
Co (+2) 2p 1/2 II	797,57	2,40	15368,60
Co (+3) 2p 3/2	779,60	2,50	11044,89
Co (+3) 2p 1/2	793,98	2,48	5522,45
Co (0) 2p3/2	778,27	1,92	11115,41
Co (0) 2p1/2	792,15	1,92	2194,85
Co 2p 3/2 SS I	783,18	2,40	17348,81
Co 2p 3/2 SS II	785,12	2,42	16780,00
Co 2p 3/2 SS III	787,04	2,40	16435,48
Co 2p 3/2 SS IV	789,19	3,40	12599,41
Co 2p 1/2 SS I	800,42	3,69	10235,94
Co 2p 1/2 SS II	802,80	3,03	13766,29
Co 2p 1/2 SS III	804,96	2,51	3624,65
Co L3M23M45 I	771,22	4,26	6754,44
Co L3M23M45 II	776,77	1,32	2425,80
Co L3M23M45 IV	775,31	7,16	32842,20

Tabla B.13: Identificación y concentración preliminar para el modelo Co 2p CBT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Co (+2) 2p 3/2 I	780,10	CoO	32,14	780,0-781,1[65], [59]
Co (+2) 2p 3/2 II	781,58	Co(OH) ₂	39,43	781,3-782,1[67], [59]
Co (+3) 2p 3/2	779,60	Co ₃ O ₄	14,17	779,3-779,9[70], [59]
Co(0)2p3/2	778,27	Co metálico	14,26	777,9-779,0[69], [59]

B.4. Nitrógeno N 1s CBT1, CBT2 y CBT3

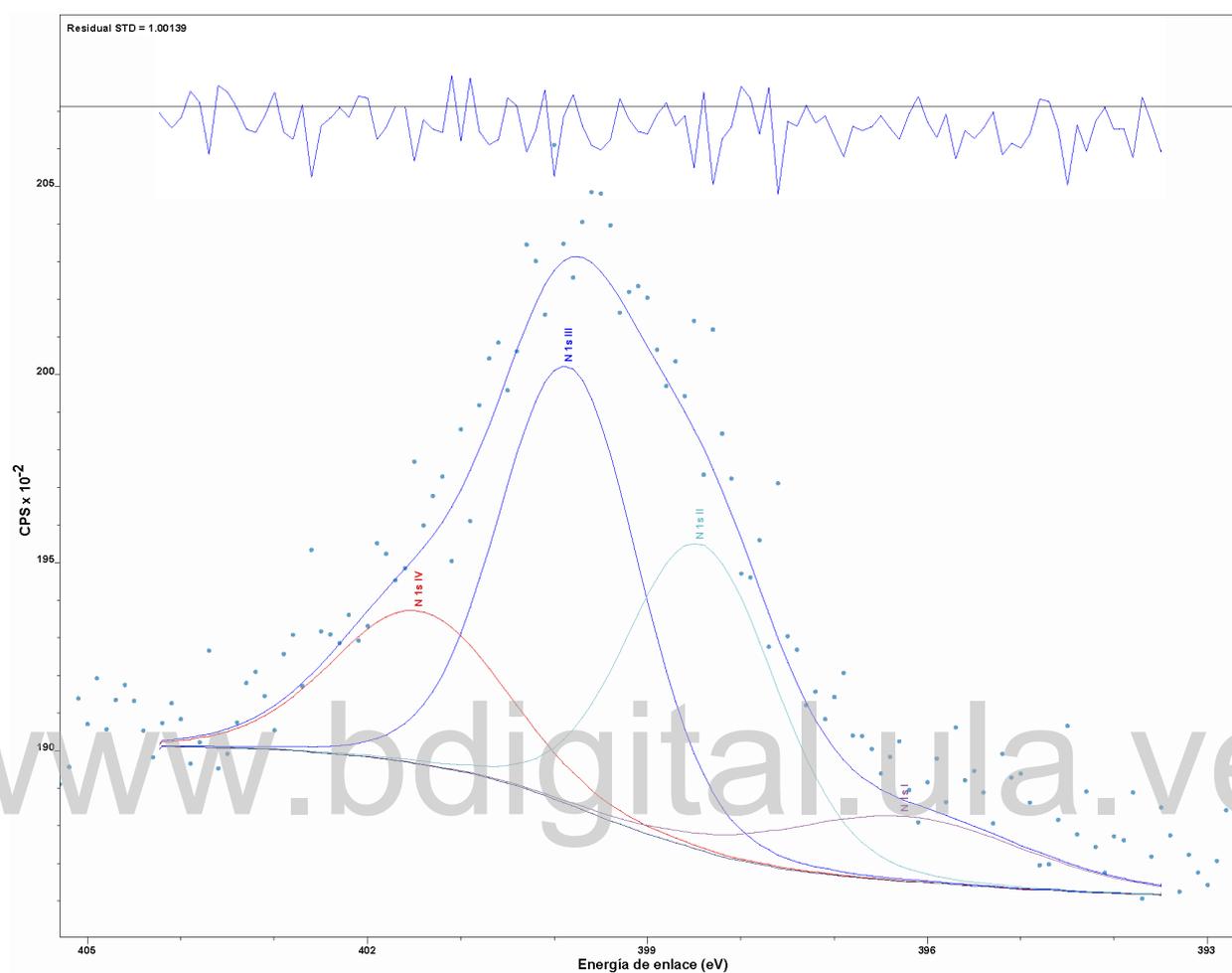


Figura B.8: Modelo espectral propuesto para el N 1s CBT1.

Tabla B.14: Resultados del ajuste espectral para el N 1s CBT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	396,25	3,08	589,82
N 1s II	398,44	1,89	1706,70
N 1s III	399,84	1,77	2288,01
N 1s IV	401,45	2,18	984,54

Tabla B.15: Identificación y concentración preliminar para el modelo N 1s CBT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
N 1s I	396,25	NH ₃	10,59	395,8 [59]
N 1s II	398,44	NH ₃ , organometálico	30,65	397,9[71], [59]
N 1s III	399,84	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	41,08	399,0 [59]
N 1s IV	401,45	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	17,68	400,5 [59]

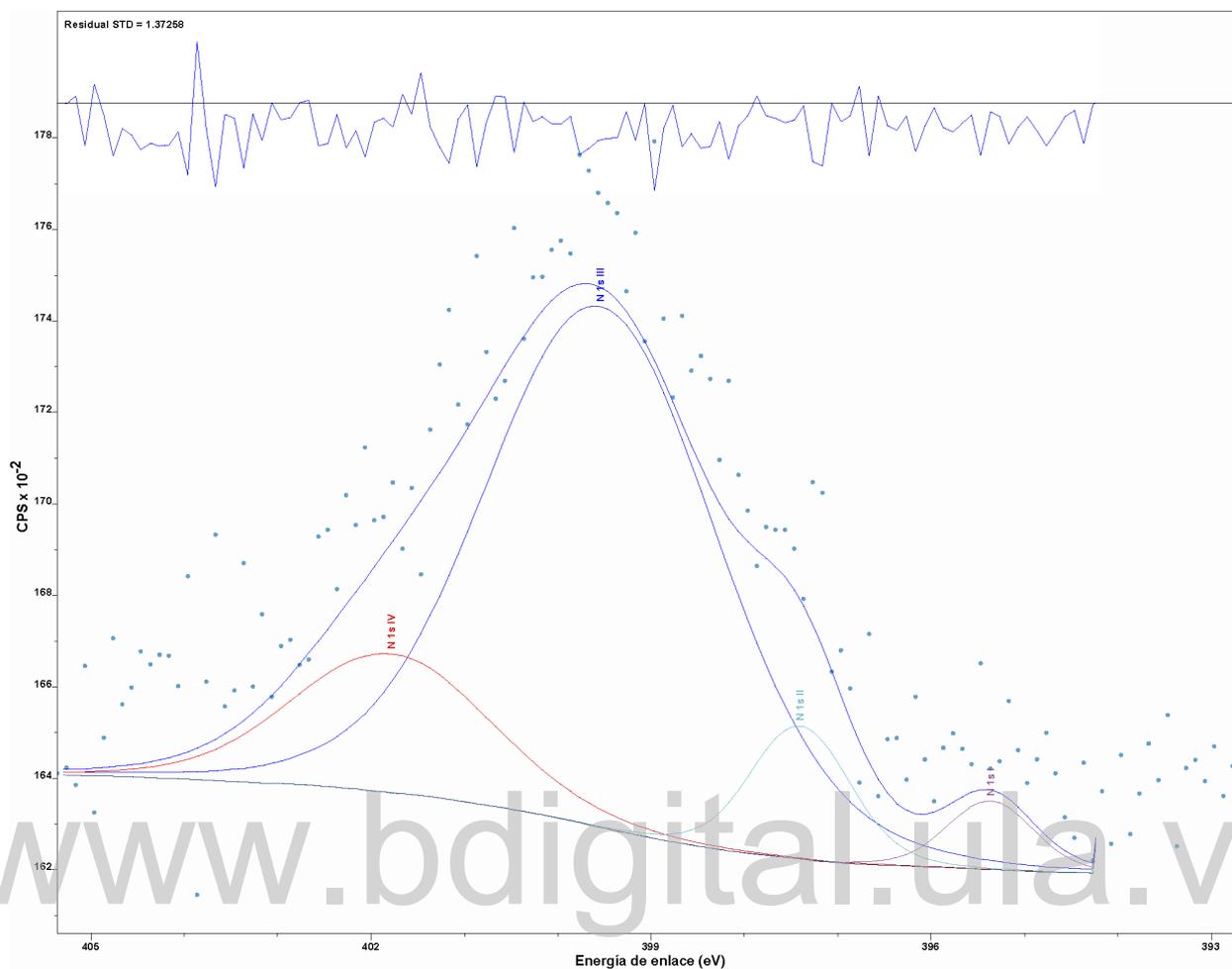


Figura B.9: Modelo espectral propuesto para el N 1s CBT2.

