

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Determinação do arranjo atômico da superfície de  
novos catalisadores modelo por difração de fotoelétrons\***

**Alex Sandre Kilian**

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. Jonder Moraes e co-orientação do Prof. Dr. Abner de Siervo, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre - 2014

---

\* Trabalho financiado pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

“ Deitar-me faz em verdes  
pastos, guia-me mansamente a  
águas tranqüilas”

Salmo 23 cap. 2



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Jonder Moraes por ter aceitado me orientar, por sua dedicação e por ter transpassado um pouco de seu grande conhecimento.

Agradeço ao Prof. Dr. Abner de Siervo, por ter aceitado me co-orientar, por sua dedicação, e por ter me recepcionado de forma prestativa durante o período do doutorado Sanduíche no Grupo de Física de Superfícies da UNICAMP.

Agradeço ao Prof. Dr. Fabiano Bernardi, pela sua ajuda, conselhos, e principalmente pela sua amizade e pelo seu companheirismo.

Agradeço à Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria do Carmo, pela sua ajuda de forma humilde.

Agradeço aos colegas do grupo de Espectroscopia de Elétrons Adriana Rodrigues, Jocenir Boita, Marcus Vicinicius Castegnaro, Jéssica Alexandre, Willian Feltrin, Talita Bürger, pelas valiosas discussões, pelos auxílios e pela amizade.

Agradeço a todos os integrantes que compõem o Grupo de Física de Superfícies da UNICAMP, em especial ao Prof. Dr. Richard Landers e ao Prof. Dr. Alexandre Pancotti pela colaboração, ensinamentos e ajuda nas medidas de XPD, e ao Prof. Dr. Guilherme Abreu, pelo grande apoio prestado durante as medidas no período de doutorado sanduíche.

Agradeço ao Grupo de Física de Superfícies da UNICAMP, pela possibilidade do uso do Cluster *Auger2*, utilizado nas simulações presentes nesta tese. Também agradeço ao aluno de doutorado Luiz Henrique Lima, pelas discussões no período de doutorado sanduíche e pelo apoio prestado nos momentos em que o cluster estava em *off*.

Agradeço aos colegas da sala M207, pela ótima convivência durante os 6 anos de frequência nesta sala.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, pela possibilidade de realização das medidas com apoio financeiro.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro através da bolsa de doutorado.

Agradeço à equipe do R.U. pelo suporte alimentício.

Agradeço à equipe da Pós-Graduação do IF, e aos professores da banca examinadora pela sua contribuição neste trabalho.

Agradeço aos colegas da Pós Graduação da Física, e outros colegas que de alguma forma seja direta ou indiretamente me auxiliaram para conclusão deste trabalho.

Agradeço à minha querida namorada Mara, pelo seu amor, e por ter me acompanhado até este momento, com paciência e otimismo.

Agradeço aos meus pais Modesto e Zilda, que mesmo eu estando longe de casa depositaram fé e esperança em mim.

Muito obrigado a todos.

## Resumo

Esta tese trata da determinação do arranjo atômico de superfícies nanoestruturadas por difração de fotoelétrons, onde foram estudados os catalisadores modelo Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) e Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), e as superfícies Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) e SrTiO<sub>3</sub>(111). Os sistemas foram produzidos *in situ* por técnicas de deposição MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), e as caracterizações foram baseadas em técnicas de Física de Superfícies, tais como, LEED (*Low Energy Electron Diffraction*), XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) e XPD (*X-ray Photoelectron Diffraction*). A composição dos filmes e suas espessuras foram determinadas por XPS. O ordenamento cristalográfico das superfícies foi averiguado com a técnica LEED. O estudo da estrutura cristalina e arranjo atômico das superfícies foram realizados com a técnica XPD, e as simulações computacionais feitas com o programa MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*). Este trabalho teve a vantagem de ser específico ao elemento, com informação a curto alcance obtido dos experimentos de XPD, e confirmado por uma abordagem de cálculo de espalhamento múltiplo com o MSCD. Os resultados mostraram que o sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) apresentou superfície com orientação na direção [0001] e com terminação de oxigênio devido as condições de preparação usadas neste trabalho. Para o catalisador modelo Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), a deposição de Pt sobre a superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formou estruturas com três monocamadas, com empacotamento *fcc* orientada na direção [111], e apresentou mudanças nas distâncias interplanares e atômicas laterais, se comparadas ao valor “bulk” do Pt. Os experimentos indicaram a formação de ilhas bidimensionais de Au, com empacotamento *fcc* orientado na direção [111] seguido de importante relaxação estrutural nas três camadas atômicas da superfície do catalisador modelo Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111). O método de preparação aplicado ao SrTiO<sub>3</sub>(111) formou uma superfície com a coexistência de duas estruturas, 30% com terminação de SrO<sub>x</sub> e 70% de TiO<sub>2</sub>, acompanhado de modificações nas distâncias interplanares da superfície. O conhecimento dos parâmetros estruturais e eletrônicos da superfície de óxidos de metais de transição e catalisadores modelo, e sua relação com os métodos de preparação das amostras são primordiais, uma vez que tais modificações podem promover, influenciar e explicar fenômenos com aplicação tecnológica nas mais diversas áreas da ciência.

## Abstract

This thesis presents a determination of the atomic arrangement of nanostructured surfaces by photoelectron diffraction, where the model catalysts Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) and Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111), and the surfaces Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) and SrTiO<sub>3</sub>(111) were studied. The model catalyst was produced *in situ* by MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) deposition technique, and the characterizations were based on techniques of Surface Physics, such as LEED (*Low Energy Electron Diffraction*), XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) and XPD (*X-ray Photoelectron Diffraction*). The composition of the film was determined by XPS, the crystallographic ordering of the film was examined by LEED. The study of crystal structure and atomic arrangement of the surface was performed using XPD, and the computer simulations with MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*) program. This study had the advantage of being element-specific short-range order information obtained from XPD experiments, supported by a comprehensive multiple scattering calculation diffraction approach. The results show that the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) was oriented along the [0001] direction with an oxygen surface termination under the preparation conditions used in the present work. For the model catalyst Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), the deposition of Pt atoms on the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface formed a three-monolayer structure, *fcc* packed and oriented in the [111] direction, which presented changes in monolayer spacing and lateral atomic distance compared to the expected values for bulk Pt. The experiments indicated that the islands are constructed of two Au monolayers with *fcc* packed and oriented in the [111] direction and formed by the important structural relaxations in the three outermost atomic layers of the Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) model catalyst surface. The method of preparation applied to SrTiO<sub>3</sub>(111), formed a surface with coexistence of both structures, 30% with termination in SrO<sub>x</sub> and 70% with termination in Ti, TiO<sub>2</sub> predominantly on the top surface, followed by changes in the interplanar spacing of the surface. Knowledge of the structural and electronic parameters of the surfaces, such as transition metal oxide and model catalysts, and its relationship with the methods of sample preparation are the key, since such modifications can promote, influence and explain phenomena with technological application in several areas of science.

## Sumário

Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	8
Lista de Figuras .....	13
Lista de Tabelas .....	17
1. Introdução.....	18
1.1 Física de Superfícies.....	18
1.2 Catalisadores Reais e Modelo.....	21
1.3 Revisão Bibliográfica de CMs de Pt, Au e STO. ....	26
1.4 Objetivos: .....	33
2 Técnicas Experimentais.....	34
2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.....	34
2.1.1 Intensidade de um Pico de Fotoemissão.....	38
2.1.2 Cálculo da Espessura de Filmes por XPS.....	40
2.1.3 Condições Experimentais .....	42
2.1.4 Analisadores de Elétrons .....	44
2.1.5 Fontes de Raios-X .....	45
2.2 Difração de Fotoelétrons .....	46
2.2.1 Observações Teóricas .....	58
2.2.2 Cálculo dos EMs e a Aproximação de Rehr – Albers .....	61
2.3 Metodologia Experimental .....	65
2.3.1 Preparação das Superfícies e Catalisadores Modelo .....	69
2.3.1.1 Sistema Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111) .....	69
2.3.1.2 Sistemas Pt/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111) e Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pd(111).....	70
2.3.1.3 Sistema SrTiO <sub>3</sub> (111) .....	70
2.3.2 Simulação dos Padrões de XPD .....	71
3 Resultados e Discussões .....	72
3.1 Sistema Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111) .....	72
3.1.1 Análise dos Padrões de XPD.....	75
3.1.2 Discussão dos Resultados.....	79
3.2 Sistema Pt/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111).....	82
3.2.1 Análise dos Padrões de XPD.....	88
3.2.2 Discussão dos Resultados.....	95
3.3 Sistema Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pd(111).....	101
3.3.1 Análise dos Padrões de XPD.....	107
3.3.2 Discussão dos Resultados.....	112
3.4 Sistema SrTiO <sub>3</sub> (111). ....	116
3.4.1 Análise dos Padrões de XPD.....	118
3.4.2 Discussão dos Resultados.....	127
4 Conclusões e Perspectivas .....	134
Apêndice A - Procedimentos para Lançar XPD.....	136
Apêndice B - Procedimentos básicos para realizar cálculos com o programa MSCD.....	139
Trabalhos do Autor Durante o Doutorado.....	151
Referências Bibliográficas.....	154

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

CM	<b>Catalisador Modelo</b>
Pd	<b>Elemento Paládio</b>
NPs	<b>Nanopartículas</b>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
HRXPS	<i>High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ARXPS	<i>Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
XPD	<i>X-ray Photoelectron Diffraction</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
PED	<i>Photoelectron Diffraction</i>
EMs	<b>Espalhamentos Múltiplos</b>
mbar	<b>millibar</b>
eV	<b>elétron-volt</b>
nm	<b>nanômetro</b>
C	<b>Elemento Carbono</b>
Pt	<b>Elemento Platina</b>
Rh	<b>Elemento Ródio</b>
Au	<b>Elemento Ouro</b>
ML	<b>Monocamada Atômica</b>
Ti	<b>Elemento Titânio</b>
Al	<b>Elemento Alumínio</b>
Mg	<b>Elemento Magnésio</b>
Mo	<b>Elemento Molibdênio</b>
Ta	<b>Elemento Tântalo</b>

Ag	<b>Elemento Prata</b>
Cr	<b>Elemento Cromo</b>
V	<b>Elemento Vanádio</b>
Ru	<b>Elemento Rutênio</b>
O	<b>Elemento Oxigênio</b>
O <sub>2</sub>	<b>Molécula de Oxigênio</b>
H <sub>2</sub> S	<b>Sulfeto de Hidrogênio</b>
HC	<b>Hidrocarboneto</b>
NO <sub>x</sub>	<b>Composto com um átomo de Nitrogênio e x átomos de Oxigênio</b>
H <sub>2</sub> O	<b>Hidróxido de hidrogênio</b>
CO <sub>2</sub>	<b>Dióxido de carbono</b>
N <sub>2</sub>	<b>Molécula de Nitrogênio</b>
H <sub>2</sub>	<b>Molécula de Hidrogênio</b>
SRM	<i>Steam Reforming of Methanol</i>
SiO <sub>2</sub>	<b>Dióxido de Silício</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Óxido de Alumínio</b>
Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	<b>Composto com x átomos de Titânio e y átomos de Oxigênio</b>
MgO	<b>Óxido de Magnésio</b>
NiO	<b>Óxido de Níquel</b>
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	<b>Composto com x átomos de Ferro e y átomos de Oxigênio</b>
Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	<b>Composto com x átomos de Cromo e y átomos de Oxigênio</b>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Óxido de Cromo</b>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
SPA-LEED	<i>Spot Profile Analysis LEED</i>
Å	<i>ångström</i>
<i>hcp</i>	<i>Hexagonal Close Packing</i>
<i>fcc</i>	<i>Face Centered Cubic</i>
EAM	<i>Embedded atom methods</i>
MEAM	<i>Modified embedded atom method</i>
ECT	<i>Effective-crystal theory</i>
FP	<i>First-principle calculation</i>
<i>d</i> <sub>12</sub>	<b>distância interplanar entre a primeira e a segunda camada atômica da superfície</b>

$d_{23}$	distância interplanar entre a segunda e a terceira camada atômica da superfície
$d_{34}$	distância interplanar entre a terceira e a quarta camada atômica da superfície
$d_{45}$	distância interplanar entre a quarta e a quinta camada atômica da superfície
$\gamma$	Possível fase de formação do $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\alpha$	Possível fase da formação do $\text{Cr}_2\text{O}_3$
ABAB	Seqüência de camadas atômicas genéricas $A, B$ , possível para o empacotamento <i>hcp</i> .
ABCABC	Seqüência de camadas atômicas genéricas $A, B, C$ , possível para o empacotamento <i>fcc</i> .
ACB	Seqüência de camadas atômicas genéricas $A, C, B$ , possível para o empacotamento <i>fcc</i> .
T	Temperatura
HRTEM	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i>
GPA	<i>Geometrical Phase Analysis</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
3D	Tridimensional
$\text{TiO}_2$	Dióxido de Titânio
2D	Bidimensional
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de Ferro
Fe	Elemento Ferro
$\text{SrTiO}_3$	Titanato de Estrôncio
Ti	Elemento Titânio
Sr	Elemento estrôncio
kV	KiloVolts
$\text{SrO}_3$	Composto com três átomos de oxigênio e um de estrôncio
Pa	Pascal
TiO	Óxido de Titânio
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>



Ar	Elemento Argônio
CO	Monóxido de Carbono
$h\nu$	Energia de um Fóton
$E_b$	Energia de ligação de um elétron no átomo
$E_k$	Energia cinética de um fotoelétron
$\varphi$	Função trabalho da amostra
$N(E)$	Intensidade de corrente de fotoelétrons detectada
$\lambda$	Caminho livre médio inelástico
$n$	Número quântico principal
$l$	Número quântico de momento angular
$s$	<i>Spin</i>
$j$	Números quânticos de momento angular total
$I$	Intensidade total do pico
$F_x$	Fluxo de Raios-X na amostra
$S(E_k)$	Eficiência de detecção do espectrômetro
$\sigma(E_k)$	Seção de choque para a fotoemissão
$n(z)$	Concentração ou número de átomos por unidade de volume
$z$	Profundidade abaixo da superfície
$I_0$	Intensidade do sinal de fotoemissão
$d$	Espessura de um material
CMA	<i>Cylindrical Mirror Analyser</i>
CHA	<i>Concentric Hemispherical Analyser</i>
$\Delta V$	Diferença de potencial
$K_{\alpha 1}$	Linha de emissão de Raios-X
$K_{\alpha 2}$	Linha de emissão de Raios-X
$\theta$	Ângulo polar
$\phi$	Ângulo azimutal
$\hat{e}$	Vetor campo elétrico
$\vec{R}_p$	Vetor posição do espalhador $p$
$\vec{R}_c$	Vetor posição do espalhador $c$

$V_0$	<b>Potencial interno</b>
$\vec{k}$	<b>Vetor de onda do fotoelétron</b>
$\Omega_0$	<b>Ângulo sólido da abertura do analisador</b>
$\Psi(\vec{k})$	<b>Função de onda total</b>
$\Psi_0(\vec{k})$	<b>Função de onda das ondas não espalhadas</b>
$\sum_i \Psi_i(\vec{k})$	<b>Somatória das ondas secundárias</b>
IMFP	<i>Inelastic Mean Free Path</i>
MSCD	<i>Multiple Scattering Calculation of Diffraction</i>
$R_a$	<i>R Factor</i>
$R_{\min}$	<b>Fator de <math>R_a</math> mínimo</b>
MQNE	<i>Magnetic-Quantum-Number Expansion</i>
RAME	<i>Reduced Angular Momentum Expansion</i>
$N$	<b>Número de ângulos polares medidos</b>
LNLS	<b>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron</b>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
CAE	<i>Constant Analyser Energy</i>
R	<b>Raio</b>
h	<b>Profundidade</b>
°C	<b>Graus Celsius</b>
K	<b>Graus Kelvin</b>
$\varepsilon$	<b>Emissividade de um material</b>
$W_j$	<b>Fator de Debye – Waller</b>
$T_D$	<b>Temperatura de Debye</b>
SMSI	<i>Strong Metal-Suport Interation</i>
EELS	<i>Electron Energy-Loss Spectroscopy</i>

## Lista de Figuras

Figura 1.1: O catalisador real e seus componentes. (adaptado de <sup>36-38</sup> ).....	22
Figura 1.2: Exemplo de produção de um catalisador modelo: (a) Utilização de um metal monocristalino com superfície ordenada como substrato. (b) Formação do filmes óxido em ambiente com O <sub>2</sub> . (c) Deposição do metal ativo formando partículas, ilhas, ou filme. ....	23
Figura 1.3: Estrutura cristalina do Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (a) Célula unitária do Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> que possui um parâmetro de rede de 4,96 Å. (b) Estrutura da superfície do α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001). ....	25
Figura 1.4: Estrutura cristalina do SrTiO <sub>3</sub> . (a) Célula unitária do SrTiO <sub>3</sub> na direção [111] que possui um parâmetro de rede de 3,9051 Å. (b) Estrutura da superfície do SrTiO <sub>3</sub> no plano (111). ....	26
Figura 1.5: (a) Imagem de HRTEM de NP de Pt crescido à 650 °C. Cálculo da variação do deslocamento dos átomos de Pt para as componentes (b) paralela e (c) perpendicular ao plano da superfície. (d) Variação da distância interplanar da Pt[111] em função da espessura. (adaptado de <sup>82</sup> ).....	27
Figura 1.6: Modelo proposto por Goodman <i>et al.</i> para descrever o crescimento de Au sobre TiO <sub>2</sub> : (a) Primeiro ocorre a deposição de átomos de Au alinhados em forma unidimensional, conforme imagem de STM. (b) (c) (d) e (e) Ocorre a formação de estruturas 2D e 3D. (adaptado de <sup>27</sup> ).....	29
Figura 1.7: Modelo de crescimento epitaxial de Au[111] sobre o substrato de TiO <sub>2</sub> . (adaptado de <sup>85</sup> ) .....	30
Figura 1.8: Imagem de difração de TEM da superfície de SrTiO <sub>3</sub> (111) mostrando pontos referentes à estrutura "bulk" e reconstruções (3×3), (6×6), (9×9). (Adaptado de <sup>101</sup> ).....	32
Figura 2.1: Emissão de um fotoelétron em XPS. Feixe de fótons com energia correspondente aos Raios-X é absorvido pelo elétron, produzindo a fotoemissão. (adaptado de <sup>6</sup> ) .....	35
Figura 2.2: Caminho livre médio inelástico de um elétron em função de sua E <sub>k</sub> para vários elementos. A curva sólida é denominada de “curva universal”. (adaptado de <sup>4</sup> ) .....	36
Figura 2.3: Espectro de XPS de uma amostra de NPs de Pt.....	38
Figura 2.4: Espectro de XPS para (a) Pt metálica, (b) Pt <sup>+2</sup> (PtO) e (c) Pt <sup>+4</sup> (PtO <sub>2</sub> ). (adaptado de <sup>114</sup> ).....	40
Figura 2.5: Emissão de fotoelétrons de um substrato B com filme A. (adaptado de <sup>113</sup> ).....	41
Figura 2.6: Retas com diferentes coeficientes angulares para espessuras de filmes diferentes. (adaptado de <sup>113</sup> ) .....	42
Figura 2.7: Esquema de um sistema para medidas de XPS.....	42
Figura 2.8: Componentes principais do sistema de UHV. ....	43
Figura 2.9: Esquema de um analisador CHA e seus componentes. ....	44
Figura 2.10: Trajetória dos fotoelétrons entre duas placas esféricas de um analisador CMA. (adaptado de <sup>4</sup> ).....	45
Figura 2.11: Nomenclatura para o decaimento radiativo dos ânodos de Al e Mg. (adaptado de <sup>122</sup> ).....	46
Figura 2.12: Difração de fotoelétrons em um sólido. (adaptado de <sup>124</sup> ).....	47

Figura 2.13: Representação de alguns processos envolvidos em difração de fotoelétrons. (adaptado de <sup>123</sup> ) .....	48
Figura 2.14: Padrão de interferência construtiva e destrutiva. (adaptado de <sup>123</sup> ) .....	49
Figura 2.15: Amplitude de espalhamento para $E_k > 500\text{eV}$ . (adaptado de <sup>134</sup> ) .....	50
Figura 2.16: Método experimental em XPD. (adaptado de <sup>123</sup> ).....	54
Figura 2.17: Padrão de XPD experimental do Pd(111), obtido a partir da região do Pd3d. (adaptado de <sup>146</sup> ) .....	55
Figura 2.18: “Cluster” de átomos utilizado para o cálculo dos EMs.....	56
Figura 2.19: Geometria para um dos processos de espalhamento de ordem N-1, descrito pelo propagador total $G_{00,L_j}^{N-1}$ . As funções de Green são expressas em termos de seqüência de propagadores de partícula livre $G_{L_{N-j},L_j}(\vec{\rho}_{j+1})$ e elementos de matrizes de espalhamento $t_{l_{j+1}}(\vec{R}_{j+1})$ . (Adaptado de <sup>132</sup> ).....	61
Figura 2.20 : Evento de espalhamento iniciando em um átomo $a$ e finalizando em um átomo $c$ , através de um átomo $b$ . $\vec{\rho}' =  \vec{k}' \vec{a}'$ e $\vec{\rho} =  \vec{k} \vec{a}$ são vetores interatômicos unidimensionais de um átomo espalhador ao outro com $\vec{a}$ e $\vec{a}'$ os vetores correspondentes. $\vec{k}$ é o vetor de onda e $\beta$ é o ângulo entre os vetores interatômicos $\vec{\rho}'$ e $\vec{\rho}$ . $F_{\lambda,\lambda'}(\vec{\rho},\vec{\rho}')$ é a amplitude de espalhamento efetivo na aproximação de Rehr-Albers. ....	64
Figura 2.21: Câmara de vácuo e seus principais componentes. ....	66
Figura 2.22: Porta amostra com variação dos ângulos $\theta$ e $\phi$ automatizada. ....	68
Figura 3.1: XPS do substrato de Ag(111) após vários ciclos de limpeza.....	72
Figura 3.2 : Padrão de LEED da superfície do substrato de Ag(111) com reconstrução da superfície(1x1).....	73
Figura 3.3: Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	73
Figura 3.4: Padrão de LEED da superfície do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície $\text{Ag}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .....	74
Figura 3.5: HRXPS do Cr2p mostra a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação do Cr2p <sub>3/2</sub> em 576,9 eV é característica de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . ....	74
Figura 3.6: HRXPS do O1s mostra a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação do O1s em 530,9 eV é característica de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . ....	75
Figura 3.7: Padrões de XPD experimentais do sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , para as regiões (a) Cr2p <sub>3/2</sub> ( $E_k$ de 906 eV), e (b) O1s (fotoelétrons com $E_k$ de 955 eV). ....	76
Figura 3.8: (a) Fator $R_a$ em função das terminações de superfícies de estruturas do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ para valores de distâncias interplanares "bulk" (linha laranja tracejada) e valores relaxados (linha azul sólida). Modelos com terminação de superfície em (b) cromo, (c) oxigênio e (d) dupla de cromo. ....	77
Figura 3.9: Mapa de contorno das distâncias interplanares $d_{12}$ e $d_{23}$ em função do fator $R_a$ ....	79
Figura 3.10: Medida experimental (pontos abertos) e simulação (linha sólida) das curvas azimutais considerando fotoelétrons dos níveis (a) Cr2p <sub>3/2</sub> e (b) O1s.....	80
Figura 3.11: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Cr e (b) O. Padrões de XPD teóricos do (c) Cr e (d) O. ....	81
Figura 3.12: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares calculadas da superfície do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	82
Figura 3.13: Análise de XPS do substrato de Ag(111) após vários ciclos de limpeza.....	83
Figura 3.14: Padrão de LEED da superfície do substrato de Ag(111), com reconstrução da superfície(1x1).....	83
Figura 3.15: Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	84

Figura 3.16 : Padrão de LEED da superfície do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície $\text{Ag}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .	84
Figura 3.17: HRXPS do Cr2p que comprova a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A Energia de ligação do $\text{Cr}2p_{3/2}$ em 576,8 eV é característica de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	85
Figura 3.18: Espectro de XPS obtido após a evaporação de Pt.	86
Figura 3.19: Padrão de LEED da superfície da $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .	86
Figura 3.20: Razão das intensidades dos picos $\text{Pt}4d_{5/2}$ e o $\text{Cr}2p_{3/2}$ .	87
Figura 3.21: XPS do $\text{Pt}4f$ com uma componente indicando a presença de Pt metálico.	88
Figura 3.22: Padrões de XPD experimentais do CM $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , para as regiões (a) $\text{Pt}4d_{5/2}$ e (b) $\text{Cr}2p_{3/2}$ .	89
Figura 3.23: Célula unitária <i>fcc</i> da Pt com empacotamento <i>ABCA</i> na direção de crescimento [111].	89
Figura 3.24: Fator $R_a$ da estrutura de Pt em função do número de ML.	91
Figura 3.25: Mapa de contorno do potencial interno e temperatura de Debye em função do fator $R_a$ .	92
Figura 3.26: Mapa de contorno das distâncias interplanares $d_{12}$ e $d_{23}$ em função do fator $R_a$ .	93
Figura 3.27: Fator $R_a$ em função das distâncias laterais dos átomos de $\text{Pt}(111)$ da 1ª e 2ª monocamadas para o modelo de 3 ML de Pt.	94
Figura 3.28: Fator $R_a$ em função da porcentagem de cobertura de 3ML de Pt sobre o $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	95
Figura 3.29: Medida experimental (pontos abertos) e simulação (linha sólida) para varreduras azimutais considerando fotoelétrons dos níveis (a) $\text{Pt}4d_{5/2}$ e (b) $\text{Cr}2p_{3/2}$ .	98
Figura 3.30: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Pt e (b) Cr. Padrões de XPD teóricos da (c) Pt e (d) Cr.	99
Figura 3.31: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares e a lateral da $\text{Pt}(111)$ calculadas da superfície do $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	100
Figura 3.32: Análise de XPS do substrato de $\text{Pd}(111)$ após vários ciclos de limpeza.	102
Figura 3.33: Padrão de LEED da superfície do substrato de $\text{Pd}(111)$ , com reconstrução da superfície $(1\times 1)$ .	102
Figura 3.34: Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	103
Figura 3.35: Padrão de LEED da superfície do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície $\text{Pd}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .	103
Figura 3.36: HRXPS do Cr2p mostrando a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação do $\text{Cr}2p_{3/2}$ em 577,1 eV é característica de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	104
Figura 3.37: Razão das intensidades de emissão entre o $\text{Au}4f_{7/2}$ e o $\text{Cr}2p_{3/2}$ , e razão das intensidades de emissão entre o $\text{Au}4f_{7/2}$ e o $\text{O}1s$ .	105
Figura 3.38: Espectro de XPS obtido após a evaporação do Au.	106
Figura 3.39: Padrão de LEED da superfície do $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .	106
Figura 3.40: HRXPS do $\text{Au}4f$ com uma componente indicando a presença de Au no estado metálico.	107
Figura 3.41: Padrões de XPD experimentais do CM $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , para as regiões (a) $\text{Au}4f_{7/2}$ , (b) $\text{Cr}2p_{3/2}$ e (c) $\text{O}1s$ .	108
Figura 3.42: Fator $R_a$ da estrutura de Au em função do número de ML.	109
Figura 3.43: Fator $R_a$ em função das distâncias laterais dos átomos de $\text{Au}(111)$ da 1ª monocamada, para o modelo de 2 ML de Au.	111
Figura 3.44: Fator $R_a$ em função da porcentagem de cobertura de 2ML de Au sobre o $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .	112
Figura 3.45: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Au, (b) Cr e (c) O. Padrões de XPD teóricos do (d) Au, (e) Cr e (f) O.	114

Figura 3.46: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares e lateral do Au(111) calculadas da superfície do Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	115
Figura 3.47: XPS da amostra de SrTiO <sub>3</sub> (111) após vários ciclos de limpeza e tratamento térmico.	116
Figura 3.48: Padrão de LEED da superfície do SrTiO <sub>3</sub> (111). Utilizado elétrons com 60 eV de $E_k$ .	117
Figura 3.49: HRXPS da região Sr3d. A energia de ligação do Sr3d <sub>5/2</sub> em 133,8 eV é característica do SrTiO <sub>3</sub> .	117
Figura 3.50: HRXPS da região Ti2p. A energia de ligação do Ti2p <sub>3/2</sub> em 459,5 eV é característica do SrTiO <sub>3</sub> .	118
Figura 3.51: Padrões de XPD experimentais da amostra preparada de SrTiO <sub>3</sub> (111), para as regiões (a) Sr3d e (b) Ti3p.	119
Figura 3.52: Modelos de terminação de superfície do SrTiO <sub>3</sub> (111) para reconstrução $p(1 \times 1)$ . Os índices (i) e (ii) referem-se a visualização da superfície do plano (111) e direção [111], respectivamente, da estrutura de SrTiO <sub>3</sub> .	120
Figura 3.53: Fator $R_a$ em função da porcentagem dos modelos M1 e M4 com distâncias interplanares "bulk", para a superfície do SrTiO <sub>3</sub> (111).	122
Figura 3.54: Mapa de contorno do potencial interno e da temperatura de Debye em função do fator $R_a$ .	123
Figura 3.55: Mapa de contorno das distâncias interplanares $d_{12}$ e $d_{23}$ em função do fator $R_a$ do modelo M1.	124
Figura 3.56: Mapa de contorno das distâncias interplanares $d_{12}$ e $d_{23}$ em função do fator $R_a$ do modelo M4.	125
Figura 3.57: Fator $R_a$ em função da porcentagem do modelo M1 e M4 com distâncias interplanares relaxadas, para a superfície do SrTiO <sub>3</sub> .	126
Figura 3.58: Razão das intensidades de emissão entre os picos Ti3p e o Sr3d.	127
Figura 3.59: Varreduras azimutais das medidas experimentais (pontos abertos) e simulações (linha sólida), para ângulos polares considerando fotoelétrons dos níveis (a) Sr3d e (b) Ti3p.	130
Figura 3.60: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Sr e (b) Ti. Padrões de XPD teóricos do (c) Sr e (d) Ti.	131
Figura 3.61: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares do SrTiO <sub>3</sub> (111), referente aos modelos M1 e M4.	132
Figura 0.1: Dados de medidas experimentais de XPD.	139
Figura 0.2: Arquivo <i>read_inls_v3.pro</i> .	140
Figura 0.3: Padrão de difração experimental de XPD.	141
Figura 0.4: Dados experimentais de XPD e arquivo de saída dos dados experimentais de XPD.	141
Figura 0.5: Exemplo de arquivo de entrada utilizado para o cálculo dos EMs.	142
Figura 0.6: Arquivos de entrada do cálculo dos EMs para várias ML de Pt.	143
Figura 0.7: Cálculo dos EMs.	144
Figura 0.8: Arquivos de entrada e saída do cálculo dos EMs.	145
Figura 0.9: Arquivo <i>holowin.pro</i> .	145
Figura 0.10: Arquivo <i>rfactorplot_inls.pro</i> .	146
Figura 0.11: Padrão de difração teórico e cálculo do fator $R_a$ .	146
Figura 0.12: Arquivo saída do cálculo com MSCD.	149

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Algumas técnicas experimentais de caracterização de superfícies, e o tipo de informação que elas fornecem. ....	19
Tabela 2: Notação utilizada em XPS .....	37
Tabela 3: Parâmetros utilizados nas medidas de XPD. ....	69
Tabela 4: Resultados das relaxações das distâncias interplanares das estruturas com terminação <i>aBCbA</i> e <i>bABaB</i> . ....	78
Tabela 5: Resultados das relaxações das distâncias interplanares da estrutura com terminação <i>aBCbA</i> . ....	80
Tabela 6: Modelos estruturais propostos para simulação e os valores dos fatores $R_a$ obtidos. ....	90
Tabela 7: Resultados teóricos e experimentais da relaxação das distâncias interplanares da Pt[111]. Os resultados são fornecido em percentagem de mudança em relação ao Pt "bulk". Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente. ....	96
Tabela 8: Modelos estruturais propostos para simulação e os valores de $R_a$ obtidos. ....	109
Tabela 9: Resultados teóricos da relaxação das distâncias interplanares do Au(111). Os resultado são fornecidos em percentagem de mudança em relação ao Au "bulk". Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente. ....	113
Tabela 10: Modelos estruturais propostos para as simulações e os valores de fatores $R_a$ obtidos para os emissores Sr e Ti. ....	122
Tabela 11: Resultado teórico da relaxação das distâncias interplanares do modelo M1 da superfície do SrTiO <sub>3</sub> (111). O resultado é fornecido em percentagem de mudança em relação ao SrTiO <sub>3</sub> [111] "bulk". Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente. ....	128

## 1. Introdução

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução enfatizando o papel da física de superfícies no estudo de catalisadores. Para isso, serão mostrados alguns estudos de catalisadores modelo (CMs) com ênfase nas caracterizações de agregados de Au depositados sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e Pt sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e na determinação da estrutura superficial dos óxidos de metais de transição  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  e  $\text{SrTiO}_3(111)$ .

### 1.1 Física de Superfícies

A maior parte das interações que ocorrem entre um material no estado sólido com o meio que o cerca é realizada através da sua superfície. Assim, o entendimento completo das propriedades eletrônicas e estruturais de superfícies é primordial para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações tecnológicas e industriais.<sup>1</sup>

O estudo de superfícies e fenômenos de superfície em nível atômico (ou molecular) define a área de física de superfícies.<sup>2</sup> Um experimento de física de superfícies visa a obter informações sobre a estrutura eletrônica, composição química e estrutura cristalográfica da superfície estudada. Esta área oferece uma variedade de métodos que fornecem tais informações em nível atômico, alguns podendo ser combinados com alta resolução espacial.<sup>3</sup> A Tabela 1 mostra algumas técnicas tipicamente utilizadas para a análise de superfícies:



**Tabela 1: Algumas técnicas experimentais de caracterização de superfícies, e o tipo de informação que elas fornecem.**

Técnica experimental	Informação estrutural	Informação composicional	Informação química
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X. (XPS – <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> )		X	X
Espectroscopia de elétrons Auger (AES - <i>Auger Electron Spectroscopy</i> )		X	X
Difração de elétrons de baixa energia (LEED - <i>Low Energy Electron Diffraction</i> )	X		
Microscopia eletrônica de varredura (SEM - <i>Scanning Electron Microscopy</i> )	X*		
Difração de fotoelétrons (XPD - <i>X-ray Photoelectron Diffraction</i> )	X	X	X
Microscópio de varredura de tunelamento (STM – <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ) em UHV	X		

\*Morfologia.

Observa-se na Tabela 1 que essas técnicas fazem uso dos elétrons para obter informações superficiais. Isso se deve à interação dos elétrons que serão utilizados para a análise, e os elétrons que compõe o sólido, o que ocasiona sensibilidade à superfície, geralmente da ordem de alguns Å. Em razão de tal sensibilidade, essas técnicas requerem o uso de tecnologia de ultra-alto vácuo (UHV - *Ultra High Vacuum*). Em estudos de física de superfícies é utilizado esta metodologia com o objetivo de evitar acúmulo de contaminação na superfície, de tal forma que a não utilização desta metodologia pode comprometer o estudo.

A física de superfícies obteve um avanço significativo na década de 60 com o desenvolvimento de métodos para a obtenção de UHV<sup>4</sup> com pressões na faixa de  $10^{-10}$  mbar. Desta forma, tornou-se possível a contagem de fotoelétrons e a determinação de sua energia cinética ( $E_k$ ), além de minimizar a contaminação superficial da amostra.

Desde 1970 um grande número de estruturas geométricas de superfícies têm sido caracterizadas com as mais variadas técnicas, sendo LEED e o XPD (ou PED - *Photoelectron Diffraction*)<sup>5</sup> muito utilizadas na determinação de superfícies monocristalinas. Dentre essas técnicas mostradas na Tabela 1, XPS está entre as mais utilizadas para caracterização de estruturas eletrônicas dos elementos da superfície.<sup>6</sup>

A física de superfícies tem contribuído para várias áreas da ciência, tais como microeletrônica, eletroquímica, e catálise. A catálise, muito presente no nosso cotidiano, é utilizada comumente na produção de roupas, na purificação do ar, na produção de combustíveis e na fabricação de materiais plásticos. Em termos de conversões químicas, os

catalisadores são responsáveis pela produção de mais de 60% de todos os produtos químicos fabricados, e são empregados em mais de 90% de todos os processos químicos utilizados em todo o mundo. O refino de petróleo é o maior setor que os emprega, visando à produção de combustíveis.<sup>7-8</sup>

Metais de transição e seus compostos (óxidos, sulfetos, carbonetos) têm sido amplamente utilizados como catalisadores. Na maioria dos processos industriais utilizam-se tipicamente metais nobres (Pt, Rh, Pd, Cr, V, e Au) como materiais cataliticamente ativos.<sup>1</sup>

Nanopartículas (NPs) de platina sobre óxidos de metais de transição são amplamente utilizadas em catalisadores reais heterogêneos, que são catalisadores que apresentam estado físico ou fase diferente dos reagentes e/ou produtos da catálise. Tais catalisadores são utilizados na indústria de refino de petróleo para reações de hidrogenação de aromáticos<sup>9-10</sup> e hidrodesulfurização de H<sub>2</sub>S,<sup>9, 11</sup> propiciando a diminuição da emissão de enxofre de derivados de petróleo. NPs de platina também são utilizadas em catalisadores reais automotivos no emprego dos processos chamados *three-way*, com o objetivo de oxidar e reduzir HC, CO e NO<sub>x</sub> emitidos da exaustão do motor, bem como promover a formação de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.<sup>12-14</sup>

Recentemente, vários estudos têm sido realizados sobre a geração de células de combustíveis. Com o avanço, uma das possibilidades é a utilização de NPs de platina suportadas, uma vez constatada a sua excepcional atividade e seletividade nas reações denominadas *Steam Reforming of Methanol* (SRM), que têm como objetivo reformar e oxidar metanol e H<sub>2</sub>O para a produção de H<sub>2</sub>.<sup>15-21</sup>

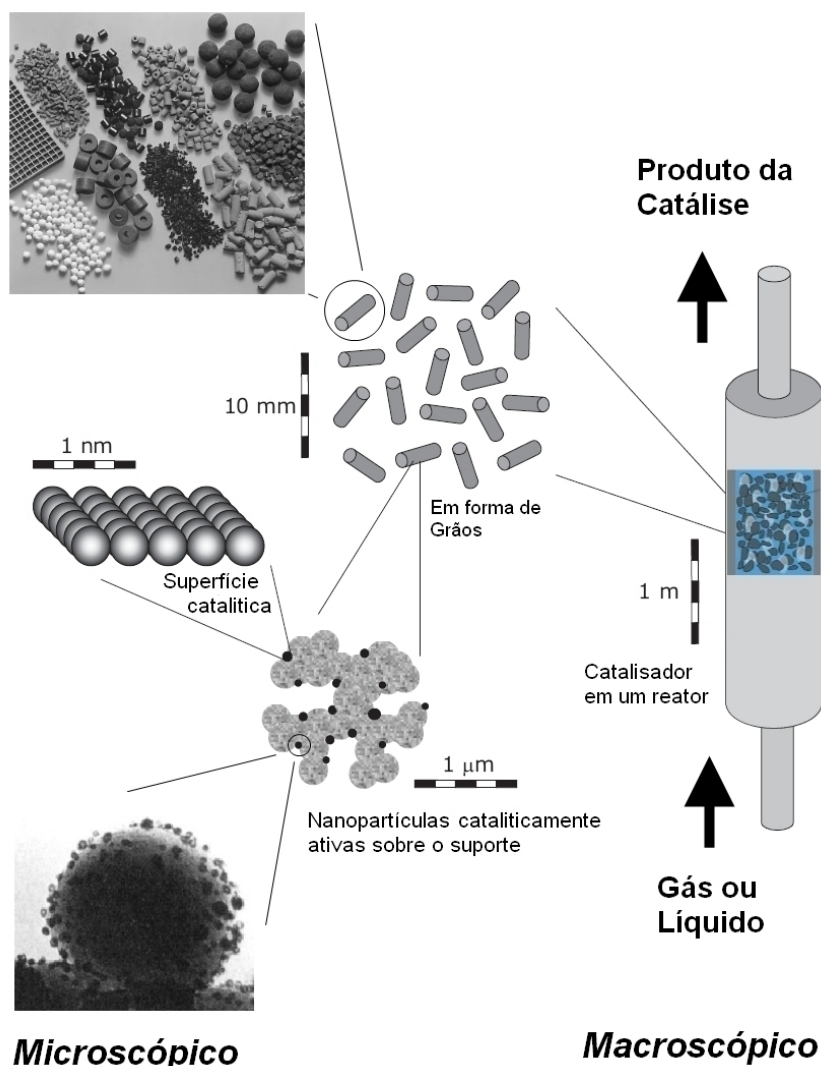
O Au destaca-se pelo seu papel central em muitas aplicações industriais,<sup>22</sup> particularmente em química fina. Au é um metal nobre caro, e seu preço oscila com frequência. Em outubro de 2003, os preços relativos dos metais nobres foram: Pd (1), Au (1,8), Rh (2,8), Pt (3,3), (Ru) (0,2). Uma alternativa ao alto custo é a reciclagem, uma vez que após uma reação o catalisador suportado pode ser recuperado e reutilizado várias vezes.<sup>23</sup> Nas últimas décadas, estudos mais recentes mostram que NPs de Au (de 1-6 nm de diâmetro) depositados sobre suportes de óxidos de metais de transição desempenham excelente eficiência catalítica para as mais variadas reações, incluindo oxidação de CO à temperatura ambiente.<sup>22, 24-26</sup> Uma das evidências mostradas nesses estudos denota que a atividade catalítica das NPs de Au está diretamente ligada ao tamanho e a espessura do “cluster” de Au sobre a superfície dos óxidos,<sup>24, 27-28</sup> bem como a constatação que a presença de estruturas de Au (com bicamadas de átomos) é um dos fatores para a alta oxidação de CO.<sup>29-31</sup> Todavia, os

mecanismos das reações e a natureza da atividade catalítica de bicamadas de átomos de Au dispersas sobre óxidos não estão esclarecidos até o momento.<sup>32-35</sup>

## **1.2 Catalisadores Reais e Modelo**

Geralmente os catalisadores reais heterogêneos são constituídos de NPs cataliticamente ativas distribuídas em um suporte, sendo este um material poroso com alta área superficial de contato, fabricado com um material inerte (sílica, alumina, titânia ou carbono). O tamanho do suporte varia de 1 a 10 mm e possui diversas formas geométricas (anéis, esferas, pastilhas), tendo como função abrigar NPs com tamanhos da ordem de 1 a 100 nm.

Em catálise, o sistema formado pelo suporte e as NPs é chamado de catalisador suportado.<sup>36-37</sup> A Figura 1.1 mostra um catalisador real e seus componentes, desde os elementos macroscópicos até os microscópicos:



**Microscópico**

**Macroscópico**

Figura 1.1: O catalisador real e seus componentes. (adaptado de <sup>36-38</sup>)

Como os materiais utilizados para a fabricação dos catalisadores reais são caros, procura-se produzir catalisadores cada vez mais eficientes, porém, a complexidade dos catalisadores reais muitas vezes impede um conhecimento detalhado das suas propriedades microscópicas e o consequente desenvolvimento de novos catalisadores.<sup>39</sup>

A solução encontrada é a simplificação de um catalisador real preparado na forma de um catalisador modelo (CM), tendo como vantagem a compatibilidade com as técnicas canônicas de física de superfícies. Os CMs permitem a introdução de determinadas características estruturais em uma superfície de forma controlada, simplificando o catalisador real.<sup>40-41</sup> Vários sistemas-modelo foram desenvolvidos com base em óxidos monocristalinos,<sup>42</sup> e estudados por técnicas de física de superfícies.<sup>43</sup> Sobre estes óxidos foram depositados metais em condições de vácuo (UHV),<sup>44</sup> possibilitando a caracterização da estrutura

geométrica e eletrônica do sistema metal/óxido, um modelo característico de um catalisador heterogêneo.<sup>45</sup>

Nas duas últimas décadas, progressos notáveis têm sido feitos para estudar CMs em condições de pressão próximas às condições reais.<sup>39</sup> Um dos pioneiros no estudo de catalisadores modelos foi Gabor Somorjai.<sup>46-48</sup> Utilizando monocristais de estrutura bem definida como superfície modelo, Somorjai empregou técnicas de superfícies para determinar estruturas de metais depositados.

Para simular um catalisador real, é necessário um substrato na forma de um filme para as partículas metálicas que contenha propriedades semelhantes às dos suportes reais, constituído de um material semiconductor ou isolante, compatível com UHV. A utilização de materiais semicondutores ou isolantes pode ser um fator negativo para as técnicas de análise de superfícies, uma vez que o carregamento elétrico da amostra induz mudanças na posição e largura dos picos de fotoemissão (XPS). Uma alternativa encontrada foi a utilização de superfícies de monocristais metálicas, que são utilizadas como substrato na formação de filmes de óxidos de metais de transição muito finos.<sup>49</sup> A preparação de um catalisador modelo é ilustrada esquematicamente na Figura 1.2:

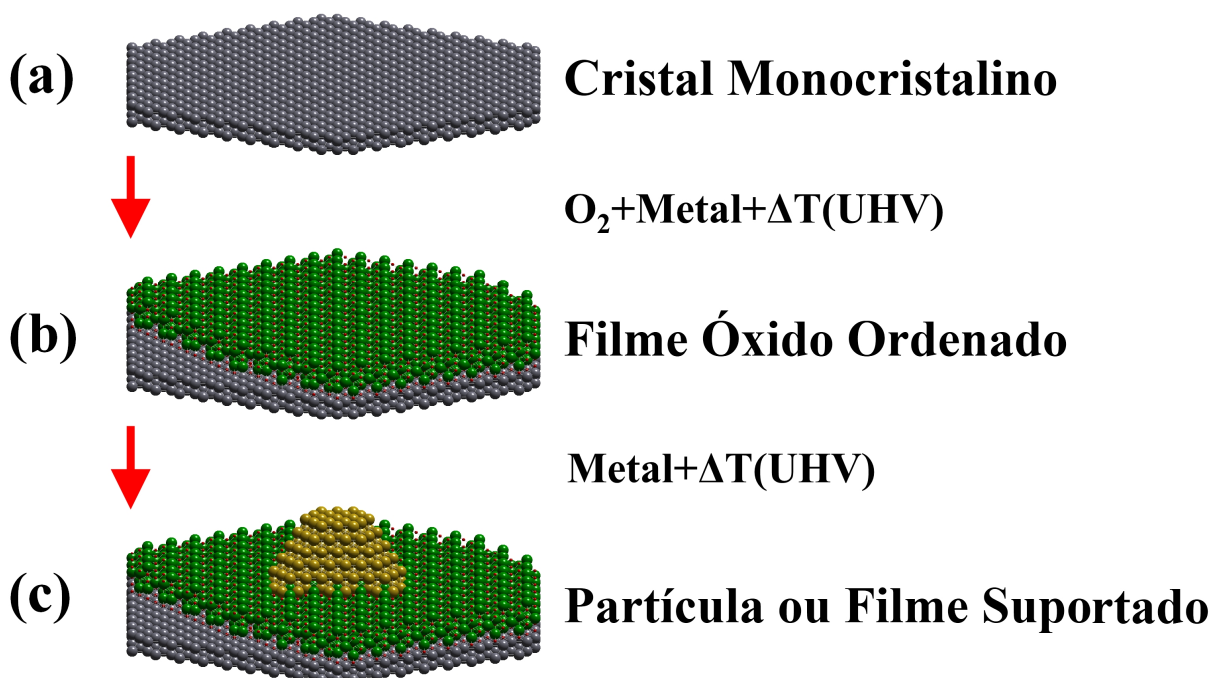


Figura 1.2: Exemplo de produção de um catalisador modelo: (a) Utilização de um metal monocristalino com superfície ordenada como substrato. (b) Formação do filmes óxido em ambiente com  $O_2$ . (c) Deposição do metal ativo formando partículas, ilhas, ou filme.

Em geral, o processo inicia-se com uma superfície metálica ordenada e monocristalina (por exemplo, Mo, Ta ou Ag), que foi limpa por meio de ciclos de erosão iônica (*sputtering*) e aquecimento. Em consequente, a formação de um filme de óxido de metal de transição, caracteristicamente de 1 a 30 nm de espessura. A formação é realizada pela evaporação do metal em um ambiente contendo uma pressão parcial de O<sub>2</sub>. Vários filmes finos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, MgO, NiO, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> têm sido preparados com sucesso.<sup>50</sup> A etapa final de preparação do CM é a deposição do metal ativo à catálise sobre o filme óxido. O controle dos parâmetros de deposição permite a obtenção de sistemas com tamanho e densidade das NPs controlados.<sup>51</sup> O progresso na compreensão dos processos catalíticos com o uso de CMs tem sido maximizado nos últimos anos, decorrente do desenvolvimento de melhores métodos para a caracterização estrutural e eletrônica destes sistemas (STM, AFM, SPA-LEED, XPD, entre outros), e com a preparação de óxidos finos e homogêneos.<sup>52</sup>

Um dos óxidos produzidos na forma de filme para o estudo de catalisadores modelo é o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além de ser usado como catalisador em reações de dehidrogenação de alcenos,<sup>53-55</sup> também é comumente usado como suporte para o crescimento de nanopartículas metálicas,<sup>56</sup> bem como estudo de propriedades magnéticas de filmes finos.<sup>57-58</sup> Este material possui célula unitária romboédrica, do grupo espacial  $D_{3d}^6 R\bar{3}C$ ,<sup>59-60</sup> e parâmetro de rede de 4,9607 Å à temperatura ambiente, numa estrutura chamada Corundum, como mostrado na Figura 1.3 (a). Há duas fases possíveis para a formação do filme Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo uma delas a fase  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), formada por planos de oxigênio que seguem a estrutura hexagonal compacta (*hcp - hexagonal close packing*), onde os diferentes empacotamentos são descritos com letras minúsculas (*abab...*). Nessa fase cada conjunto de planos é separado por duas camadas de Cr, as quais seguem a estrutura cúbica de face centrada (*fcc - face centered cubic*), onde os diferentes empacotamentos são descritos com letras maiúsculas (*ABCABC...*). Os átomos de Cr ocupam sítios octaédricos (isto é, o Cr está em sítios coordenado por 6 átomos de O) entre os planos de O:

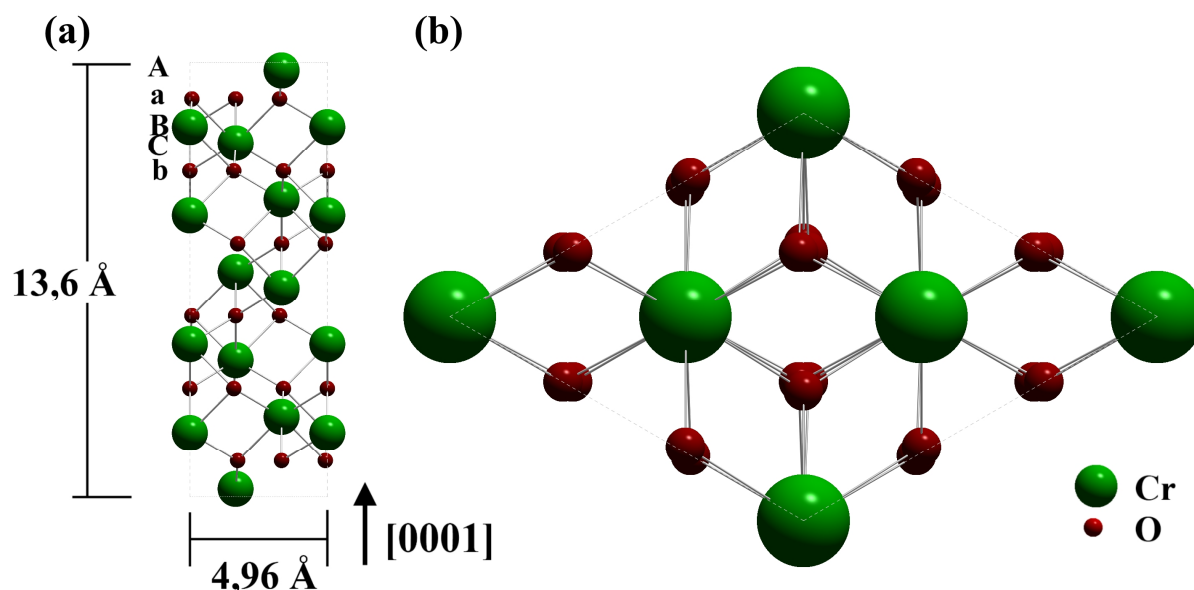


Figura 1.3: Estrutura cristalina do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . (a) Célula unitária do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que possui um parâmetro de rede de  $4,96 \text{ \AA}$ . (b) Estrutura da superfície do  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ .

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contém geralmente duas estruturas de superfícies, a fase  $\alpha$ -(0001) e  $\gamma$ -(111), com diferentes tipos de reconstrução. A fase  $\alpha$  apresenta uma reconstrução do tipo  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , e a fase  $\gamma$  apresenta uma reconstrução do tipo  $(2 \times 2)$ .<sup>61-63</sup> A Figura 1.3 (b) mostra a superfície do  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ . A fase  $\gamma$ , possui uma ocupação fracional de átomos de Cr nos sítios tetraédricos (o Cr está em sítios coordenados por 4 átomos de O) e octaédricos no plano formado por átomos de oxigênio, enquanto para a fase  $\alpha$ , quase todos os sítios estão ocupados.<sup>64</sup>

Outra possibilidade de suporte para catalisador modelo é o  $\text{SrTiO}_3$ , sendo vastamente utilizado como suporte de NPs.<sup>65-67</sup> no estudo de propriedades ferroelétricas,<sup>68-70</sup> condutividade<sup>71</sup> e supercondutividade.<sup>72-73</sup> A estrutura cristalina deste material pode ser descrita com uma célula unitária chamada Perovskita, com grupo espacial  $Pm-3m$  e parâmetro de rede de  $3,9051 \text{ \AA}$  à temperatura ambiente.

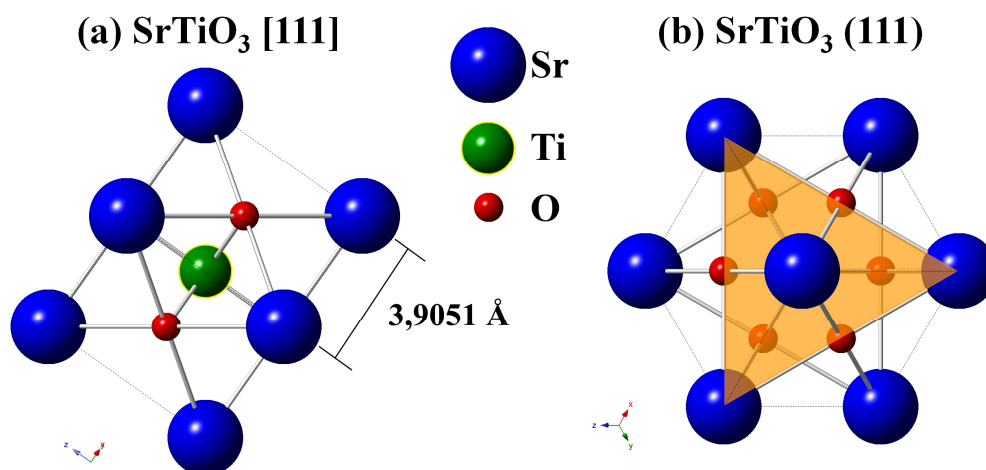


Figura 1.4: Estrutura cristalina do SrTiO<sub>3</sub>. (a) Célula unitária do SrTiO<sub>3</sub> na direção [111] que possui um parâmetro de rede de 3,9051 Å. (b) Estrutura da superfície do SrTiO<sub>3</sub> no plano (111).

A estrutura perovskita é uma cúbica com fórmula ABO<sub>3</sub>, onde A são átomos monovalentes ou divalentes, e B são átomos tetravalentes ou pentavalentes. Na estrutura cúbica, os átomos A (Sr) estão localizados nos vértices do cubo, os átomos B (Ti) estão localizados no centro do cubo e os átomos de oxigênios estão localizados no centro das faces do cubo, conforme Figura 1.4 (a).<sup>74</sup> A superfície do plano (111) do SrTiO<sub>3</sub> pode obter duas terminações "bulk", uma com átomos de SrO<sub>3</sub> na superfície, e outra com Ti (Figura 1.4 (b)).<sup>75</sup>

### 1.3 Revisão Bibliográfica de CMs de Pt, Au e STO.

São conhecidos poucos trabalhos referentes ao sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto em testes catalíticos quanto em caracterização estrutural de CMs. Kasikov *et al.*<sup>76</sup> fez estudos da deposição de ilhas de Pt sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em seus estudos de exposição deste sistema ao ar, aquecendo a amostra entre 250 °C a 450 °C, mostrou que para T = 450 °C (em UHV) reduz quase totalmente o estado de oxidação da platina. Outros estudos com testes catalíticos têm sido realizados.<sup>55, 77</sup> Lei *et al.*<sup>77</sup> estudou reações catalíticas com monóxido de carbono e água na formação de dióxido de carbono e H<sub>2</sub>. Foi constatado que o sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é cataliticamente mais ativo em relação a outros catalisadores de Pt que contém outros óxidos como suporte.

Até o momento são desconhecidos estudos envolvendo a caracterização estrutural ou morfológica da superfície do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sendo assim, serão abordados alguns estudos de Pt sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>78-82</sup> Train *et al.*<sup>78</sup> depositou Pt sobre o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando temperatura do substrato de T = 560 °C. Coberturas com filmes não homogêneos de Pt são observadas mesmo



com espessuras de 40 Å. Hildner *et al.*<sup>81</sup> variou a espessura de Pt sobre o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, constatando com imagens de STM uma alta densidade de nucleação de Pt sobre o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para espessuras de 5 e 10 Å. Com 15 Å, essa nucleação começa a coalescer, fazendo com que filmes contínuos de Pt possam ser observados com espessuras de 30 Å e 50 Å. Zhou *et al.*<sup>79</sup> depositou Pt com temperatura do substrato em T = 550 °C, observando uma diminuição do parâmetro de rede da Pt(111) concomitante ao aumento da espessura do filme de Pt, tendo uma deformação das distâncias interplanares de 0,24% em relação ao valor "bulk". Benamara *et al.*<sup>82</sup> fez um estudo sobre a estrutura e morfologia das NPs de Pt da superfície do sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando as temperaturas de deposição do substrato em 650 °C e 750 °C.

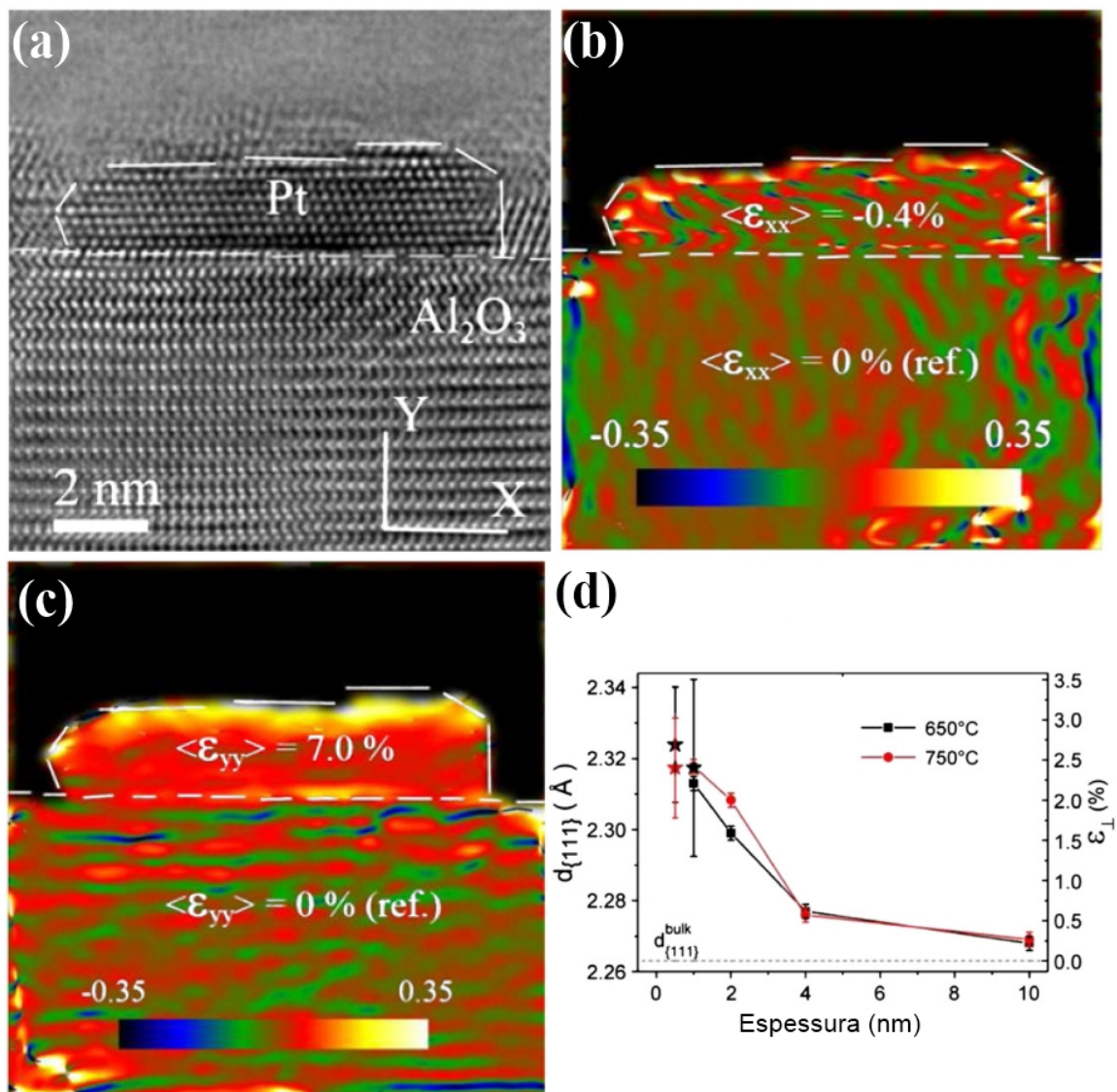


Figura 1.5: (a) Imagem de HRTEM de NP de Pt crescido à 650 °C. Cálculo da variação do deslocamento dos átomos de Pt para as componentes (b) paralela e (c) perpendicular ao plano da superfície. (d) Variação da distância interplanar da Pt[111] em função da espessura. (adaptado de <sup>82</sup>)

Com imagens de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM - *High-resolution transmission electron microscopy*), estudou-se a formação de NPs para espessura de deposição de 1 nm em temperaturas de deposição do substrato de 650 °C (Figura 1.5 (a)). Com o auxílio da técnica de análise de fase geométrica (GPA – *Geometrical Phase Analysis*), foi estimada a variação do deslocamento dos átomos de Pt das NPs para as componentes paralela e perpendicular em relação ao plano da superfície, utilizando como referência o substrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1.5 (b) (c)). Observou-se a tendência de contração do parâmetro de rede lateral das NPs de Pt(111) devido a diferença do parâmetro de rede do substrato, bem como a tendência de expansão das distâncias interplanares das NPs de Pt(111). Neste estudo também foi realizado, com o auxílio das técnicas de difração de Raios-X (XRD - *X-Ray Diffraction*) e GPA, uma análise da variação das distâncias interplanares da Pt(111) em função da espessura de deposição da Pt (Figura 1.5 (d)). Neste caso, foi observada uma tendência de maiores variações das distâncias interplanares para menores espessuras, havendo uma diminuição da variação com o aumento da espessura. Para espessura de 0,5 nm, foram obtidos os valores das distâncias interplanares em 2,32 Å, que corresponde a uma expansão de 2,6%.

