

Estudio teórico de la adsorción de oxígeno sobre la cara (100) del siluro de hierro

Leonardo J. Rodríguez^{1*} y José A. Naranjo²

¹Departamento de Química. ²Departamento de Física
Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia
Apartado 526. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela

Recibido: 24-01-97 Aceptado: 13-03-98

Resumen

El método MINDO/SR ha sido utilizado para estudiar las propiedades electrónicas y enlazantes de la cara (100) del siluro de hierro monocristalino y la adsorción de oxígeno sobre esta superficie. Se elaboraron dos agregados de 24 átomos para modelar la superficie FeSi(100). Se realizaron cálculos de adsorción de oxígeno atómico y molecular sobre los átomos de la superficie y sobre cierto número de sitios interatómicos. En los agregados, los enlaces entre Fe y Si son del tipo *sp-sp* con muy poca participación directa de los orbitales *d* de los átomos de Fe. Los átomos de oxígeno se adsorben preferiblemente sobre los átomos de silicio y no en los átomos de hierro. Se determinó que la adsorción de oxígeno molecular es un proceso disociativo y los átomos de oxígeno disociados quedan coordinados mayoritariamente a átomos de silicio superficiales.

Palabras clave: Adsorción de oxígeno; FeSi; MINDO/SR.

Theoretical study of the oxygen adsorption on FeSi(100) surface

Abstract

The MINDO/SR method has been used to study electronic and bonding properties of the (100) face of a single crystal iron silicide and the oxygen adsorption on this surface. Two 24-atoms FeSi clusters were built to model the (100) face. Atomic and molecular oxygen adsorptions on the surface atoms, and other sites located above interatomic regions were calculated. For these clusters, the bonds between Fe and Si are of *sp-sp* type with a small direct *d* orbital participation of the iron atoms. The oxygen adsorption occurs preferably over the silicon atoms and not on the iron atoms. The molecular oxygen adsorption results in a dissociative process where the dissociated oxygen atoms remain coordinated, in high extension, to silicon surface atoms.

Key words: FeSi; MINDO/SR; oxygen adsorption.

* Autor para la correspondencia. E-mail: leon@solidos.ciens.luz.ve

Introducción

El estudio de la adsorción de gases por diversas superficies ha sido estudiado durante casi medio siglo. En este sentido, la espectroscopía fotoelectrónica de ultra alto vacío ha permitido un colosal avance en este campo, ya que debido al corto recorrido medio de los electrones en los sólidos; podemos obtener información solamente de las capas atómicas más superficiales (1,2). Por lo que, el análisis detallado del proceso de adsorción de gases sobre superficies, indicando los tipos de orbitales involucrados en la interacción, es ahora posible.

Por otra parte, las propiedades electrónicas, las transiciones de fase, las estructuras de banda, y los crecimientos epitaxiales de siluros (3-11) y disiluros (12-16) de metales de transición han sido objeto de numerosas investigaciones en los últimos años. Todos estos estudios son consecuencia de los diversos usos industriales de estos siluros metálicos, entre los que deben mencionarse dos grandes logros: los semiconductores (17, 18) y los dispositivos con aplicaciones fotovoltaicas y/o fotoconductoras de estos materiales (19). En particular, los siluros de hierro poseen una serie de características de valiosa utilidad comercial; tales como: son muy resistente a la oxidación (20); son componentes esenciales en la fabricación de dispositivos microelectrónicos, (21), presentan una susceptibilidad magnética que posee una extraña dependencia con la temperatura (22), no son corrosivos, (23), etc. Una de las mayores aplicaciones del FeSi ha sido en la industria siderúrgica; debido a que proporciona al acero una alta resistencia a la corrosión (23), incluso a altas temperaturas ($\approx 650^\circ\text{C}$). El conocimiento de las propiedades electrónicas y enlazantes de estas superficies y de la naturaleza de su interacción con oxígeno, puede ayudar a comprender los mecanismos mediante los cuales el FeSi aumenta considerablemente los potenciales de oxidación de los átomos superficiales de los aceros.

A pesar de que el estudio de un cristal requiere el uso de propiedades periódicas, y en general, no puede ser bien representado por un agregado con un número limitado de átomos. La adsorción de gases es un fenómeno localizado y puede ser representado bastante bien mediante un estudio de agregados. En la literatura existen numerosos trabajos teóricos donde se estudia la adsorción de gases sobre superficies, empleando agregados finitos para representar solamente una pequeña región de las superficies (24-27).

En este trabajo, se aplica el método MINDO/SR al estudio de la interacción de oxígeno atómico y molecular con la superficie FeSi(100), la cual está representada por dos agregados de 12 átomos de hierro y 12 átomos de silicio, cada uno. Se analiza la naturaleza de los enlaces formados entre adsorbato y superficie, haciendo énfasis en: los órdenes de enlace, las distancias de interacción oxígeno-superficie, las energías de adsorción y las densidades de carga. Se estudia la disociación de la molécula de oxígeno sobre las parejas de átomos de superficie: silicio-silicio, silicio-hierro y hierro-hierro. Finalmente, se presenta una discusión acerca de la naturaleza disociativa del proceso de adsorción del oxígeno molecular sobre el FeSi.

