

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR MODELO  
Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111): FÍSICA DE SUPERFÍCIES**

**Alex Sandre Kilian**

Porto Alegre  
2010

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR MODELO  
Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111): FÍSICA DE SUPERFÍCIES\***

**Alex Sandre Kilian**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Jonder Morais e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre  
2010

---

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

## 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 á Prof. Dra. Maria do Carmo, pela sua grande ajuda, de forma humilde, generosa e prestativa.

Agradeço aos colegas Adriana, Jocenir, Talita, Jéssica, e principalmente ao Fabiano, pelas valiosas discussões e amizade.

Agradeço ao Grupo de Física de Superfícies da UNICAMP, em especial aos Profs. Abner de Siervo, Richard Landers e ao Dr. Alexandre Pancotti pela colaboração, ensinamentos e ajuda nas medidas de XPD.

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 mestrado.

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

Agradeço á 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 á minha namorada Mara pelo seu companheirismo.

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

A física de superfícies tem sido amplamente aplicada no estudo de catalisadores, porém a sua complexidade morfológica e estrutural constitui uma barreira para se obter um conhecimento detalhado das suas propriedades microscópicas, e o conseqüente desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes. Uma solução encontrada é a simplificação de um catalisador real, preparado na forma de um catalisador modelo, com a vantagem de ser compatível com as técnicas canônicas de física de superfícies. Os catalisadores modelo permitem a introdução de determinadas características estruturais em uma superfície de forma controlada, simplificando o catalisador real. Esta dissertação apresenta um estudo da estrutura atômica da superfície do catalisador modelo Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). O catalisador modelo foi produzido por técnicas de deposição MBE, e as caracterizações foram baseadas em técnicas de Física de Superfícies, tais como, LEED, XPS, ARXPS, XPD. Até o presente momento não se tem conhecimento da caracterização deste catalisador modelo através da técnica XPD. Com as caracterizações foram determinadas a composição e a espessura dos filmes, bem como o grau de ordenamento da estrutura. A composição do filme foi determinada pela técnica XPS e sua espessura foi calculada com a técnica ARXPS. O ordenamento cristalográfico do filme foi averiguado com a técnica LEED. O estudo da estrutura cristalina da superfície foi realizado com a técnica XPD, e as simulações computacionais foram realizadas com programa MSCD. Com este estudo foi determinado que o Pd possui uma estrutura FCC, e que ocorre relaxação estrutural somente nas duas primeiras camadas atômicas do Pd. Evidências da formação de ilhas de Pd são também abordadas.

## **Abstract**

Surface Physics has been widely applied in the study of catalysts, but their morphological and structural complexity is a barrier to obtain a detailed knowledge of their microscopic properties, and the consequent development of new and more efficient catalysts. One solution is the simplification of a real material, prepared as a model catalyst, with the advantage of being compatible with the surface physics techniques. The model catalysts allow the introduction of certain structural features on a surface in a controlled manner, simplifying the real catalyst. This dissertation presents a study of the surface atomic structure of the model catalyst Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag (111). The model catalyst was produced by MBE deposition technique, and the characterizations were based on techniques of Surface Physics, such as LEED, XPS, ARXPS, XPD. To date there is no knowledge of the characterization of this model catalyst by XPD. The characterizations allowed obtaining the composition and thickness of the films, as well as the degree of structural ordering. The composition of the film was determined by XPS and its thickness was calculated with the ARXPS technique. The crystallographic ordering of the film was examined by LEED. The study of crystal structure of the surface was performed using XPD, and the computer simulations were achieved with MSCD program. With this study we determined that the Pd has a FCC structure and that structural relaxation occurs only in the two outmost atomic layers of Pd. Evidence of Pd islands is also discussed.

# Sumário

Lista de Abreviaturas e Símbolos .....	6
Lista de Figuras .....	10
Lista de Tabelas .....	12
1 Introdução .....	13
1.1 Física de Superfícies .....	13
1.2 Catalisadores Reais e Modelo .....	17
2 Técnicas Experimentais .....	25
2.1 XPS .....	25
2.1.1 Intensidade de um Pico de Fotoemissão .....	29
2.1.2 Cálculo da Espessura de Filmes por XPS .....	32
2.1.3 Condições Experimentais .....	36
2.1.4 Analisadores de Elétrons .....	37
2.1.5 Fontes de Raios X .....	39
2.2 XPD .....	41
2.3 Metodologia Experimental .....	50
2.3.1 Simulação dos Padrões de XPD .....	54
2.4 Preparação do Catalisador Modelo .....	54
3 Resultados e Discussões .....	56
3.1 Análise dos Padrões de XPD .....	64
3.2 Discussão dos Resultados .....	73
4 Conclusões e Perspectivas .....	78
5 Referências Bibliográficas .....	79

## 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>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</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>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
SPA-LEED	<i>Spot-Profile Analysis of Low-Energy Electron Diffraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HREEL	<i>High-Resolution Electron Energy Loss</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
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>Monocamadas Atômicas</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>
O	<b>Elemento Oxigênio</b>
O <sub>2</sub>	<b>Molécula de Oxigênio</b>
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>
Å	<i>ångström</i>
HCP	<i>Hexagonal Close Packing</i>
FCC	<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>
d <sub>12</sub>	<b>distância interplanar entre a primeira e a segunda camada atômica da superfície</b>
d <sub>23</sub>	<b>distância interplanar entre a segunda e a terceira camada atômica da superfície</b>
d <sub>34</sub>	<b>distância interplanar entre a terceira e a quarta camada atômica da superfície</b>
γ	<b>Possível fase de formação do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
α	<b>Possível fase da formação do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
ABAB	<b>Seqüência de camadas atômicas genéricas A, B, possível para o empacotamento HCP.</b>
ABCABC	<b>Seqüência de camadas atômicas genéricas A, B,C, possível para o empacotamento FCC.</b>
ACB	<b>Seqüência de camadas atômicas genéricas A, C, B, possível para o empacotamento FCC.</b>
CO	<b>Monóxido de Carbono</b>
hν	<b>Energia de um Fóton</b>



$E_b$	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
$I_B^\infty$	Sinal de $B$ que chega à interface dos materiais $B-A$
$\lambda_{B,A}$	Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons emitidos do material $B$ e atenuados pelo material $A$
$\lambda_{A,A}$	Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons atenuados pela passagem na interface $B-A$ , até a superfície no material $A$
$\lambda_A$	Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons atenuados pela passagem no material $A$

$\phi$	<b>Ângulo azimutal</b>
$\hat{\epsilon}$	<b>Vetor campo elétrico</b>
$\vec{R}_p$	<b>Vetor posição do espalhador <math>p</math></b>
$\vec{R}_c$	<b>Vetor posição do espalhador <math>c</math></b>
$V_0$	<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>
MSCD	<b><i>Multiple Scattering Calculation of Diffraction</i></b>
$R_a$	<b><i>R Factor</i></b>
$R_{\min}$	<b>Fator de <math>R_a</math> mínimo</b>
$N$	<b>Número de ângulos polares medidos</b>
LNLS	<b>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron</b>
MBE	<b><i>Molecular Beam Epitaxy</i></b>
CAE	<b><i>Constant Analyser Energy</i></b>
R	<b>Raio</b>
h	<b>Profundidade</b>
°C	<b>Graus Celsius</b>

## Lista de Figuras

Figura 1 : Número de estruturas caracterizadas e elucidadas em função das técnicas experimentais.....	15
Figura 2 : Técnicas experimentais mais utilizadas para caracterização de catalisadores. O gráfico fornece as técnicas experimentais em função de artigos publicados (adaptado de [8]). .....	16
Figura 3 : O catalisador real e seus componentes (adaptado de [11-13]).....	18
Figura 4 : Exemplo de produção de um catalisador modelo: (a) Utilização de um metal monocristalino com superfície ordenada como substrato. (b) Formação do filme de óxido em ambiente com O <sub>2</sub> . (c) Deposição do metal ativo formando partículas, ilhas, ou filme (adaptado de [25]).....	20
Figura 5 : 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). .....	21
Figura 6 : Imagem de STM de um agregado de Pd sobre o filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (a) Forma geométrica do agregado de Pd e os respectivos planos cristalinos de algumas faces. (b) Posição dos átomos no plano (111). A distância estimada entre átomos de Pd é de 2.76 Å (adaptado de [36]).....	22
Figura 7 : Emissão de um fotoelétron em XPS. Feixe de fótons com energia correspondente aos Raios X é absorvido pelo elétron, produzindo a fotoemissão (adaptado de [8]). .....	26
Figura 8 : Caminho livre médio inelástico de um elétron em função de sua energia cinética para vários elementos. A curva tracejada é denominada de “curva universal” (adaptado de [4]). .....	27
Figura 9 : Espectro de XPS de uma amostra de NPs de Pt.....	29
Figura 10 : 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 [43]). .....	31
Figura 11 : Emissão de fotoelétrons em função do ângulo θ. Em (a) mostra-se valores de profundidade sondada para vários ângulos θ de emissão. Em (b) substrato B com filme A (adaptado de [42]).....	33
Figura 12 : Retas com diferentes coeficientes angulares para espessuras de filmes diferentes (adaptado de [42]).....	35
Figura 13 : Esquema de um sistema para medidas de XPS.....	36
Figura 14 : Componentes principais do sistema de UHV. ....	37
Figura 15 : Esquema de um analisador CHA e seus componentes. ....	38
Figura 16 : Trajetória dos fotoelétrons entre duas placas esféricas de um analisador CMA (adaptado de [4]).....	39
Figura 17 : Nomenclatura para o decaimento radiativo dos ânodos de Al e Mg (adaptado de [51]). .....	40
Figura 18 : Difração de fotoelétrons em um sólido (adaptado de [53]). .....	41
Figura 19 : Representação de alguns processos envolvidos em difração de fotoelétrons (adaptado de [52]).....	42
Figura 20 : Padrão de interferência construtiva e destrutiva (adaptado de [52]).....	44
Figura 21 : Amplitude de espalhamento para E <sub>k</sub> > 500eV (adaptado de [60]).....	44

Figura 22 : Método experimental em XPD (adaptado de [52]).	46
Figura 23 : Padrão de XPD experimental do Pd(111), obtido a partir da região do Pd3d (adaptado de [66]).	47
Figura 24 : <i>Cluster</i> de átomos utilizado para o cálculo do múltiplo espalhamento.	48
Figura 25 : Câmara de vácuo e seus principais componentes.	51
Figura 26 : Porta amostra com variação dos ângulos $\theta$ e $\phi$ automatizada.	53
Figura 27 : XPS do substrato de Ag(111) após vários ciclos de limpeza.	56
Figura 28 : Razão das intensidades entre o Cr2p <sub>3/2</sub> e a Ag3d <sub>5/2</sub> .	57
Figura 29 : Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . No canto superior direito é mostrado o padrão LEED, comprovando o ordenamento do filme.	58
Figura 30 : HRXPS do Cr2p mostrando a formação de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . A Energia de ligação do Cr2p <sub>3/2</sub> em 576,9 eV é característica de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	59
Figura 31 : Ajuste linear da atenuação dos fotoelétrons da Ag3d <sub>5/2</sub> devido ao filme de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	60
Figura 32 : Razão das intensidades de emissão entre o Pd3d <sub>5/2</sub> e o Cr2p <sub>3/2</sub> .	61
Figura 33 : Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de Pd. No canto superior direito é mostrado padrão LEED, comprovando o ordenamento do filme.	62
Figura 34 : HRXPS do Pd3d com duas componentes indicando a presença de Pd metálico e Pd <sup>+2</sup> (PdO).	63
Figura 35 : Ajuste linear da atenuação dos fotoelétrons do Cr2p <sub>3/2</sub> devido ao filme de Pd.	64
Figura 36 : Padrões de XPD experimentais do CM Pd/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111), para os picos (a) Pd3d <sub>5/2</sub> e (b) Cr2p <sub>3/2</sub> .	65
Figura 37 : Esquema de modelos propostos para o Pd/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	66
Figura 38 : $R_a$ das estruturas FCC em função do número de ML para átomos emissores de (a) Pd e (b) Cr.	68
Figura 39 : Padrões de XPD teóricos (a) antes e (b) após as relaxações das distâncias $d_{12}$ e $d_{23}$ .	69
Figura 40 : Padrões de XPD teóricos (a) antes de serem fixados os valores da relaxação $d_{12}$ e $d_{23}$ , e (b) após a fixação dos valores de relaxação.	70
Figura 41 : Modelo de 4ML com os átomos de Pd emissores. Distâncias interplanares $d_{12}$ e $d_{23}$ em função do $R_a$ .	71
Figura 42 : Padrão de XPD (a) experimental e (b) teórico da relaxação $d_{12}$ , $d_{23}$ e $d_{34}$ .	72
Figura 43 : Padrões de XPD (a) experimental e (b) teórico do modelo de 4ML.	75
Figura 44 : Modelo estrutural proposto para o catalisador modelo Pd/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag(111).	76

## Lista de Tabelas

Tabela 1 : Algumas técnicas experimentais de caracterização de superfícies e o tipo de informação que elas fornecem.....	14
Tabela 2 : Notação utilizada em XPS.....	28
Tabela 3 : Modelos estruturais propostos para simulação com os valores de $R_a$ obtidos. ....	66
Tabela 4 : Modelos selecionados para as relaxações estruturais. ....	68
Tabela 5 : Resultados teóricos e experimentais da relaxação das distâncias interplanares do Pd(111). O resultado é fornecido em percentagem de mudança em relação ao Pd <i>bulk</i> . Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente. ....	73

# 1 Introdução

Neste capítulo será apresentada uma revisão sobre as principais técnicas utilizadas em física de superfícies, e suas aplicações no estudo de catalisadores. Serão enfatizados os estudos de catalisadores modelo (CMs), onde serão mostradas caracterizações estruturais de agregados de Pd.

## 1.1 Física de Superfícies

A maioria 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 [1].

O estudo de superfícies e fenômenos de superfície a nível atômico (ou molecular) define a área de física de superfícies [2]. Um experimento de física de superfícies visa 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 a nível atômico, alguns até mesmo combinados com alta resolução espacial [3]. 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.**

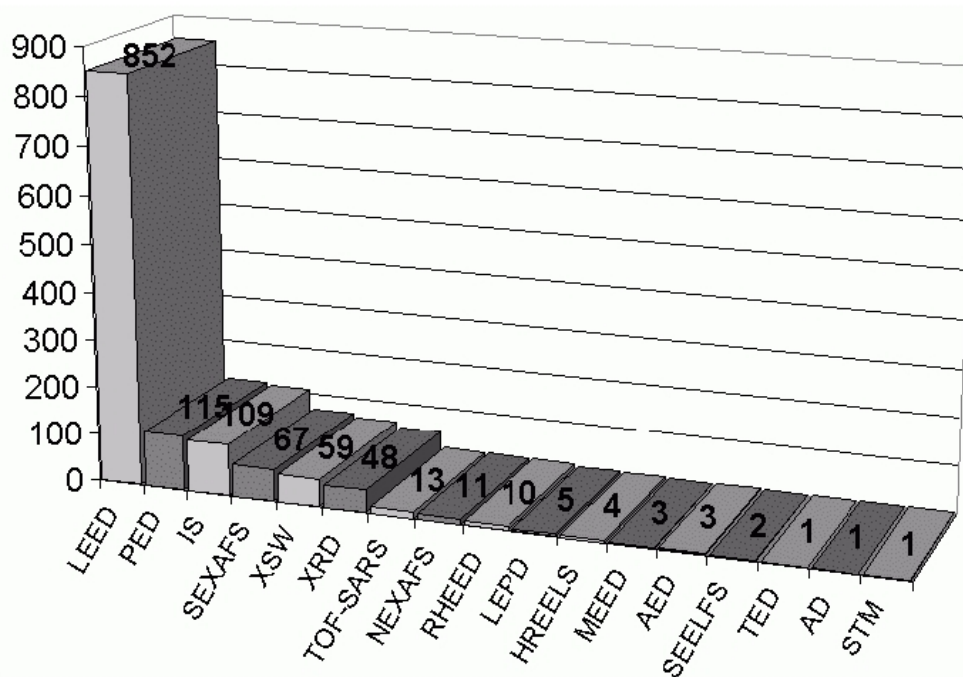
Técnica experimental	Informação estrutural	Informação Composicional	Informação Química
Espectroscopia de fotoelétrons induzida por Raios X. (XPS – <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> )		X	X
Espectroscopia de elétrons Auger (AES - <i>Auger Electron Spectroscopy</i> )		X	X
Difração de elétrons de baixa 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. Este fato é devido à forte interação dos elétrons com o sólido, ocasionando uma sensibilidade à superfície, e devido à essa sensibilidade e por utilizarem elétrons, essas técnicas requerem o uso de tecnologia de ultra-alto vácuo (UHV - *Ultra High Vacuum*).

A física de superfícies obteve um avanço significativo na década de 60, com o desenvolvimento de métodos para a obtenção de UHV [4], com pressões na faixa de  $10^{-10}$  mbar. Desta forma se torna possível a contagem de elétrons e a determinação de sua energia cinética, além de minimizar a contaminação superficial da amostra.

Desde 1970 um grande número de estruturas de superfícies têm sido caracterizadas com as mais variadas técnicas. Na Figura 1, são apresentadas as técnicas utilizadas e a quantidade de estruturas elucidadas até o ano de 2001 [5]. LEED e o XPD (ou PED - *Photoelectron Diffraction*) ocupam os primeiros lugares, sendo muito populares para determinar as estruturas atômicas de superfícies monocristalinas.



**Figura 1 : Número de estruturas caracterizadas e elucidadas em função das técnicas experimentais (adaptado de [5]).**

A física de superfícies tem contribuído para várias áreas da ciência, tais como microeletrônica, eletroquímica, e catálise. A catálise está muito presente no nosso cotidiano, pois catalisadores são utilizados 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 que são 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 a produção de combustíveis [6-7].

A Figura 2 mostra as técnicas mais utilizadas para a caracterização de catalisadores. Observa-se na Figura 2 que XPS está entre as técnicas mais utilizadas para caracterização de catalisadores.



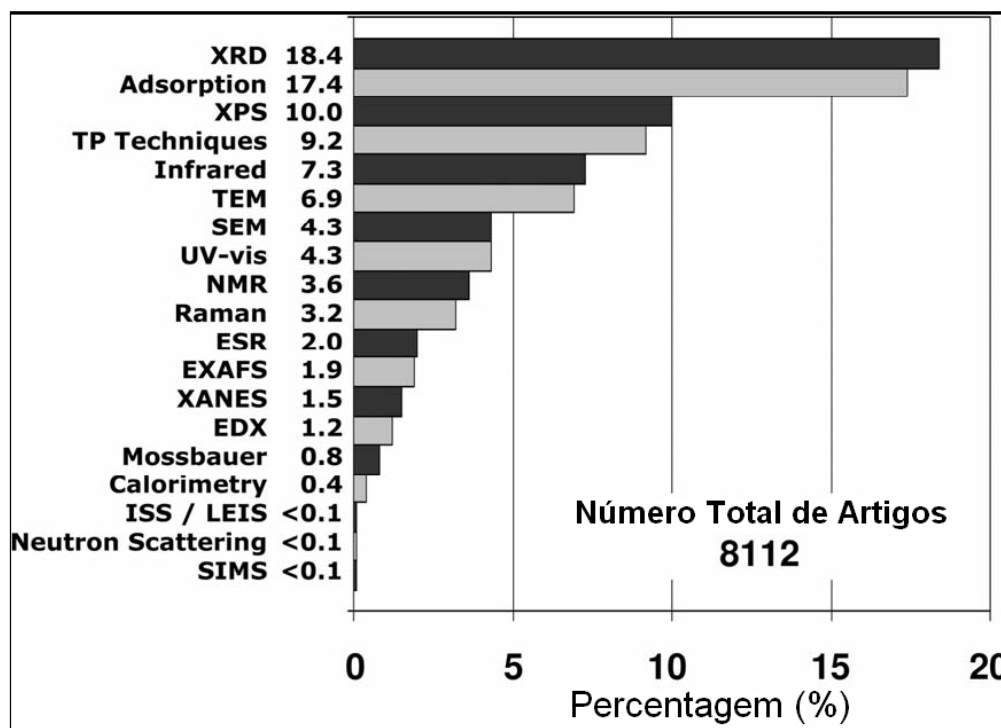


Figura 2 : Técnicas experimentais mais utilizadas para caracterização de catalisadores. O gráfico fornece as técnicas experimentais em função de artigos publicados (adaptado de [8]).

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 e Pd) como materiais cataliticamente ativos [1].

O Pd desempenha um papel central em muitas aplicações industriais [9], particularmente em química fina. O Pd é um metal nobre caro, e seu preço oscila com frequência. Há alguns anos atrás, o Pd era um elemento mais caro do que a Pt e o Au e mais barato do que o Rh. 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). O preço do Pd caiu dramaticamente, e a Pt é atualmente o metal nobre mais caro. Uma saída para o alto custo é a reciclagem, pois após a reação, o catalisador suportado pode ser recuperado e reutilizado várias vezes [10].