Tabla B.16: Resultados del ajuste espectral para el N 1s CBT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	395,37	1,10	182,99
N 1s II	397,40	1,25	405,28
N 1s III	399,55	2,93	3697,23
N 1s IV	401,79	2,51	846,81

Tabla B.17: Identificación y concentración preliminar para el modelo N 1s CBT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
N 1s I	395,37	hidroxilo	3,57	395,8 [59]
N 1s II	397,40	NH ₃ , amina, organometálico	7,90	397,9 [71], [59]
N 1s III	399,55	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	72,04	399,0 [71], [59]
N 1s IV	401,79	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	16,50	400,5 [71], [59]

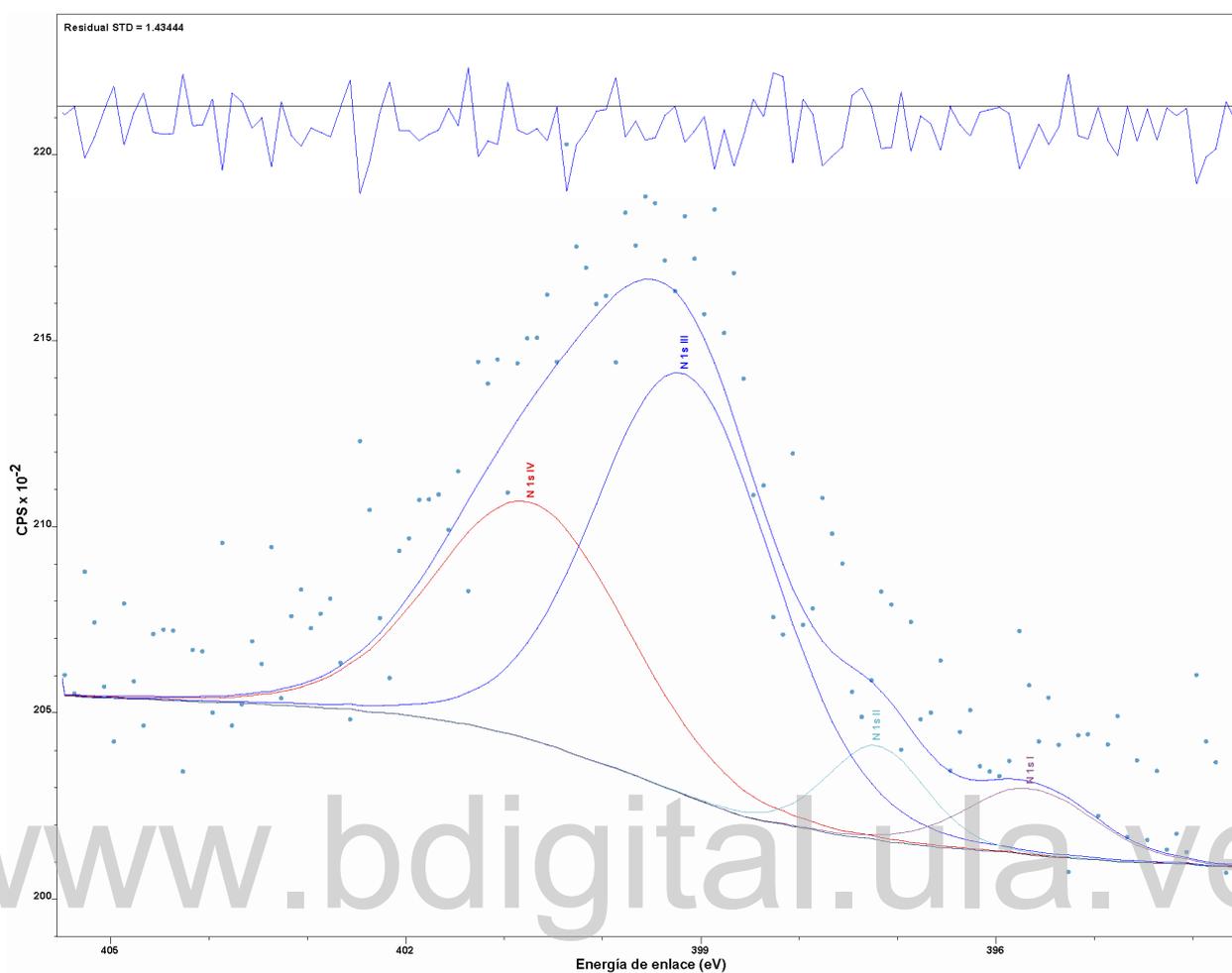


Figura B.10: Modelo espectral propuesto para el N 1s CBT3.

Tabla B.18: Resultados del ajuste espectral para el N 1s CBT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
N 1s I	395,66	1,54	303,13
N 1s II	397,21	1,17	329,77
N 1s III	399,17	2,14	2686,12
N 1s IV	400,73	2,32	1641,89

Tabla B.19: Identificación y concentración preliminar para el modelo N 1s CBT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
N 1s I	395,66	hidroxilo	6,11	394,8 [59]
N 1s II	397,21	NH ₃ , amina, organometálico	6,65	397,9[71], [59]
N 1s III	399,17	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	54,15	399,0 [71], [59]
N 1s IV	400,73	ácidos orgánicos, aminas o sales de amonio	33,10	400,5 [71], [59]

B.5. Oxígeno O 1s CBT1, CBT2 y CBT3

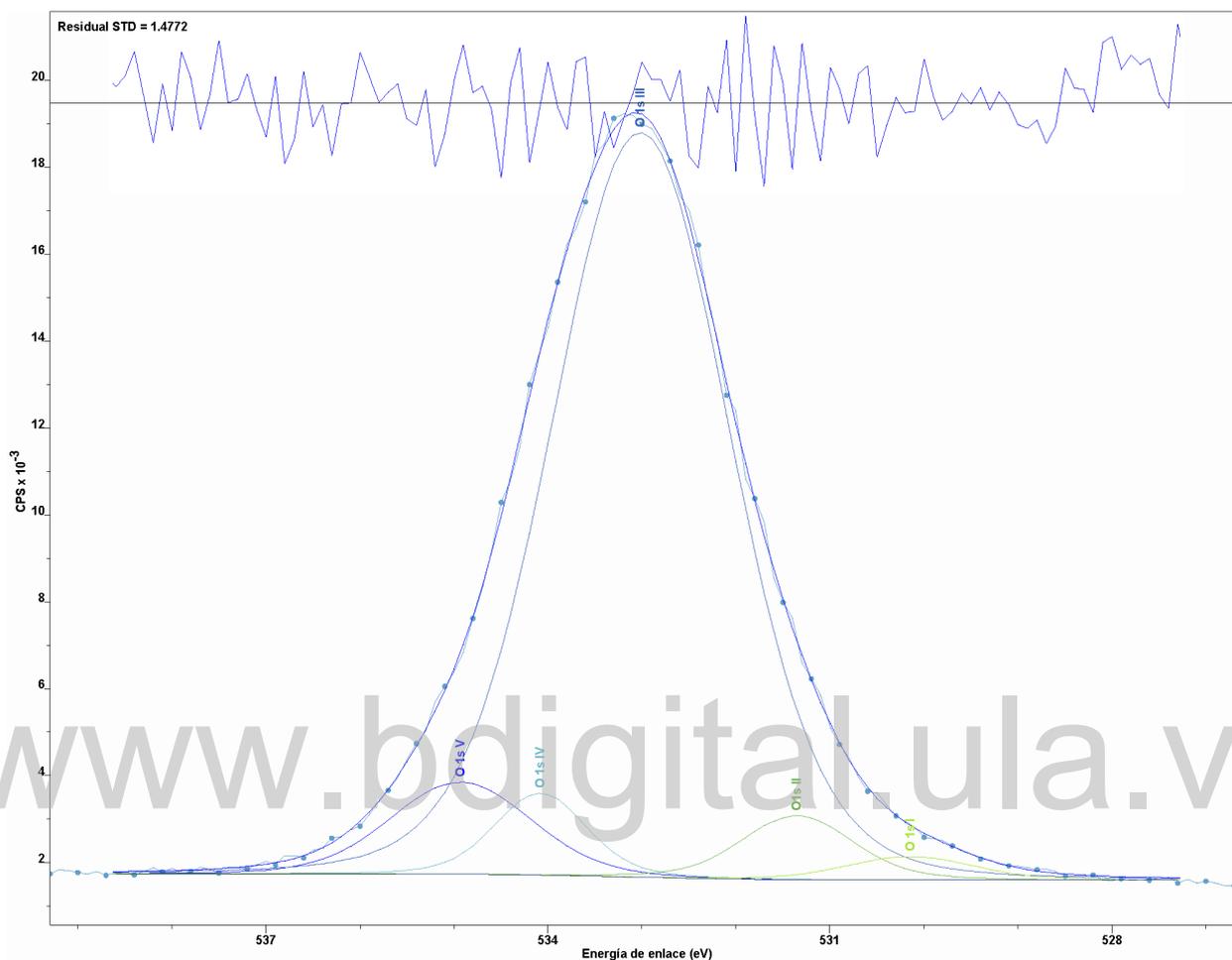


Figura B.11: O 1s CBT1,

Tabla B.20: Resultados del ajuste espectral para el O 1s CBT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	530,14	1,56	972,71
O 1s II	531,35	1,39	2349,53
O 1s III	533,02	2,23	42367,32
O 1s IV	534,08	1,14	2478,84
O 1s V	534,93	1,75	4118,25