Método Computacional

El método de cálculo semi-empírico MINDO/SR (28), utilizado en este trabajo, es una modificación del método MINDO/3 (29) que permite la inclusión de metales de transición en el cálculo. Este método posee tres características que deben resaltarse:

- a) Los elementos de fuera de la diagonal de la matriz de Fock H_{ij} son proporcionales a S_{ij}/R_{AB} , donde S_{ij} es la integral de solapamiento entre los orbitales i e j centrados sobre los átomos A y B , respectivamente, y R_{AB} es la distancia internuclear entre los átomos A y B .

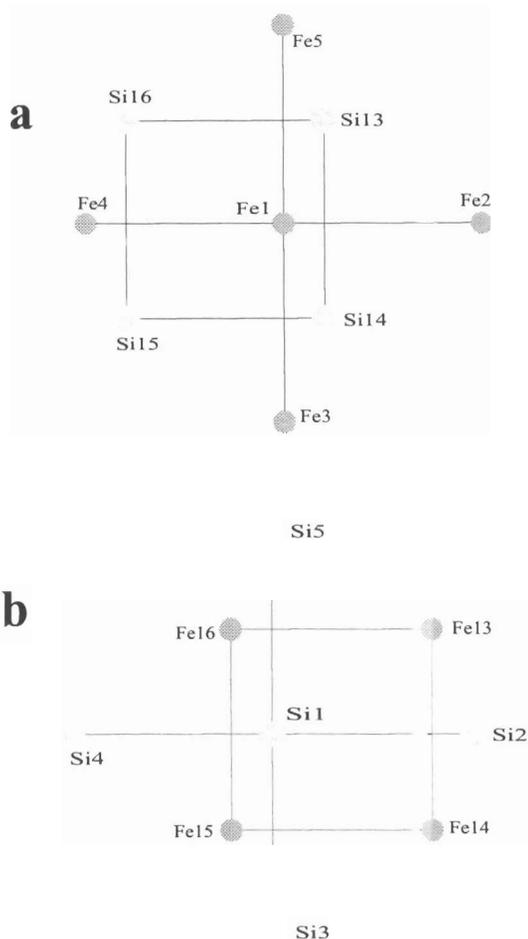


Figura 1. Átomos superficiales de los agregados: a) $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$ y b) $\text{Si}_{12}\text{Fe}_{12}$.

- b) La integral de repulsión de dos centros γ_{AB} depende del tipo de orbitales de los átomos A y B y no del tipo de átomos como en el MINDO/3.

Este método utiliza dos parámetros diatómicos $\alpha(A,B)$ y $\beta(A,B)$. El primero está relacionado a la repulsión núcleo-núcleo y el segundo a la energía electrónica entre estos átomos. Esto permite tener ajustes razonables por cada pareja de átomos presentes en el cálculo. Los parámetros utilizados en el presente trabajo fueron tomados de la literatura y se listan en la Tabla 1.

El criterio utilizado en este trabajo para decidir si existe o no adsorción en alguno de

los sitios estudiados es el valor de la energía de adsorción. Esta energía de adsorción se define como la diferencia entre la energía total del conjunto (agregado + átomo de oxígeno o agregado + molécula de oxígeno) restado de las energías totales de las partes por separado (agregado y átomo de oxígeno; o agregado y molécula de oxígeno). Un valor negativo de la energía de adsorción corresponde a un sitio de adsorción estable.

Resultados y Discusión

Justificación del modelo

El siluro de hierro tiene una estructura cristalina cúbica B-20 con cuatro átomos de hierro en las posiciones $(x,x,x; x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \bar{x};)$ y cuatro átomos de silicio en posiciones equivalentes en la celda unidad (con: $a=4,489 \text{ \AA}$; $X_{\text{Fe}}=0,137$ y $X_{\text{Si}}=0,842$) (32-33). En esta estructura, cada átomo está enlazado a siete átomos diferentes en su primera esfera de coordinación y a seis átomos iguales en la segunda. En este trabajo hemos modelado la cara (100) de un monocristal de FeSi con el requisito de tener en la superficie un átomo bien representado; es decir, un átomo en la superficie del modelo que tenga en el agregado la misma coordinación que tendría en el cristal real en cuanto a sus primeros, segundos y terceros vecinos, respecta. Hemos utilizado un agregado de 24 átomos ya que es lo suficientemente grande para representar varios sitios de adsorción de oxígeno sobre la superficie FeSi(100) y también es lo suficientemente pequeño como para poder realizar los cálculos semiempíricos de adsorción en una cantidad de tiempo razonable. En nuestros modelos, en un caso el átomo central es Fe ($\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$) y en el otro caso es Si ($\text{Si}_{12}\text{Fe}_{12}$). En la Figura 1 se muestra el plano xy de sólo los nueve átomos de la capa más superficial de ambos agregados.