## **1.2 Catalisadores Reais e Modelo**

Geralmente os catalisadores reais heterogêneos são constituídos de nanopartículas (NPs) cataliticamente ativas distribuídas em um suporte. O suporte é 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 possuem diversas formas geométricas (anéis, esferas, pastilhas), e sua função é 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 [11-12]. A Figura 3 mostra um catalisador real e seus componentes, desde os elementos macroscópicos até os microscópicos.

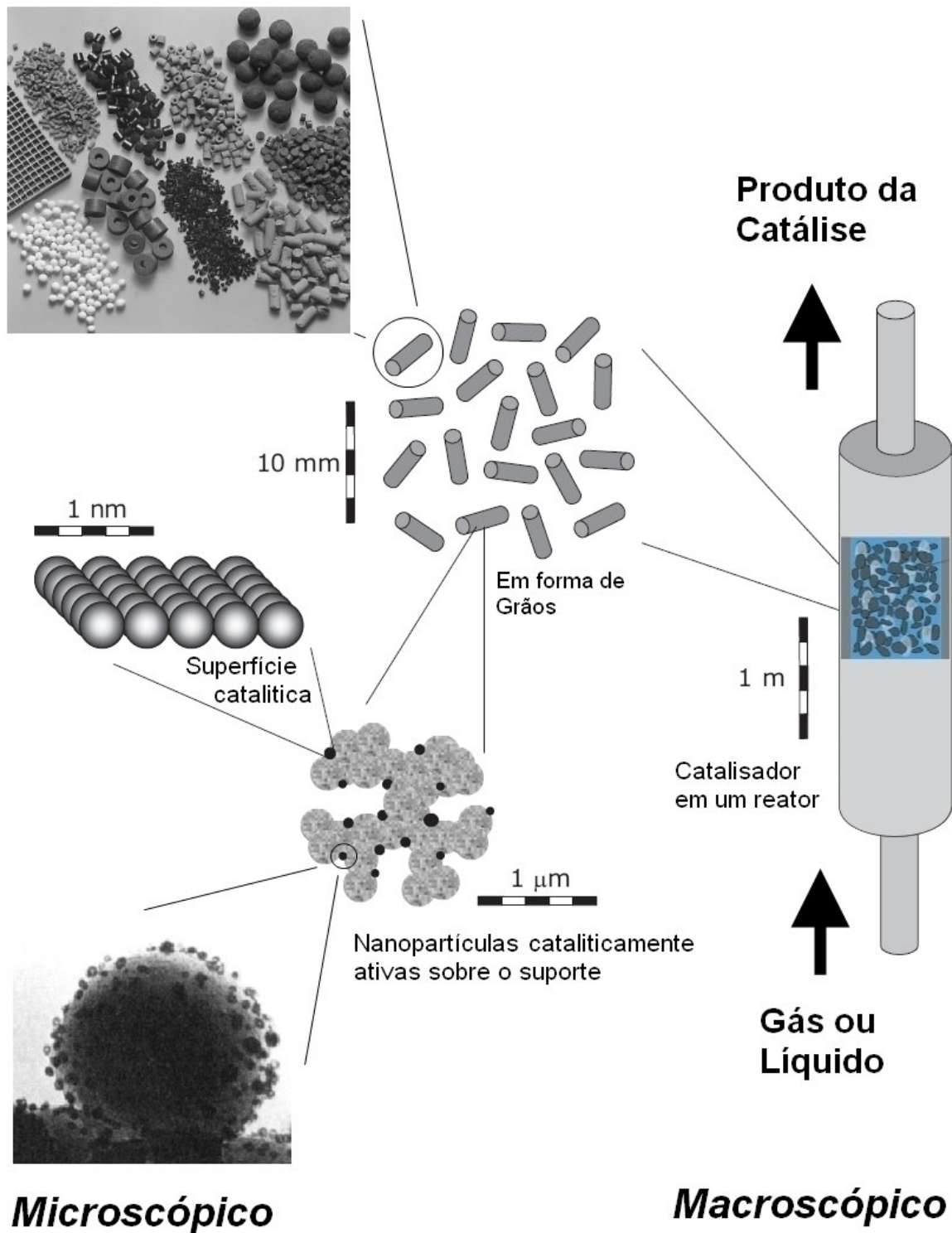


Figura 3 : O catalisador real e seus componentes (adaptado de [11-13]).

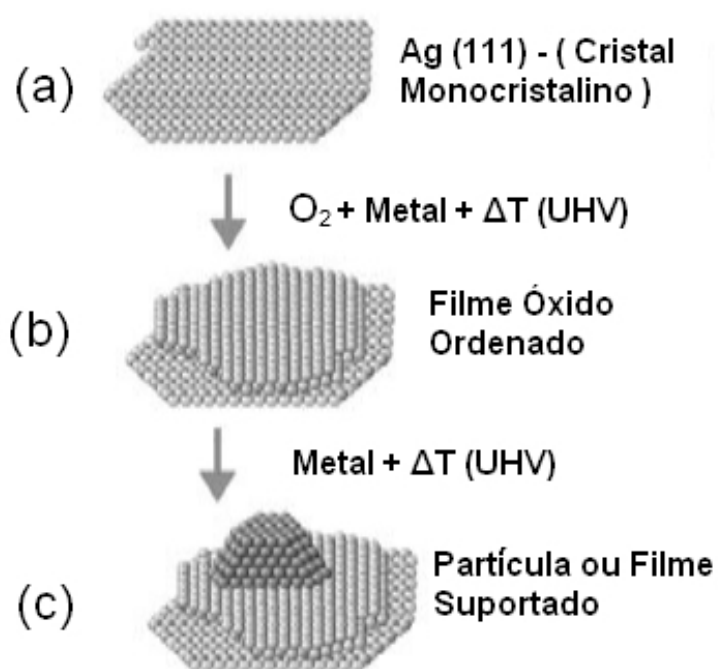
Como os materiais utilizados para a fabricação dos catalisadores reais são caros (Pd, por exemplo), procura-se produzir materiais cada vez mais eficientes. Porém, a complexidade

dos catalisadores reais muitas vezes impede um conhecimento detalhado das suas propriedades microscópicas, e o conseqüente desenvolvimento de novos catalisadores [14].

Uma solução encontrada é a simplificação de um catalisador real, preparado na forma de um catalisador modelo (CM), com a vantagem de ser compatível 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 [15-16]. Vários sistemas-modelo foram desenvolvidos com base em óxidos monocristalinos [17], e estudadas por técnicas de física de superfícies [18]. Sobre estes óxidos foram depositados metais em condições de vácuo (UHV) [19]. Desta forma, é possível caracterizar a estrutura geométrica e eletrônica do sistema metal/óxido, um modelo de um típico catalisador heterogêneo [20].

Nas duas últimas décadas, progressos notáveis têm sido feitos para estudar CMs em condições de pressão próximas as condições reais [14]. Um dos pioneiros no estudo de catalisadores modelo foi Gabor Somorjai [21-23], que utilizou monocristais de estrutura bem definida como superfície modelo, e empregou técnicas de superfícies para determinar estruturas de metais depositados.

Para simular um catalisador real, é necessário um substrato para as partículas metálicas na forma de um filme e com propriedades semelhantes ao dos suportes reais, feito de um material semicondutor ou isolante, e compatível com UHV. A utilização de materiais semicondutores ou isolantes pode ser um fator negativo para as técnicas de análise de superfície, pois o carregamento elétrico da amostra induz a mudanças na posição e largura dos picos de fotoemissão (XPS). Uma alternativa encontrada foi a utilização de superfícies de monocristais metálicas que são oxidadas, formando filmes de óxidos muito finos [24]. A preparação de um catalisador modelo é ilustrada esquematicamente na Figura 4.



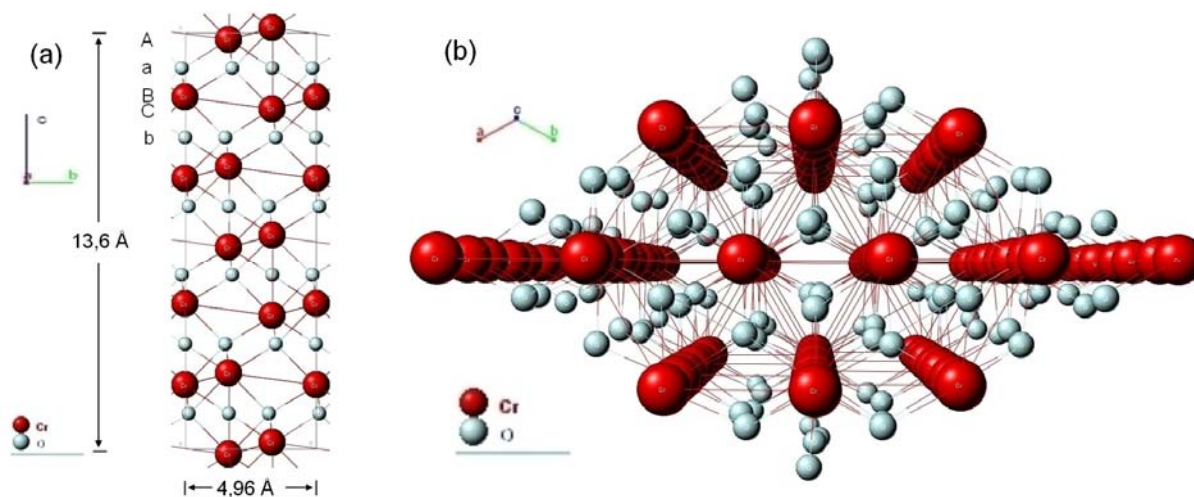
**Figura 4 : Exemplo de produção de um catalisador modelo: (a) Utilização de um metal monocristalino com superfície ordenada como substrato. (b) Formação do filme de óxido em ambiente com  $O_2$ . (c) Deposição do metal ativo formando partículas, ilhas, ou filme (adaptado de [25]).**

Inicia-se geralmente o processo 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. O próximo passo é a deposição de um filme de óxido metálico, tipicamente de 1 a 10 nm de espessura. A deposição é feita pela evaporação do metal em um ambiente contendo uma pressão parcial de  $O_2$ . Outro modo de preparação do óxido seria através da simples oxidação do substrato monocristalino. Vários filmes finos de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ti_xO_y$ ,  $MgO$ ,  $NiO$ ,  $Fe_xO_y$  e  $Cr_xO_y$  têm sido preparados com sucesso [26]. A etapa final de preparação do CM é a deposição do metal ativo à catalise sobre o filme de óxido. O controle dos parâmetros de deposição permite a obtenção de sistemas com tamanho e densidade das NPs controlados [27].

O progresso na compreensão dos processos catalíticos com o uso de CMs tem sido maximizados nos últimos anos, com o desenvolvimento de melhores métodos para a

caracterização estrutural e eletrônica destes sistemas (STM, AFM, SPA-LEED, XPD, etc), e com preparação de óxidos finos e homogêneos [28].

Um dos óxidos produzidos na forma de filme para o estudo de catalisadores modelo é o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Este material possui célula unitária romboédrica, com grupo espacial  $D_{3d}^6 \bar{R}3C$  [29-30], e parâmetro de rede de  $4,9607\text{Å}$  à temperatura ambiente, com estrutura chamada Corundum como mostrado na Figura 5 (a). Há duas fases possíveis para a formação do filme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , uma é a fase  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , formada por planos de oxigênio que seguem a estrutura hexagonal compacta (HCP - *Hexagonal Close Packing*) com empacotamento (ABAB), onde cada conjunto de planos é separado por duas camadas de Cr, as quais seguem a estrutura cúbica de face centrada (FCC - *face centered cubic*) com empacotamento (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.

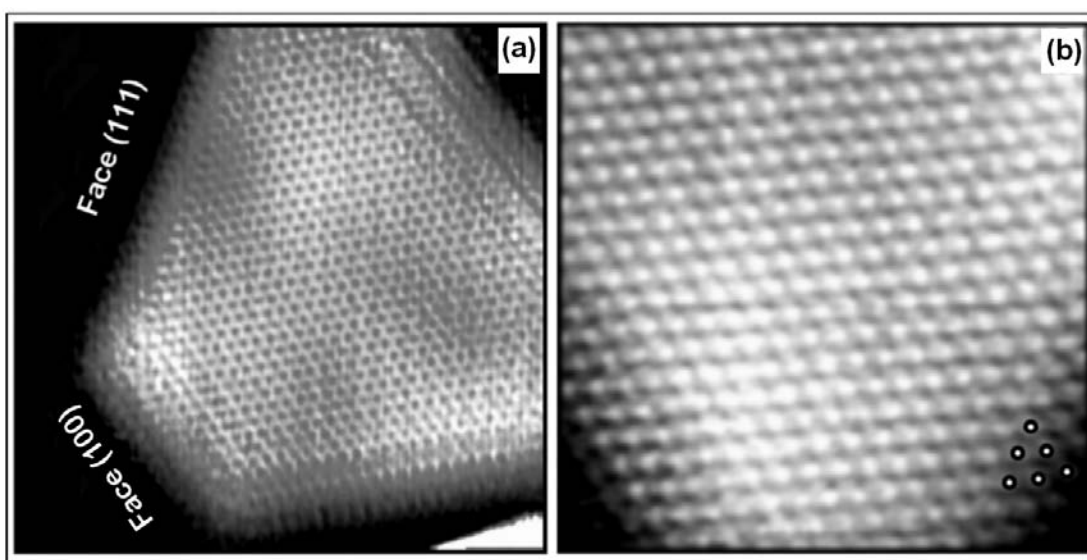


**Figura 5 : Estrutura cristalina do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . (a) Célula unitária do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que possui um parâmetro de rede de  $4,96\text{ Å}$ . (b) Estrutura da superfície do  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ .**

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 que para a fase  $\alpha$ , quase todos os sítios estão ocupados [31].

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contém geralmente duas estruturas das células unitárias. A superfície da fase  $\alpha$ -(0001) e  $\gamma$ -(111) geralmente apresentam 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  $(2\times 2)$  [32-34]. A Figura 5 (b) mostra a superfície do  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001).

Existem vários trabalhos publicados que tratam da preparação e caracterização de CMs contendo NPs de Pd. Por exemplo, foram feitas investigações da influência da temperatura do cristal durante a deposição do Pd sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Foi estudada a morfologia dos agregados de Pd e a absorção de CO sobre a sua superfície, utilizando respectivamente HREEL (*High-Resolution Electron Energy Loss*) e FTIR (*Fourier Transform Infrared*) [35]. Outros trabalhos [36], caracterizam a estrutura de agregados de Pd por STM. O Pd neste estudo foi depositado em um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 5 Å de espessura, que foi obtido por meio da oxidação controlada de um substrato de NiAl(110), conduzindo a formação de agregados hexagonais (*clusters*) de Pd na superfície de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foi observada uma distância entre os átomos vizinhos (uma média entre vários agregados) de  $2,76 \pm 0,07$  Å, semelhante ao plano (111) do Pd com 2,75 Å (Figura 6).



**Figura 6 :** Imagem de STM de um agregado de Pd sobre o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a) Forma geométrica do agregado de Pd e os respectivos planos cristalinos de algumas faces. (b) Posição dos átomos no plano (111). A distância estimada entre átomos de Pd é de 2.76 Å (adaptado de [36]).

Para a deposição de 0,25 ML (monocamadas atômicas) de Pd, observou-se a formação de agregados de forma hexagonal. Para 2,5 ML de Pd foi observada a densidade máxima de formação de agregados. Os menores agregados observados tinham uma estrutura cristalina, com 20-30 Å de diâmetro e com uma altura de 5-10 Å, correspondendo entre 2 a 4 camadas atômicas [36].

Em outro trabalho, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) mostraram que, para agregados de Pd, formados sobre um filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o parâmetro de rede diminui com a diminuição do tamanho do agregado. Para agregados de 12 Å de Pd, foi observado que o parâmetro de rede diminui 5% [37].

Métodos de simulação computacionais (EAM, MEAM, ECT, FP) têm sido usados para calcular as distâncias interplanares da superfície do Pd. Um exemplo disto é trabalho de Wan *et al.* [38], que usou o método de simulação computacional MEAM (*Modified Embedded Atom Method*) para estudar a relaxação das distâncias entre as primeiras camadas atômicas de vários metais, incluindo o Pd. Foi observado para o Pd(111) que a relaxação da distância interplanar entre a primeira e a segunda camada atômica ( $d_{12}$ ) possui uma contração entre 3,2% e 0,1%. A distância interplanar entre a segunda e a terceira camada atômica ( $d_{23}$ ), varia entre uma expansão de 1,3% a uma contração de 0,02%. A relaxação das distâncias interplanares entre a terceira camada atômica e a quarta camada atômica ( $d_{34}$ ) e entre a quarta camada atômica e a quinta camada atômica ( $d_{45}$ ), resultou em valores de relaxação quase inalterados. Outros trabalhos têm sido feitos com o objetivo de calcular as distâncias interpanares nas primeiras camadas atômicas da superfície do Pd [39-40].

Existem trabalhos realizados no CM Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111) utilizando técnicas como FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e HREEL (*High-Resolution Electron Energy Loss*), mas até o presente momento são desconhecidos trabalhos com a caracterização deste CM utilizando a técnica XPD.



Neste trabalho, temos o objetivo de produzir um catalisador modelo, utilizando métodos semelhantes aos citados neste capítulo, para estudar a estrutura cristalina do Pd depositado sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , utilizando a técnica de XPD. Com isso, podemos determinar o arranjo cristalográfico e as distâncias interplanares entre as primeiras camadas atômicas do Pd.

## 2 Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos das técnicas experimentais: XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) e XPD (*X-ray Photoelectron Diffraction*).

### 2.1 XPS

A técnica de caracterização eletrônica chamada de Espectroscopia de Fotoemissão Induzida por Raios X (XPS), é uma das técnicas mais utilizadas para análise de superfícies [8]. O XPS possibilita identificar os elementos presentes na superfície da amostra e determinar seus estados químicos [41].

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 energia cinética  $E_k$  descrita pela equação (1). O processo de fotoemissão é mostrado esquematicamente na Figura 7 [8].

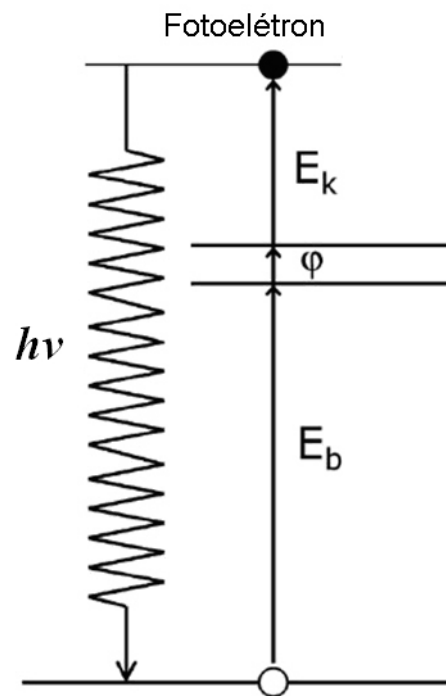


Figura 7 : Emissão de um fotoelétron em XPS. Feixe de fótons com energia correspondente aos Raios X é absorvido pelo elétron, produzindo a fotoemissão (adaptado de [8]).

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, devido ao fato de que os elétrons detectados apresentam um pequeno valor de caminho livre médio inelástico ( $\lambda$ ) no sólido. As energias cinéticas típicas analisadas em XPS estarão entre 50 e 1000 eV, e na Figura 8, observa-se que elétrons nesta faixa de energia cinética terão um caminho livre médio entre 5 e 15 Å [4]. Observa-se também na Figura 8, uma linha tracejada 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, e também o fator de cerca de 65% do sinal de fotoemissão em XPS é proveniente de  $\lambda$ , indica sensibilidade á superfície.