Tabla B.21: Identificación y concentración preliminar para el modelo O 1s CBT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
O 1s I	530,14	CoO, Co ₃ O ₄	1,86	530,10 [72], [59]
O 1s II	531,35	CoO, Co ₃ O ₄	4,49	531,40 [72], [59]
O 1s III	533,02	SiO ₂	81,03	533,0 [74], [59]
O 1s IV	534,08	aminas, organometálico	4,74	534,0[59]
O 1s V	534,93	ésteres	7,88	534,98[59]

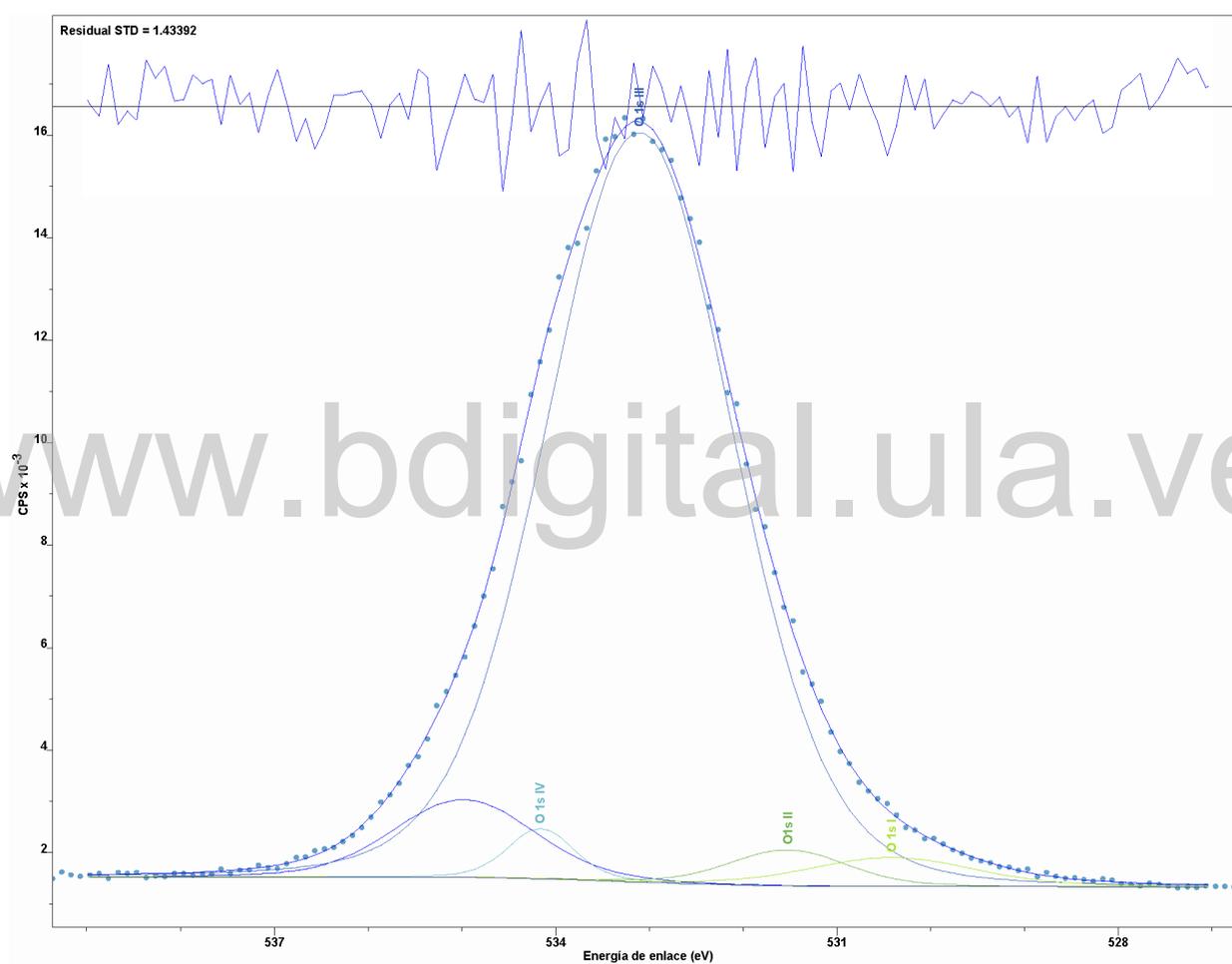


Figura B.12: Modelo espectral propuesto para el O 1s CBT2.

Tabla B.22: Resultados del ajuste espectral para el O 1s CBT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	530,43	2,09	1361,86
O 1s II	531,53	1,48	1173,00
O 1s III	533,10	2,34	38037,51
O 1s IV	534,16	0,92	1204,83
O 1s V	535,04	1,70	2769,88

Tabla B.23: Identificación y concentración preliminar para el modelo O 1s CBT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
O 1s I	530,43	CoO, Co ₃ O ₄	3,06	530,10 [72], [59]
O1s II	531,53	CoO, Co ₃ O ₄	2,63	531,40[72], [59]
O 1s III	533,10	SiO ₂	85,39	533,0 [74], [59]
O 1s IV	534,16	aminas, organometálicos	2,70	534,0[59]
O 1s V	535,04	ésteres	6,22	534,98[59]

www.bdigital.ula.ve

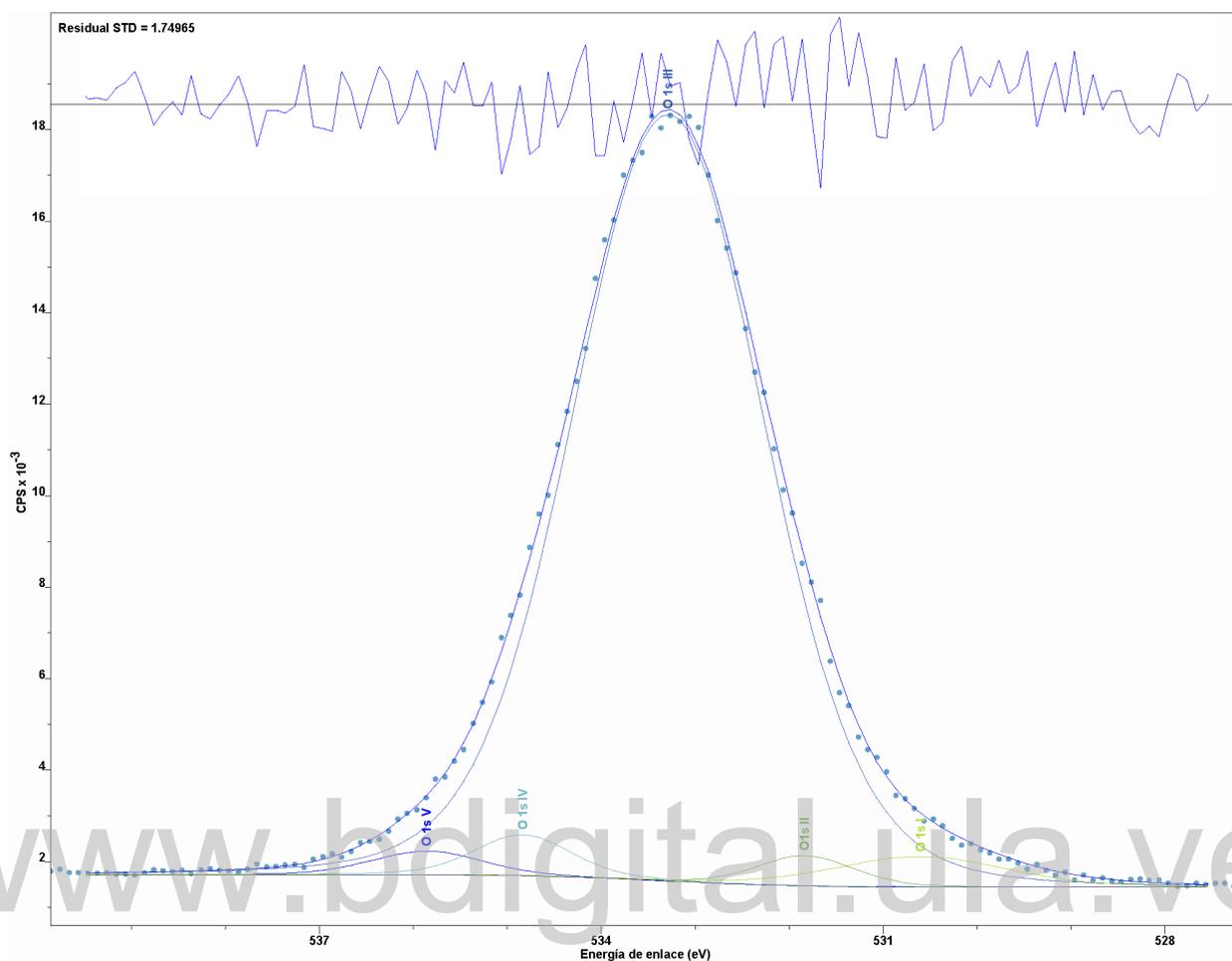


Figura B.13: Modelo espectral propuesto para el O 1s CBT3.