Agregados limpios

Los resultados obtenidos para los agregados limpios indican que existe una trans-

Tabla 1
Parámetros atómicos y moleculares del MINDO/SR

Exponente de Slater y Parámetros del Core

Átomo	Orbital Atómico	Exponente Slater (u.a.) ⁻¹	Parámetros del Core (eV)
Fe ^a	4s	1,3585	-102,13
	4p	1,20	-74,57
	3d	3,7266	-127,29
Si ^b	3s	1,62917	-39,82
	3p	1,38172	-29,15
O ^c	2s	3,64057	-91,73
	2p	2,16845	-78,80

Parámetros de Slater-Condon (eV)

Fe ^a	3d - 3d	3d - 4s	3d - 4p	4s - 4p	4p - 4p
F ⁰	17,86426	13,74957	10,07612	9,48361	8,28022
F ²	8,41423		0,67693	2,45289	
F ⁴	5,10633				
G ¹			0,25098	2,20164	
G ²		1,38466			
G ³			0,16581		
Si ^b	3s - 3s	3s - 3p	3p - 3p		
F ⁰	9,81982	8,35973	6,799651		
F ²	3,20833				
G ¹	3,95987				
O ^c	2s - 2s	2s - 2p	2p - 2p		
F ⁰	15,41963	14,47953	13,49289		
F ²	6,41639				
G ¹	11,81975				

Parámetros Moleculares

Pareja Atómica	α	β
Fe - Fe ^a	1,01	0,603
Si - Si ^a	0,918432	0,291703
O - O ^b	1,08713	0,49704
Fe - O ^c	1,75703	1,06944
Fe - Si ^a	3,00175	0,67739
Si - O ^c	0,70137	0,52852

^aReferencia 30. ^bReferencia 28. ^cReferencia 31.

ferencia de carga desde los átomos de silicio a los átomos de hierro. A pesar de que esta transferencia de carga es el sentido contrario a lo esperado de acuerdo a las electronegatividades; ya ha sido reportada para cálculos de volumen de FeSi (30), donde se empleó el análisis de población de Mülliken con orbitales ortogonales del tipo de Slater (STO). Los órdenes de enlace calculados para los agregados limpios indican que un átomo está enlazado muy fuertemente con sus primeros vecinos, en mucho menor extensión a sus segundos vecinos y en ningún caso es apreciable la unión con sus terceros vecinos. Los órdenes de enlace indican que son todos exclusivamente del tipo *sp-sp*. La densidad de carga *d* de los átomos de hierro es siempre igual a 7 u.e.; lo que concuerda con los resultados de un cálculo *Ab-initio* HF-CI de la molécula diatómica de hierro donde se obtiene la configuración s^1d^7 como la configuración del estado fundamental trabajando con 112 configuraciones y con funciones de base triple zeta (34). El valor obtenido para la densidad de carga *d* de los átomos de hierro es un indicativo de la poca participación directa de este tipo de electrones en la formación de enlaces con los átomos de silicio.

Adsorción de oxígeno atómico

En este trabajo se realizaron cálculos de adsorción de oxígeno atómico sobre átomos (AT) (31) y sobre posiciones interatómicas (IAT). En un cálculo sobre un átomo se coloca el átomo de oxígeno exactamente perpendicular a alguno de los átomos de superficie de los agregados (Fe o Si). Un cálculo de adsorción sobre una posición interatómica (IAT) implica un átomo de oxígeno interactuando con dos o más átomos de la superficie, en una adsorción tipo puente con dos o más centros. Tanto las adsorciones sobre átomos (AT) como aquellas sobre posiciones IAT serán llamadas adsorciones o interacciones sobre sitios. En la totalidad de los casos estudiados la distancia O-sitio fue optimizada con una precisión de 0,01 Å.

Se realizaron los cálculos para las adsorciones del tipo AT en las superficies de cada agregado. En cada superficie hay 9 átomos en la capa superficial. Para el agregado $Fe_{12}Si_{12}$, tenemos 5 átomos de Fe y 4 de Si, con el átomo de Fe central saturado. Para el agregado $Si_{12}Fe_{12}$, tenemos 5 átomos de Si y 4 de Fe, con el átomo de silicio central saturado. Por lo tanto, se realizaron 18 cálculos de adsorción de oxígeno atómico sobre átomos (AT). Adicionalmente, se realizaron 29 cálculos de adsorción de oxígeno atómico sobre posiciones IAT para el agregado $Fe_{12}Si_{12}$ y 34 sobre posiciones IAT para el agregado $Si_{12}Fe_{12}$. Totalizando, se realizaron 81 cálculos de adsorción de oxígeno atómico. Este elevado número de cálculos de oxígeno atómico se realizaron con la finalidad de obtener una idea del perfil de la superficie de energía potencial para la adsorción de oxígeno molecular sobre los modelos empleados. Se espera que estos resultados contribuyan a disminuir el enorme número de posibles adsorciones de oxígeno molecular sobre las superficies; donde la molécula de oxígeno puede aproximarse a diversos sitios de las superficies y de variadas maneras. Debe mencionarse que la estrategia teórica del empleo de un solo átomo de oxígeno para realizar un estimado de los sitios de adsorción molecular ya ha sido reportada (31).