Existe uma vasta quantidade de trabalhos que objetivam esclarecer como ocorrem as reações catalíticas na fase gasosa com nanoestruturas de Au suportadas.<sup>24, 28-35</sup> No melhor do nosso conhecimento não há trabalhos sobre atividade catalítica do sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na oxidação de CO. Rodriguez *et al.* relata usando espectroscopia de fotoelétrons excitada com luz síncrotron, que H<sub>2</sub>S não dissocia significativamente em ambos Au(111) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "bulk".<sup>83</sup> Porém, quando são depositados aproximadamente 1,5 ML de Au sobre o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com evidências de formação de estruturas 3D de Au, é observado que a superfície Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exibe alta habilidade de dissociar H<sub>2</sub>S. Modificações no espectro da banda de valência são observadas, e com o auxílio de cálculo *ab initio*, conclui-se que este óxido de metal de transição utilizado como suporte pode perturbar eletronicamente os átomos de Au, aumentando a reatividade catalítica. Poucos trabalhos caracterizam a estrutura geométrica dos átomos de Au nas nanoestruturas. Goodman *et al.* descreve em vários estudos<sup>24, 27, 31, 45</sup> os mecanismos de catálise, e a forma de crescimento de bicamadas de átomos de Au sobre óxidos de metais de transição. Em um de seus trabalhos, foi proposto um modelo que descreve como ocorre o crescimento de Au sobre TiO<sub>2</sub>.

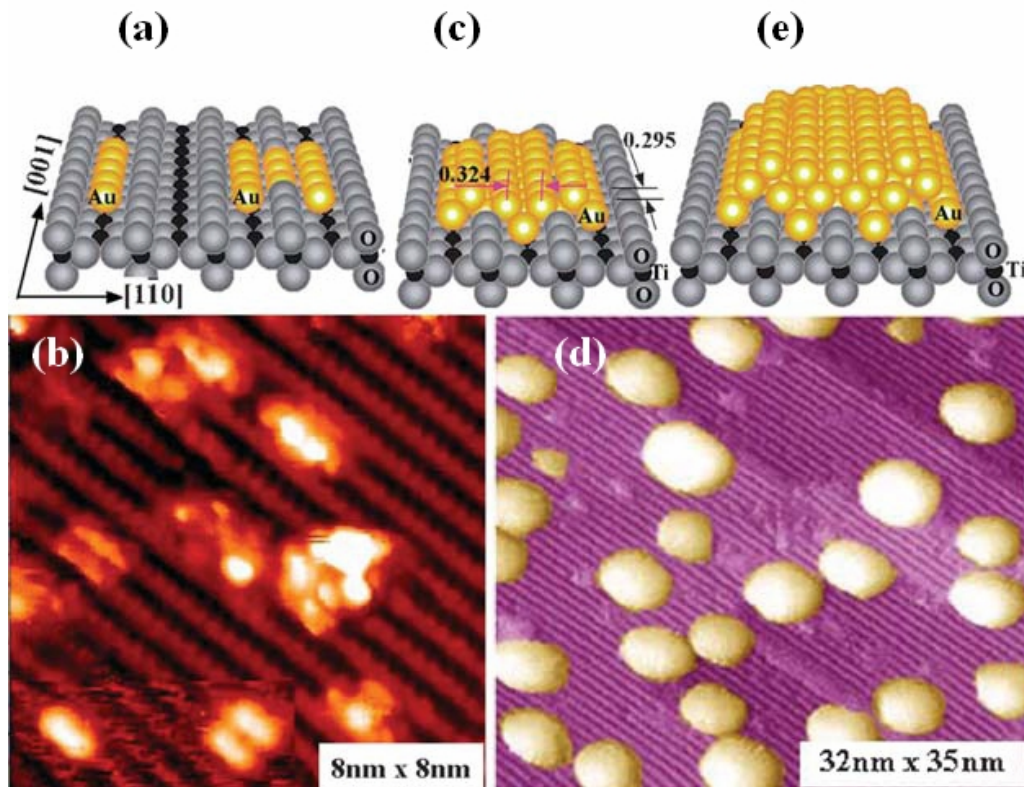


Figura 1.6: Modelo proposto por Goodman *et al.* para descrever o crescimento de Au sobre  $\text{TiO}_2$ : (a) Primeiro ocorre a deposição de átomos de Au alinhados em forma unidimensional, conforme imagem de STM. (b) (c) (d) e (e) Ocorre a formação de estruturas 2D e 3D. (adaptado de <sup>27</sup>)

As Figura 1.6 (b) e 6 (d) mostram imagens de STM de 0,05 ML (Monocamadas Atômicas) e 0,25 ML de Au depositadas sobre a superfície do  $\text{TiO}_2(110)$  à 300 K, seguido por um aquecimento térmico à 850 K por 2 minutos. A superfície do  $\text{TiO}_2(110)$  é constituída de terraços, com linhas de átomos separados por 0,645 nm. Observa-se que, em um primeiro momento, os átomos de Au fixam-se preferencialmente nos sítios com vacâncias de O (Figura 1.6 (a) e (b)), formando estruturas unidimensionais. Após o tratamento térmico, ocorre a nucleação dos átomos de Au e a formação de estruturas 2D (Figura 1.6 (c)), e por fim estruturas 3D (Figura 1.6 (d) e (e)).

Outros estudos têm sido realizados com o objetivo de elucidar alguns aspectos da interação estrutural de Au sobre óxidos de metais de transição.<sup>25, 32, 84</sup> No trabalho de Cosandey *et al.*,<sup>85</sup> foi depositado Au sobre  $\text{TiO}_2(110)$  à temperatura ambiente, e posteriormente a amostra foi aquecida à temperatura de 775 K durante 1 hora.

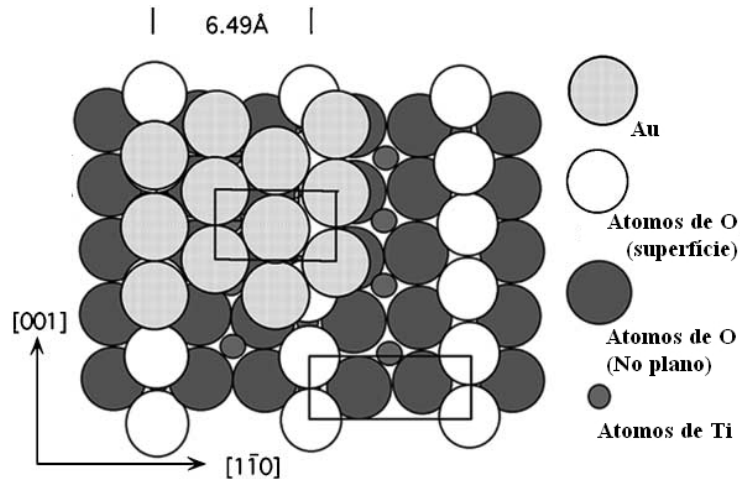


Figura 1.7: Modelo de crescimento epitaxial de Au[111] sobre o substrato de TiO<sub>2</sub>. (adaptado de <sup>85</sup>)

Uma das conclusões obtidas neste estudo evidencia que o Au, quando depositado sobre TiO<sub>2</sub>, cresce epitaxialmente na direção Au [111], conforme mostrado na Figura 1.7.

Métodos de simulação computacionais (EAM, MEAM, ECT, FP) têm sido usados para calcular as distâncias interplanares da superfície do Au. Um exemplo disso é o trabalho de Wan *et al.*,<sup>86</sup> que usou o método de MEAM (*Modified Embedded Atom Method*) para estudar a relaxação das distâncias entre as primeiras camadas atômicas de vários metais, incluindo o Au. Para a superfície do Au(111), foi observada relaxação ( $d_{12}$ ) distância interplanar entre a primeira e a segunda camadas atômicas da superfície, que possui uma contração em torno de 3,2%. A distância interplanar entre a segunda e a terceira camadas atômicas ( $d_{23}$ ), apresenta uma expansão de 0,58%. Outros trabalhos têm sido realizados com o objetivo de calcular as distâncias interplanares nas primeiras camadas atômicas da superfície do Au.<sup>87-90</sup> Estes trabalhos mostram relaxação das distâncias interplanares, com valores geralmente variando até 4% de expansão ou contração.

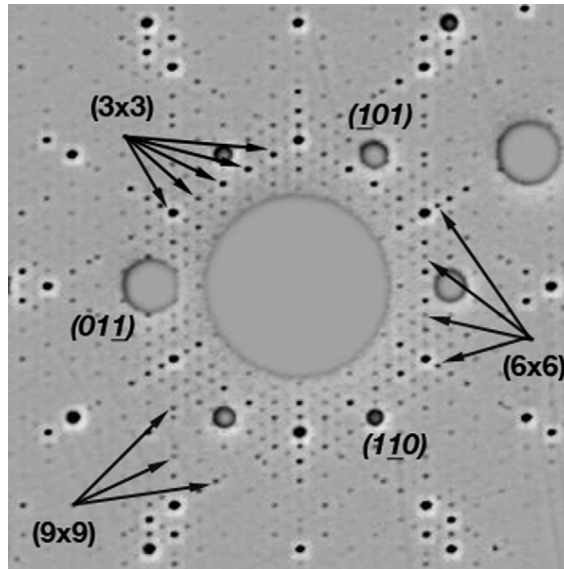
Já nos estudos da superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existem vários trabalhos publicados com resultados contraditórios, experimentais e teóricos, mesmo quando as condições de preparação da superfície são semelhantes. San Miguel *et al.*<sup>91</sup> afirma que, em sistemas reais, os defeitos da superfície podem aumentar a mobilidade dos átomos, aumentando a probabilidade de ocorrer terminação de Cr na superfície. Rehbein *et al.*<sup>61</sup> relata, em seus estudos teóricos, uma maior probabilidade de ocorrência de uma terminação de Cr com forte contração da  $d_{12}$ . Wang *et al.*<sup>63</sup> afirma que, dependendo da temperatura e da pressão parcial de oxigênio, todas as terminações, desde a de Cr com reconstrução da superfície (1x1) até terminações de O<sub>3</sub>, são teoricamente configurações estáveis. Seus estudos com hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) concluíram que podem ocorrer terminações diferentes na mesma superfície, sendo parte da superfície de Fe e outra de O, com domínios diferentes. Rohr *et al.*,<sup>92</sup> em seus estudos

utilizando pressão parcial de O<sub>2</sub> e aquecimento da amostra, produziu superfícies com terminação de átomos Cr, analogamente, como Priyantha e Waddill,<sup>59</sup> obtiveram a terminação em Cr utilizando uma temperatura de 240 °C e pressão parcial de O<sub>2</sub> de 10<sup>-5</sup> mbar na preparação de filmes. Pancotti *et al.*<sup>93</sup> em seus estudos encontrou evidências de terminação dupla de Cr, que está de acordo com Lübbe e Moritz.<sup>64</sup>

A superfície de SrTiO<sub>3</sub> tem sido muito utilizada no estudo da formação e controle da forma de NPs metálicas.<sup>65-67</sup> Com esta capacidade é possível estudar, por exemplo, a relevância de aspectos geométricos e estruturais das NPs na atividade catalítica, e consequentemente a melhoria da atividade catalítica de catalisadores reais.<sup>94-95</sup> A superfície de SrTiO<sub>3</sub> tem sido amplamente estudada, uma vez que titanatos com estrutura perovskita mostram uma variedade de reconstruções superficiais, devido à sua capacidade de acomodar uma vasta gama de estequiometrias na região da superfície.<sup>96</sup> Assim, vários parâmetros e condições de tratamento da amostra, como por exemplo a temperatura, a atmosfera e os reagentes, podem modificar as terminações das superfícies, originando superfícies condutoras, emissoras de luz e até nanoestruturadas.<sup>97</sup> Titanato de estrôncio é um sistema modelo que exhibe este comportamento, e devido a isso, várias reconstruções de superfícies do SrTiO<sub>3</sub>(111) são observadas, sendo alguns estudos relatando reconstrução (1×1), (2×2), (3×3), (4×4), (5×5), (6×6), (9×9), (9/5×9/5), ( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19,1°, ( $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ )R13,9°, variando as suas terminações.<sup>96-102</sup> Em certos casos, há observação de coexistência de duas ou mais terminações e/ou reconstrução na mesma superfície.<sup>101-103</sup> Assim, métodos de preparação com superfícies definidas são reportados na literatura.<sup>96, 98, 104-106</sup> Essas estruturas nem sempre têm sido caracterizadas em nível atômico, ocorrendo o mesmo com propriedades eletrônicas e estruturais. Até o momento, em alguns casos há discordância entre as observações experimentais e análises teóricas a respeito de que condições as estruturas de superfícies são estáveis.<sup>97, 107</sup>

Feng *et al.*<sup>98</sup> estudou superfícies de SrTiO<sub>3</sub>(111) variando a taxa de deposição do Ti e Sr. Foram realizados ciclos de erosão iônica de 1kV por 10 min na superfície, seguido de tratamento térmico à 900 °C com pressão de 5,5×10<sup>-6</sup> mbar em oxigênio durante 1 hora para ambos os casos, após a deposição do Ti e Sr. Observou-se a predominância de terminações de SrO<sub>3</sub> pra reconstruções (4×4), já para reconstruções (5×5) e (6×6) há a predominância de terminações de Ti. Russel *et al.*<sup>96</sup> estudou superfícies do SrTiO<sub>3</sub>(111), variando as condições de erosão iônica e pressões de oxigênio durante o tratamento térmico. A aplicação da erosão iônica a 500 eV por 10 min, seguido de aquecimento de 950 °C em UHV, produz superfícies com coexistência de reconstruções (4×4) e (6×6). A erosão iônica à 500 eV por 10 minutos

seguida de aquecimento de 1150 °C em pressão parcial de O<sub>2</sub> em 4×10<sup>-4</sup> Pa produziu superfícies com reconstrução (3×3). Conclui-se, assim, que aquecimentos em altas temperaturas em UHV (1400 °C) produzem superfícies nanoestruturadas com enriquecimento de TiO e reconstrução (2×2). Chiaramonti *et al.*<sup>101</sup> estudou a superfície de SrTiO<sub>3</sub>(111) variando a temperatura do tratamento térmico entre 850 °C a 1100 °C em ambiente com mistura gasosa de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/Ar.



**Figura 1.8:** Imagem de difração de TEM da superfície de SrTiO<sub>3</sub>(111) mostrando pontos referentes à estrutura "bulk" e reconstruções (3×3), (6×6), (9×9). (Adaptado de<sup>101</sup>)

A aplicação de tratamento térmico de 1050 °C por 5 horas com mistura gasosa de 60%O<sub>2</sub> / 40%Ar, resulta em uma superfície com coexistência de três reconstruções (3×3), (6×6), (9×9), como é explicitado pelo padrão de difração, obtido com medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM -*Transmission Electron Microscopy*), na Figura 1.8.

Métodos computacionais têm sido utilizados com o objetivo de caracterizar as distâncias interplanares das superfícies do SrTiO<sub>3</sub>(111).<sup>108-109</sup> Eglitis *et al.*<sup>109</sup> utilizou *ab initio* para calcular as distâncias interplanares da superfície do SrTiO<sub>3</sub>(111) considerando duas terminações (SrO<sub>3</sub> e Ti). Cálculos mostraram que terminações de SrO<sub>3</sub> são seguidas de expansão da  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , com variação da distância dos átomos de O em relação aos átomos de Sr na direção [111], denominado corrugação da superfície. Para terminação de Ti, obteve como resultado contração da  $d_{12}$  e  $d_{23}$  com variação das distâncias entre os átomos de O em relação aos átomos de Sr na direção [111], na primeira ML da superfície desta terminação. Sivadas *et al.*<sup>108</sup> usou DFT para calcular as distâncias interplanares da superfície de SrTiO<sub>3</sub>(111) das terminações de superfície Ti e TiO. Observou-se contração da  $d_{12}$  e  $d_{23}$  com

variação da corrugação da superfície, para terminações de Ti, assim como contração da  $d_{12}$  seguido de expansão da  $d_{23}$  com variação corrugação da superfície, para terminações de TiO.

#### **1.4 Objetivos:**

1. Estudar a superfície do sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , a fim de obter informações da estrutura geométrica e eletrônica dos átomos da superfície, verificando a viabilidade deste sistema como suporte de NPs para a produção de CMs.
2. Neste trabalho, temos o objetivo de produzir catalisadores modelo utilizando métodos semelhantes aos citados acima, e caracterizá-los por XPS e XPD. Temos como proposta a produção de um catalisador modelo, formando o sistema  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$ . Foi realizado uma sequência do trabalho de Pancotti *et al.*,<sup>93</sup> que produziu e caracterizou a superfície do sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$ . Depositaremos monocamadas de Au sobre este  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  já bem estudado. Outra proposta de catalisador modelo é o sistema  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ . Pretendemos obter informações da estrutura geométrica e eletrônica dos átomos da superfície do sistema  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de forma semelhante ao trabalho realizado referente ao sistema  $\text{Pd}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ .<sup>110</sup>
3. Caracterizar a estrutura da superfície do sistema  $\text{SrTiO}_3(111)$  de forma semelhante ao caso do sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ . Verificaremos a viabilidade deste sistema como suporte de NPs para a produção de CMs, uma vez que neste caso há a vantagem de utilizar um cristal dopado, dispensando a preparação de um filme óxido. O estudo da superfície do sistema  $\text{SrTiO}_3(111)$  também é inédito por XPD.

## 2 Técnicas Experimentais

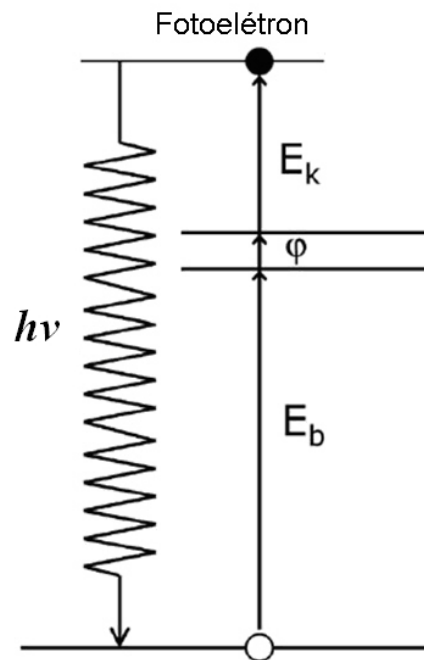
Neste capítulo serão apresentados os fundamentos das técnicas experimentais: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Difração de Fotoelétrons (XPD). Será apresentado a metodologia empregada na preparação das amostras, nos experimentos e nas simulações computacionais.

### 2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A técnica de caracterização eletrônica chamada de Espectroscopia de Fotoemissão Excitados por Raios-X (XPS), é uma das técnicas mais utilizadas para análise de superfícies.<sup>6</sup> O XPS possibilita identificar os elementos presentes na superfície da amostra e determinar seus estados químicos.<sup>111-112</sup>

A espectroscopia de fotoemissão é baseada no efeito fotoelétrico. A teoria de Einstein, publicada em 1905, descreve o fenômeno da fotoemissão, no qual propõe que a luz é quantizada em fótons com energia  $h\nu$ . A fotoemissão ocorre quando a superfície é irradiada por fótons com energia  $h\nu$ , que são absorvidos por elétrons com energia de ligação  $E_b$ , induzindo a ejeção de elétrons dos níveis eletrônicos dos átomos. Os elétrons emitidos são chamados de fotoelétrons e possuem uma  $E_k$  descrita pela equação (1). O processo de fotoemissão é mostrado esquematicamente na Figura 2.1.<sup>6</sup>





**Figura 2.1:** Emissão de um fotoelétron em XPS. Feixe de fótons com energia correspondente aos Raios-X é absorvido pelo elétron, produzindo a fotoemissão. (adaptado de <sup>6</sup>)

A equação do efeito fotoelétrico é dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

Onde:

$E_k$  = Energia cinética do fotoelétron;

$h\nu$  = Energia do fóton incidente;

$E_b$  = Energia de ligação do elétron;

$\phi$  = Função trabalho da amostra.

A técnica XPS consiste em medir a intensidade de corrente de fotoelétrons que chegam ao detector ( $N(E)$ ) em função de sua energia cinética ( $E_k$ ) ou energia de ligação ( $E_b$ ).

XPS é uma técnica que analisa as últimas camadas de uma amostra, uma vez que os elétrons detectados apresentam um pequeno valor de caminho livre médio inelástico ( $\lambda$ ) no sólido. As  $E_k$  típicas analisadas em XPS estarão entre 50 e 1000 eV, e na Figura 2.2, observa-se que elétrons nesta faixa de  $E_k$  terão um caminho livre médio entre 5 e 15 Å.<sup>4</sup> Observa-se

também na Figura 2.2, uma linha sólida denominada de “curva universal”, com o comportamento do caminho livre médio inelástico de elétrons em função de  $E_k$  característico para vários elementos. Estes fatores, somado com o fator de cerca de 65% da intensidade de sinal de fotoemissão analisado em XPS é proveniente de  $\lambda$ , produz uma sensibilidade de análise à superfície de alguns angstroms.

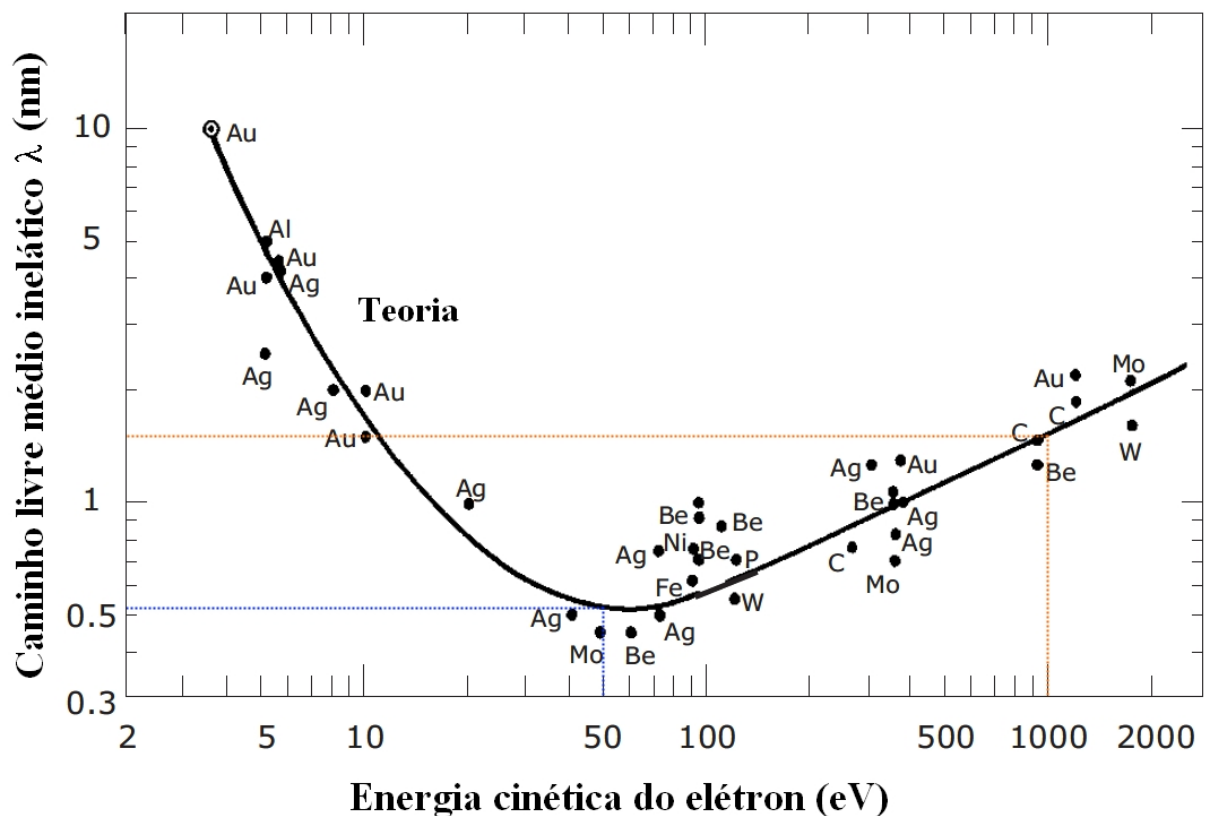


Figura 2.2: Caminho livre médio inelástico de um elétron em função de sua  $E_k$  para vários elementos. A curva sólida é denominada de “curva universal”. (adaptado de <sup>4</sup>)

Um espectro de XPS fornece informações sobre a estrutura eletrônica do átomo sondado. Os picos observados são descritos por meio de seus números quânticos conforme a Tabela 2:

Tabela 2: Notação utilizada em XPS

Números Quânticos				Notação
$n$	$l$	$s$	$j$	
1	0	+ 1/2, - 1/2	1/2	1s <sub>1/2</sub>
2	0	+ 1/2, - 1/2	1/2	2s <sub>1/2</sub>
2	1	+ 1/2	1/2	2p <sub>1/2</sub>
2	1	- 1/2	3/2	2p <sub>3/2</sub>
3	0	+ 1/2, - 1/2	1/2	3s <sub>1/2</sub>
3	1	+ 1/2	1/2	3p <sub>1/2</sub>
3	1	- 1/2	3/2	3p <sub>3/2</sub>
3	2	+ 1/2	3/2	3d <sub>3/2</sub>
3	2	- 1/2	5/2	3d <sub>5/2</sub>

A letra  $n$  denota o número quântico principal, com valores inteiros. A letra  $l$  é o número quântico de momento angular orbital, e  $s$  representa os possíveis valores de “spin” para o número quântico de spin do elétron ( $m_s$ ). Os picos de XPS, derivados dos orbitais cujo momento angular é maior que 0, são geralmente separados em 2, isto devido à interação do momento angular do elétron com o momento angular do orbital. Os dois momentos angulares são adicionados vetorialmente, produzindo os números quânticos de momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Assim, um elétron no orbital  $p$  com  $l=1$  pode ter valor de  $j$  de  $1/2 = (1-1/2)$  ou  $3/2 = (1+1/2)$ . A intensidade relativa das componentes dos dubletos formados pelo acoplamento spin-órbita é dependente de sua população relativa, que é fornecida pela expressão  $(2j+1)$ . Por exemplo, para um elétron do orbital  $d$ , a intensidade relativa dos picos  $3/2$  e  $5/2$  é 2:3. O espaçamento em energia entre os componentes dos dubletos depende da intensidade da interação do acoplamento spin-órbita. Para um dado valor de  $n$  e  $l$ , a separação aumenta em energia quanto maior o número atômico do átomo. Para um determinado átomo, a separação diminui com o aumento do  $n$  e de  $l$ .<sup>113</sup>

A Figura 2.3 mostra um espectro de fotoemissão de uma amostra de Pt, com os picos descritos de acordo com a notação descrita acima. Os números subscritos referem-se aos valores de  $j$ :

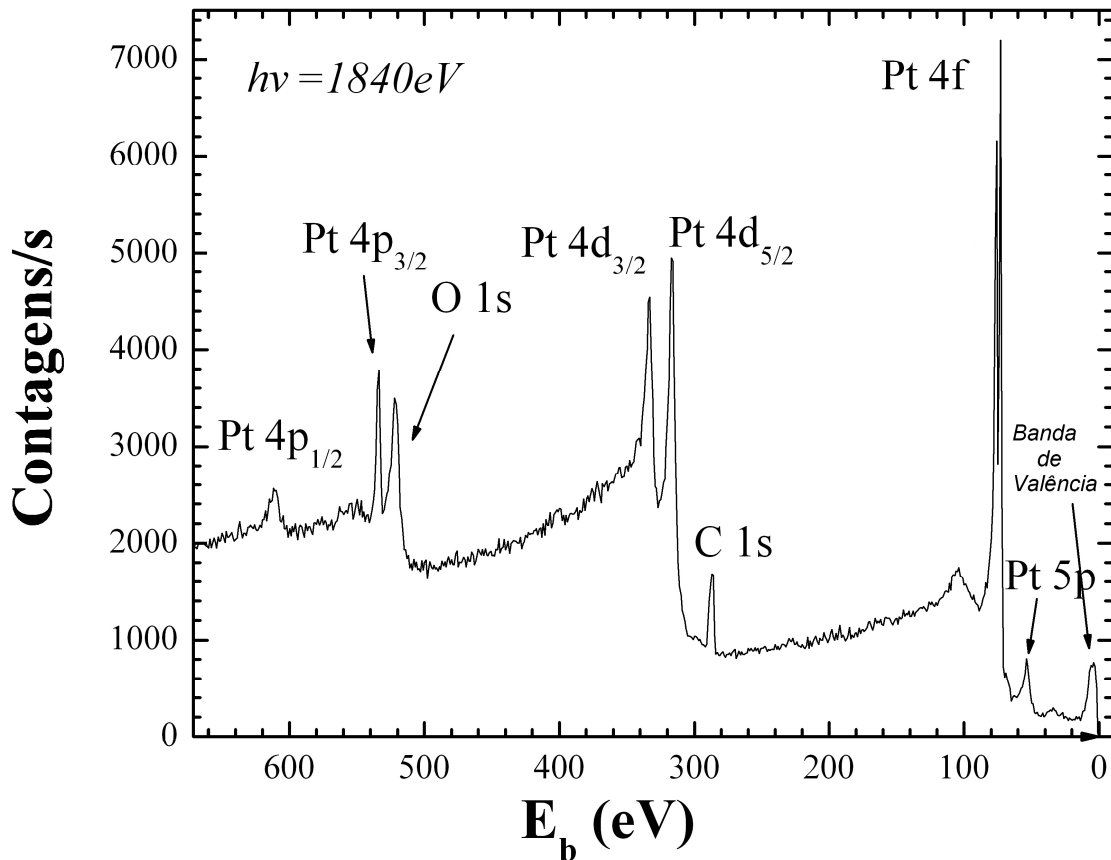


Figura 2.3: Espectro de XPS de uma amostra de NPs de Pt.

### 2.1.1 Intensidade de um Pico de Fotoemissão

Como dito anteriormente, o XPS pode ser usado para identificar os elementos presentes na superfície de uma amostra. Quase todos os fotoelétrons analisados em XPS têm  $E_k$  no intervalo de 20 e 1000 eV. De acordo com a curva do caminho livre médio inelástico, a profundidade de sondagem de XPS (até  $3\lambda$ ) varia entre 1,5 e 6 nm, dependendo da  $E_k$  dos fotoelétrons, e cerca de 65% dos fotoelétrons analisados em XPS é proveniente da superfície de espessura  $\lambda$ . Este efeito deve ser contabilizado quando se pretende determinar concentrações dos elementos presentes na amostra. As concentrações não podem ser calculadas sem primeiro supor um modelo para a estrutura. Por exemplo, para uma folha de metal com uma fina camada de óxido na superfície, observa-se um pico intenso de O no seu espectro de XPS, ao passo que a concentração de O nominal para a folha inteira é insignificante. Se a intensidade do O for considerada uma distribuição homogênea por toda a

amostra e acima de  $\approx 1\%$ , a sua concentração será considerável. A expressão geral para a intensidade de um pico de fotoemissão é:

$$I = F_X S(E_k) \sigma(E_k) \int_0^{\infty} n(z) e^{-z/\lambda \cos \theta} dz \quad (2)$$

Onde:

$I$  = Intensidade do pico de Fotoemissão (área sob o pico);

$F_X$  = Fluxo de Raios-X na amostra;

$S(E_k)$  = Eficiência de detecção do espectrômetro para o elétron com energia  $E_k$ , (também chamado de função de transmissão);

$\sigma(E_k)$  = Seção de choque para a fotoemissão;

$n(z)$  = Concentração ou número de átomos por unidade de volume;

$z$  = Profundidade abaixo da superfície;

$\lambda$  = Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons;

$\theta$  = Ângulo de saída da fotoemissão em relação a componente normal, à superfície da amostra.

Para o caso de concentrações homogêneas através da amostra, a intensidade é fornecida por:

$$I = F_X S(E_k) \sigma(E_k) n \lambda(E_k) \cos \theta \quad (3)$$

As mudanças nos picos de XPS podem ser utilizadas para discriminar as contribuições provenientes dos diferentes estados químicos de um elemento. Os valores de energias de ligação observados não estão somente relacionados com um elemento específico, mas também contém informações químicas. Os níveis de energia dos elétrons ligados dependem do estado químico do átomo. A Figura 2.4 mostra espectros em alta resolução para os estados de oxidação possíveis da Pt:<sup>114</sup>

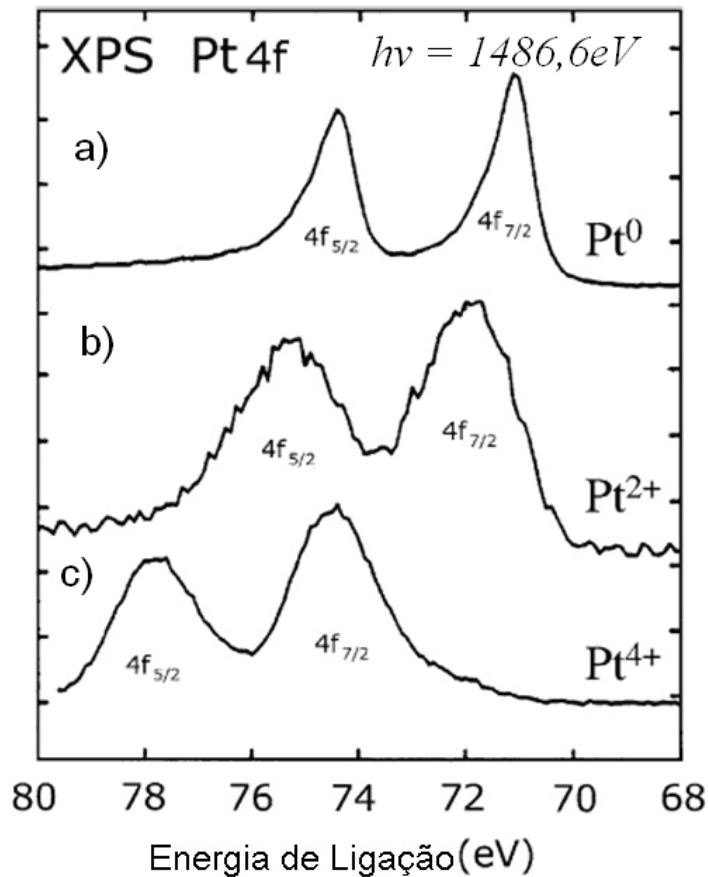


Figura 2.4: Espectro de XPS para (a) Pt metálica, (b) Pt<sup>2+</sup> (PtO) e (c) Pt<sup>4+</sup> (PtO<sub>2</sub>). (adaptado de <sup>114</sup>)

Observa-se um aumento na energia de ligação em função do aumento no estado de oxidação da Pt. Isso se deve ao fato de que os 74 elétrons no íon Pt<sup>4+</sup> sofrem uma força maior de atração do núcleo (com uma carga positiva de 78<sup>+</sup>) do que os 76 elétrons na Pt<sup>2+</sup> ou em um átomo neutro com 78 elétrons. Em geral, a energia de ligação aumenta com o aumento do estado de oxidação.

### 2.1.2 Cálculo da Espessura de Filmes por XPS

A intensidade da corrente de fotoelétrons  $I$ , emitidos para profundidades maiores que  $d$  em uma direção à superfície, é dada pela relação de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-d/\lambda \cos \theta} \quad (4)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade do sinal de fotoemissão para um substrato infinitamente espesso e uniforme, e  $\lambda_A$  é o caminho livre médio inelástico do material utilizado como filme e  $\theta$  é o ângulo dos elétrons emitidos em relação a normal da superfície. Sendo assim, essa expressão torna-se:

$$d = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\lambda_A \cos\theta \quad (5)$$

Com a equação (5) é possível estimar a espessura de filmes muito finos (em torno de dezenas de Å), utilizando as intensidades de XPS e o valor do caminho livre médio inelástico do material.

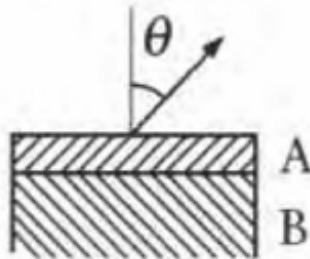


Figura 2.5: Emissão de fotoelétrons de um substrato B com filme A. (adaptado de <sup>113</sup>)

Numa abordagem mais rigorosa, é utilizada a técnica ARXPS (*Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*),<sup>115</sup> sendo coletados os fotoelétrons provenientes de um substrato B, com um filme muito fino A, utilizando a variação angular de  $\theta$ . Assim:

$$\ln(I) = \frac{-d}{\lambda_A \cos(\theta)} \quad (6)$$

Para a análise dos dados de ARXPS é calculado o logaritmo da intensidade do sinal da equação (6) versus  $(1/\cos\theta)$ , que irá produzir uma reta cuja inclinação é igual a  $d/\lambda_A$ , como mostrado na Figura 2.6:<sup>113</sup>

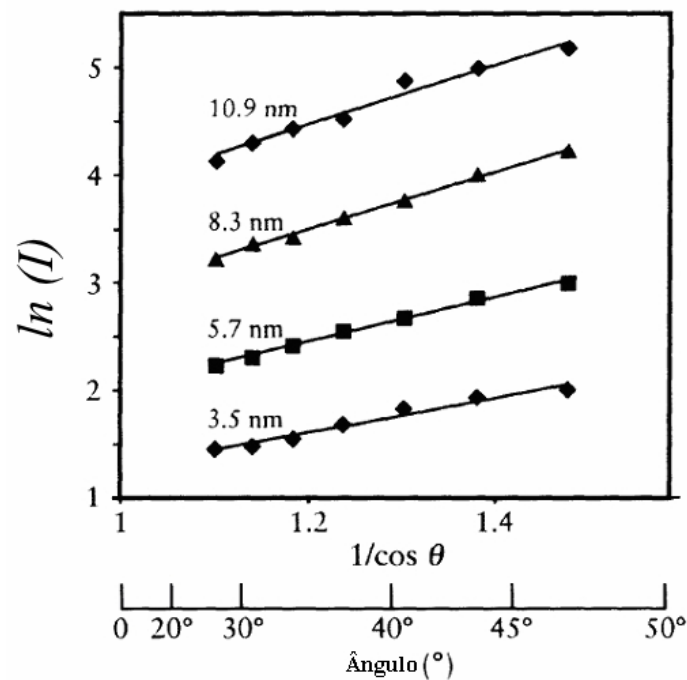


Figura 2.6: Retas com diferentes coeficientes angulares para espessuras de filmes diferentes. (adaptado de <sup>113</sup>)

### 2.1.3 Condições Experimentais

Nos estudos das propriedades das superfícies e caracterização em nível atômico, é essencial manter a integridade da superfície durante o experimento, ou seja, evitar a contaminação da superfície.<sup>116</sup>

Os equipamentos básicos que compõem um sistema de análise de XPS são: câmara de vácuo, analisador de elétrons, bombas de vácuo e fonte de Raios-X (Figura 2.7).

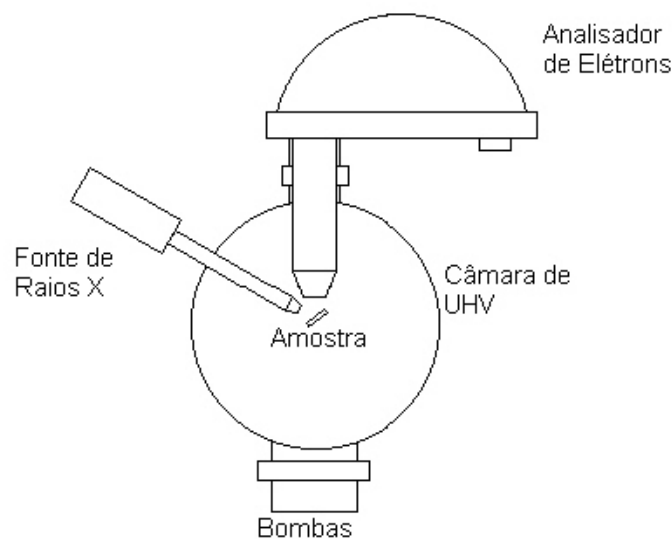


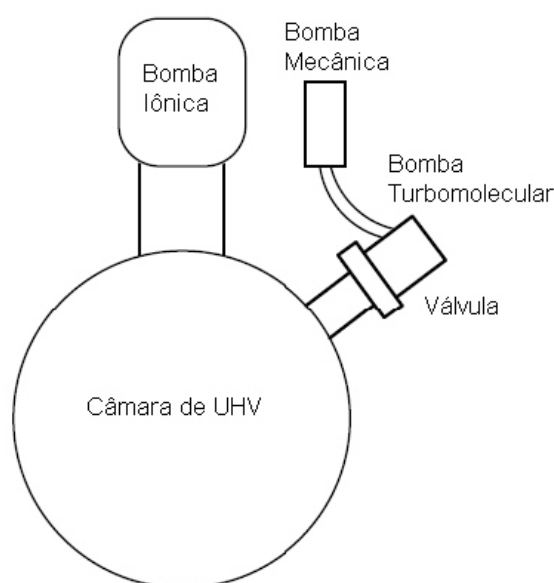
Figura 2.7: Esquema de um sistema para medidas de XPS.



Em muitas experiências é necessário obter superfícies limpas e para uma condição de medida estável, deve-se minimizar a contaminação, uma vez que a mesma pode afetar o experimento drasticamente. É necessário realizar medidas em condições nas quais a taxa do acúmulo de contaminação é insignificante se comparada com o tempo de aquisição de dados. A principal fonte de contaminação é a do gás residual no sistema de vácuo, pois uma monocamada de gás se acumula em uma superfície em 1,5s a uma pressão de  $10^{-6}$  mbar<sup>4</sup>. Isto acontece devido ao choque das moléculas do gás residual na amostra. A fim de evitar que não mais que 0,05 ML (monocamadas) de contaminação se acumulem num tempo de 30 min, é necessário uma pressão de  $4 \times 10^{-10}$  mbar na câmara de vácuo, o que corresponde ao UHV.<sup>117-118</sup>

Existem equipamentos específicos (bombas de vácuo) que produzem uma condição ideal para experimentos de XPS na câmara de vácuo, que corresponde a pressões menores que  $4 \times 10^{-10}$  mbar. Cada bomba de vácuo tem as suas características, meios de funcionamento e pressão de trabalho específico, essenciais para se obter o UHV. Necessita-se de uma bomba mecânica com o objetivo de obter um vácuo a pressões da ordem de  $10^{-3}$  mbar; uma bomba turbomolecular, com o objetivo de auxiliar a bomba mecânica e obter um vácuo na ordem de  $10^{-6}$  mbar; e uma bomba iônica, com o objetivo de auxiliar as outras bombas e alcançar o UHV, da ordem de  $10^{-10}$  mbar. Essas bombas de vácuo estão esquematizadas na Figura 2.8.

Deve-se enfatizar que somente amostras compatíveis com UHV podem ser estudadas.



**Figura 2.8:** Componentes principais do sistema de UHV.

### 2.1.4 Analisadores de Elétrons

O dispositivo que mede a  $E_k$  dos fotoelétrons emitidos de uma superfície é chamado de analisador de elétrons, ou 'Espectrômetro'. Geralmente, esta análise é feita passando fotoelétrons através de um campo eletrostático, onde a deflexão de suas trajetórias ocorrerá em função de sua  $E_k$ . Tipicamente, um sistema de deflexão eletrostática é composto por um par de placas paralelas com potenciais diferentes, produzindo um campo elétrico. Se os fotoelétrons são direcionados para este campo, eles serão defletidos.

Os analisadores mais utilizados em XPS são de espelho cilíndrico (CMA - *Cylindrical Mirror Analyser*), e o analisador hemisférico concêntrico (CHA - *Concentric Hemispherical Analyser*), ambos dispersivos. A ação de um campo eletrostático dispersa os fotoelétrons, de modo que apenas os elétrons com determinada  $E_k$ , em certo intervalo de tempo, são medidos.

O CHA é o analisador mais utilizado em XPS, e está representado esquematicamente na Figura 2.9:

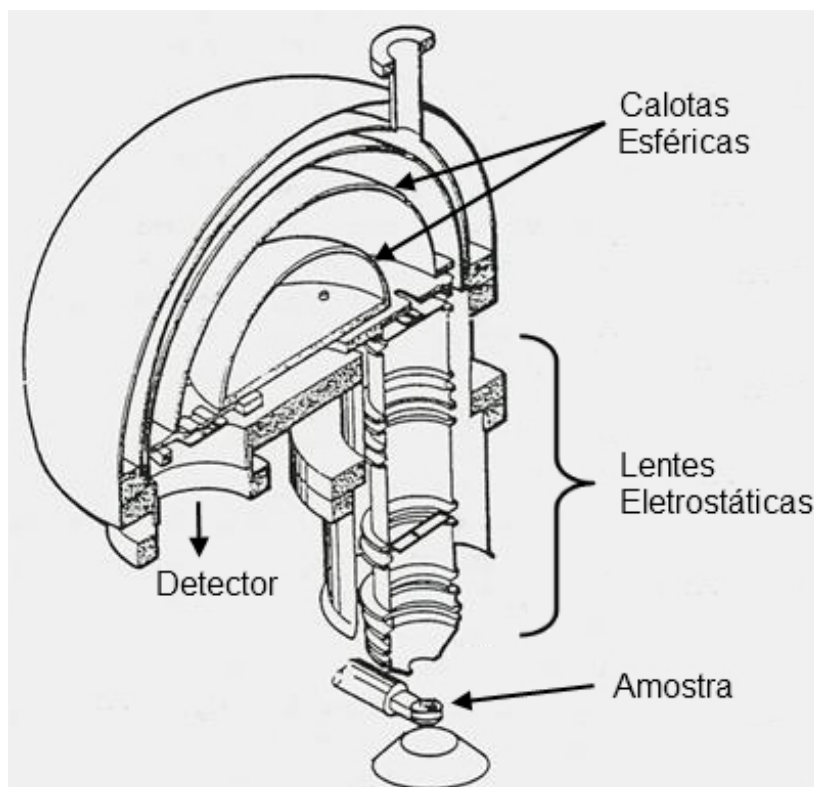


Figura 2.9: Esquema de um analisador CHA e seus componentes.

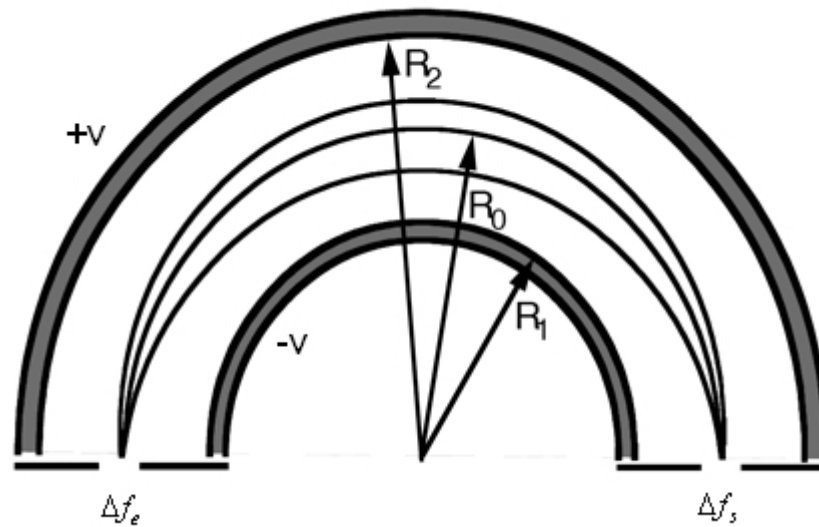


Figura 2.10: Trajetória dos fotoelétrons entre duas placas esféricas de um analisador CMA. (adaptado de <sup>4</sup>)

Observa-se na Figura 2.10 a representação esquemática do CHA, que se baseia em duas superfícies esféricas, a interna com raio  $R_1$  e a externa com raio  $R_2$ , posicionadas concêntricamente. Os potenciais  $+V$  e  $-V$  são aplicados entre as duas superfícies, de modo que o potencial é negativo na superfície esférica  $R_1$  e positivo na superfície esférica  $R_2$ .  $R_0$  é o raio de coleta equipotencial média entre os hemisférios, e as fendas de entrada e saída  $\Delta f_e$  e  $\Delta f_s$ , respectivamente são centradas em  $R_0$ . Em uma situação ideal  $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ .<sup>4</sup>

### 2.1.5 Fontes de Raios-X

Uma medida de XPS pode ser realizada com o uso de fontes de Raios-X convencionais ou de radiação Síncrotron.<sup>119-121</sup> Uma fonte de Raios-X convencional consiste do aquecimento de um cátodo (filamento) que emite elétrons, os quais são acelerados contra um ânodo sólido refrigerado com água. A colisão retira elétrons dos níveis profundos dos átomos-alvo gerando vacâncias, as quais são preenchidas por elétrons de outros níveis, emitindo fótons. Geralmente são utilizados ânodos de Al e Mg, e nesses elementos as transições eletrônicas do tipo  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$  e  $2p_{1/2} \rightarrow 1s$  resultam nas linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , cujas energias e larguras são respectivamente (Figura 2.11):

$$MgK_{\alpha 1,2} : 1253,6eV(0,7eV) ;$$

$$AlK_{\alpha 1,2} : 1486,6eV(0,8eV) .$$

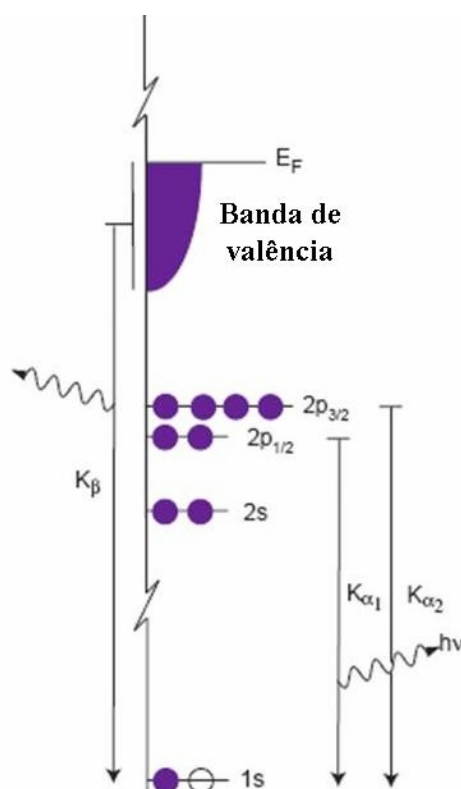


Figura 2.11: Nomenclatura para o decaimento radiativo dos ânodos de Al e Mg. (adaptado de <sup>122</sup>)

Um problema experimental em XPS é o acúmulo de cargas (carregamento) das amostras, principalmente para as mais isolantes. O potencial que a amostra adquire é determinado pela corrente de fotoelétrons que sai da amostra, e no caso de acúmulo de cargas positivas na amostra todos os picos no espectro de XPS se deslocam para energias de ligação maiores. A correção é efetuada utilizando a energia de ligação de um composto conhecido. Geralmente utiliza-se o pico C1s, com energia de ligação de 284,5 eV.<sup>6</sup>

## 2.2 Difração de Fotoelétrons

A técnica de difração de fotoelétrons (XPD) tem sido usada para caracterização estrutural de filmes finos e superfícies de semicondutores, metais e óxidos.<sup>123-124</sup> Dependendo do sistema estudado, o XPD pode fornecer informações sobre arranjos atômicos na superfície, direção das ligações moleculares, simetria e distância das ligações,<sup>125-127</sup> com a vantagem de ser específico ao elemento e ao estado químico.<sup>123, 128-130</sup> Assim como o XPS, o XPD baseia-se no efeito fotoelétrico, onde um feixe de luz monocromatizado incide sobre a amostra e induz a emissão de fotoelétrons.

No interior de um sólido, os fotoelétrons podem sofrer espalhamento simples, ou espalhamentos múltiplos (EMs), de forma elástica e inelástica, ocasionando a difração de fotoelétrons (Figura 2.12):

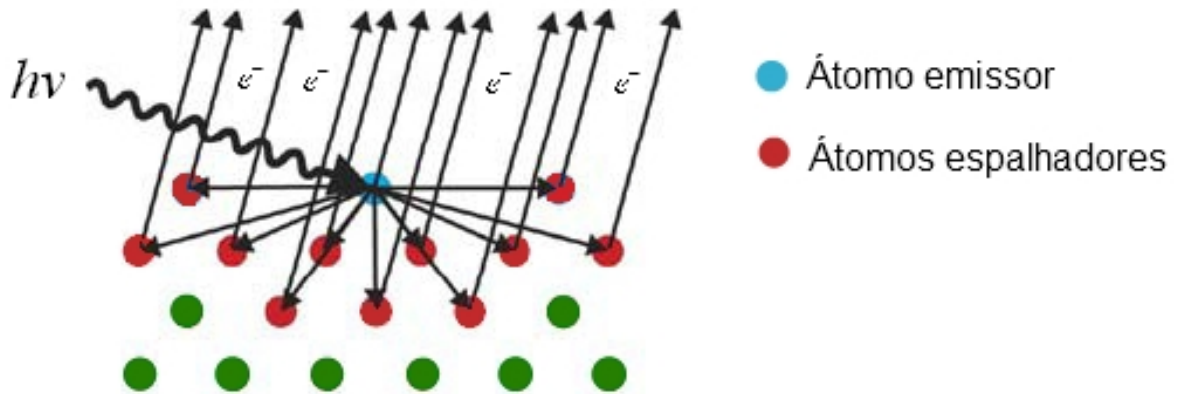


Figura 2.12: Difração de fotoelétrons em um sólido. (adaptado de <sup>124</sup>)

O experimento de XPD fornece um mapa da intensidade dos fotoelétrons que saem do sólido em função dos ângulos de emissão polar e azimutal ( $\theta$ ,  $\phi$ ), ou em função da variação de energia dos fótons incidentes. Chamamos este mapa de padrão de XPD. Os fotoelétrons captados pelo analisador de elétrons (com pequeno ângulo sólido de coleta) trazem a informação estrutural da superfície analisada. Os fotoelétrons secundários (que sofreram interação elétron-elétron e elétron-fônon) não contribuem de forma significativa para o XPD, pois os mesmos são considerados como um “fundo”, e são subtraídos.

Assim como o XPS, o XPD é sensível a superfície devido ao pequeno caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons dentro do sólido.<sup>131</sup> Somente fotoelétrons emitidos próximos à superfície poderão sair da amostra e ser detectados pelo analisador.

A Figura 2.13 mostra alguns fenômenos envolvidos na teoria de espalhamento:<sup>132</sup>

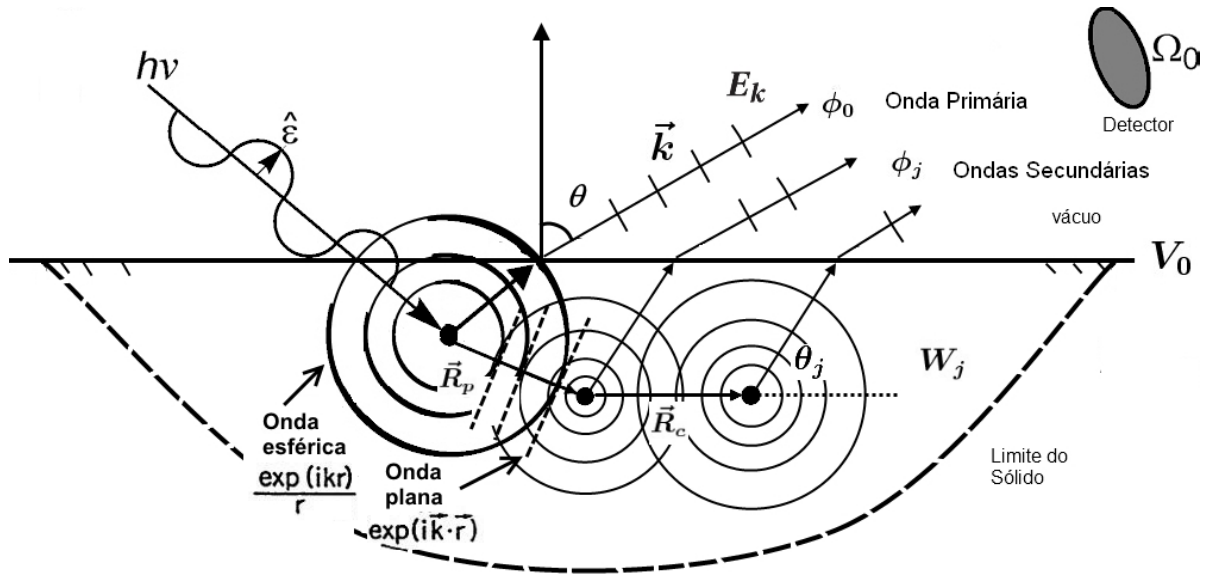


Figura 2.13: Representação de alguns processos envolvidos em difração de fotoelétrons. (adaptado de <sup>123</sup>)

Onde:

$h\nu$  = Energia dos fótons incidentes;

$\hat{\epsilon}$  = Vetor campo elétrico;

$\vec{R}_p$  = Vetor posição do espalhador  $p$ ;

$\vec{R}_c$  = Vetor posição do espalhador  $c$ ;

$\theta$  = Ângulo polar;

$V_0$  = Potencial interno;

$\vec{k}$  = Vetor de onda do fotoelétron;

$\Omega_0$  = Ângulo sólido da abertura do analisador;

$\theta_j$  = Ângulo de espalhamento;

$W_j$  = Fator de Debye – Waller;

$E_k$  = Energia cinética do fotoelétron.

A interação do fóton com o átomo induz a ejeção de um fotoelétron, o qual percorre uma certa distância no interior do sólido antes de alcançar o vácuo. Considerando o potencial atômico como esférico, esse fotoelétron se propaga como uma onda esférica, podendo ser espalhado pelos átomos vizinhos ao átomo emissor, gerando ondas secundárias.<sup>133</sup> A função de onda do fotoelétron ejetado pelo átomo emissor interfere com a sua função de onda espalhada pelo átomo vizinho, produzindo as interferências. Tais interferências podem ser

destrutivas ou construtivas. Devido à diferença de fase, essas interferências fornecem as informações sobre direção e distância de ligações, a simetria e grau de ordenamento de curto e longo alcance, a estrutura local ao redor do átomo emissor.<sup>134</sup>

No espalhamento elástico, as ondas secundárias possuem o mesmo comprimento de onda, mas com fases diferentes. Ao se propagarem em direção ao detector, formam um padrão de interferência, e devido ao arranjo atômico no sólido, em certos ângulos de emissão de fotoelétrons haverá interferência construtiva, causando um aumento abrupto da intensidade de sinal para estes ângulos (Figura 2.14). As frentes de ondas vermelhas representam as ondas primárias, enquanto que as azuis indicam as ondas secundárias:

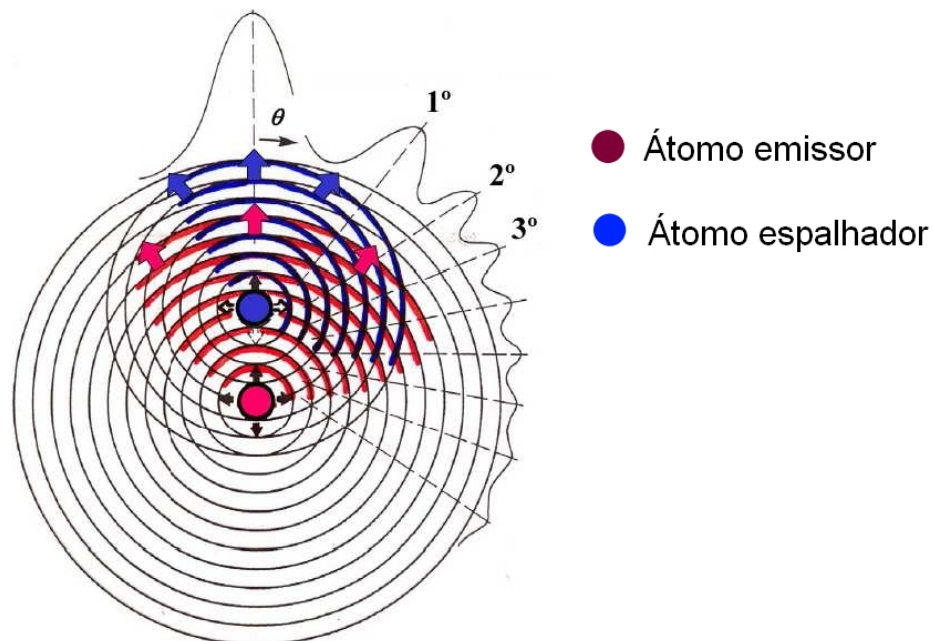


Figura 2.14: Padrão de interferência construtiva e destrutiva. (adaptado de <sup>123</sup>)

A Figura 2.15 mostra a amplitude de espalhamento calculada para os átomos de Rh, utilizando elétrons com  $E_k$  típicas em XPD:<sup>132</sup>

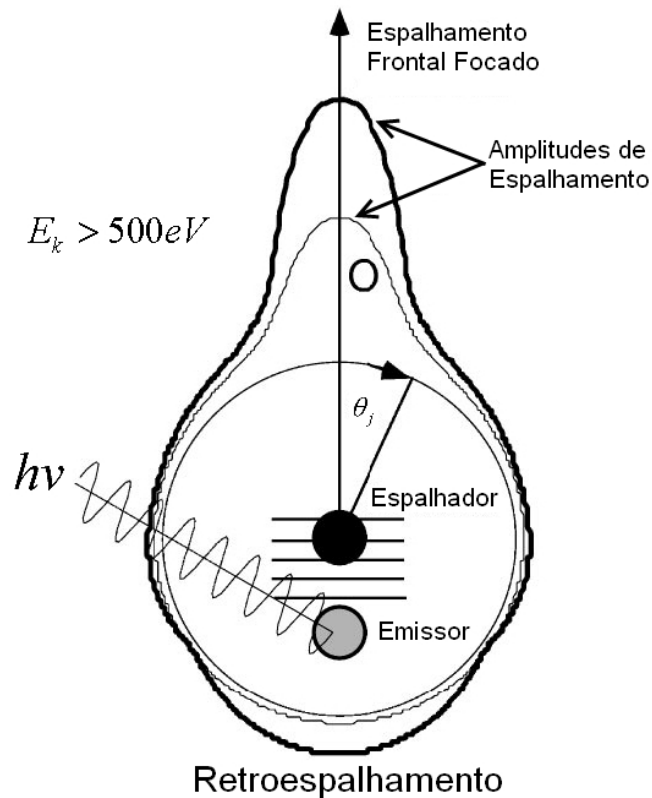


Figura 2.15: Amplitude de espalhamento para  $E_k > 500\text{eV}$ . (adaptado de <sup>134</sup>)

Observa-se que para  $E_k > 500\text{ eV}$  há a probabilidade do elétron ser espalhado para várias direções, inclusive para trás. Este último é chamado de retroespalhamento e definido para  $\theta = 180^\circ$ . Conforme há um aumento da  $E_k$ , a probabilidade de ocorrer espalhamento para várias direções diminui, sobressaindo o espalhamento frontal definido como  $\theta_j = 0^\circ$ , ou próximo de  $0^\circ$ . Esse espalhamento é chamado de espalhamento frontal focado (*forward focused*). Neste regime de espalhamento, geralmente a diferença de fase da onda espalhada é pequena.<sup>123, 130</sup>

A intensidade do sinal medido pelo detector de elétrons é fornecida pelo quadrado da função de onda final:

$$I(\vec{k}) = |\Psi(\vec{k})|^2 \quad (7)$$

Onde a função de onda total  $\Psi(\vec{k})$  é a somatória das funções de onda emitidas de forma direta e que chegaram ao detector  $\Psi_0(\vec{k})$ , emitidas pelos átomos emissores, mais a



somatória das funções de ondas secundárias  $\sum_i \Psi_i(\vec{k})$ , espalhadas pelos átomos espalhadores.<sup>135</sup>

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi_0(\vec{k}) + \sum_i \Psi_i(\vec{k}) \right|^2 \quad (8)$$

Desenvolvendo a equação acima podemos escrever a intensidade do sinal da seguinte forma:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \Psi_0(\vec{k}) \right|^2 + \sum_l \left[ \Psi_0^*(\vec{k}) \Psi_l(\vec{k}) + \Psi_0(\vec{k}) \Psi_l^*(\vec{k}) \right] + \sum_l \sum_m \Psi_l(\vec{k}) \Psi_m^*(\vec{k}) \quad (9)$$

Onde  $I(\vec{k})$  é a amplitude total do sinal, e  $\Psi_l$  indica a onda de um átomo com momento angular  $l$ . O segundo termo indica que a soma sobre os valores de  $l$  fornece a interferência entre a onda espalhada por um átomo vizinho com momento angular  $l$   $\Psi_l(\vec{k})$ , e a onda emitida diretamente pelo átomo emissor é fornecida por  $\Psi_0(\vec{k})$ .<sup>123</sup>

Se for considerado que a distância entre os centros espalhadores é muito menor que a distância até o analisador, pode ser considerado a função de onda como ondas planas, e o termo de interferência será descrito como:

$$\Psi_m^*(\vec{k}) \Psi_l(\vec{k}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} = e^{-i|\vec{k}| |\vec{r}_p| \cos \theta_p} \quad (10)$$

Onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda do elétron e é dependente da energia do fóton incidente na amostra;  $\vec{r}_m$  e  $\vec{r}_l$  são os vetores posição da onda que sofreu simples espalhamento ou da onda que não sofreu espalhamento; e  $\theta_p$  é o ângulo entre esses dois vetores.