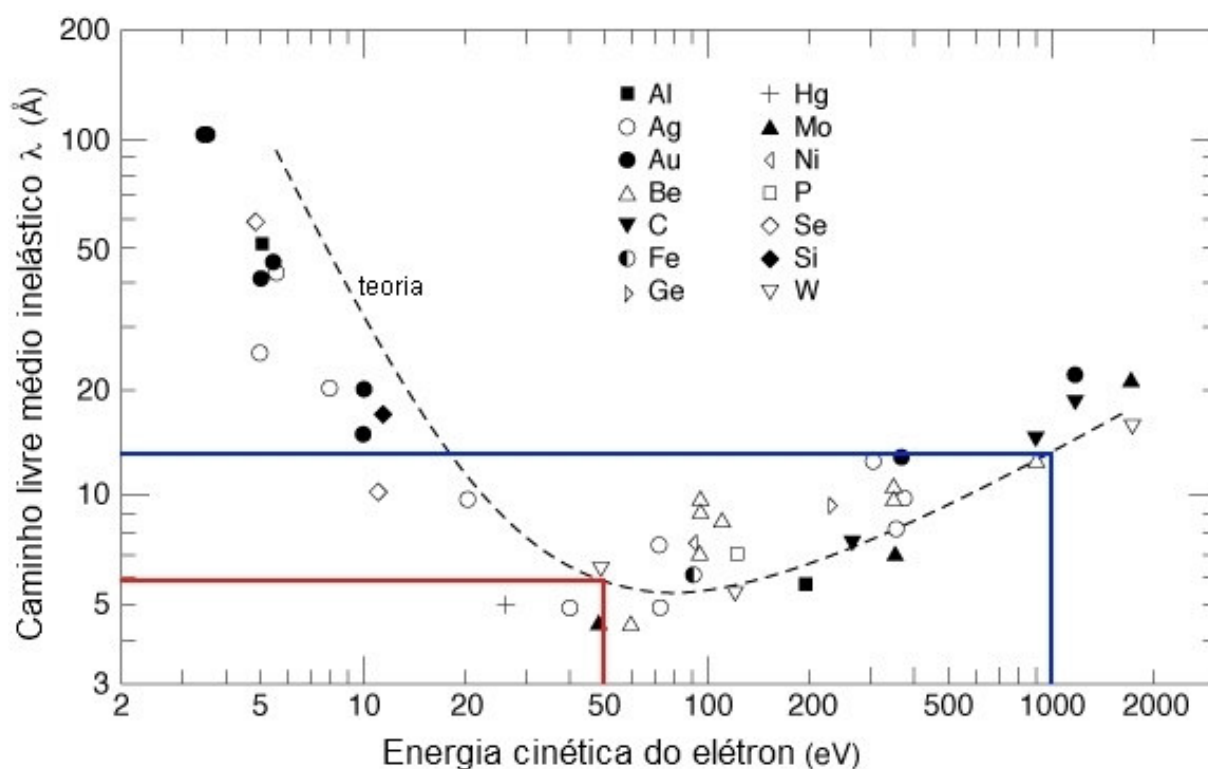


Figura 8 : Caminho livre médio inelástico de um elétron em função de sua energia cinética para vários elementos. A curva tracejada é denominada de “curva universal” (adaptado de [4]).

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 o “*spin*”. Os números quânticos de momento angular total  $j = l + s$ , também são distinguidos. 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 fornecido 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 número atômico do átomo. Para um determinado átomo, a separação diminui com o aumento do  $n$  e de  $l$  [42].

A Figura 9 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  $j$ .

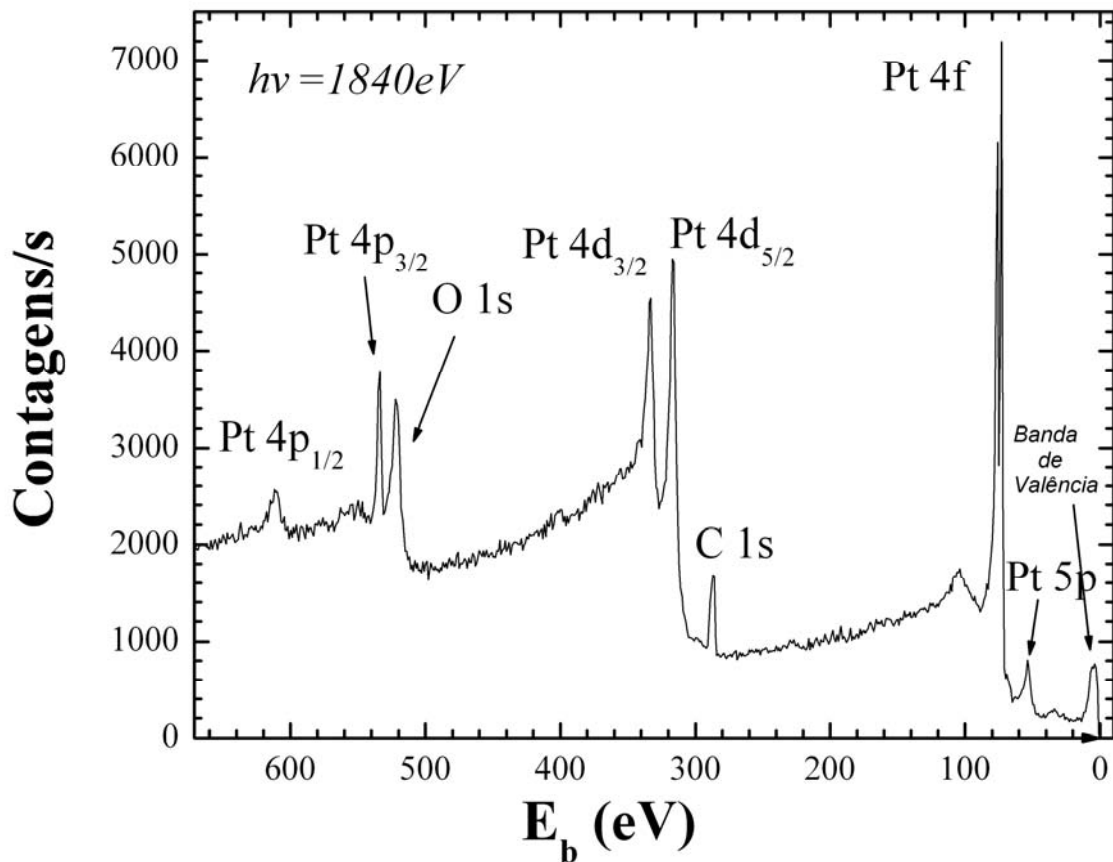


Figura 9 : Espectro de XPS de uma amostra de NPs de Pt.

### 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 energia cinética 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 energia cinética dos fotoelétrons. 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, enquanto que a concentração de O nominal para a folha inteira é

insignificante. Se a intensidade do O for considerada como uma distribuição homogênea por toda a amostra, então 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;

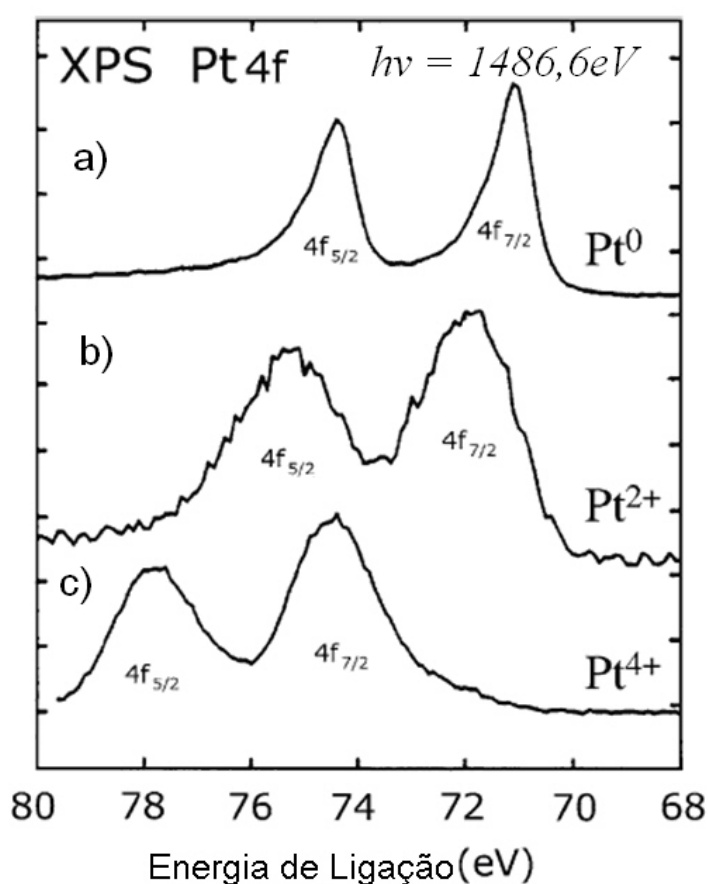
$\lambda$  = Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons;

$\theta$  = 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 10 mostra espectros em alta resolução para os estados de oxidação possíveis da Pt [43].



**Figura 10 :** 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 [43]).

Observa-se um aumento na energia de ligação em função do aumento no estado de oxidação da Pt. A razão para isto é 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 perpendicular à superfície, é dada pela relação de Beer-Lambert:

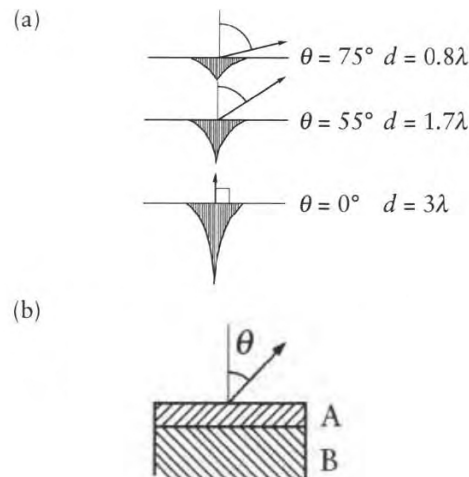
$$I = I_0 e^{-d/\lambda} \quad (4)$$

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

$$I = I_0 e^{-d/\lambda \cos \theta} \quad (5)$$

Usando a análise adequada da equação (5), pode ser demonstrado que para fotoelétrons que são ejetados com ângulo de  $90^\circ$ , em relação ao plano da superfície, cerca de 65% do sinal em espectroscopia eletrônica será proveniente de uma profundidade menor que  $\lambda$ , 85% de uma profundidade menor que  $2\lambda$ , e 95% de uma profundidade menor que  $3\lambda$ .

Além disso, medidas de XPS realizadas para diferentes valores de  $\theta$ , permitem selecionar a profundidade sondada, como mostrado na Figura 11 (a).



**Figura 11 : Emissão de fotoelétrons em função do ângulo  $\theta$ . Em (a) mostra-se valores de profundidade sondada para vários ângulos  $\theta$  de emissão. Em (b) substrato B com filme A (adaptado de [42]).**

Assim, explorando o ângulo de saída de fotoelétrons é possível realizar medidas de espessura de filmes muito finos, bem como obter a composição em função da profundidade.

Considere uma camada fina de um material A, de espessura  $d$ , sobre um substrato B, conforme a Figura 11 (b). Para se obter uma expressão para o sinal de fotoemissão de A, integra-se a equação (5), nos intervalos entre 0 e  $d$ .

O sinal de B que chega à interface B-A é  $I_B^\infty$ , se considerarmos que a camada B é espessa. Assim, o sinal de B é atenuado pela passagem na camada A, e o sinal emergente será:

$$I_B = I_B^\infty \left[ 1 - e^{-d/\lambda_{B,A} \cos \theta} \right] \quad (6)$$

O termo  $\lambda_{B,A}$  é o caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons emitidos do material B e atenuados pelo material A. A razão entre os sinais será:

$$\frac{I_B}{I_A} = R = R^\infty \frac{\left[ 1 - e^{-d/\lambda_{A,A} \cos \theta} \right]}{e^{-d/\lambda_{B,A} \cos \theta}} \quad (7)$$

Onde  $R^\infty = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty}$

Assim:

$$R = R^\infty \left[ e^{d/\lambda_{B,A} \cos \theta} - e^{\frac{d}{\cos \theta} \left( \frac{1}{\lambda_{B,A}} - \frac{1}{\lambda_{A,A}} \right)} \right] \quad (8)$$

Onde:

$\lambda_{A,A}$  = Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons atenuados pela passagem na interface  $B-A$ , até a superfície do material  $A$ .

Observa-se na Figura 8, que o caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons atenuados por vários elementos é praticamente o mesmo, sendo assim  $\lambda_{B,A} = \lambda_{A,A} = \lambda_A$ .

Reorganizando e tomando o logaritmo natural de (8):

$$\ln \left( 1 + \frac{R}{R^\infty} \right) = \frac{d}{\lambda_A \cos \theta} \quad (9)$$

Onde:

$\lambda_A$  = Caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons atenuados pela passagem no material  $A$ .

$$R = R^\infty \left[ e^{d/\lambda_A \cos \theta} - 1 \right] \quad (10)$$

Se esse procedimento for feito para calcular a espessura de um óxido, por exemplo, é possível aplicar esta equação para os dados coletados em apenas um valor de  $\theta$ . A forma final da equação é:

$$d = \lambda_A \cos \theta \ln \left( 1 + \frac{R}{R^\infty} \right) \quad (11)$$

Numa abordagem mais rigorosa, é utilizada a técnica ARXPS (*Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [44], sendo coletados os fotoelétrons utilizando a variação angular. Para a análise dos dados de ARXPS é feito o gráfico do logaritmo da intensidade do sinal da equação (9) versus  $(1/\cos \theta)$ , que irá produzir uma reta cuja inclinação é igual a  $d/\lambda_A$ , como mostrado na Figura 12 [42].

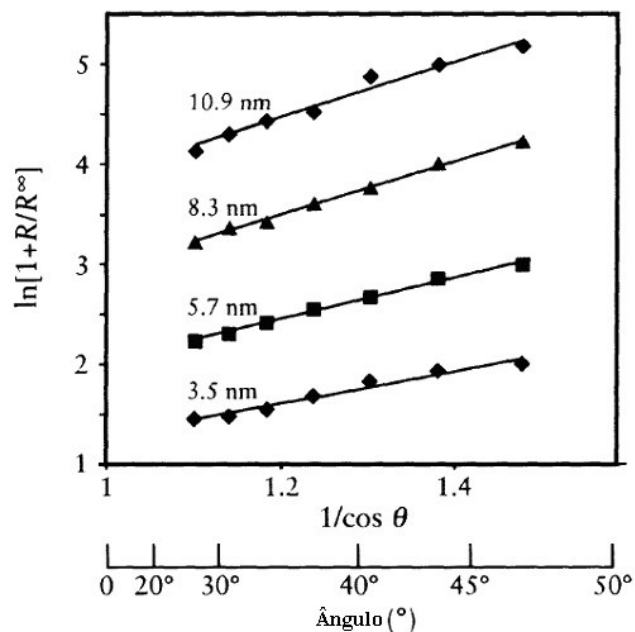
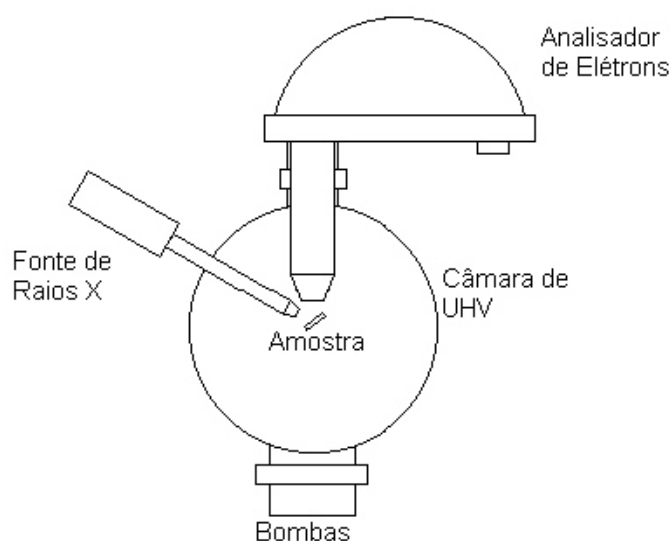


Figura 12 : Retas com diferentes coeficientes angulares para espessuras de filmes diferentes (adaptado de [42]).

### 2.1.3 Condições Experimentais

Nos estudos das propriedades das superfícies e caracterização à nível atômico, é essencial manter a integridade da superfície durante o experimento, ou seja, evitar a contaminação da superfície [45].

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 13).

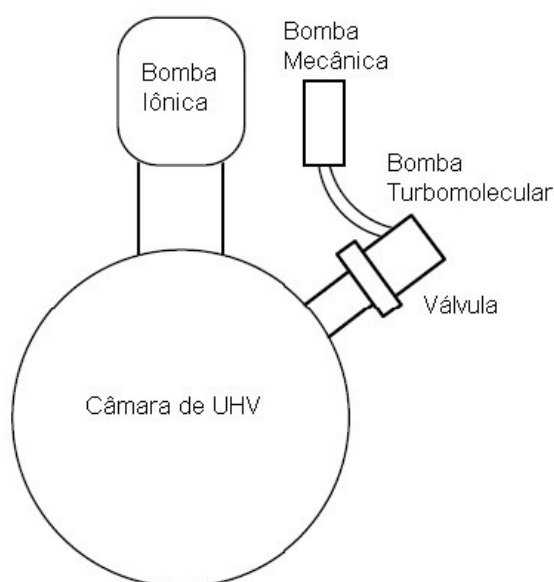


**Figura 13 : Esquema de um sistema para medidas de XPS.**

Em muitas experiências é necessário obter-se superfícies limpas e, para uma condição de medida estável, deve-se minimizar a contaminação, pois isso 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 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 [4]. Isto acontece devido ao choque das moléculas do gás residual na amostra. Para se 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 [46-47].

Existem equipamentos específicos (bombas de vácuo) que produzem uma condição ideal para experimentos de XPS na câmara de vácuo, que corresponde à 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  $10^{-10}$ . Essas bombas de vácuo estão esquematizadas na Figura 14.

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



**Figura 14 : Componentes principais do sistema de UHV.**

#### **2.1.4 Analisadores de Elétrons**

O dispositivo que mede a energia cinética 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 energia cinética. 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 energia cinética, em certo intervalo de tempo, são medidos.

O CHA é o analisador mais utilizado em XPS, e está representado esquematicamente na Figura 15.

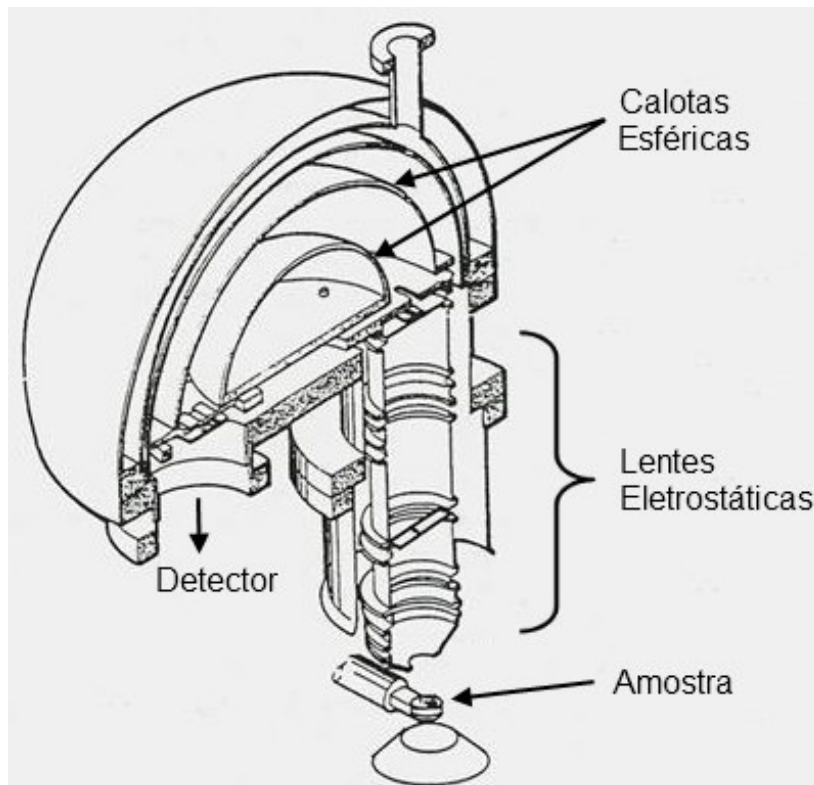


Figura 15 : Esquema de um analisador CHA e seus componentes.

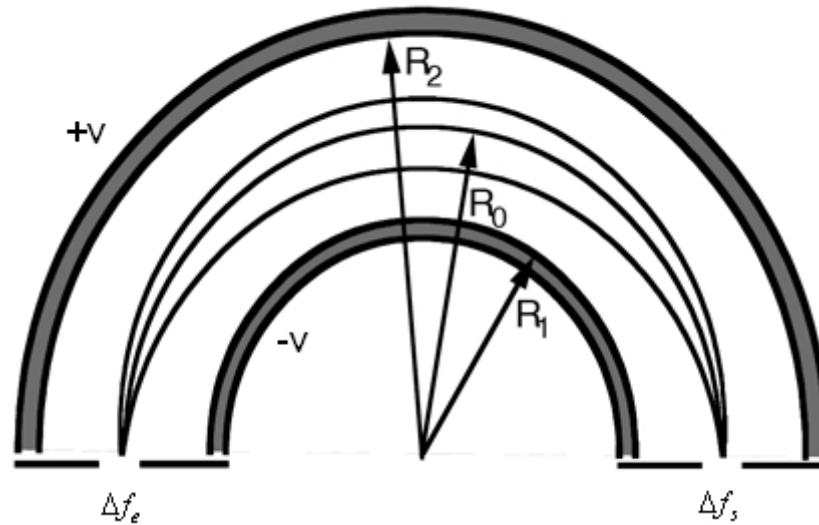


Figura 16 : Trajetória dos fotoelétrons entre duas placas esféricas de um analisador CMA (adaptado de [4]).

Observa-se na Figura 16 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. Um potencial  $\Delta V$  é aplicado 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  $R_0 = (R_1 + R_2)/2$  [4].