Se obtuvo adsorción de oxígeno atómico sobre 31 de los 81 sitios estudiados y en la Tabla 2 se resumen los datos correspondientes a los 24 sitios de adsorción que presentaron las mayores energías de adsorción. En esta Tabla se listan los sitios de adsorción en orden decreciente de energías de adsorción, como lo indica la última columna de dicha tabla. En la Figura 2 se muestra el plano *xy* de los 24 sitios de adsorción que están listados en la Tabla 2. De esta Tabla es importante destacar los siguientes aspectos:

- a) Los cuatro sitios de adsorción más estables (A→D) están ubicados en sitios AT y sobre átomos de silicio.

Tabla 2
Posiciones más estables de adsorción de oxígeno atómico para los agregados Fe₁₂Si₁₂ y Si₁₂Fe₁₂

Sitio	Distancia O-sitio (Å)	Densidad de carga del oxígeno	Átomo más cercano	Tipo de sitio	Energía de adsorción (Kcal/mol)
A	1,57	6,5158	Si	AT	-102,64
B	1,58	6,5310	Si	AT	-97,47
C	1,56	6,5055	Si	AT	-92,63
D	1,62	6,5229	Si	AT	-63,28
E	1,66	6,2435	Fe	AT	-45,49
F	1,37	6,4054	Si	IAT	-38,87
G	1,55	6,4324	Si	IAT	-37,91
H	1,63	6,4578	Si	AT	-37,79
I	1,66	6,5277	Si	IAT	-34,64
J	1,49	6,4235	Si	IAT	-32,62
K	1,64	6,5298	Si	IAT	-31,75
L	1,27	6,3535	Si	IAT	-25,69
M	1,74	6,5299	Si	IAT	-24,37
N	1,63	6,5692	Si	AT	-22,89
O	1,66	6,5226	Si	AT	-21,87
P	1,63	6,5209	Si	IAT	-21,23
Q	1,51	6,4342	Si	AT	-20,92
R	1,85	6,2533	Fe	AT	-19,36
S	1,71	6,5007	Si	AT	-18,52
T	1,69	6,5484	Si	IAT	-18,33
U	1,54	6,5117	Si	IAT	-18,17
V	1,52	6,4854	Si	IAT	-17,98
W	1,59	6,5588	Si	IAT	-15,78
X	1,68	6,5845	Si	AT	-13,86

- b) El quinto sitio de adsorción más estable está ubicado sobre un sitio AT sobre un átomo de hierro que está bastante insaturado por ser un átomo de borde en el modelo. En este caso, la energía de adsorción es aproximadamente 57 Kcal/mol menos estable que el sitio A (el más estable de todos los sitios estudiados).
- c) Los sitios F y G que son los sitios del tipo IAT que presentaron las mayores energías de adsorción, están ubicados muy cercanos a átomos de silicio.
- d) Los átomos de oxígeno adsorbidos siempre adquieren carga negativa; pero esta carga es mayor cuando la interacción es con átomos de silicio.

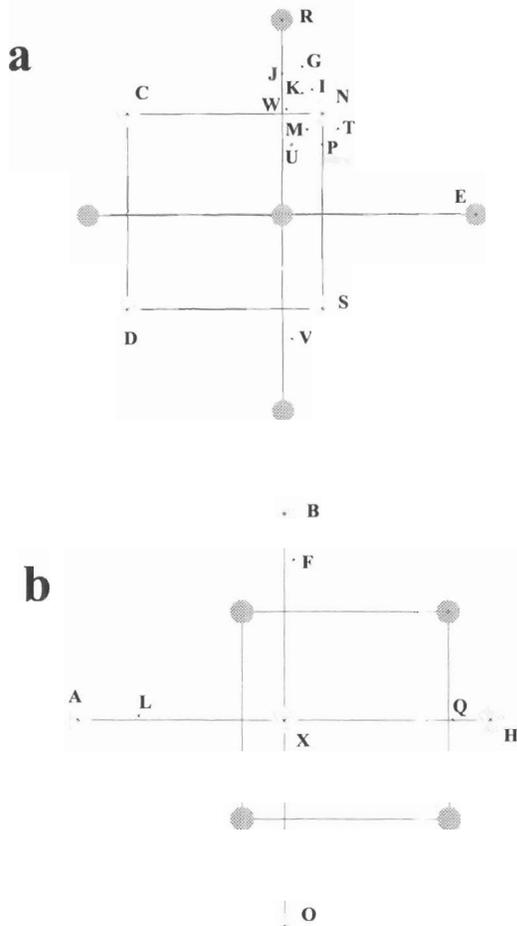


Figura 2. Sitios de adsorción más estables de oxígeno atómico sobre los agregados: a) $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$ y b) $\text{Si}_{12}\text{Fe}_{12}$.