Tabla B.24: Resultados del ajuste espectral para el O 1s CBT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
O 1s I	530,60	2,16	1646,07
O 1s II	531,83	1,20	908,90
O 1s III	533,28	2,40	44677,98
O 1s IV	534,84	1,21	1238,91
O 1s V	535,85	1,38	785,16

Tabla B.25: Identificación y concentración preliminar para el modelo O 1s CBT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
O 1s I	530,60	CoO, Co ₃ O ₄	3,34	530,1[72], [59]
O 1s II	531,83	CoO, Co ₃ O ₄	1,85	531,40 [72], [59]
O 1s III	533,28	SiO ₂	90,70	533,0 [74], [59]
O 1s IV	534,84	aminas, organometálicos	2,52	534,98[59]
O 1s V	535,85	ésteres	1,59	535,5[59]

B.6. Silicio Si 2s CBT1, CBT2 y CBT3

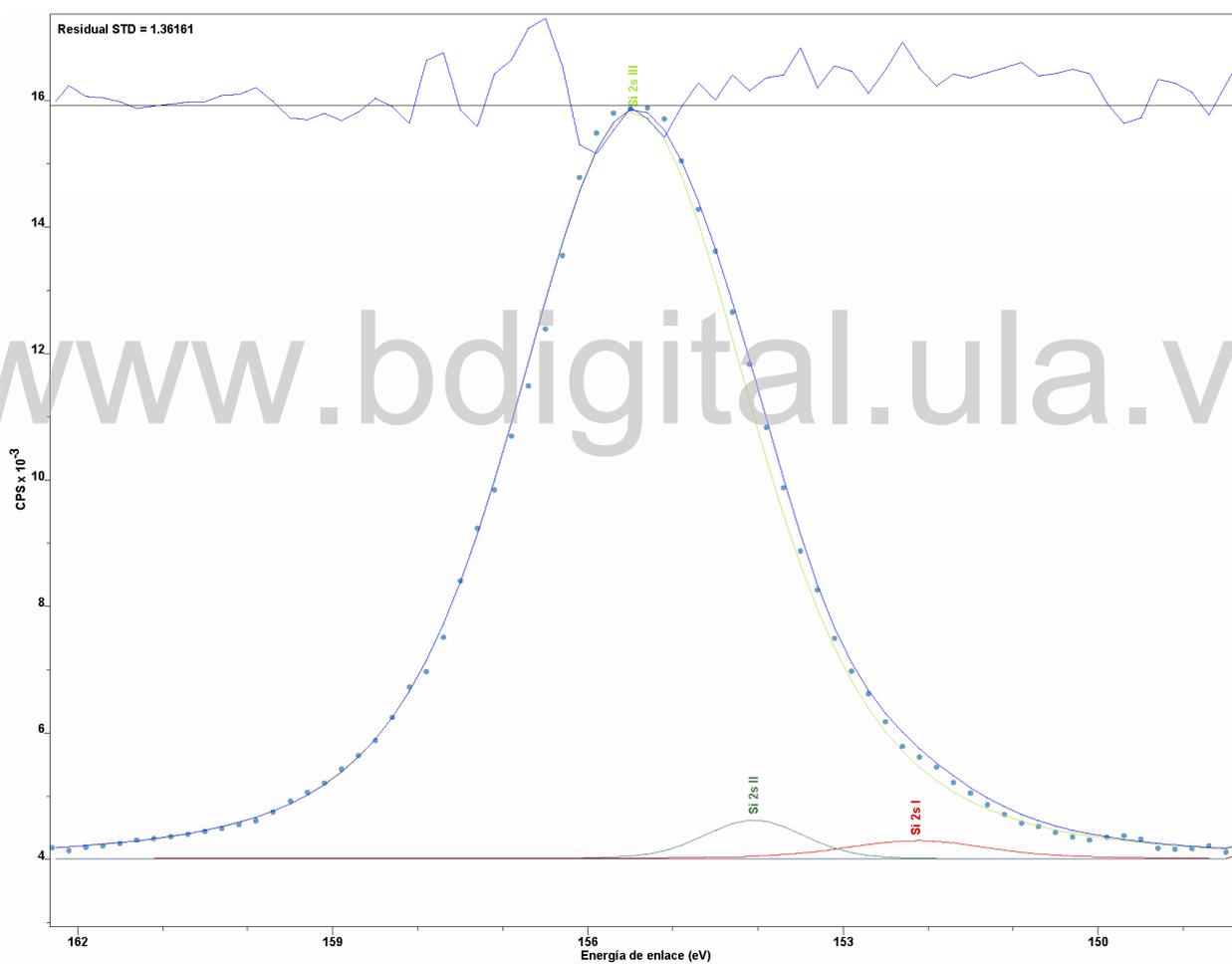


Figura B.14: Modelo espectral propuesto para el Si 2s CBT1.

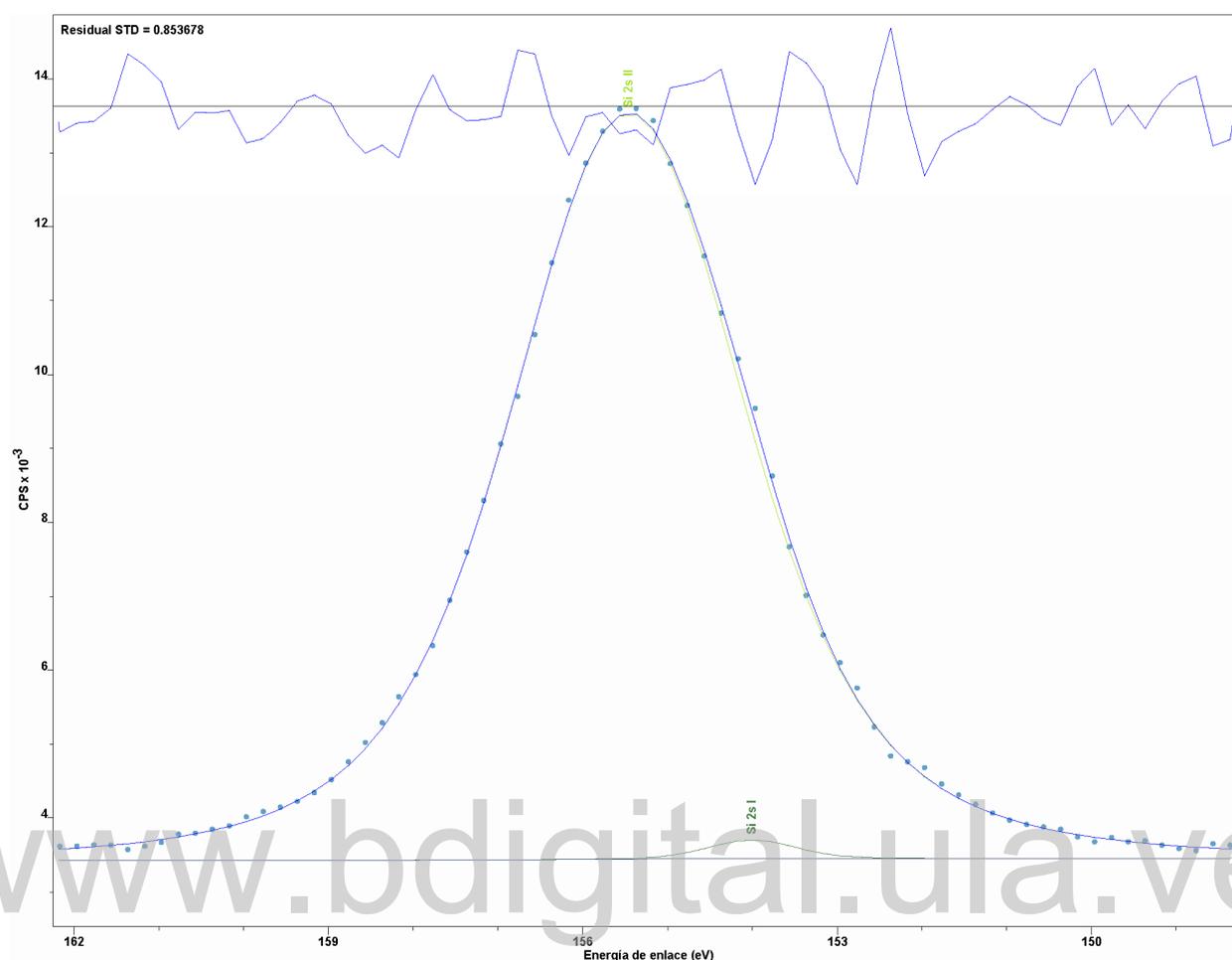


Figura B.15: Modelo espectral propuesto para el Si 2s CBT2.