### 2.1.5 Fontes de Raios X

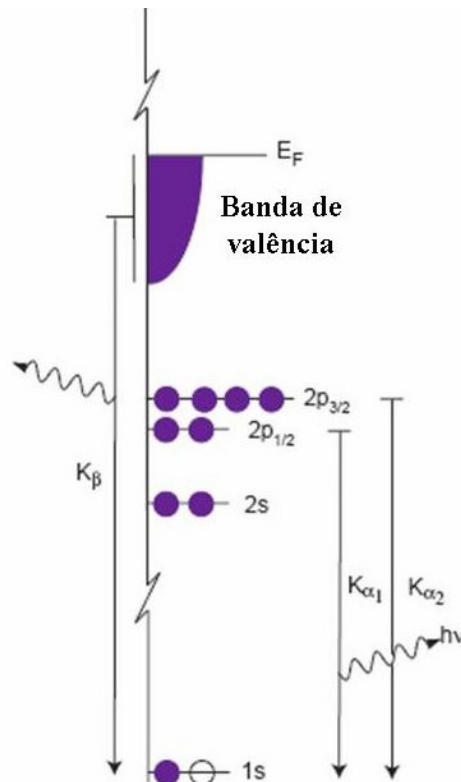
Uma medida de XPS pode ser realizada com o uso de fontes de Raios X convencionais ou de radiação Síncrotron [48-50]. Uma fonte de Raios X convencional consiste do aquecimento de um cátodo (filamento) que emite elétrons, os quais são acelerados contra um ânodo sólido refrigerado com água. A colisão retira 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 17):

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

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



**Figura 17 : Nomenclatura para o decaimento radiativo dos ânodos de Al e Mg (adaptado de [51]).**

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 [8].

## 2.2 XPD

A técnica de difração de fotoelétrons (XPD - *X-ray Photoelectron Diffraction*) tem sido usada para caracterização estrutural de filmes finos e superfícies de semicondutores, metais, óxidos [52-53]. Dependendo do sistema estudado, o XPD pode fornecer informações sobre arranjos atômicos na superfície, direção das ligações moleculares, simetria e distância das ligações [54-56].

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 múltiplos, de forma elástica e inelástica, ocasionando a difração de fotoelétrons (Figura 18).

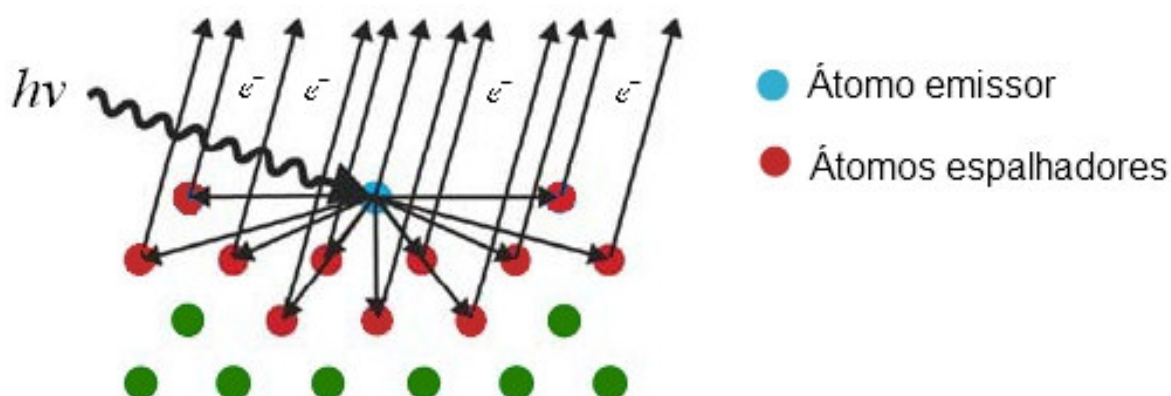
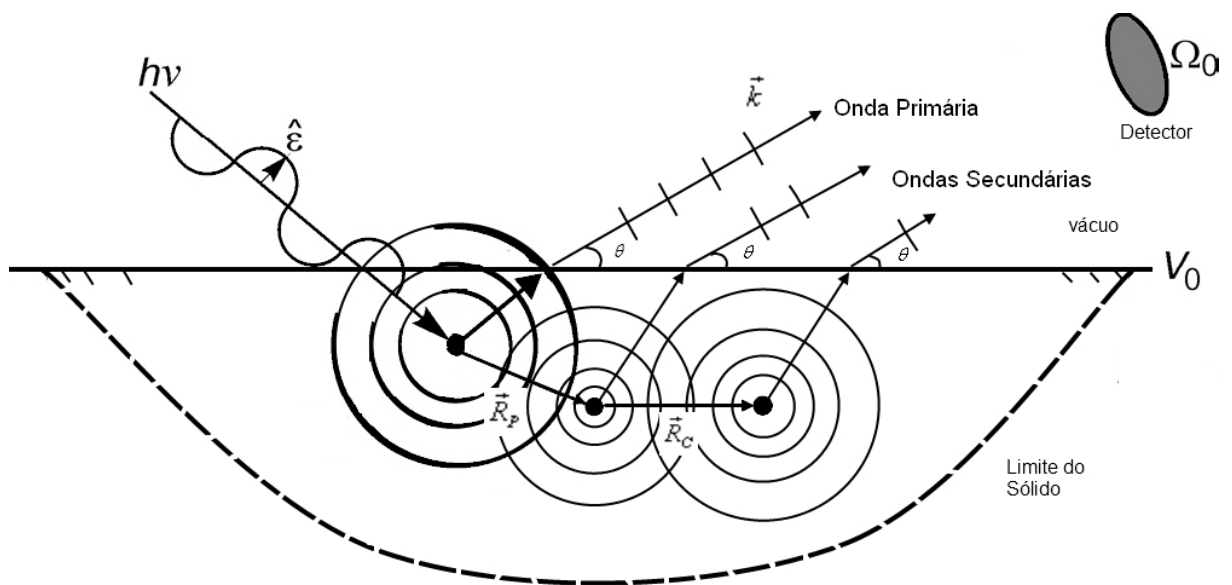


Figura 18 : Difração de fotoelétrons em um sólido (adaptado de [53]).

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 [57]. Somente fotoelétrons emitidos próximos à superfície poderão sair da amostra e ser detectados pelo analisador.

O XPD requer o entendimento dos fenômenos de espalhamento, que ocorrem na difração dos fotoelétrons. A Figura 19 mostra alguns fenômenos envolvidos na teoria de espalhamento [58].



**Figura 19 :** Representação de alguns processos envolvidos em difração de fotoelétrons (adaptado de [52]).

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.

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 [59]. 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, e ao redor do átomo emissor [60].

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 20). As frentes de onda vermelhas representam as ondas primárias, enquanto que as azuis indicam as ondas secundárias.

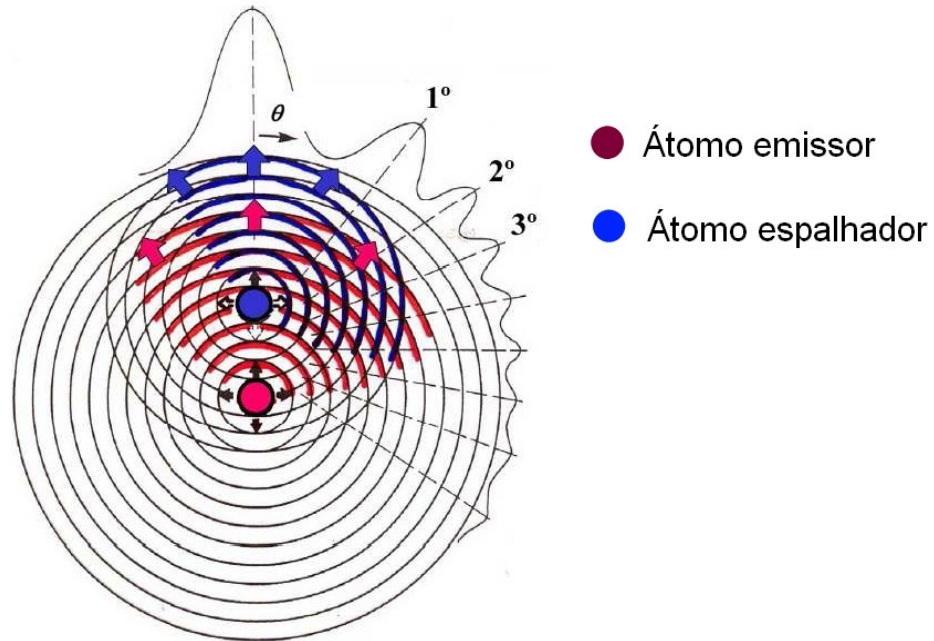


Figura 20 : Padrão de interferência construtiva e destrutiva (adaptado de [52]).

A Figura 21 mostra a amplitude de espalhamento calculada para os átomos de Rh, utilizando elétrons com energias cinéticas típicas em XPD [58].

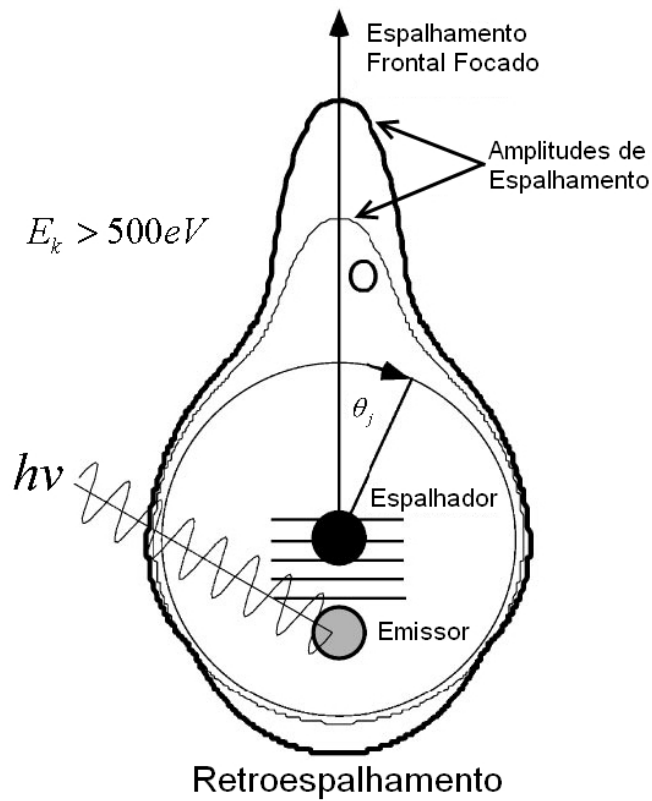


Figura 21 : Amplitude de espalhamento para  $E_k > 500\text{ eV}$  (adaptado de [60]).

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 energia cinética dos elétrons, 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 [52].

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

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi(\vec{k}) \right|^2 \quad (12)$$

Onde a função de onda total  $\Psi(\vec{k})$  é a somatória das ondas emitidas de forma direta e que chegaram ao detector  $\Psi_0(\vec{k})$ , mais a somatória das ondas secundárias  $\sum_i \Psi_i(\vec{k})$  [61].

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi_0(\vec{k}) + \sum_i \Psi_i(\vec{k}) \right|^2 \quad (13)$$

Sendo assim, 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 22).

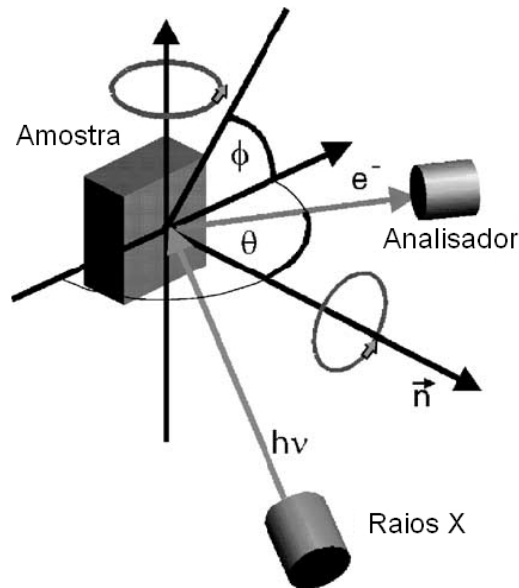


Figura 22 : Método experimental em XPD (adaptado de [52]).

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. A técnica de XPD pode ser empregada também com variação da energia do fóton incidente e ângulos  $(\theta, \phi)$  fixos [62], porém aqui será abordada a técnica de XPD angular, que foi utilizada neste trabalho.

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, para isto é utilizada a função  $\chi(\theta, \phi)$ .

$$\chi(\vec{k}, \theta, \phi) = \frac{I(\vec{k}, \theta, \phi) - I_0(\vec{k}, \theta, \phi)}{I_0(\vec{k}, \theta, \phi)} \quad (14)$$

Onde:

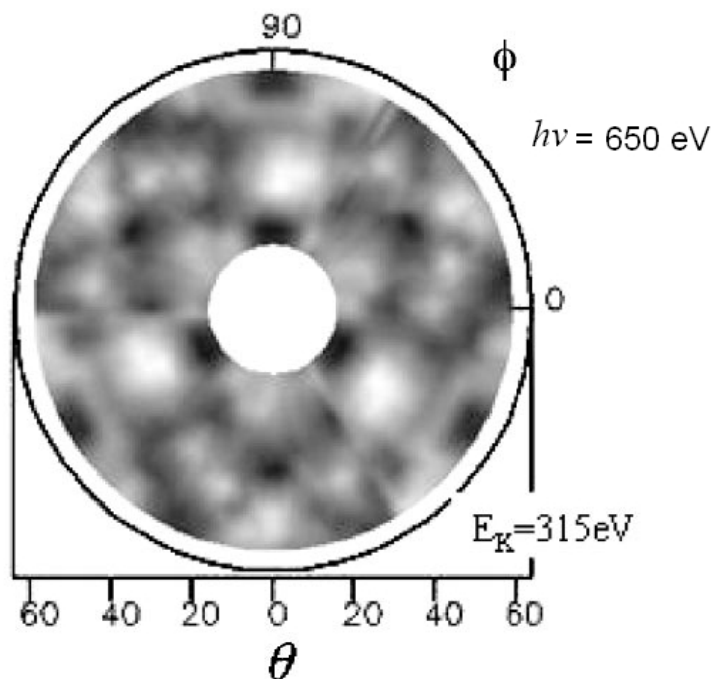
$I(\vec{k}, \theta, \phi)$  = Intensidade de um pico de uma região em XPS (em função da distribuição angular  $(\theta, \phi)$ );

$\vec{k}$  = 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 23.

De forma simplificada a Figura 23 é um gráfico polar da função  $\chi(\theta, \phi)$  [63-65].



**Figura 23 :** Padrão de XPD experimental do Pd(111), obtido a partir da região do Pd3d (adaptado de [66]).

Para a interpretação de padrão de difração experimental é necessário realizar simulações computacionais. No início desta técnica, o cálculo de um padrão de difração de XPD considerava as funções de onda como ondas planas, de onde era deduzido um termo de interferência das ondas espalhadas. Entretanto, o uso de ondas planas é satisfatório apenas no caso em que o átomo vizinho encontra-se afastado por uma distância grande (dezenas de Å) do átomo absorvedor, o que não ocorre na prática. A teoria de XPD foi bastante desenvolvida

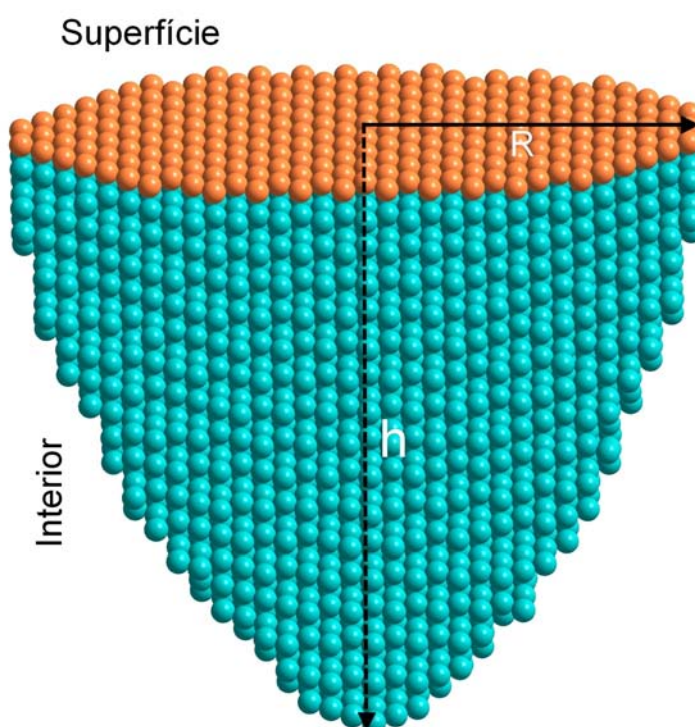


e atualmente utilizam-se cálculos teóricos mais sofisticados, com o formalismo de espalhamento múltiplo exato e uso de ondas esféricas, dentre outros desenvolvimentos [52].

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*) [67], cujo cálculo baseia-se na aproximação de Rehr-Albers [68-69] e no efeito vibracional correlacionado [62].

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 24).



**Figura 24 :** *Cluster* de átomos utilizado para o cálculo do múltiplo espalhamento.

É gerado um padrão de difração teórico através do cálculo do espalhamento múltiplo 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:

$$R_a = \sum_i \frac{(\chi_t^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_t^i)^2 + (\chi_e^i)^2} \quad (15)$$

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

Quanto mais distante os valores do modelo proposto estiverem dos dados experimentais, maior será o valor de  $R_a$  [70]. Valor de  $R_a$  próximo de zero significa que o modelo de estrutura que está sendo proposta é a mais próxima do real. Contudo, para encontrar valores mínimos de  $R_a$  é necessário fazer otimização dos parâmetros estruturais utilizando o que se chama de relaxação da estrutura.

A incerteza estimada para o  $R_a$  é fornecido pela equação (16).

$$Var(R_{\min}) = R_{\min} \sqrt{2/N} \quad (16)$$

Onde:

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

$N$  = Número ângulos polares medidos.

Pendry [71] 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 [72-73].

### **2.3 Metodologia Experimental**

O aparato instrumental utilizado neste trabalho pertence ao Grupo de Física de Superfícies da Unicamp, localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [74].

A câmara de UHV, que com o auxílio de um sistema de bombeamento composto por bombas mecânicas, turbo molecular, iônica, e sublimação de Ti, obtém 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*) [75] e uma fonte convencional de Raios X (Figura 25). Este sistema também pode ser acoplado a linhas de luz do LNLS, e desta forma utilizar a excitação por luz síncrotron. As técnicas de análise e preparação da amostra utilizada estava acoplada em dois níveis da câmara de UHV, que possui blindagem contra campos eletromagnéticos por meio de uma parede dupla de “ $\mu$ -metal”.

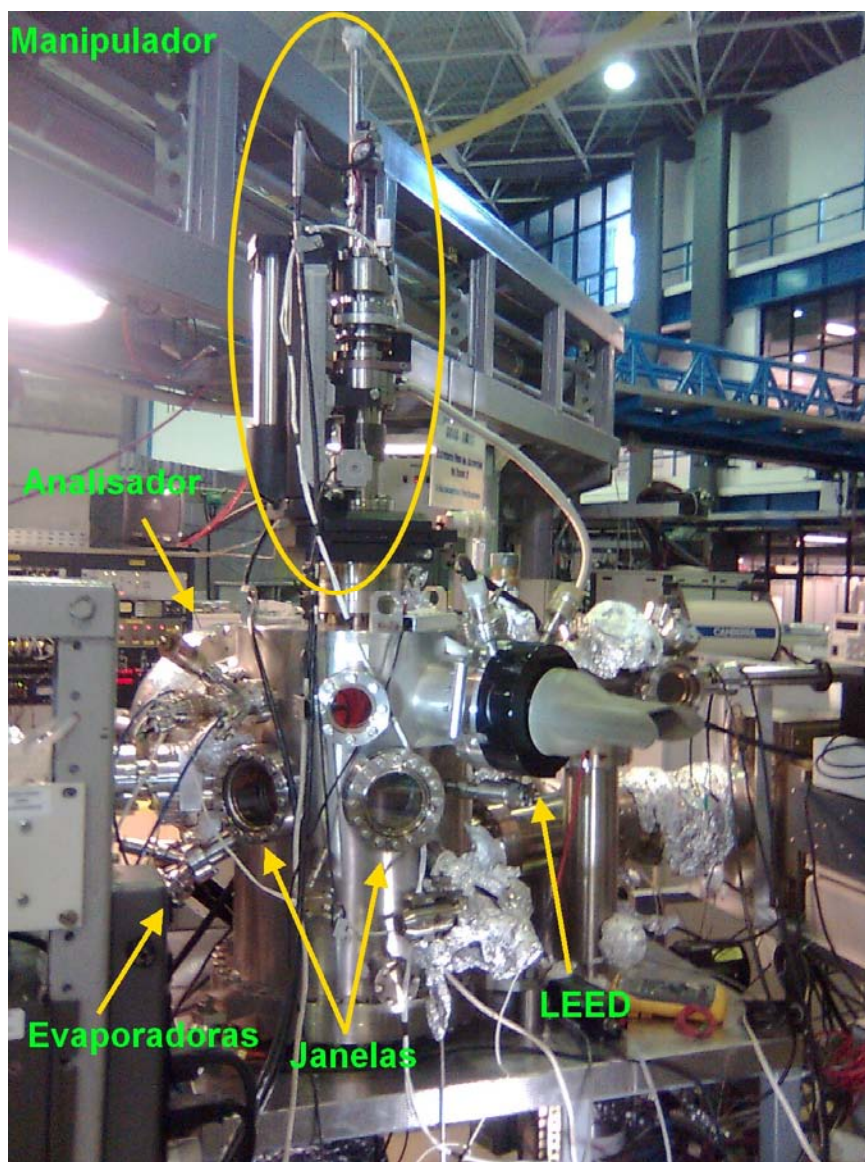


Figura 25 : Câmara de vácuo e seus principais componentes.