- e) **En general, las distancias de interacción oxígeno-silicio son menores que las correspondientes oxígeno-hierro.**

El sitio X de la Tabla 2 que corresponde al átomo de silicio saturado del centro del agregado $\text{Si}_{12}\text{Fe}_{12}$ presenta una energía de adsorción bastante baja (-13,86 Kcal/mol).

- g) El átomo de hierro saturado del centro del agregado $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$, no es capaz de adsorber oxígeno atómico.

De las observaciones anteriores puede concluirse que la adsorción de oxígeno atómico

sobre una superficie de $\text{FeSi}(100)$ se realiza directamente sobre los átomos de Si y no sobre los átomos de Fe. Por otra parte, cuando la interacción es con átomos de Si la oxidación se lleva a cabo en mayor extensión como lo indican las densidades de carga mayores de los átomos de oxígeno interactuando con Si. Estos resultados concuerdan bastante bien con las conclusiones reportadas por Valeri y colaboradores (35) donde estudios de oxidación de siluros de níquel a bajas exposiciones de O_2 revelaron que el oxígeno se enlazaba a los átomos de silicio mientras que el metal permanecía no oxidado.

Adsorción de oxígeno molecular

Para el cálculo de las geometrías de adsorción de oxígeno molecular se tomaron las zonas cercanas a los sitios donde se obtuvo adsorción estable de oxígeno atómico. En la Figura 3 se muestra el plano yz de los ocho tipos de geometrías de adsorción estudiadas. En particular, para la superficie del agregado $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$ se tomaron las líneas que unen a los átomos Fe1-Si13 y Fe5-Si13 (Figura 1); se realizaron seis cálculos donde ambos átomos de oxígeno están exactamente sobre cada una de las rectas. En los primeros cinco de estos cálculos (I-V en la Figura 3), la molécula de oxígeno está a su distancia interatómica de equilibrio (R_{eq}) y el enlace oxígeno-oxígeno se mantiene completamente paralelo a la superficie del agregado; mientras que en el caso VI de la Figura 3, la molécula está disociada y los átomos pueden estar a distancias diferente de la superficie del agregado. En estas seis primeras geometrías de adsorción los átomos de la recta considerada son diferentes; esto es, un átomo de Si y un átomo de Fe. Para la misma superficie del agregado $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$ se calcularon dos geometrías de adsorción adicionales en la recta que une los átomos Si15-Si16 (Figura 1). En este caso, se realizó un cálculo colocando la molécula en el centro de la recta (geometría VII de la Figura 3) y otro con los átomos de oxígeno disociados sobre los átomos de Si extremos de la recta (geometría