Tabla B.26: Resultados del ajuste espectral para el Si 2s CBT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2s I	152,14	2,00	730,79
Si 2s II	154,05	1,37	927,39
Si 2s III	155,46	3,31	46874,96

Tabla B.27: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2s CBT1,

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2s I	152,14	siloxano, organometálico	1,50	151,90[110]
Si 2s III	155,46	SiO ₂	96,50	155,50 [81], [84]
Si 2s II	154,05	Compuestos halógenos o silicatos	2,00	154,0 [88], [78]

Tabla B.28: Resultados del ajuste espectral para el Si 2s CBT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2s II	155,46	3,29	39955,28
Si 2s I	154,01	1,20	337,33

Tabla B.29: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2s CBT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2s II	155,46	SiO ₂	99,12	154,40 [81], [59]
Si 2s I	154,01	Compuestos halógenos o silicatos	0,88	154,0 [88], [78]

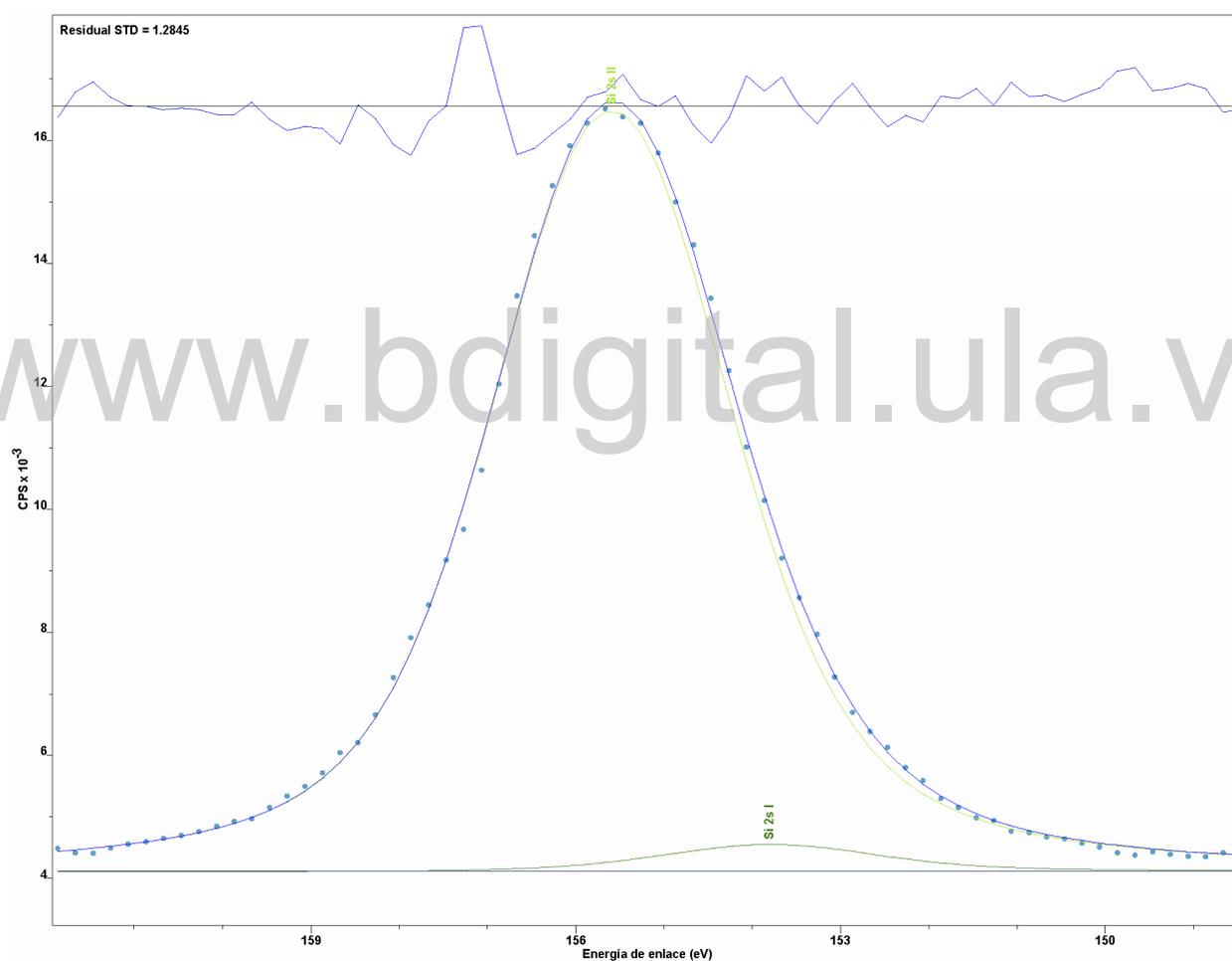


Figura B.16: Modelo espectral propuesto para el Si 2s CBT3.

Tabla B.30: Resultados del ajuste espectral para el Si 2s CBT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2s I	153,80	2,87	1374,40
Si 2s II	155,59	3,24	51258,52

Tabla B.31: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2s CBT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2s I	153,80	SiO_x/Si , compuestos halógenos o silicatos	2,61	153,90 [111], [88], [78]
Si 2s II	155,59	SiO_2	97,39	150,50[81], [59]

B.7. Silicio Si 2p CBT1, CBT2 y CBT3

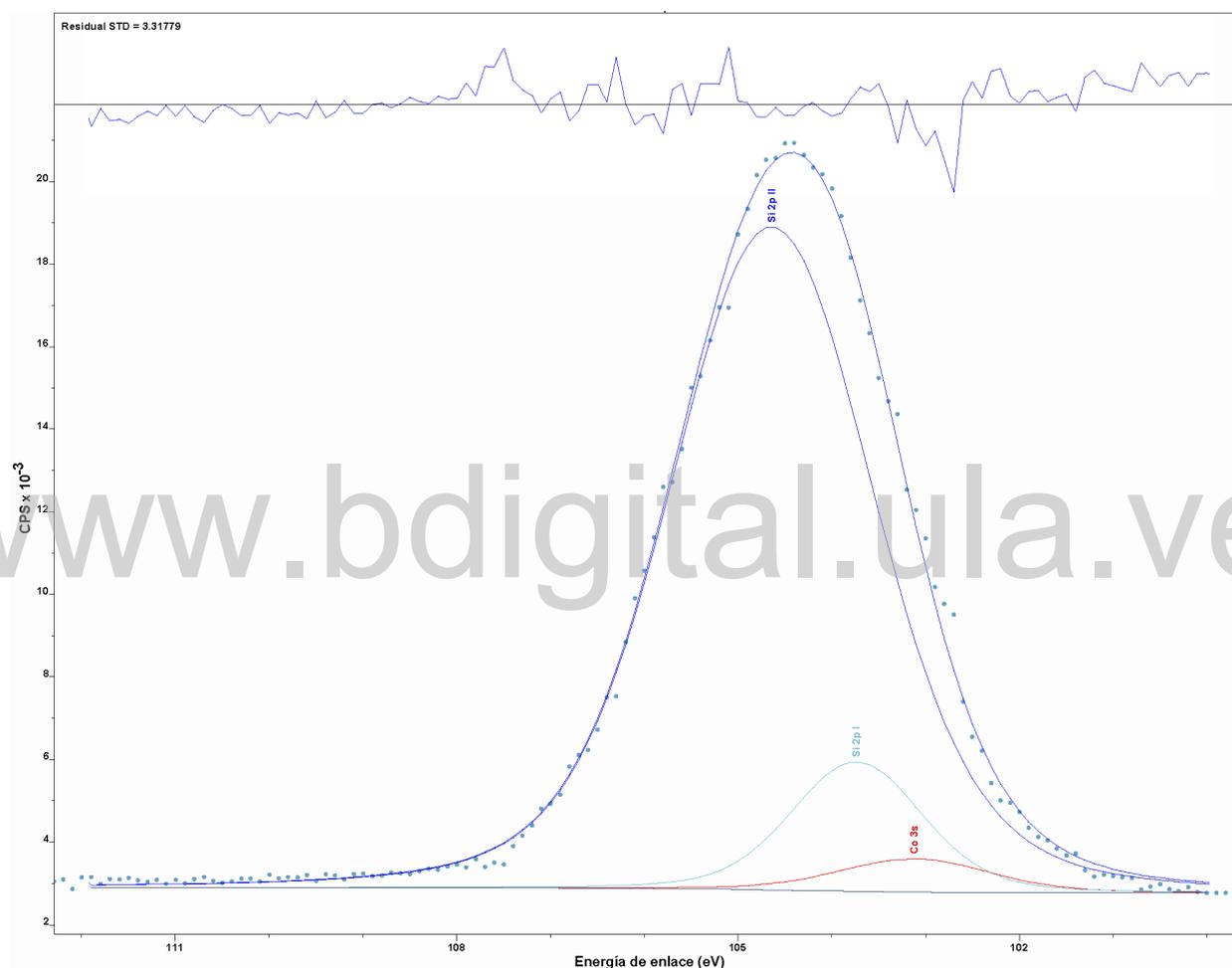


Figura B.17: Modelo espectral propuesto para el Si 2p CBT1.