A relação entre  $E_k$  e o vetor de onda  $\vec{k}$  é fornecida por:

$$\vec{k} = 0,512331 \sqrt{E_k}$$

Se for analisada a dependência exponencial de  $|\vec{k}|$ , percebe - se que variando a  $E_k$ , conseqüentemente varia também a intensidade dos fotoelétrons que chegam ao analisador, assim, é possível fazer experimento de XPD com variação de energia dos fótons incidentes, neste caso é necessário fontes de luz Sincrotron,<sup>121</sup> porém aqui será abordada a técnica de XPD angular, que foi utilizada neste trabalho.

Se forem considerados nos cálculos somente os espalhamentos simples, estes sobressairão a intensidade do sinal nas direções de ligação atômica, isto pelo fato das ondas estarem em fase, o que privilegia a interferência construtiva para a maioria das interferências. Ao elevar ao quadrado a intensidade será alta. Com a contabilização dos EMs, as várias ondas envolvidas estão em fases muito distintas, assim ao elevarmos ao quadrado a função de onda, devido à diferença de fase, ocorrerá a interferência destrutiva que diminui a intensidade do sinal. Se for considerado todos os caminhos possíveis que elétron pode ter dentro do sólido, além de fatores espalhamento inelásticos, os dados experimentais serão comparáveis com os cálculos teóricos. Tong e colaboradores realizaram cálculos considerando os EMs.<sup>136</sup> Através desses cálculos Tong mostrou que a intensidade do sinal proveniente dos átomos emissores que estão mais profundo á superfície, não contribui de forma significativa para o aumento da intensidade do sinal das orientações cristalográficas e ligações química.

No caminho livre médio inelástico (IMFP - *Inelastic Mean Free Path*), a amplitude da função de onda decai exponencialmente em função da distância percorrida pelo fotoelétron, introduzindo assim um fator de amortecimento. A Figura 2.2 fornece valores do IMFP ( $\lambda$  em Å), e uma das formas de realizar este cálculo é através da relação desenvolvida por Tanuma, Powell e Penn, chamada de formula *TPP-2*.<sup>137-138</sup>

$$\lambda = \frac{E_k}{E_p^2 \left[ \beta \log(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} \quad (11)$$

Onde  $\lambda$  é o caminho livre médio inelástico em Å;  $E_k$  é a energia cinética do fotoelétron; e a energia de plasmon do elétron livre é dada por  $E_p = 28.821(N_v p / M)^{1/2}$  fornecida em eV; a densidade do sólido é representada por  $\rho$  e é fornecida em  $g.cm^{-3}$ ,  $M$  é a massa atômica ou molecular e  $N_v$  é o numero de elétrons de valência por átomo. Os termos  $\beta, \gamma, C$  e  $D$  são parâmetros fornecidos por:

$$\beta = -0.0216 + 0.994 / (E_f^2 + E_g^2)^{1/2} + 7.39 \times 10^{-4}$$

$$\gamma = 0.191\rho$$

$$C = 1.97 - 0.91 N_v p / M = 1.97 - 1.096 \times 10^{-3} E_f^2$$

$$D = 53.4 - 20.8 N_v p / M = 53.4 - 0.025 E_f^2$$

$E_g$  é a energia do gap do material em eV para sólidos não condutores e com valor zero para sólidos condutores. Conforme Wagner, Davis e Riggs<sup>139</sup> é possível calcular o IMFP em função da energia do elétron:

$$\lambda = kE^m$$

Onde  $k$  e  $m$  neste caso são parâmetros dependentes do material.

Fatores de espalhamento atômico  $f_i(\theta_i)$  e fases de espalhamento  $\phi_i(\theta_i)$ , são grandezas em função do ângulo de espalhamento  $\theta_i$  e são considerados e estão contidos na função de onda final.

Outro fator considerado e contribui para amortecer o sinal de difração é o fator de Debye-Waller. O fator de Debye-Waller representa o nível de agitação atômica ou a vibração térmica, e é fornecido por:

$$W_j = e^{-k^2(1-\cos\beta)\sigma_c^2} \quad (12)$$

$\beta$  neste caso é o ângulo de detecção do fotoelétron;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $\sigma_c^2$  é o deslocamento médio entre dois centros espalhadores elevado ao quadrado, descrito mais detalhado em outra referência.<sup>140</sup> Outro elemento que atenua a energia dos fotoelétrons ao sair do sólido é o potencial interno  $V_0$ ,<sup>141</sup> que é definido pela função trabalho do átomo mais o potencial da banda de valência. O fotoelétron ao passar pela superfície do material, devido ao potencial interno sofre espalhamento tendo sua trajetória desviada. Um importante resultado deste modelo é a previsão de que o fotoelétron será refratado ao atravessar através do potencial interno da superfície, semelhante ao efeito da lei de Snell, na óptica:

$$E_{in} = E_{out} + V_0 \quad K_{in} \sin \theta_{in} = K_{out} \sin \theta_{out}$$

As  $E_k$  de dentro e fora do material são fornecidas por  $E_{in}$  e  $E_{out}$ , respectivamente. Os números de ondas, das ondas de dentro e fora do material são fornecidas por  $K_{in}$  e  $K_{out}$  respectivamente. Os elementos  $\theta_{in}$  e  $\theta_{out}$  são os ângulos que descrevem a direção do fotoelétron antes e depois do desvio da trajetória.

O método experimental de XPD se baseia em coletar fotoelétrons de um certo nível eletrônico, emitidos pela amostra para diferentes conjuntos de ângulos  $(\theta, \phi)$ , (Figura 2.16).

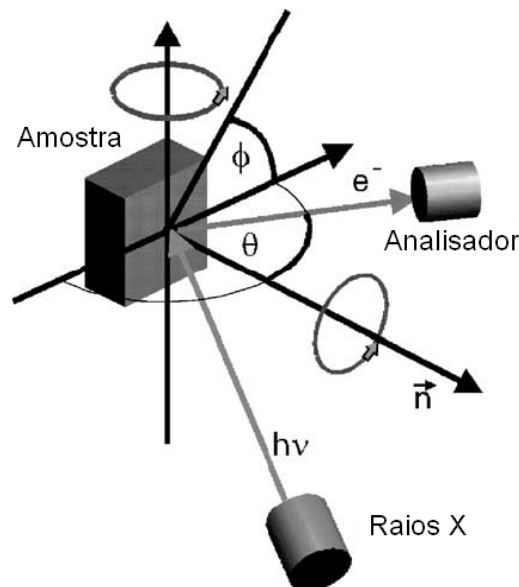


Figura 2.16: Método experimental em XPD. (adaptado de <sup>123</sup>)

O ângulo polar  $\theta$  é definido como o ângulo entre a normal da amostra e o eixo do analisador de elétrons, e o ângulo  $\phi$  é definido como o ângulo azimutal.<sup>142</sup>

Assim, a intensidade do espectro de fotoemissão varia em função dos ângulos polares e azimutais, devido ao fenômeno de difração do fotoelétron. Para uma comparação dos resultados com simulações computacionais, é necessário normalizar a intensidade e, para isto, é utilizada a função  $\chi(\theta, \phi)$ :

$$\chi(\vec{k}, \theta, \phi) = \frac{I(\vec{k}, \theta, \phi) - I_0(\vec{k}, \theta, \phi)}{I_0(\vec{k}, \theta, \phi)} \quad (13)$$

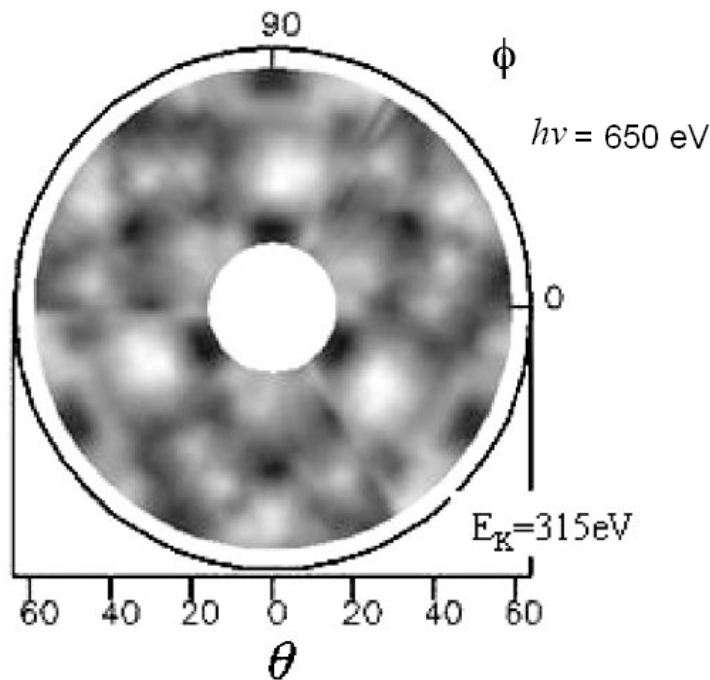
Onde:

$I(\vec{k}, \theta, \phi)$  = Intensidade de um pico de uma região em XPS (em função da distribuição angular  $(\theta, \phi)$ );

$\vec{k}$  = Vetor de onda do fotoelétron;

$I_0(\vec{k}, \theta, \phi)$  = Contribuição da radiação de fundo do experimento.

Para a visualização da intensidade de um pico de fotoemissão em função dos ângulos  $(\theta, \phi)$  é construído o padrão de XPD dos dados experimentais, conforme mostra a Figura 2.17. De forma simplificada a Figura 2.17 é um gráfico polar da função  $\chi(\theta, \phi)$ .<sup>143-145</sup>



**Figura 2.17:** Padrão de XPD experimental do Pd(111), obtido a partir da região do Pd3d. (adaptado de<sup>146</sup>)

Para a interpretação de padrão de difração experimental é necessário realizar simulações computacionais. A teoria de XPD foi bastante desenvolvida, e atualmente utilizam-se cálculos mais sofisticados, com o formalismo de EM exato e uso de ondas esféricas, dentre outros desenvolvimentos.<sup>123</sup>

Atualmente, existem vários códigos computacionais para simulação do padrão de difração XPD (MSCD, SCAT, TXPD, NEWCHP, SPDL e EDAC). Neste trabalho foi utilizado o código MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*).<sup>140</sup>

O procedimento de análise de um padrão de XPD consiste em propor um modelo teórico para a estrutura de superfície, e realizar a simulação através de um dos códigos citados anteriormente, para comparação com os dados experimentais.

As simulações são fundamentadas em um modelo cristalino (*cluster*) de átomos em forma de um parabolóide, com profundidade ( $h$ ) e raio ( $R$ ) definidos (Figura 2.18):

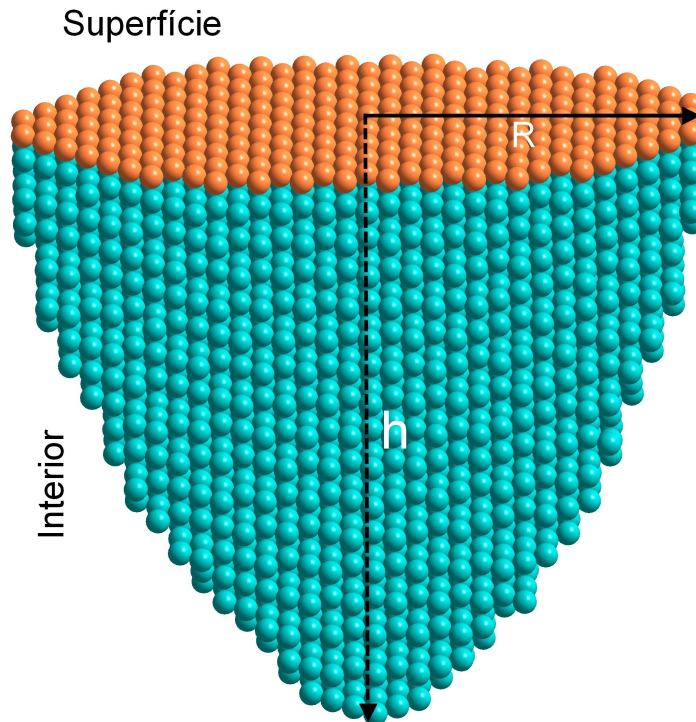


Figura 2.18: “Cluster” de átomos utilizado para o cálculo dos EMs.

É gerado um padrão de difração teórico através do cálculo dos EMs dos átomos existentes neste “cluster”, e este padrão é comparado com o padrão de difração experimental. Para a comparação dos cálculos simulados com os dados experimentais é utilizado o programa MSCD, e para a visualização dos padrões dos dados experimentais é utilizado o programa IDL.

O grau de concordância entre o experimento e o cálculo é quantificado através de um fator de qualidade denominado Fator R ( $R_a - R Factor$ ), que é dado por:

$$R_a = \sum_i \frac{(\chi_t^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_t^i)^2 + (\chi_e^i)^2} \quad (14)$$

Onde  $\chi_t^i$  e  $\chi_e^i$ , são os valores de  $\chi$  teórico e experimental, respectivamente.

Inicialmente é aplicado uma sistemática de tentativa e erro com propostas de modelos, que quanto mais distante os valores (principalmente estruturais) dos modelos propostos estiverem dos dados experimentais, maior será o valor de  $R_a$ .<sup>147</sup> Valor de  $R_a$  próximo de zero significa que o modelo de estrutura que está sendo proposto é mais próximo do real, porém na prática, para valores de fatores  $R_a$   $0,35 \geq 0,2$  considera-se razoável concordância, e com  $R_a$   $0,2 \geq 0$  considera-se boa concordância. Desta forma, com valores dessa ordem pode-se considerar o modelo como uma solução para descrever o experimento. Contudo, para encontrar valores mínimos de  $R_a$  é necessário fazer otimização dos parâmetros estruturais e não estruturais utilizando o que se chama de relaxação.

A incerteza estimada para o  $R_a$  é fornecido pela equação (15):

$$Var(R_{\min}) = R_{\min} \sqrt{\frac{2}{N}} \quad (15)$$

Onde:

$R_{\min}$  = Fator de  $R_a$  mínimo;

$N$  = Número de picos de difração.

Pendry<sup>148</sup> utilizou este procedimento para análise quantitativa de LEED, e mais tarde foi aceito para o XPD. Van Hove e colaboradores também fizeram um estudo para estimar a incerteza neste contexto, e para o caso de XPD em varredura angular,  $N$  é fornecido pela razão entre a faixa total de ângulos azimutais coletados ( $\Delta\Omega$ ) e a largura média dos picos de difração ( $\delta\Omega$ ). Assim:

$$N = \frac{\Delta\Omega}{\delta\Omega}$$

Com esta relação pode-se associar um erro ao parâmetro estrutural estudado, que resulta em um valor de  $R_a$  menor ou igual a  $R_{\min} + Var(R_{\min})$ , considerado como estando dentro de um desvio padrão da estrutura com melhor valor de  $R_a$ .<sup>149-151</sup>

### 2.2.1 Observações Teóricas

Assume-se que o analisador se encontra na posição  $\vec{R}$ . Uma corrente  $dI$  atravessa um elemento infinitesimal de superfície  $d\vec{S}$  normal á direção de detecção  $\hat{R} = \vec{R}/|\vec{R}|$  é fornecida por:

$$dI = \vec{J} \cdot d\vec{S} = \vec{J} \hat{R} R^2 d\Omega = \vec{J}_R R^2 d\Omega \quad (16)$$

$\vec{J}_R$  representa a componente radial da densidade de corrente, onde ela é dada por:

$$J_R = \frac{\hbar}{m} \left[ \text{Im} \Psi^* (\vec{R}) \frac{\partial \Psi (\vec{R})}{\partial \vec{R}} \right] \quad (17)$$

$\Psi(\vec{R})$  é função de onda dos fotoelétrons detectados pelo analisador. Utilizando a aproximação de espalhamento simples,  $\Psi(\vec{R})$  é dada por:

$$\Psi(\vec{R}) = \Psi_{DIR}(\vec{R}) + \sum_P \Psi_{ESP}^P(\vec{R}) \quad (18)$$

Nesta aproximação,  $\Psi(\vec{R})$  é a superposição de uma onda produzida pelo átomo emissor com as ondas que foram produzidas por um único espalhamento, ou os espalhamentos devido aos átomos vizinhos do átomo emissor.

Sendo o potencial de cada átomo esfericamente simétrico, em que  $R < a$ , onde  $a$  representa o raio atômico, e tendo o valor de zero quando  $R \geq a$ , a função de onda do fotoelétron do átomo emissor diretamente detectado será:

$$\Psi_{DIR}(\vec{R}) = ih_l(kR) Y_{lm}(\hat{R}) \quad (19)$$

Onde

$(l, m)$  = momento angular e os números quânticos dos fotoelétrons emitidos;



$h_l(kR)$  = funções de Bessel esféricas;

$Y_{lm}(\hat{R})$  = Harmônicos esféricos.

Para calcular  $\Psi_{ESP}^P(\vec{R})$  pode ser usado o teorema de Nozawa,<sup>152</sup> onde uma onda esférica é gerada a partir de uma fonte na origem, e essa onda esférica incide em um potencial centrado em  $R_p$ .

Utilizando o método de ondas parciais,<sup>153</sup> tem-se uma relação de proporcionalidade entre as ondas esféricas que saem e as ondas esféricas que chegam ao potencial, onde  $t_l(k)$  é o fator de proporcionalidade sendo descrito como:<sup>154</sup>

$$t_l(k) = i \sin \delta_l e^{i\delta_l(k)} \quad (20)$$

A diferença de fase entre a onda espalhada e a onda fornecida é dada por  $\delta_l(k)$ , e tendo que:

$$ih_l(kR)Y_{lm}(\hat{R}) = \sum_{l',m'} G_{lml''m''} i^{l''} J_{l''}(kb) Y_{l',m'}(\hat{b}) \quad (21)$$

Onde:

$$G_{lml''m''} = \sum_{l',m'} 4\pi i^{l'} h_{l'}(kR_p) Y_{l',m'}^*(\hat{R}_p) \int Y_{lm}(\hat{k}) Y_{l',m'}(\hat{k}) Y_{l'',m''}(\hat{k}) d\hat{k} \quad (22)$$

$\vec{R} = \vec{R} + \vec{b}$ , neste caso  $\vec{b}$  é um ponto fora do espaço do potencial centrado em  $R_p$ .

Assim tem-se

$$\Psi_{ESP}^P(\vec{R}) = \sum_{l'',m''} t_{l''}(k) G_{lml''m''} i^{l''} h_{l''}(kR) Y_{l'',m''}(\hat{R}) \quad (23)$$

Na equação (23), pode-se perceber a necessidade do cálculo de uma integral com três harmônicos esféricos, resultando na soma de dois momentos angulares. Devido a este fato, o cálculo dessas integrais requer um alto esforço computacional de processamento. Para o caso

de duplo espalhamento, o cálculo dessa equação requer a soma de três momentos angulares, e conforme aumenta a quantidade de espalhamentos, aumenta a quantidade de momentos angulares a ser somada. Com isto percebe-se a inviabilidade de realizar os cálculos para o caso dos EMs com muitos átomos (acima de dezenas). A alternativa encontrada para resolver este problema foi usar o modelo de ondas planas, que considerava as funções de onda como ondas planas.<sup>133</sup> O modelo de ondas planas é válido para  $E_k$  alta e para centros espalhadores que estão longe do átomo emissor (dezenas de Å, o que não ocorre na prática), de forma que a interação entre a função de onda do átomo emissor e o espalhador é regida pelo fator de amplitude de espalhamento atômico  $f(\theta)$ .<sup>153, 155</sup>

$$f(\theta) = \frac{1}{ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (24)$$

Onde  $P_l(\cos \theta)$  é o polinômio de Legendre de grau  $l$ . O fator de amplitude de espalhamento atômico está em função da diferença de fase  $\delta_l(k)$ , sendo que cada diferença de fase está em função da  $E_k$  do fotoelétron ou  $k$ . Este método pode ser aplicado para os casos em que os centros espalhadores contêm potencial com simetria esférica. O potencial utilizado neste caso é potencial *muffin-tin*, com simetria esférica e dependência radial, que é delimitado por um raio constante, calculado a partir das distâncias entre os átomos da estrutura. Porém o método de ondas planas utilizado para o cálculo dos EMs, elimina de forma inadequada o soma do momento angular, e falha em alguns requisitos devido a pequenas distâncias interatômicas, e o crescente aumento do momento angular após cada espalhamento.<sup>156</sup>

O método descrito por Rehr – Albers ( R.-A. ),<sup>157</sup> propõe a utilização das características do cálculo dos EMs exato, mas com a aproximação das ondas planas. De forma simplificada, a função de amplitude de espalhamento, pela aproximação de R.-A., é substituída por uma matriz, que descreve a amplitude de espalhamento. A precisão dos resultados calculados pode ser melhorada, aumentando-se as dimensões da matriz.

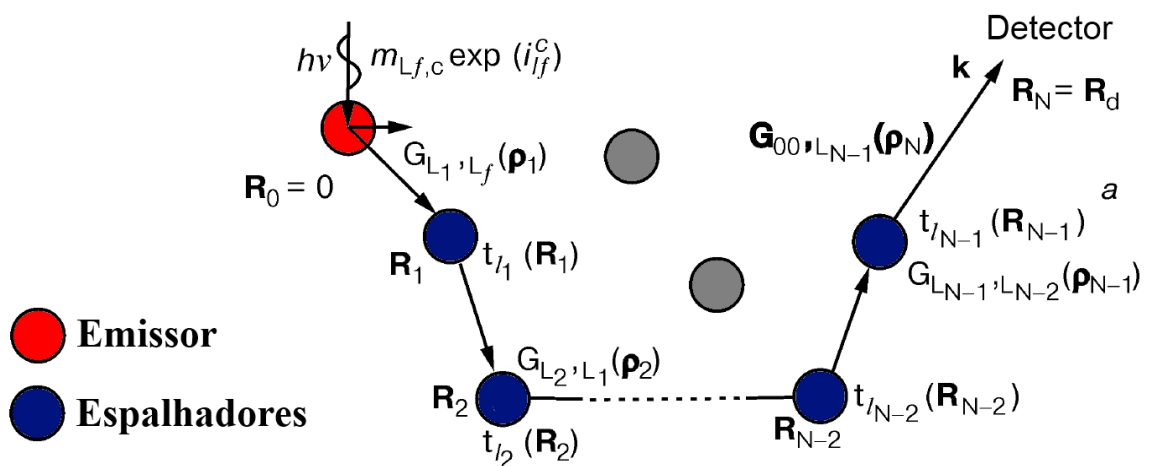
## 2.2.2 Cálculo dos EMs e a Aproximação de Rehr – Albers

Os elementos de matriz, que descreve o processo de fotoemissão do átomo, utilizando um potencial esfericamente simétrico, como exemplo o potencial *muffin-tin*, é calculado através da teoria de ondas esféricas e teoria de perturbação, utilizando a aproximação de dipolo, fornecida pela *Regra de Ouro de Fermi*.<sup>133</sup>

$$M_{l_f,c} \propto \langle \Psi_{E_k,l_f} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}} | \phi_{n_i,l_i} \rangle \quad (25)$$

Onde  $\Psi_{E_k,l_f}$  é o estado final do fotoelétron emitido para o contínuo na direção  $r$ , com  $E_k$ , a partir de um nível eletrônico ligado ao átomo  $\phi_{n_i,l_i}$ , devido à incidência de uma radiação com polarização  $\hat{\mathbf{e}}$ .

A descrição da propagação dos fotoelétrons desde o emissor até os próximos centros espalhadores, e deles até o analisador, incluindo os EMs, é realizada através da descrição chamada de abordagem de caminhos, baseada em teoria de perturbação para o potencial espalhador.<sup>157-158</sup> Os espalhamentos dos átomos são expandidos em termos de caminhos hipotéticos que o elétron percorre em um determinado caminho com  $N-1$  espalhamentos, conforme Figura 2.19, e é descrito na equação (26).



**Figura 2.19:** Geometria para um dos processos de espalhamento de ordem  $N-1$ , descrito pelo propagador total  $G_{00,L_f}^{N-1}$ . As funções de Green são expressas em termos de seqüência de propagadores de partícula

livre  $G_{L_{N-j},L_j}(\vec{\rho}_{j+1})$  e elementos de matrizes de espalhamento  $t_{l_{j+1}}(\vec{R}_{j+1})$ . (Adaptado de <sup>132</sup>)

$$G_{00,L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\text{caminhos}} \sum_{L_i} G_{00,L_{N-1}}(\vec{\rho}_N) t_{l_{N-1}}(\vec{R}_{N-1}) \times \dots \quad (26)$$

$$\times G_{L_{N-1},L_{N-2}}(\vec{\rho}_{N-1}) t_{l_{N-2}}(\vec{R}_{N-1}) \times \dots$$

$$\times t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_i,L_f}(\vec{\rho}_1)$$

Onde  $G_{00,L_f}^{N-1}$  é propagador total para a partícula livre no processo de fotoemissão, de forma que este propagador pode ser separado em processos individuais, se transformando em  $G_{00,L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ , se for considerado um caminho com EMs  $N-1$ , iniciando em um átomo emissor  $\vec{R}_0$  até o detector localizado em  $\vec{R}_D$ , onde  $\vec{\rho}_{j+1} = k(\vec{R}_{j+1} - \vec{R}_j)$  é o vetor adimensional. A expansão dos EMs para espalhadores esféricos é formulada em termos dos elementos de matrizes de espalhamento  $t$  e elementos de matrizes do propagador da partícula livre  $G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \langle L, \vec{R} | G | L', \vec{R}' \rangle$ , no momento angular  $L=(l,m)$ .<sup>157</sup> Neste formalismo o propagador  $G_{L,L'}$  tem dimensões  $(l_{\max} + 1)^2 \times (l_{\max} + 1)^2$ . Para o caso de um raio *muffin-tin* de 1,5 Å este propagador pode produzir matrizes (36×36) e (441×441), dependendo da energia dos elétrons, o que se transforma custoso computacionalmente para resolvê-las.<sup>159</sup>

Vários métodos foram propostos anteriormente para aproximar o formalismo de espalhamento exato, de modo a reduzir os tempos de computação em cálculos de EMs. Barton e Shirley derivaram uma representação do formalismo exato com uma série de Taylor de expansão do número quântico magnético (MQNE - *Magnetic-Quantum-Number Expansion*).<sup>154-155</sup> Isto reduz a dimensão da matriz que tem de ser utilizada, uma vez que apenas as primeiras três ordens de Taylor são geralmente necessários. Fritzsche e Rennert forneceram uma aproximação, na expansão de redução do momento angular (RAME - *Reduced Angular Momentum Expansion*).<sup>160-161</sup> As ondas esféricas que chegam são aproximadas por um conjunto limitado de 6 harmônicos esféricos, utilizando valores baixos de momentos angulares (números quânticos  $(l, m) = (0,0), (1,-1), (1,0)$  e  $(1,1)$ ). Uma melhoria foi alcançada considerando as componentes de mais dois momentos angulares  $(l, m) = (2,0)$  e  $(3,0)$ . A amplitude de espalhamento na forma generalizada de cada processo de espalhamento contém correções de ondas curvas e um operador de rotação que faz rodar o eixo  $z$  entre os vetores de onda antes e depois do espalhamento.<sup>162</sup> Rehr e Albers desenvolveu uma teoria denotada R.-A., que se baseia numa representação separável do formalismo exato, utilizado primeiramente

para calcular XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).<sup>157</sup>

Na Aproximação R.-A. o propagador da partícula livre é reescrito em uma forma convergente e separável, de forma que primeiramente o vetor de ligação  $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$  é rotacionado na direção do eixo  $\hat{z}$ , assim simplificando os cálculos do novo propagador que é expandido no eixo  $\hat{z}$ , sendo que a convergência é garantida com a soma em poucos termos, desde que  $G_{L,L'}(\vec{\rho}\hat{z})$  seja diagonal em  $m$ , assim:<sup>163</sup>

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \frac{e^{i|\vec{\rho}|}}{|\vec{\rho}|} \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) \quad (27)$$

Aqui a nova combinação  $\lambda = (\mu, \nu)$ , e  $\nu = 0$  para  $|\mu|$ . Esta expansão converge relativamente rápido e pode ser truncada sem significativa perda de precisão, e se obtém as seguintes formas para  $\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho})$  e  $\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho})$ .

$$\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) = (-1)^{\mu} N_{l,\mu} \frac{C_l^{(|\mu|+\nu)}(z)}{(|\mu|+\nu)!} z^{|\mu|+\nu} R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}) \quad (28)$$

$$\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) = R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}^{-1}) \frac{(2l+1) C_l^{(\nu)}(z)}{N_{l,\mu} (v)!} z^{\nu} \quad (29)$$

Onde:

$$N_{l,\mu} = \left[ \frac{(2l+1)(1-|\mu|)!}{(1-|\mu|)!} \right]^{1/2} \quad (30)$$

$$C_l^{\nu}(z) = \frac{d^{\nu}}{dz^{\nu}} C_l(z) \quad (31)$$

Aqui  $z = 1/(i|\vec{\rho}|)$ ,  $C_l(z)$  é o fator polinomial de grau  $l$  das funções esféricas de Hankel,  $R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho})$  representa a matriz que faz a rotação na direção  $\vec{\rho}$  no eixo  $\hat{z}$ ,  $(\Omega_{\rho})$  representa os ângulos de Euler nestas rotações.

$$G_{00,L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\text{caminhos}} \frac{e^{i(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \dots + \rho_N)}}{\rho_1 \rho_2 \rho_3 \dots \rho_N} \sum_{\{\lambda_i\}} M_{\lambda_1, \lambda_N}^{00, L_f}(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_N) \times \dots \quad (32)$$

$$\times F_{\lambda_N, \lambda_{N-1}}(\vec{\rho}_N, \vec{\rho}_{N-1}) \times \dots$$

$$\times F_{\lambda_3, \lambda_2}(\vec{\rho}_3, \vec{\rho}_2) F_{\lambda_2, \lambda_1}(\vec{\rho}_2, \vec{\rho}_1)$$

Sendo:

$$M_{\lambda_0, \lambda_N}^{00, L_f}(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_N) = \Gamma_{\lambda_0}^{00}(\vec{\rho}_1) \tilde{\Gamma}_{\lambda_N}^{L_f}(\vec{\rho}) \quad (33)$$

Onde esta expressão é simplificada quando  $00=L_f$ . Na equação (32), as matrizes de espalhamento  $F_{\lambda_j, \lambda_{j-1}}(\vec{\rho}_j, \vec{\rho}_{j-1})$  em cada sítio são definidas como uma expansão de onda parcial:

$$F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}') = \frac{e^{i|\vec{\rho}'|}}{|\vec{\rho}'|} \sum_L t_l \Gamma_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \tilde{\Gamma}_{\lambda'}^L(\vec{\rho}') \quad (34)$$

Onde  $\vec{\rho}$  e  $\vec{\rho}'$  são vetores interatômicos que conectam dois átomos via um terceiro, conforme Figura 2.20 :

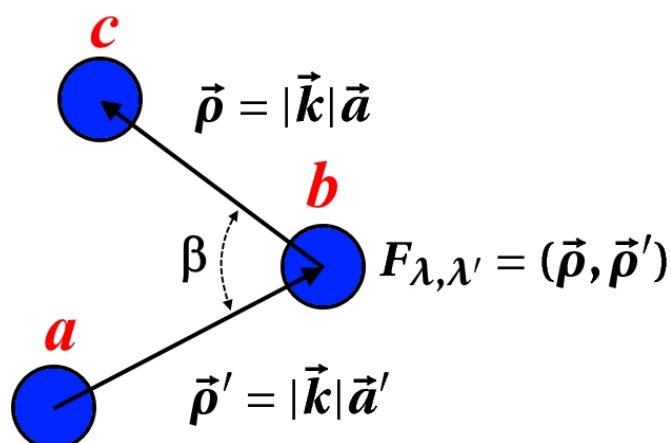


Figura 2.20 : Evento de espalhamento iniciando em um átomo  $a$  e finalizando em um átomo  $c$ , através de um átomo  $b$ .  $\vec{\rho}' = |\vec{k}| \vec{a}'$  e  $\vec{\rho} = |\vec{k}| \vec{a}$  são vetores interatômicos unidimensionais de um átomo espalhador ao outro com  $\vec{a}$  e  $\vec{a}'$  os vetores correspondentes.  $\vec{k}$  é o vetor de onda e  $\beta$  é o ângulo entre os vetores interatômicos  $\vec{\rho}'$  e  $\vec{\rho}$ .  $F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$  é a amplitude de espalhamento efetivo na aproximação de Rehr-Albers.

Um dos principais resultados do formalismo R.-A. é a equação (32), que analisando a forma assintótica de  $F_{\lambda,\lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$ , observa-se que para grandes valores de  $\vec{\rho}$  e  $\vec{\rho}'$  esta função pode ser truncada em diferentes ordens de aproximação, produzindo matrizes de amplitude de espalhamento de  $3 \times 3$ ,  $6 \times 6$ ,  $10 \times 10$  e  $15 \times 15$  para 1ª, 2ª, 3ª e 4ª ordens de aproximação R.-A., respectivamente, produzindo assim matrizes muito menores em relação ao cálculo dos EMs exato (equação (26)).

Uma propriedade útil do formalismo R.-A. é que o tamanho das matrizes de espalhamento pode ser aumentado de forma sistemática, conforme seja necessário para uma precisão suficiente, bem como sucessivas ordens de EMs podem ser construídas e a convergência alcançada de um modo conveniente e eficiente, e em muitos casos com resultados comparáveis ao cálculo dos EMs exato. Na prática, matrizes de amplitude de espalhamento referente à 4ª ordem de aproximação R.-A., e calculado até a sétima ordem de EM, produzem resultados com precisão de 1% em comparação ao cálculo dos EMs exato para um conjunto de 100 átomos,<sup>159</sup> com a vantagem de uma grande redução de tempo computacional.

O código MSCD utiliza o formalismo da aproximação de Rehr-Albers<sup>157, 159</sup> para o cálculo dos EMs. Ele considera a intensidade dos fotoelétrons devido à atenuação de espalhamentos inelásticos, efeitos de vibração térmica ( $W_j$ ) utilizando a temperatura de Debye ( $T_D$ ) com efeito vibracional correlacionado, também adota o modelo de barreira de altura utilizando o  $V_0$ , além de levar em conta a aceitação angular do analisador.<sup>142</sup>

## **2.3 Metodologia Experimental**

O aparato instrumental utilizado neste trabalho pertence ao Grupo de Física de Superfícies da Unicamp, e está localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).<sup>164</sup>

A câmara de UHV, com um sistema de bombeamento composto por bombas mecânicas, turbo molecular, iônica, e sublimação de Ti, mantêm uma pressão de  $\sim 10^{-10}$  mbar durante a coleta dos dados.

O sistema de medidas está equipado com um analisador de elétrons, manipulador de amostra, canhão de íons de argônio, LEED, 3 evaporadoras MBE (*Molecular Beam*

*Epitaxy*)<sup>165</sup> e uma fonte convencional de Raios-X (Figura 2.21). Este sistema também pode ser acoplado a linhas de luz do LNLs, utilizando assim a excitação por luz síncrotron. As técnicas de análise e preparação das amostras estão acopladas em dois níveis diferentes da câmara de UHV, que possui blindagem contra campos eletromagnéticos por meio de uma parede dupla de “ $\mu$ -metal”.

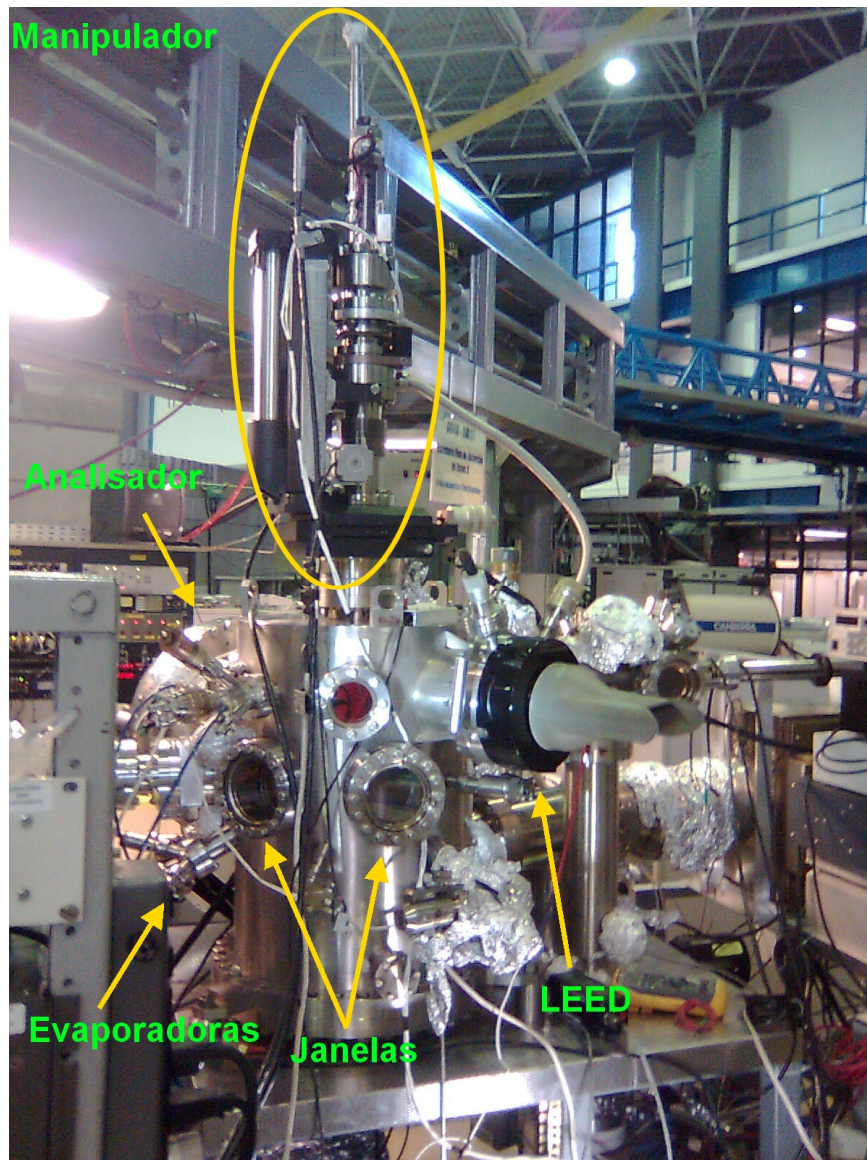


Figura 2.21: Câmara de vácuo e seus principais componentes.

Os espectros foram coletados por um analisador de elétrons hemisférico com alta resolução angular e de transmissão, modelo (Omicron EA125HR), instalado em uma geometria fixa. O modelo é equipado com 5 detectores *channeltron*, trabalhando no modo de multidetecção. Foi utilizado o método de aquisição CAE (*Constante Analyser Energy*), no



qual  $E_k$  final dos fotoelétrons coletados pelo analisador se mantém constante. Isto é obtido através da interação dos elétrons com as lentes eletrostáticas de entrada, garantindo assim a resolução constante ao longo de todos os espectros. As lentes permitem selecionar a área sobre a amostra monitorada pelo analisador, e/ou ângulo de aceitação do mesmo. Para as experiências em XPD, o ângulo sólido de aceitação é de aproximadamente  $1^\circ$ , e a área selecionada é de aproximadamente  $1\text{mm}^2$ .

A resolução final dos espectros de XPS é dependente da resolução do feixe de fótons que incide sobre a amostra. A largura de linha final do espectro é o resultado da combinação de três fatores<sup>4</sup>, sendo eles: a largura natural do nível, a largura da linha da fonte excitadora e da resolução do analisador de elétrons. A linha do pico de fotoemissão terá a forma Lorentziana, a distribuição de energia dos fótons proveniente da fonte de Raios-X será uma Lorentziana (fontes de laboratório), e a resolução do analisador é Gaussiana.

A fonte de Raios-X utilizada estava acoplada a câmara de análise, incidindo com um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao eixo do analisador. Um anodo de Al emitindo Raios-X com fótons de energia de 1486,6 eV (Al  $K_\alpha$ ), foi utilizada para o estudo das regiões de XPS do Au4f e Cr2p do sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111), e Cr2p e O1s do sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). O anodo de Mg emitindo Raios-X com fótons de energia de 1253,6 eV (Mg  $K_\alpha$ ), foi utilizado para o estudo das regiões de XPS do Pt4f e Cr2p do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), e Ti2p e Sr3d do sistema SrTiO<sub>3</sub>(111). O cálculo de estequiometria da superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todos os sistemas foi realizado considerando a média dos ângulos azimutais de XPS, para cada varredura polar do Cr2p e O1s, assim para este cálculo foi considerado efeitos de difração. Para este cálculo foi utilizado a razão das áreas totais desses picos, que foram corrigidos pela subtração do fundo de acordo com o modelo proposto por Shirley.<sup>166</sup> Foram considerados fatores de sensibilidade atômica, tais como: seção de choque diferencial, que leva em conta a assimetria do orbital molecular,<sup>167</sup> a seção de choque total do orbital,<sup>168</sup> e assumindo idêntica eficiência de transmissão do analisador para estas energias.<sup>169</sup>

Nos experimentos utilizando fonte de luz síncrotron, com fótons de energia de 700 eV proveniente da linha SGM<sup>170</sup> do LNLS, a energia de passagem foi configurada em CAE= 40 eV, e as fendas na linha de luz foram fixadas em 200  $\mu\text{m}$  de abertura. Nos experimentos utilizando fonte de luz síncrotron com fótons de energia de 308 eV provenientes da linha PGM<sup>171</sup> do LNLS, a energia de passagem foi configurada em CAE= 30 eV com abertura de fendas 400  $\mu\text{m}$ .

A movimentação da amostra realiza-se através de um manipulador com 5 graus de liberdade ( $x, y, z, \theta$  (polar),  $\phi$  (azimutal)) com capacidade de aquecimento de até 1400K “*in-situ*”<sup>172-174</sup> (Figura 2.22). O sistema de variação angular da amostra é automatizado. Primeiramente, é variado o ângulo azimutal mantendo o ângulo polar fixo, e após um ciclo completo de variação do ângulo azimutal é dado um passo de variação do ângulo polar, fazendo com que o ciclo do ângulo azimutal recomece.

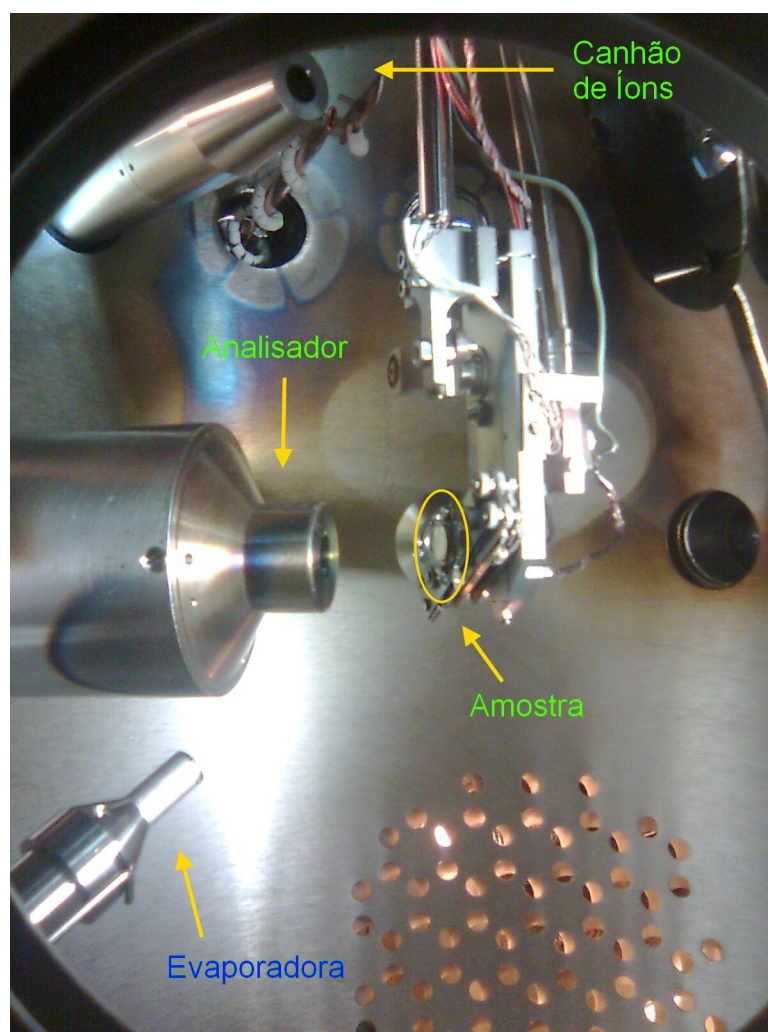


Figura 2.22: Porta amostra com variação dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  automatizada.

O método de medida empregado neste trabalho foi de variação angular e foram variados os ângulos polar e azimutal ( $\theta, \phi$ ). O passo de variação de cada ângulo ( $\theta, \phi$ ) foi de  $3^\circ$ . O ângulo  $\phi$  foi variado entre  $0^\circ$  a  $120^\circ$  para o estudo de XPD de todos os sistemas. O critério de escolha de coletarmos o ângulo  $\phi$  até  $120^\circ$  deve-se ao fato da simetria  $C_3$  ou  $C_6$  da

superfície dos sistemas, sendo esta medida replicada para completar os ângulos azimutais restantes.

A Tabela 3 mostra os parâmetros utilizados dos sistemas de amostras para as medidas de XPD:

**Tabela 3: Parâmetros utilizados nas medidas de XPD.**

Sistema	Região de XPS	Fonte de luz	Energia de fótons (eV)	Faixa de ângulo $\theta$ (°)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111)	Cr2p <sub>3/2</sub> e O1s	Al- $K_{\alpha}$	1486,6	18 - 72
Pt/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111)	Pt4d <sub>5/2</sub> e Cr2p <sub>3/2</sub>	Mg- $K_{\alpha}$	1253,6	18 - 72
Au/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pd(111)	Au4f <sub>7/2</sub> e Cr2p <sub>3/2</sub>	Al- $K_{\alpha}$	1486,6	18 - 72
	O1s	SGM	700	33 - 69
SrTiO <sub>3</sub> (111)	Sr3d e Ti3p	PGM	308	18 - 72

Para cada varredura de  $\theta$  e  $\phi$ , são coletados espectros de XPS das regiões de interesse, somando aproximadamente 1900 espectros. Cada experimento, desde a preparação do substrato até a obtenção do padrão de XPD, demora cerca de 96 horas. Somente a parte de aquisição do padrão do XPD (coleta automatizada) demora cerca de 16 a 72 horas. Para cada espectro de XPS é necessário extrair de forma coerente a contribuição de fundo, considerando o modelo proposto por Shirley,<sup>166</sup> e ajustar o dado experimental com uma função apropriada.<sup>4</sup> Após isso, é realizado o cálculo da área sob o pico de fotoemissão com o intuito de obter as intensidades em função dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ . Com esses dados, é possível gerar o padrão experimental de XPD.

## 2.3.1 Preparação das Superfícies e Catalisadores Modelo

### 2.3.1.1 Sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111)

Para o estudo do sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), o substrato de Ag(111) (10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura) com grau de pureza de 99,999% foi limpo através de desbastamento iônico por íons de Ar<sup>+</sup>, com energia de 1,3 keV incidindo na amostra com ângulo de 10° em relação à superfície. A seguir, foram realizadas medidas de XPS para verificação da presença de impurezas na superfície da Ag(111). O processo de desbastamento iônico foi repetido até

que as medidas de XPS indicassem a ausência de contaminantes, tais como C e O. Após ter sido realizada a limpeza da superfície, o substrato foi submetido a tratamento térmico a 600°C por 2 min com o intuito de induzir o reordenamento da superfície de Ag(111). O grau de cristalinidade foi verificado através de medidas de LEED.<sup>175-176</sup> Na preparação do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizada uma evaporadora do tipo MBE. O Cr a ser evaporado foi colocado dentro de um cadinho de Mo, instalado dentro de outro de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é aquecido de forma controlada por bombardeamento de elétrons energéticos. A taxa de evaporação é controlada pela eletrônica da evaporadora. A evaporação do Cr foi feita sob uma atmosfera parcial de O<sub>2</sub>, a uma pressão de  $2,7 \times 10^{-6}$  mbar, formando um filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre o substrato, que era aquecido à 350°C durante a deposição. Após a deposição do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi necessário realizar um rápido aquecimento da amostra (em vácuo) à 700°C, o que produziu o ordenamento do filme, cuja a cristalinidade foi verificada por LEED.

### **2.3.1.2 Sistemas Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) e Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111).**

No estudo do catalisador modelo Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), foi utilizado um substrato de Ag(111) (10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura) com grau de pureza de 99,999%, e para o sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) foi utilizado um substrato de Pd(111) com mesmas dimensões e mesmo grau de pureza do Ag(111). Os processos de limpeza do substrato e formação do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizados de forma e com parâmetros semelhantes à formação do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). O processo de deposição da Pt e Au sobre o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizado utilizando uma evaporadora MBE, contendo Pt, para o caso do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) e Au para o caso do sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) em um cadinho de Mo revestido com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O tempo de evaporação da Pt foi de 45 minutos, e do Au foi de 30 minutos, ambos com a taxa de evaporação controlada, e com o substrato mantido à temperatura ambiente. Após a evaporação o substrato foi aquecido em vácuo à 450°C durante 10 minutos com o objetivo de reordenar a estrutura cristalina, e a seguir averiguou-se a cristalinidade da amostra com LEED.

### **2.3.1.3 Sistema SrTiO<sub>3</sub>(111)**

Para o caso do estudo da superfície do SrTiO<sub>3</sub>(111), foi preparada a superfície de um cristal de SrTiO<sub>3</sub> de 5x5 mm com orientação (111) e dopado com 0,5% de Nb, da marca SurfaceNet GmbH. Foi realizada a preparação da superfície do substrato com a aplicação de

aquecimento de 700 °C por aproximadamente 210 minutos em UHV, medido com um pirômetro com  $\varepsilon = 0,7$ . Após este tratamento, realizamos dois aquecimentos à pressão parcial de oxigênio de  $5 \times 10^{-7}$  mbar durante 30 minutos. Uma vez à temperatura de 660 °C e outra à 850 °C, procedimento que produziu o ordenamento do filme, cuja cristalinidade pôde ser verificada por LEED.

### 2.3.2 Simulação dos Padrões de XPD

Os cálculos teóricos dos padrões de XPD foram realizados simulando modelos de *clusters* com um raio (R) de 9 Å, a uma profundidade (h) definida considerando o número de camadas atômicas propostos para simulação, sendo que o total de átomos do *cluster* variou entre 300 e 350 átomos.

Foram utilizados nas simulações espalhamentos até a 6ª ordem, e a 4ª ordem na expansão da aproximação de Rehr-Albers, que descreve o espalhamento dos fotoelétrons.<sup>157,</sup>

<sup>159</sup> Para as simulações foi utilizado 1,5° como ângulo sólido de abertura do analisador. Foram realizadas com o objetivo de incrementar precisão nas simulações, otimizações dos parâmetros não estruturais, como a  $T_D$  e o  $V_0$ . Utilizado um programa baseado em um algoritmo genético para a otimização dos valores estruturais das distâncias interplanares.<sup>177-</sup>

<sup>178</sup> A incerteza assumida para os cálculos de parâmetros estruturais foi de 0,05 Å, de acordo com a análise estatística do fator  $R_a$ .<sup>148-150</sup>

### 3 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão abordados os resultados e discussões relativos aos sistemas  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ ,  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ ,  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$  e  $\text{SrTiO}_3(111)$ .

#### 3.1 Sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$

Na Figura 3.1 observa-se um espectro de XPS da superfície limpa e ordenada do substrato de  $\text{Ag}(111)$ . A ausência de sinal de  $\text{C}1s$  e a quantidade irrelevante de  $\text{O}1s$  comprovam a preparação de uma superfície limpa e pronta para a formação dos filmes. Após o tratamento térmico da amostra obteve-se uma estrutura cristalina, conforme mostrado pelo padrão de LEED excitado por elétrons com 62 eV de  $E_k$  (Figura 3.2).

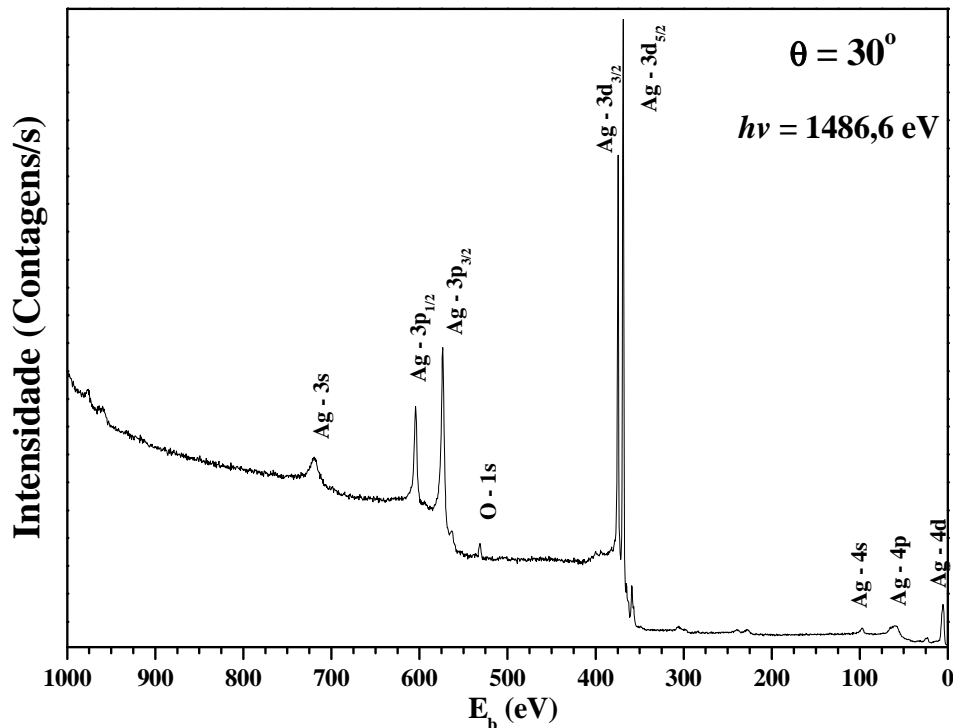


Figura 3.1: XPS do substrato de  $\text{Ag}(111)$  após vários ciclos de limpeza.

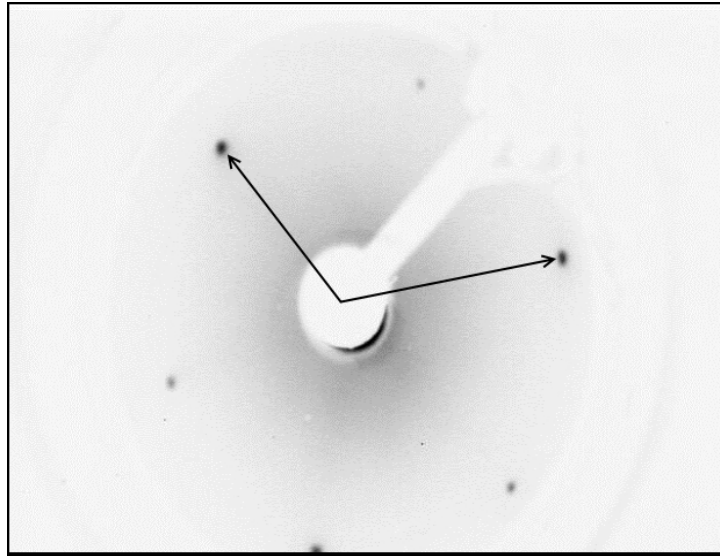


Figura 3.2 : Padrão de LEED da superfície do substrato de Ag(111) com reconstrução da superfície(1x1).

Após a limpeza e a reconstrução da superfície do substrato de Ag(111), inicia-se a formação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre o substrato de Ag(111).

Na Figura 3.3, observa-se um espectro de XPS do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com os picos característicos do Cr, O, e Ag (pertencente ao substrato) e a ausência de contaminantes, tais como C:

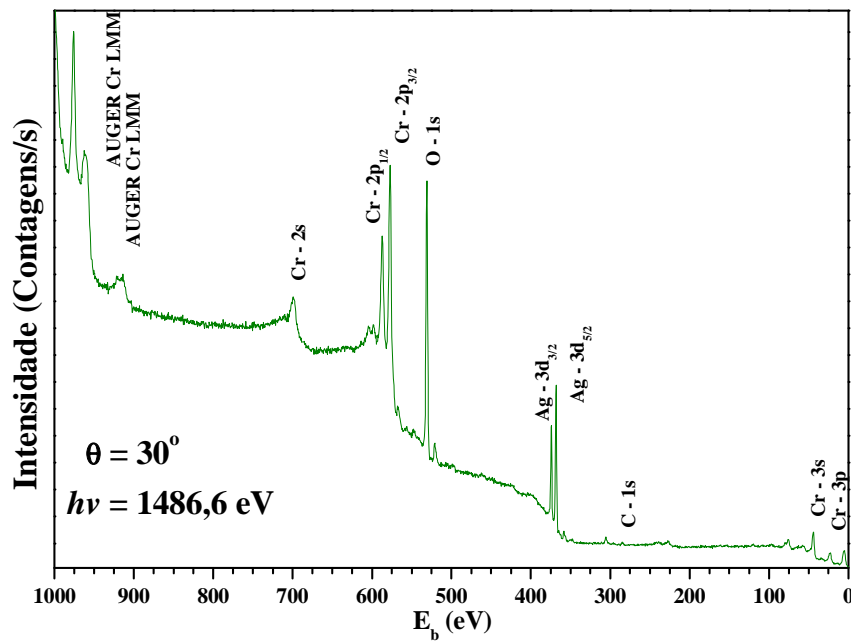


Figura 3.3: Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

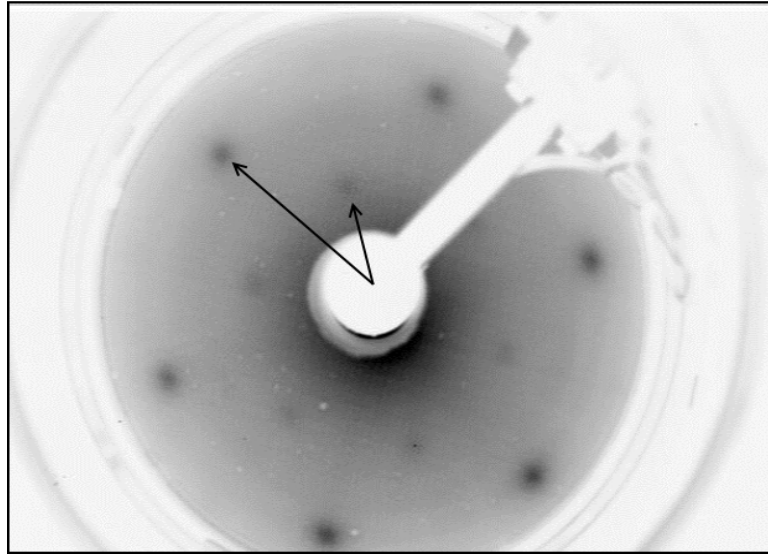


Figura 3.4: Padrão de LEED da superfície do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície  $\text{Ag}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .

Após o tratamento térmico da amostra obteve-se o ordenamento da superfície  $p(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , conforme mostrado pelo padrão de LEED excitado por elétrons com 70 eV de  $E_k$  (Figura 3.4).

Há várias fases possíveis para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ .<sup>179-181</sup> Baseando-se no estudo de HRXPS (*High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que é sensível às ligações químicas, observa-se (Figura 3.5 e Figura 3.6) que se trata do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

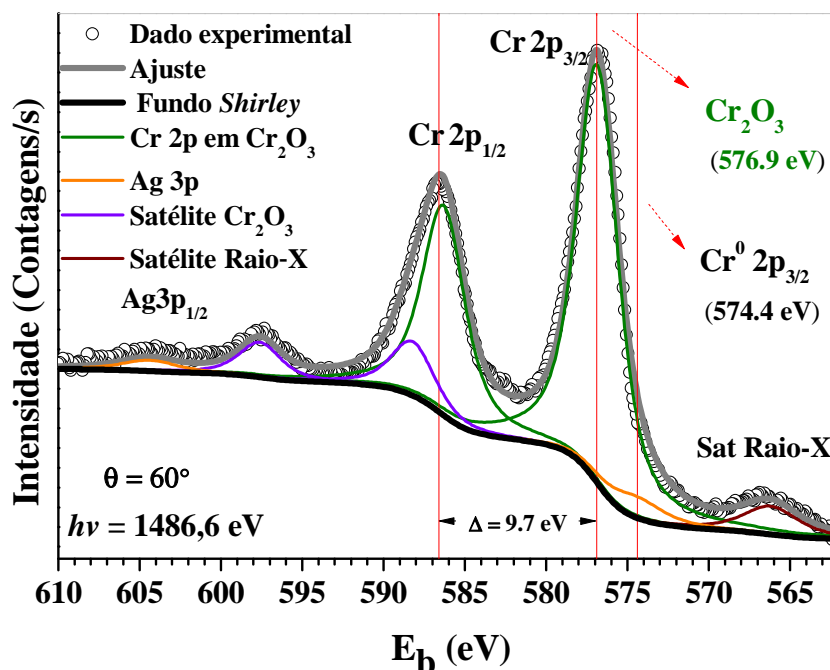


Figura 3.5: HRXPS do Cr2p mostra a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  em 576,9 eV é característica de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



A energia de ligação do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  no valor de 576,9 eV, bem como a diferença de energia entre os picos  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e  $\text{Cr}2p_{1/2}$ , de 9,7 eV comprovam a formação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com os característico picos satélite observados nas energias de ligação de 598 e 588 eV.<sup>182-183</sup> Como observado na literatura, fontes de Raios-X não monocromatizadas produzem espectros neste caso, com apenas uma componente,<sup>184</sup> que está de acordo com todas as medidas do ângulo  $\theta$  na faixa  $18^\circ$ - $72^\circ$ .

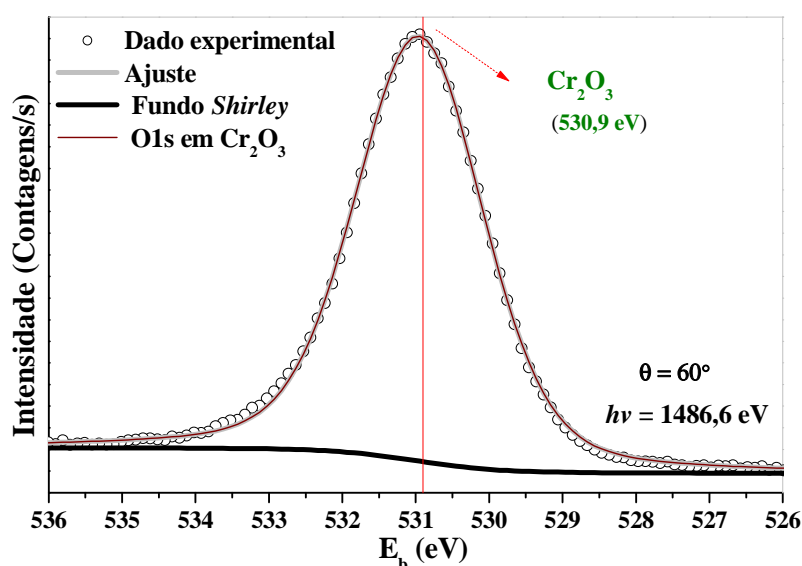


Figura 3.6: HRXPS do O1s mostra a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação do O1s em 530,9 eV é característica de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

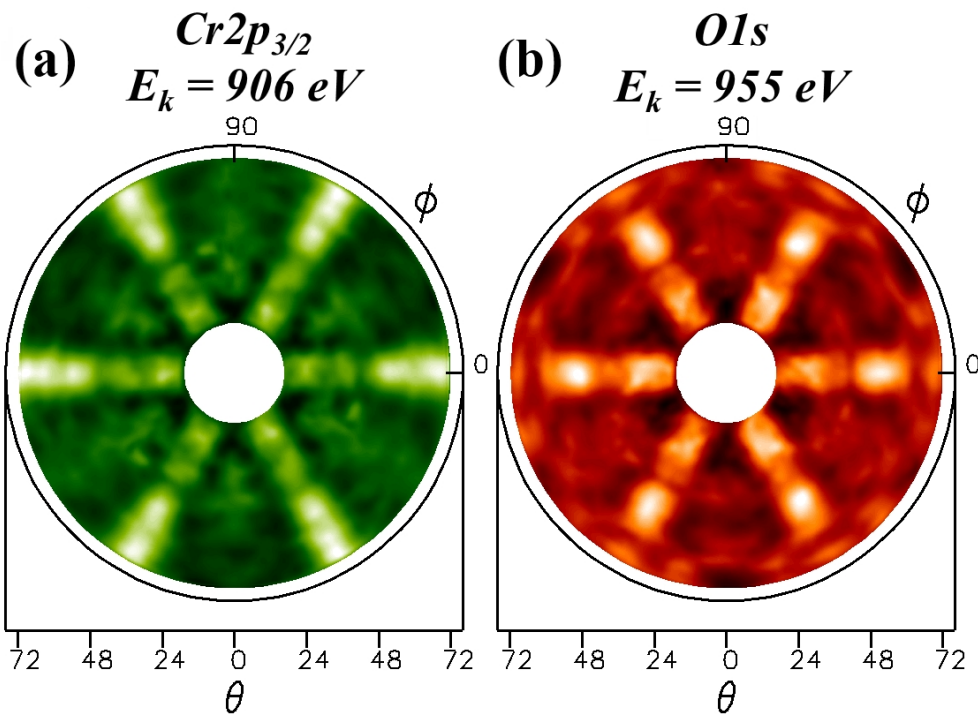
A energia de ligação do O1s no valor de 530,9 eV evidencia a formação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .<sup>183, 185</sup>

A estequiometria da superfície foi averiguada e o valor da razão Cr/O é de 0,62 na superfície, consistente com a estequiometria do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .<sup>93, 186</sup> Os estudos do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  realizados por ARXPS não mostraram evidências de difusão do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no cristal de Ag(111). Ainda nesse estudo, foi estimada a espessura do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no valor  $d = 15,3 \pm 1,5 \text{ \AA}$ , que corresponde a um pouco mais que uma célula unitária do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Como discutido em outro estudo,<sup>93</sup> a fase alpha ( $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) é esperada para filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mais espessos que 10  $\text{ \AA}$ .

### 3.1.1 Análise dos Padrões de XPD

Após a preparação e caracterização do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$  por LEED e XPS, foram realizadas medidas de XPD para as regiões do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e O1s. Foram gerados os padrões de

XPD experimentais para estas regiões:  $Cr2p_{3/2}$  com fotoelétrons de  $E_k$  de 906eV (Figura 3.7 (a)), e  $O1s$  com fotoelétrons de  $E_k$  de 955 eV (Figura 3.7(b)). Foi usada a excitação com Raios-X convencional (  $Alk_{\alpha} = 1486,6$  eV ). Esta  $E_k$  promove uma predominância do regime de espalhamentos frontal focado, onde pontos claros da Figura 3.7 representam uma maior contagem de fotoelétrons emitidos da superfície da amostra, detectado dos ângulos  $(\theta, \phi)$ .



**Figura 3.7:** Padrões de XPD experimentais do sistema  $Cr_2O_3/Ag(111)$ , para as regiões (a)  $Cr2p_{3/2}$  ( $E_k$  de 906 eV), e (b)  $O1s$  (fotoelétrons com  $E_k$  de 955 eV).

Os padrões experimentais apresentam simetria  $C_6$ . Com o objetivo de verificar a influência de rotação de domínios da superfície, cálculos de MSCD evidenciaram melhores valores de fator  $R_a$  para estruturas rotadas de  $60^\circ$ . Assim, essa possibilidade foi considerada para os cálculos seguintes.

A seguir, foram propostos estruturas modelo do  $Cr_2O_3$  com estrutura corundum com parâmetro de rede de  $4,9607 \text{ \AA}$ , e distâncias interplanares nos valores referente ao  $Cr_2O_3$  (bulk) e terminações  $AaBCb$ ,  $aBCbA$ ,  $bABaB$ ,  $BCbAB$  e  $CbABa$ . Considerado  $T_D$  para o Cr e O como 630 e 600 K,<sup>187</sup> respectivamente, para as simulações seguintes:

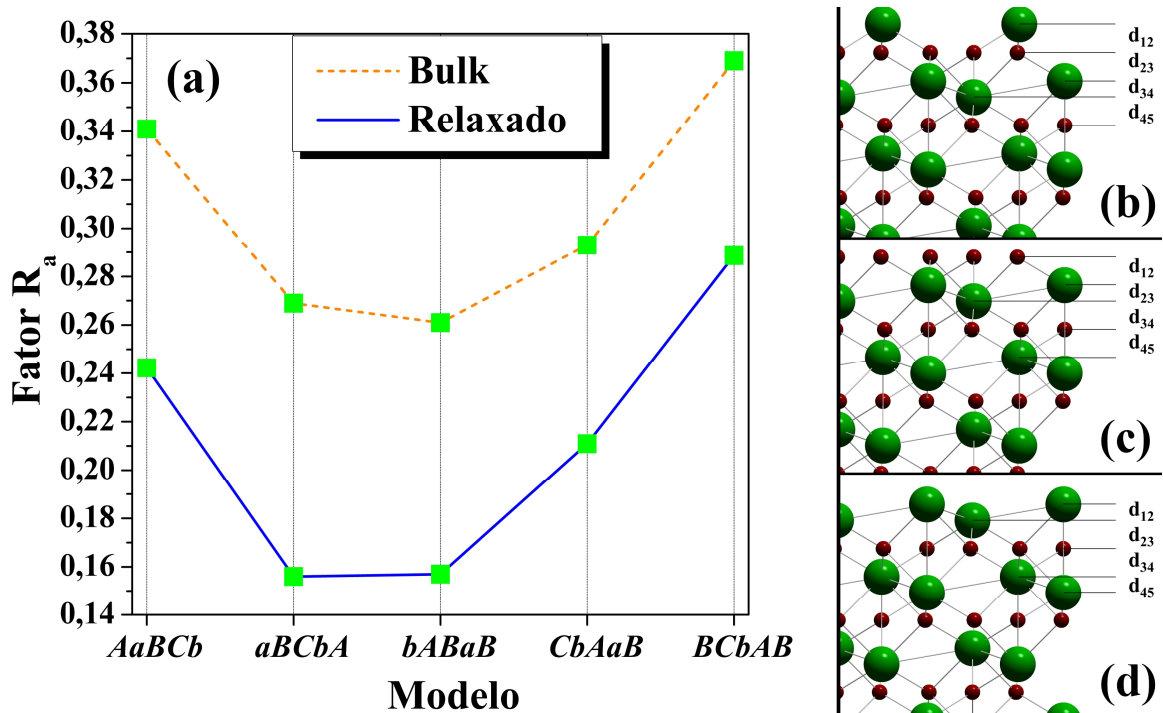


Figura 3.8: (a) Fator  $R_a$  em função das terminações de superfícies de estruturas do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para valores de distâncias interplanares "bulk" (linha laranja tracejada) e valores relaxados (linha azul sólida). Modelos com terminação de superfície em (b) cromo, (c) oxigênio e (d) dupla de cromo.

A Figura 3.8 (a) mostra os resultados dos modelos propostos para esta simulação. Na linha laranja pontilhada estão os valores dos fatores  $R_a$  calculados para os átomos emissores Cr, com distâncias interplanares nos valores "bulk" (0,94 Å para a distância Cr-O, e 0,34 Å para a distância Cr-Cr). Em seguida foram realizadas relaxações das distâncias interplanares ( $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$  e  $d_{45}$ ) utilizando vários modelos com diferentes terminações de superfícies. Os modelos propostos foram: com terminação de superfície de Cr, com empacotamento *AaBCb* e *CbABa* (Figura 3.8 (b)), com terminação de superfície de oxigênio, com empacotamento *aBCbA* e *bABaB* (Figura 3.8 (c)) e com terminação de superfície dupla de Cr, e empacotamento *BCbAB* (Figura 3.8 (d)). As distâncias interplanares foram variadas ao mesmo tempo no processo de procura pelo menor fator  $R_a$ , sendo os átomos de Cr utilizados como emissores. Considerou-se o cálculo de EM na faixa de  $\theta$  entre 18° e 72°. A Figura 3.8 (a) (linha azul sólida) mostra o fator  $R_a$  obtido nas relaxações das distâncias interplanares para os emissores de Cr. Observa-se que para o Cr como emissor, usando estruturas modelo com valor "bulk" (linha laranja pontilhada), os menores valores de fator  $R_a$  são referentes a estruturas com terminações de oxigênio (*aBCbA* e *bABaB*), fator  $R_a = 0,269$  e  $0,261$ , respectivamente. Para o emissor Cr, e utilizando estruturas modelo com distâncias interplanares relaxadas, novamente os menores valores de fator  $R_a$  são referentes a estruturas com terminações de oxigênio (*aBCbA* e *bABaB*) fator  $R_a = 0,156$  e  $0,157$ , respectivamente.

Alguns outros trabalhos mostram a possibilidade de terminação de oxigênio na superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .<sup>63-64, 91, 188</sup> Para o caso do oxigênio como emissor, foi aplicado método semelhante ao caso do Cr como emissor, porém utilizando valores das distâncias interplanares ( $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$  e  $d_{45}$ ) obtidos na relaxação do Cr como emissor. Para este caso a técnica não foi sensível para as diferentes terminações e não se observou uma distinção preferencial do valor de fator  $R_a$  para as estruturas com valores "bulk" e relaxadas. Sendo assim, uma vez que os valores de fator  $R_a$  convergiram para um resultado, utilizou-se as distâncias interplanares encontradas na relaxação do Cr. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para a relaxação da estrutura  $aBCbA$  e  $bABaB$ :

**Tabela 4: Resultados das relaxações das distâncias interplanares das estruturas com terminação  $aBCbA$  e  $bABaB$ .**

Distância interplanar	Terminação	Valor obtido (Å) $\pm 0,05$ Å	[-]Contração/[+]Expansão (%) em relação ao valor "Bulk"
$d_{12}$ (O-Cr)	$aBCbA$	1,03	+10,4
$d_{23}$ (Cr-Cr)		0	-100
$d_{34}$ (O-Cr)		0,49	-48
$d_{45}$ (Cr-O)		0,59	-37,31
$d_{12}$ (O-Cr)	$bABaB$	0,84	-10,4
$d_{23}$ (Cr-Cr)		0,18	-54
$d_{34}$ (O-Cr)		0,49	-48
$d_{45}$ (Cr-O)		0,62	-34,4

Considerando as duas terminações de oxigênio, observa-se na Tabela 4 uma discrepância dos valores da  $d_{12}$ . Com o objetivo de verificar esta discrepância e a influência dos valores da variação das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  em função do fator  $R_a$ , realizou-se a relaxação das distâncias interplanares das estruturas  $aBCbA$  e  $bABaB$ . Neste caso, foi utilizado somente ângulos polares rasantes de  $54^\circ$  até  $72^\circ$  e comparados com os respectivos dados experimentais. A relaxação foi realizada em forma de varredura, com passo de  $0,05$  Å, iniciando com o valor de  $d_{12} = 0$  Å (-100%) a  $1,73$  Å (+84%); e para  $d_{23}$  (com passo de  $0,04$  Å) entre  $0$  Å (-100%) a  $0,8$  Å (+105%). Para esta varredura foi utilizado um valor de  $d_{34} = 0,31$  Å (-63%), que em cálculos anteriores mostrou ter o menor valor de fator  $R_a$ , enquanto o restante das distâncias interplanares foi mantido no valor "bulk". Os valores de distâncias interplanares e fator  $R_a$  obtidos com esta relaxação mostrou resultados semelhantes para a

estrutura *bABaB* e *aBCbA*, sendo assim, serão mostrados somente os resultados obtidos com a *aBCbA*.

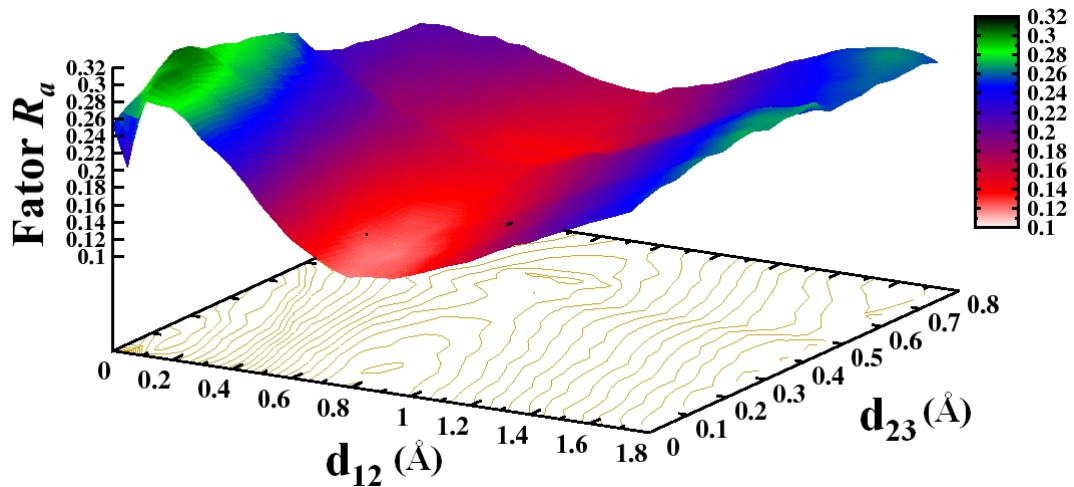


Figura 3.9: Mapa de contorno das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  em função do fator  $R_a$ .

Observa-se na Figura 3.9 a variação do fator  $R_a$  em função das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  com um mínimo do fator  $R_a$  de 0,118 para as distâncias interplanares:  $d_{12} = 0,79 \text{ \AA}$  (-15%),  $d_{23} = 0,11 \text{ \AA}$  (-69%). Para as outras regiões do gráfico, observa-se um aumento do fator  $R_a$ , indicando que há somente uma região de distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$  com tendência de indicar esses parâmetros da superfície do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Assim, considerando somente o estudo com ângulos rasantes, a contração da  $d_{12}$  é confirmada, enquanto  $d_{23}$  e  $d_{34}$  obtiveram comportamento similar aos estudos realizados anteriormente.

### 3.1.2 Discussão dos Resultados

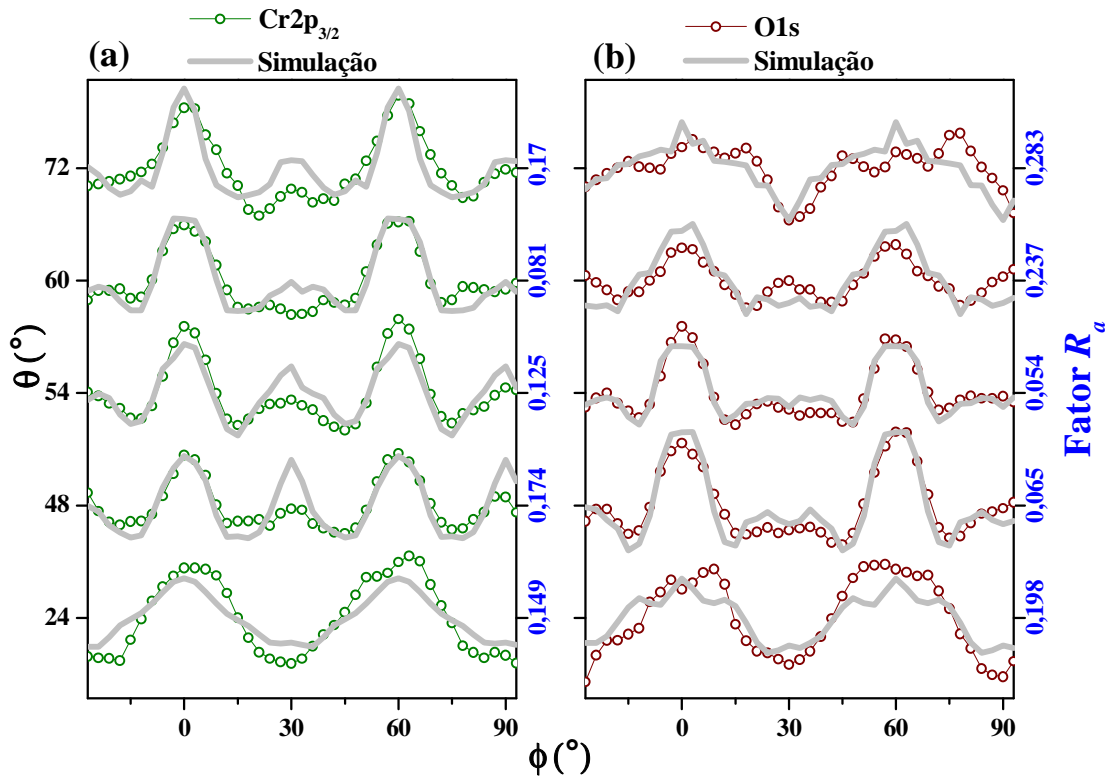
Alguns trabalhos tem sido realizados para elucidar a terminação de óxidos de metais de transição com estrutura tipo corundum  $\text{TM}_2\text{O}_3$  (  $\text{TM} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}$  ),<sup>64, 189-193</sup> e para vários casos os resultados tem sido até contraditórios, mesmo utilizando métodos de preparação semelhantes. Para o caso do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não é diferente,<sup>59, 63-64, 91, 93, 187, 194-195</sup> uma vez que nossos resultados indicam que a superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tem terminação de oxigênio havendo contração em  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$ .

Baseado neste resultado, o modelo final proposto considera uma estrutura com terminação de oxigênio na superfície, com distâncias interplanares  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ , e  $d_{34}$  obtidos da simulação com ângulos rasantes e  $d_{45}$  obtido na relaxação considerando todos os ângulos polares (Tabela 5):

**Tabela 5: Resultados das relaxações das distâncias interplanares da estrutura com terminação  $aBCbA$ .**

Distância interplanar	Terminação	Valor obtido (Å) $\pm 0,05$ Å	[–]Contração (%) em relação ao valor "Bulk"
$d_{12}$ (O-Cr)	$aBCbA$	0,79	-15
$d_{23}$ (Cr-Cr)		0,11	-69
$d_{34}$ (O-Cr)		0,31	-63
$d_{45}$ (Cr-O)		0,59	-37,3

Neste trabalho, a técnica XPD não foi sensível o suficiente para distinguir a diferença entre os empacotamentos  $aBCbA$  e  $bABaB$ . Uma das possíveis causas deste efeito pode estar relacionada com a coexistência de dois domínios rotados  $60^\circ$ , que já foi reportada em outro estudo utilizando a técnica XPD.<sup>196</sup>



**Figura 3.10: Medida experimental (pontos abertos) e simulação (linha sólida) das curvas azimutais considerando fotoelétrons dos níveis (a)  $Cr2p_{3/2}$  e (b)  $O1s$ .**

As Figura 3.10 (a) e (b) mostram a comparação entre medidas experimentais e simulações de curvas azimutais para os ângulos polares  $\theta = 24^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ . A Figura 3.10 mostra as medidas experimentais (pontos abertos) e simulações (linha sólida) das curvas azimutais considerando fotoelétrons dos níveis (a)  $Cr2p_{3/2}$  e (b)  $O1s$  respectivamente. A comparação mostra boa concordância evidenciada pelo fator  $R_a$  para vários ângulos, como

para casos considerando maior sensibilidade ao "bulk" ( $\theta = 24^\circ, 48^\circ$ ), e a superfície ( $\theta = 60^\circ, 72^\circ$ ).

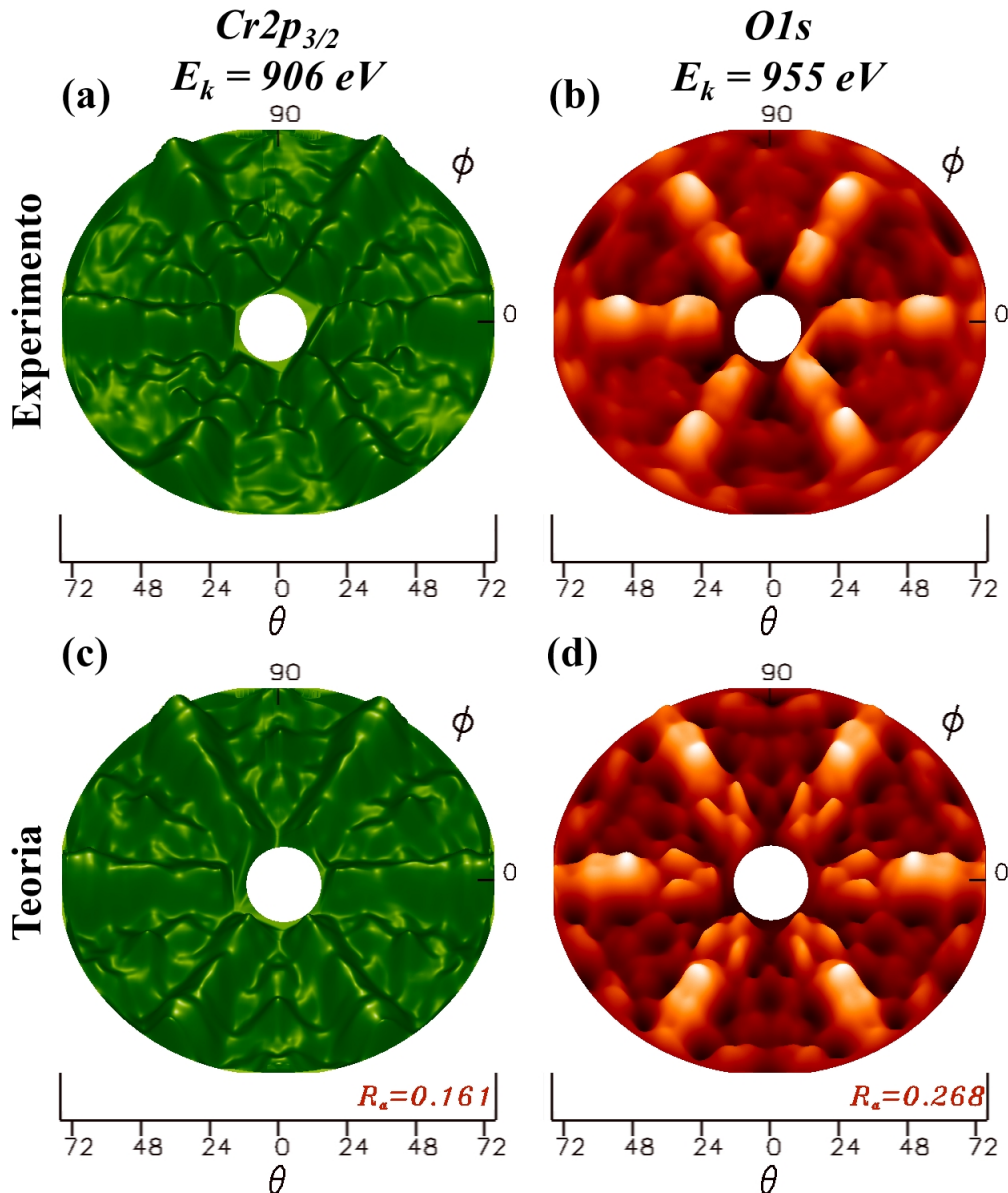


Figura 3.11: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Cr e (b) O. Padrões de XPD teóricos do (c) Cr e (d) O.

A Figura 3.11 (a) mostra o padrão de XPD experimental, em comparação com o padrão de XPD teórico (Figura 3.11 (c)) considerando todos os ângulos polares analisados ( $\theta = 18^\circ-72^\circ$ ), obtido com as distâncias interplanares e laterais calculadas neste trabalho, assim como seu respectivo fator  $R_a$  de 0,161 para o emissor Cr. A Figura 3.11 (b) mostra o padrão de XPD experimental em comparação ao padrão de XPD teórico (Figura 3.11 (d)), obtido com as distâncias interplanares e laterais calculadas neste trabalho, assim como seu respectivo



fator  $R_a$  de 0,268 para o emissor O. A comparação entre simulado e experimental mostra boa concordância:

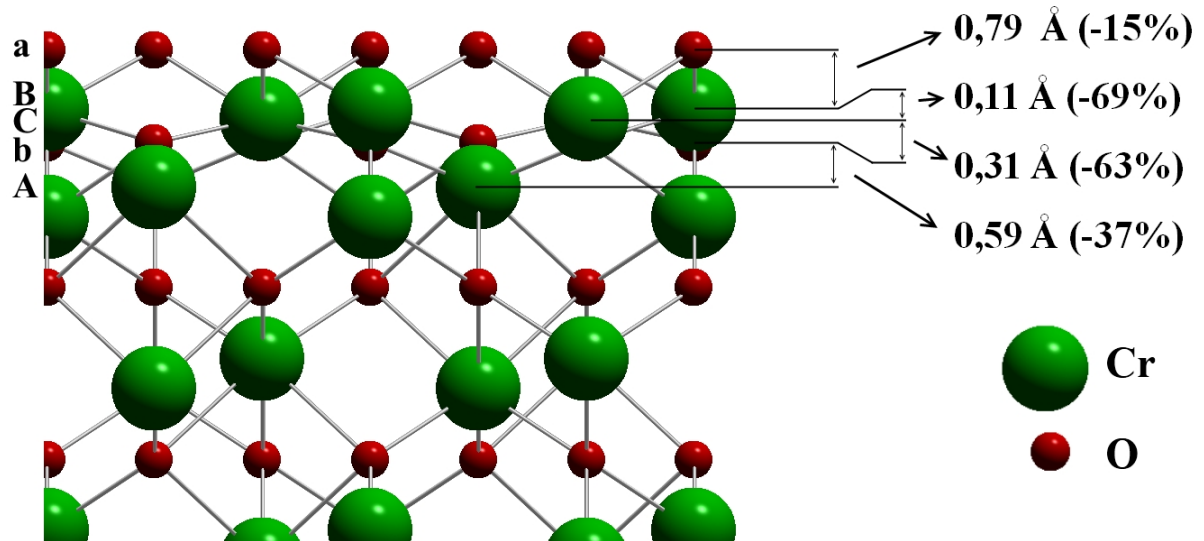


Figura 3.12: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares calculadas da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A Figura 3.12 mostra o modelo proposto de distâncias interplanares da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com terminação  $aBCbA$ . Este modelo de superfície, terminada em oxigênio, com contração da  $d_{12}$  está de acordo com cálculos teóricos realizados com DFT (*density functional theory*), para a superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .<sup>197</sup> A produção experimental deste tipo de terminação tem sido objeto de intensa pesquisa nos últimos anos devido a sua alta perspectiva teórica para aplicações em vários campos.<sup>198-203</sup> No melhor do nosso conhecimento não há na literatura observações diretas de superfícies de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  terminadas em oxigênio. Cline *et al.*, usando cálculo de DFT considerando aproximação local de densidade de spin, sugere que terminações de oxigênio do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pode promover uma estável barreira contra reações de ácido clorídrico,<sup>197</sup> que é de grande interesse na área de estudos de corrosão. Também foi observado que as superfícies de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com terminações de oxigênio podem ter efeitos e implicações para a catálise, devido a fenômenos magnéticos e químicos.<sup>197</sup>

### 3.2 Sistema $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$

Os procedimentos de preparação do substrato de  $\text{Ag}(111)$  foram realizados de forma semelhante aos empregados no sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ . Na Figura 3.13 observa-se um espectro de XPS da superfície limpa e ordenada do substrato de  $\text{Ag}(111)$ . A ausência de sinal de C1s e a baixa intensidade de O1s comprovam a preparação de uma superfície limpa. A



Figura 3.14 mostra o padrão de LEED da estrutura cristalina Ag(111) – (1×1), excitado por elétrons com 60 eV de  $E_k$ .

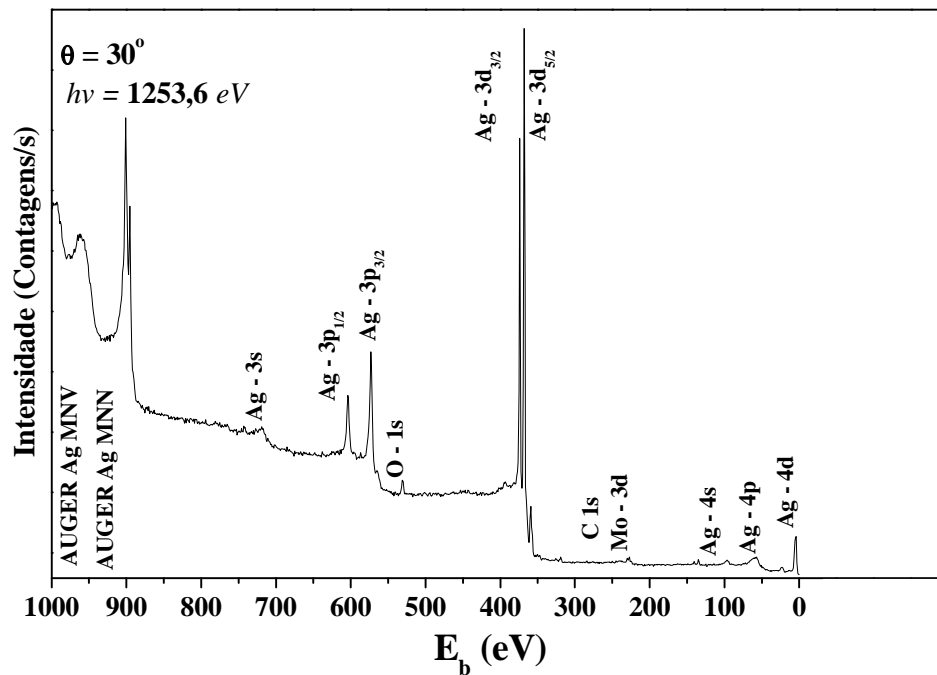


Figura 3.13: Análise de XPS do substrato de Ag(111) após vários ciclos de limpeza.

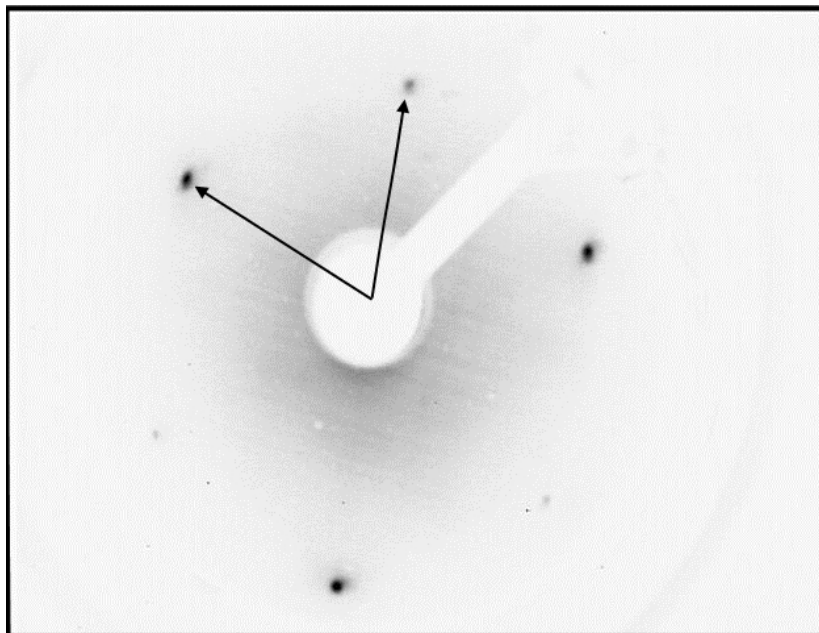


Figura 3.14: Padrão de LEED da superfície do substrato de Ag(111), com reconstrução da superfície(1x1).

Os procedimentos seguintes foram realizados de forma semelhante ao caso da formação do filme do sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ . A Figura 3.15 mostra o XPS e a Figura 3.16 mostra o padrão de LEED da superfície do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

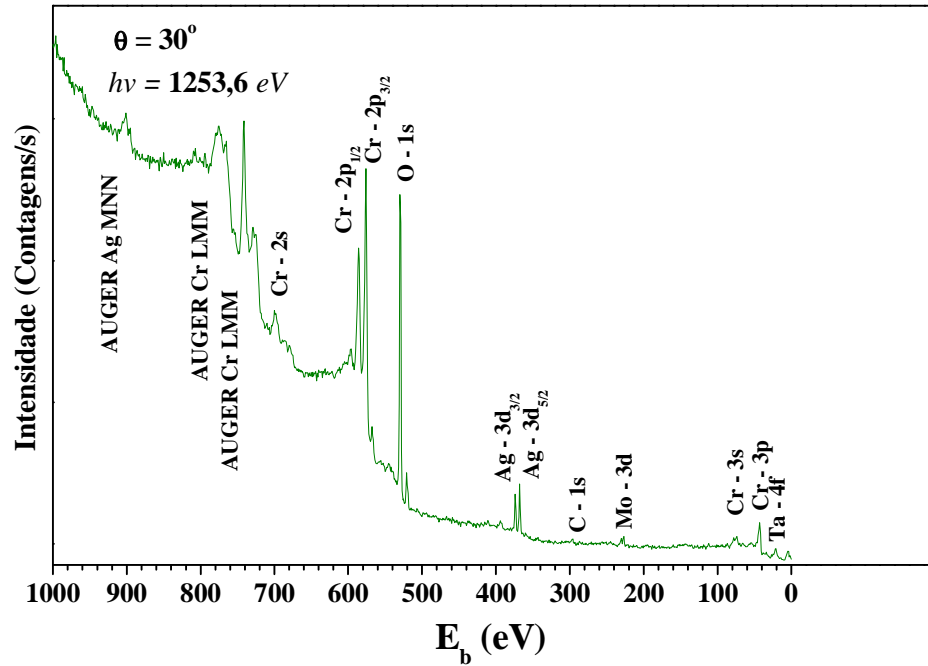


Figura 3.15: Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

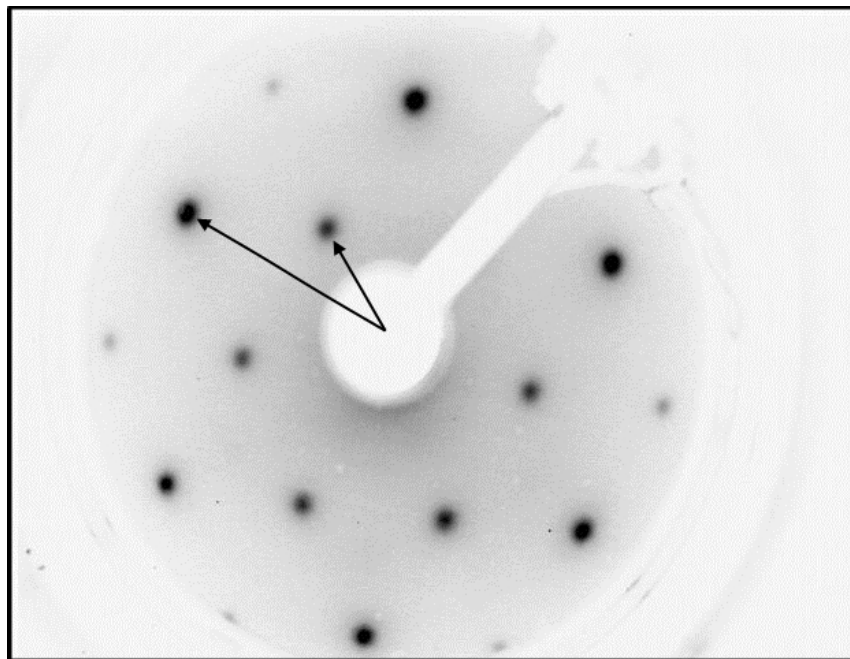
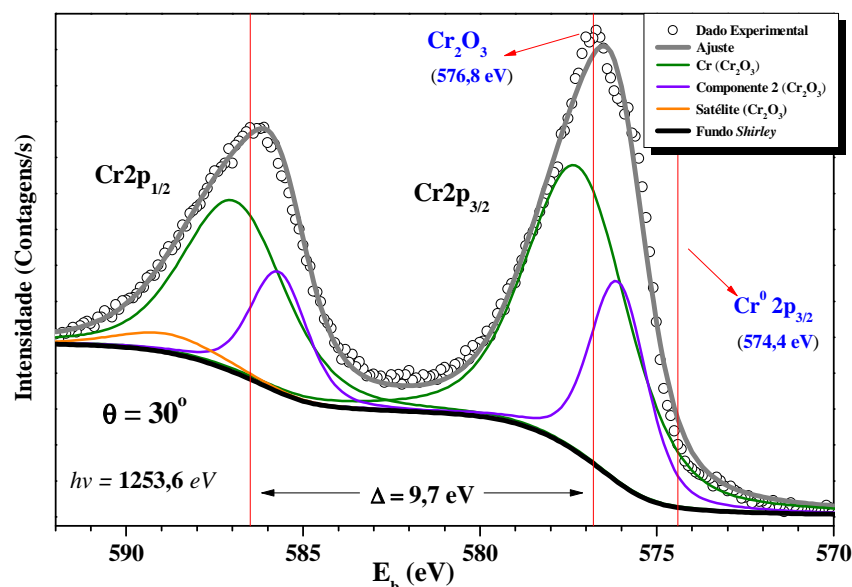


Figura 3.16 : Padrão de LEED da superfície do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície  $\text{Ag}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .

Há várias fases possíveis para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ .<sup>179-181</sup> Baseado no estudo de HRXPS, que é sensível às ligações químicas, observa-se (Figura 3.17) que se trata de filme um de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.17: HRXPS do Cr2p que comprova a formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Energia de ligação do Cr2p<sub>3/2</sub> em 576,8 eV é característica de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

A energia de ligação do Cr2p<sub>3/2</sub> no valor de 576,8 eV, e a diferença de energia entre os picos Cr2p<sub>3/2</sub> e Cr2p<sub>1/2</sub> é de 9,7 eV. Há trabalhos na literatura<sup>196, 204</sup> que mostram espectros de XPS da região do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com duas componentes aparentes. Este efeito é mais evidente para filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com espessuras consideradas "bulk". Há uma blindagem eletrônica se as transferências de cargas eletrônicas do oxigênio para os estados desocupados do Cr2p<sub>1/2</sub> e 2p<sub>3/2</sub> forem consideradas. Sendo assim, este efeito favorece uma interação que resulta em um acoplamento dos elétrons de valência do estado 3d do Cr, não totalmente ocupado, com o buraco do nível eletrônico 2p.<sup>204-205</sup> Isto modifica a energia de ligação e produz uma componente a mais no gráfico de XPS na região do Cr2p, no caso de utilização de fontes de excitação monocromatizada, e em certos casos um "ombro" no gráfico para o caso de fontes com excitação não monocromatizada.<sup>184</sup> A componente 2 na Figura 3.36 em 576 eV é referente a este efeito e foi aplicada para um melhor ajuste do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A estequiometria da superfície também foi averiguada, e a razão Cr/O é de 0,64 na superfície, que é consistente com a estequiometria do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>93, 186</sup> e comprova a formação de um filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>182-183</sup> Calcula-se a espessura do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em  $d = 30-40 \text{ \AA}$ , que foi o suficiente para evitar carregamento eletrônico na amostra.

A Figura 3.18 mostra um espectro de XPS da amostra Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), com os picos característicos do Pt, Cr, O, Ag e Mo pertencente ao porta amostra. A Figura 3.19 exhibe o padrão de LEED mostrando reconstrução da superfície  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , obtido usando

elétrons com 60 eV de  $E_k$ . Quanto mais definidos os pontos presentes no padrão de LEED, mais ordenado está o filme.

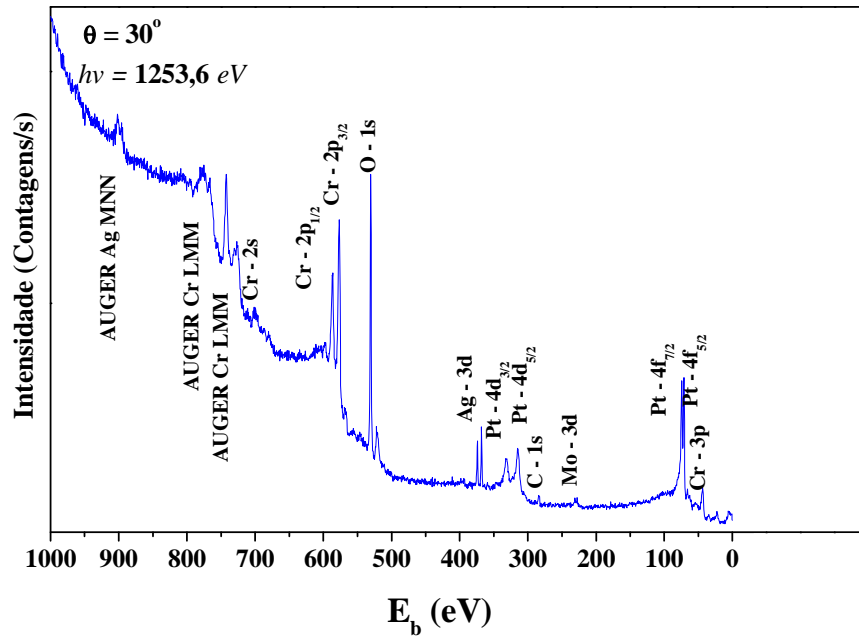


Figura 3.18: Espectro de XPS obtido após a evaporação de Pt.

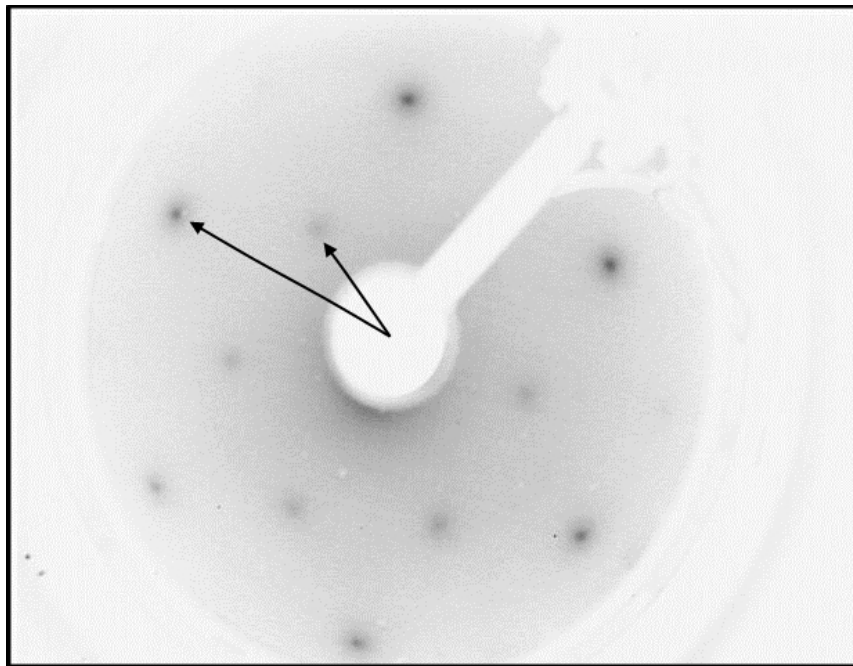


Figura 3.19: Padrão de LEED da superfície da  $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .

A baixa diferença entre os parâmetros de rede do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e a Pt, e o fato da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [0001] ter simetria "three-fold" são fatores que induzem o crescimento epitaxial da Pt na direção [111], (com a simetria "three-fold"). Em estudos de deposição de metais *fcc* sobre substratos tipo corundum na direção [0001], foram observados a formação de filmes na

direção [111].<sup>82, 206-207</sup> Aqui, a não formação de superestruturas no padrão de LEED, mostrado na Figura 3.19, e a visualização dos pontos referentes a reconstrução  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  é um indício de recobrimento parcial da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com uma possível formação de nano estruturas na superfície do óxido. Evidência que é reforçado devido ao comprimento de coerência do LEED ser de 10 a 20 nm.

Após a evaporação da Pt, foi primeiramente averiguado se a Pt estava sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Em alguns casos pode ocorrer a difusão do elemento depositado para o interior do substrato ou filme.

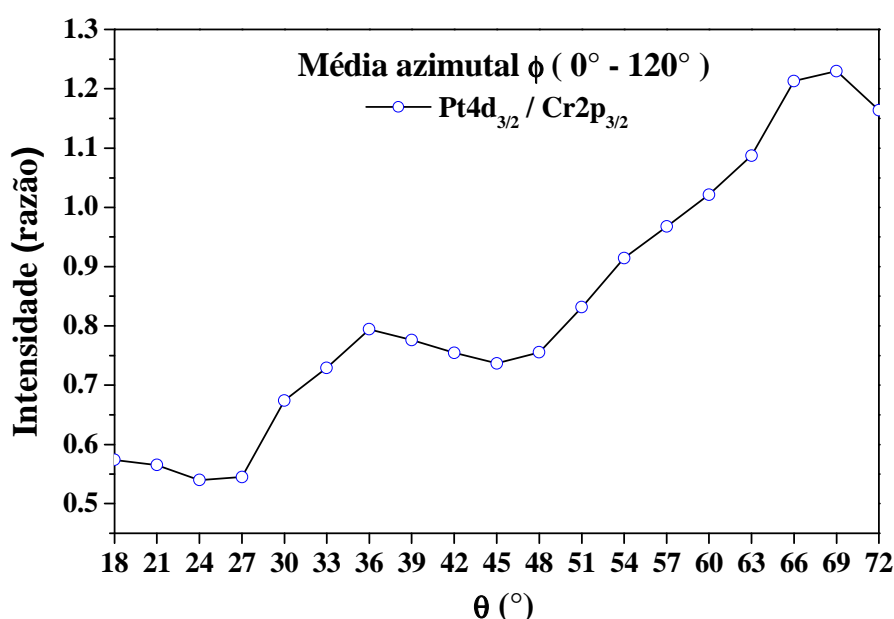


Figura 3.20: Razão das intensidades dos picos  $\text{Pt}4d_{5/2}$  e o  $\text{Cr}2p_{3/2}$ .

Observa-se na Figura 3.20 um gráfico da razão entre as intensidades dos sinais dos picos do  $\text{Pt}4d_{5/2}$  e do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  em função do ângulo  $\theta$ , realizado com a média azimutal dessas intensidades. Conforme se aumenta o ângulo  $\theta$ , maior a sensibilidade ao sinal de fotoelétrons emitidos pela superfície da amostra. Na Figura 3.20 observa-se um aumento da razão Pt/Cr para maiores valores de  $\theta$  (ângulos rasantes), mostrando que o sinal predominante provém da Pt. Estes dados mostram que há uma predominância de Pt na superfície em relação ao Cr, e conseqüentemente um indício de não ter ocorrido difusão da Pt para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Utilizando os dados de XPS foi possível realizar uma estimativa do fluxo de evaporação de Pt, sugerindo um fluxo de evaporação de 2 Å/hora, que corresponde a 0,9 ML/hora.

Após este procedimento, foi obtido um espectro de XPS da região Pt 4f.

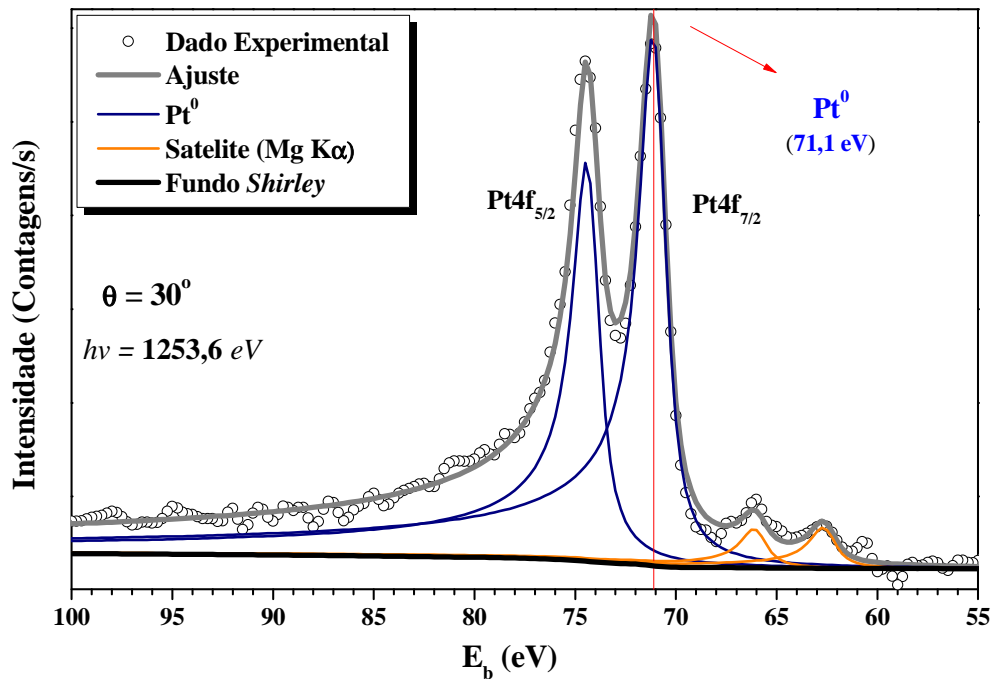


Figura 3.21: XPS do Pt4f com uma componente indicando a presença de Pt metálico.

Observa-se na Figura 3.21 o ajuste da região da Pt4f onde uma componente foi utilizada para o ajuste. Esta componente é referente a Pt<sup>0</sup> com energia de ligação em 71,1 eV.<sup>76, 208-209</sup>

### 3.2.1 Análise dos Padrões de XPD

Após a preparação do CM, foram realizadas medidas de XPD e gerados os padrões experimentais das regiões Pt4d<sub>5/2</sub>, com fotoelétrons de  $E_k$  de 939 eV (Figura 3.22 (a)), e Cr2p<sub>3/2</sub> com fotoelétrons de  $E_k$  de 674 eV (Figura 3.22 (b)). As medidas do Pt4d<sub>5/2</sub> e Cr2p<sub>3/2</sub> foram realizadas com fonte de Raios-X convencional ( $MgK\alpha = 1253,6$  eV). O critério de utilização do nível Pt4d para o XPD e não o Pt4f, se deve ao fato de haver uma sobreposição de picos do Cr 3s na região próxima a 71 eV, e assim esta sobreposição poderia modificar as intensidades de XPD para as medidas do Pt como emissor. Os pontos claros da Figura 3.22 representam uma maior contagem de fotoelétrons emitidos da superfície da amostra, detectado dos ângulos ( $\theta$ ,  $\phi$ ). Em todos os padrões de XPD são observados simetrias  $C_6$ , que são característicos da superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) e Pt(111) e está de acordo com o padrão de LEED observado.

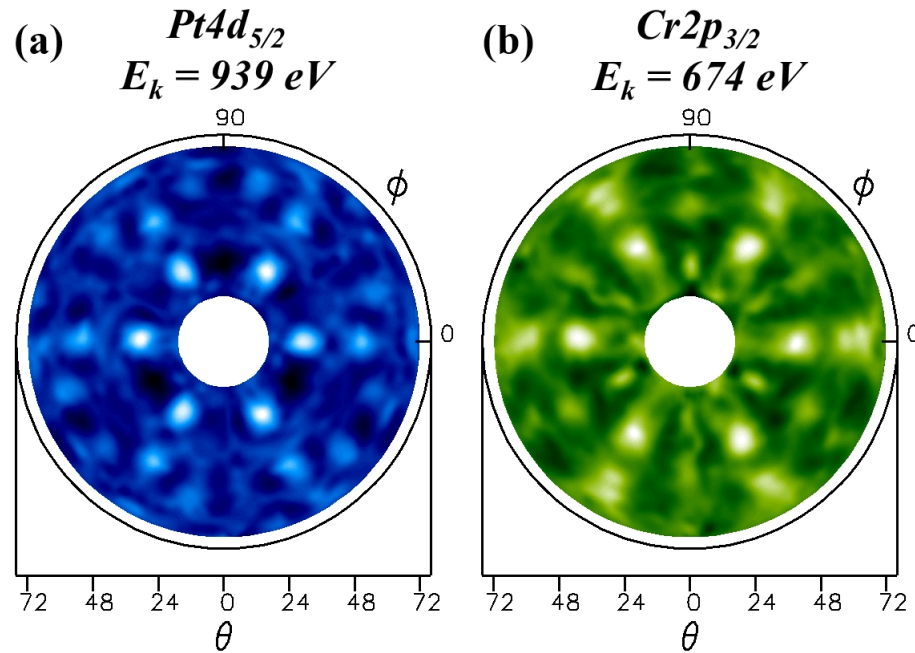


Figura 3.22: Padrões de XPD experimentais do CM Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), para as regiões (a) Pt4d<sub>5/2</sub> e (b) Cr2p<sub>3/2</sub>.

Após serem obtidos os padrões experimentais de XPD, foi averiguado a predominância de domínios cristalinos. Com o objetivo de verificar a influência de rotação de domínios da superfície, cálculos utilizando o pacote MSCD evidenciaram melhores valores para estruturas rodadas 60°. Assim, essa possibilidade foi considerada para os cálculos seguintes.

A seguir, foram realizados cálculos com o MSCD para determinar a quantidade de ML de Pt(111) no sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111). Nesta etapa foram propostos modelos que possuíssem átomos de Pt com estrutura *hcp* e outros com estrutura *fcc*.

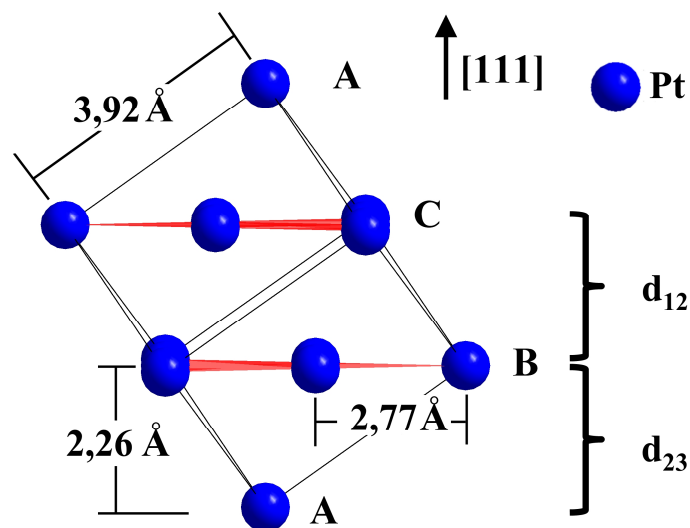


Figura 3.23: Célula unitária *fcc* da Pt com empacotamento ABCA na direção de crescimento [111].

A Figura 3.23 mostra a célula unitária *fcc* da Pt, com empacotamento *ABCA* e as distâncias "bulk" propostas para as simulações. As distâncias interplanares das ML propostas foram de 2,26 Å, e a distância lateral dos átomos de Pt foi de 2,77 Å. A Tabela 6 mostra de forma resumida os modelos propostos, considerando os átomos de Pt, Cr como emissores de fotoelétrons, e os respectivos fatores  $R_a$  obtidos.

**Tabela 6: Modelos estruturais propostos para simulação e os valores dos fatores  $R_a$  obtidos.**

Modelo (ML de Pt)	Estrutura (átomos de Pt)	Empacotamento (estrutura do Pt)	$R_a$ Emissor Pt4d <sub>5/2</sub>	$R_a$ Emissor Cr2p <sub>3/2</sub>
1 ML		A	1,039	0,5401
2 ML	<i>fcc</i>	AB	0,8456	0,5893
2 ML	<i>hcp</i>	AC	0,8391	0,5907
3 ML	<i>hcp</i>	ABA	0,6595	0,8217
3 ML	<i>fcc</i>	ABC	0,4229	0,5647
3 ML	<i>fcc</i>	ACA	0,6482	0,7898
3 ML	<i>fcc</i>	ACB	0,3964	0,6529
4 ML	<i>fcc</i>	ABCA	0,695	0,710
4 ML	<i>fcc</i>	ACBA	0,6829	0,6671
4 ML	<i>fcc</i>	ACBC	0,6781	0,6774
4 ML	<i>fcc</i>	ACAC	0,7916	0,8818
4 ML	<i>fcc</i>	ABAB	0,8227	0,8592
5 ML	<i>fcc</i>	ABCAB	0,7035	0,6551
6 ML	<i>fcc</i>	ABCABC	0,6234	0,6542

Para simplificar a visualização dos resultados obtidos, foi realizado um gráfico da média dos fatores  $R_a$ . A média foi obtida considerando os valores de  $R_a$  para os emissores Pt referentes a cada quantidade de ML, sem distinção de estrutura. A Figura 3.24 mostra a média dos fatores  $R_a$  obtida com os valores da Tabela 6.