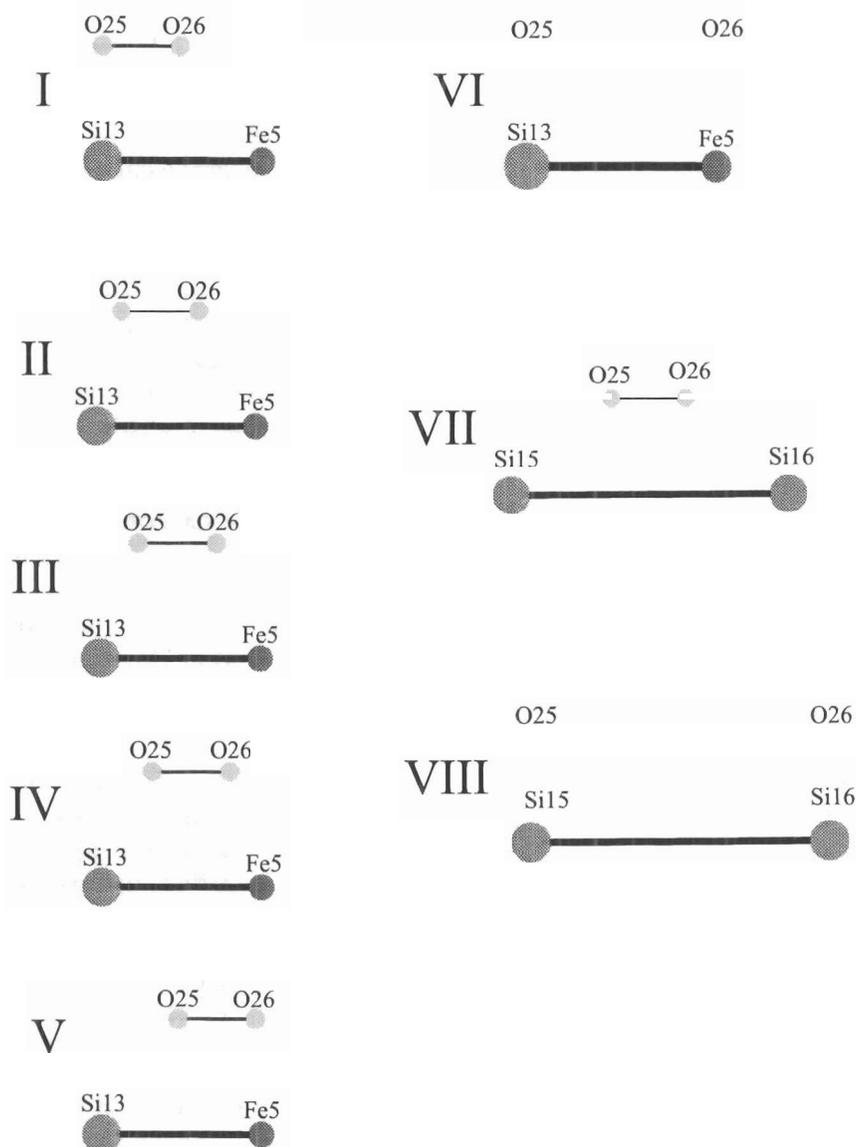


Figura 3. Geometrías de adsorción de oxígeno molecular y de dos átomos de oxígeno disociados.

VIII de la Figura 3). En estas dos últimas geometrías de adsorción los átomos de la recta considerada son iguales.

Para la superficie $\text{Si}_{12}\text{Fe}_{12}$ se consideró la recta Si5-Fe16 (Figura 1) con los seis casos ya descritos y dos geometrías adicionales en la recta que une los átomos de Fe13-Fe14 (Figura 1); equivalentes a las geometrías VII y VIII de la Figura 3, pero esta vez sobre átomos de hierro. Esta estrategia de cálculo permite obtener una visión bastante

completa de lo que ocurre sobre determinadas regiones de las superficies estudiadas y constituye un considerable ahorro de trabajo para localizar los sitios que sean capaces de adsorber disociativamente a la molécula de oxígeno. En la Tabla 3 se indica cuál es la geometría de adsorción correspondiente; sin embargo, la pareja de átomos de la superficie del agregado pueden variar dependiendo de la recta y del agregado considerados.

Tabla 3
Energías de adsorción y población electrónica de oxígeno molecular y de dos átomos de oxígeno disociados sobre los agregados Fe₁₂Si₁₂ y Si₁₂Fe₁₂

Fe₁₂Si₁₂						
Geometría N°	Distancia a la Superficie (Å)		Población Electrónica de los Oxígenos Adsorbidos		Energía de Adsorción (Kcal/mol)	Tipo de Geometría
	O N° 25	O N° 26	O N° 25	O N° 26		
1	1,94	-	5,9685	6,1302	48,13	I
2	1,90	-	6,0476	6,1851	57,06	II
3	1,94	-	6,0752	6,2176	58,59	III
4	1,94	-	6,0696	6,2189	41,13	IV
5	1,86	-	6,1151	6,2288	41,20	V
6	1,78	1,62	6,0947	6,5083	-46,58	VI
7	1,88	-	5,9446	6,2328	109,94	I
8	1,86	-	5,9076	6,2308	98,00	II
9	1,84	-	5,9048	6,2409	78,22	III
10	1,62	-	6,0177	6,4243	113,20	IV
11	1,92	-	6,0660	6,2939	52,31	V
12	2,08	1,66	6,0893	6,5441	1,39	VI
13	1,84	-	6,1109	6,1668	85,88	VII
14	1,64	1,58	6,4980	6,5179	-152,5	VIII
					3	
Si₁₂Fe₁₂						
Geometría N°	Distancia a la Superficie (Å)		Población Electrónica de los Oxígenos Adsorbidos		Energía de Adsorción (Kcal/mol)	Tipo de Geometría
	O N° 25	O N° 26	O N° 25	O N° 26		
15	1,84	-	5,2759	6,0289	11,71	I
16	1,98	-	6,2537	6,0067	25,58	II
17	2,12	-	6,1686	6,0039	39,20	III
18	2,14	-	6,1966	6,0310	64,61	IV
19	2,06	-	6,1828	6,2658	69,49	V
20	1,56	2,04	6,4906	6,3353	- 73,52	VI
21	1,72	-	6,1074	6,1345	74,14	VII
22	1,82	1,96	6,1611	6,2998	- 17,95	VIII
Resumen						
Geometría N°	O N° 25		O N° 26		Energía de Adsorción (Kcal/mol)	
	Átomo	Densidad de Carga	Átomo	Densidad de Carga		
14	Si (15)	3,0830	Si (16)	2,9871	- 153,53	
21	Si (5)	3,0506	Fe (16)	8,8753	- 73,52	
12	Fe (5)	8,6516	Si (13)	2,6378	- 46,58	
22	Fe (13)	8,7197	Fe (14)	8,5475	- 17,95	