Tabla B.32: Resultados del ajuste espectral para el Si 2p CBT1.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2p I	103,74	1,64	5927,96
Si 2p II	104,64	2,56	47280,49
Co 3s	103,12	1,90	1758,98

Tabla B.33: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2p CBT1.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2p I	103,74	SiO _x /Si ₂ , filosilicatos	10,78	104,10 [84],[83]
Si 2p II	104,64	SiO ₂	86,02	104,50 [84], [81]
Co 3s	103,12	Co (CoO)	3,20	103,0[87]

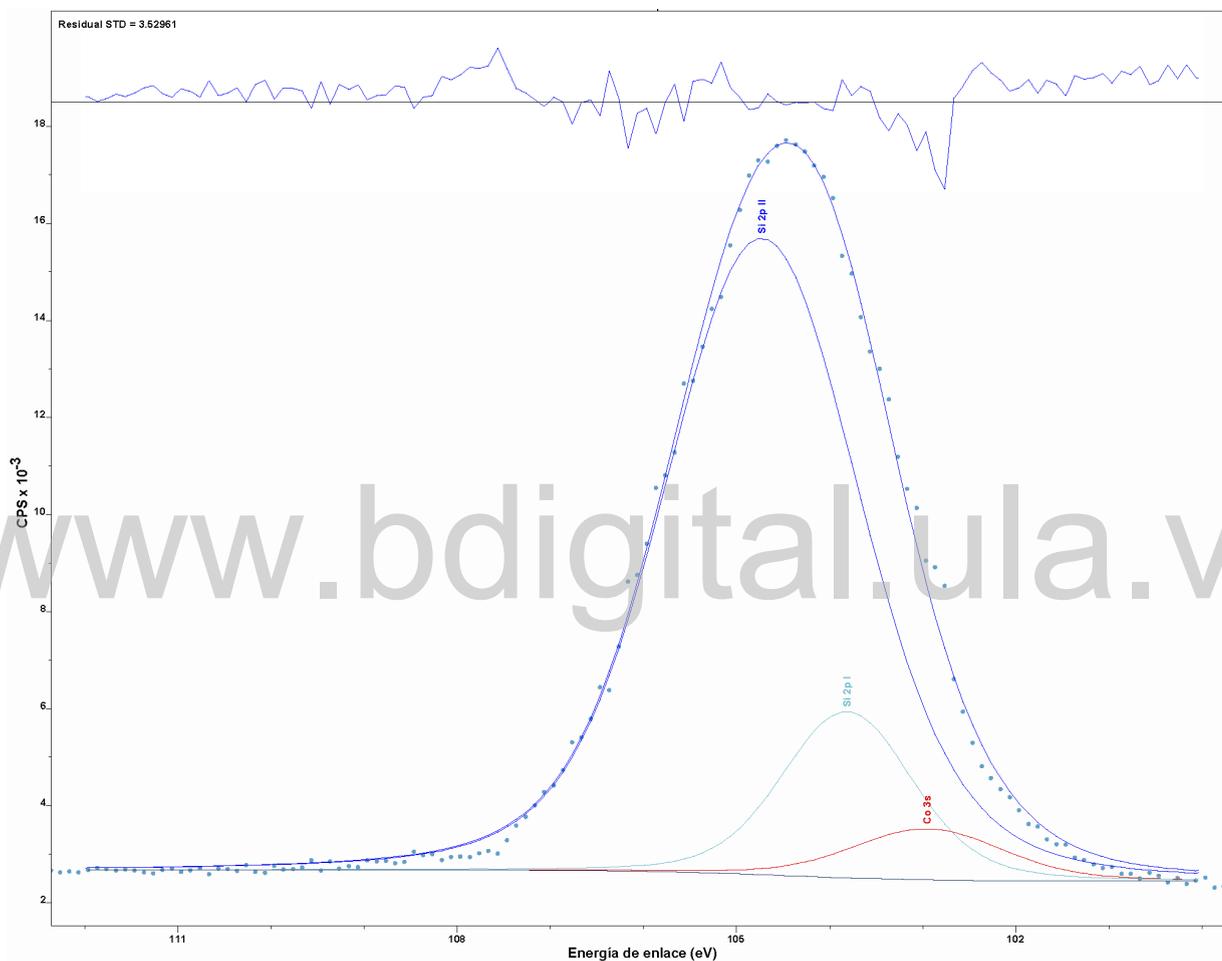


Figura B.18: Modelo espectral propuesto para el Si 2p CBT2.

Tabla B.34: Resultados del ajuste espectral para el Si 2p CBT2.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2p I	103,81	1,64	6479,18
Si 2p II	104,73	2,46	37207,33
Co 3s	102,95	1,90	2296,03

Tabla B.35: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2p CBT2.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2p I	103,81	SiO _x /Si ₂ , filosilicatos	14,09	104,10 [84],[83]
Si 2p II	104,73	SiO ₂	80,92	104,90 [73], [84]
Co 3s	102,95	Co (CoO)	4,99	103,0[87]

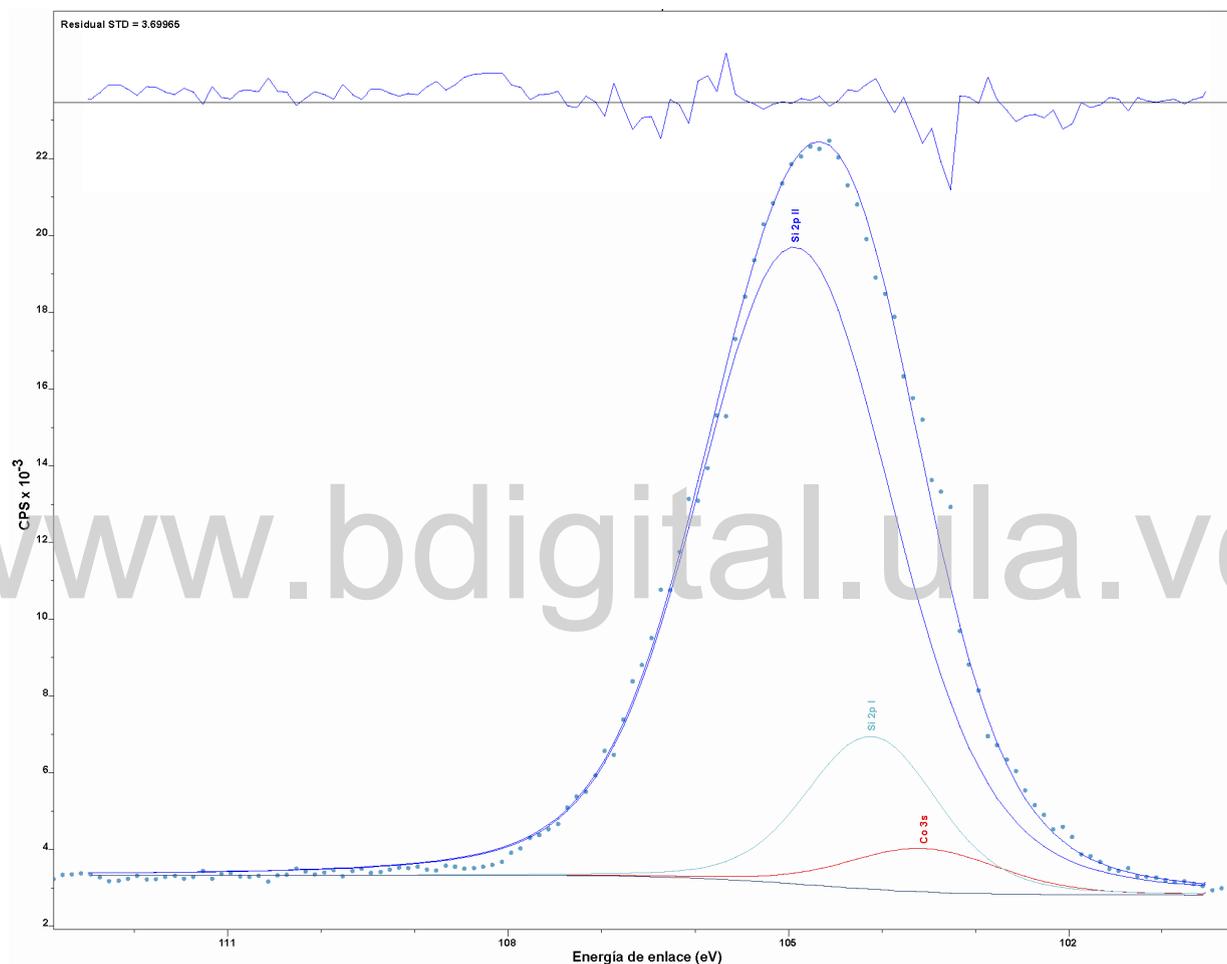


Figura B.19: Modelo espectral propuesto para el Si 2p CBT3.

Tabla B.36: Resultados del ajuste espectral para el Si 2p CBT3.

Línea espectral	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área (CPS*eV)
Si 2p I	104,11	1,64	7543,76
Si 2p II	104,92	2,46	47070,18
Co 3s	103,55	1,90	2479,35

Tabla B.37: Identificación y concentración preliminar para el modelo Si 2p CBT3.