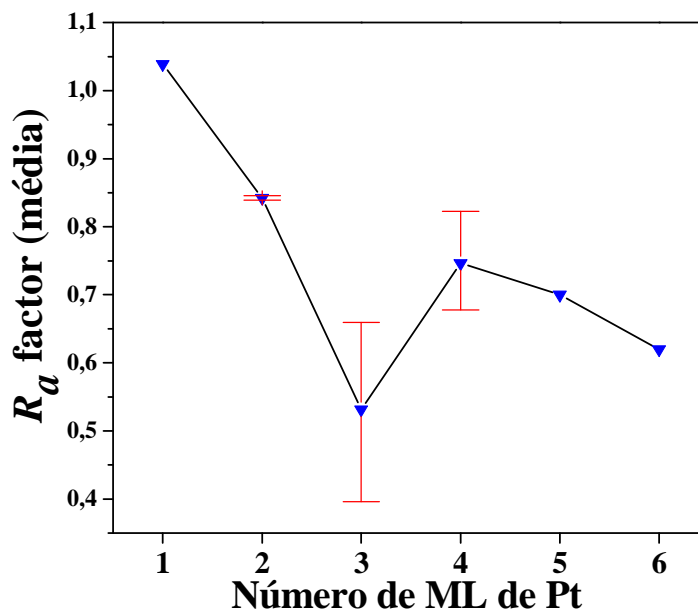


Figura 3.24: Fator  $R_a$  da estrutura de Pt em função do número de ML.

Observa-se na Figura 3.24 que a média dos fatores  $R_a$  mostra um mínimo situado em 3 ML de Pt. Sendo assim, provavelmente o sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) tenha 3 ML de Pt na superfície.

O modelo mais provável para representar a superfície do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, baseado nas evidências mostradas até agora, é o modelo de 3ML de Pt. Para este modelo há duas hipóteses propostas, uma com Pt na estrutura *fcc* e a outra *hcp*. A Tabela 6 mostra os fatores  $R_a$  para os modelos de 3 ML e observa-se que para os emissores Pt e Cr existe uma diferença consideravelmente menor do fator  $R_a$  das estruturas *fcc* em relação as estruturas *hcp*. Sendo assim foram considerados para os cálculos seguintes os modelos das estruturas de 3ML *fcc*.

Realizou-se um estudo para verificar a predominância da estrutura com empacotamento *ABC* ou *ACB*. As simulações por XPD, com objetivo de elucidar qual é a estrutura que melhor representa a superfície do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não mostraram evidências claras de distinção entre os empacotamentos *ABC* ou *ACB* da Pt, efeito que pode estar relacionado com a coexistência de domínios rotados 60°. Assim, ambas as estruturas foram selecionadas para a etapa seguinte, com o objetivo de refinar os parâmetros estruturais e não estruturais.

Antes de iniciar a relaxação dos parâmetros estruturais, foram realizadas relaxações dos parâmetros não estruturais,  $T_D$  e  $V_0$ . Para o caso da simulação, utilizando a Pt como emissor de fotoelétrons. Esta relaxação foi realizada com passo 1 eV, com o valores entre 5 a 20 eV para o  $V_0$ , e com passo de 2 K, com valores entre 150 a 270 K para  $T_D$ .

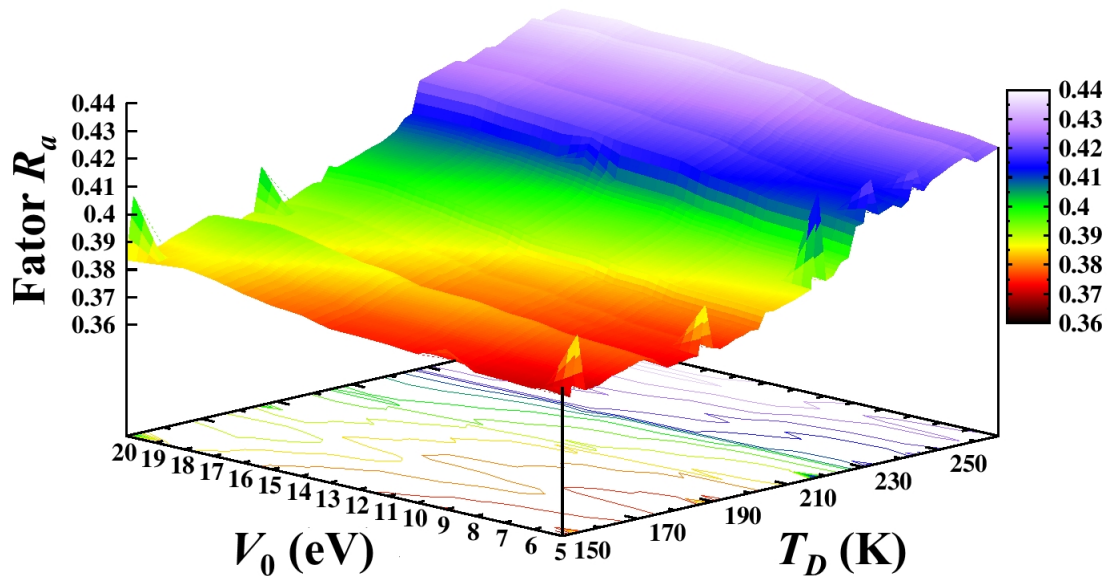


Figura 3.25: Mapa de contorno do potencial interno e temperatura de Debye em função do fator  $R_a$ .

Observa-se na Figura 3.25 a variação do fator  $R_a$  em função do  $V_0$  e  $T_D$ . Para regiões do gráfico com valores do  $V_0$  entre 15 a 20 eV, e 210 a 270 K para  $T_D$ , há um aumento do fator  $R_a$ . Para valores do  $V_0$  entre 5 a 10 eV, e 150 a 210 K para  $T_D$ , há uma diminuição do fator  $R_a$ . Baseado nos resultados mostrados nesta otimização dos parâmetros estruturais, os valores utilizados para as posteriores relaxações foram de 5 eV para o  $V_0$  e 170 K para  $T_D$ , que é semelhante ao valor de  $T_D$  para a componente de superfície para o plano (111) ( $T_{D \text{ superfície}} = 1/\sqrt{2} T_{D \text{ bulk}}$ ).<sup>210</sup> Para o caso do Cr como emissor de fotoelétrons foi utilizado o valor de  $T_D = 630$  K, igual ao valor "bulk" ( $T_D = 630$  K).<sup>195</sup>

Estudos posteriores tiveram a intenção de evidenciar a terminação da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , propondo modelos que consideravam uma estrutura corundum e parâmetro de rede de 4,9607 Å, com as distâncias interplanares referentes às terminações  $AaBCb$ ,  $aBCbA$ ,  $BCbAB$ . Esses estudos não evidenciaram de forma significativa qual era a terminação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e para obter conclusões mais específicas sobre a terminação da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , seriam necessários estudos complementares com outras técnicas experimentais. Baseando-se em estudos realizados sobre a superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,<sup>59, 61, 91, 195</sup> a terminação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  utilizada para montar a interface Pt/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi  $AaBCb$  com terminação de Cr.

A seguir, foram realizadas as relaxações para os parâmetros estruturais dos modelos de 3ML de Pt. Os parâmetros estruturais utilizados para a relaxação foram  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , pertencentes à estrutura do Pt[111] (Figura 3.23), e  $d_{34}$ , pertencente à estrutura do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [0001]. Esta varredura foi realizada com passo de 0,05 Å, iniciando com o valor de  $d_{12} = 1,59$  Å (-30%) a 2,93 Å (+30%); e para  $d_{23}$  (com passo de 0,05 Å) entre 0,64 Å (-31%) a 1,24 Å (+31,5%). As

relaxações destas distâncias interplanares foram realizadas e variadas ao mesmo tempo na procura do menor fator  $R_a$ , sendo utilizado como emissor a Pt.

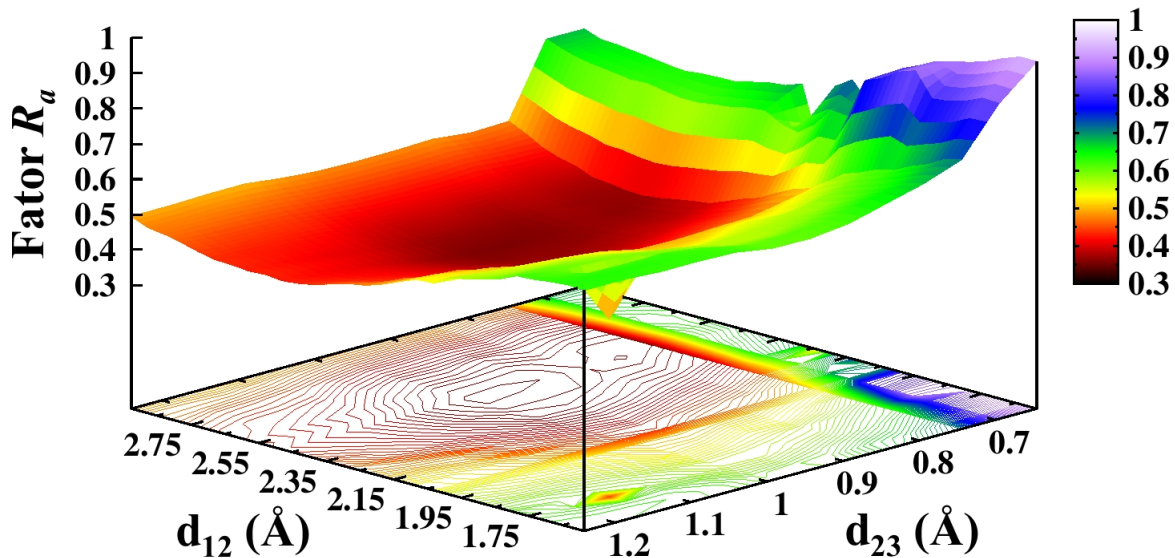


Figura 3.26: Mapa de contorno das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  em função do fator  $R_a$ .

Observa-se na Figura 3.26 a variação do fator  $R_a$  em função das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$ . Há um mínimo de fator  $R_a$  de 0,356 para as distâncias interplanares:  $d_{12}$  (Pt-Pt) = 2,48 Å, que corresponde à expansão de +9,5% em relação ao "bulk" Pt. Para a  $d_{23}$  (Pt-Pt/Cr) = 0,95 Å, que corresponde à contração de 58% em relação ao valor "bulk" Pt. Já para as outras regiões do gráfico, observa-se um aumento do fator  $R_a$ , indicando que há somente uma região de distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$  com valor mínimo de  $R_a$ . A distância interplanar  $d_{34}$  obteve o resultado de  $d_{34}$  (Pt/Cr-O) = 0,89 Å, que corresponde a uma contração de 5,2 % em relação distância interplanar "bulk" do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Em seguida, foi averiguado se este indicativo era coerente. Utilizaram-se os valores obtidos na relaxação das distâncias  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  e  $d_{34}$  e simulou-se o modelo de 3ML de Pt, considerando agora os átomos de Cr como emissores. O valor do fator  $R_a$  para este caso foi de 0,528, obtendo uma queda do fator  $R_a$  em relação ao valor "bulk" (0,564).

A seguir realizou-se a relaxação das distâncias laterais dos átomos de Pt, no plano [111], da primeira e da segunda camada atômica da superfície do modelo Pt/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e utilizando os valores das distâncias interplanares obtidas nas relaxações anteriores. Esta relaxação foi realizada em forma de varredura das distâncias laterais Pt-Pt no plano (111) para a 1ª e 2ª ML, em função do fator  $R_a$ . Para este cálculo, foi utilizado como átomo emissor a Pt. Esta varredura teve passo de 0,01 Å iniciando com o valor de 2,74 Å a 3,08 Å. O valor utilizado para estas simulações para o caso da 3ª ML foi fixado em 2,86 Å.

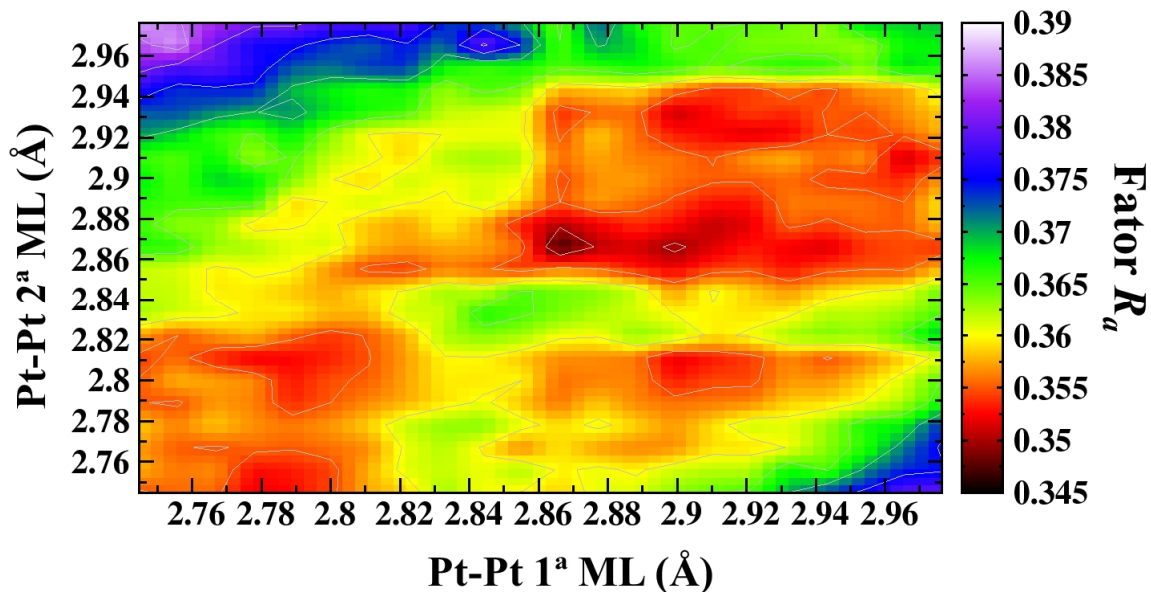


Figura 3.27: Fator  $R_a$  em função das distâncias laterais dos átomos de Pt(111) da 1ª e 2ª monocamadas para o modelo de 3 ML de Pt.

Observa-se um mínimo na Figura 3.27 em torno de 2,87 Å para a distância lateral da 1ª e 2ª ML, com um fator  $R_a$  de 0,346. Esta distância é semelhante a distâncias O-O do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2,86 Å),<sup>211</sup> propostas para a simulação. Outro mínimo na região da distância de 2,79 Å também é visualizado na Figura 3.27. Esta distância é próxima da distância Pt-Pt (111)  $a_{\parallel}$  = 2,77 Å. Isto mostra a possibilidade dos átomos de Pt(111) assumirem distâncias laterais semelhantes às distâncias laterais dos átomos de Cr na superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com valor proposto de 2,86 Å.

Após este procedimento, foi realizado um estudo com o objetivo de verificar a porcentagem de cobertura de 3ML de Pt sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Este estudo foi realizado utilizando a combinação linear de duas estruturas modelo, uma representando uma cobertura de 100% de 3ML de Pt (Pt/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), e outra representando uma cobertura 0% de 3ML de Pt ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). A combinação linear foi realizada com o cálculo de MSCD para o átomo emissor Cr.

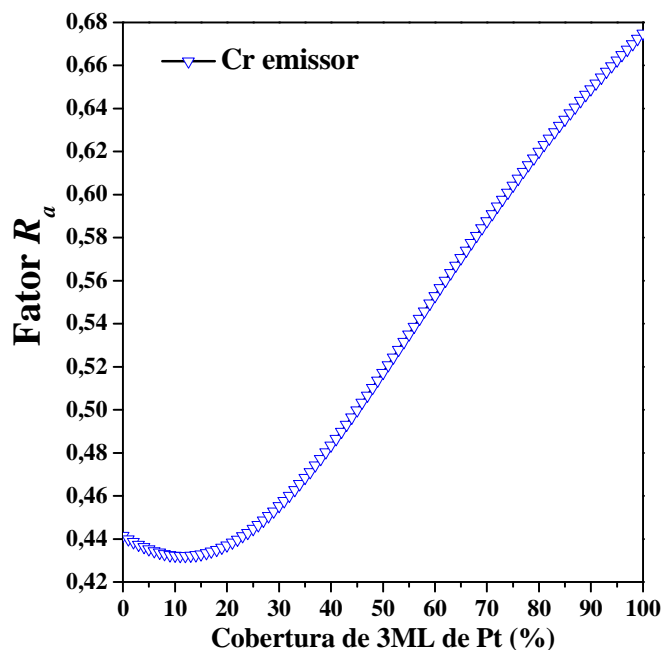


Figura 3.28: Fator  $R_a$  em função da porcentagem de cobertura de 3ML de Pt sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A Figura 3.28 apresenta um gráfico da porcentagem da cobertura de 3ML de Pt sobre a superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O gráfico indica um mínimo do fator  $R_a$  em 15% de cobertura. Isso sugere que não houve cobertura total do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e que provavelmente ocorreu formação de estruturas 2D ou 3D de Pt, uma evidência já sugerida pelo padrão de LEED (Figura 3.19).

### 3.2.2 Discussão dos Resultados

Nossos resultados de XPD apontam para o modelo estrutural de Pt de 3ML como sendo o mais provável. Para efeito de comparação, a Tabela 7 mostra a variação percentual das distâncias interplanares da Pt[111] para cinco modelos estruturais propostos na literatura, juntamente com os nossos resultados:

**Tabela 7: Resultados teóricos e experimentais da relaxação das distâncias interplanares da Pt[111]. Os resultados são fornecido em porcentagem de mudança em relação ao Pt "bulk". Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente.**

Distâncias Interplanares	Autores					
	Haftel <i>et al.</i> <sup>212</sup>	Crljen <i>et al.</i> <sup>213</sup>	Wan <i>et al.</i> <sup>86</sup>	Zólyomi <i>et al.</i> <sup>214</sup>	Van Hove <i>et al.</i> <sup>215</sup>	Este trabalho (relaxação Pt[111] $d_{12}$ e $d_{23}$ )
$d_{12}$	3,5 %	1,0%	1,08%	0,99%	1,0%	(+9%)
$d_{23}$	-2,3%	X	-0,03%	-0,49%		(-58%)

Para o caso da distância interplanar  $d_{12}$ , observa-se que o resultado (9% de expansão) mostra a tendência de expansão desta distância interplanar, bem como os trabalhos apresentados<sup>86, 88, 90, 212-215</sup> sugerindo expansão da  $d_{12}$ , variando entre 1% a 3,5%. Para o caso da distância interplanar  $d_{23}$ , três<sup>86, 212, 214</sup> trabalhos apresentados resultam em contração, que varia até 2,3%. Já os resultados obtidos neste trabalho sugerem uma contração de  $d_{23}$  em -58% em relação ao valor "bulk" da Pt, valor que é semelhante à distância Cr-O no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,94 Å). Os valores obtidos na literatura mostram um comportamento de expansão e contração semelhante ao deste trabalho, porém os trabalhos teóricos e experimental apresentados não consideram algumas camadas atômicas de metal sobre óxido, o que pode mostrar discrepância nos valores, comparado a este trabalho. Benamara *et al.*<sup>82</sup> em seus estudos de Pt sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostra um gráfico da distância interplanar em função da espessura de deposição de Pt ( Figura 1.5 (d)), sendo que para menores espessuras de Pt menores há uma tendência de grandes modificações das distâncias interplanares da superfície em relação às distâncias "bulk" do metal, observadas também em outros estudos.<sup>79-80</sup>

Os resultados obtidos neste trabalho para a distância lateral Pt-Pt no plano (111) foi de 2,87 Å. A Pt possui um parâmetro de rede  $a = 3,9231 \text{ \AA}$ ,<sup>216</sup> e a distância lateral Pt-Pt no plano (111) para valor "bulk" é de 2,77 Å ( $a_{\parallel} = a/\sqrt{2}$ ). A distância lateral do O-O do  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  proposta para as simulações foi de 2,86 Å.<sup>211</sup> Uma possível explicação para descrever o crescimento, baseado no modelo proposto, seria o crescimento epitaxial da Pt sobre o filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , onde os átomos de Pt iniciam a nucleação ocupando de forma substitucional os sítios do Cr na formação da 1ª ML, a seguir seguem o crescimento epitaxial na direção [111]. Como são somente algumas ML de Pt sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , espera-se que o substrato induza modificações na distância lateral, de forma que a distância Pt-Pt assuma valores semelhantes ao do substrato. Benamara *et al.*<sup>82</sup> em seu estudo mostrou a possibilidade de contração de  $\approx 0,5\%$  das distâncias laterais do Pt-Pt sobre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de forma que a diferença do parâmetro de rede

lateral do Pt para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é de -0,95%. Em outros estudos também foram observados variações de distância lateral Pt-Pt.<sup>79-80</sup>

Em vários estudos de deposição de Pt sobre óxidos metálicos se constata a predominância de crescimento na forma de filmes não contínuos,<sup>78, 82</sup> que é observada para filmes com espessuras de 40 Å utilizando a temperatura do substrato entre 550 °C a 650 °C.<sup>78</sup> Um estudo de deposição de Pt sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou o início de formação de um filme contínuo somente para espessuras de 50 Å de Pt, sendo que para espessuras de 30 Å não se constatou continuidade do filme. Baseado nestes estudos e nas simulações de MSCD, descreve-se o modelo de crescimento com uma nucleação inicial dos átomos de platina, e também o início de coalescência das NPs. Com a aplicação do tratamento térmico, espera-se a coalescência das NPs de Pt e o aumento da ordem cristalina. Nossos resultados apontam para um modelo de cobertura de Pt de aproximadamente de 15% de Pt sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Benamara *et al.*<sup>82</sup> faz uma estimativa de tamanho de nanopartículas em função da cobertura nominal de Pt sobre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com o auxílio de imagens de HRTEM. Para espessuras de 5 Å, foram constatados o tamanho predominante de 7,4 nm, com uma cobertura 40%.

As simulações deste sistema foram realizadas para ambos os casos, uma sendo estrutura da Pt com empacotamento *AB*, e outra com empacotamento *AC*. Não obtivemos distinção de qual é a predominante, um efeito que pode estar relacionado com a coexistência de domínios com rotação de 60° propostos para a simulação, e assim, consideram-se as duas possibilidades para descrever o experimento.

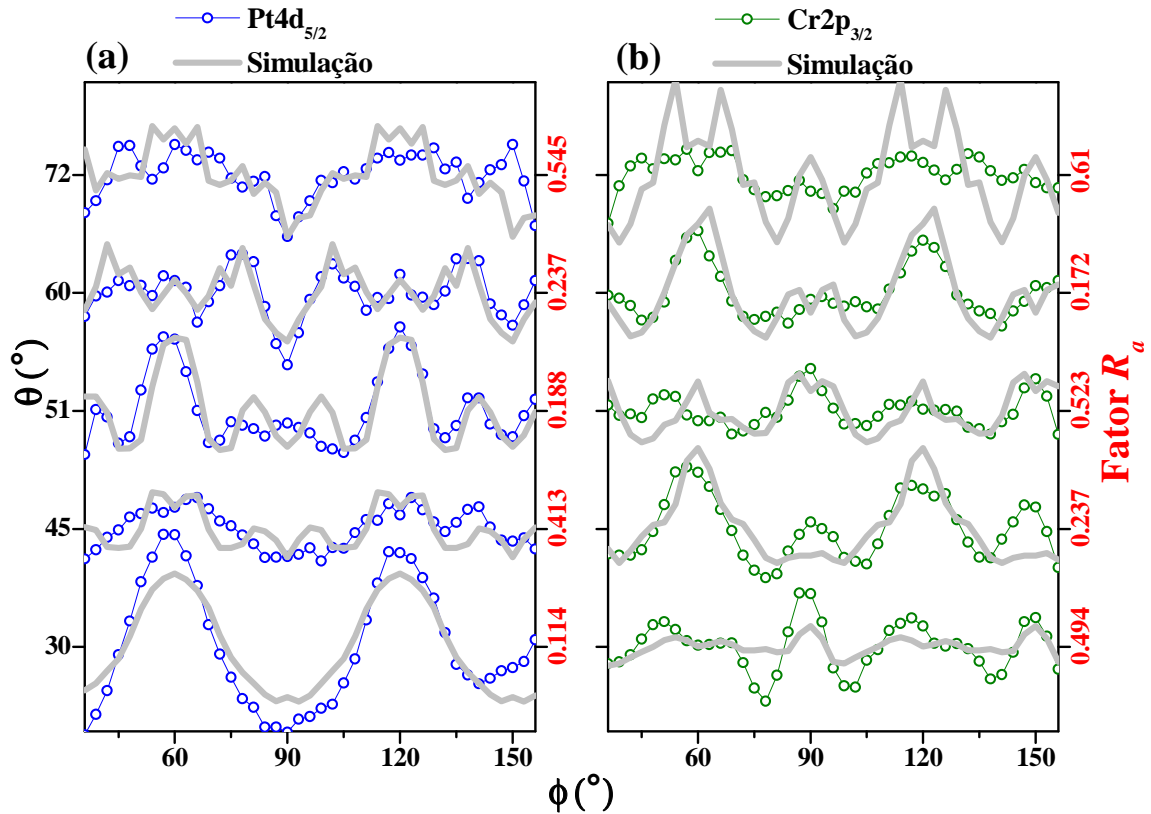


Figura 3.29: Medida experimental (pontos abertos) e simulação (linha sólida) para varreduras azimutais considerando fotoelétrons dos níveis (a) Pt4d<sub>5/2</sub> e (b) Cr2p<sub>3/2</sub>.

A Figura 3.29 (a) e (b) mostra a comparação entre medidas experimentais e simulação, das curvas azimutais (para ângulos  $\theta = 30^\circ, 45^\circ, 51^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ ), para os emissores Pt e Cr. A comparação mostra boa concordância evidenciada pelo fator  $R_a$  para os vários ângulos, com maior sensibilidade ao "bulk" ( $\theta = 30^\circ, 45^\circ$ ), e à superfície ( $\theta = 60^\circ, 72^\circ$ ).



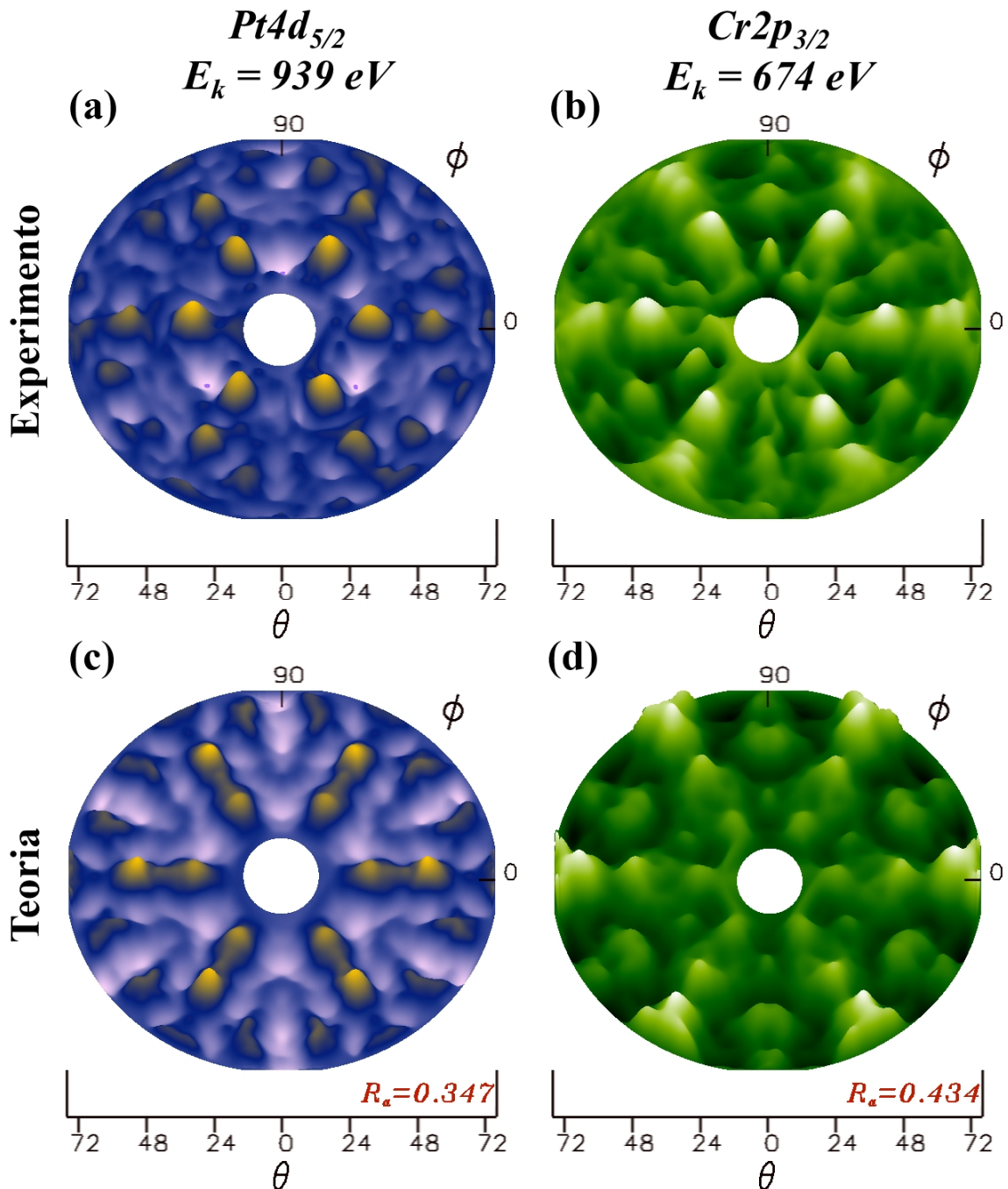


Figura 3.30: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Pt e (b) Cr. Padrões de XPD teóricos da (c) Pt e (d) Cr.

A Figura 3.30 (a) mostra o padrão de XPD experimental, em comparação com o padrão de XPD teórico (Figura 3.30 (c)) considerando todos os ângulos polares analisados ( $\theta = 18^\circ\text{-}72^\circ$ ), obtidos com as distâncias interplanares e laterais calculadas neste trabalho, e seu respectivo fator  $R_a$  de 0,347 para o emissor Pt. A Figura 3.30 (b) mostra o padrão de XPD experimental, em comparação com o padrão de XPD teórico (Figura 3.30 (d)), obtido com as distâncias interplanares e laterais calculadas neste trabalho, considerando uma cobertura de

15% da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e seu respectivo fator  $R_a$  de 0,434 para o emissor Cr. Em todos os padrões de XPD simulados observa-se a mesma simetria em relação ao experimental. Para o caso da Pt e Cr como emissor, considerando o fator  $R_a$  se observa uma concordância razoável entre teoria e experimento, possivelmente devido a não homogeneidade da cobertura de Pt.

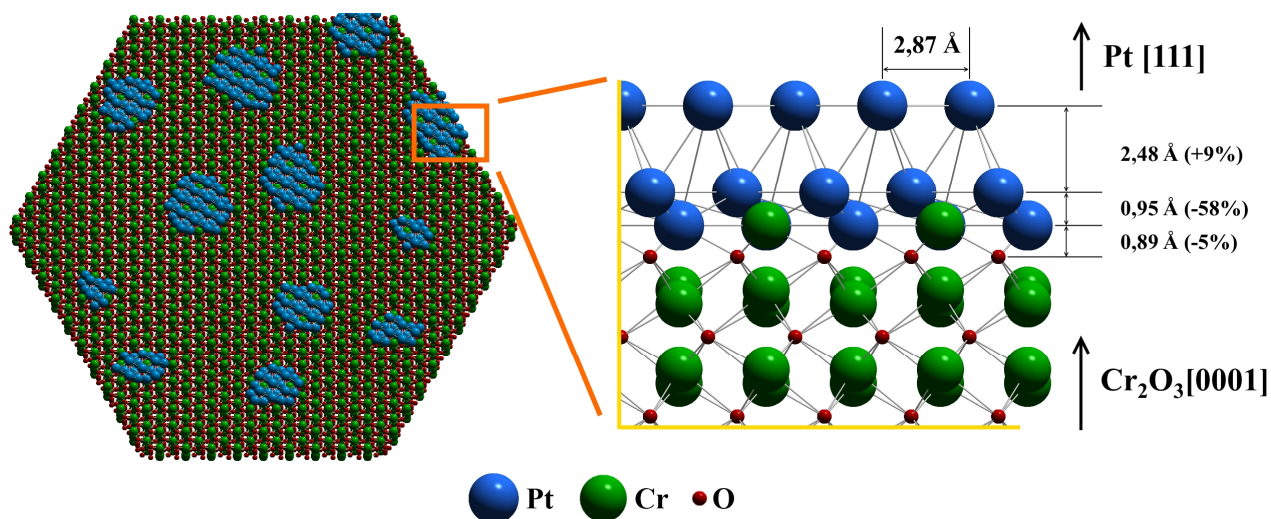


Figura 3.31: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares e a lateral da Pt(111) calculadas da superfície do Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 3.31 mostra o modelo proposto de cobertura, evidenciando o recobrimento parcial da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com 3ML de Pt. Também a Figura 3.31 mostra o valor da distância lateral (Pt-Pt) e das distâncias interplanares da superfície da Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas neste trabalho. Distâncias interplanares da Pt[111] indicam expansão e forte contração, com a distância lateral (Pt-Pt) no valor de 2,87 Å. Modificações na interface Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também são observadas. Nosso modelo indica que as nanoestruturas de Pt se ajustam epitaxialmente sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , onde os átomos de Pt ocupam de forma substitucional os sítios dos átomos de Cr, e após a formação da 1ª ML continua o crescimento epitaxial na direção [111].

NPs de Pt são amplamente estudadas desde a década de 70 devido às suas propriedades de oxidar CO por O<sub>2</sub>, desempenhando um papel fundamental no controle de emissão de poluentes.<sup>217</sup> Recentemente esta propriedade das NPs de Pt tem tido grande interesse de estudo, na aplicação de células de combustível, objetivando a oxidação de CO, que estão em excesso com gás de H<sub>2</sub>.<sup>218-219</sup> Até o momento, contudo, os fatores que propiciam a atividade catalítica, e os mecanismos de oxidação estão sendo discutidos em trabalhos na literatura.<sup>220-221</sup> Estudo recente, abordando aspectos estruturais, como a variação do tamanho das NPs com 1, 2, 4 e 6 nm de Pt, mostrou que reações de oxidação de CO na superfície das NPs de Pt

estão mais relacionadas com o estado de oxidação das NPs de Pt, do que sítios ativos ou arestas das superfícies.<sup>222</sup> Porém, em outro estudo recente utilizando superfícies vicinais de Pt(332) e Pt(557), foi observado um aumento na absorção de CO para a superfície Pt(332) em relação a Pt(557), evidenciando que cantos com arranjos atômicos triangulares, pertencentes ao plano de superfície (111), são mais eficientes que cantos com arranjos atômicos quadrados, pertencentes a plano de superfície (001).<sup>223</sup> Já foi observado que óxidos de metais de transição podem aumentar a atividade catalítica das NPs,<sup>224</sup> porém também se observa que este fator está relacionado com a forma com que é preparado o sistema.<sup>225</sup> Assim, estudos estão sendo realizados com o objetivo de esclarecer fenômenos da atividade catalítica em superfícies complexas como os CMs, uma vez que tanto parâmetros estruturais e eletrônicos dos sistemas de CMs podem influenciar na atividade catalítica. Portanto, o conhecimento de parâmetros estruturais da superfície dos CMs a nível atômico é primordial para o entendimento de fenômenos relacionados à atividade catalítica observados teoricamente, e também em experimentos.<sup>226</sup>

### **3.3 Sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111)**

Para este sistema foi utilizado um monocristal de Pd com o objetivo de verificar a viabilidade de utilização de um outro substrato para a formação do óxido de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que a estrutura cristalina de Ag e Pd são *fcc* e com parâmetros de rede de 4,08 e 3,89 Å, respectivamente.

A Figura 3.32 mostra o XPS e a Figura 3.33 mostra o padrão de LEED da superfície limpa e ordenada do substrato de Pd(111), utilizando elétrons com 60 eV.

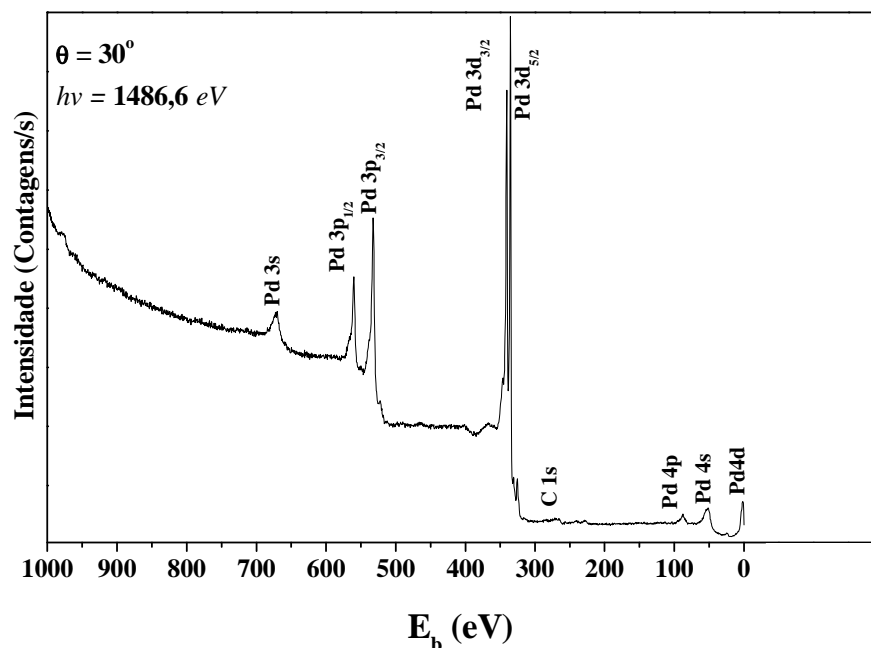


Figura 3.32: Análise de XPS do substrato de Pd(111) após vários ciclos de limpeza.

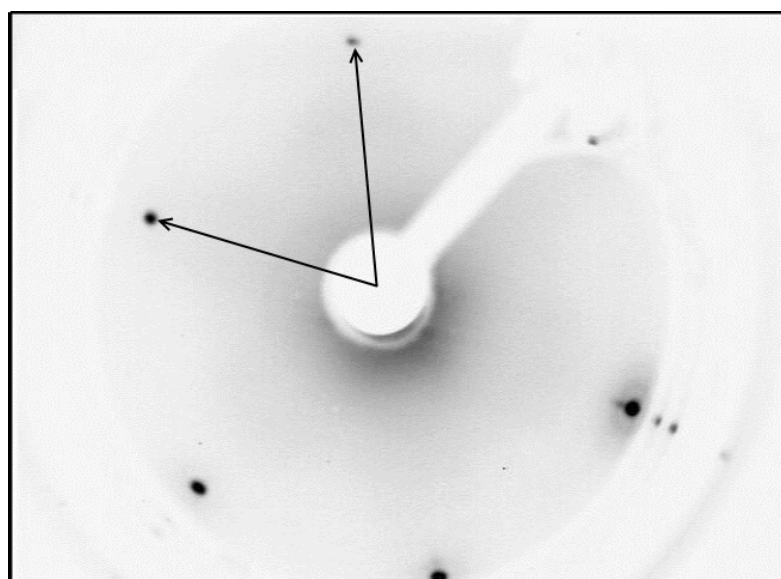


Figura 3.33: Padrão de LEED da superfície do substrato de Pd(111), com reconstrução da superfície(1x1).

Figura 3.34 mostra o XPS, e a Figura 3.35 mostra o padrão de LEED da superfície após a formação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , utilizando elétrons de 59 eV. Em ambos os casos não foram constatadas contaminações na superfície, tais como C.

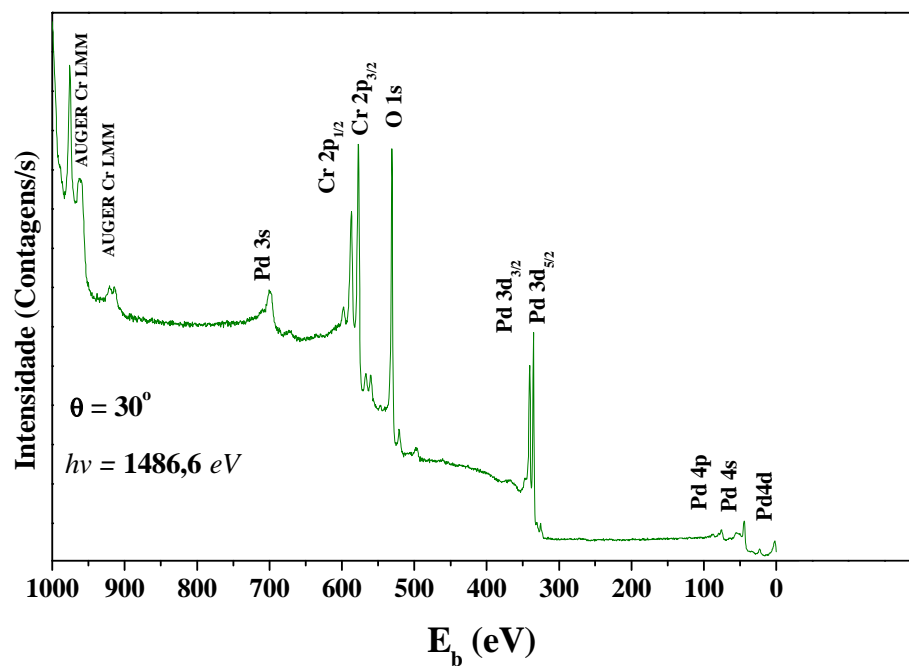


Figura 3.34: Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

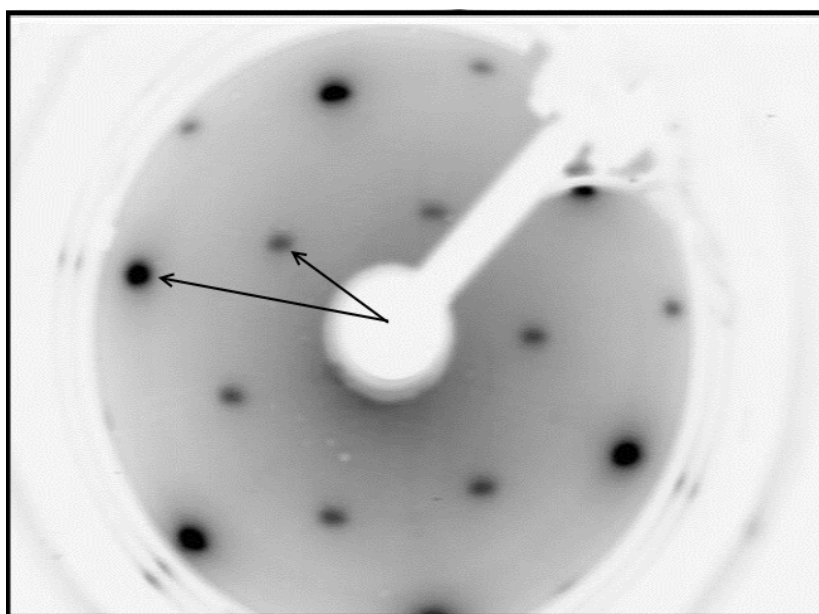


Figura 3.35: Padrão de LEED da superfície do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , com reconstrução da superfície  $\text{Pd}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ .

A Figura 3.36 mostra o HRXPS do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

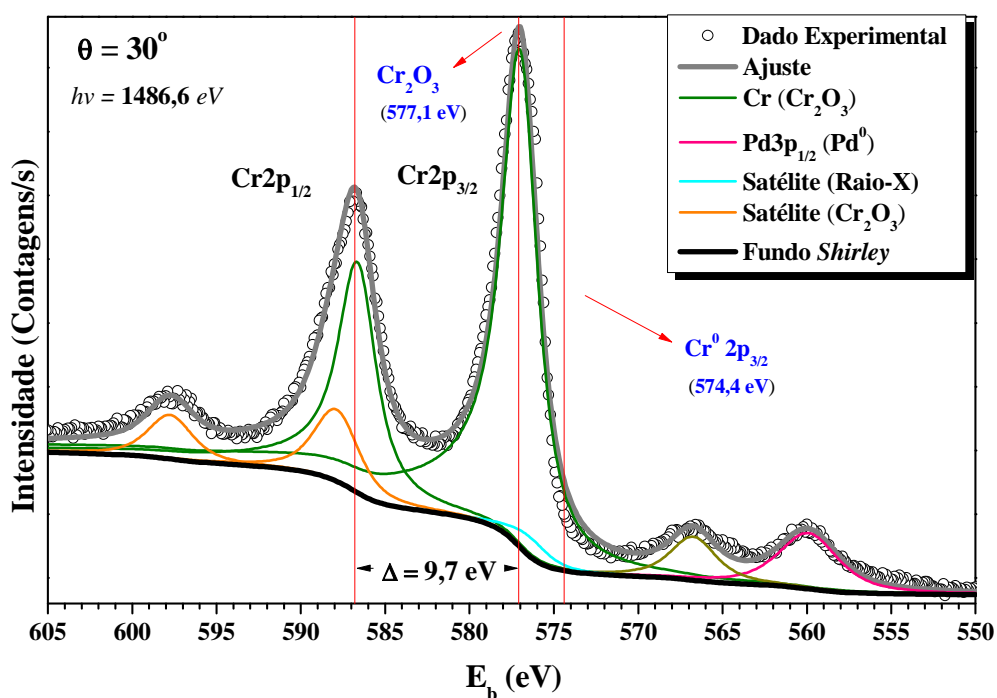


Figura 3.36: HRXPS do Cr2p mostrando a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  em 577,1 eV é característica de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A estequiometria da superfície também foi averiguada, considerando a média dos ângulos azimutais de XPS do Cr2p e O1s. A razão Cr/O é de 0,64 na superfície, que é consistente com a estequiometria do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,<sup>93, 186</sup> e comprova a formação de um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .<sup>182-183</sup> A espessura estimada do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é de  $d = 40\text{-}50 \text{ \AA}$ , que foi suficiente para evitar carregamento eletrônico na amostra.

Após a evaporação do Au, foi primeiramente averiguado se os átomos de Au estavam sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Em alguns casos pode ocorrer a difusão do elemento depositado para o interior do substrato ou filme.

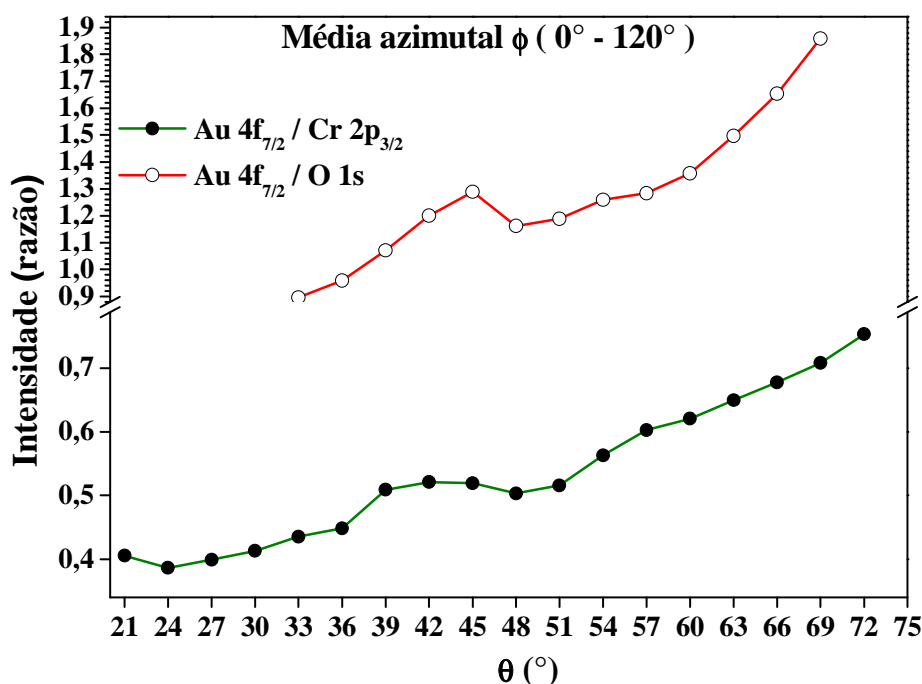


Figura 3.37: Razão das intensidades de emissão entre o  $Au4f_{7/2}$  e o  $Cr2p_{3/2}$ , e razão das intensidades de emissão entre o  $Au4f_{7/2}$  e o  $O1s$ .

Observa-se na Figura 3.37 um gráfico da razão entre as intensidades dos sinais dos picos do  $Au4f_{7/2}$  e do  $Cr2p_{3/2}$  (pontos), e  $Au4f_{7/2}$  e do  $O1s$  (círculos), em função do ângulo  $\theta$ , realizado com a média azimutal dessas intensidades. Conforme aumenta-se o ângulo  $\theta$ , maior a sensibilidade ao sinal de fotoelétrons emitidos pela superfície da amostra. Na Figura 3.37 observa-se um aumento da intensidade para maiores valores de  $\theta$  (ângulos rasantes), mostrando que o sinal predominante provém do Au. Estes dados mostram que há uma predominância de Au na superfície em relação ao Cr e O, e conseqüentemente um indício de não ter ocorrido difusão do Au para o  $Cr_2O_3$ . Assim como no caso da superfície do sistema  $Pt/Cr_2O_3/Ag(111)$ , o espectro de XPS não mostra sinais de contaminação.



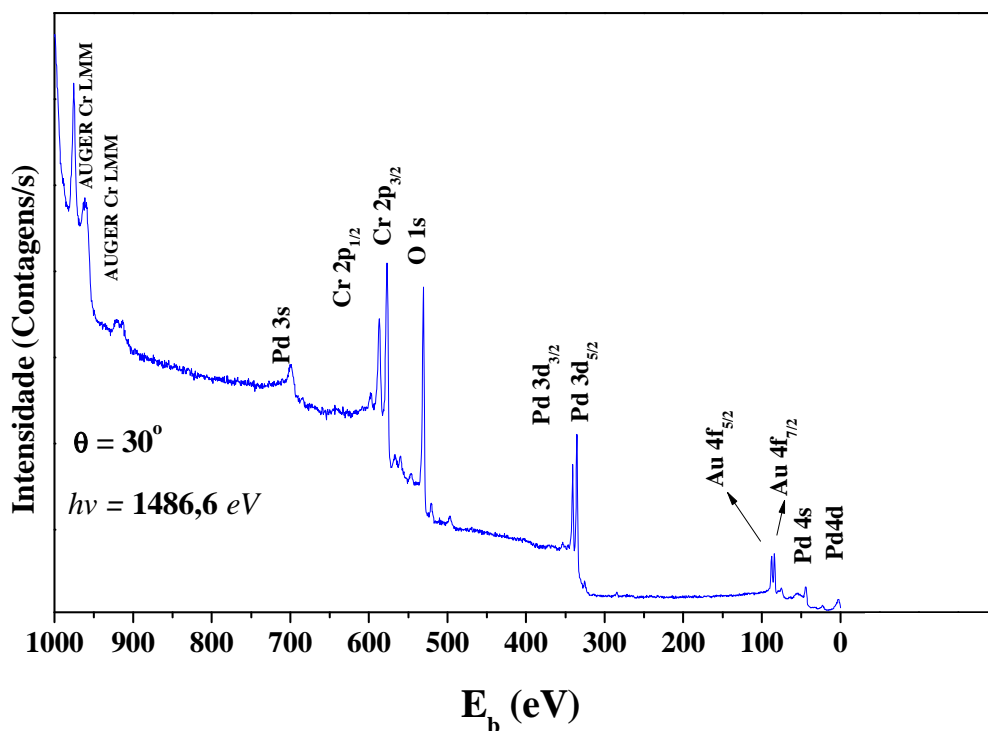


Figura 3.38: Espectro de XPS obtido após a evaporação do Au.

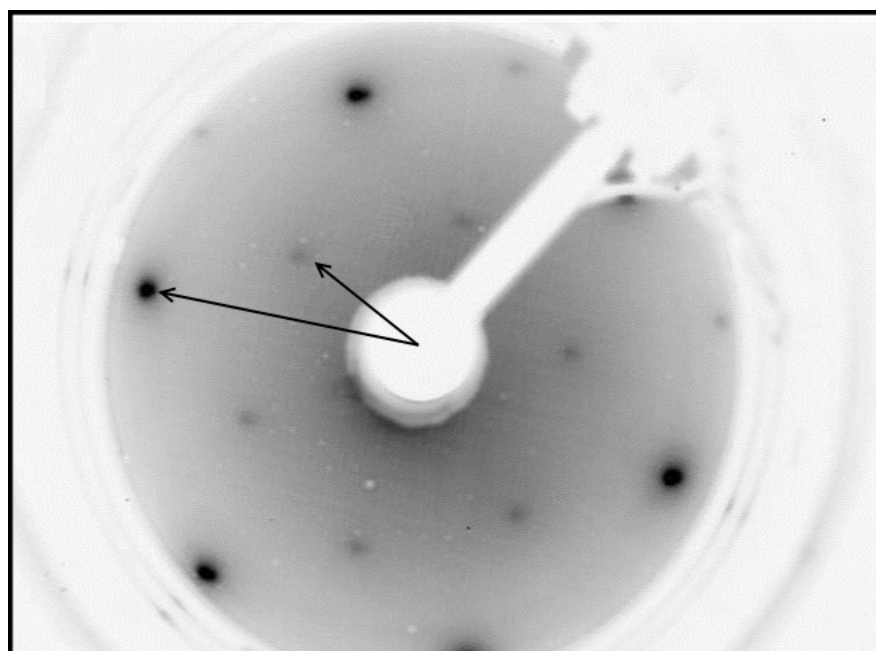


Figura 3.39: Padrão de LEED da superfície do Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), com reconstrução da superfície  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

Semelhante ao caso da superfície do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), o XPS da superfície do sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) (Figura 3.38) não mostra sinal de contaminação, e o padrão de LEED (Figura 3.39) mostra reconstrução  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  com indicio de crescimento epitaxial do Au sobre a superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) com crescimento epitaxial e possível



formação de nanoestruturas, uma vez que são somente visualizados pontos referente à reconstrução da estrutura da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e não são visualizados pontos extra.

Após este procedimento, foi obtido um espectro de XPS da região Au4f, em alta resolução.

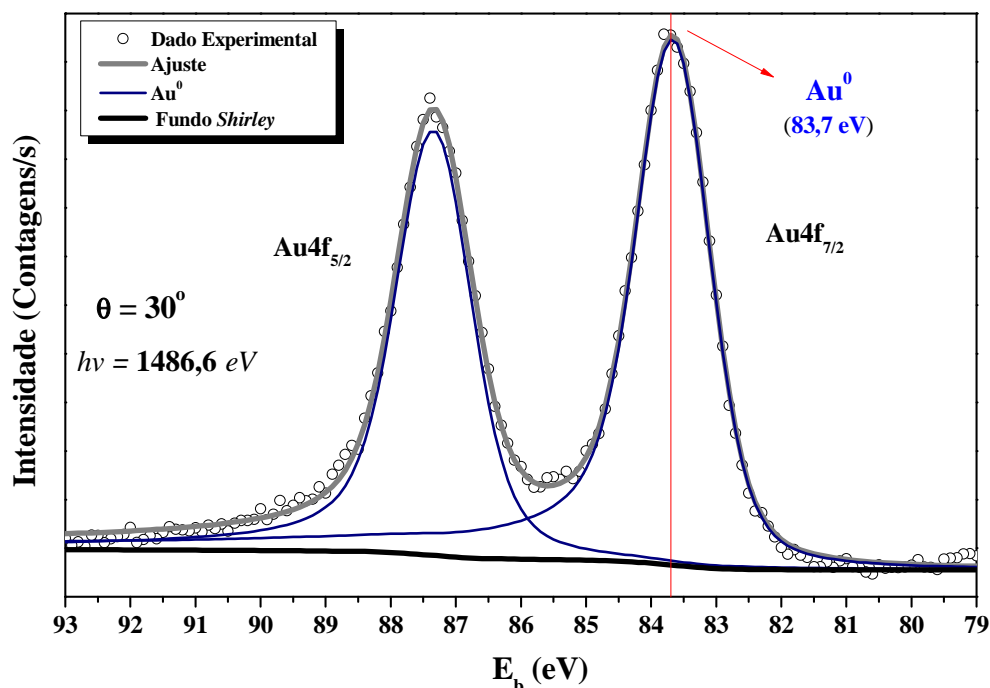


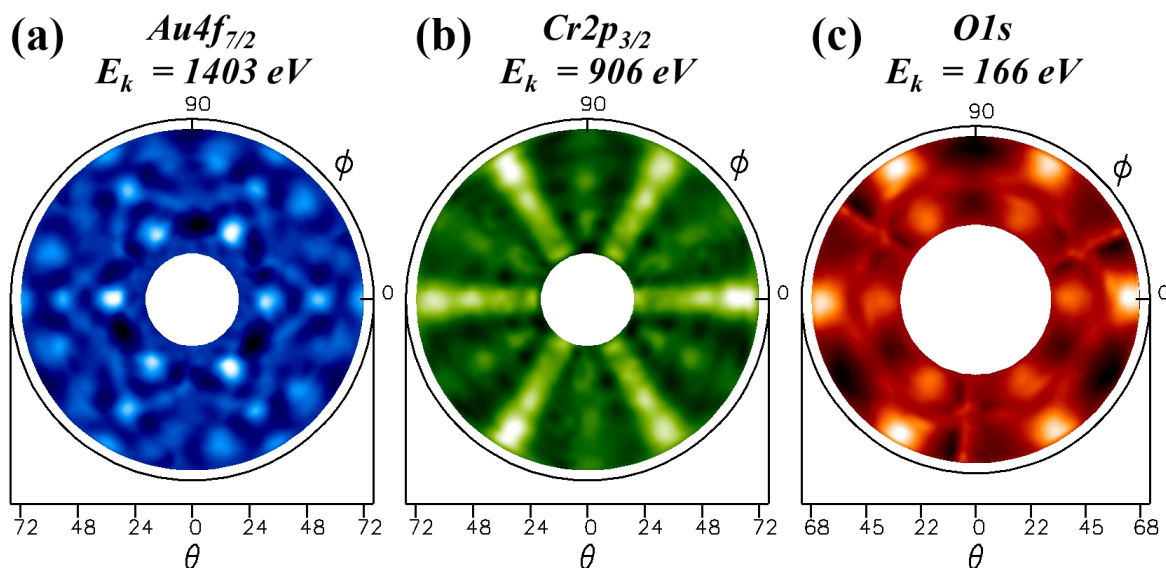
Figura 3.40: HRXPS do Au4f com uma componente indicando a presença de Au no estado metálico.

Observa-se na Figura 3.40 a análise por HRXPS do Au4f onde uma componente foi utilizada para o ajuste. Esta componente é referente ao  $\text{Au}^0$  com energia de ligação em 83,7 eV.<sup>227-231</sup>

### 3.3.1 Análise dos Padrões de XPD

Após a preparação do CM foram realizadas medidas de XPD para as regiões:  $\text{Au4f}_{7/2}$  com fotoelétrons de  $E_k$  de 1403 eV (Figura 3.41 (a)),  $\text{Cr2p}_{3/2}$  com fotoelétrons de  $E_k$  de 906 eV (Figura 3.41 (b)) e O1s com fotoelétrons 166 eV (Figura 3.41 (c)). As medidas do  $\text{Au4f}_{7/2}$  e  $\text{Cr2p}_{3/2}$  foram realizadas com fonte de Raios-X convencional ( $\text{Al-K}\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ ). Esta  $E_k$  de fotoelétrons promove uma predominância do regime de espalhamentos frontal focado. As medidas da região do O1s foram realizadas com fonte de luz Síncrotron, excitadas com fótons de energia de 700 eV provenientes da linha SGM<sup>170</sup> do LNLS. O diferencial em se utilizar fótons de energia de 700 eV para a região do O1s é a emissão de fotoelétrons com  $E_k$  de

apenas 169 eV. Devido a esta baixa  $E_k$ , se obtém uma maior sensibilidade à superfície ( $\sim 5$  Å de profundidade) conforme a curva do caminho livre médio inelástico (Figura 2.2). Todos os padrões de XPD apresentam simetria  $C_6$ , que é característico da superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  e  $\text{Au}(111)$ , e está de acordo com o padrão de LEED observado.



**Figura 3.41:** Padrões de XPD experimentais do CM  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , para as regiões (a)  $\text{Au}4f_{7/2}$ , (b)  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e (c)  $\text{O}1s$ .

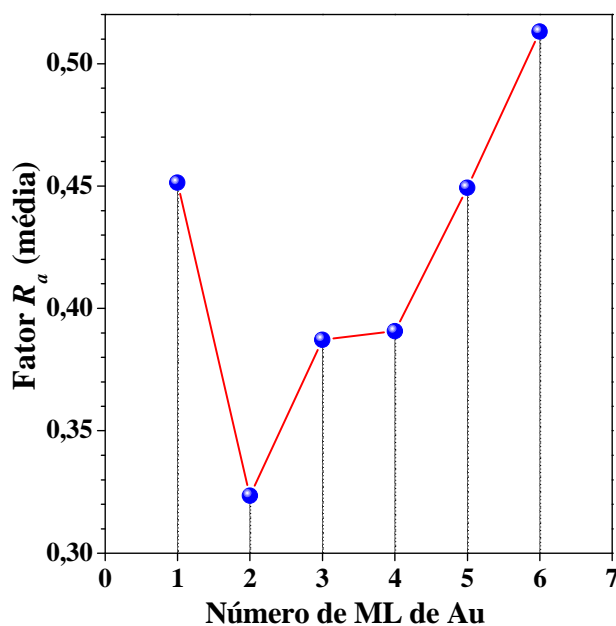
Após serem obtidos os padrões experimentais de XPD, foi averiguado a predominância de domínios cristalinos, o que é conhecido em vários sistemas, incluindo óxidos de metais de transição. Cálculos de MSCD evidenciaram melhores valores para estruturas rotadas  $60^\circ$ . Assim, essa possibilidade foi considerada para os cálculos seguintes.

Foram realizadas simulações para determinar a quantidade de ML de Au no sistema  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$ , utilizando-se a terminação de superfície  $AaBCb$  da estrutura do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para montar-se a interface  $\text{Au}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nesta etapa foram propostos modelos que possuíam átomos de Au com estrutura  $hcp$ , e outros com estrutura  $fcc$ . As distâncias interplanares e laterais propostas entre os átomos de Au foram: 2,35 Å e 2,88 Å respectivamente, considerando  $a = 4,078$  Å. A Tabela 8 mostra de forma resumida os modelos propostos, considerando os átomos de Au, Cr e O como emissores de fotoelétrons, e os respectivos fatores  $R_a$  obtidos.

Tabela 8: Modelos estruturais propostos para simulação e os valores de  $R_a$  obtidos.