En total, para el estudio de la adsorción de la molécula de oxígeno se tomaron 22 geometrías de adsorción; donde 17 de ellas está la molécula de oxígeno adsorbida y en las cinco restantes la adsorción es de dos átomos de oxígeno ya disociados. En la Tabla 3 se presentan los resultados para las 22 geometrías estudiadas. En la primera parte de esta Tabla están los resultados correspondientes a la adsorción de oxígeno molecular sobre el agregado $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$, y en la segunda parte los resultados para el caso $\text{Si}_{12}\text{Fe}_{12}$. Finalmente, en la tercera parte de esta misma Tabla se resumen las únicas cuatro geometrías de adsorción que conducen a adsorción estable. Los aspectos más resaltantes de esta Tabla son los siguientes:

- a) Ninguna de las 17 geometrías estudiadas donde la adsorción es en forma molecular; es decir, cuando los átomos de oxígeno están a su R_{eq} presentan adsorción estable. La molécula de oxígeno como tal no puede absorberse.
- b) Las geometrías donde la molécula está disociada son todas estables, excepto la geometría 13 de la Tabla 3. En este caso, la interacción es con átomo de hierro central (Fe1) del agregado $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}$ y un átomo de silicio (Si13). Debemos recordar que el átomo de Fe saturado no fue capaz de adsorber oxígeno atómico.
- c) La más estable de las geometrías estudiadas (número 14) disocia a la molécula y los átomos de oxígeno se coordinan ambos a átomos de Si. En esta geometría se obtienen los valores de densidades de carga para los átomos de oxígeno adsorbidos mayores y las distancias de interacción oxígeno-silicio menores entre todas las geometrías estudiadas.
- d) La geometría 22 que disocia a la molécula y en la cual los átomos de oxígeno terminan ambos coordinados a átomos de Fe, presenta una energía de adsor-

ción 8,5 veces menor que la de la geometría más estable (número 14).

- e) Las geometrías 12 y 21 que disocian la molécula, pero donde uno de los átomos de oxígeno termina coordinado a un Fe y el otro a un Si, presentaron valores de energía de adsorción intermedios a los casos antes mencionados.

Otro aspecto que debe resaltarse de la Tabla 3 es la densidad de carga de los átomos de superficie, una vez que se ha adsorbido oxígeno. En particular, para la geometría 14, los átomos de silicio tienen densidades de carga con valores muy cercanos a tres. Esto indica que cada átomo de silicio efectivamente ha sido oxidado por átomos de oxígeno, lo cual se refleja en su densidad de carga. Mientras que por su parte, los átomos de hierro de la geometría 22 experimentan una reducción. En este caso, los electrones provienen de los átomos de Si enlazados a esos hierros.

Todas las observaciones mencionadas anteriormente indican que la adsorción de oxígeno molecular es un proceso disociativo; es decir, cuando una molécula de oxígeno se aproxima a una superficie de FeSi, la adsorción sólo ocurre a expensas de la ruptura del enlace entre los átomos de oxígeno. Este resultado coincide con las observaciones de Hsu y colaboradores (36), obtenidas desde estudios de LEEP, UPS, XPS y AES de adsorción de oxígeno sobre FeSi. Hsu reporta que en los estados iniciales de la adsorción de oxígeno sobre superficies de FeSi, el O_2 se adsorbe disociativamente, aun a temperatura ambiente. Este mismo trabajo explica que a bajas dosificaciones de O_2 las primeras especies en aparecer son Si-O-Si y Si-O; sin embargo, las especies Fe-O también están presentes pero en mucha menor extensión. Por otra parte, estudios de adsorción y desorción de oxígeno sobre películas delgadas de Fe, Pd y Ti revelaron que el oxígeno se enlazaba a los metales muy débilmente (37). Adicionalmente, un estudio teórico de la disociación de O_2 sobre una super-

ficie perfecta de Si(100) (38) revela que el estado precursor de la adsorción de oxígeno es metaestable y conduce a una disociación casi instantánea de la molécula de oxígeno. En este trabajo, hemos encontrado que la molécula de oxígeno no puede mantenerse en forma de molécula una vez que se coordina a la superficie de FeSi(100). Es decir, que no existe barrera de disociación de la molécula adsorbida y esta sólo puede estabilizarse sobre la superficie en su forma disociada.

Agradecimiento

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas CONICIT por el fortalecimiento de centros # F-139.