Línea espectral	$E_B \pm 0,1$ (eV)	Compuesto	%	Referencia (eV)
Si 2p I	104,11	SiO _x /Si ₂ (existencia de filosilicatos)	13,21	104,10 eV [84][83]
Si 2p II	104,92	SiO ₂	82,45	104,90 [73], [84]
Co 3s	103,55	Co, Co (+2) (silanos)	4,34	103,20[86], [87] (103,50 [112])

www.bdigital.ula.ve

Bibliografía

- [1] Paul Van der Heide. *X-Ray photoelectron spectroscopy*. Wiley Online Library, 2011.
- [2] D.A. Dowden. Applied catalysis. In *Surface science*. 1975.
- [3] Stephan Hüfner. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] G Leofanti, G Tozzola, M Padovan, G Petrini, S Bordiga, and A Zecchina. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis today*, 34(3-4):307–327, 1997.
- [5] T.L. Barr. Applications of electron spectroscopy to heterogeneous catalysis. *John Wiley & Sons Ltd., Practical Surface Analysis. Second Edition.*, 1:357–436, 1990.
- [6] Bernard Agius, Michel Froment, François Abel, and Guy Beaunier. *Surfaces, interfaces et films minces: Observation et analyse*. Bordas, 1990.
- [7] A Cimino, D Gazzoli, and M Valigi. Xps quantitative analysis and models of supported oxide catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 104(1-3):1–29, 1999.
- [8] OPEC. *Annual statistical bulletin*. Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2019.
- [9] Hamid Mahmoudi, Maedeh Mahmoudi, Omid Doustdar, Hessam Jahangiri, Athanasios Tsolakis, Sai Gu, and Mirosław LechWyszynski. A review of Fischer-Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Engineering*, 2(1):11–31, 2017.
- [10] Alfonso Loaiza-Gil and Maria Alejandra Lacruz. Caracterización de catalizadores de hierro y cobalto soportados sobre sílice sintetizados en ambiente ácido y básico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26(1-2):20–28, 2006.
- [11] Araikarí Marquez Blanco. Estudio por FTIR de catalizadores de cobalto soportados sobre sílice sintetizados en medios Ácidos y básicos.
- [12] David Nicholls. *The chemistry of iron, cobalt and nickel: comprehensive inorganic chemistry*, volume 24. Elsevier, 2013.
- [13] ASM International. Handbook Committee. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM International, 2000.

- [14] W.M. Haynes and David R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC press, 2016.
- [15] title.
- [16] John N Armor. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, 163(1):3–9, 2011.
- [17] Solid State. Crystal structure of nacl with coordination polyhedra. Dominio público, June 2008.
- [18] Ben Mills Own work. Ball-and-stick model of the unit cell of cobalt(ii,iii) oxide, co₃o₄. colour code: Cobalt(ii), coii: lighter blue cobalt(iii), coiii: darker blue oxygen, o: red crystal structure from j. magn. mater. (2006) 300, 300–305 image generated in crystalmaker 8.2. Dominio público, June 2010.
- [19] Heinrich Hertz. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtetes auf die electriche entladung. *Annalen der Physik*, 267(8):983–1000, 1887.
- [20] Joseph John Thomson. Cathode rays. *Phil. Mag. Ser. 5*, 44:293–316, 1897.
- [21] Wilhelm Conrad Röntgen. On a new kind of rays. *Science*, 3(59):227–231, 1896.
- [22] Max Planck. On the theory of the energy distribution law of the normal spectrum. *Verh. Deut. Phys. Ges.*, 2:237–245, 1900.
- [23] Albert Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtetes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [24] PD Innes. On the velocity of the cathode particles emitted by various metals under the influence of röntgen rays, and its bearing on the theory of atomic disintegration. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 79(532):442–462, 1907.
- [25] Ernest Rutherford. Xxxvii. the connexion between the β and γ ray spectra. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 28(165):305–319, 1914.
- [26] H Robinson and WF Rawlinson. Xxxiii. the magnetic spectrum of the β rays excited in metals by soft x rays. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 28(164):277–281, 1914.
- [27] Kang-Fuh Hu. The maximum emission velocity of the photoelectrons from metals at x-ray frequencies. *Phys. Rev*, 11:505, 1918.
- [28] Ralph Steinhardt and Earl Serfass. X-ray photoelectron spectrometer for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 23(11):1585–1590, 1951.
- [29] Kai Siegbahn. Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, 54(3):709, 1982.

- [30] Robert T Bayard and Daniel Alpert. Extension of the low pressure range of the ionization gauge. *Review of Scientific Instruments*, 21(6):571–572, 1950.
- [31] W Becker. The turbomolecular pump, its design, operation and theory; calculation of the pumping speed for various gases and their dependence on the forepump. *Vacuum*, 16(11):625–632, 1966.
- [32] JG Jenkin, RCG Leckey, and J Liesegang. The development of x-ray photoelectron spectroscopy: 1900–1960. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 12(1):1–35, 1977.
- [33] JJ Yeh and I Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters. *Atomic data and nuclear data tables*, 32(1):1–155, 1985.
- [34] Stefan P Hau-Riege. *High-Intensity X-rays-Interaction with Matter: Processes in Plasmas, Clusters, Molecules and Solids*. John Wiley & Sons, 2012.
- [35] CS Fadley. Basic concepts of x-ray photoelectron spectroscopy. *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*, 2:1–156, 1978.
- [36] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, and Bernard Dui. Quantum mechanics (2 vol. set), 2006.
- [37] Olivier Hardouin-Duparc. Pierre auger–lise meitner: comparative contributions to the auger effect. *International journal of materials research*, 100(9):1162–1166, 2009.
- [38] David Attwood and Anne Sakdinawat. *X-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications*. Cambridge university press, 2017.
- [39] M Pl Seah and WA Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [40] Gabor A Somorjai. *Chemistry in two dimensions: surfaces*. Cornell University Press, 1981.
- [41] R Paynter. Xps theory, 2004.
- [42] Aluminio en xps.
- [43] Siegfried Hofmann. Practice of surface and interface analysis with aes and xps. In *Auger-and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, pages 409–449. Springer, 2013.
- [44] Alan S Morris and Reza Langari. *Measurement and instrumentation: theory and application*. Academic Press, 2012.
- [45] Cuadrupolo.

- [46] John C Vickerman and Ian S Gilmore. *Surface analysis: the principal techniques*. John Wiley & Sons, 2011.
- [47] Robert Martin Eisberg, Robert Resnick, Leonel Cota Araiza, et al. *Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. 1994.
- [48] John F Moulder. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical electronics*, 1992.
- [49] Lacruz Páez María Alejandra. Comportamiento catalítico de catalizadores de hierro, cobalto y níquel soportados sobre sílice, sintetizados en ambiente ácido y básico, en la reformación al vapor del metano.
- [50] CS Fadley and DA Shirley. X-ray photoelectron spectroscopic study of iron, cobalt, nickel, copper, and platinum. *Physical Review Letters*, 21(14):980, 1968.
- [51] J Stoch and A Capecki. Decomposition of 2p_{3/2} bands in xps spectra of fe, co and ni compounds. *Surface and Interface Analysis*, 15(3):206–210, 1990.
- [52] Andrew P Grosvenor, Mark C Biesinger, Roger St C Smart, and Andrea R Gerson. The influence of final-state effects on xps spectra from first-row transition-metals. In *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, pages 217–262. Springer, 2016.
- [53] Dennis G Brown and Ulrich Weser. Xps spectra of spin-triplet cobalt (iii) complexes. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 34(10):1468–1470, 1979.
- [54] Neil G Farr and Hans J Griesser. Xps excitation dependence of measured cobalt 2p_{3/2} peak intensity due to auger peak interference. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 49(3):293–302, 1989.
- [55] J Hrn Scofield. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 ev. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2):129–137, 1976.
- [56] Alfonso Loaiza-Gil and Maria Alejandra Lacruz. Caracterización de catalizadores de hierro y cobalto soportados sobre sílice sintetizados en ambiente ácido y básico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26(1):20–28, 2006.
- [57] Leonardo J. Quintero D. Estudio de un catalizador de cobalto soportado sobre sílice por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (xps).
- [58] L Muehlhoff, WJ Choyke, MJ Bozack, and John T Yates Jr. Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on sic (0001) and sic (0001). *Journal of Applied Physics*, 60(8):2842–2853, 1986.
- [59] Alexander V Naumkin, Anna Kraut-Vass, and Cedric John Powell. *NIST X-ray photoelectron spectroscopy database*. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and . . . , 2008.

- [60] Henriette Estrade-Szwarckopf and Bernard Rousseau. Photoelectron core level spectroscopy study of cs-graphite intercalation compounds—i. clean surfaces study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(3):419–436, 1992.
- [61] DA Wesner, G Linden, and HP Bonzel. Alkali promotion on cobalt: surface analysis of the effects of potassium on carbon monoxide adsorption and fischer-tropsch reaction. *Applied surface science*, 26(3):335–356, 1986.
- [62] Qingping Dai, Junfeng Zhang, and Min Ma. The formation of composites from imidazolate polymer with epoxy resins. *Applied surface science*, 72(1):67–72, 1993.
- [63] M Barber, JA Connor, MF Guest, MB Hall, IH Hillier, and WNE Meredith. High energy photoelectron spectroscopy of transition metal complexes. part 1.—bonding in substituted and unsubstituted first row carbonyls. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 54:219–226, 1972.
- [64] David L Blanchard and DR Baer. The interactions of co, mn and water with calcite surfaces. *Surface science*, 276(1-3):27–39, 1992.
- [65] KS Kim. X-ray-photoelectron spectroscopic studies of the electronic structure of coo. *Physical Review B*, 11(6):2177, 1975.
- [66] Krivitskii V.P. Senekevich A.I. Nemoshalenko V.V., Didyk V.V. *Zh. Neorg. Khimii*, (28):2182, 1983.
- [67] Beng Jit Tan, Kenneth J Klabunde, and Peter MA Sherwood. Xps studies of solvated metal atom dispersed (smad) catalysts. evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica. *Journal of the American Chemical Society*, 113(3):855–861, 1991.
- [68] G Mattogno, C Ferragina, MA Massucci, P Patrono, and A La Ginestra. X-ray photoelectron spectroscopic evidence of interlayer complex formation between co (ii) and n-heterocycles in α -zr (hpo₄)₂ · h₂o. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 46(2):285–295, 1988.
- [69] A Lebugle, U Axelsson, R Nyholm, and N Mårtensson. Experimental l and m core level binding energies for the metals 22ti to 30zn. *Physica Scripta*, 23(5A):825, 1981.
- [70] NS McIntyre, DD Johnston, LL Coatsworth, RD Davidson, and JR Brown. X-ray photoelectron spectroscopic studies of thin film oxides of cobalt and molybdenum. *Surface and interface analysis*, 15(4):265–272, 1990.
- [71] John F Moulder. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical electronics*, 1992.
- [72] Mariano LoáJacono et al. Preparation and characterisation of cobalt–copper hydroxysalts and their oxide products of decomposition. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88(3):311–319, 1992.