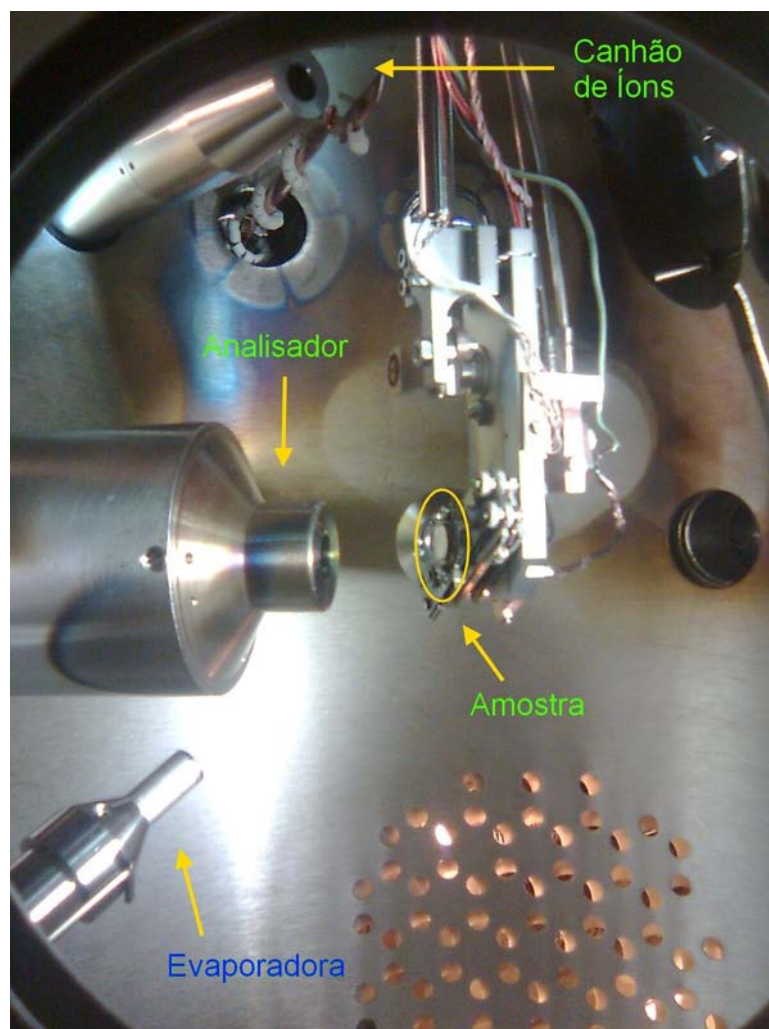
Os dados foram coletados por um analisador de elétrons hemisférico, com alta resolução angular e de transmissão, modelo (Omicron EA125HR), instalado em uma geometria fixa, e equipado com 5 detectores *channeltron*, trabalhando no modo de multi-deteção. Os experimentos utilizaram o método de aquisição CAE (*Constante Analyser Energy*), em que a energia cinética final dos elétrons 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 [4]: largura natural do nível, 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 foi um anodo de Al emitindo Raios X com fótons de energia de  $1486,6\text{ eV}$  ( $\text{Al } K_\alpha$ ), acoplado a câmara de análise, incidindo com um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao eixo do analisador de elétrons.

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  $300\text{K}$  a  $1400\text{K}$  “*in-situ*” [76-78] (Figura 26). O sistema de variação angular da amostra é automatizado. Primeiramente, é variado o ângulo azimutal mantendo o ângulo polar fixo, após um ciclo completo de variação do ângulo azimutal, é dado um passo de variação do ângulo polar, e o ciclo do ângulo azimutal recomeça.



**Figura 26 : Porta amostra com variação dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  automatizada.**

O ângulo  $\theta$ , foi variado entre  $6^\circ$  a  $72^\circ$  para o estudo do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , e para o  $\text{Pd}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$  foi variado entre  $30^\circ$  a  $72^\circ$ . O ângulo  $\phi$  foi variado com o intervalo de  $0$  a  $120^\circ$ , devido a simetria  $C_3$  do sistema. Ambos os ângulos,  $\theta$  e  $\phi$  variaram com passo de  $3^\circ$ .

Para cada varredura de  $\theta$  e  $\phi$ , são coletados espectros de XPS das regiões de interesse. No sistema  $\text{Pd}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$  foram coletados os espectros de XPS das regiões  $\text{Ag}3d$ ,  $\text{Cr}2p$ , e  $\text{Pd}3d$ , somando aproximadamente 2500 espectros. Cada experimento, desde a preparação do substrato até a obtenção do padrão de XPD, demora cerca de 12 horas. Somente a parte de aquisição do padrão do XPD (coleta automatizada) demora cerca de 4 a 5 horas.

Para cada espectro é necessário extrair de forma coerente a contribuição de fundo, considerando o modelo proposto por Shirley [79], e ajustar o dado experimental com uma

função apropriada [4]. 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 o programa MSCD fornece o padrão experimental de XPD.

### 2.3.1 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, e a uma profundidade ( $h$ ) definida considerando o número de camadas atômicas propostos para simulação, sendo que o total de átomos do *cluster* variou entre 317 e 349 átomos.

Para os modelos tendo os átomos de Pd como emissores, os valores da temperatura de Debye e o potencial interno utilizados foram 275K [80] e 6,3V [81], respectivamente. Para as distâncias interplanares das camadas de Pd foram utilizados o valor de 2,25 Å (valor *Bulk*), exceto nos cálculos em que não foi realizada a relaxação das distâncias interplanares. Para os modelos tendo os átomos de Cr como emissores, os valores da temperatura de Debye e o potencial interno utilizados foram 630K [82] e 14V [81], respectivamente.

Foram utilizados na simulação espalhamentos até a 6ª ordem, e utilizada a quarta ordem na expansão da aproximação de Rehr-Albers, que descreve o espalhamento dos fotoelétrons [68-69]. Para a otimização dos valores estruturais foi feita a relaxação das distâncias interplanares, com um programa baseado em um algoritmo genético [83-84].

## 2.4 Preparação do Catalisador Modelo

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  $\text{Ar}^+$ , com energia de 1,3

keV incidindo na amostra com ângulo de  $10^\circ$  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  $600^\circ\text{C}$  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 Difração de Elétrons de Baixa Energia, LEED [85-86].

Na preparação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi utilizada uma evaporadora do tipo MBE. O Cr a ser evaporado se encontra dentro de um cadinho de grafite, 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  $\text{O}_2$ , a uma pressão de  $2,7 \times 10^{-6}$  mbar, formando um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sobre o substrato, que era aquecido à  $350^\circ\text{C}$  durante a deposição.

Após a deposição do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi necessário realizar um rápido aquecimento da amostra (em vácuo) à  $700^\circ\text{C}$ , isto irá provocar o ordenamento do filme, cuja a cristalinidade pode ser verificada por LEED, e após isto foi estudado a espessura do filme com ARXPS.

O processo de deposição do Pd sobre o filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  também foi feito utilizando uma evaporadora MBE, contendo Pd em um cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que está dentro de um cadinho de Mo. O tempo de evaporação utilizado para a formação do filme de Pd foi de 30 minutos, com a taxa de evaporação controlada e o substrato mantido a temperatura ambiente. Após a evaporação o filme de Pd é aquecido em vácuo à  $500^\circ\text{C}$  com o objetivo de reordenar a estrutura cristalina, e a seguir é feita a averiguação da cristalinidade da amostra com LEED, medida a espessura do filme com ARXPS, e por último é realizado o estudo da estrutura cristalográfica da amostra por XPD.



### 3 Resultados e Discussões

Na Figura 27 observa-se um espectro de XPS da superfície limpa e ordenada do substrato de Ag(111). A ausência de sinal de C1s e a baixa intensidade de O1s comprovam a preparação de uma superfície limpa. Após o tratamento térmico da amostra obteve-se uma estrutura cristalina, conforme mostrado pelo padrão de LEED excitado por elétrons com 115 eV de energia cinética.

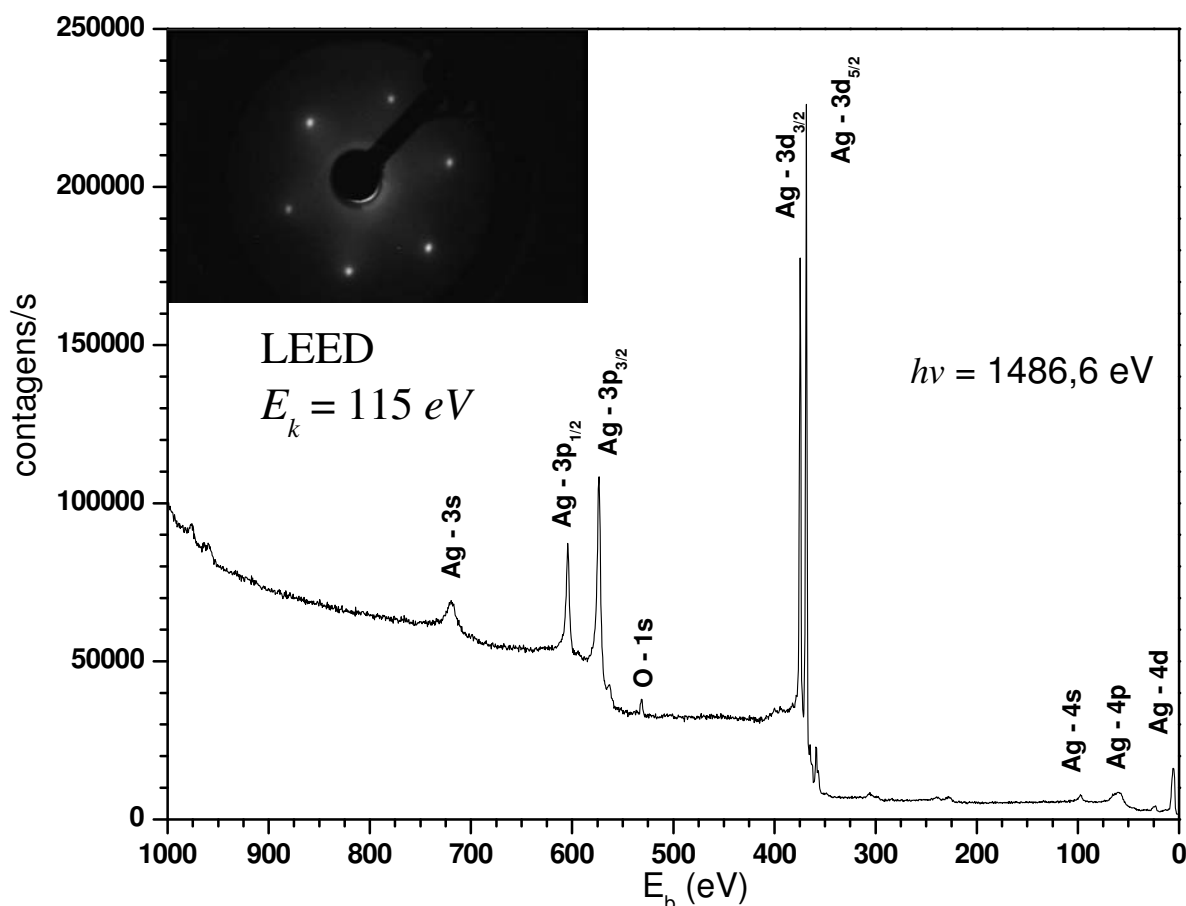


Figura 27 : XPS do substrato de Ag(111) após vários ciclos de limpeza.

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). Após a evaporação do Cr, foi primeiramente averiguado se o filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estava sobre o substrato de Ag(111). Em

alguns casos pode acontecer de o filme depositado se difundir para o interior do substrato, e por isso deve ser averiguado.

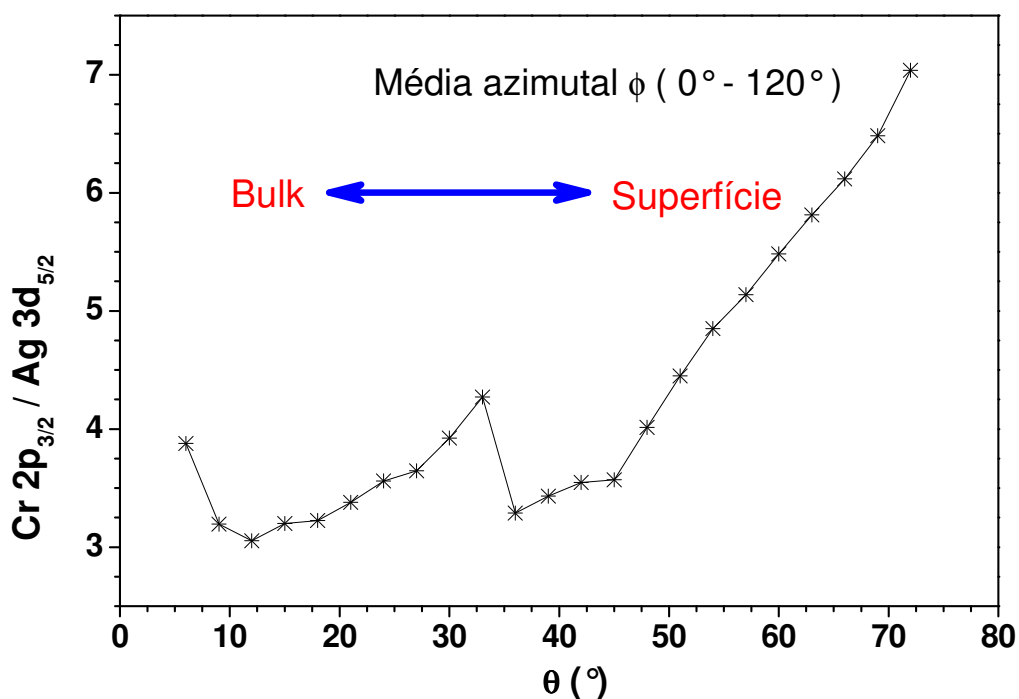


Figura 28 : Razão das intensidades entre o  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e a  $\text{Ag}3d_{5/2}$ .

Observa-se na Figura 28 um gráfico da razão entre a intensidade do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e a  $\text{Ag}3d_{5/2}$  em função do ângulo  $\theta$ , realizado com a média azimutal dessas intensidades. Conforme se aumenta o ângulo  $\theta$ , maior a sensibilidade ao sinal emitido pela superfície da amostra. Na Figura 28 observa-se um aumento da intensidade para maiores valores de  $\theta$ , mostrando que o sinal predominante provém do  $\text{Cr}2p_{3/2}$ . Isto indica que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  está sobre a superfície da  $\text{Ag}(111)$ .

Na Figura 29 observa-se um espectro de XPS da amostra 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.

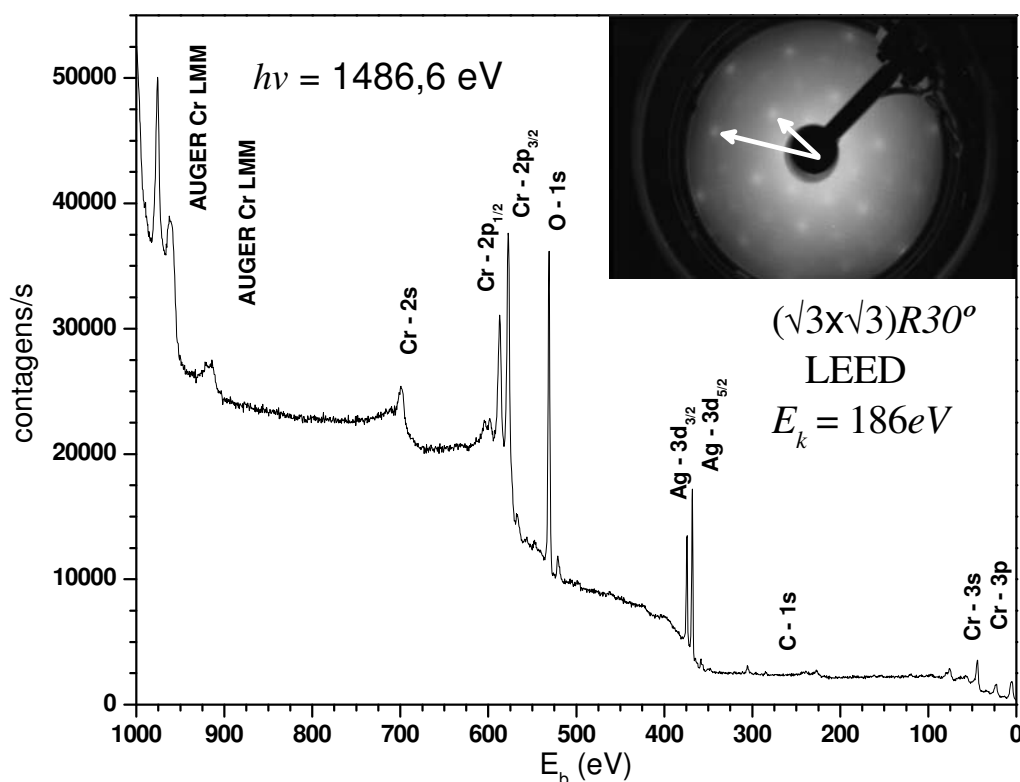


Figura 29 : Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . No canto superior direito é mostrado o padrão LEED, comprovando o ordenamento do filme.

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 186 eV de energia cinética (Figura 29).

Há várias fases possíveis para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Cr}_x\text{O}_y$  [87-89]. Baseado no estudo de HRXPS (*High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que é sensível às ligações químicas, observa-se (Figura 30) que se trata do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

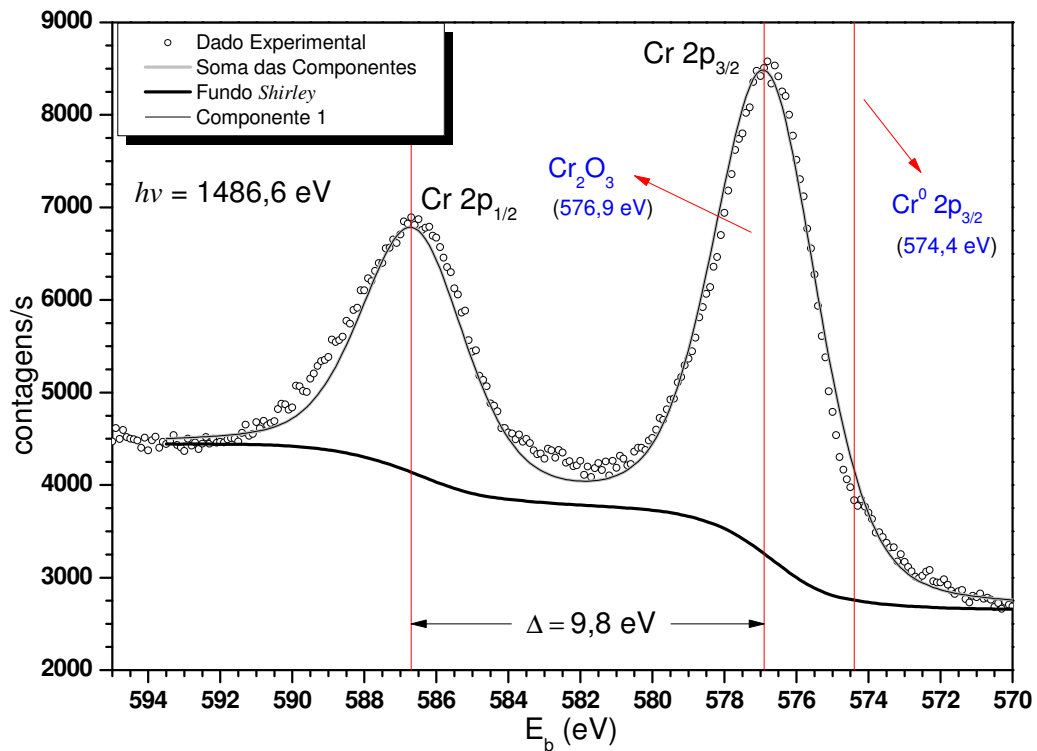


Figura 30 : HRXPS do Cr2p mostrando a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A Energia de ligação do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  em 576,9 eV é característica de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A energia de ligação do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  igual a 576,9 eV, e a diferença de energia entre os picos  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e  $\text{Cr}2p_{1/2}$ , de 9,8 eV comprovam a formação do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [90-91].