Modelo (ML de Au)	Estrutura (átomos de Au)	Empacotamento (estrutura do Au)	$R_a$ Emissor Au4f <sub>7/2</sub>	$R_a$ Emissor Cr2p <sub>3/2</sub>	$R_a$ Emissor O1s
1 ML		A	0,836	0,279	0,239
2 ML	<i>fcc</i>	AB	0,488	0,253	0,200
2 ML	<i>hcp</i>	AC	0,485	0,264	0,251
3 ML	<i>hcp</i>	ABA	0,510	0,393	0,244
3 ML	<i>fcc</i>	ABC	0,569	0,327	0,227
3 ML	<i>hcp</i>	ACA	0,503	0,418	0,256
3 ML	<i>fcc</i>	ACB	0,578	0,323	0,298
4 ML	<i>fcc</i>	ABCA	0,570	0,309	0,293
5 ML	<i>fcc</i>	ABCAB	0,611	0,362	0,375
6 ML	<i>fcc</i>	ABCABC	0,554	0,400	0,585

Para simplificar a visualização dos resultados obtidos, foi realizado um gráfico da média dos fatores  $R_a$ . A média foi obtida considerando os valores referentes a cada quantidade de ML de Au, sem distinção de estrutura e emissores. A Figura 3.42 mostra a média de fator  $R_a$  obtida com os valores da Tabela 8.

Figura 3.42: Fator  $R_a$  da estrutura de Au em função do número de ML.

Observa-se na Figura 3.42 que a média dos fatores  $R_a$  mostra um mínimo situado em 2 ML de Au. Sendo assim, provavelmente o sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) tenha 2 ML de Au na superfície.

O modelo mais provável para representar a superfície do sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, considerando-se as evidências mostradas até agora, é o modelo de 2ML. Para este modelo há duas hipóteses propostas, uma com estrutura do Au sendo *fcc* e a outra *hcp*. A Tabela 8

mostra o fator  $R_a$  para os modelos de 2 ML e observa-se que para os emissores Au e Cr não existe uma diferença considerável do fator  $R_a$ . Para o emissor O observa-se uma diminuição do fator  $R_a$  para a proposta *fcc* em relação à *hcp*. As evidências mostradas pela Tabela 8 não são conclusivas para definir qual o melhor modelo de 2ML. Assim, foi realizado um estudo mais elaborado com o objetivo de elucidar qual é a estrutura mais provável de representar o modelo de 2ML para o sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste estudo, simulações de MSCD utilizando o Au como emissor, realizadas para o modelo de 2ML e considerando os ângulos  $\theta$  rasantes entre 51° e 69° não mostraram distinção entre os modelos com empacotamento *AB* e *AC*. Este efeito pode estar relacionado com a coexistência de domínios rotados 60°. Consequentemente, ambas as estruturas foram selecionadas para as relaxações dos parâmetros estruturais e não estruturais.

A  $T_D$  foi o parâmetro não estrutural relaxado. Para o caso da simulação utilizando o Au como emissor de fotoelétrons, a  $T_D$  obtida foi  $\approx 170,0$  K que é igual ao valor “bulk” ( $T_D=170$  K).<sup>232</sup> Para o caso do Cr como emissor de fotoelétrons, foi obtido o valor de  $T_D = 630$  K, igual ao valor “bulk” ( $T_D = 630$  K).<sup>195</sup> Tentativas de otimização do parâmetro  $V_0$  também foram realizadas, porém não foi obtida uma redução significativa do fator  $R_a$ .

Após esta etapa, foram propostas estruturas modelo para o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes modelos consideravam uma estrutura corundum e parâmetro de rede de 4,9607 Å, com as distâncias interplanares referentes às terminações *AaBCb*, *aBCbA*, *bABaB*, *BCbAB*, *CbABa*. Esta análise foi realizada com o objetivo de evidenciar a terminação da superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando os ângulos  $\theta$  rasantes entre 51° e 69° para as simulações de MSCD. Este estudo mostrou uma queda do fator  $R_a$  para as terminações de Cr, sem claras evidências de distinção de qual terminação. Baseado neste estudo foi descartado a possibilidade de terminações de superfície em O e seguindo estudos anteriores realizados sobre a superfície do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>59, 61, 91, 195</sup> a terminação do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada para o ajuste dos parâmetros estruturais do Au foi *AaBCb* para construir a interface Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as seguintes simulações.

A seguir foram realizadas as relaxações para os parâmetros estruturais dos modelos de 2ML de Au. Os parâmetros estruturais utilizados para a relaxação foram  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , pertencentes à estrutura do Au[111], e  $d_{34}$ , pertencente à estrutura do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[0001]. As relaxações destas distâncias interplanares foram realizadas e variadas ao mesmo tempo na procura do menor fator  $R_a$ , sendo utilizado como emissores o Au, Cr, e O. As distâncias interplanares obtidas nesta relaxação, com o menor fator  $R_a$  foram:  $d_{12}$  (Cr/Au-Au) = 2,54 Å (+8%),  $d_{23}$  (O-Au/Cr) = 0,82 Å (-13%),  $d_{34}$  (Cr-O) = 1,0 Å (+6%). Os valores de fator  $R_a$

obtido para esta estrutura foram: 0,33 para emissor Au, 0,22 para o emissor Cr e 0,23 para o emissor O.

Em seguida foi realizada a relaxação da distância lateral dos átomos de Au, no plano [111] da primeira monocamada do modelo Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando os valores das distâncias interplanares obtidas nas relaxações anteriores. Esta relaxação foi realizada em forma de varredura das distâncias laterais Au-Au no plano (111) em função do fator  $R_a$ , e para este cálculo foi utilizado como emissor o Au. Esta varredura teve passo de 0,01 Å iniciando com o valor de 2,57 Å a 3,08 Å.

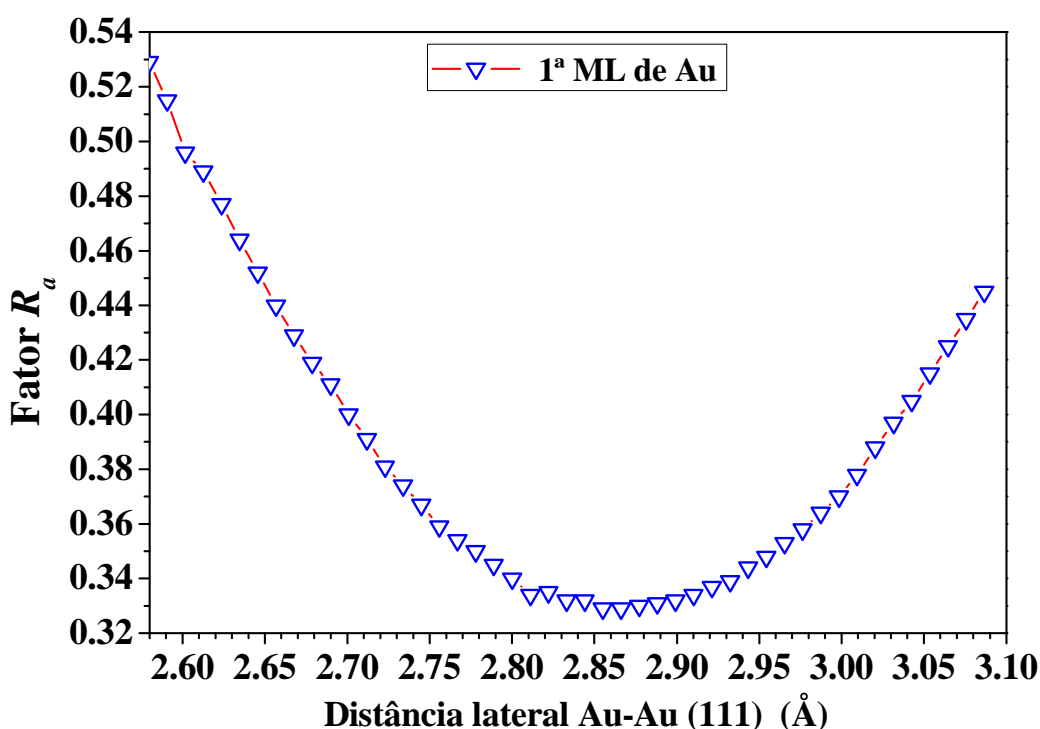


Figura 3.43: Fator  $R_a$  em função das distâncias laterais dos átomos de Au(111) da 1ª monocamada, para o modelo de 2 ML de Au.

Observa-se um mínimo na Figura 3.43 em torno de 2,87 Å, com um fator  $R_a$  de 0,33. Esta distância é semelhante às distâncias Au-Au no plano (111) para o "bulk" (2,88 Å), e também das distâncias O-O do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,86 Å).<sup>211</sup> É um indício de que ocorreu um crescimento epitaxial do Au[111] sobre o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[0001].

Após este procedimento foi realizado um estudo com o objetivo de verificar a porcentagem de cobertura de 2ML de Au sobre o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este estudo foi realizado utilizando a combinação linear de duas estruturas modelo, uma representando uma cobertura de 100% de 2ML de Au (Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e outra representando uma cobertura 0% de 2ML Au (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A

combinação linear foi realizada com o cálculo de MSCD para os átomos de Cr e O como emissores.

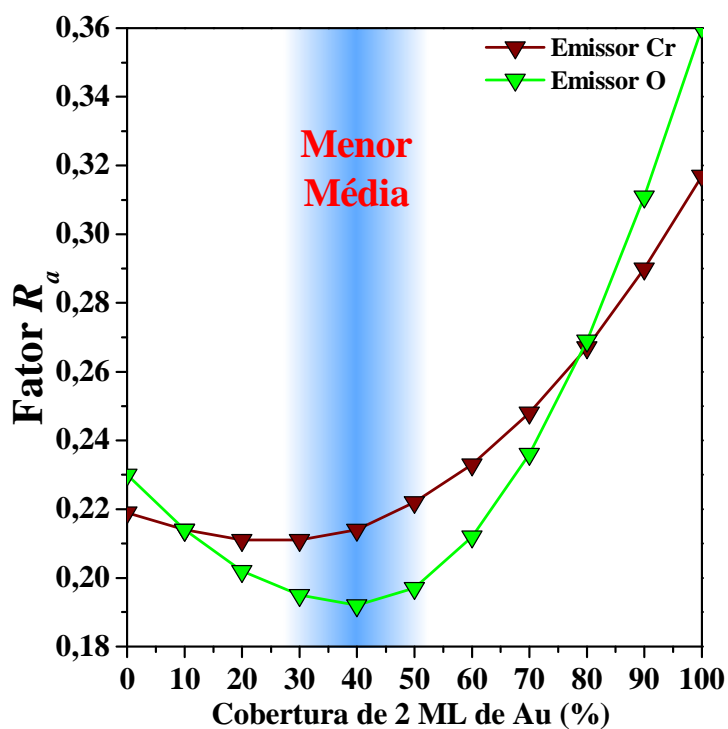


Figura 3.44: Fator  $R_a$  em função da porcentagem de cobertura de 2ML de Au sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A Figura 3.44 apresenta um gráfico da porcentagem da cobertura de 2ML de Au sobre a superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A média dos valores do fator  $R_a$  realizada sobre todos os cálculos resulta em aproximadamente 40% de cobertura, obtendo um pequeno aumento para os valores de 30% e 50%. Isso sugere que não houve cobertura total do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com a possibilidade de formação de estruturas bidimensionais de Au.

### 3.3.2 Discussão dos Resultados

Nossos resultados de XPD apontam para o modelo estrutural do Au de 2ML como sendo o mais provável. Para efeito de comparação, a Tabela 9 mostra variação percentual das distâncias interplanares do Au(111) para os quatro modelos estruturais propostos na literatura, juntamente com os nossos resultados:

**Tabela 9: Resultados teóricos da relaxação das distâncias interplanares do Au(111). Os resultados são fornecidos em porcentagem de mudança em relação ao Au "bulk". Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente.**

Distâncias Interplanares	Autores				
	Haftel <i>et al.</i> <sup>212</sup>	Guan <i>et al.</i> <sup>88</sup>	Wan <i>et al.</i> <sup>86</sup>	Zólyomi <i>et al.</i> <sup>214</sup>	Este trabalho (relaxação da estrutura do Au $d_{12}$ e $d_{23}$ )
$d_{12}$	3,7%	0,35%	-3,22%	1,67%	(+8%)
$d_{23}$	-2,3%	0,31%	0,58%	0,04%	(-13%)

Para o caso da distância interplanar  $d_{12}$ , observa-se que o resultado (8% de expansão) obtido mostra um comportamento de expansão semelhante comparando com a maioria dos trabalhos apresentados, onde três<sup>88, 90, 212</sup> dos quatro trabalhos sugerem expansão da  $d_{12}$ , variando entre 0,35% a 3,7%. Para o caso da distância interplanar  $d_{23}$ , três<sup>86, 88, 90</sup> dos quatro resultados apresentados resultam em expansão, que vai até 0,6%. Já os resultados obtidos neste trabalho sugerem uma contração de  $d_{23}$  em 13% em relação ao valor "bulk". Os trabalhos acima são teóricos, e não consideram algumas camadas atômicas de metal sobre óxido, o que pode justificar a discrepância com os valores obtidos aqui.

O resultados obtidos para a distância lateral Au-Au no plano (111) foi de 2,87 Å. O Au possui um parâmetro de rede de  $a = 4,07$  Å,<sup>233</sup> e a distância lateral Au-Au no plano (111) para valor "bulk" é de 2,88 Å, e a distância lateral do O-O no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) proposta para esta simulação é de 2,86 Å.<sup>211</sup> Isso reforça a possibilidade de ter ocorrido crescimento epitaxial do Au sobre o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde os átomos de Au ocupam de forma substitucional os sítios do Cr na formação da 1ª ML, e após seguem o crescimento epitaxial na direção [111]. Com a aplicação do tratamento térmico há coalescência dos átomos de Au. Trabalhos de formação do Au sobre óxidos mostraram que o Au tem a tendência de iniciar o crescimento com nucleação em sítios, onde existem defeitos ou vacâncias do O,<sup>24, 27, 31, 45</sup> com formação de estruturas 2D ou 3D de Au após o tratamento térmico. Ito *et al.*<sup>206</sup> mostra o processo de crescimento de Au sobre o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste trabalho o Au(111) cresce em forma de ilhas, com tamanho e forma homogênea. Isto provavelmente devido à fraca força de adesão entre o substrato e o metal, em comparação entre metal-metal. Conseqüentemente, para o nosso caso é esperado que as principais modificações estruturais locais do Au sejam induzidas pela diferença da estrutura do substrato.

As simulações deste sistema foram realizadas para ambos os casos, uma sendo estrutura do Au com empacotamento *AB*, e outra com empacotamento *AC*. Não obtivemos distinção de qual é a predominante assim sendo, consideram-se as duas possibilidades para descrever o experimento.

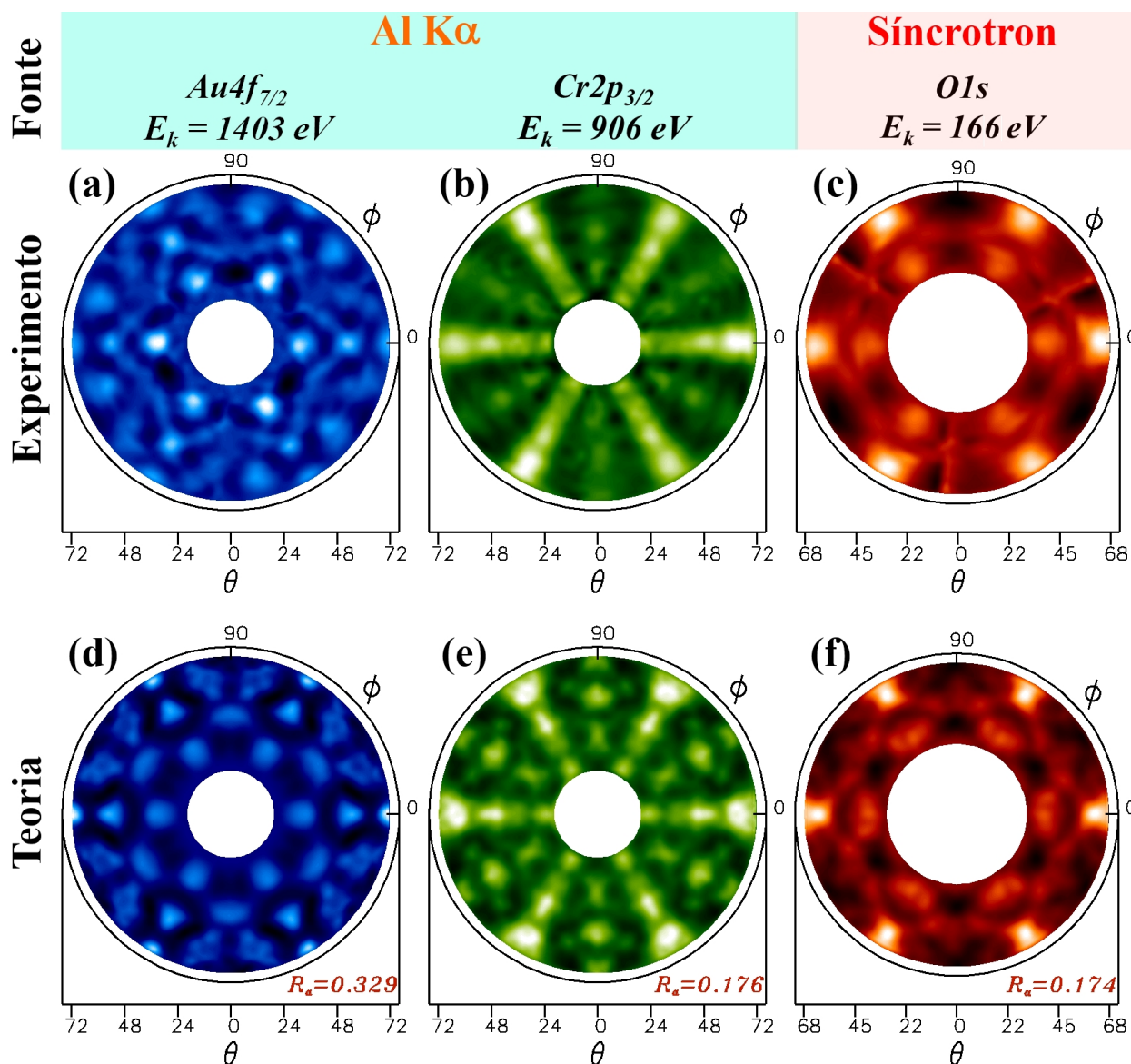


Figura 3.45: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Au, (b) Cr e (c) O. Padrões de XPD teóricos do (d) Au, (e) Cr e (f) O.

A Figura 3.45 (a) mostra o padrão de XPD experimental em comparação com o padrão de XPD teórico (Figura 3.45(d)) obtido com as distâncias interplanares e laterais calculadas neste trabalho, e seu respectivo fator  $R_a$  de 0,329 para o emissor Au. A Figura 3.45 (b) mostra o padrão de XPD experimental em comparação com o teórico (Figura 3.45(e)) obtido considerando as distâncias interplanares, laterais e a cobertura parcial de 40% de Au com



respectivo fator  $R_a$  de 0,176 para o emissor Cr. A Figura 3.45 (c) mostra o padrão de XPD experimental em comparação com o teórico (Figura 3.45(f)) obtido considerando as distâncias interplanares, laterais e cobertura parcial de 40% de Au com respectivo fator  $R_a$  de 0,174 para o emissor O. Em todos os padrões de XPD simulados observa-se a mesma simetria em relação ao experimental. Para o caso do Au emissor, se observa razoável concordância entre teoria e experimento, possivelmente devido a não homogeneidade da cobertura de Au, porém se observa muito boa concordância para o caso do Cr e O como emissores, evidenciada pelos fatores  $R_a = 0,176$  e  $R_a = 0,174$ , respectivamente.

Assim, propomos um modelo estrutural que reúne os resultados obtidos.

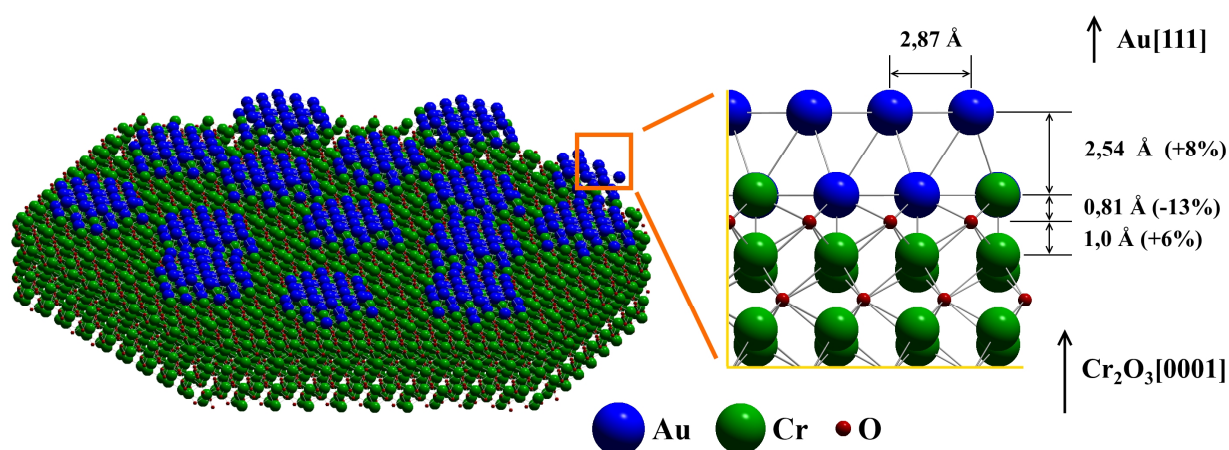


Figura 3.46: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares e lateral do Au(111) calculadas da superfície do Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 3.46, mostra o modelo estrutural final proposto para a superfície do sistema Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111). Distâncias interplanares do Au[111] indicam expansão e contração, com a distância lateral (Au-Au) no valor de 2,87 Å. Modificações na interface Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também são observadas. Nosso modelo indica que as nanoestruturas de Au se ajustam epitaxialmente sobre o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde os átomos de Au ocupam de forma substitucional os sítios dos átomos de Cr, e após na formação da 1ª ML continua o crescimento epitaxial na direção [111].

Já foi constatado que o principal fator para a atividade catalítica do Au resulta do baixo número de coordenação de átomos de Au.<sup>234</sup> Efeitos de tensão dos átomos para alguns estudos não mostram fortes modificações na atividade catalítica,<sup>235</sup> já para outros o oposto é observado.<sup>236</sup> Como mencionado, o suporte de óxido pode perturbar o estado eletrônico dos átomos de Au, aumentando sua reatividade.<sup>83</sup> A reatividade de nanoestruturas de Au depositadas sobre vários óxidos de metais de transição foram comparadas,<sup>237-238</sup> e mostraram diferente atividade para oxidação de CO, que é atribuído à efeito de suporte, chamado de

*Strong Metal-Suport Interaction* (SMSI). Assim, a atividade das NPs de Au não é o resultado de uma contribuição, mas o resultado de uma combinação de diferentes efeitos.<sup>237-239</sup>

### 3.4 Sistema $\text{SrTiO}_3(111)$ .

Na Figura 3.47 observa-se um espectro de XPS da superfície limpa e ordenada da amostra de  $\text{SrTiO}_3$ . A ausência de sinal de C1s comprova a preparação de uma superfície limpa. Os picos referentes aos elementos Ta e Ag são devidos aos materiais utilizados como suporte da amostra no porta-amostra.

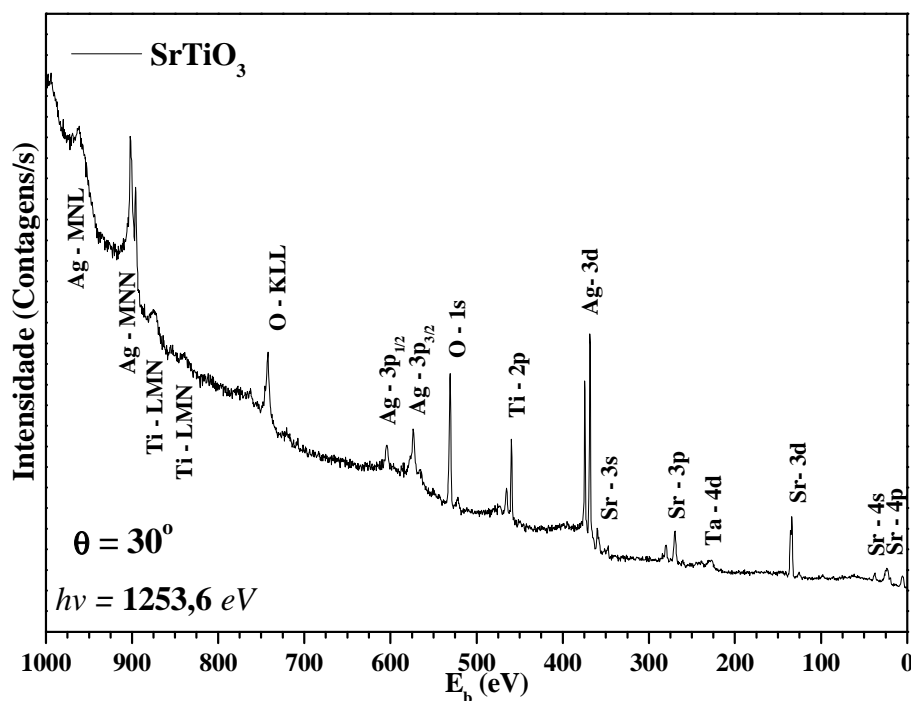


Figura 3.47: XPS da amostra de  $\text{SrTiO}_3(111)$  após vários ciclos de limpeza e tratamento térmico.

Após o tratamento térmico da amostra obteve-se o ordenamento da superfície (1x1), conforme mostrado pelo padrão de LEED excitado por elétrons com 60 eV de  $E_k$  (Figura 3.48).

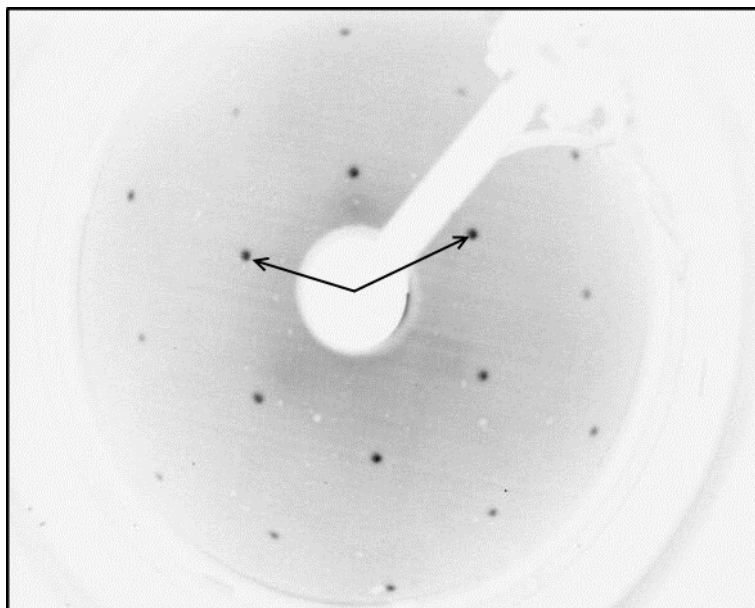


Figura 3.48: Padrão de LEED da superfície do SrTiO<sub>3</sub>(111). Utilizado elétrons com 60 eV de  $E_k$ .

Foi realizado o estudo da superfície do SrTiO<sub>3</sub> com HRXPS para as regiões do Sr3d e Ti2p. A Figura 3.49 mostra o espectro de XPS da amostra de SrTiO<sub>3</sub> para a região do Sr3d:

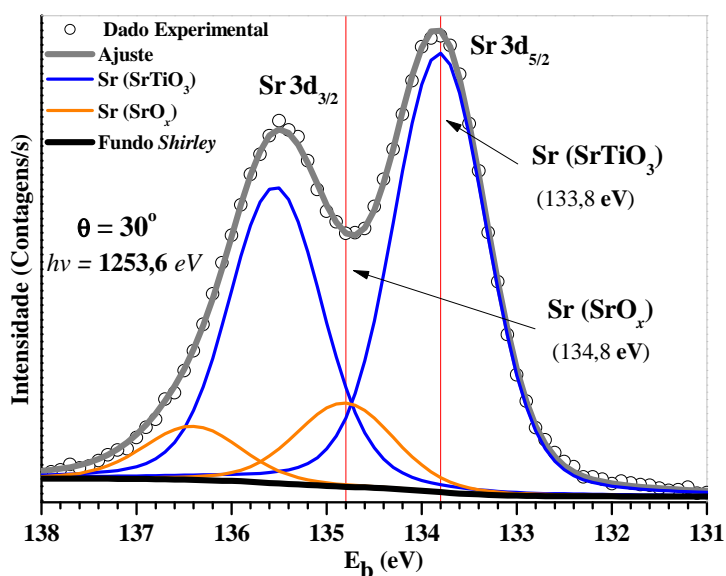


Figura 3.49: HRXPS da região Sr3d. A energia de ligação do Sr3d<sub>5/2</sub> em 133,8 eV é característica do SrTiO<sub>3</sub>.

A energia de ligação do Sr3d<sub>5/2</sub> no valor de 133,8 eV e a diferença de energia entre os picos Sr3d<sub>5/2</sub> e Sr3d<sub>3/2</sub>, de 1,7 eV é atribuído aos átomos de Sr em SrTiO<sub>3</sub> no "bulk".<sup>240-241</sup> A componente no valor de 134,8 eV é atribuída aos átomos de Sr em terminações de superfície de SrO<sub>3</sub>, no estado de oxidação SrO ou SrO<sub>x</sub>.<sup>240-243</sup>

A Figura 3.50 mostra o espectro de XPS da amostra de SrTiO<sub>3</sub> para a região do Ti2p.

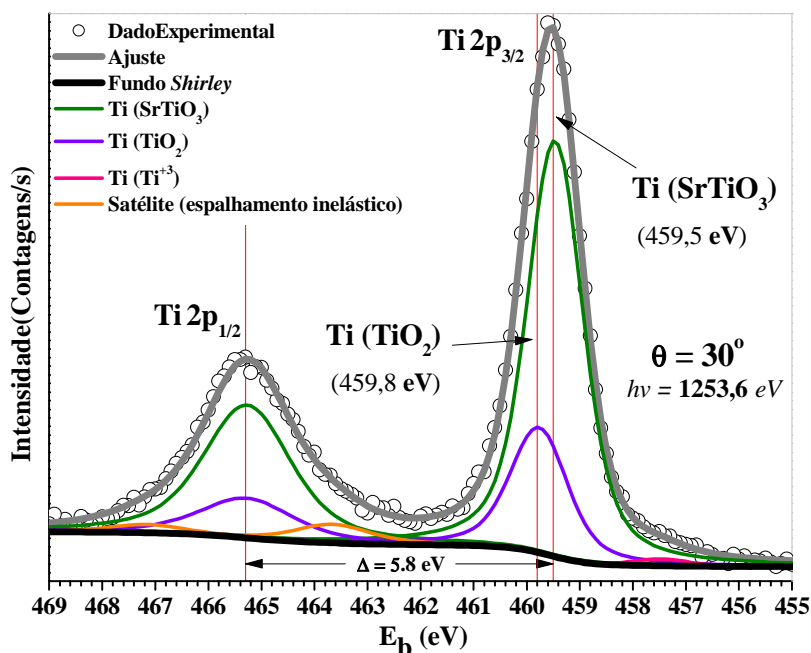


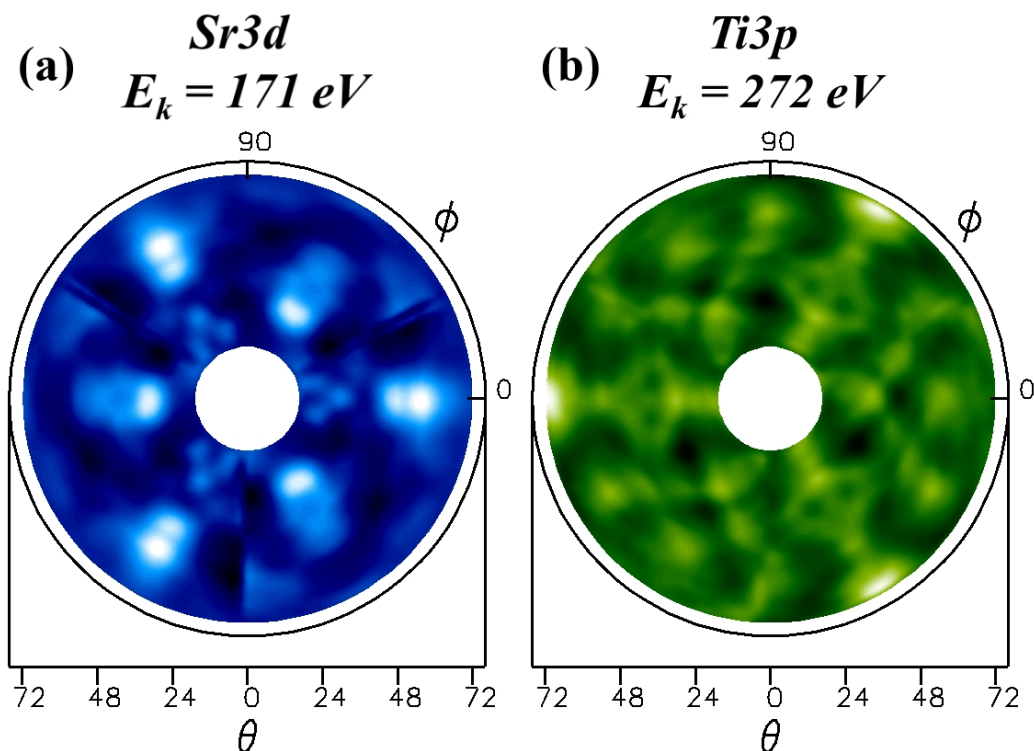
Figura 3.50: HRXPS da região Ti2p. A energia de ligação do Ti2p<sub>3/2</sub> em 459,5 eV é característica do SrTiO<sub>3</sub>.

A energia de ligação do Ti2p<sub>3/2</sub> no valor de 459,5 eV e a diferença de energia entre os picos Ti2p<sub>3/2</sub> e Ti2p<sub>1/2</sub>, de 5,8 eV são atribuídos aos átomos de Ti em SrTiO<sub>3</sub> no "bulk".<sup>243-244</sup> A componente com menor intensidade e diferença de 0,3 eV para maior energia de ligação é atribuída aos átomos de Ti em terminações de superfície de TiO<sub>2</sub>. A componente no valor de 457,5 eV é atribuída átomos de Ti em estado de oxidação Ti<sup>+3</sup>, que pode ser proveniente dos átomos de Ti da superfície em TiO<sub>2</sub>, com carga reduzida, ou átomos da estrutura "bulk" que estão ligados com O e Nb, que foi utilizado como dopante do substrato.<sup>243, 245</sup> Os picos satélite são referentes aos elétrons de espalhamentos inelásticos. As posições dos picos satélite foram ajustadas conforme outros trabalhos baseados em medidas de EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*).<sup>243, 246</sup>

### 3.4.1 Análise dos Padrões de XPD

Após a preparação da superfície do SrTiO<sub>3</sub>(111), foram realizadas medidas de XPD para as regiões: Sr3d com fotoelétrons de  $E_k$  de 171 eV (Figura 3.51 (a)), Ti3p com fotoelétrons de  $E_k$  de 272 eV (Figura 3.51 (b)). As medidas do Sr3d e Ti3p foram realizadas com fonte de luz Síncrotron, excitadas com fótons de energia de 311 eV provenientes da linha PGM<sup>171</sup> do LNLS. O diferencial em utilizar fótons de energia de 311 eV para a região do Sr3d e Ti3p é a emissão de fotoelétrons com  $E_k$  de < 300 eV. Assim, se obtém uma maior sensibilidade à superfície (~5 Å de profundidade) conforme a curva do

caminho livre médio inelástico (Figura 2.2). Os pontos claros da Figura 3.51 representam uma maior contagem de fotoelétrons emitidos da superfície da amostra, detectado dos ângulos ( $\theta$ ,  $\phi$ ). Todos os padrões de XPD são observados simetria  $C_3$ , que é característico da superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$ , e está de acordo com o padrão de LEED observado.



**Figura 3.51:** Padrões de XPD experimentais da amostra preparada de  $\text{SrTiO}_3(111)$ , para as regiões (a)  $Sr3d$  e (b)  $Ti3p$ .

Como mostrado em outros estudos há várias possibilidades de reconstrução e terminação de superfície para o caso do  $\text{SrTiO}_3(111)$ , e com mais que uma terminação de superfície. Os dados de XPS indicam a possibilidade de haver duas terminações de superfície, uma em  $\text{SrO}_x$  ou  $\text{SrO}_3$  (Figura 3.49), e outra em  $\text{TiO}_2$  (Figura 3.50). Baseado no padrão de LEED, que mostrou uma reconstrução  $p(1 \times 1)$ , foram propostas algumas estruturas de superfície, baseados em um estudo teórico, observados na literatura.<sup>107</sup> Nos cálculos subsequentes não foram utilizadas rotações de domínios.



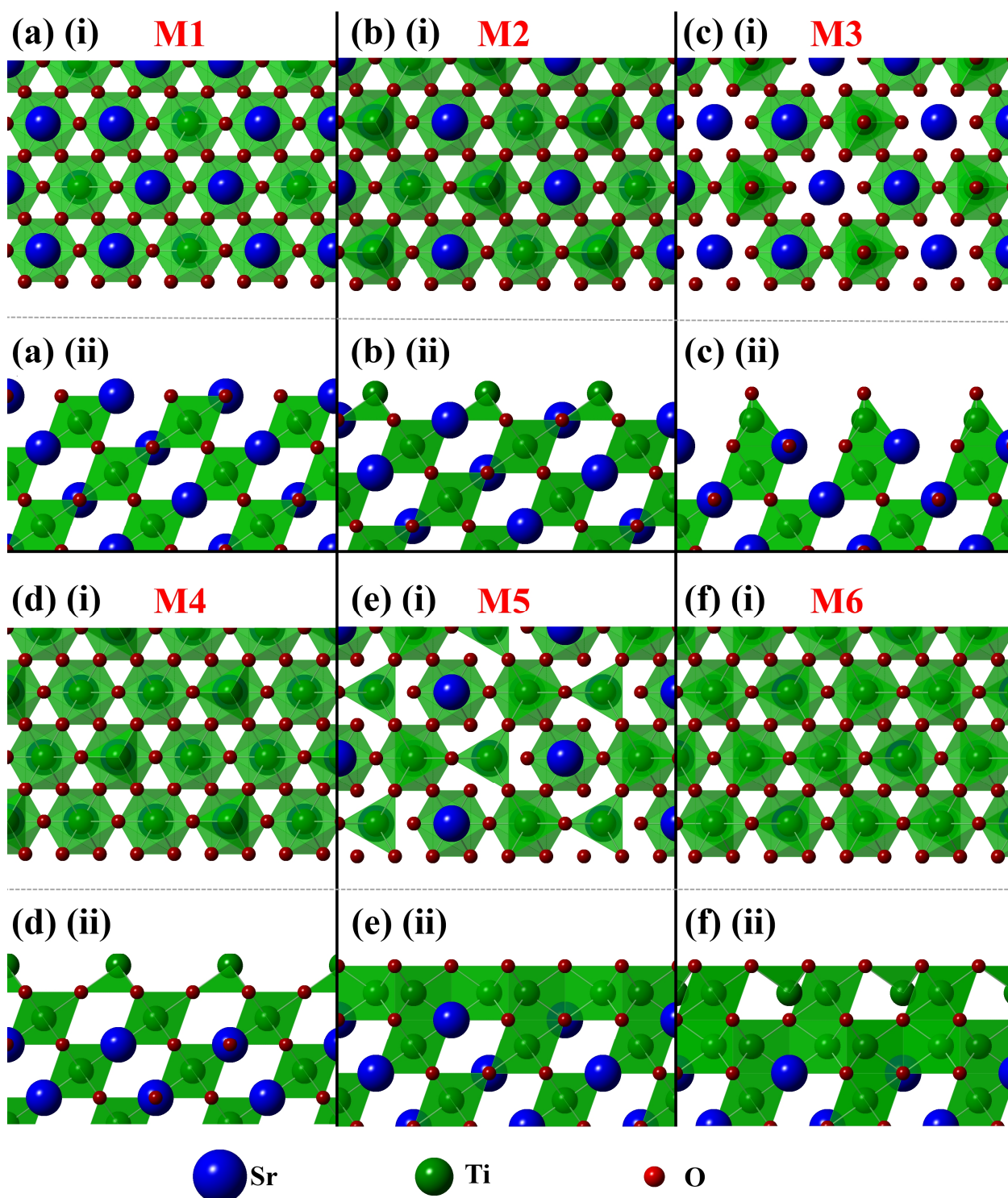


Figura 3.52: Modelos de terminação de superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$  para reconstrução  $p(1 \times 1)$ . Os índices (i) e (ii) referem-se a visualização da superfície do plano (111) e direção [111], respectivamente, da estrutura de  $\text{SrTiO}_3$ .

A Figura 3.52 mostra os modelos propostos para a simulação, considerando reconstrução  $p(1 \times 1)$  da superfície, com diferentes terminações, onde os índices (i) e (ii) da Figura 3.52 referem-se à visualização da face do plano (111) e a visão lateral da direção [111] da estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ . A descrição dos modelos da Figura 3.52 está em seguida, onde:

- M1: (1x1) SrO-Ti-SrO..., Terminação "bulk" do SrTiO<sub>3</sub> com SrO<sub>3</sub> na superfície (Figura 3.52 (a)).
- M2: (1x1) Ti-SrO-Ti..., Terminação "bulk" do SrTiO<sub>3</sub> com Ti na superfície. (Figura 3.52 (b)).
- M3: (1x1) O-Ti-SrO-Ti..., Terminação de superfície em oxigênio, onde os átomos de Ti do topo da superfície estão tetraedricamente coordenados por átomos de oxigênio, com enriquecimento de TiO na superfície (Figura 3.52 (c)).
- M4: (1x1) Ti-O-Ti-SrO..., Terminação de superfície em Ti, com vacâncias de átomos de estrôncio na segunda camada da superfície e enriquecimento da superfície em TiO<sub>2</sub>. (Figura 3.52 (d)).
- M5: (1x1) O-Ti-SrO- Ti..., Terminação de superfície em oxigênio, onde os átomos de Ti estão octaedricamente coordenados por átomos de oxigênio, com enriquecimento de TiO<sub>2</sub> na superfície (Figura 3.52 (e)).
- M6: (1x1) O-Ti-O-Ti-SrO<sub>3</sub>..., Terminação de superfície em O, com reconstrução da superfície em Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.52 (f)).

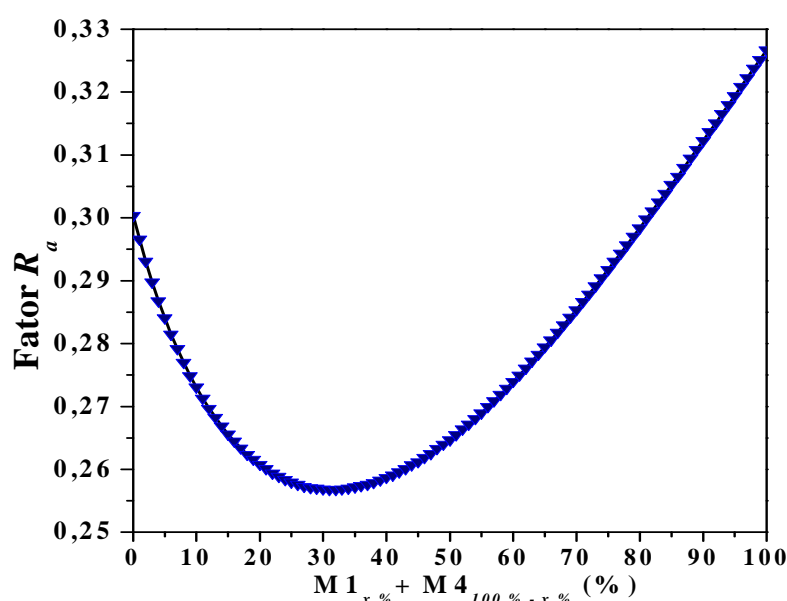
Foram realizados cálculos de MSCD para os modelos da Figura 3.52, sendo que as distâncias interplanares propostas para as estruturas foram de 1,127 Å, e parâmetro de rede  $a = 3,9051$  Å, referente ao SrTiO<sub>3</sub>(111). A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para os modelos propostos, considerando os átomos de Sr e Ti como emissores de fotoelétrons, e os respectivos fatores  $R_a$  obtidos.

**Tabela 10: Modelos estruturais propostos para as simulações e os valores de fatores  $R_a$  obtidos para os emissores Sr e Ti.**

Modelo	$R_a$ Emissor Sr3d	$R_a$ Emissor Ti3p
M1	0,326	0,653
M2	0,414	0,881
M3	0,604	1,021
M4	0,300	0,964
M5	0,880	0,872
M6	1,049	0,940

A Tabela 10 mostra os fatores  $R_a$  dos modelos propostos descritos pela Figura 3.52. Para o caso do emissor Sr a Tabela 10 mostra uma queda do fator  $R_a$  referente a duas estruturas (M1 e M4). Para o caso do emissor Ti os fatores  $R_a$  não mostraram um grau de concordância significativo para todas as estruturas propostas, sendo assim para subsequentes cálculos e análise foram considerados os dados relativos ao emissor Sr. Observa-se na Tabela 10 que os menores fatores  $R_a$  são referentes aos modelos M1 e M4, que representam terminação com  $\text{SrO}_x$  e  $\text{TiO}_2$  na superfície. Este indicativo colabora com os dados de XPS, que mostraram evidências de terminação de  $\text{SrO}_x$  (Figura 3.49) e  $\text{TiO}_2$  (Figura 3.50). Sendo assim, as duas terminações de superfície foram selecionadas para estudos posteriores.

Foi realizado um estudo para determinar a porcentagem de predominância na superfície das estruturas dos modelos M1 e M4, utilizando a combinação linear dos modelos. A combinação linear utilizou os cálculos de MSCD para o átomo emissor Sr.



**Figura 3.53: Fator  $R_a$  em função da porcentagem dos modelos M1 e M4 com distâncias inteplanares "bulk", para a superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$ .**



A Figura 3.53 apresenta um gráfico da porcentagem de terminação de superfície referente aos modelos M1 e M4. Observa-se um mínimo, sugerindo que cerca de 30% da superfície é composto por terminação de  $\text{SrO}_x$  e cerca de 70% da superfície é composta por terminação de  $\text{TiO}_2$ .

Antes de iniciar a relaxação dos parâmetros estruturais, foram realizadas as relaxações dos parâmetros não estruturais,  $T_D$  e  $V_0$  para o Sr como emissor. Para esta relaxação foi utilizado o modelo M1 para os cálculos de MSCD.

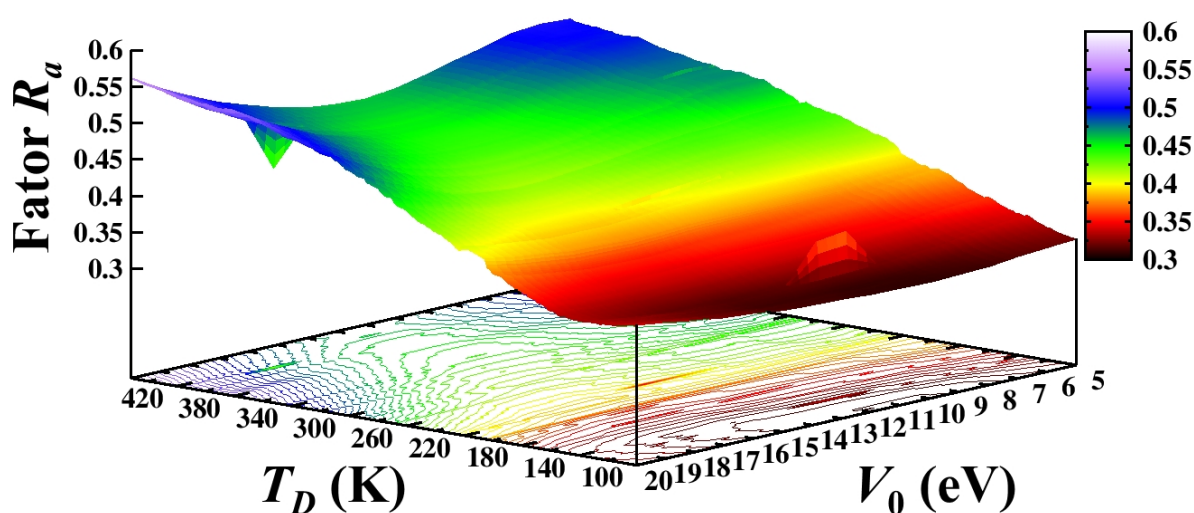


Figura 3.54: Mapa de contorno do potencial interno e da temperatura de Debye em função do fator  $R_a$ .

Observa-se na Figura 3.54 a variação do fator  $R_a$  em função do  $V_0$  e  $T_D$ . Para regiões do gráfico com valores do  $V_0$  próximos de 20 a 5 eV, e entre 220 a 420 K para  $T_D$ , há um aumento do fator  $R_a$ , e para valores do  $V_0$  entre 7 a 15 eV, e entre 100 a 180 K para  $T_D$ , há uma diminuição do fator  $R_a$ , havendo um mínimo para o valor do  $V_0$  situado em 10 eV, e 104 K para  $T_D$ . Baseado nos resultados mostrados nesta relaxação, os valores utilizados para as posteriores relaxações foram de 10 eV para o  $V_0$  e 104 K para  $T_D$ , que é semelhante ao valor de  $T_D$  e  $V_0$  reportados na literatura.<sup>103</sup>

Em seguida foram realizadas relaxações dos parâmetros estruturais dos modelos M1 e M4. Os parâmetros estruturais utilizados para a relaxação do modelo M1 foram a  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  e a corrugação de superfície da 1ª ML de  $\text{SrO}_3$ , que é referente à distância na direção [111] entre os átomos de Sr e O da 1ª ML da superfície. Esta varredura foi realizada com passo de 0,015 Å, iniciando com o valor de  $d_{12} = 0,86$  Å (-24%) a 1,8 Å (+60%), e para  $d_{23}$  (com passo de 0,015 Å) entre 0,62 Å (-45%) a 1,40 Å (+25%).

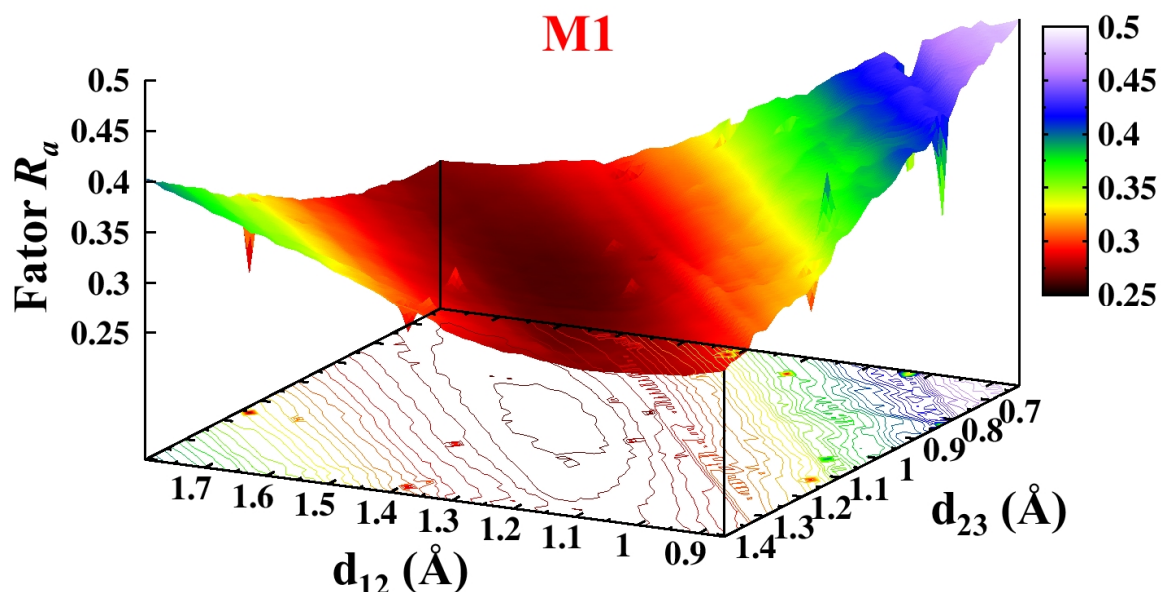


Figura 3.55: Mapa de contorno das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  em função do fator  $R_a$  do modelo M1.

Observa-se na Figura 3.55 a variação do fator  $R_a$  em função das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , com um mínimo do fator  $R_a$  de 0,263 para as distâncias interplanares:  $d_{12}$  (SrO-Ti) = 1,36 Å (+20%),  $d_{23}$  (Ti-SrO) = 1,04 Å (-7,1%). Já para as outras regiões do gráfico, observa-se um aumento do  $R_a$ , indicando que há somente uma região de distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$  para a superfície do SrTiO<sub>3</sub>[111]. A relaxação da corrugação de superfície para a 1ª ML obteve o valor de 0,06 Å. Em seguida, foi averiguado se este indicativo era coerente fixando-se os valores encontrados na relaxação das distâncias  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  e corrugação de superfície e simulando o modelo M1, considerando agora os átomos de Ti como emissores. O valor do fator  $R_a$  para este caso foi de 0,498 obtendo uma queda significativa do fator  $R_a$  em relação ao valor "bulk" (0,653).

Em seguida realizou-se a relaxações dos parâmetros estruturais utilizados do modelo M4. Os parâmetros estruturais relaxados deste modelo foram a  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , realizada em forma de varredura com passo de 0,015 Å, iniciando com o valor de  $d_{12}$  = 0,55 Å (-51%) a 1,32 Å (+18%), e para  $d_{23}$  (com passo de 0,015 Å) entre 0,23 Å (-80%) a 1,32 Å (+18%).

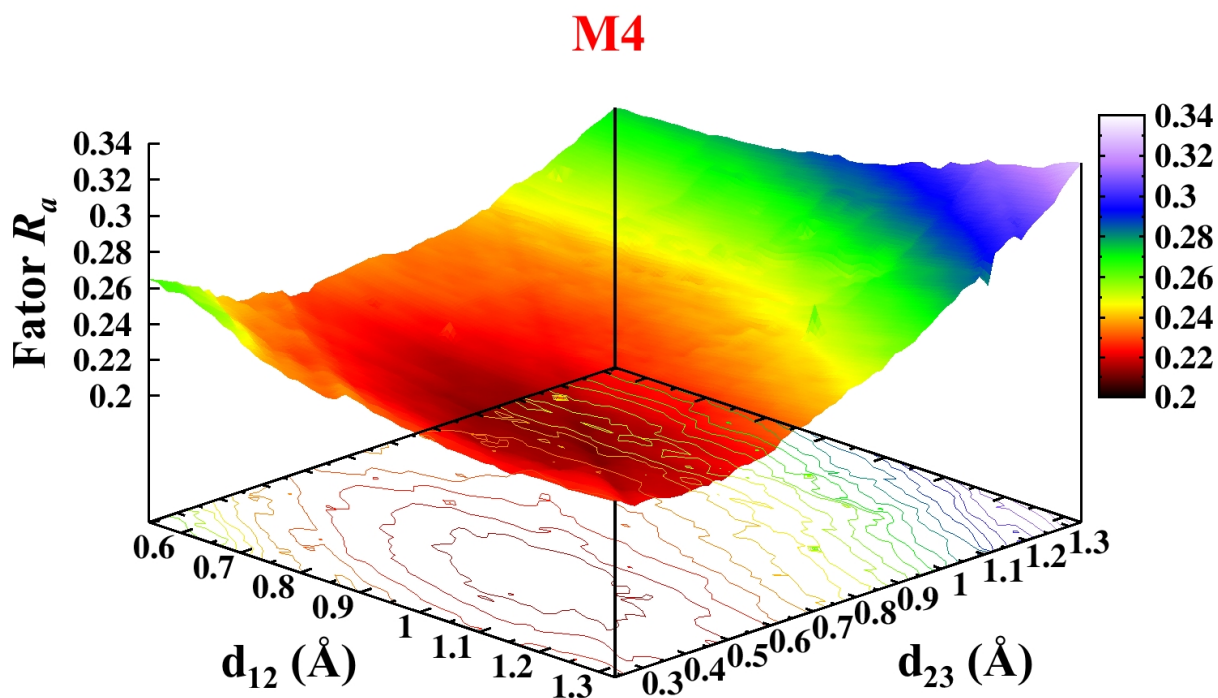


Figura 3.56: Mapa de contorno das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  em função do fator  $R_a$  do modelo M4.

Observa-se na Figura 3.56 a variação do fator  $R_a$  em função das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  com um mínimo do fator  $R_a$  de 0,212 para as distâncias interplanares:  $d_{12}$  (Ti-O) = 1,0 Å (-11,3%),  $d_{23}$  (O-Ti) = 0,48 Å (-57,0%). Já para as outras regiões do gráfico, observa-se um aumento do fator  $R_a$ , indicando que há somente uma região de distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$  do SrTiO<sub>3</sub>[111]. Em seguida, foi averiguado se este indicativo era coerente fixando os valores encontrados na relaxação das distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$  e simulando o modelo M4, considerando agora os átomos de Ti como emissores. O valor do fator  $R_a$  para este caso foi de 0,796 obtendo uma queda do fator  $R_a$  em relação ao valor "bulk" (0,964).

Realizado novamente um estudo objetivando verificar a porcentagem de predominância da superfície das estruturas dos modelos M1 e M4. Neste caso utilizado uma combinação linear dos modelos M1 e M4, com as distâncias interplanares obtidas anteriormente para ambos os modelos. A combinação linear foi realizada com o cálculo de MSCD para o átomo emissor Sr.

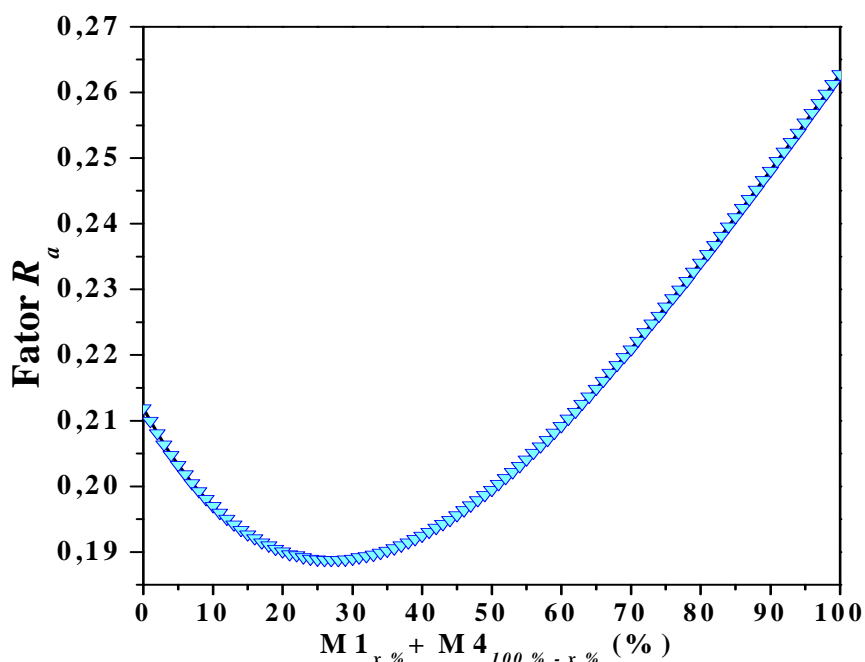


Figura 3.57: Fator  $R_a$  em função da porcentagem do modelo M1 e M4 com distâncias interplanares relaxadas, para a superfície do  $\text{SrTiO}_3$ .

A Figura 3.57 apresenta um gráfico da porcentagem de terminação de superfície referente ao modelo M1 e M4. Observa-se um mínimo em aproximadamente 30%, sugerindo que cerca de 30% da superfície é composta por terminação de  $\text{SrO}_3$  e 70% da superfície é composta por terminação de  $\text{TiO}_2$ , isto concorda com os resultados anteriores obtidos com a combinação linear dos modelos M1 e M4 e utilizando distâncias interplanares "bulk" (Figura 3.53).

A seguir, foi realizado um estudo com o objetivo de evidenciar qual dos modelos é predominante no topo da superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$ . Neste estudo utilizou-se a razão entre as intensidades dos sinais dos picos do Ti3p e Sr3d, em função do ângulo  $\theta$ , realizado com a média azimutal dessas intensidades.

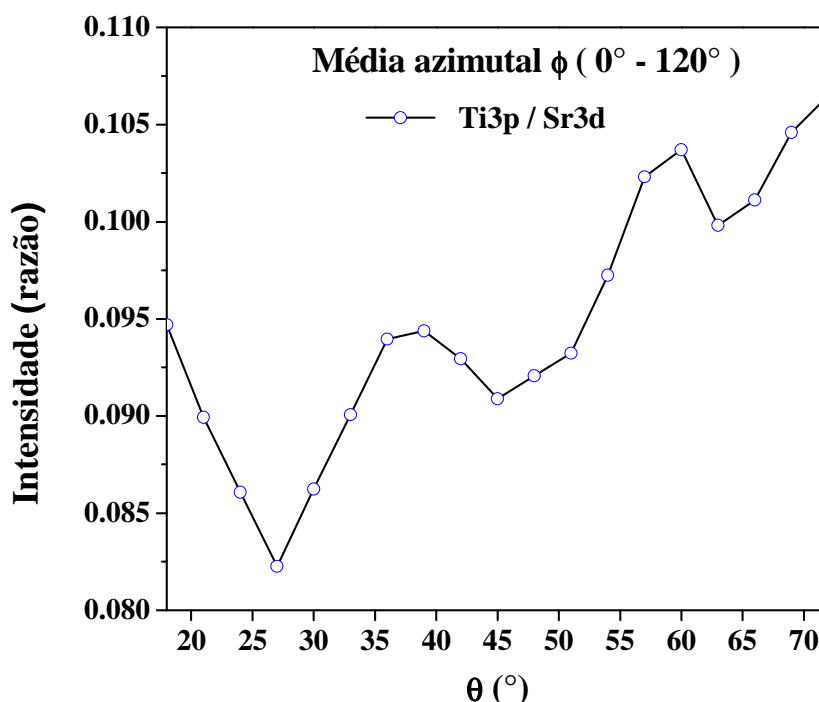


Figura 3.58: Razão das intensidades de emissão entre os picos Ti3p e o Sr3d.