- [73] Th Gross, M Ramm, H Sonntag, W Unger, HM Weijers, and EH Adem. An xps analysis of different sio₂ modifications employing a c 1s as well as an au 4f_{7/2} static charge reference. *Surface and interface analysis*, 18(1):59–64, 1992.
- [74] F Rueda, J Mendialdua, A Rodriguez, R Casanova, Y Barbaux, L Gengembre, and L Jalowiecki. Characterization of venezuelan laterites by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 82(3):135–143, 1996.
- [75] Tuan A Dang and Chung N Chau. Electron spectroscopy for chemical analysis of cool white phosphors coated with sio₂ thin film. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1):302–305, 1996.
- [76] Kazunaka Endo, Chiaki Inoue, Naoya Kobayashi, and Masayuki Aida. Spectra analysis of the xps core and valence energy levels of polymers by an ab initio mo method using simple model molecules. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(6):471–478, 1994.
- [77] Morgan R Alexander, RD Short, FR Jones, M Stollenwerk, J Zabold, and W Michaeli. An x-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/oxygen plasmas. *Journal of materials science*, 31(7):1879–1885, 1996.
- [78] Haruhiko Seyama and Mitsuyuki Soma. Bonding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 81(2):485–495, 1985.
- [79] TA Clarke and EN Rizkalla. X-ray photoelectron spectroscopy of some silicates. *Chemical Physics Letters*, 37(3):523–526, 1976.
- [80] T Ogama. Estimation of dopant concentration and surface potential by x-ray photoemission spectroscopy. *Journal of applied physics*, 64(11):6469–6476, 1988.
- [81] E Paparazzo. X-ray photo-emission and auger spectra of damage induced by ar⁺-ion etching at sio₂ surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20(8):1091, 1987.
- [82] Robert C Gray and David M Hercules. Correlations between esca chemical shifts and modified sanderson electronegativity calculations. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 12(1):37–53, 1977.
- [83] Xiang-Rong Yu and Harald Hantsche. Vertical differential charging in monochromatized small spot x-ray photoelectron spectroscopy. *Surface and interface analysis*, 20(7):555–558, 1993.
- [84] E Paparazzo, M Fanfoni, and E Severini. Studies on the structure of the sio_x/sio₂ interface. *Applied surface science*, 56:866–872, 1992.

- [85] J Ashley Taylor, Gerald M Lancaster, and J Wayne Rabalais. Chemical reactions of n 2+ ion beams with group iv elements and their oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 13(3):435–444, 1978.
- [86] CA Strydom and HJ Strydom. X-ray photoelectron spectroscopy studies of some cobalt (ii) nitrate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 159(2):191–195, 1989.
- [87] TJ Chuang, CR Brundle, and DW Rice. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. *Surface Science*, 59(2):413–429, 1976.
- [88] Ken-ichi Iimura, Noboru Suzuki, and Teiji Kato. Studies on spread monolayers and lb films of long-chain alkylchlorosilanes by brewster angle microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(5):1201–1211, 1996.
- [89] Terrence G Vargo and Joseph A Gardella Jr. Development of ti k α x radiation for electron spectroscopy for chemical analysis of polymer surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(3):1733–1741, 1989.
- [90] Molodkin A.K. Omargalieva V.O Nefedov V.I., Baranovskiy I.B. *Zh. Neorg. Khimii*, (18):1295, 1973.
- [91] Yasuaki Okamoto, Hajime Nakano, Toshinobu Imanaka, and Shiichiro Teranishi. X-ray photoelectron spectroscopic studies of catalysts—supported cobalt catalysts—. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48(4):1163–1168, 1975.
- [92] Andrei Y Khodakov. Enhancing cobalt dispersion in supported fischer-tropsch catalysts via controlled decomposition of cobalt precursors. *Brazilian Journal of Physics*, 39(1A):171–175, 2009.
- [93] Michael P Rosynek and Christine A Polansky. Effect of cobalt source on the reduction properties of silica-supported cobalt catalysts. *Applied catalysis*, 73(1):97–112, 1991.
- [94] Bijay K Sharma, Mahendra P Sharma, Suresh Kumar, Shyam K Roy, Sisir K Roy, Sundararajan Badrinarayanan, Sudhakar R Sainkar, Anadarao B Mandale, and Sadgopal K Date. Studies on cobalt-based fischer–tropsch catalyst and characterization using sem and xps techniques. *Applied Catalysis A: General*, 211(2):203–211, 2001.
- [95] Hui Ming and Bruce G Baker. Characterization of cobalt fischer-tropsch catalysts i. unpromoted cobalt-silica gel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 123(1):23–36, 1995.
- [96] LB Backman, A Rautiainen, M Lindblad, O Jylhä, and AOI Krause. Characterisation of co/sio₂ catalysts prepared from co (acac) ₃ by gas phase deposition. *Applied Catalysis A: General*, 208(1-2):223–234, 2001.
- [97] B Ernst, A Bensaddik, L Hilaire, P Chaumette, and A Kiennemann. Study on a cobalt silica catalyst during reduction and fischer–tropsch reaction: in situ exafs compared to xps and xrd. *Catalysis today*, 39(4):329–341, 1998.

- [98] Roberto Riva, Hans Miessner, Roberto Vitali, and Gastone Del Piero. Metal–support interaction in Co/SiO_2 and Co/TiO_2 . *Applied Catalysis A: General*, 196(1):111–123, 2000.
- [99] I Puskas, TH Fleisch, JA Kaduk, CL Marshall, BL Meyers, MJ Castagnola, and JE Indacocha. Novel aspects of the physical chemistry of Co/SiO_2 Fischer–Tropsch catalyst preparations: Cobalt oxide-induced silica migration during calcination of cobalt nitrate-impregnated high surface area silica. *Applied Catalysis A: General*, 316(2):197–206, 2007.
- [100] Deshen Kistamurthy, AM Saib, DJ Moodley, JW Niemantsverdriet, and CJ Weststrate. Ostwald ripening on a planar Co/SiO_2 catalyst exposed to model Fischer–Tropsch synthesis conditions. *Journal of Catalysis*, 328:123–129, 2015.
- [101] Franziska Mueller, Dominic Bresser, Nathalie Minderjahn, Julian Kalhoff, Sebastian Menne, Steffen Krueger, Martin Winter, and Stefano Passerini. Cobalt orthosilicate as a new electrode material for secondary lithium-ion batteries. *Dalton transactions*, 43(40):15013–15021, 2014.
- [102] Rafene A. Makhothe, Craig Micklethwaite, Heiko Manstein, Martijn de Lange, Eric van Steen, Gary S. Sewell, and Cyril T. O'Connor. Tpr study on the preparation of impregnated Co/SiO_2 catalysts. 162:220–229.
- [103] S Srivastava, S Badrinarayanan, and AJ Mukhedkar. X-ray photoelectron spectra of metal complexes of substituted 2, 4-pentanediones. *Polyhedron*, 4(3):409–414, 1985.
- [104] G Mattogno, C Ferragina, MA Massucci, P Patrono, and A La Ginestra. X-ray photoelectron spectroscopic evidence of interlayer complex formation between Co(II) and n -heterocycles in $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 46(2):285–295, 1988.
- [105] John G Dillard and Mitchell H Koppelman. X-ray photoelectron spectroscopic (xps) surface characterization of cobalt on the surface of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(1):46–55, 1982.
- [106] Jin Zhao and Derrick M Poirier. Characterization of cobalt silicide formation by x-ray photoelectron spectroscopy. i. CoSi . *Surface Science Spectra*, 7(4):322–328, 2000.
- [107] Jin Zhao and Derrick M Poirier. Characterization of cobalt silicide formation by x-ray photoelectron spectroscopy. ii. CoSi_2 . *Surface Science Spectra*, 7(4):329–335, 2000.
- [108] J Derrien, M De Crescenzi, E Chainet, C d'Anterrosches, C Pirri, G Gewinner, and JC Peruchetti. Co/Si(111) interface formation at room temperature. *Physical Review B*, 36(12):6681, 1987.
- [109] Marie Johansson and Kamil Klier. Surface acidity (Brønsted and Lewis) by high resolution x-ray photoelectron spectroscopy. *Topics in Catalysis*, 4(1-2):99–108, 1997.

- [110] L Colin, A Cassuto, JJ Ehrhardt, MF Ruiz-Lopez, and D Jamois. Adsorption and decomposition of hexamethyldisiloxane on platinum: an xps, ups and tds study. *Applied surface science*, 99(3):245–254, 1996.
- [111] T Bekkay, E Sacher, and A Yelon. Surface reaction during the argon ion sputter cleaning of surface oxidized crystalline silicon (111). *Surface science*, 217(1-2):L377–L381, 1989.
- [112] Pornchai Laoharojanaphand, TJ Lin, and James O Stoffer. Glow discharge polymerization of reactive functional silanes on poly (methyl methacrylate). *Journal of applied polymer science*, 40(3-4):369–384, 1990.

www.bdigital.ula.ve