Para determinar a espessura do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  depositado sobre o substrato de  $\text{Ag}(111)$ , utilizou-se ARXPS, como explicado no item 2.1.2. Para isso verificou-se a atenuação dos fotoelétrons da emissão  $\text{Ag}3d_{5/2}$  em função do ângulo de emissão  $\theta$ .

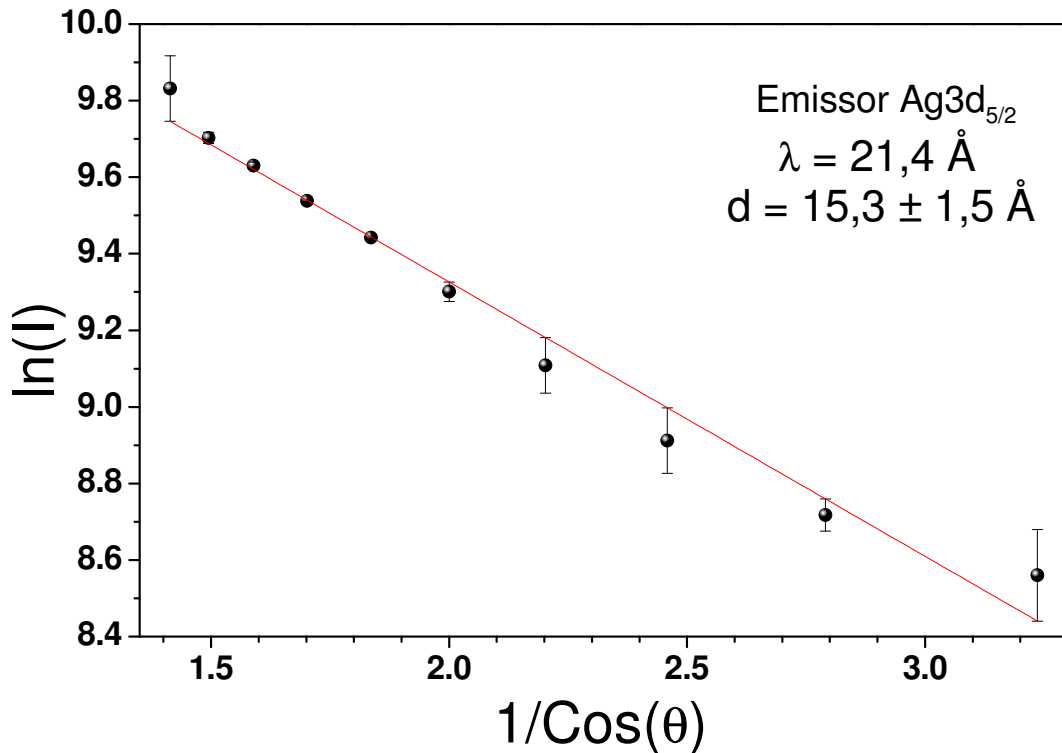


Figura 31 : Ajuste linear da atenuação dos fotoelétrons da  $Ag3d_{5/2}$  devido ao filme de  $Cr_2O_3$ .

Para o cálculo de  $\lambda$  [92] dos fotoelétrons provenientes do substrato de  $Ag(111)$ , e que serão atenuados pelo filme fino de  $Cr_2O_3$ , considera-se a energia de ligação da  $Ag3d_{5/2}$  no valor de 368,3 eV e a energia de fótons ( $Al\ k\alpha$ ) de 1486,6 eV, o que resulta em fotoelétrons com energia cinética de 1118,3 eV. Estes fotoelétrons possuem um  $\lambda = 21,4 \text{ \AA}$ , segundo a “curva universal”.

Calcula-se a espessura do filme de  $Cr_2O_3$  ajustando uma reta no gráfico,  $\ln(I)$  dos fotoelétrons provenientes da  $Ag$ , em função de  $1/\cos\theta$ . Através do coeficiente angular da reta (Figura 31) obtém-se uma espessura de  $d = 15,3 \pm 1,5 \text{ \AA}$ .

Após a formação do filme cristalino de  $Cr_2O_3$  sobre o substrato de  $Ag(111)$  e o cálculo de sua espessura, realizou-se a deposição do filme do  $Pd$  sobre o filme de  $Cr_2O_3$ .

Foi averiguado se o filme de  $Pd$  estava sobre o filme de  $Cr_2O_3$ , ou difundiu para o interior da amostra com o método semelhante ao utilizado anteriormente, porém avaliando a

razão das intensidades de  $\text{Pd}3d_{5/2}$  e  $\text{Cr}2p_{3/2}$ . Observa-se na Figura 32 a predominância do sinal do  $\text{Pd}3d_{5/2}$  para maiores valores de  $\theta$  indicando que o Pd está sobre a superfície do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

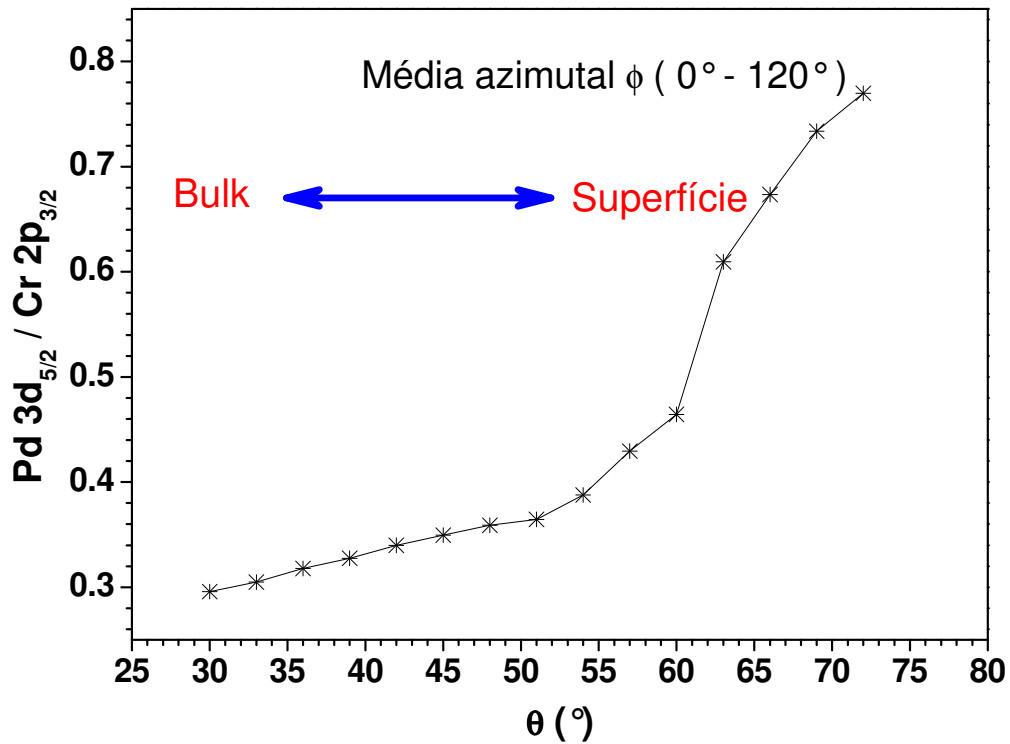


Figura 32 : Razão das intensidades de emissão entre o  $\text{Pd}3d_{5/2}$  e o  $\text{Cr}2p_{3/2}$ .

A Figura 33 mostra um espectro de XPS da amostra  $\text{Pd}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ , com os picos característicos do Pd, Cr, O, e Ag. Após o tratamento térmico da amostra obteve-se um ordenamento da superfície  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  do filme de Pd, conforme mostrado pelo padrão de LEED, obtidos usando elétrons com 94 eV de energia cinética (Figura 33). Quanto mais definidos os pontos presentes no padrão de LEED, mais ordenado está o filme.

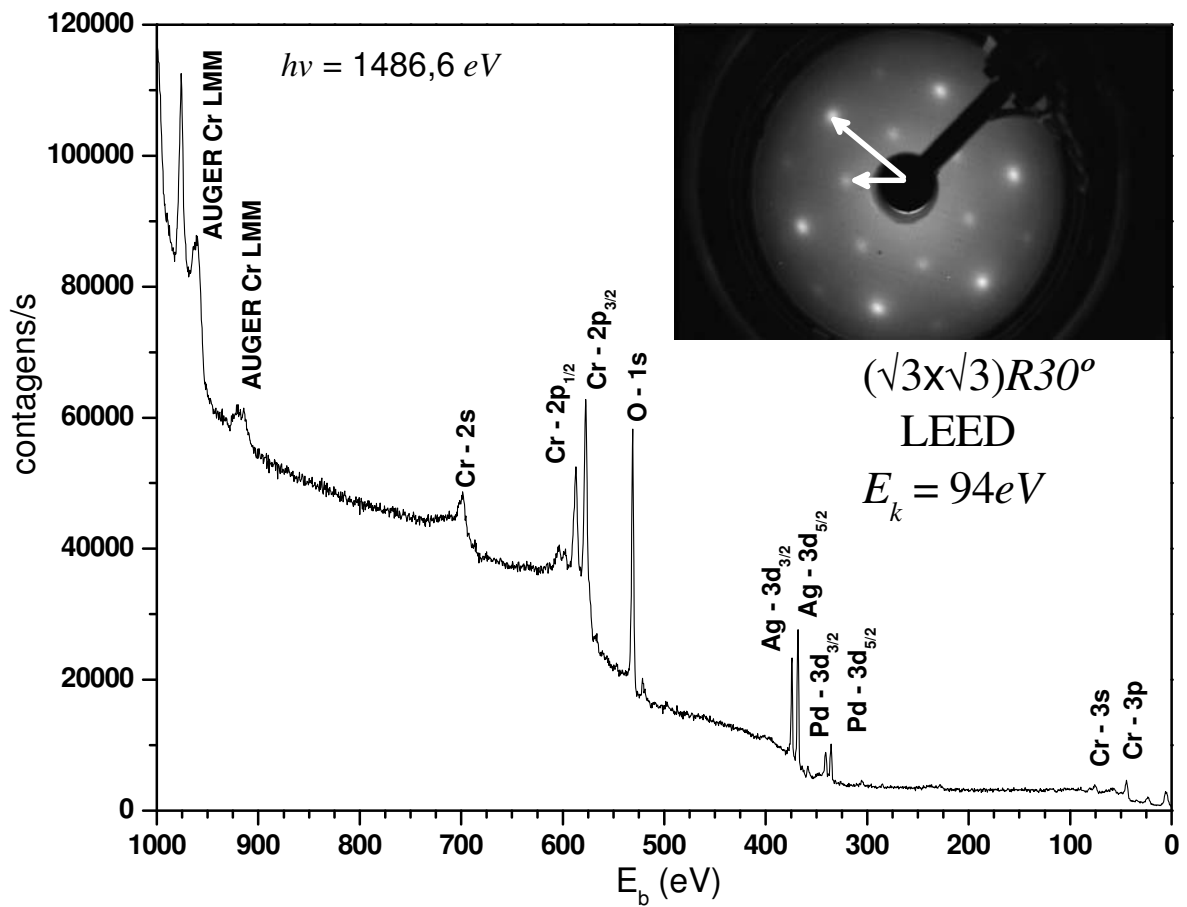


Figura 33 : Espectro de XPS obtido após a preparação do filme de Pd. No canto superior direito é mostrado padrão LEED, comprovando o ordenamento do filme.

Após este procedimento, foi obtido um espectro de XPS da região Pd3d, em alta resolução.

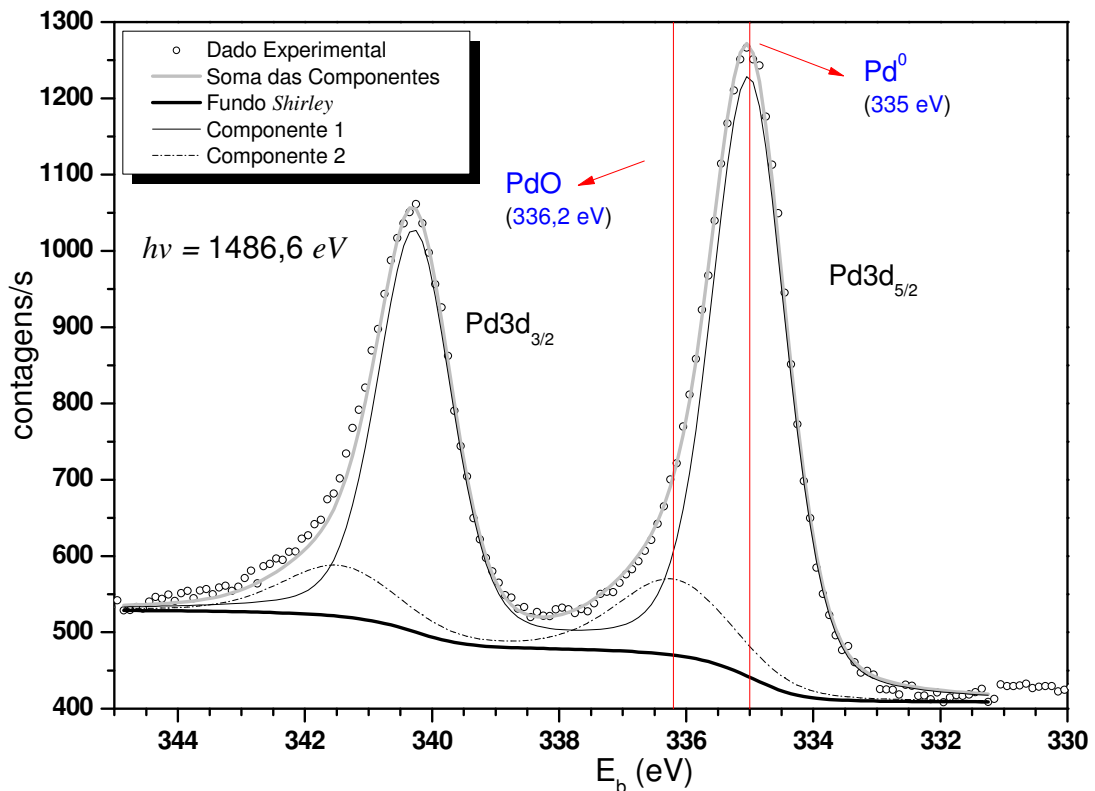


Figura 34 : HRXPS do Pd3d com duas componentes indicando a presença de Pd metálico e Pd<sup>+2</sup> (PdO).

Observa-se na Figura 34 o HRXPS do Pd3d onde duas componentes foram utilizadas para o ajuste. Uma componente é referente ao Pd<sup>0</sup> com energia de ligação em 335 eV [93-95]. A outra é referente ao Pd<sup>+2</sup> (PdO) [96-97]. A razão entre as áreas da componente do Pd em relação à componente do Pd<sup>+2</sup> é de 5:1. A observação de PdO se deve as formações de ligações Pd-O na interface Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A quantidade de óxido não interfere de forma significativa na estrutura cristalina da superfície do Pd, observada por XPD.

Para o cálculo da espessura do filme de Pd foi utilizado o método semelhante ao feito para o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém, considerando a intensidade dos fotoelétrons emitidos do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que foram atenuados pela cobertura de Pd.



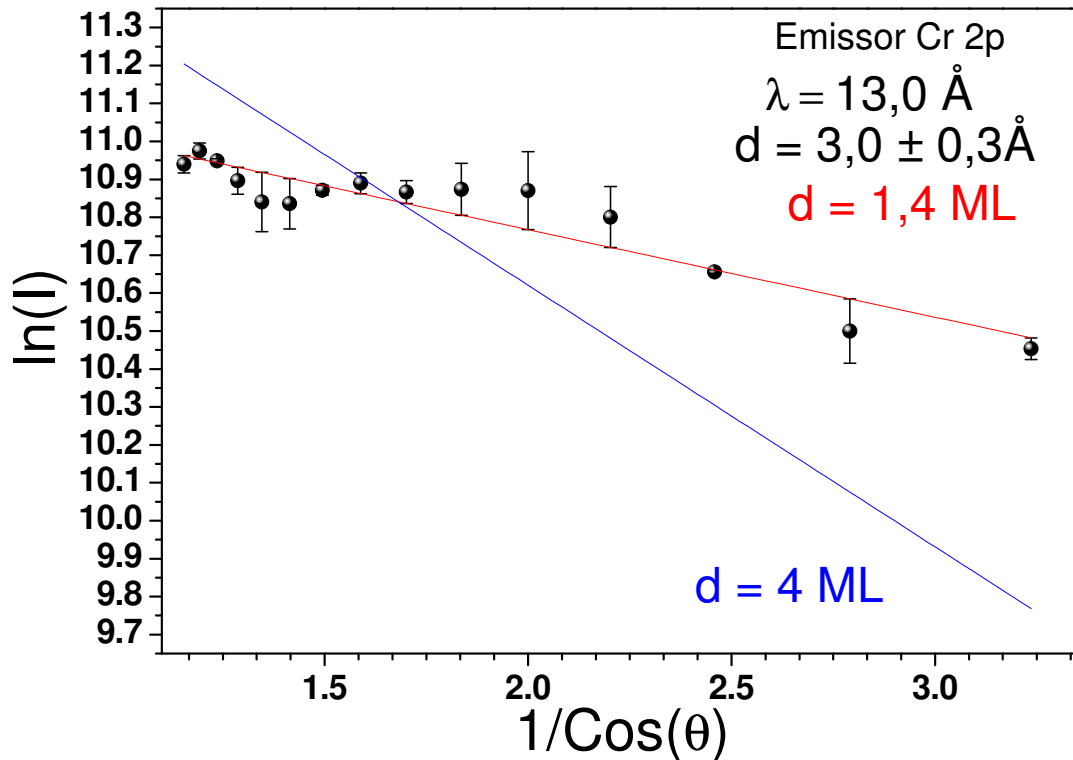
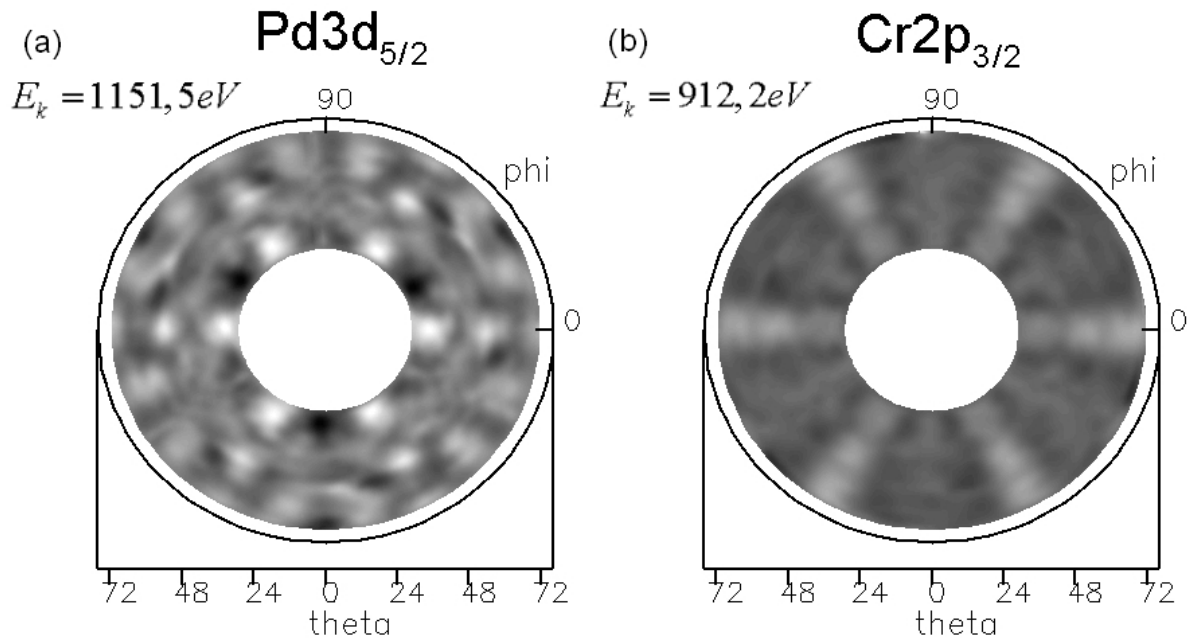


Figura 35 : Ajuste linear da atenuação dos fotoelétrons do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  devido ao filme de Pd.

Para o cálculo do  $\lambda$ , considera-se a energia de ligação do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  no valor de 574,4 eV e a energia de fótons ( $\text{Al } k_{\alpha}$ ) em 1486,6 eV, que resulta em fotoelétrons com energia cinética de 912,2 eV. Esses fotoelétrons possuem um  $\lambda = 13,0 \text{ \AA}$ . Os cálculos realizados com o auxílio do coeficiente angular da reta em vermelho, (Figura 35) indica uma espessura de  $3,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ , que corresponde a 1,4ML. Para efeitos comparativos, foi feita uma reta com o coeficiente angular referente ao filme com espessura de 4 ML, denotada em azul na Figura 35.

### 3.1 Análise dos Padrões de XPD

Após a preparação do CM foram realizadas medidas de XPD para as regiões do  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e  $\text{Pd}3d_{3/2}$ . Utilizando o programa “IDL”, foi possível obter os padrões de XPD experimentais para o  $\text{Cr}2p_{3/2}$  e o  $\text{Pd}3d_{5/2}$ , mostrados na Figura 36.