A Figura 3.58 mostra um gráfico da razão entre as intensidades dos sinais dos picos do Ti3p e o Sr3d. Conforme se aumenta o ângulo  $\theta$ , maior a sensibilidade ao sinal de fotoelétrons emitidos pela superfície da amostra. Na Figura 3.58, observa-se um aumento da intensidade para maiores valores de  $\theta$  (ângulos rasantes), mostrando que o sinal predominante provém da Ti. Estes dados sugerem uma predominância de Ti no topo da superfície em relação ao Sr, e conseqüentemente um indício de predominância de  $\text{TiO}_2$  no topo da superfície, que já foi relatado na literatura a tendência de nano-fase de  $\text{TiO}_x$  prevalecer no topo da superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$ .<sup>96</sup>

### 3.4.2 Discussão dos Resultados

Nossos resultados de XPD apontam para um modelo com coexistências de duas estruturas de superfície. Para efeito de comparação, a Tabela 11 mostra variação do percentual das distâncias interplanares da superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$  com terminação em  $\text{SrO}_3$ , para o caso de um modelo estrutural proposto na literatura, juntamente com os nossos resultados referente ao modelo M1.

**Tabela 11: Resultado teórico da relaxação das distâncias interplanares do modelo M1 da superfície do SrTiO<sub>3</sub>(111). O resultado é fornecido em porcentagem de mudança em relação ao SrTiO<sub>3</sub>[111] "bulk". Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente.**

Distâncias Interplanares	Autores	
	Eglitis <i>et al.</i> <sup>109</sup>	Este trabalho (relaxação modelo M1 $d_{12}$ e $d_{23}$ )
$d_{12}$	4,6%	(+20%)
$d_{23}$	6,2%	(-7%)

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para o caso das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$ . Para o caso da distância interplanar  $d_{12}$  observa-se que o resultado (20% de expansão) obtido está de acordo com o trabalho apresentado,<sup>109</sup> que neste caso sugere expansão da  $d_{12}$ . Para o caso da distância interplanar  $d_{23}$ , o trabalho apresentado resulta em expansão de 6,2%. Já os resultados obtidos neste trabalho sugerem uma contração de  $d_{23}$  em 7% em relação ao valor "bulk". Para o caso da corrugação da superfície, foi obtido um valor de 0,062 Å de deslocamento dos átomos de O em relação aos átomos de Sr na 1º ML, já Eglitis *et al.*<sup>109</sup> obteve um valor de 0,004 Å.

Os nossos resultados para o caso do modelo M4 indicam uma contração da  $d_{12}$  e  $d_{23}$  no valor de 11% e 57% respectivamente. Para o caso do modelo M4 com terminação em Ti, no melhor do nosso conhecimento não há cálculos ou medidas experimentais relatando valores de distâncias interplanares para este modelo em específico. Alguns trabalhos abordam cálculos das distâncias interplanares do SrTiO<sub>3</sub>(111) com terminação de Ti.<sup>108-109</sup> Eglitis *et al.*<sup>109</sup> observou uma contração da  $d_{12}$  e  $d_{23}$  no valor de 12,4 % e 39% respectivamente. A distâncias entre os átomos de O em relação aos átomos de Sr, da primeira ML da superfície desta terminação na direção [111] obteve o valor de 0,06 Å. Sivadas *et al.*<sup>108</sup> observou uma contração  $d_{12}$  no valor de 41%, e 17% para a  $d_{23}$ , para o caso da terminação de Ti. Para o caso da terminação de TiO, foi observado uma contração da  $d_{12}$  em  $\approx 17\%$  e uma expansão da  $d_{23}$  no valor de  $\approx 8\%$ . A contração da  $d_{12}$  obtida neste trabalho está de acordo com os trabalhos observados na literatura, uma vez que ambos os trabalhos mostraram contração da  $d_{12}$  e espera-se assim contração da  $d_{12}$  para terminações de Ti. Para o caso da  $d_{23}$ , há trabalhos informando contração e expansão, porém nestes casos são estudos com estrutura com terminação em Ti e TiO, diferença que pode influenciar na variação das distâncias interplanares. Sendo assim, espera-se que os nossos resultados da  $d_{23}$  sejam diferentes de

ambos os relatados na literatura, como são, uma vez há uma certa diferença da terminação do modelo M4 em Ti, em relação aos propostos na literatura.

Terminações da superfície de  $\text{SrTiO}_3(111)$  dependem dos métodos de preparação empregados na amostra, conforme trabalhos na literatura. Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de relacionar parâmetros de preparação com terminações de superfície do  $\text{SrTiO}_3$ .<sup>96, 101-102, 104, 247-248</sup> Lo *et al.*<sup>247</sup> observaram que amostras com desbaste iônico com aquecimento a 600 °C, e a temperatura ambiente produzem superfícies com enriquecimento de Sr e Ti, respectivamente. Haruyama *et al.*<sup>99</sup> relatou em seu estudo que aquecimento a 800 °C em UHV produz superfícies enriquecidas com Ti e Sr. Russel *et al.*<sup>102</sup> preparou amostras de  $\text{SrTiO}_3(111)$  com aquecimento de 850 °C durante 30 minutos e obteve uma superfície com reconstrução  $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19,1^\circ$  e  $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13,9^\circ$  com enriquecimento de Ti e Sr, com índice de vacâncias de O na superfície, em relação ao "bulk". A amostra preparada neste trabalho teve primeiramente a aplicação de aquecimento à 700 °C por 210 minutos em UHV. Este tratamento pode ter propiciado a formação de uma superfície de Sr e/ou Ti, com maior possibilidade de formação de superfície de Ti, uma vez que estudos relatam que o enriquecimento de Ti na superfície é o mecanismo mais comum de estabilização da superfície.<sup>96</sup> A aplicação do tratamento térmico de 660 °C e 850 °C propicia a mobilidade dos átomos de O na superfície e até mesmo forma vacâncias de O.<sup>101</sup> A temperatura de vaporização do Sr é  $\approx 770$  °C, e com a mobilidade e até mesmo a formação de vacâncias de O na superfície, há a tendência dos átomos de Sr que estão mais fracamente ligados na superfície que em relação ao "bulk", serem sublimados da amostra com o tratamento térmico a 850 °C, e propiciarem a formação e a predominância de uma terminação de Ti.<sup>96</sup> Assim, como no nosso caso, Russel *et al.*<sup>102</sup> preparou amostras de  $\text{SrTiO}_3(111)$  com aquecimento de 850 °C durante 30 minutos, porém o diferencial no nosso caso foi a aplicação deste procedimento em ambiente  $\text{O}_2$ , o que pode ter propiciado que os átomos de O se liguem com os átomo de Ti da superfície, evitando que os átomos de Ti se difundissem para o "bulk", obtendo a formação de estruturas de  $\text{TiO}_2$  na superfície,<sup>100</sup> originando uma superfície com predominância de  $\text{TiO}_2$ , conforme o modelo M4, juntamente com uma superfície de menor predominância de  $\text{SrO}_3$ , conforme modelo M1, com uma reconstrução (1x1).

As simulações deste sistema foram realizadas para o caso do Sr como emissor, uma vez que os resultados do Ti como emissor não mostraram um bom grau de concordância, nem tampouco uma distinção entre os modelos propostos. Sendo assim, os resultados referentes ao emissor Sr foram utilizados para descrever a superfície da amostra  $\text{SrTiO}_3(111)$ .

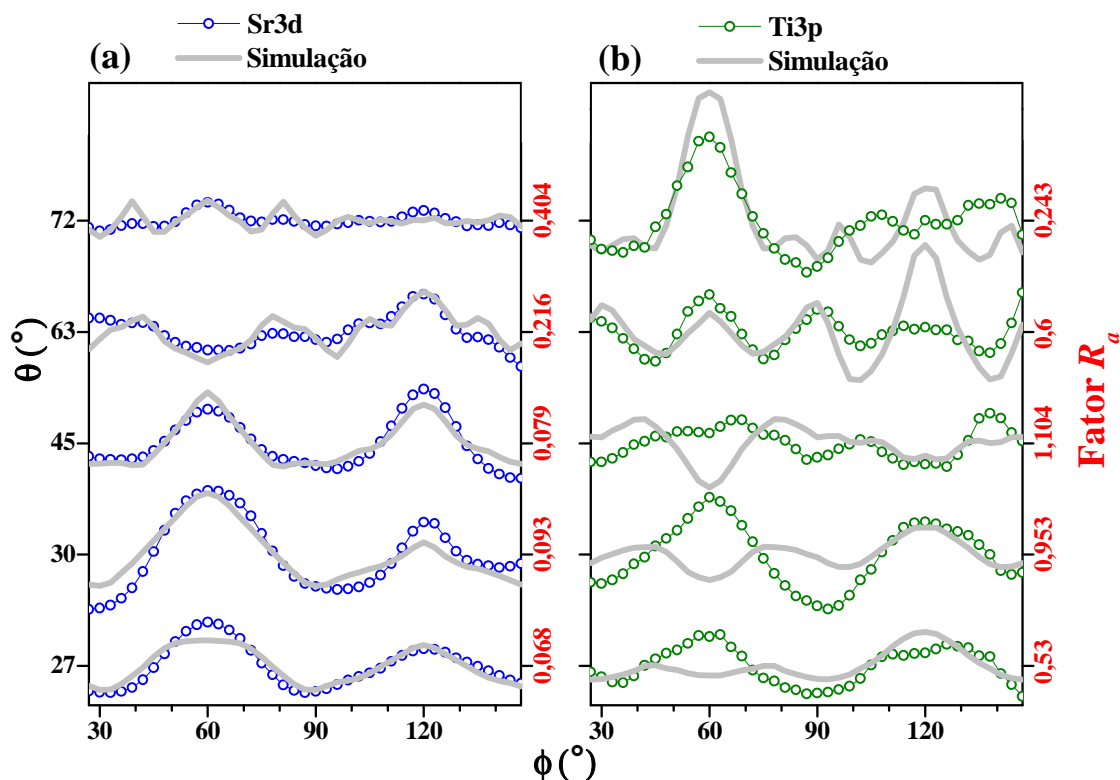


Figura 3.59: Varreduras azimutais das medidas experimentais (pontos abertos) e simulações (linha sólida), para ângulos polares considerando fotoelétrons dos níveis (a) Sr3d e (b) Ti3p.

A Figura 3.59 (a) e (b) mostra a comparação entre medidas experimentais e simulação, utilizando o modelo final contendo 30% do modelo M1 e 70% do modelo M4, para as curvas polares  $\theta = 27^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ , para os emissores Sr e Ti respectivamente. A comparação mostra boa concordância evidenciada pelo fator  $R_a$  para vários ângulos, como para casos considerando maior sensibilidade ao "bulk" ( $\theta = 27^\circ, 30^\circ$ ), e à superfície ( $\theta = 63^\circ, 72^\circ$ ), para o caso do emissor Sr. Para o caso do Ti como emissor, não foi obtido um bom grau de concordância em todos os modelos propostos, porém observa-se um bom ajuste e concordância para ângulo de superfície  $72^\circ$ .



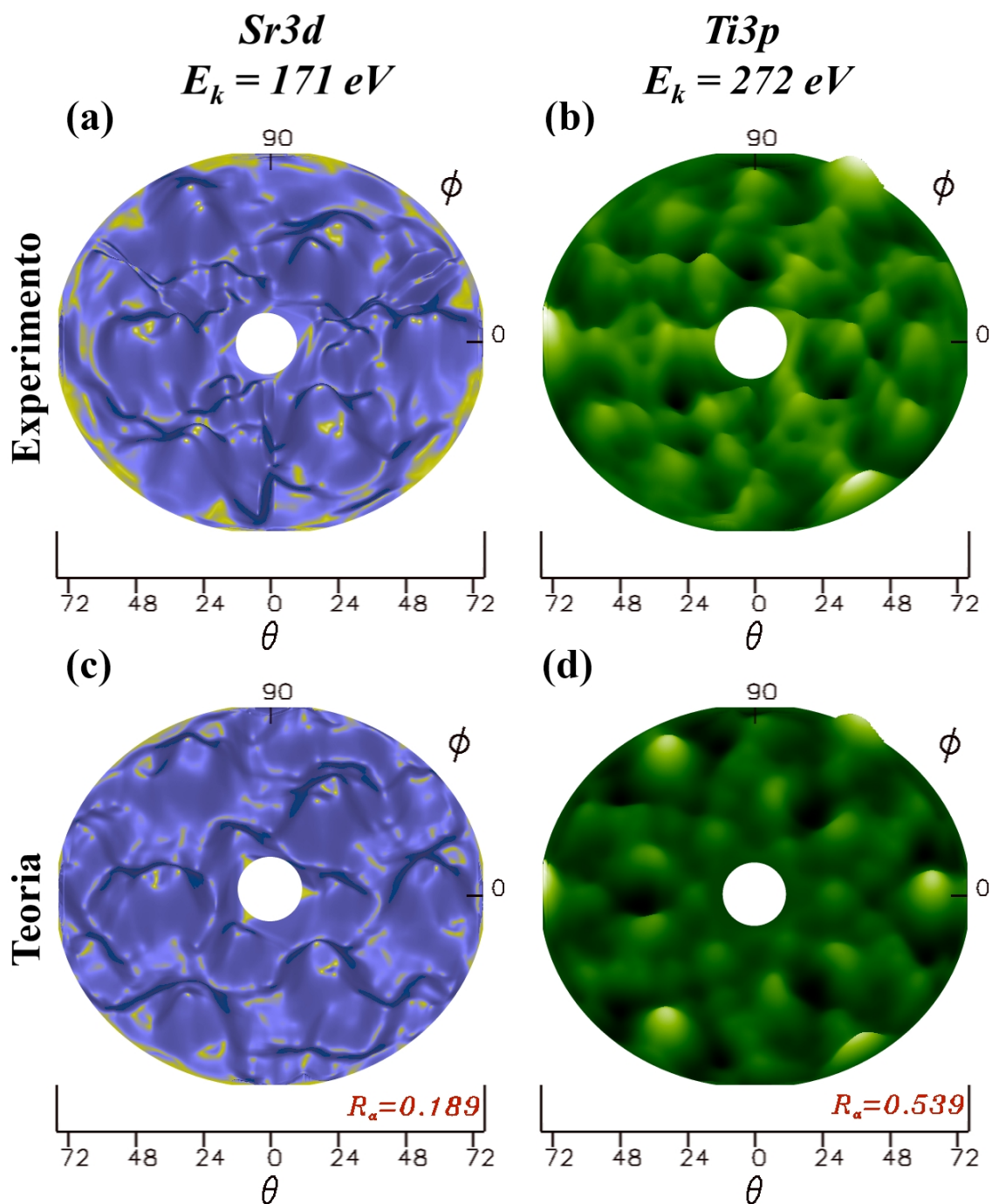


Figura 3.60: Padrões de XPD experimentais utilizando como emissores (a) Sr e (b) Ti. Padrões de XPD teóricos do (c) Sr e (d) Ti.

A Figura 3.60 (a) mostra o padrão de XPD experimental, em comparação com o padrão de XPD teórico (Figura 3.60 (c)) considerando todos os ângulos polares analisados ( $\theta = 18^\circ-72^\circ$ ), obtidos com as distâncias interplanares, para 30% de predominância do modelo M1, e 70% do modelo M4, e seu respectivo fator  $R_a$  de 0,189 para o emissor Sr. A Figura 3.60 (b) mostra o padrão de XPD experimental, em comparação com o padrão de XPD teórico (Figura 3.60 (d)), obtido com as distâncias interplanares calculadas neste trabalho,

considerando uma predominância de 30% do modelo M1, e 70% do modelo M4, e seu respectivo fator  $R_a$  de 0,539 para o emissor Ti.

Em todos os padrões de XPD simulados observa-se a mesma simetria em relação ao experimental. Para o caso do Sr como emissor, se observa boa concordância entre teoria e experimento, evidenciada pelo  $R_a = 0,189$ . Para o caso do Ti o fator  $R_a$  obteve uma baixa significativa em relação ao valor das distâncias interplanares "bulk" ( $R_a = 0,653$ ), porém o valor obtido não obteve boa concordância (fator  $R_a = 0,539$ ).

Baseado nos resultados obtidos por XPD foi proposto um modelo de superfície.

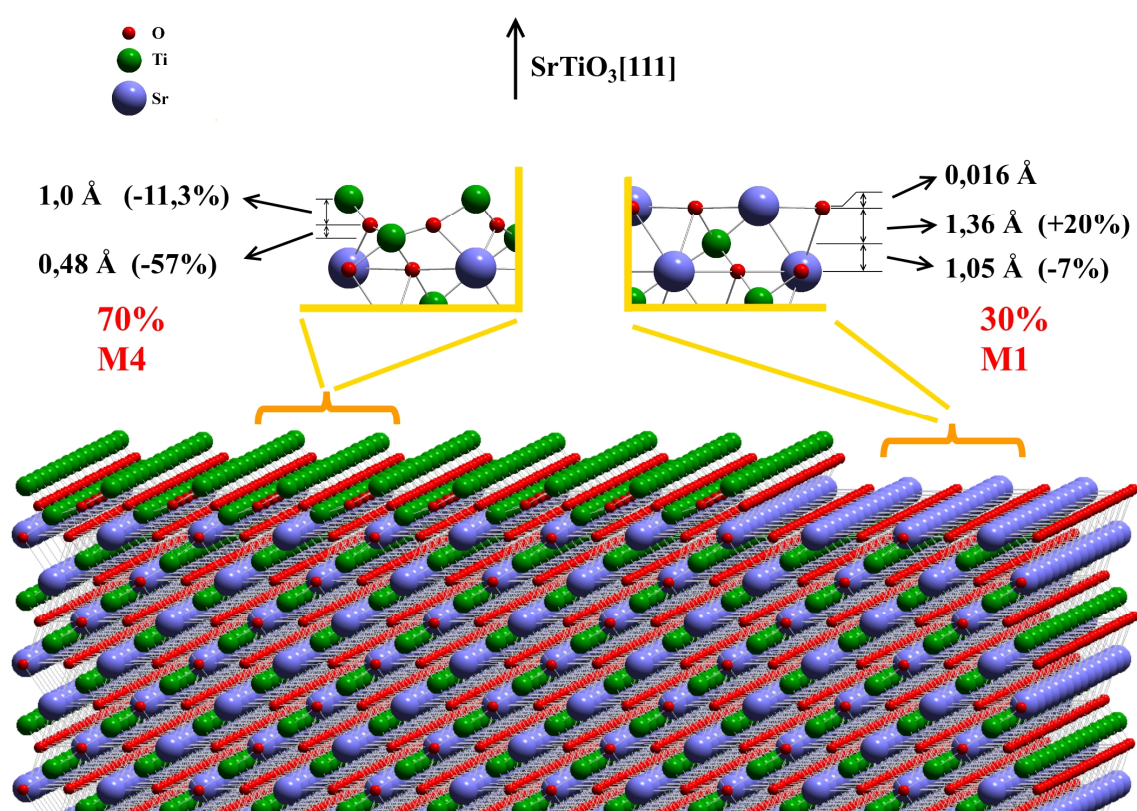


Figura 3.61: Modelo estrutural proposto com distâncias interplanares do SrTiO<sub>3</sub>(111), referente aos modelos M1 e M4.

A Figura 3.61 mostra o modelo estrutural final proposto para a superfície do sistema SrTiO<sub>3</sub>(111). As distâncias interplanares do modelo M1 indicam expansão e contração, e para o caso do modelo M4 indicam contração. Os resultados de XPD sugerem coexistência de 30% da superfície de SrTiO<sub>3</sub> com terminação de SrO<sub>x</sub> e 70% de TiO<sub>2</sub>, com predominância de TiO<sub>2</sub> no topo da superfície.

O conhecimento dos parâmetros estruturais e eletrônicos da superfície do SrTiO<sub>3</sub>, e a relação com os métodos de preparação da amostra são primordiais, uma vez que tais

modificações podem promover, influenciar, e explicar fenômenos com aplicação tecnológica nas mais diversas áreas de pesquisa.<sup>249-252</sup>

## 4 Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar as superfícies de óxidos de metais de transição e de catalisadores modelo. As principais técnicas de análise empregadas neste trabalho foram XPS e XPD, que forneceram informações eletrônicas, e da estrutura geométrica dos átomos da superfície de forma quantitativa, e a técnica LEED que forneceu informações de forma qualitativa.

Os catalisadores modelos e as superfícies dos óxidos de metais de transição foram preparados utilizando a técnica MBE com aplicação de desbaste iônico e aquecimento. Verificou-se a possibilidade de utilizar o óxido de metal de transição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como suporte para catalisadores modelo, e dois metais foram evaporados sobre a superfície, Pt e Au e verificou-se a viabilidade da formação e caracterização das superfícies desses catalisadores modelo e a preparação e caracterização da superfície do  $\text{SrTiO}_3(111)$ .

No estudo da superfície de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , através de medidas XPD e simulações de MSCD observou-se a formação de terminação em oxigênio com empacotamento *aBCbA*, com forte contração das distâncias interplanares.

A análise do catalisador modelo  $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$  com as simulações de XPD, mostraram a formação de estruturas de 3ML Pt sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com crescimento epitaxial. Modificações das distâncias interplanares e laterais dos átomos de Pt da superfície foram observadas, com recobrimento parcial do óxido. Tais modificações estruturais são atribuídas a estrutura geométrica do óxido na superfície, uma vez que não foram observadas mudanças no estado de oxidação dos átomos de Pt com a técnica XPS.

Para o caso do catalisador modelo  $\text{Au/Cr}_2\text{O}_3/\text{Pd}(111)$ , observou-se com as simulações de XPD a formação de estruturas de 2ML Au sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com crescimento epitaxial. Modificações das distâncias interplanares e laterais dos átomos de Au da superfície foram observadas, com recobrimento parcial do óxido. Conclui-se também que modificações estruturais do Au foram devidas à diferença entre a estrutura geométrica na superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Modificações no estado de oxidação dos átomos de Au não foram observados por XPS.

O estudo da superfície do SrTiO<sub>3</sub> mostrou que o método de tratamento térmico aplicado formou uma superfície com reconstrução (1x1), e com a coexistência de 2 terminações uma sendo em SrO<sub>x</sub> e outra TiO<sub>2</sub>. Observa-se fortes modificações nas distâncias interplanares da superfície.

Em termos gerais, verificou-se a possibilidade de utilizar o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte para nanoestruturas de metais de transição, formando assim catalisadores modelo. As interfaces metal/óxido dos catalisadores modelo fabricados, Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostraram uma provável terminação de Cr na estrutura do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma das possíveis causas da formação desta terminação pode estar relacionada com a espessura do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sistema Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), com 15 Å de espessura, mostrou uma terminação de oxigênio. No caso dos sistemas Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verificou-se que o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuía espessuras maiores, em torno de 40 Å. Uma investigação mais detalhada desta hipótese será realizada em trabalhos futuros. Em geral, ambos os catalisadores modelo estudados demonstraram uma expansão de  $\approx 9\%$  da distância interplanar  $d_{12}$  na superfície dos metais Au e Pt. Com os parâmetros experimentais de preparação da superfície do SrTiO<sub>3</sub>, foi possível caracterizar e obter informações das distâncias interplanares dos átomos em sua superfície.

Como perspectivas, estudaremos as propriedades catalíticas dos catalisadores modelo Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e verificaremos a influência da expansão observada em  $d_{12}$  na atividade catalítica das nanoestruturas de Au e Pt. Para o caso do sistema Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as simulações convergiram para um modelo que prevê uma contração da  $d_{23}$  de 58%. São esperadas variações em torno de  $\pm 0,5$  Å (50 %) das primeiras distâncias interplanares na superfície de óxidos de metais de transição,<sup>92</sup> e tais variações podem promover discrepantes modificações das distâncias interplanares na interface metal depositado/óxidos de metais de transição. Pretende-se realizar estudos mais detalhados com outros métodos de simulação computacional (DFT, *ab Initio*) para averiguar o valor de contração encontrado. Pretendemos também estudar a morfologia da superfície com mais detalhes por meio de outras técnicas, tais como o STM. Mais especificamente para o sistema SrTiO<sub>3</sub>, planejamos estudar a influência dos parâmetros experimentais de preparação, tais como temperatura e pressão de O<sub>2</sub>, na estrutura cristalina de sua superfície. Outra perspectiva de estudo para o SrTiO<sub>3</sub> seria a deposição de metais de transição sobre sua superfície, por exemplo a Pt e Pd, e verificar sua estrutura cristalina superficial.

## Apêndice A - Procedimentos para Lançar XPD

Os procedimentos a seguir são válidos para a utilização do aparato instrumental pertence ao Grupo de Física de Superfícies da Unicamp. Primeiramente descrevemos a inicialização das medidas de XPD, utilizando-se uma fonte de Raios-X convencional.

- 1°. Analisar os elementos, as janelas, e os dwell (tempo de contagem por ponto) que serão utilizados para a medida de XPD.
- 2°. Afastar a fonte de Raios-X para além da posição de medidas, e de preferência próximo ao final de curso.
- 3°. Procurar na pasta onde serão salvos os arquivos de XPD por algum arquivo com o nome XPD.*n* (onde *n* é um numero natural).
- 4°. A referência do *phi* neste momento provavelmente é a posição em que o manipulador da amostra está. Para conferir isto é só digitar o comando *zphi* no programa de análise e, se caso ele não se mover é porque a referência até este momento está na posição. O objetivo é colocar o *theta* = 0 ou digitar o comando *zthe* no sistema e *phi* = -60°, ou digitar o comando *phi* = -60° no sistema.
- 5°. Desligar somente o controlador dos motores para que ele assuma como referência os valores *theta* = 0° e *phi* = -60°. Religar o sistema, carregar as bibliotecas dos motores e inicializar as velocidades, seguindo este endereço de comandos: *FFT▶EAC▶AXPD▶Custom▶startstpmotors*. Fazer um teste com o comando *the10* e *zthe* para verificar se a velocidade do motor está ‘rápida’.

- 6°. Colocar os parâmetros dos espectros no programa (janelas de energia a serem medidas, energia de fótons, energia de passagem, dwell, etc) e de preferência salvar a região de medidas.
- 7°. Colocar o canhão de Raios-X na posição *theta* “após 30°” (neste procedimento verificar se o manipulador não irá colidir na fonte de Raios-X) e verificar se haverá uma boa contagem de fotoelétrons, pico definido, etc. Se caso não houver pode ser preciso ajustar novos parâmetros do programa.
- 8°. Afastar a fonte de Raios-X para além da marca após “theta = 30°”.
- 9°. Após ter definido os parâmetros a serem usados e colocados no sistema, prosseguir para o seguinte endereço de comandos : *FFT►EAC►AXPD►Custom►AXPDparamiters*. No primeiro campo que aparecer colocar as duas letras iniciais referente ao mês atual e nos outros dois dígitos o dia atual, com dois dígitos. No próximo campo, valores de *theta*, geralmente -72 ou -75 o inicial e o final -21, -18, -15 etc. **IMPORTANTE!!!** : Para o caso de medidas com Raios-X convencional o valor inicial de *theta* é sempre negativo (normalmente -72°) e o final também negativo ( Ex: -18, -21, -24, etc). *Absolute theta*, normalmente é 3. Para *phi*, utilizam-se valores positivos geralmente variando de 0° até 120°, ou mais para obter uma faixa maior por questão de segurança no tratamento dos dados (máximo de até 129° por limitações físicas).
- 10°. Após fornecer os ângulos, irá aparecer o número de espectros que serão medidos. Anotar ou gravar este número e verificar se a amostra se movimenta para as posições que foram ordenada.
- 11°. Colocar o canhão de Raios-X na marca “theta até 30°”.
- 12°. No programa, colocar o número de espetros que irá ser medido em REPEAT, e mudar o nome do arquivo para XPD.1 (Para mudar o nome do arquivo apertar F7. O nome do arquivo será sempre escrito em letras maiúsculas). Após isto apertar F6 para iniciar o XPD.

- 13°. Verificar se os ângulos *theta* e *phi* estão se movendo quando é ordenado pelo computador.
  
- 14°. Calcular em que momento será o *theta* =  $30^\circ$ , e neste momento afastar o canhão de Raios-X para a marca “theta após  $30^\circ$ ”, e em seguida teclar *enter* no programa para o experimento de XPD continuar.



## Apêndice B - Procedimentos básicos para realizar cálculos com o programa MSCD

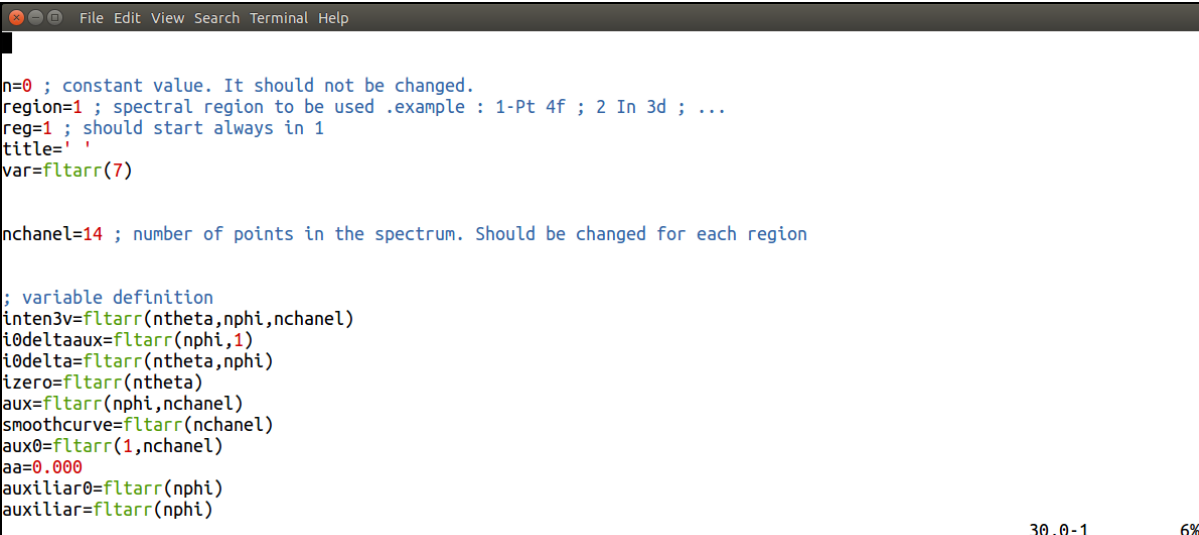
Após ter realizado as medidas experimentais de XPD, é necessário fazer o tratamento dos dados, e as simulações. Para tal tarefa é necessário ter instalado o programa MSCD.<sup>140</sup> Os tratamentos dos dados e as simulações apresentados neste trabalho foram realizadas utilizando o *cluster auger2*, pertencente ao Grupo de Física de Superfícies da UNICAMP. O acesso a este cluster pode ser realizado através de um terminal linux ou utilizando um programa de acesso com protocolo *ssh* através do Windows. Após ter realizado o acesso a este cluster, é necessário colocar os dados referentes as medidas experimentais de XPD na mesma pasta conforme Figura 0.1.

```
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados/data> cd .
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados> ls
dados teoria
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados> cd dados/
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados> ls
Cr2p data Pt4d
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados> cd data/
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados/data> ls
holoxwin.pro SE04_-27.24 SE04_-36.63 SE04_-48.102 SE04_-57.3 SE04_-66.69
read_lnl_v3.pro SE04_-27.27 SE04_-36.66 SE04_-48.105 SE04_-57.30 SE04_-66.72
SE04_-18.0 SE04_-27.3 SE04_-36.69 SE04_-48.108 SE04_-57.33 SE04_-66.75
SE04_-18.102 SE04_-27.30 SE04_-36.72 SE04_-48.111 SE04_-57.36 SE04_-66.78
SE04_-18.105 SE04_-27.33 SE04_-36.75 SE04_-48.114 SE04_-57.39 SE04_-66.81
SE04_-18.108 SE04_-27.36 SE04_-36.78 SE04_-48.117 SE04_-57.42 SE04_-66.84
SE04_-18.111 SE04_-27.39 SE04_-36.81 SE04_-48.12 SE04_-57.45 SE04_-66.87
SE04_-18.114 SE04_-27.42 SE04_-36.84 SE04_-48.120 SE04_-57.48 SE04_-66.9
SE04_-18.117 SE04_-27.45 SE04_-36.87 SE04_-48.123 SE04_-57.51 SE04_-66.90
SE04_-18.12 SE04_-27.48 SE04_-36.9 SE04_-48.126 SE04_-57.54 SE04_-66.93
SE04_-18.120 SE04_-27.51 SE04_-36.90 SE04_-48.15 SE04_-57.57 SE04_-66.96
SE04_-18.123 SE04_-27.54 SE04_-36.93 SE04_-48.18 SE04_-57.6 SE04_-66.99
SE04_-18.15 SE04_-27.57 SE04_-36.96 SE04_-48.21 SE04_-57.60 SE04_-69.0
SE04_-18.18 SE04_-27.6 SE04_-36.99 SE04_-48.24 SE04_-57.63 SE04_-69.102
SE04_-18.21 SE04_-27.60 SE04_-39.0 SE04_-48.27 SE04_-57.66 SE04_-69.105
SE04_-18.24 SE04_-27.63 SE04_-39.102 SE04_-48.3 SE04_-57.69 SE04_-69.108
```

Figura 0.1: Dados de medidas experimentais de XPD.

Para este caso é necessário realizar modificações de dois arquivos, um é o *holoxwin.pro*, e o outro é o *read\_lnl\_v3.pro*. No caso do programa *holoxwin.pro*, é preciso informar a faixa de ângulos utilizados nos experimentos, e no *read\_lnl\_v3.pro* é necessário configurar alguns parâmetros como o *nchannel*, que é o número de pontos experimentais dos

dados medidos de XPD, e o *region*, que é a região medida que irá ser analisada, que podem ser verificados em um dos arquivos dos dados experimentais.



```

n=0 ; constant value. It should not be changed.
region=1 ; spectral region to be used .example : 1-Pt 4f ; 2 In 3d ; ...
reg=1 ; should start always in 1
title= ' '
var=fltarr(7)

nchannel=14 ; number of points in the spectrum. Should be changed for each region

; variable definition
inten3v=fltarr(ntheta,nphi,nchannel)
i0deltaaux=fltarr(nphi,1)
i0delta=fltarr(ntheta,nphi)
izero=fltarr(ntheta)
aux=fltarr(nphi,nchannel)
smoothcurve=fltarr(nchannel)
aux0=fltarr(1,nchannel)
aa=0.000
auxiliar0=fltarr(nphi)
auxiliar=fltarr(nphi)

```

**Figura 0.2:** Arquivo *read\_inls\_v3.pro*.

A Figura 0.2 mostra o arquivo *read\_inls\_v3.pro* com alguns parâmetros configuráveis necessários para gerar padrão de XPD experimental. Para executar o programa *holoxwin.pro* é necessário instalar a plataforma IDL. O IDL pode ser comprado em:

<http://www.exelisvis.com/ProductsServices/IDL.aspx>

Após ter executado o comando *holoxwin,'theta',2* no programa IDL é fornecido os padrões experimentais de XPD, conforme Figura 0.3. Alguns fatores que podem influenciar na anisotropia do padrão experimental de XPD são dados experimentais com alterações de sua intensidade. Isto ocorre devido a fatores externos durante o tempo de medidas de XPD, por exemplo: quedas de luz, variação da D.D.P. provocado pelo acendimento de uma lâmpada na mesma rede elétrica, ou variação abrupta da intensidade da fonte excitadora. Aconselha-se visualizar a plotagem das curvas que contêm as modulações de intensidade, fornecida antes da *plotagem* do padrão de XPD e verificar se há pontos das curvas com valores extrapolados, em relação aos outros pontos. Se necessário deve-se substituir o arquivo do dado experimental referente á este ponto por outro, com valores das intensidades semelhantes, ou interpolados, aos dos dados experimentais mais próximos na seqüência.

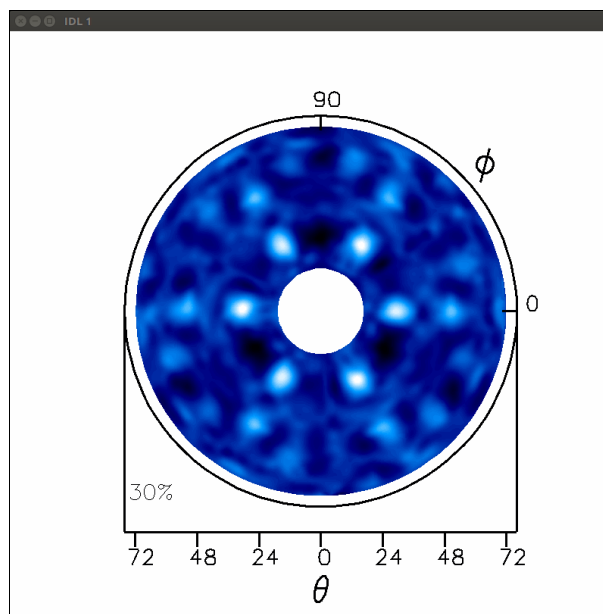


Figura 0.3: Padrão de difração experimental de XPD.

Além de ter gerado o padrão de XPD, observa-se na Figura 0.4 que também houve a formação do *exp\_Pt\_ptoncr2o3\_R36.mscd*, que neste caso é o arquivo de saída dos dados experimentais. Este será o arquivo experimental contendo as informações das modulações das intensidades, que será utilizado na comparação com o cálculo de EM.

```
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/dados/data> ls
exp_Pt_ptoncr2o3_R36.mscd  SE04_-27.99  SE04_-42.0  SE04_-54.102  SE04_-66.105
holoxwin.pro              SE04_-30.0  SE04_-42.102  SE04_-54.105  SE04_-66.108
read_lnlis_v3.pro        SE04_-30.102 SE04_-42.105 SE04_-54.108  SE04_-66.111
SE04_-18.0               SE04_-30.105 SE04_-42.108 SE04_-54.111  SE04_-66.114
SE04_-18.102            SE04_-30.108 SE04_-42.111 SE04_-54.114  SE04_-66.117
SE04_-18.105            SE04_-30.111 SE04_-42.114 SE04_-54.117  SE04_-66.12
SE04_-18.108            SE04_-30.114 SE04_-42.117 SE04_-54.12   SE04_-66.120
SE04_-18.111            SE04_-30.117 SE04_-42.12   SE04_-54.120  SE04_-66.123
SE04_-18.114            SE04_-30.12   SE04_-42.120 SE04_-54.123  SE04_-66.126
SE04_-18.117            SE04_-30.120 SE04_-42.123 SE04_-54.126  SE04_-66.15
SE04_-18.12             SE04_-30.123 SE04_-42.126 SE04_-54.15   SE04_-66.18
SE04_-18.120            SE04_-30.126 SE04_-42.15   SE04_-54.18   SE04_-66.21
SE04_-18.123            SE04_-30.15   SE04_-42.18   SE04_-54.21   SE04_-66.24
SE04_-18.15             SE04_-30.18   SE04_-42.21   SE04_-54.24   SE04_-66.27
SE04_-18.18             SE04_-30.21   SE04_-42.24   SE04_-54.27   SE04_-66.3
SE04_-18.21             SE04_-30.24   SE04_-42.27   SE04_-54.3    SE04_-66.30
SE04_-18.24             SE04_-30.27   SE04_-42.3    SE04_-54.30   SE04_-66.33
SE04_-18.27             SE04_-30.3    SE04_-42.30   SE04_-54.33   SE04_-66.36
SE04_-18.3              SE04_-30.30   SE04_-42.33   SE04_-54.36   SE04_-66.39
SE04_-18.30             SE04_-30.33   SE04_-42.36   SE04_-54.39   SE04_-66.42
SE04_-18.33             SE04_-30.36   SE04_-42.39   SE04_-54.42   SE04_-66.45
SE04_-18.36             SE04_-30.39   SE04_-42.42   SE04_-54.45   SE04_-66.48
SE04_-18.39             SE04_-30.42   SE04_-42.45   SE04_-54.48   SE04_-66.51
```

Figura 0.4: Dados experimentais de XPD e arquivo de saída dos dados experimentais de XPD.

O nome deste arquivo é introduzido em um outro arquivo de entrada do cálculo de EM's denominado geralmente como *structure*, que são os arquivos que contêm as

informações eletrônicas e a posição estrutural dos elementos utilizados na simulação, conforme Figura 0.5.

```

741 10 177 datakind begining-row linenumbers
-----
MSCD Version 1.00 Yufeng Chen and Michel A Van Hove
Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA 94720
Copyright (c) Van Hove Group 1997. All rights reserved
-----

Cr203(111)-Cr 2p          Chromium input file

un  "Kilian (IFGW)"      user name
sn  Platinum-Pt 3d       system name
ps01 ps_Pt111k.txt       input phase shift data file
ps02 psCr_Cr0_3ML.txt    input phase shift data file
ps03 ps0_k6.68.txt       input phase shift data file
rm01 rm_Pt111k.txt       input radial matrix data file
ex  exp_Pt_ptoncr2o3_R36.mscd experimental data
pe  teste_Pt_3ML_final.out output photoemission data file

223 10 0.001 scanmode.dispmode.ftolerance

2 0 6 4 linitial,lnum,msorder,raorder
34 0 3 10 layers,finals,fitmath,trymax
15.7 15.7 0.0 kmin,kmax,kstep (per angstrom)
18.0 72.0 3.0 dthetamin,dthetamax,dthetastep (degree)
36 156 3.0 dphimin,dphimax,dphistep (degree)
0.0 0.0 1 ltheta,lphi,beampol (degree)
0.0 0.0 1.5 mtheta,mphi,acceptang (degree)
9.0 18 4.9607 radius,depth,lattice(angs)
0 0.0 5.20 151.99 valence,bandgap(eV),density(g/cm3),mweight
195.09 51.996 15.999 0.0 effective weight for kind 1-4 (amu)
0.0 0.0 0.0 0.0 magnetization amplitude for kind 1-4
5 170 300.0 0.001 vinner(eV),tdebye,tsample(K),pathcut
0.0 0.0 0.0 fit try for vinner, tdebye and lattice

1 1 1 0 layer, kind, emitter, lineatom
0 0 0 0 latoms(xa,xb,ya,yb)
"structure_Pt_3ML_final.in" 308L, 17339C
1,1 Top

```

Figura 0.5: Exemplo de arquivo de entrada utilizado para o cálculo dos EMs.

Observa-se na Figura 0.5, referente ao arquivo *structure*, que existem dois outros arquivos de entrada utilizados: o *ps*, que são referentes aos arquivos contendo as informações sobre as diferenças de fase dos elementos utilizados nas simulações, e o *rm*, que é o arquivo que fornece descrição da matriz radial do átomo emissor. O método aplicado para o cálculo e a obtenção dos arquivos das diferenças de fase e da matriz radial são semelhantes aos casos utilizados em simulações de LEED. Maiores informações sobre esses procedimentos, informações técnicas, e também os arquivos necessários podem ser adquiridos em:

<https://pypi.python.org/pypi/phaseshifts>

[http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo\\_files/leed/leedpack.html](http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/leed/leedpack.html)

Informações sobre outros parâmetros podem ser obtidos com mais detalhe em:

[http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo\\_files/mscd/mscdpack.html](http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/mscdpack.html)

Para o cálculo dos EMs, todos os arquivos de entrada necessários deverão estar na mesma pasta onde estão localizados os arquivos *structure*. Após este procedimento são proposto vários arquivos *structure* para a simulação, que podem conter diferenças no empacotamento da superfície, quantidade diferente de camadas atômicas de um elemento sobre um substrato, ou possuem outras variações de parâmetros estruturais ou não estruturais, conforme Figura 0.6.

```

askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/teoria/Pt3d
fator1
history_rfactors
history_rfactors_mistura
holoxwin_combinacao.pro
holoxwin.pro
idl
idl_output1
mscd_64bits_large_NReanalyze
mscd_64bits_parallel_large_NR_alex
mscd_64bits_parallel_large_NR_alex_forcluster
mscdlist.txt
mscdout.txt
nada1.pro
nohup.out
Polar_scan_teorico_izero.dat
polar_scan_teorico_RX.dat
psCr_Cr0_3ML.txt
ps0_k6.68.txt
ps_Pt111k.txt
read_lnl_v3.pro
relaxacao
results_Teste.txt
results.txt
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/teoria/Pt3d>

```

rfactortoplot_lnl_v3.pro	teste_aPt_4ML_ACAC.out
rmCr203_Cr.txt	teste_aPt_4ML_ACBA.out
rm_Pt111k.txt	teste_aPt_4ML_ACBC.out
structure_Pt_1ML.in	teste_aPt_4ML.out
structure_Pt_2ML_AC.in	teste_aPt_6ML.out
structure_Pt_2ML.in	teste_bPt_1ML.out
structure_Pt_3ML_ABA.in	teste_bPt_2ML_AC.out
structure_Pt_3ML_ACA.in	teste_bPt_2ML.out
structure_Pt_3ML_ACB.in	teste_bPt_3ML_ABA.out
structure_Pt_3ML_ACB_test.in	teste_bPt_3ML_ACA.out
structure_Pt_3ML_final.in	teste_bPt_3ML_ACB.out
structure_Pt_3ML_forcluster.in	teste_bPt_3ML.out
structure_Pt_3ML.in	teste_bPt_4ML_ABAB.out
structure_Pt_4ML_ABAB.in	teste_bPt_4ML_ACAC.out
structure_Pt_4ML_ACAC.in	teste_bPt_4ML_ACBA.out
structure_Pt_4ML_ACBA.in	teste_bPt_4ML_ACBC.out
structure_Pt_4ML_ACBC.in	teste_bPt_4ML.out
structure_Pt_4ML.in	teste_bPt_5ML.out
structure_Pt_5ML.in	teste_bPt_6ML.out
structure_Pt_6ML.in	teste_cPt_1ML.out
Structures	teste_cPt_2ML_AC.out
Teste_3ML_ACBcon_vie_tdeb_.out	teste_cPt_2ML.out
teste_aPt_1ML.out	teste_cPt_3ML_ABA.out

Figura 0.6: Arquivos de entrada do cálculo dos EMs para várias ML de Pt.

A Figura 0.6 mostra vários arquivos *structure* propostos com diferenças na quantidade de ML de Pt na superfície sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , variando também os empacotamentos referente às ML. Depois de ter configurado os arquivos *structure*, pode-se seguir para o cálculo dos EMs. Um dos arquivos necessários para fazer o cálculo do EMs é o programa *mscd\_64bits\_parallel\_large\_NR\_alex*, e o comando para ordenar o início do cálculo é *./mscd\_64bits\_parallel\_large\_NR\_alex structure\_Pt\_3ML\_final.in*. Se todos os parâmetros estiverem corretos, algo semelhante a Figura 0.7 será mostrado na tela.

```

history_rfactors_mistura          rm_Pt111k.txt          teste_aPt_4ML_ACBC.out         teste_cPt_6ML.out
holoxwin_combinacao.pro          structure_Pt_1ML.in     teste_aPt_4ML.out             teste_Pt_1ML.out
holoxwin.pro                      structure_Pt_2ML.AC.in  teste_aPt_6ML.out             teste_Pt_2ML.AC.out
idl                                structure_Pt_2ML.in     teste_bPt_1ML.out             teste_Pt_2ML.out
idl_output1                       structure_Pt_3ML.ABA.in teste_bPt_2ML.AC.out          teste_Pt_3ML.ABA.out
mscd_64bits_large_NReanalyze      structure_Pt_3ML.ACA.in teste_bPt_2ML.out             teste_Pt_3ML.ACA.out
mscd_64bits_parallel_large_NR_alex structure_Pt_3ML.ACB.in teste_bPt_3ML.ABA.out         teste_Pt_3ML.ACB.out
mscd_64bits_parallel_large_NR_alex_forcluster structure_Pt_3ML.ACB.test.in teste_bPt_3ML.ACA.out         teste_Pt_3ML.out
mscdlist.txt                      structure_Pt_3ML_final.in teste_bPt_3ML.ACB.out         teste_Pt_3ML.ACB.out
mscdout.txt                       structure_Pt_3ML_forcluster.in teste_bPt_3ML.out             teste_Pt_4ML.ACBA.out
nadal.pro                         structure_Pt_3ML.in     teste_bPt_4ML.ABAB.out        teste_Pt_4ML.ACBC.out
nohup.out                         structure_Pt_4ML.ABAB.in teste_bPt_4ML.ACAC.out        teste_Pt_4ML.out
Polar_scan_teorico_izero.dat       structure_Pt_4ML.ACAC.in teste_bPt_4ML.ACBA.out        teste_Pt_5ML.out
polar_scan_teorico_RX.dat         structure_Pt_4ML.ACBA.in teste_bPt_4ML.ACBC.out        teste_Pt_6ML.out
psCr_Cr0_3ML.txt                 structure_Pt_4ML.ACBC.in teste_bPt_4ML.out             teste_Pt_interface
ps0_k6.68.txt                    structure_Pt_4ML.in     teste_bPt_5ML.out             teste_terminacao
ps_Pt111k.txt                    structure_Pt_5ML.in     teste_bPt_6ML.out             teste_sct
read_lnlsv3.pro                  structure_Pt_6ML.in     teste_cPt_1ML.out             theta_erro
relaxacao                        Structures              teste_cPt_2ML.AC.out          vi_serie
results_Teste.txt                Teste_3ML.ACBCcon.vie_tdeb_.out teste_cPt_2ML.out
results.txt                       teste_aPt_1ML.out       teste_cPt_3ML.ABA.out
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/teoria/Pt3d> ./mscd_64bits_parallel_large_NR_alex structure_Pt_3ML_final.in
-----
Calculation of photoelectron diffraction and dichroism
MSCD Parallel Version 1.37 Yufeng Chen and Michel A Van Hove
Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA 94720
Copyright (c) Van Hove Group 1997-1998. All rights reserved
-----

Job 1 of 1

      2      20      6      4      linitial lnum msorder raorder
     328      4      3      34      natoms emitters katoms nlayer
     223      0      0      779      scanmode nfit nfollow npoint

Analyzing, please wait ...

```

Figura 0.7: Cálculo dos EMs.

A Figura 0.7 mostra o cálculo dos EMs utilizando o arquivo de entrada *structure\_Pt\_3ML\_final.in*. Neste cálculo foi gerado um cluster contendo 328 átomos, onde existem 4 camadas lógicas com emissores, EMs calculado até a sexta ordem, onde é permitido até a 4ª ordem da aproximação de R.-A. Há alguns fatores que podem impedir o cálculo dos EMs. Um deles é a quantidade de átomos proposto no *cluster* utilizado na simulação que é limitado em aproximadamente 1000 átomos, e que pode ser alterado modificando as dimensões do *cluster*. Outro fator é o comprimento do nome dos arquivos de entrada utilizados no *structure*. Nomes que contêm em torno de 30 ou mais caracteres podem impedir o início do cálculo no MSCD, que informa uma mensagem de erro referente à falta do arquivo com mais 30 caracteres. O arquivo de saída do cálculo neste caso terá o nome de *teste\_Pt\_3ML\_final.out*.



```
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/teoria/Pt3d> ls
cluster_v2.sh          RFACTOR
cluster.xyz           rfactor1.run
comparacao            Rfactor.f
curvas_QUI_theo_exp_Pt.dat  RFACTORM
curvas_QUI_theo_exp_RX.dat  Rfactorm.f
exp_Pt_ptoncr2o3_R36_20.msdc  rfactor.pro
exp_Pt_ptoncr2o3_R36.msdc    rfactortoplot_combinacao.pro
fator1                rfactortoplot_inls.pro
history_rfactors      rmCr203_Cr.txt
history_rfactors_mistura  rm_Pt11k.txt
holoxwin_combinacao.pro  structure_Pt_1ML.in
holoxwin.pro          structure_Pt_2ML.AC.in
idl                   structure_Pt_2ML.in
idl_output1           structure_Pt_3ML.ABA.in
mscd_64bits_large_NReanalyze  structure_Pt_3ML.ACA.in
mscd_64bits_parallel_large_NR_alex  structure_Pt_3ML.ACB.in
mscd_64bits_parallel_large_NR_alex_forcluster  structure_Pt_3ML.ACB.test.in
mscdlist.txt          structure_Pt_3ML.final.in
mscdout.txt           structure_Pt_3ML.forcluster.in
nadai.pro             structure_Pt_3ML.in
nohup.out            structure_Pt_4ML.ABAB.in
Polar_scan_teorico_izero.dat  structure_Pt_4ML.ACAC.in
polar_scan_teorico_RX.dat  structure_Pt_4ML.ACBA.in
psCr_Cr0_3ML.txt      structure_Pt_4ML.ACBC.in
ps0_k6.68.txt         structure_Pt_4ML.in
ps_Pt11k.txt          structure_Pt_5ML.in
read_inls_v3.pro       structure_Pt_6ML.in
relaxacao             Structures
results_Teste.txt     Teste_3ML.ACBCon_vie_tdeb_.out
results.txt           teste_aPt_1ML.out
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/teoria/Pt3d>
teste_aPt_2ML.AC.out  teste_cPt_3ML.ACA.out
teste_aPt_2ML.out     teste_cPt_3ML.ACB.out
teste_aPt_3ML.ABA.out teste_cPt_3ML.out
teste_aPt_3ML.ACA.out teste_cPt_4ML.ABAB.out
teste_aPt_3ML.ACB.out teste_cPt_4ML.ACAC.out
teste_aPt_3ML.out     teste_cPt_4ML.ACBA.out
teste_aPt_4ML.ABAB.out teste_cPt_4ML.ACBC.out
teste_aPt_4ML.ACAC.out teste_cPt_4ML.out
teste_aPt_4ML.ACBA.out teste_cPt_5ML.out
teste_aPt_4ML.ACBC.out teste_cPt_6ML.out
teste_aPt_4ML.out     teste_Pt_1ML.out
teste_aPt_6ML.out     teste_Pt_2ML.AC.out
teste_bPt_1ML.out     teste_Pt_3ML.ABA.out
teste_bPt_2ML.AC.out teste_Pt_3ML.ACA.out
teste_bPt_2ML.out     teste_Pt_3ML.ACB.out
teste_bPt_3ML.ABA.out teste_Pt_3ML.final.out
teste_bPt_3ML.ACA.out teste_Pt_3ML.out
teste_bPt_3ML.ACB.out teste_Pt_4ML.ABAB.out
teste_bPt_3ML.out     teste_Pt_4ML.ACBA.out
teste_bPt_4ML.ABAB.out teste_Pt_4ML.ACBC.out
teste_bPt_4ML.ACAC.out teste_Pt_4ML.out
teste_bPt_4ML.ACBA.out teste_Pt_5ML.out
teste_bPt_4ML.ACBC.out teste_Pt_6ML.out
teste_bPt_4ML.out     teste_Pt_interface
teste_bPt_5ML.out     teste_terminacao
teste_bPt_6ML.out     teste_sct
teste_cPt_1ML.out     theta_erro
teste_cPt_2ML.AC.out  vi_serie
teste_cPt_2ML.out
teste_cPt_3ML.ABA.out
```

Figura 0.8: Arquivos de entrada e saída do cálculo dos EMs.

Os arquivos de saída deste cálculo contêm as informações das intensidades referentes ao cálculo dos EMs no cluster, e também as informações referente às intensidades do dado experimental. Após a realização do cálculo dos EMs é necessário o uso do *holoxin.pro* e do *rfactortoplot\_inls.pro*, com o objetivo de formar o padrão de difração teórico e o cálculo do fator  $R_a$ .

```
askilian@auger2:~/Alex/PtonCr203onAg111/se04/teoria/Pt3d>
;shade_surf, surfdata, shades=surfdata
; colour_surf = tvrd()

;read_inls_v3, 'DZ10_', 18, 72, 3, 3, 120, 3, thetatotal, phitotal, intensity, channeltron
;read_inls_v3, '/home/fbernardi/Alex/data/DZ1208/Pd3d/DZ12_', 30, 72, 3, 0, 120, 3, thetatotal, phitotal, intensity, channeltron
rfactortoplot_inls, './teste_Pt_3ML_final.out', 0.0, 0.0, thetatotal, phitotal, intensity, rfactor

max_theta=max(thetatotal, min=min_theta)
print, 'theta minimo=', min_theta
print, 'theta maximo=', max_theta

pi2=!pi/2. density=600

if (option eq 'stereo') then begin
  x=2*tan(thetatotal/2.)*cos(phitotal) y=2*tan(thetatotal/2.)*sin(phitotal)
endif
```

Figura 0.9: Arquivo *holoxin.pro*.

Para a realização deste procedimento é necessário abrir o arquivo *holoxin.pro* e direcionar o arquivo *teste\_Pt\_3ML\_final.out* para o *rfactortoplot\_inls.pro*, conforme Figura 0.9. Um dos fatores que pode influenciar no cálculo do fator  $R_a$ , é fator de rotação de

domínios da estrutura na superfície. Pode ser proposto ou modificado o ângulo de rotação do segundo domínio alterando o arquivo *rfactortoplot\_inls.pro*, conforme Figura 0.10.

```

t=0
for i=0,ncurve-1 do begin
  readf,1,a,b,kphoton,theta,c,d,lixo
  ; print,a,b,kphoton,theta,c,d,lixo
  for j=0,nphi-1 do begin
    thetaa(t)=theta
    readf,1,a,b,c,d,e ;using the results from msd output: a=phi; b=intens; c=back; d=chi theomscd; e=chiexp.
    ;e=d
    phia(t)=a  intensa(t)=b  intensc(t)=e

    ang1(t)=10000*thetaa(t)+phia(t)
    ;This phib is to create a second domain
    phib(t)=phia(t) + 60
    intensb(t)=intensc(t)
    if (phib(t) GT maxphi) then begin
      phib(t)=phib(t)-maxphi+minphi
    endif
    ; next 2 lines used for sort algorithm
    ind(t)=t
    ang(t)=10000*thetaa(t)+phib(t)

    t=t+1
  endfor
"rfactortoplot_inls.pro" 342L, 8583C

```

Figura 0.10: Arquivo *rfactortoplot\_inls.pro*.

A Figura 0.10 mostra o arquivo *rfactortoplot\_inls.pro*, onde está sendo proposto para este cálculo de fator  $R_a$  a simulação de duas estruturas de superfícies, uma com rotação de  $60^\circ$  em relação à outra. Na seqüência, execute o comando *holoxwin,'theta',2* no IDL e se os parâmetros estiverem em conformidade, será *plotado* o padrão de difração teórico, conforme Figura 0.11.

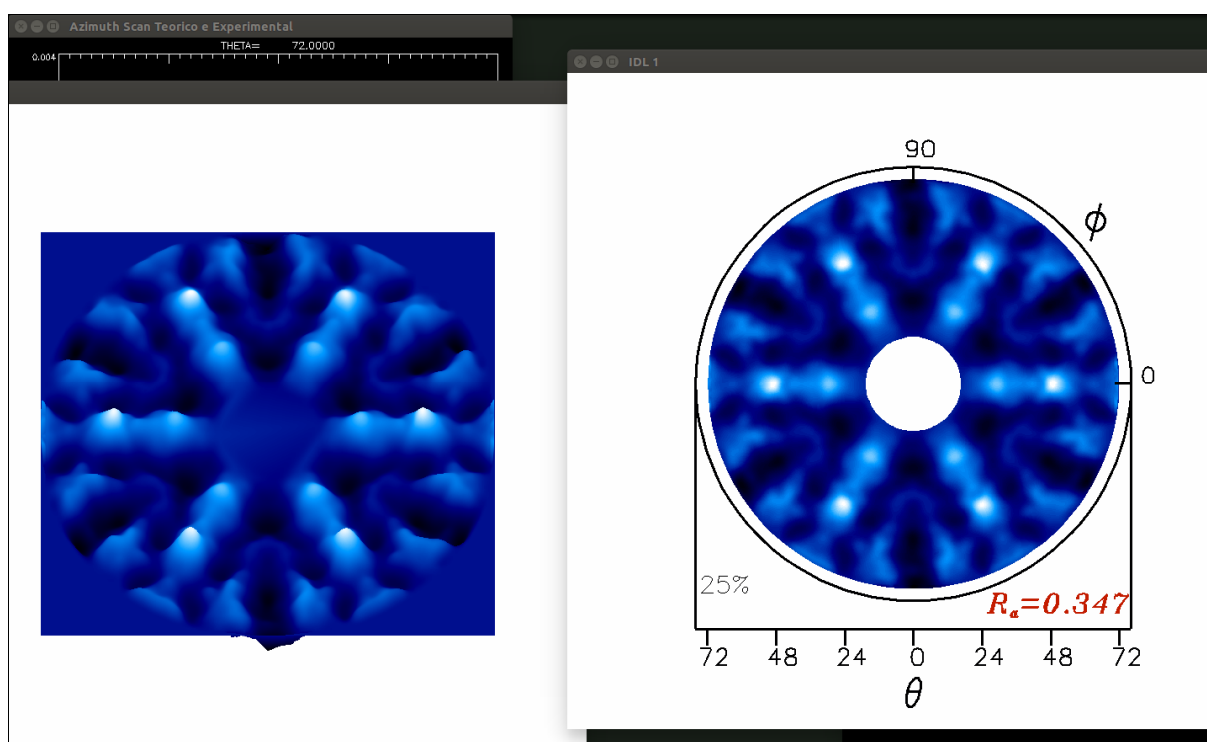


Figura 0.11: Padrão de difração teórico e cálculo do fator  $R_a$ .



A Figura 0.11 mostra o padrão de XPD teórico, junto com o fator  $R_a$  calculado para esta estrutura.

Existem várias formas de otimização de parâmetros estruturais e não estruturais nos cálculos de MSCD. Uma delas é o algoritmo genético G.A.,<sup>178, 253</sup> que se baseia na teoria de evolução das espécies. O G.A. inicia a sua procura a partir de um candidato, chamado de solução básica, e busca de forma aleatória selecionar os indivíduos mais capacitados, dentro de uma população. A partir desta seleção é criada uma nova população com possíveis respostas para o problema a ser tratado, que são submetidos à evolução. Para o caso da otimização dos parâmetros utilizando o MSCD, o G.A. a partir da solução básica propõe indivíduos com diferentes soluções (variação de parâmetros), busca por um conjunto de parâmetros que tenta minimizar o grau de concordância entre as curvas experimentais e teóricas, ou em outras palavras, minimizar o fator  $R_a$ . Após selecionados os indivíduos mais capacitados, ou com menor fator  $R_a$ , é realizada uma varredura mais detalhada, baseado nas soluções dos indivíduos mais capacitados, buscando assim um mínimo de fator  $R_a$ . A implementação do G.A. para MSCD foi realizada pelo GFS – Unicamp e pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, assim o pacote completo de programas necessários e instruções necessárias para a implementação do G.A. pode ser adquirido com estes grupos.