Referencias Bibliográficas

- ERTL G., KUPPERS J. *Low Energy Electron and Surface Chemistry* In Hans F. Ebel(ed), vol 4, Verlag Chemie Weinheim, pp 1-15, 1974.
- HUFNER S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* Springer Series in Solid-State Sciences, vol 82, Sprniger-Verlag, pp 38-45, 1996.
- ABBATI I., ROSSI G., CALLIARI L., BRAICOVICH L., LINDAU Y., SPICER W.E. *J Vac Sci Technol* 21: 409-412, 1982.
- VALERI S., DEL PENNINO U., LOMELLINI P., SASSAROLI P. *Surface Science* 145: 371-389, 1984.
- SPEIER W., LEUKEN E., FUGGLE J.C., SARMA D.D., KUMAR L., DAUTH B., BUSCHOW K.H.J. *Phys Rev B* 39: 6008-6016, 1989.
- TOKAREV V.V., KIBARDIN A.V., PYATKOVA T.M., ZAROVSKY D.I. *Applied Surface Science* 44:235-240, 1990.
- ALVAREZ J., HINAREJOS J.J., MICHEL E.G., CASTRO G.R., MIRANDA R. *Phys Rev B* 45:14042-14051, 1992.
- JIA J.J., CALLCOTT T.A., O'BRIEN W.L., DONG Q.Y., MUELLER D.R., EDERER D.L., TAN Z., BUDNICK J.I. *Phys Rev B* 46:9446-9451, 1992.
- CHAINANI A., YOKAYA T., MORIMOTO T., TAKAHASHI T., YOSHI S., KASAYA M. *Phys Rev B* 50:8915-8917, 1994.
- CASTRO G.R., ALVAREZ J., DAVILA M.E., ASENSIO M.C., MICHEL E.G. *J Phys Condens Matter* 9:1871-1876, 1997.
- WEI(W., KUTSCHERA M., STARKE U., MOZAFFARI M., RESHÖFT K., KÖHLER U., HEINZ K. *Surface Science* 377:861-865, 1997.
- SIRRINGHAUS H., ONDA N., MÜLLER-GUBLER E., MÜLLER P., STALDER R., VON KÄNEL H. *Phys Rev B* 47:10567-10577, 1993.
- VAN EK J., TURCHI P.E.A., STERNE P.A. *Phys Rev B* 54:7897-7908, 1996.
- RANGELOV G., FAUSTER Th. *Surface Science* 365:403-410, 1996.
- WEIß W., STARKE U., HEINZ K., RANGELOV G., FAUSTER Th., CASTRO G.R. *Surface Science* 347:117-127, 1996.
- PRETORIUS R., MAYER J.W. *J Appl Phys* 81:2448-2450, 1997.
- MATTHEISS L.F., HAMANN D.R. *Phys Rev B* 47:13114-13119, 1993.
- SACHKOV I.N., POVZNER A.A. *Phys Solid State* 38:1623-1624, 1996.
- ARUSHANOV E., BUCHER E., KLOC Ch., KULIKOVA O., KULYUK L., SIMINEL A. *Phys Rev B* 52:20-23, 1995.
- LEE Y.P., BEVOLO A.J., LYNCH D.W. *Surface Science* 203:155-174, 1988.
- MIGLIO L., MALEGORI G. *Phys Rev B* 52: 1448-1451, 1995.
- FU C., KRIJN M.P.C.M., DONIACH S. *Phys Rev B* 49:2219-2222, 1994.
- ISHIWATW N., WAKABAYASHI Ch., MATSUMOTO T. *J Appl Phys* 70: 4460-4464, 1991.
- BLYHOLDER G., HEAD J., RUETTE F. *Surface Science* 131:403-418, 1983.
- RODRÍGUEZ L.J., RUETTE F., ROSA-BRUSSIN M. *J Mol Catal* 62: 199-213, 1990.

-
26. URBINA-VILLABA G., RUETTE F. **J Mol Catal** 80:307-326, 1993.
 27. SIERRALTA A., RUETTE F. **J Mol Catal A: Chemical** 109:227-238, 1996.
 28. BLYHOLDER G., HEAD J., RUETTE F. **Theoret Chim Acta** 60:429-444, 1982.
 29. BINGHAN R.C., DEWAR M.J.C., LO D. **J Am Chem Soc** 97:1285-1293, 1975.
 30. RODRÍGUEZ L.J., RUETTE F., CASTRO G.R., LUDENÑA E.V., HERNANDEZ A.J. **Theor. Chim Acta** 7:39-56, 1990.
 31. RODRÍGUEZ L.J., RUETTE F., CASTRO G.R. LUDENÑA E.V., HERNANDEZ A.J. In Castro G.R. and Cardona M. (Eds). **Lectures in Surface Science** Springer-Verlag, Berlin, pp. 132-135, 1987.
 32. PAULING L., SOLDATE A.M. **Acta Cryst** 1: 212-216, 1948.
 33. HONG S., KAFADER U., WETZEL G., GEWINNER G., PIRRI C. **Phys Rev B** 51: 17667-17674, 1995.
 34. SHIMI., GINGERICH K.A. **J Chem Phys** 77: 2490-2497, 1982.
 35. VALERI S., DEL PENNINO U., SASSAROLI P. **Surface Science** 134:L537- L542, 1983.
 36. HSU C.C., DING S.A., MA S.A., WU J.X., LIU X.M., JI M.R. **Surface Science** 269/270:1022-1031, 1992.
 37. LISOWSKI W., DUS R. **Vacuum** 48: 191-194, 1997.
 38. MARKOVITS A., MINOT C. **J Mol Catal A: Chemical** 119:185-193, 1997.