**Figura 36 : Padrões de XPD experimentais do CM Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111), para os picos (a) Pd3d<sub>5/2</sub> e (b) Cr2p<sub>3/2</sub>.**

Observam-se nos padrões de XPD experimentais regiões com pontos mais claros. Estes pontos mais claros indicam uma contagem maior de intensidade dos fotoelétrons. Já as regiões mais escuras representam uma contagem menor de fotoelétrons, nos respectivos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ .

Como explicado anteriormente, precisamos simular padrões de XPD utilizando estruturas modelo *cluster*, e desta forma podemos obter parâmetros estruturais, tais como empacotamento e distâncias interplanares. Em todas as simulações realizadas foram propostos modelos considerado o  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com estrutura corundum com parâmetro de rede de 4.9607 Å, e sobre ele os átomos de Pd estavam em forma de monocamadas (ML) (Figura 37). Os cálculos das diferenças de fase foram realizados com o programa “POCONV”.

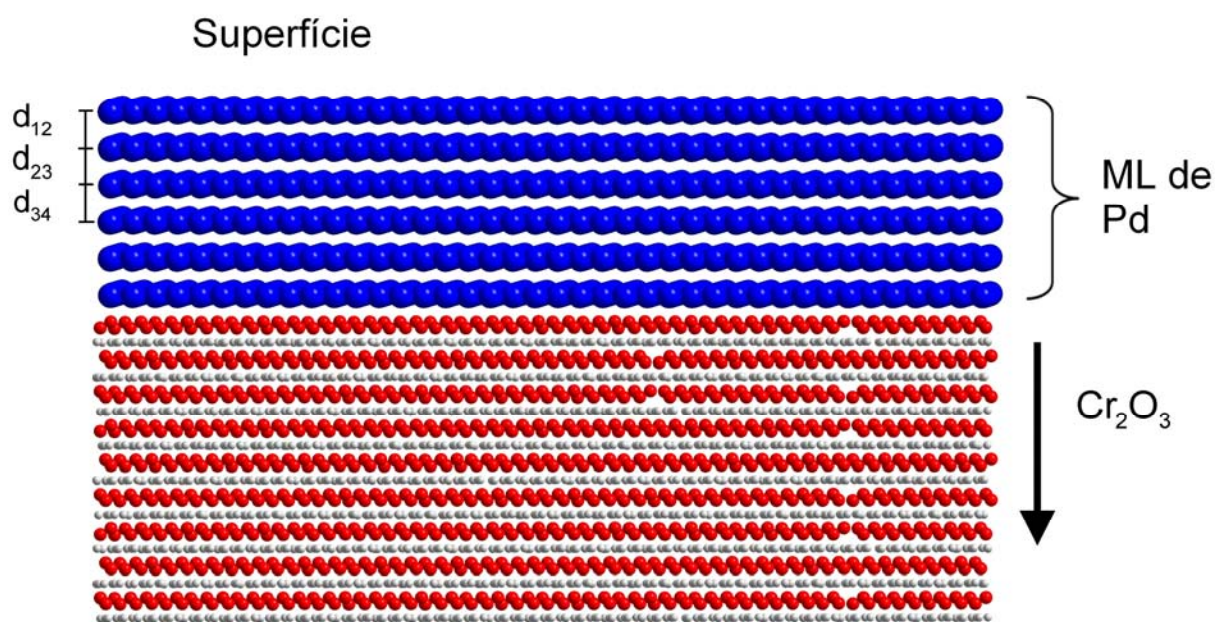


Figura 37 : Esquema de modelos propostos para o Pd/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Em uma primeira etapa foram propostos modelos que possuíam átomos de Pd com estrutura HCP e outros com estrutura FCC, sem a relaxação das distâncias interplanares. A Tabela 3 mostra de forma resumida os modelos propostos para esta etapa considerando os átomos de Pd como emissores de fotoelétrons, e os respectivos  $R_a$  obtidos.

**Tabela 3 : Modelos estruturais propostos para simulação com os valores de  $R_a$  obtidos.**

Modelo (ML de Pd)	Estrutura (átomos de Pd)	Empacotamento (estrutura do Pd)	$R_a$ Emissor Pd3d <sub>5/2</sub>	$R_a$ Emissor Cr2p <sub>3/2</sub>
2 ML	FCC	AB	0,353	0,446
2 ML	HCP	AC	0,348	0,459
3 ML	HCP	ABA	0,473	0,540
3 ML	FCC	ABC	0,331	0,489
3 ML	HCP	ACA	0,473	0,566
3 ML	FCC	ACB	0,325	0,496
4 ML	FCC	ABCA	0,330	0,420
5 ML	FCC	ABCAB	0,377	0,439
6 ML	FCC	ABCABC	0,387	0,416

Em uma segunda etapa, foram calculados os  $R_a$  dos mesmos modelos propostos anteriormente, porém utilizando os átomos Cr como emissores do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . As

distâncias interplanares das MLs de Pd foram mantidas fixas para este cálculo. Observa-se na Tabela 3 os valores dos  $R_a$  dos átomos de Cr como emissores.

Em uma terceira etapa, foi feita uma análise para determinar qual dos modelos seriam escolhidos para fazer a otimização dos parâmetros estruturais das distâncias interplanares do Pd, chamada de relaxação estrutural. O critério de avaliação adotado para escolher qual dos modelos seriam utilizados foi o seguinte:

1º) Analisou-se qual dos modelos calculados, na situação em que os átomos de Pd eram emissores de fotoelétrons, possuíam os menores  $R_a$ .

2º) Selecionou-se aqueles com os menores  $R_a$  dos modelos calculados com os átomos de Cr sendo emissores, para fazer o cálculo da relaxação estrutural.

Conforme está em destaque na Tabela 3, os valores dos  $R_a$  calculados para os modelos com empacotamento HCP do Pd são em média, maiores que os valores dos  $R_a$  calculados para os modelos com empacotamento FCC. Sendo assim, os modelos de estrutura HCP foram descartados em uma etapa posterior.

Observa-se na Figura 38 (a), os valores de  $R_a$  em função do número de ML, no caso de átomos de Pd como emissores em uma estrutura FCC. Na Figura 38 (b) observa – se o  $R_a$  em função do número de ML, para átomos emissores de Cr.

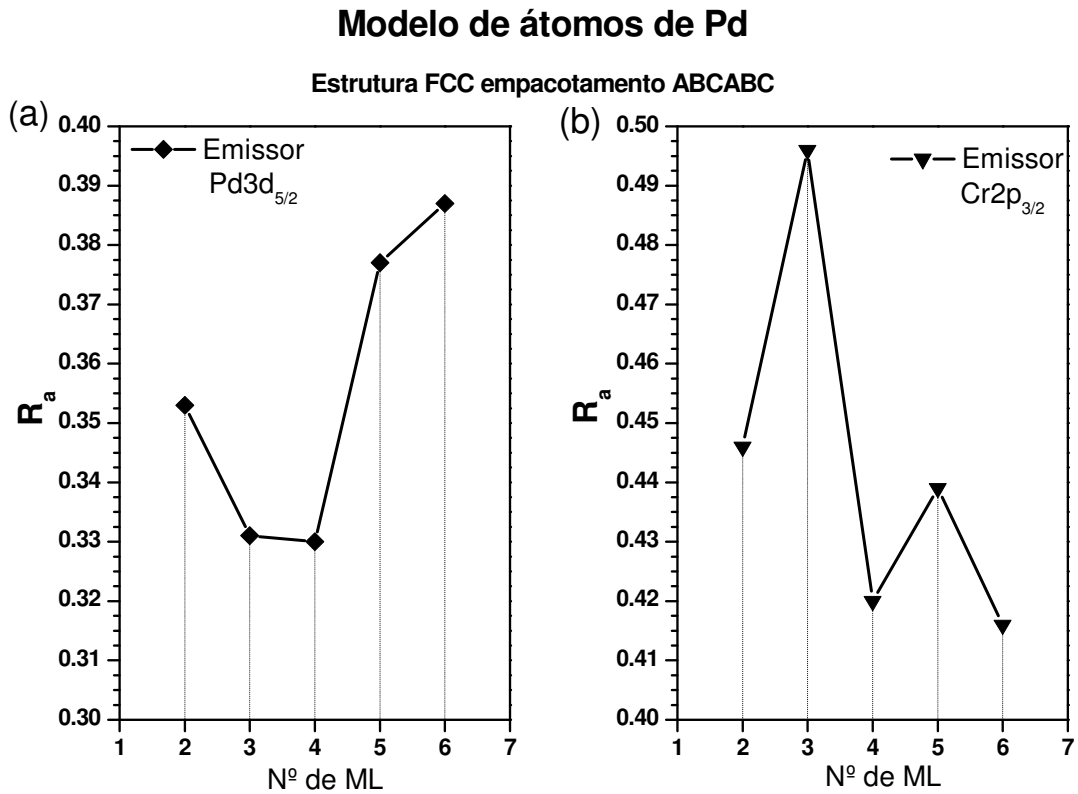


Figura 38 :  $R_a$  das estruturas FCC em função do número de ML para átomos emissores de (a) Pd e (b) Cr.

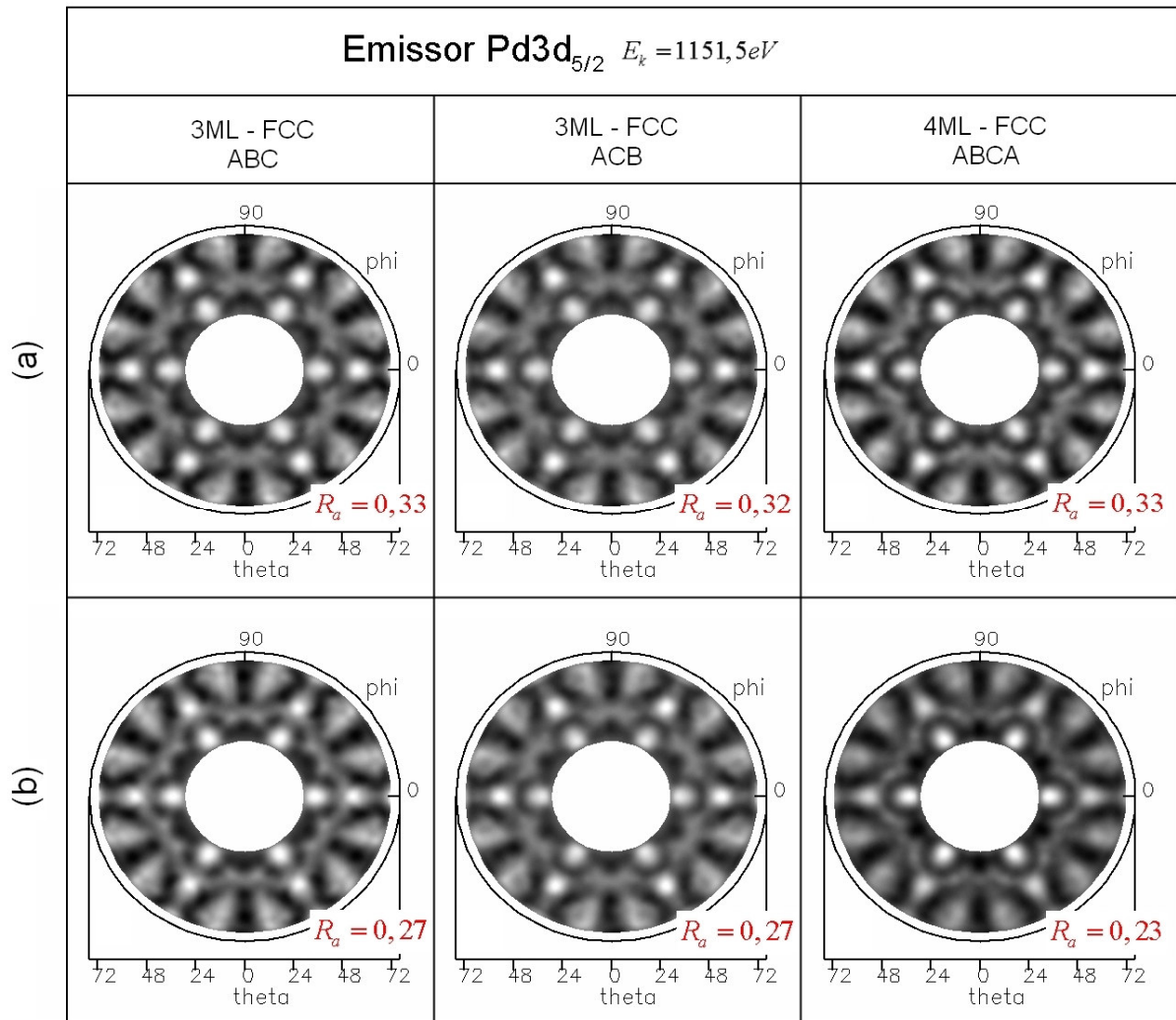
Baseando-se nas evidências mostradas na Figura 38 (a) sendo os átomos de Pd emissores e na Figura 38 (b) sendo os átomos de Cr emissores, os modelos propostos para uma primeira simulação indicam um mínimo do  $R_a$  para o modelo contendo 4ML de Pd, em ambos os casos de átomos emissores. Existe também um baixo valor do  $R_a$  para 3ML no modelo em que o átomo emissor é o Pd.

Os modelos escolhidos para fazer o cálculo da otimização dos parâmetros estruturais estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 : Modelos selecionados para as relaxações estruturais.

Modelo (ML de Pd)	Estrutura (átomos de Pd)	Empacotamento (estrutura do Pd)	$R_a$ Emissor Cr2p <sub>3/2</sub>	$R_a$ Emissor Pd3d <sub>5/2</sub>
3 ML	FCC	ABC	0,489	0,331
3 ML	FCC	ACB	0,496	0,325
4 ML	FCC	ABCA	0,420	0,330

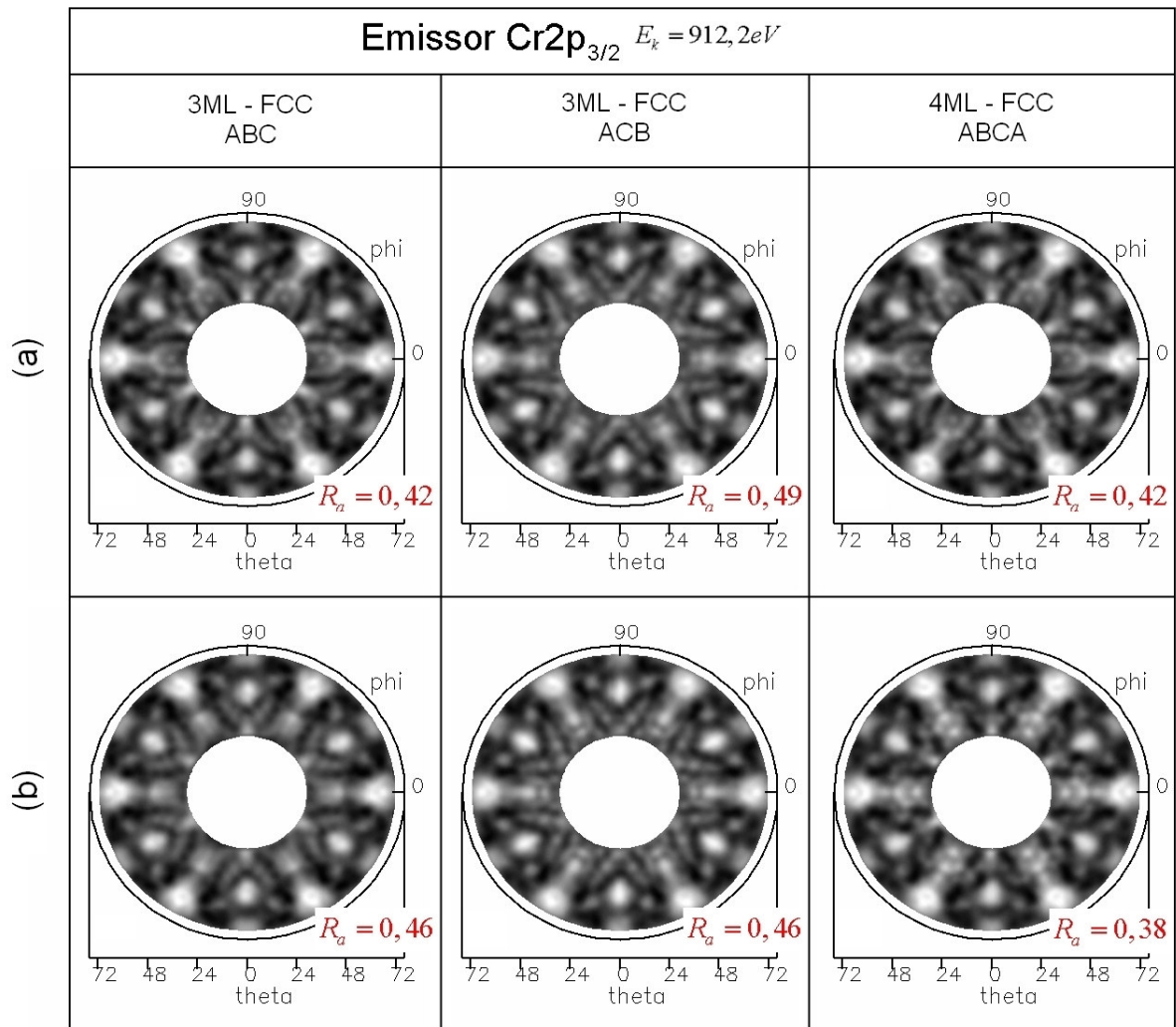
Em uma quarta etapa, foi otimizado o parâmetro de distância interplanar nos modelos escolhidos. As distâncias interplanares relaxadas foram as  $d_{12}$  e  $d_{23}$  do filme de Pd, sendo os átomos de Pd emissores. Figura 39 mostra os padrões de XPD obtidos antes e após a relaxação estrutural.



**Figura 39 : Padrões de XPD teóricos (a) antes e (b) após as relaxações das distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$ .**

Observa-se na Figura 39, que os modelos referentes à 3ML de Pd, com empacotamento ABC e ACB, tiveram uma diminuição do  $R_a$  de  $\sim 16,5\%$ . O modelo de 4ML teve uma diminuição do  $R_a$  de  $29,4\%$ , além de obter o menor  $R_a$  dos três modelos relaxados nesta primeira etapa. Os valores encontrados referentes ao modelo de 4 ML foram:  $d_{12} = 2,23 \text{ \AA}$  ( $-0,89\%$ ),  $d_{23} = 2,51 \text{ \AA}$  ( $+11,55\%$ ).

Em uma quinta etapa, foi averiguado se este indicativo era coerente, fixando os valores encontrados na relaxação das distâncias  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , e simulando os modelos referentes à Tabela 4, considerando agora os átomos de Cr como emissores. A Figura 40 (a) mostra os padrões antes do teste, e a Figura 40 (b) depois do teste.



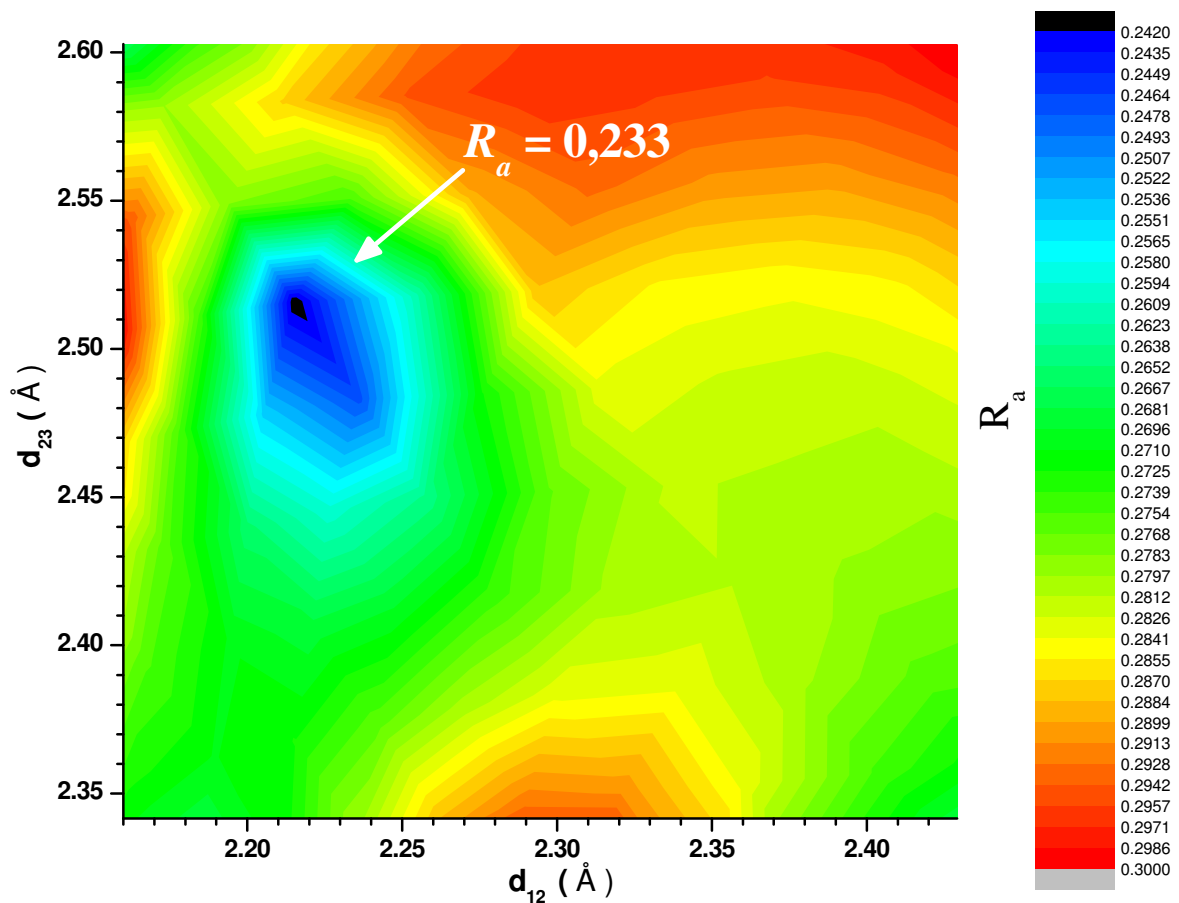
**Figura 40 : Padrões de XPD teóricos (a) antes de serem fixados os valores da relaxação  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , e (b) após a fixação dos valores de relaxação.**

Observa-se nos padrões de XPD dos modelos referentes à 3ML de Pd, que o empacotamento ABC teve um aumento do  $R_a$  de 10,7 %, já o modelo de 3ML com empacotamento ACB teve uma diminuição do  $R_a$  de 7,5 %. O modelo de 4ML com

empacotamento ABCA teve uma diminuição do  $R_a$  de 8,3 %, além de obter o menor  $R_a$  dos três modelos.