É indicado o início da otimização dos parâmetros estruturais e não estruturais com a busca da quantidade de ML de metal sobre o óxido metálico, se for o caso de um estudo da superfície um catalisador modelo. Já se for o caso de superfícies de óxidos, é aconselhado o início com a busca utilizando a variação dos empacotamentos e a terminação da superfície. Após a definição da quantidade de ML de metal sobre o óxido, e dos empacotamentos, aconselha-se nesta etapa realizar a relaxação dos parâmetros não estruturais, por exemplo,  $T_D$  e  $V_0$ , com o objetivo de obter uma melhor precisão nas relaxações dos parâmetros estruturais. Para experimentos com fotoelétrons analisados com  $E_k$  altas ( $\geq 500$  eV), estes parâmetros não estruturais podem ser insensíveis à relaxação, não obtendo uma variação significativa de fator  $R_a$ . Espera-se uma maior variação de fator  $R_a$  para relaxações destes parâmetros no caso experimentos com fotoelétrons de  $E_k$  abaixo de 500 eV. Após esta etapa em que foram realizadas as relaxações dos parâmetros não estruturais  $T_D$  e  $V_0$ , é aconselhado iniciar a relaxação dos parâmetros estruturais distâncias interplanares da superfície. Para o caso da superfície dos catalisadores modelo contendo metal sobre o óxido é aconselhável permitir no máximo a relaxação até a  $d_{34}$ . Já para o caso da superfície dos óxidos metálicos é possível até

a  $d_{45}$ . A permissão da relaxação das distâncias interplanares mais profundas pode não mostrar sensibilidade ao fator  $R_a$ , mesmo em casos com análise de fotoelétrons acima de 1000 eV de  $E_k$ . Outro parâmetro estrutural, que pode ser otimizado após a obtenção dos valores de distâncias interplanares da superfície dos catalisadores modelo, é a distância lateral dos átomos de metal no plano da superfície.

Após ter sido realizado a relaxação dos parâmetros estruturais e não estruturais, outro estudo que pode ser realizado é o de porcentagem de recobrimento de um modelo com ML de metal sobre um óxido. Este estudo é realizado com o auxílio de uma combinação linear utilizando dois arquivos *structure*, um representando uma estrutura com recobrimento total de ML de metal sobre o óxido metálico, denominado neste caso como MCC, e o outro *structure* representando uma estrutura sem ML de metal, denominado neste caso como MSC. Ou ainda somente o arquivo *structure* com a superfície composta com o óxido de metal de transição. Após ter estas duas estruturas, é necessário realizar o cálculo dos EMs utilizando como emissor algum elemento que compõe o óxido. O arquivo de saída do cálculo de MSCD é mostrado na Figura 0.12.

```

askillian@auger2:...imento/cobrimento1
223 26 0 datakind beginning-row multi-curves
-----
Calculation of photoelectron diffraction and dichroism
MSCD Parallel Version 1.37 Yufeng Chen and Michel A Van Hove
Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA 94720
Copyright (c) Van Hove Group 1997-1998. All rights reserved
-----
angle-resolved photoemission extended fine structure (ARPEFS)
multiple scattering calculation of Platinum-Pt
calculated by Kilian (IFGW) on Mar 26, 2014

initial angular momentum (li) = 1 msorder= 6 raorder= 4
photon polarization angle (polar,azimuth) =( 0.0 0.0 ) (deg)

radius, depth and lattice constant= 9.0, 18.0 and 4.96 angstrom
cluster size= 328 atoms and spacings= 0.00 2.48 0.94 0.00 angs
inner potential= 14.0 V debye and sample temperature= 630, 300 K
electron wave attenuation due to inelastic process not considered
density of bulk= 5.20 g/cm3 molecular weight= 151.99 amu
effective weight for kind 1-3 = 195.1 52.0 16.0 amu
half aperture angle= 1.5 deg pathcut= 0.0010

photoemission azimuthal scan curves
parameters: curve point theta phi weightc weighte
columns: phi intensity background chical chiexp
19 779 1 19 41 779 ncurve npoint nk ntheta nphi nangle
1 41 13.35 18.0 1.0 0.0 -----
36.0 1.0029e-02 1.5648e-02 -3.5906e-01 -5.1691e-02
39.0 1.1650e-02 1.5648e-02 -2.5548e-01 -3.5035e-02
42.0 1.3710e-02 1.5648e-02 -1.2389e-01 -4.2562e-02
45.0 1.5292e-02 1.5648e-02 -2.2738e-02 -4.9426e-02
48.0 1.4684e-02 1.5648e-02 -6.1644e-02 -2.0180e-02
51.0 1.4858e-02 1.5648e-02 -5.0497e-02 3.2631e-02
54.0 1.5566e-02 1.5648e-02 -5.2352e-03 7.1499e-02
57.0 1.7078e-02 1.5648e-02 9.1356e-02 9.1957e-02
60.0 1.7706e-02 1.5648e-02 1.3148e-01 9.8183e-02
63.0 1.7744e-02 1.5648e-02 1.3395e-01 1.0386e-01
1,1 Top

```

Figura 0.12: Arquivo saída do cálculo com MSCD.

Observa-se na Figura 0.12 o arquivo saída do cálculo dos EMs, onde a primeira parte é referente aos dados do cabeçalho do arquivo, e a segunda parte é referente aos dados que foram utilizados para o cálculo. A primeira coluna da segunda parte é referente aos ângulos  $\phi$  medidos, sendo considerado nestes valores a correção de rotação do padrão de XPD. A segunda coluna é a intensidade calculada a partir da simulação de MSCD. A terceira coluna é o fundo, considerando a média das intensidades da segunda coluna, sendo contabilizados todos os ângulos  $\phi$  de cada  $\theta$ , para cada média. A quarta coluna é referente ao cálculo da função  $\chi$  da simulação e a quinta coluna é a função  $\chi$  do dado experimental. Para a realização da combinação linear é utilizada a segunda coluna referente aos dados de ambos os arquivos,

multiplicando-se cada valor da segunda coluna por uma constante e somando os resultados, assim a combinação linear fica:

$$MSC \times (-a + 1) + MCC \times a \quad (35)$$

Onde o valor da constante  $a$  pode variar entre 0 a 1, e após cada cálculo da combinação linear é necessário gravar os resultados em um novo arquivo de saída do MSCD. Com este novo arquivo de saída é necessário recalcular o fator  $R_a$ , e *plotar* um gráfico do fator  $R_a$  em função de  $a \times 100$ , que neste caso representa a porcentagem de cobertura. Com isto é possível realizar o estudo de porcentagem de recobrimento de um metal sobre um óxido, com a técnica XPD.

## Trabalhos do Autor Durante o Doutorado

### *Trabalhos publicados relacionados à tese*

1. Kilian, A. S.; Bernardi, F.; Pancotti, A.; Landers, R.; de Siervo, A.; Morais, J. Atomic Structure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) and Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) Surfaces: A Photoelectron Diffraction Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 20452-20460.
2. Kilian, A. S.; Pancotti, A.; Landers, R.; de Siervo, A.; Morais, J. Probing the surface atomic structure of Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) by photoelectron diffraction. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9291-9298.

### *Trabalho publicado não relacionado à tese*

1. Castegnaro, M. V.; Kilian, A. S.; Baibich, I. M.; Alves, M. C. M.; Morais, J. On the Reactivity of Carbon Supported Pd Nanoparticles during NO Reduction: Unraveling a Metal–Support Redox Interaction. *Langmuir* **2013**, *29*, 7125-7133.

### *Trabalho publicado na forma de “Activity Report” e relacionado à tese*

1. Kilian, A. S., Bernardi, F., de Siervo A., Landers R, Morais, J. High Kinetic Energy XPS and PED Investigation of Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). *Activity Report* **2010** – LNLS.

*Trabalhos publicados na forma de “Activity Report” não relacionados à tese*

1. Rodrigues, A, Boita, J., Kilian, A. S., Bernardi, F., Alves, M.C.M., Morais, J. Characterization of a ZnO/Si (111) Film Prepared by Chemical Bath Deposition. *Activity Report 2010* – LNLS.
2. Boita, J., Kilian, A. S., Rodrigues, A., Bernardi, F., Alves, M.C.M., Morais, J. Monitoring the formation of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  particles by in situ DXAS and ex situ XPS. *Activity Report 2010* – LNLS.

*Patente elaborada*

1. Morais, J., Castegnaro, M. V., Alves, M. C. M., Alves, M. C. M., Kilian, A. S.; Baibich, I. M., Preparação de catalisador suportado ativo para decomposição de 'NO' utilizando nanopartícula de metais de transição e catalisador assim obtido. **2012**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020120310104, data de depósito: 05/12/2012, título: "PREPARAÇÃO DE CATALISADOR SUPORTADO ATIVO PARA DECOMPOSIÇÃO DE 'NO' UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E CATALISADOR ASSIM OBTIDO" , Instituição de registro:INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

*Participações em congressos com trabalhos relacionados à tese*

1. Pôster - Higher European Research Course for User of Large Experimental Systems (HERCULES). Photoelectron diffraction investigation of the Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). **2013**. Grenoble – França.
2. Pôster - 8º German Brazilian Workshop On Applied Surface Science. Photoelectron diffraction investigation of the Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) model catalyst. **2013**. Bamberg - Alemanha.

3. Pôster - School on Experimental Determination of the Structure. Photoelectron diffraction investigation of the Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) Model catalyst. **2013**. Belo Horizonte – Brasil.
4. Pôster - 7<sup>th</sup> Brazilian/German Workshop on Applied Surface Science. Photoelectron diffraction investigation of the Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) model catalyst. **2011**. Búzios – Brasil.
5. Pôster - 3<sup>a</sup> Mostra do CNANO & 1<sup>o</sup> Workshop do CME. Preparação e caracterização do Catalisador Modelo Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). **2010**. Porto Alegre – Brasil.

*Participações em congressos com trabalhos não relacionados à tese*

1. Apresentação oral - 8<sup>o</sup> German Brazilian Workshop On Applied Surface Science. H<sub>2</sub> reduction reaction of Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>/CeO<sub>2</sub> (x = 0, 0.5, 1) nanoparticles. **2013**. Bamberg - Alemanha.
2. Pôster - 7<sup>th</sup> Brazilian/German Workshop on Applied Surface Science. Unraveling the Atomic Rearrangement and Sulfur Reactivity of Nanoparticles by In-situ XAS and S-XPS. **2011**. Búzios - Brasil.
3. Pôster - VIII Mostra de Trabalhos dos Pós-Graduandos do IF-UFRGS. Monitoramento da Formação de Partículas Contendo Cobre por DXAS in situ. **2010**. Porto Alegre – Brasil.
4. Pôster - 20<sup>a</sup> Reunião Anual de usuários (RAU) - LNLS. Monitoring the formation of Cu-based nanoparticles by in-situ DXAS. **2010**. Campinas - Brasil.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley: New York, 1994.
- <sup>2</sup> Somorjai, G. A. Modern surface science and surface technologies: An introduction. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1996**, *96*, 1223-1235.
- <sup>3</sup> Niemantsverdriet, J. W.; Engelen, A. F. P.; de Jong, A. M.; Wieldraaijer, W.; Kramer, G. J. Realistic surface science models of industrial catalysts. *Applied Surface Science* **1999**, *144-45*, 366-374.
- <sup>4</sup> Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical surface analysis by Auger and photoelectron spectroscopy*. 3<sup>a</sup> ed.; 1983.
- <sup>5</sup> Wolfgang, S.; Hove, M. A. V. *Solid-State Photoemission and Related Methods*. 2003.
- <sup>6</sup> Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*. 3<sup>a</sup> ed.; WILEY-VCH: 2007.
- <sup>7</sup> Neurock, R. A. V.; Santen, M. *Molecular Heterogeneous Catalysis*. Wiley: Weinheim, 2006.
- <sup>8</sup> Ito, E.; van Veen, J. A. R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* **2006**, *116*, 446-460.
- <sup>9</sup> Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Morais, J. Monitoring of Pt Nanoparticle Formation by H<sub>2</sub> Reduction of PtO<sub>2</sub>: An in Situ Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 21434-21438.
- <sup>10</sup> Bratlie, K. M.; Lee, H.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3097-3101.
- <sup>11</sup> Qian, E. W.; Otani, K.; Li, L.; Ishihara, A.; Kabe, T. Hydrodesulfurization and hydrogenation reactions on noble metal catalysts: Part II. Effect of partial pressure of hydrogen sulfide on sulfur behavior on alumina-supported platinum and palladium catalysts. *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 294-301.
- <sup>12</sup> Cooper, J.; Beecham, J. A Study of Platinum Group Metals in Three-Way Autocatalysts. *Platinum Metals Review* **2013**, *57*, 281-288.



- <sup>13</sup> Nagai, Y.; Dohmae, K.; Ikeda, Y.; Takagi, N.; Tanabe, T.; Hara, N.; Guilera, G.; Pascarelli, S.; Newton, M. A.; Kuno, O.; Jiang, H.; Shinjoh, H.; Matsumoto, S. i. In Situ Redispersions of Platinum Autoexhaust Catalysts: An On-Line Approach to Increasing Catalyst Lifetimes? *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 9443-9446.
- <sup>14</sup> Kasemo, B.; Johansson, S.; Persson, H.; Thormählen, P.; Zhdanov, V. P. Catalysis in the nm-regime: manufacturing of supported model catalysts and theoretical studies of the reaction kinetics. *Topics in Catalysis* **2000**, *13*, 43-53.
- <sup>15</sup> Sá, S.; Silva, H.; Brandão, L.; Sousa, J. M.; Mendes, A. Catalysts for methanol steam reforming—A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *99*, 43-57.
- <sup>16</sup> Yoshida, H.; Kato, S.; Hirao, K.; Nishimoto, J.-i.; Hattori, T. Photocatalytic Steam Reforming of Methane over Platinum-loaded Semiconductors for Hydrogen Production. *Chemistry Letters* **2007**, *36*, 430-431.
- <sup>17</sup> de Lima, S. M.; da Cruz, I. O.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis* **2008**, *257*, 356-368.
- <sup>18</sup> Jacobs, G.; Davis, B. H. In situ DRIFTS investigation of the steam reforming of methanol over Pt/ceria. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *285*, 43-49.
- <sup>19</sup> Evin, H.; Jacobs, G.; Ruiz-Martinez, J.; Graham, U.; Dozier, A.; Thomas, G.; Davis, B. Low Temperature Water-Gas Shift/Methanol Steam Reforming: Alkali Doping to Facilitate the Scission of Formate and Methoxy C-H Bonds over Pt/ceria Catalyst. *Catalysis Letters* **2008**, *122*, 9-19.
- <sup>20</sup> Zhu, T.; van Grootel, P. W.; Filot, I. A. W.; Sun, S.-G.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M. Microkinetics of steam methane reforming on platinum and rhodium metal surfaces. *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 227-235.
- <sup>21</sup> Palo, D. R.; Dagle, R. A.; Holladay, J. D. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2007**, *107*, 3992-4021.
- <sup>22</sup> Haruta, M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin* **2004**, *37*, 27-36.
- <sup>23</sup> Tsuji, J. *Palladium Reagents And Catalysts: New Perspectives For The 21<sup>st</sup> Century*. Wiley: West Sussex, 2004.
- <sup>24</sup> Chen, M. S.; Goodman, D. W. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. *Science* **2004**, *306*, 252-255.
- <sup>25</sup> Haruta, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *CATTECH* **2002**, *6*, 102-115.
- <sup>26</sup> Ma, Z.; Dai, S. Development of novel supported gold catalysts: A materials perspective. *Nano Research* **2011**, *4*, 3-32.
- <sup>27</sup> Chen, M.; Goodman, D. W. Catalytically active gold on ordered titania supports. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1860-1870.

- <sup>28</sup> Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science* **1998**, *281*, 1647-1650.
- <sup>29</sup> Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. Catalytically active gold: The role of cluster morphology. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 32-36.
- <sup>30</sup> Campbell, C. T. The Active Site in Nanoparticle Gold Catalysis. *Science* **2004**, *306*, 234-235.
- <sup>31</sup> Chen, M.; Goodman, D. W. Catalytically Active Gold: From Nanoparticles to Ultrathin Films. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 739-746.
- <sup>32</sup> Matthey, D.; Wang, J. G.; Wendt, S.; Matthiesen, J.; Schaub, R.; Lægsgaard, E.; Hammer, B.; Besenbacher, F. Enhanced Bonding of Gold Nanoparticles on Oxidized TiO<sub>2</sub>(110). *Science* **2007**, *315*, 1692-1696.
- <sup>33</sup> Wong, K.; Zeng, Q.; Yu, A. Gold catalysts: A new insight into the molecular adsorption and CO oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155*, 824-828.
- <sup>34</sup> Wang, J. G.; Hammer, B. Role of Au<sup>+</sup> in Supporting and Activating Au<sub>7</sub> on TiO<sub>2</sub>(110). *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 136107.
- <sup>35</sup> Gorin, D. J.; Toste, F. D. Relativistic effects in homogeneous gold catalysis. *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- <sup>36</sup> Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2004.
- <sup>37</sup> Hagen, J. *Industrial catalysis: a practical approach*. 2006.
- <sup>38</sup> Gunther, M. B. *Heterogeneous catalysis research progress*. 2008.
- <sup>39</sup> St Clair, T. P.; Goodman, D. W. Metal nanoclusters supported on metal oxide thin films: bridging the materials gap. *Topics in Catalysis* **2000**, *13*, 5-19.
- <sup>40</sup> Libuda, J.; Freund, H. J. Molecular beam experiments on model catalysts. *Surface Science Reports* **2005**, *57*, 157-298.
- <sup>41</sup> Libuda, J.; Meusel, I.; Hartmann, J.; Freund, H. J. A molecular beam/surface spectroscopy apparatus for the study of reactions on complex model catalysts. *Review of Scientific Instruments* **2000**, *71*, 4395-4408.
- <sup>42</sup> Lai, X. F.; Goodman, D. W. Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2000**, *162*, 33-50.
- <sup>43</sup> Freund, H. J. Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics. *Surface Science* **2002**, *500*, 271-299.
- <sup>44</sup> Xu, C.; Lai, X. F.; Goodman, D. W. Local electronic structure of metal particles on metal oxide surfaces: Ni on alumina. *Faraday Discussions* **1996**, 247-261.

- <sup>45</sup> Goodman, D. W. Model catalysts: from imagining to imaging a working surface. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 213-222.
- <sup>46</sup> Gunter, P. L. J.; Niemantsverdriet, J. W.; Ribeiro, F. H.; Somorjai, G. A. Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1997**, *39*, 77 - 168.
- <sup>47</sup> Yin, Y.; Rioux, R. M.; Erdonmez, C. K.; Hughes, S.; Somorjai, G. A.; Alivisatos, A. P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science* **2004**, *304*, 711-714.
- <sup>48</sup> Lahann, J.; Mitragotri, S.; Tran, T.-N.; Kaido, H.; Sundaram, J.; Choi, I. S.; Hoffer, S.; Somorjai, G. A.; Langer, R. A Reversibly Switching Surface. *Science* **2003**, *299*, 371-374.
- <sup>49</sup> Freund, H. J.; Kuhlenbeck, H.; Staemmler, V. Oxide surfaces. *Reports on Progress in Physics* **1996**, *59*, 283-347.
- <sup>50</sup> Street, S. C.; Xu, C.; Goodman, D. W. The physical and chemical properties of ultrathin oxide films. *Annual Review of Physical Chemistry* **1997**, *48*, 43-68.
- <sup>51</sup> Henry, C. R. Surface studies of supported model catalysts. *Surface Science Reports* **1998**, *31*, 235-325.
- <sup>52</sup> Campbell, C. T.; Grant, A. W.; Starr, D. E.; Parker, S. C.; Bondzie, V. A. Model oxide-supported metal catalysts: energetics, particle thicknesses, chemisorption and catalytic properties. *Topics in Catalysis* **2001**, *14*, 43-51.
- <sup>53</sup> Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today* **1999**, *51*, 223-232.
- <sup>54</sup> Marcilly, C.; Delmon, B. The activity of true Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions in dehydrogenation. *Journal of Catalysis* **1972**, *24*, 336-347.
- <sup>55</sup> Flick, D. W.; Huff, M. C. Oxidative dehydrogenation of ethane over supported chromium oxide and Pt modified chromium oxide. *Applied Catalysis, A: General* **1999**, *187*, 13-24.
- <sup>56</sup> Wolter, K.; Kuhlenbeck, H.; Freund, H. J. Palladium deposits on a single crystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6723-6731.
- <sup>57</sup> Lim, S. H.; Murakami, M.; Lofland, S. E.; Zambano, A. J.; Salamanca-Riba, L. G.; Takeuchi, I. Exchange bias in thin-film (Co/Pt)<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, 1955-1958.
- <sup>58</sup> Shiratsuchi, Y.; Nakatani, T.; Kawahara, S.-i.; Nakatani, R. Magnetic coupling at interface of ultrathin Co film and antiferromagnetic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) film. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 033903.
- <sup>59</sup> Priyantha, W. A. A.; Waddill, G. D. Structure of chromium oxide ultrathin films on Ag(111). *Surface Science* **2005**, *578*, 149-161.
- <sup>60</sup> Werfel, F.; Brummer, O. Corundum Structure Oxides Studied by Xps. *Physica Scripta* **1983**, *28*, 92-96.

- <sup>61</sup> Rehbein, C.; Harrison, N. M.; Wander, A. Structure of the  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface: An ab initio total-energy study. *Physical Review B* **1996**, *54*, 14066-14070.
- <sup>62</sup> Diebold, U.; Zhang, L.; Kuhn, M. Growth, structure and thermal properties of chromium oxide films on Pt(111). *Surface Science* **1997**, *375*, 1-12.
- <sup>63</sup> Wang, X.-G.; Smith, J. R. Surface phase diagram for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Ab initio density functional study. *Physical Review B* **2003**, *68*, 201402.
- <sup>64</sup> Lubbe, M.; Moritz, W. A LEED analysis of the clean surfaces of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) bulk single crystals. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, *21*, 134010.
- <sup>65</sup> Iddir, H.; Komanicky, V.; Ögüt, S.; You, H.; Zapol, P. Shape of Platinum Nanoparticles Supported on SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14782-14789.
- <sup>66</sup> Silly, F.; Castell, M. R. Selecting the Shape of Supported Metal Nanocrystals: Pd Huts, Hexagons, or Pyramids on SrTiO<sub>3</sub> (100). *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 046103.
- <sup>67</sup> Silly, F.; Castell, M. R. Bimodal Growth of Au on SrTiO<sub>3</sub> (001). *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 086104.
- <sup>68</sup> Ohtomo, A.; Hwang, H. Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface. *Nature* **2004**, *427*, 423-426.
- <sup>69</sup> Haeni, J. H.; Irvin, P.; Chang, W.; Uecker, R.; Reiche, P.; Li, Y. L.; Choudhury, S.; Tian, W.; Hawley, M. E.; Craigo, B.; Tagantsev, A. K.; Pan, X. Q.; Streiffer, S. K.; Chen, L. Q.; Kirchoefer, S. W.; Levy, J.; Schlom, D. G. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Nature* **2004**, *430*, 758-761.
- <sup>70</sup> Szot, K.; Speier, W.; Bihlmayer, G.; Waser, R. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Nat Mater* **2006**, *5*, 312-320.
- <sup>71</sup> Muller, D. A.; Nakagawa, N.; Ohtomo, A.; Grazul, J. L.; Hwang, H. Y. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO<sub>3</sub>. *Nature* **2004**, *430*, 657-661.
- <sup>72</sup> Caviglia, A. D.; Gariglio, S.; Reyren, N.; Jaccard, D.; Schneider, T.; Gabay, M.; Thiel, S.; Hammerl, G.; Mannhart, J.; Triscone, J. M. Electric field control of the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface ground state. *Nature* **2008**, *456*, 624-627.
- <sup>73</sup> Ohta, H.; Kim, S.; Mune, Y.; Mizoguchi, T.; Nomura, K.; Ohta, S.; Nomura, T.; Nakanishi, Y.; Ikuhara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H.; Koumoto, K. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub>. *Nat Mater* **2007**, *6*, 129-134.
- <sup>74</sup> Chen, Z.-X.; Chen, Y.; Jiang, Y.-S. Comparative Study of ABO<sub>3</sub> Perovskite Compounds. 1. ATiO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 9986-9992.
- <sup>75</sup> Pojani, A.; Finocchi, F.; Noguera, C. Polarity on the SrTiO<sub>3</sub> (111) and (110) surfaces. *Surface Science* **1999**, *442*, 179-198.

- <sup>76</sup> Kasikov, A.; Gerst, A.; Kikas, A.; Matisen, L.; Saar, A.; Tarre, A.; Rosental, A. Pt coated Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for resistive gas sensors. *Central European Journal of Physics* **2009**, *7*, 356-362.
- <sup>77</sup> Lei, Y.; Cant, N.; Trimm, D. Activity Patterns for the “Water Gas Shift Reaction Over Supported Precious Metal Catalysts”. *Catalysis Letters* **2005**, *103*, 133-136.
- <sup>78</sup> Train, C.; Mathet, V. Morphology and magnetic properties of Pt/Co/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) structures: influence of the growth temperature. *Surface Science* **1998**, *412–413*, 495-501.
- <sup>79</sup> Zhou, H.; Wochner, P.; Schöps, A.; Wagner, T. Investigation of platinum films grown on sapphire (0 0 0 1) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth* **2002**, *234*, 561-568.
- <sup>80</sup> Minvielle, T. J.; White, R. L.; Hildner, M. L.; Wilson, R. J. Temperature dependence of the epitaxial growth of Pt on basal-plane sapphire. *Surface Science* **1996**, *366*, L755-L759.
- <sup>81</sup> Hildner, M. L.; Minvielle, T. J.; Wilson, R. J. Epitaxial growth of ultrathin Pt films on basal-plane sapphire: the emergence of a continuous atomically flat film. *Surface Science* **1998**, *396*, 16-23.
- <sup>82</sup> Benamara, O.; Snoeck, E.; Respaud, M.; Blon, T. Growth of platinum ultrathin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Surface Science* **2011**, *605*, 1906-1912.
- <sup>83</sup> Rodriguez, J. A.; Chaturvedi, S.; Kuhn, M.; van Ek, J.; Diebold, U.; Robbert, P. S.; Geisler, H.; Ventrice, C. A. H<sub>2</sub>S adsorption on chromium, chromia, and gold/chromia surfaces: Photoemission studies. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 9146-9156.
- <sup>84</sup> Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7896-7936.
- <sup>85</sup> Cosandey, F.; Zhang, L.; Madey, T. E. Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO<sub>2</sub>(1 1 0). *Surface Science* **2001**, *474*, 1-13.
- <sup>86</sup> Wan, J.; Fan, Y. L.; Gong, D. W.; Shen, S. G.; Fan, X. Q. Surface relaxation and stress of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al and Pb. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **1999**, *7*, 189-206.
- <sup>87</sup> Trimble, T. M.; Cammarata, R. C. Many-body effects on surface stress, surface energy and surface relaxation of fcc metals. *Surface Science* **2008**, *602*, 2339-2347.
- <sup>88</sup> Guan, L.; Li, X.; Li, Q.; Guo, J.; Jin, L.; Zhao, Q.; Liu, B. Relaxation and electronic states of Au(100), (110) and (111) surfaces. *Solid State Communications* **2009**, *149*, 1561-1564.
- <sup>89</sup> Lee, B.-J.; Shim, J.-H.; Baskes, M. I. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B* **2003**, *68*, 144112.
- <sup>90</sup> Nichols, R. J.; Nouar, T.; Lucas, C. A.; Haiss, W.; Hofer, W. A. Surface relaxation and surface stress of Au(111). *Surface Science* **2002**, *513*, 263-271.

- <sup>91</sup> San Miguel, M. A.; Álvarez, L. J.; Fernández Sanz, J.; Odriozola, J. A. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) oxygen-terminating surface. A molecular dynamics study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *463*, 185-190.
- <sup>92</sup> Rohr, F.; Bäumer, M.; Freund, H. J.; Mejias, J. A.; Staemmler, V.; Müller, S.; Hammer, L.; Heinz, K. Strong relaxations at the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations. *Surface Science* **1997**, *372*, 291-297.
- <sup>93</sup> Pancotti, A.; de Siervo, A.; Carazzolle, M.; Landers, R.; Kleiman, G. Ordered Oxide Surfaces on Metals: Chromium Oxide. *Topics in Catalysis* **2011**, *54*, 90-96.
- <sup>94</sup> Enterkin, J. A.; Poepelmeier, K. R.; Marks, L. D. Oriented Catalytic Platinum Nanoparticles on High Surface Area Strontium Titanate Nanocuboids. *Nano Letters* **2011**, *11*, 993-997.
- <sup>95</sup> Roldan Cuenya, B. Metal Nanoparticle Catalysts Beginning to Shape-up. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *46*, 1682-1691.
- <sup>96</sup> Russell, B. C.; Castell, M. R. Surface of Sputtered and Annealed Polar SrTiO<sub>3</sub>(111): TiO<sub>x</sub>-Rich (n × n) Reconstructions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6538-6545.
- <sup>97</sup> Deak, D. S. Strontium titanate surfaces. *Materials Science and Technology* **2007**, *23*, 127-136.
- <sup>98</sup> Feng, J.; Zhu, X.; Guo, J. Reconstructions on SrTiO<sub>3</sub>(111) surface tuned by Ti/Sr deposition. *Surface Science* **2013**, *614*, 38-45.
- <sup>99</sup> Haruyama, Y.; Aiura, Y.; Bando, H.; Nishihara, Y.; Kato, H. Annealing temperature dependence on the electronic structure of the reduced SrTiO<sub>3</sub> (111) surface. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1998**, *88-91*, 695-699.
- <sup>100</sup> Sekiguchi, S.; Fujimoto, M.; Nomura, M.; Cho, S.-B.; Tanaka, J.; Nishihara, T.; Kang, M.-G.; Park, H.-H. Atomic force microscopic observation of SrTiO<sub>3</sub> polar surface. *Solid State Ionics* **1998**, *108*, 73-79.
- <sup>101</sup> Chiamonti, A. N.; Lanier, C. H.; Marks, L. D.; Stair, P. C. Time, temperature, and oxygen partial pressure-dependent surface reconstructions on SrTiO<sub>3</sub>(1 1 1): A systematic study of oxygen-rich conditions. *Surface Science* **2008**, *602*, 3018-3025.
- <sup>102</sup> Russell, B. C.; Castell, M. R. ( $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ )R13.9° and ( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1° reconstructions of the polar SrTiO<sub>3</sub> (111) surface. *Physical Review B* **2007**, *75*, 155433.
- <sup>103</sup> Pancotti, A.; Barrett, N.; Zagonel, L. F.; Vanacore, G. M. Multiple scattering x-ray photoelectron diffraction study of the SrTiO<sub>3</sub>(100) surface. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 034104-8.
- <sup>104</sup> Tanaka, H.; Kawai, T. Surface structure of reduced SrTiO<sub>3</sub>(111) observed by scanning tunneling microscopy. *Surface Science* **1996**, *365*, 437-442.
- <sup>105</sup> Biswas, A.; Rossen, P. B.; Yang, C.-H.; Siemons, W.; Jung, M.-H.; Yang, I. K.; Ramesh, R.; Jeong, Y. H. Universal Ti-rich termination of atomically flat SrTiO<sub>3</sub> (001), (110), and (111) surfaces. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, -.

- <sup>106</sup> Chang, J.; Park, Y.-S.; Kim, S.-K. Atomically flat single-terminated SrTiO<sub>3</sub> (111) surface. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, -.
- <sup>107</sup> Marks, L. D.; Chiaramonti, A. N.; Tran, F.; Blaha, P. The small unit cell reconstructions of SrTiO<sub>3</sub>(1 1 1). *Surface Science* **2009**, *603*, 2179-2187.
- <sup>108</sup> Sivadas, N.; Dixit, H.; Cooper, V. R.; Xiao, D. Thickness-dependent carrier density at the surface of SrTiO<sub>3</sub> (111) slabs. *Physical Review B* **2014**, *89*, 075303.
- <sup>109</sup> Eglitis, R. I.; Rohlfing, M. Comparative ab initio calculations of SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> polar (111) surfaces. *physica status solidi (b)* **2012**, n/a-n/a.
- <sup>110</sup> Kilian, A. S.; Bernardi, F.; Pancotti, A.; Landers, R.; de Siervo, A.; Morais, J. Atomic Structure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) and Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) Surfaces: A Photoelectron Diffraction Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 20452-20460.
- <sup>111</sup> Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup> stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1996**, *114*, 29-51.
- <sup>112</sup> Gauglitz, G.; Vo-Dinh, T. *Handbook of Spectroscopy*. 2003.
- <sup>113</sup> Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2003.
- <sup>114</sup> Muijsers, J. C.; Niemantsverdriet, J. W.; Wehman-Ooyevaar, I. C. M.; Grove, D. M.; Koten, G. v. Oxidation State of Platinum in Oxidative-Addition Reactions and n1-L<sub>2</sub> Products from Dihalogen Reactions with Organoplatinum(II) Complexes, As Inferred from Monochromatic X-ray Photoelectron Spectroscopy. *American Chemical Society* **1991**, *31*, 2655-2658.
- <sup>115</sup> Fadley, C. S. Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science* **1984**, *16*, 275-388.
- <sup>116</sup> Hüfner, S. *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*. 2007.
- <sup>117</sup> Roth, A. *Vacuum technology*. 3<sup>a</sup> ed.; 1992.
- <sup>118</sup> Woodruff, D. P.; Delchar, T. A. *Modern techniques of surface science*. 2<sup>a</sup> ed.; 1994.
- <sup>119</sup> Duke, P. *Synchrotron radiation: production and properties*. 1<sup>a</sup> ed.; Oxford University Press, USA: 2000.
- <sup>120</sup> Hasnain, S. S.; Helliwell, J. R.; Kamitsubo, H. Overview on Synchrotron Radiation and the Need for the Journal of Synchrotron Radiation. *Journal of Synchrotron Radiation* **1994**, *1*, 1-4.
- <sup>121</sup> Blewett, J. Synchrotron Radiation - Early History. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 135-139.
- <sup>122</sup> Hofmann, P. *Lecture notes on surface science*. 5<sup>a</sup> ed.; 2005.

- <sup>123</sup> Westphal, C. The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science Reports* **2003**, *50*, 1-106.
- <sup>124</sup> Woodruff, D. P. Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications. *Surface Science Reports* **2006**, *62*, 1-38.
- <sup>125</sup> Hofmann, P.; Schindler, K. M.; Bao, S.; Bradshaw, A. M.; Woodruff, D. P. Direct identification of atomic and molecular adsorption sites using photoelectron diffraction. *Nature* **1994**, *368*, 131-132.
- <sup>126</sup> Hofmann, P.; Schindler, K. M.; Fritzsche, V.; Bao, S.; Bradshaw, A. M.; Woodruff, D. P. In *Experimental tests of new direct methods for adsorbate structure determination using photoelectron diffraction*, Orlando, Florida (USA), AVS: Orlando, Florida (USA), 1994; 2045-2050.
- <sup>127</sup> Schindler, K. M.; Hofmann, P.; Fritzsche, V.; Bao, S.; Kulkarni, S.; Bradshaw, A. M.; Woodruff, D. P. Experimental demonstrations of direct adsorbate site identification using photoelectron diffraction. *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 2054.
- <sup>128</sup> Dreiner, S.; Schürmann, M.; Westphal, C. Structural Analysis of the SiO<sub>2</sub>/Si(100) Interface by Means of Photoelectron Diffraction. *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 126101.
- <sup>129</sup> de Lima, L. H.; de Siervo, A.; Landers, R.; Viana, G. A.; Goncalves, A. M. B.; Lacerda, R. G.; Häberle, P. Atomic surface structure of graphene and its buffer layer on SiC(0001): A chemical-specific photoelectron diffraction approach. *Physical Review B* **2013**, *87*, 081403.
- <sup>130</sup> Kuznetsov, M. V.; Ogorodnikov, I. I.; Vorokh, A. S. X-Ray photoelectron diffraction and photoelectron holography as methods for investigating the local atomic structure of the surface of solids. *Russian Chemical Reviews* **2014**, *83*, 13-37.
- <sup>131</sup> Powell, C. Attenuation lengths of Low-Energy Electrons in Solids. *Surface Science* **1974**, *44*, 29-46.
- <sup>132</sup> Shalaeva, E. V.; Kuznetsov, M. V. X-Ray Photoelectron Diffraction. Possibilities of Surface Structural Analysis. *Journal of Structural Chemistry (Translation of Zhurnal Strukturnoi Khimii)* **2003**, *44*, 465-498.
- <sup>133</sup> Merzbacher, E. *Quantum mechanics*. 3<sup>a</sup> ed.; 1998.
- <sup>134</sup> Greber, T.; Wider, J.; Wetli, E.; Osterwalder, J. X-Ray Photoelectron Diffraction in the Backscattering Geometry: A Key to Adsorption Sites and Bond Lengths at Surfaces. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 1654.
- <sup>135</sup> Fadley, C. S. X-ray photoelectron spectroscopy: From origins to future directions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2009**, *601*, 8-31.
- <sup>136</sup> Tong, S. Y.; Poon, H. C.; Snider, D. R. Importance of multiple forward scattering in medium- and high-energy electron emission and/or diffraction spectroscopies. *Physical Review B* **1985**, *32*, 2096-2100.



- <sup>137</sup> Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths .2. Data for 27 Elements Over the 50-2000 eV Range. *Surface and Interface Analysis* **1991**, *17*, 911-926.
- <sup>138</sup> Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Calculations of Electron inelastic Mean Free Paths.5. Data for 14 Organic-Compounds Over the 50-2000 eV Range. *Surface and Interface Analysis* **1993**, *21*, 165-176.
- <sup>139</sup> Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Riggs, W. M. The energy dependence of the electron mean free path. *Surface and Interface Analysis* **1980**, *2*, 53-55.
- <sup>140</sup> Chen, Y.; Hove, M. A. V.; Fadley, C. S.; Bondino, F.; Díez Muiño, R. *MSCD Package*, 1.37; 1-67: 1998.
- <sup>141</sup> Sanchez, A.; Ochando, M. A. Calculation of the Mean Inner Potential. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1985**, *18*, 33-41.
- <sup>142</sup> Sagurton, M.; Bullock, E. L.; Fadley, C. S. The analysis of photoelectron diffraction data obtained with fixed geometry and scanned photon energy. *Surface Science* **1987**, *182*, 287-361.
- <sup>143</sup> Tong, S. Y.; Li, H.; Huang, H. Energy extension in three-dimensional atomic imaging by electron emission holography. *Physical Review Letters* **1991**, *67*, 3102.
- <sup>144</sup> Dippel, R.; Woodruff, D. P.; Hu, X. M.; Asensio, M. C.; Robinson, A. W.; Schindler, K. M.; Weiss, K. U.; Gardner, P.; Bradshaw, A. M. Adsorbate structures from photoelectron diffraction: Holographic reconstruction or real-space triangulation? *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 1543.
- <sup>145</sup> Harp, G. R.; Saldin, D. K.; Tonner, B. P. Atomic-resolution electron holography in solids with localized sources. *Physical Review Letters* **1990**, *65*, 1012.
- <sup>146</sup> de Siervo, A.; Soares, E. A.; Landers, R.; Kleiman, G. G. Photoelectron diffraction studies of Cu on Pd(111) random surface alloys. *Physical Review B* **2005**, *71*, 115417.
- <sup>147</sup> de Siervo, A.; Soares, E. A.; Landers, R.; A Fazan, T.; Morais, J.; Kleiman, G. G. Pd on Cu(111) studied by photoelectron diffraction. *Surface Science* **2002**, *504*, 215-222.
- <sup>148</sup> Pendry, J. B. Reliability factors for LEED calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1980**, *13*, 937-944.
- <sup>149</sup> Van Hove, M. A.; Moritz, W.; Over, H.; Rous, P. J.; Wander, A.; Barbieri, A.; Materer, N.; Starke, U.; Jentz, D.; Powers, J. M.; Held, G.; Somorjai, G. A. Fitting dozens of coordinates by LEED: automated determination of complex surface structures. *Surface Science* **1993**, 287-288, 428-431.
- <sup>150</sup> Van Hove, M. A.; Moritz, W.; Over, H.; Rous, P. J.; Wander, A.; Barbieri, A.; Materer, N.; Starke, U.; Somorjai, G. A. Automated determination of complex surface structures by LEED. *Surface Science Reports* **1993**, *19*, 191-229.

- <sup>151</sup> Muntwiler, M.; Auwärter, W.; Baumberger, F.; Hoesch, M.; Thomas, G.; Osterwalder, J. Determining adsorbate structures from substrate emission X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science* **2001**, *472*, 125-132.
- <sup>152</sup> Nozawa, R. Bipolar Expansion of Screened Coulomb Potentials, Helmholtz' Solid Harmonics, and their Addition Theorems. *Journal of Mathematical Physics* **1966**, *7*, 1841-1860.
- <sup>153</sup> H. L. Cox, J.; Bonham, R. A. Elastic Electron Scattering Amplitudes for Neutral Atoms Calculated Using the Partial Wave Method at 10, 40, 70, and 100 kV for  $Z = 1$  to  $Z = 54$ . *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 2599-2608.
- <sup>154</sup> Barton, J.; Shirley, D. Small-atom approximations for photoelectron scattering in the intermediate-energy range. *Physical Review B* **1985**, *32*, 1906-1920.
- <sup>155</sup> Xu, M. L.; Barton, J. J.; Van Hove, M. A. Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects. *Physical Review B* **1989**, *39*, 8275-8283.
- <sup>156</sup> Fritzsche, V. Shortcomings of separable representations of the Green function in multiple-scattering theory for photoelectron diffraction and extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1992**, *58*, 299-314.
- <sup>157</sup> Rehr, J. J.; Albers, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B* **1990**, *41*, 8139-8149.
- <sup>158</sup> Lee, P.; Pendry, J. Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B* **1975**, *11*, 2795-2811.
- <sup>159</sup> Chen, Y.; García de Abajo, F. J.; Chassé, A.; Ynzunza, R. X.; Kaduwela, A. P.; Van Hove, M. A.; Fadley, C. S. Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction. *Physical Review B* **1998**, *58*, 13121.
- <sup>160</sup> Fritzsche, V.; Rennert, P. A reduced angular momentum expansion in the multiple-scattering theory. *physica status solidi (b)* **1986**, *135*, 49-60.
- <sup>161</sup> Fritzsche, V. Approximations for photoelectron scattering. *Surface Science* **1989**, *213*, 648-656.
- <sup>162</sup> Fritzsche, V. A new spherical-wave approximation for photoelectron diffraction, EXAFS and MEED. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, *2*, 1413.
- <sup>163</sup> Kaduwela, A. P.; Friedman, D. J.; Fadley, C. S. Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1991**, *57*, 223-278.
- <sup>164</sup> Rodrigues, A. R. D.; Craievich, A. F.; Goncalves da Silva, C. E. T. Commissioning and Operation of the First Brazilian Synchrotron Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 1157-1161.

- <sup>165</sup> Johnson, M. D.; Orme, C.; Hunt, A. W.; Graff, D.; Sudijono, J.; Sander, L. M.; Orr, B. G. Stable and unstable growth in molecular beam epitaxy. *Physical Review Letters* **1994**, *72*, 116-119.
- <sup>166</sup> Castle, J. E.; Salvi, A. M. Interpretation of the Shirley background in x-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **2001**, *19*, 1170-1175.
- <sup>167</sup> Yeh, J. J.; Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1-155.
- <sup>168</sup> Hucek, S.; Tilinin, I. S.; Zemek, J. Angular distribution of photoelectrons emitted from solids. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1997**, *85*, 263-268.
- <sup>169</sup> Ruffieux, P.; Schwaller, P.; Gröning, O.; Schlapbach, L.; Gröning, P.; Herd, Q. C.; Funnemann, D.; Westermann, J. Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA125 electron analyzer. *Review of Scientific Instruments* **2000**, *71*, 3634-3639.
- <sup>170</sup> Tolentino, H.; Compagnon-Cailhol, V.; Vicentin, F. C.; Abbate, M. The LNLS soft X-ray spectroscopy beamline. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 539-541.
- <sup>171</sup> Cezar, J. C.; Fonseca, P. T.; Rodrigues, G. L. M. P.; Castro, A. R. B. d.; Neuenschwander, R. T.; Rodrigues, F.; Meyer, B. C.; Ribeiro, L. F. S.; Moreira, A. F. A. G.; Piton, J. R.; Raulik, M. A.; Donadio, M. P.; Seraphim, R. M.; Barbosa, M. A.; Siervo, A. d.; Landers, R.; Brito, A. N. d. The U11 PGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory. *Journal of Physics: Conference Series* **2013**, *425*, 072015.
- <sup>172</sup> Hofmann, S.; Sharma, R.; Ducati, C.; Du, G.; Mattevi, C.; Cepek, C.; Cantoro, M.; Pisana, S.; Parvez, A.; Cervantes-Sodi, F.; Ferrari, A. C.; Dunin-Borkowski, R.; Lizzit, S.; Petaccia, L.; Goldoni, A.; Robertson, J. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. *Nano Letters* **2007**, *7*, 602-608.
- <sup>173</sup> Thomas, J. M. Design, synthesis, and in situ characterization of new solid catalysts. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 3589-3628.
- <sup>174</sup> Topsoe, H. Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 155-164.
- <sup>175</sup> Castilho, C. M. C. d.; Nascimento, V. B.; Soares, E. A.; Esperidião, A. S. C.; Mota, F. B.; Carvalho, V. E. Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2005**, *27*, 527-543.
- <sup>176</sup> Clarke, L. J. *Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*. 1<sup>a</sup> ed.; 1985.
- <sup>177</sup> Paszkowicz, W. Genetic Algorithms, a Nature-Inspired Tool: Survey of Applications in Materials Science and Related Fields. *Materials and Manufacturing Processes* **2009**, *24*, 174 - 197.
- <sup>178</sup> Viana, M. L.; Muino, R. D.; Soares, E. A.; Van Hove, M. A.; de Carvalho, V. E. Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2007**, *19*, 1-14.

- <sup>179</sup> Chertihin, G. V.; Bare, W. D.; Andrews, L. Reactions of laser-ablated chromium atoms with dioxygen. Infrared spectra of CrO, OCrO, CrOO, CrO<sub>3</sub>, Cr(OO)<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in solid argon. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 2798-2806.
- <sup>180</sup> Gutsev, G. L.; Jena, P.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. Electronic structure of chromium oxides, CrO<sub>n</sub> and CrO<sub>n</sub> (n = 1-5) from photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 7935-7944.
- <sup>181</sup> Reddy, B. V.; Khanna, S. N. Chemically Induced Oscillatory Exchange Coupling in Chromium Oxide Clusters. *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 3170.
- <sup>182</sup> Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, 1992.
- <sup>183</sup> Priyantha, W. A. A.; Waddill, G. D. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films on Ag(111) by XPS. *Surface Science Spectra* **2006**, *13*, 94-99.
- <sup>184</sup> Ünveren, E.; Kemnitz, E.; Hutton, S.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S. Analysis of highly resolved x-ray photoelectron Cr 2p spectra obtained with a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder sample prepared with adhesive tape. *Surface and Interface Analysis* **2004**, *36*, 92-95.
- <sup>185</sup> Cheng, R.; Xu, B.; Borca, C. N.; Sokolov, A.; Yang, C.-S.; Yuan, L.; Liou, S.-H.; Doudin, B.; Dowben, P. A. Characterization of the native Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide surface of CrO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 3122-3124.
- <sup>186</sup> Maurice, V.; Cadot, S.; Marcus, P. XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110). *Surface Science* **2000**, *458*, 195-215.
- <sup>187</sup> Rohr, R.; Bäumer, M.; Freund, H. J.; Mejias, J. A.; Staemmler, V.; Müller, S.; Hammer, L.; Heinz, K. Erratum to: "Strong relaxations at the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations" [Surf. Sci. 372 (1997) L291]. *Surface Science* **1997**, *389*, 391.
- <sup>188</sup> Bikondoa, O.; Moritz, W.; Torrelles, X.; Kim, H. J.; Thornton, G.; Lindsay, R. Impact of ambient oxygen on the surface structure of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Physical Review B* **2010**, *81*, 205439.
- <sup>189</sup> Lemire, C.; Bertarione, S.; Zecchina, A.; Scarano, D.; Chaka, A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. Ferryl (Fe=O) Termination of the Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Surface. *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 166101.
- <sup>190</sup> Sun, J.; Stirner, T.; Matthews, A. Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 4205-4208.
- <sup>191</sup> Kresse, G.; Surnev, S.; Schoiswohl, J.; Netzer, F. P. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface terminations: a density functional study. *Surface Science* **2004**, *555*, 118-134.
- <sup>192</sup> Window, A. J.; Hentz, A.; Sheppard, D. C.; Parkinson, G. S.; Niehus, H.; Ahlbehrendt, D.; Noakes, T. C. Q.; Bailey, P.; Woodruff, D. P. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface Termination: Phase Equilibrium. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 016105.

- <sup>193</sup> Eng, P. J.; Trainor, T. P.; Brown Jr., G. E.; Waychunas, G. A.; Newville, M.; Sutton, S. R.; Rivers, M. L. Structure of the Hydrated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface. *Science* **2000**, *288*, 1029-1033.
- <sup>194</sup> Wang, X. G.; Weiss, W.; Shaikhutdinov, S. K.; Ritter, M.; Petersen, M.; Wagner, F.; Schlögl, R.; Scheffler, M. The Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 1038.
- <sup>195</sup> Rohr, R.; Baumer, M.; Freund, H. J.; Mejias, J. A.; Staemmler, V.; Muller, S.; Hammer, L.; Heinz, K. Strong relaxations at the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations (vol 372, pg 291, 1997). *Surface Science* **1997**, *389*, 391-391.
- <sup>196</sup> Kaspar, T. C.; Chamberlin, S. E.; Chambers, S. A. Surface structure of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) after activated oxygen exposure. *Surface Science* **2013**, *618*, 159-166.
- <sup>197</sup> Cline, J. A.; Rigos, A. A.; Arias, T. A. Ab Initio Study of Magnetic Structure and Chemical Reactivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its (0001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6195-6201.
- <sup>198</sup> Petrosyan, S. A.; Rigos, A. A.; Arias, T. A. Joint Density-Functional Theory: Ab Initio Study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface Chemistry in Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 15436-15444.
- <sup>199</sup> Costa, D.; Garrain, P. A.; Diawara, B.; Marcus, P. Biomolecule–Biomaterial Interaction: A DFT-D Study of Glycine Adsorption and Self-Assembly on Hydroxylated Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces. *Langmuir* **2011**, *27*, 2747-2760.
- <sup>200</sup> He, X.; Wang, Y.; Wu, N.; Caruso, A. N.; Vescovo, E.; Belashchenko, K. D.; Dowben, P. A.; Binek, C. Robust isothermal electric control of exchange bias at room temperature. *Nat Mater* **2010**, *9*, 579-585.
- <sup>201</sup> Wu, N.; He, X.; Wysocki, A. L.; Lanke, U.; Komesu, T.; Belashchenko, K. D.; Binek, C.; Dowben, P. A. Imaging and Control of Surface Magnetization Domains in a Magnetoelectric Antiferromagnet. *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 087202.
- <sup>202</sup> Echtenkamp, W.; Binek, C. Electric Control of Exchange Bias Training. *Physical Review Letters* **2013**, *111*, 187204.
- <sup>203</sup> Fallarino, L.; Berger, A.; Binek, C. Giant temperature dependence of the spin reversal field in magnetoelectric chromia. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 022403.
- <sup>204</sup> Chambers, S. A.; Droubay, T. Role of oxide ionicity in electronic screening at oxide/metal interfaces. *Physical Review B* **2001**, *64*, 075410.
- <sup>205</sup> Pratt, A. R.; McIntyre, N. S. Comment on ‘Curve Fitting of Cr 2p Photoelectron Spectra of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrF<sub>3</sub>’. *Surface and Interface Analysis* **1996**, *24*, 529-530.
- <sup>206</sup> Ito, Y.; Kushida, K.; Takeuchi, H. Role of chromium sublayers in the growth of highly crystalline (111)-oriented gold films on sapphire. *Journal of Crystal Growth* **1991**, *112*, 427-436.

- <sup>207</sup> Braunschweig, B.; Mitin, A.; Daum, W. Pt(111) thin-layer electrodes on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Morphology and atomic structure. *Surface Science* **2011**, *605*, 1082-1089.
- <sup>208</sup> Paál, Z.; Muhler, M.; Schlögl, R. Platinum Black by XPS. *Surface Science Spectra* **1996**, *4*, 119-124.
- <sup>209</sup> Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Traverse, A.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J. Monitoring Atomic Rearrangement in Pt<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> (x=1, 0.7, or 0.5) Nanoparticles Driven by Reduction and Sulfidation Processes. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3909-3916.
- <sup>210</sup> de Siervo, A.; De Biasi, E.; Garcia, F.; Landers, R.; Martins, M. D.; Macedo, W. A. A. Surface structure determination of Pd ultrathin films on Ru(0001): Possible magnetic behavior. *Physical Review B* **2007**, *76*, 075432.
- <sup>211</sup> Robbert, P. S.; Geisler, H.; Ventrice, C. A.; van Ek, J.; Chaturvedi, S.; Rodriguez, J. A.; Kuhn, M.; Diebold, U. Novel electronic and magnetic properties of ultrathin chromium oxide films grown on Pt(111). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1998**, *16*, 990-995.
- <sup>212</sup> Haftel, M. I.; Bernstein, N.; Mehl, M. J.; Papaconstantopoulos, D. A. Interlayer surface relaxations and energies of fcc metal surfaces by a tight-binding method. *Physical Review B* **2004**, *70*, 125419.
- <sup>213</sup> Crljen, Ž.; Lazić, P.; Šokčević, D.; Brako, R. Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu. *Physical Review B* **2003**, *68*, 195411.
- <sup>214</sup> Zólyomi, V.; Vitos, L.; Kwon, S. K.; Kollár, J. Surface relaxation and stress for 5d transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 095007.
- <sup>215</sup> Adams, D.; Nielsen, H.; Van Hove, M. Quantitative analysis of low-energy-electron diffraction: Application to Pt(111). *Physical Review B* **1979**, *20*, 4789-4806.
- <sup>216</sup> Boisvert, G.; Lewis, L. J.; Scheffler, M. Island morphology and adatom self-diffusion on Pt(111). *Physical Review B* **1998**, *57*, 1881-1889.
- <sup>217</sup> Gao, F.; Goodman, D. W. Model Catalysts: Simulating the Complexities of Heterogeneous Catalysts. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 265-286.
- <sup>218</sup> Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. *Catalysis Today* **2002**, *77*, 65-78.
- <sup>219</sup> Adzic, R. R.; Zhang, J.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Shao, M.; Wang, J. X.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Valerio, J. A.; Uribe, F. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. *Topics in Catalysis* **2007**, *46*, 249-262.
- <sup>220</sup> Yamamoto, H.; Miyajima, K.; Yasuike, T.; Mafuné, F. Reactions of Neutral Platinum Clusters with N<sub>2</sub>O and CO. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 12175-12183.
- <sup>221</sup> Gruene, P.; Fielicke, A.; Meijer, G.; Rayner, D. M. The adsorption of CO on group 10 (Ni, Pd, Pt) transition-metal clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6144-6149.

- <sup>222</sup> Wang, H.; Wang, Y.; Zhu, Z.; Sapi, A.; An, K.; Kennedy, G.; Michalak, W. D.; Somorjai, G. A. Influence of Size-Induced Oxidation State of Platinum Nanoparticles on Selectivity and Activity in Catalytic Methanol Oxidation in the Gas Phase. *Nano Letters* **2013**, *13*, 2976-2979.
- <sup>223</sup> Zhu, Z.; Barroo, C.; Lichtenstein, L.; Eren, B.; Wu, C. H.; Mao, B.; Visart de Bocarmé, T.; Liu, Z.; Kruse, N.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. Influence of Step Geometry on the Reconstruction of Stepped Platinum Surfaces under Coadsorption of Ethylene and CO. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2626-2631.
- <sup>224</sup> Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Ultrathin Oxide Films on Metal Supports: Structure-Reactivity Relations. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 619-633.
- <sup>225</sup> An, K.; Zhang, Q.; Alayoglu, S.; Musselwhite, N.; Shin, J.-Y.; Somorjai, G. A. High-Temperature Catalytic Reforming of *n*-Hexane over Supported and Core-Shell Pt Nanoparticle Catalysts: Role of Oxide-Metal Interface and Thermal Stability. *Nano Letters* **2014**, *14*, 4907-4912.
- <sup>226</sup> Freund, H.-J.; Meijer, G.; Scheffler, M.; Schlögl, R.; Wolf, M. CO Oxidation as a Prototypical Reaction for Heterogeneous Processes. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 10064-10094.
- <sup>227</sup> Piao, H.; McIntyre, N. S. High-resolution valence band XPS studies of thin film Au-Al alloys. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, *119*, 29-33.
- <sup>228</sup> García-Serrano, J.; Galindo, A. G.; Pal, U. Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: XPS and FTIR spectroscopic studies. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *82*, 291-298.
- <sup>229</sup> Koslowski, B.; Boyen, H. G.; Wilderotter, C.; Kästle, G.; Ziemann, P.; Wahrenberg, R.; Oelhafen, P. Oxidation of preferentially (1 1 1)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by scanning tunneling microscopy and photoelectron spectroscopy. *Surface Science* **2001**, *475*, 1-10.
- <sup>230</sup> Epling, W. S.; Hoflund, G. B.; Weaver, J. F.; Tsubota, S.; Haruta, M. Surface Characterization Study of Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Low-Temperature CO Oxidation Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 9929-9934.
- <sup>231</sup> Juodkasis, K.; Juodkazytė, J.; Jasulaitienė, V.; Lukinskas, A.; Šebeka, B. XPS studies on the gold oxide surface layer formation. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 503-507.
- <sup>232</sup> Fann, W. S.; Storz, R.; Tom, H. W. K.; Bokor, J. Electron thermalization in gold. *Physical Review B* **1992**, *46*, 13592-13595.
- <sup>233</sup> Diao, J.; Gall, K.; Dunn, M. L. Surface-stress-induced phase transformation in metal nanowires. *Nat Mater* **2003**, *2*, 656-660.
- <sup>234</sup> Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 232-235.

- <sup>235</sup> Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Do Quantum Size Effects Control CO Adsorption on Gold Nanoparticles? *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 118-121.
- <sup>236</sup> Mavrikakis, M.; Hammer, B.; Nørskov, J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 2819-2822.
- <sup>237</sup> Hvolbæk, B.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Falsig, H.; Christensen, C. H.; Nørskov, J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today* **2007**, *2*, 14-18.
- <sup>238</sup> Janssens, T. W.; Clausen, B.; Hvolbæk, B.; Falsig, H.; Christensen, C.; Bligaard, T.; Nørskov, J. Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments. *Topics in Catalysis* **2007**, *44*, 15-26.
- <sup>239</sup> Kilian, A. S.; Pancotti, A.; Landers, R.; de Siervo, A.; Morais, J. Probing the surface atomic structure of Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd(111) by photoelectron diffraction. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9291-9298.
- <sup>240</sup> Bachelet, R.; Sánchez, F.; Palomares, F. J.; Ocal, C.; Fontcuberta, J. Atomically flat SrO-terminated SrTiO<sub>3</sub>(001) substrate. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, -.
- <sup>241</sup> Kobayashi, D.; Hashimoto, R.; Chikamatsu, A.; Kumigashira, H.; Oshima, M.; Ohnishi, T.; Lippmaa, M.; Ono, K.; Kawasaki, M.; Koinuma, H. Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO<sub>3</sub> (0 0 1) substrates studied by photoemission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2005**, *144-147*, 443-446.
- <sup>242</sup> Szot, K.; Speier, W.; Breuer, U.; Meyer, R.; Szade, J.; Waser, R. Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO<sub>3</sub> at elevated temperatures. *Surface Science* **2000**, *460*, 112-128.
- <sup>243</sup> Vanacore, G. M.; Zagonel, L. F.; Barrett, N. Surface enhanced covalency and Madelung potentials in Nb doped SrTiO<sub>3</sub> (100), (110) and (111) single crystals. *Surface Science* **2010**, *604*, 1674-1683.
- <sup>244</sup> Ishida, Y.; Eguchi, R.; Matsunami, M.; Horiba, K.; Taguchi, M.; Chainani, A.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Ohta, H.; Shin, S. Coherent and Incoherent Excitations of Electron-Doped SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 056401.
- <sup>245</sup> Sing, M.; Berner, G.; Goß, K.; Müller, A.; Ruff, A.; Wetscherek, A.; Thiel, S.; Mannhart, J.; Pauli, S. A.; Schneider, C. W.; Willmott, P. R.; Gorgoi, M.; Schäfers, F.; Claessen, R. Profiling the Interface Electron Gas of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures with Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 176805.
- <sup>246</sup> Bocquet, A. E.; Mizokawa, T.; Morikawa, K.; Fujimori, A.; Barman, S. R.; Maiti, K.; Sarma, D. D.; Tokura, Y.; Onoda, M. Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B* **1996**, *53*, 1161-1170.



- <sup>247</sup> Lo, W. J.; Somorjai, G. A. Temperature-dependent surface structure, composition, and electronic properties of the clean SrTiO<sub>3</sub>(111) crystal face: Low-energy-electron diffraction, Auger-electron spectroscopy, electron energy loss, and ultraviolet-photoelectron spectroscopy studies. *Physical Review B* **1978**, *17*, 4942-4950.
- <sup>248</sup> Sigmund, W. M.; Rotov, M.; Aldinger, F.; Jiang, Q. D.; Brunen, J.; Zegenhagen, J. A titanium-rich (111) surface of SrTiO<sub>3</sub> single crystals by thermal annealing. *Applied Physics A* **1997**, *64*, 219-220.
- <sup>249</sup> Chen, Y.; Pryds, N.; Kleibecker, J. e. E.; Koster, G.; Sun, J.; Stamate, E.; Shen, B.; Rijnders, G.; Linderoth, S. Metallic and Insulating Interfaces of Amorphous SrTiO<sub>3</sub>-Based Oxide Heterostructures. *Nano Letters* **2011**, *11*, 3774-3778.
- <sup>250</sup> Kerman, K.; Ko, C.; Ramanathan, S. Orientation dependent oxygen exchange kinetics on single crystal SrTiO<sub>3</sub> surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 11953-11960.
- <sup>251</sup> Khalsa, G.; MacDonald, A. H. Theory of the SrTiO<sub>3</sub> surface state two-dimensional electron gas. *Physical Review B* **2012**, *86*, 125121.
- <sup>252</sup> Amelinckx, S.; Dyck, D. v.; Landuyt, J. v.; Tendeloo, G. v. *Electron Microscopy Principles and Fundamentals*. 1997.
- <sup>253</sup> Viana, M. L.; Simões e Silva, W.; Soares, E. A.; de Carvalho, V. E.; de Castilho, C. M. C.; Van Hove, M. A. Scaling behavior of genetic algorithms applied to surface structural determination by LEED. *Surface Science* **2008**, *602*, 3395-3402.