As evidências mostradas por XPD, apontam que o modelo mais provável é o de 4ML, contrariando o cálculo da espessura do filme de Pd realizado por ARXPS, que estimou em  $\sim 3,0 \text{ \AA}$  ( $\sim 1,4 \text{ ML}$ ).

Sendo assim, foi realizado um estudo mais completo dos valores de  $R_a$  em função das distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , para o modelo de 4ML, considerando o átomo de Pd emissor (Figura 41).



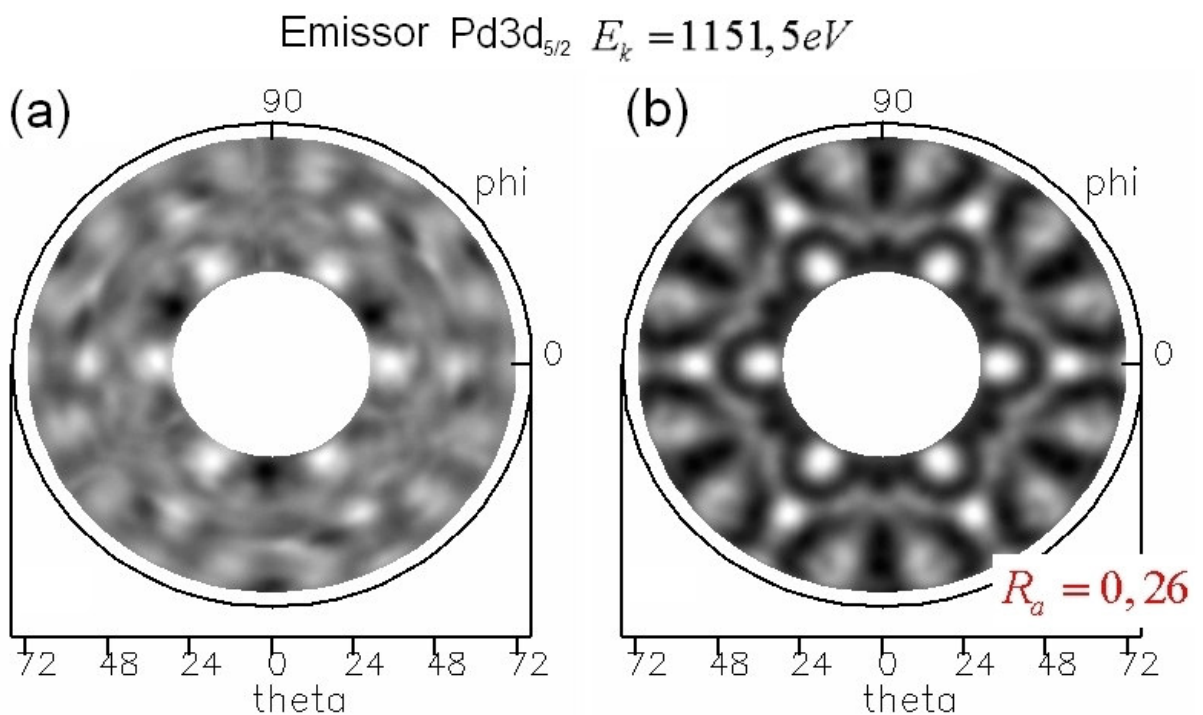
**Figura 41 : Modelo de 4ML com os átomos de Pd emissores. Distâncias interplanares  $d_{12}$  e  $d_{23}$  em função do  $R_a$ .**

Observa-se na Figura 41 um mínimo que corresponde ao  $R_a = 0,233$  do modelo de 4ML correspondente as distâncias encontradas anteriormente. 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  $d_{23}$  com tendência de indicar as distâncias reais.

Em uma quinta etapa foi realizada a relaxação estrutural das distâncias interplanares  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  e  $d_{34}$  utilizando o modelo com 4 ML, e os átomos de Pd emissores. Este procedimento foi realizado com o objetivo de verificar qual a influencia da relaxação da distância interplanar  $d_{34}$ . O padrão de XPD teórico com  $R_a$  do cálculo é mostrado na Figura 42.



**Figura 42 : Padrão de XPD (a) experimental e (b) teórico da relaxação  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  e  $d_{34}$ .**

Observa-se na Figura 42 o padrão de XPD referente ao modelo de 4ML de Pd e o  $R_a = 0,259$ . A distância interplanar  $d_{12}$  obtida na relaxação foi de 2,49 Å com uma expansão de 10,8 % . Na distância interplanar  $d_{23}$  foi encontrado o valor de 2,13 Å, com uma contração de 5,53 % e na distância interplanar  $d_{34}$  foi encontrado o valor de 2,53 Å, com uma expansão de 12,5 %. Todos os valores usam como referência o valor “Bulk” de Pd (2,25 Å) para cálculo da contração ou expansão das distâncias interplanares.

### 3.2 Discussão dos Resultados

Na literatura há uma vasta quantidade de trabalhos sobre o estudo da estrutura de filmes de Pd em função das condições de deposição. Em alguns casos se observa a estrutura FCC [98-100], e em outros ocorre a formação de Pd com estrutura HCP preparados em condições especiais [101-103]. O interesse em se controlar a estrutura cristalina está diretamente ligado as modificações das propriedades deste material na forma de filme fino [104], e à possibilidade de se obter Pd com propriedades magnéticas [105-107]. No presente trabalho observamos claramente (baseado nos indicativos de XPD) que a estrutura mais provável do Pd depositado sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é a FCC.

Nossos resultados de XPD apontam para o modelo estrutural do Pd de 4 ML como sendo o mais provável, porém verificamos duas possibilidades de relaxação estrutural. Tais relaxações das distâncias interplanares do Pd tem sido estudadas e relatadas [108-109]. Para efeito de comparação, a Tabela 5 mostra variação percentual das distâncias interplanares do Pd(111) para três modelos estruturais propostos na literatura [39, 110-111], juntamente com os nossos resultados.

**Tabela 5 : Resultados teóricos e experimentais da relaxação das distâncias interplanares do Pd(111). O resultado é fornecido em percentagem de mudança em relação ao Pd *bulk*. Os valores positivos e negativos indicam expansão e contração, respectivamente.**

Distâncias Interplanares	Autores				
	Methfessel <i>et al.</i> [39]	Rodriguez <i>et al.</i> [110]	Ning <i>et al.</i> [111]	Este trabalho (relaxação $d_{12}$ e $d_{23}$ )	Este trabalho (relaxação $d_{12}$ , $d_{23}$ e $d_{34}$ )
$d_{12}$	-0,1 %	-2,4 %	-3,17 %	-0,89 %	10,8 %
$d_{23}$		1,3 %	0,27 %	11,55 %	-5,34 %
$d_{34}$			0,08 %	0,0 %	12,5 %

No caso em que somente foi permitido a relaxação de  $d_{12}$  e  $d_{23}$  ( $R_a = 0,233$ ), observa-se que o valor  $d_{12}$  está de acordo com a literatura [40], e que corresponde a uma contração da distância da primeira camada de 0,89 %. O resultado da relaxação da  $d_{23}$  indica uma expansão de 11,55%. Na literatura [38, 110] existem estudos mostrando uma expansão da segunda camada, mas com valores bem menores. No caso em que foram permitidas as relaxações das distâncias  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  e  $d_{34}$  ( $R_a = 0,259$ ), observa-se uma expansão de  $d_{12}$ , uma contração da  $d_{23}$ , e uma expansão da  $d_{34}$ . Estes valores não são condizentes com os encontrados na literatura, além disso, o valor do  $R_a$  encontrado para as relaxações  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ , e  $d_{34}$  foi maior que na relaxação  $d_{12}$  e  $d_{23}$ . Assim, temos um indicativo de que ocorre relaxação somente nas duas primeiras monocamadas do Pd.

Para avaliarmos a expansão obtida de 11,55 % para a  $d_{23}$ , utilizamos os valores das distâncias interplanares das relaxações estruturais propostas por Rodriguez *et al.* e Ning *et al* e os substituímos no modelo de 4 ML, para então recalcularmos os correspondentes valores de  $R_a$ . Os valores de  $R_a$  obtidos para ambos ( $R_a = 0,289$  e  $R_a = 0,303$ , respectivamente) foram superiores ao deste trabalho para o modelo de 4 ML com relaxação  $d_{12}$  e  $d_{23}$  ( $R_a = 0,233$ ), proposto neste trabalho.

A Figura 43 (a) mostra o padrão de XPD experimental para o Pd e o Cr, juntamente com a Figura 43 (b) os padrões teóricos calculados a partir do modelo proposto. Nota-se uma concordância entre os padrões teóricos e experimentais que se reflete nos pequenos valores de  $R_a$  obtidos.

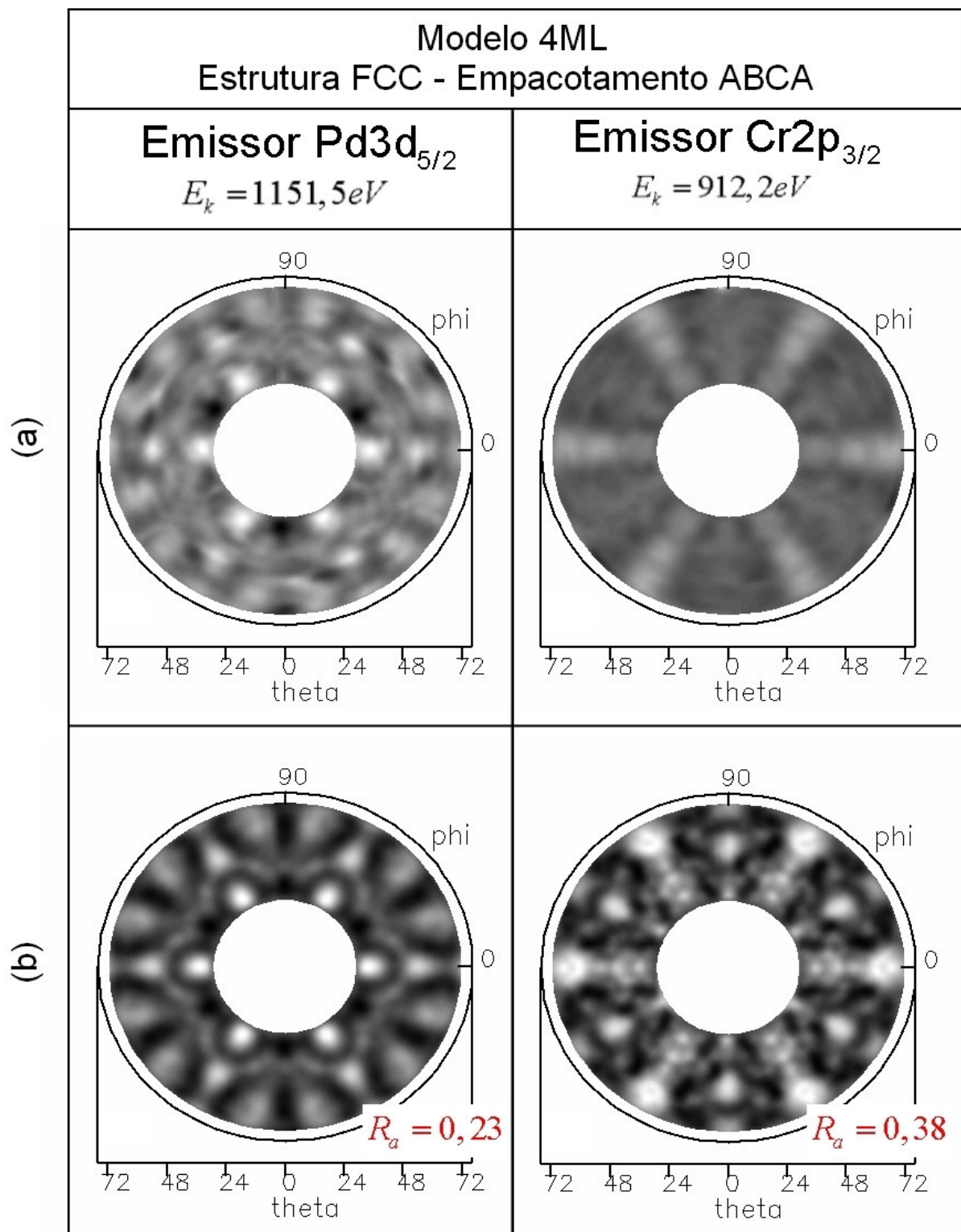


Figura 43 : Padrões de XPD (a) experimental e (b) teórico do modelo de 4ML.

No estudo do HRXPS do Pd observa-se uma componente referente ao PdO (Figura 34). Acredita-se que esta componente seja devido a ligações Pd-O da interface entre o Pd e o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entretanto, esta ligação não deve influenciar significativamente nos resultados de XPD,

uma vez que a área de XPS correspondente ao PdO é muito menor que a área correspondente ao Pd<sup>0</sup> ( 5:1 ).

Com base nas discussões acima, o modelo proposto nesse trabalho é mostrado na Figura 44.

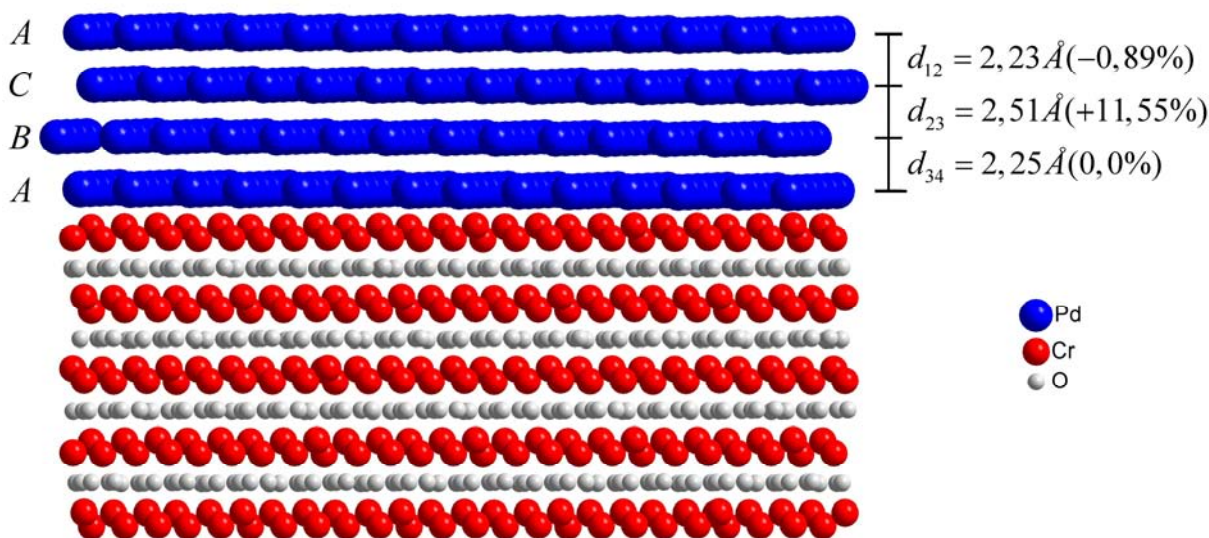


Figura 44 : Modelo estrutural proposto para o catalisador modelo Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111).

No modelo proposto, o parâmetro de rede do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se manteve em 4,96 Å (valor *bulk*), e sobre esta estrutura está o Pd com estrutura FCC e empacotamento ABCA, onde os valores das distâncias interplanares encontrados após a relaxação para o modelo de 4 ML foram:  $d_{12} = 2,23 \text{ \AA}$  com uma contração de 0,89%,  $d_{23} = 2,51 \text{ \AA}$  com uma expansão de 11,55%, e na  $d_{34}$  se mantém o valor de 2,25 Å (Pd *bulk*).

Existem estudos que relatam deposição do Pd sobre a superfície de óxidos. Em um estudo sobre a deposição do Pd sobre o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35], observou-se que para temperaturas de substrato de 90K, o Pd cresce formando ilhas bi-dimensionais até a formação de um filme de 1 ML . Se o Pd é depositado com o substrato na temperatura de 300K, as ilhas formadas são tridimensionais, mas com uma pequena altura. Em estudos similares [36, 112], porém para o Pd depositado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com estrutura semelhante a do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observa-se também a formação de ilhas tridimensionais.

Assim, baseando-se nos resultados encontrados na literatura, existe a possibilidade da formação de ilhas bidimensionais ou tridimensionais de Pd no sistema estudado neste trabalho. Porém, para comprovarmos seria necessário um estudo complementar com outras técnicas, tais como STM.

## 4 Conclusões e Perspectivas

Nessa dissertação foi preparado um catalisador modelo por meio da evaporação de Pd sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$  que foi caracterizado por XPS e XPD. Como resultado, conseguimos determinar um modelo estrutural para o Pd no qual se observou a relaxação estrutural das distâncias interplanares,  $d_{12}$  e  $d_{23}$ .

Nossos estudos indicaram que o filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi crescido sobre o substrato de  $\text{Ag}(111)$ , e que o filme de Pd não difundiu para o interior do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . As simulações de padrões de XPD e os cálculos de  $R_a$  mostraram que o Pd possui uma estrutura FCC e empacotamento ABCA, com uma contração da primeira distância interplanar ( $d_{12}$ ) da superfície do Pd, e expansão da segunda distância interplanar ( $d_{23}$ ).

No futuro pretende-se esclarecer qual a morfologia do Pd neste catalisador modelo com a utilização de outras técnicas, tais como STM. Pretende-se também estudar qual a influência de um segundo metal na estrutura do sistema, como por exemplo, com a adição de Pt e a formação do catalisador modelo Pt-Pd/ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ .

## 5 Referências Bibliográficas.

- [1] Somorjai, G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, ed. WILEY-VCH. 1994. 694.
- [2] Somorjai, G.A., *Modern surface science and surface technologies: An introduction*. Chemical Reviews, 1996. **96**(4): p. 1223-1235.
- [3] Niemantsverdriet, J.W., et al., *Realistic surface science models of industrial catalysts*. Applied Surface Science, 1999. **144-45**: p. 366-374.
- [4] Briggs, D. and M.P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and photoelectron spectroscopy*. 3<sup>a</sup> ed, ed. J.W. SONS. 1983. 500.
- [5] Wolfgang, S. and M.A.V. Hove, *Solid-State Photoemission and Related Methods*, ed. WILEY-VCH. 2003. 514.
- [6] Neurock, R.A.V. and M. Santen, *Molecular Heterogeneous Catalysis*, ed. WILEY-VCH. 2006. 474.
- [7] Ito, E. and J.A.R. van Veen, *On novel processes for removing sulphur from refinery streams*. Catalysis Today, 2006. **116**(4): p. 446-460.
- [8] Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis*. 3<sup>a</sup> ed. 2007: WILEY-VCH.
- [9] Nishihata, Y., et al., *Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control*. Nature, 2002. **418**(6894): p. 164-167.
- [10] Tsuji, J., *Palladium Reagents And Catalysts: New Perspectives For The 21st Century*, ed. J.W. SONS. 2004. 672.
- [11] Chorkendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, ed. WILEY-VCH. 2004. 460.
- [12] Hagen, J., *Industrial catalysis: a practical approach*, ed. WILEY-VCH. 2006. 525.
- [13] Gunther, M.B., *Heterogeneous catalysis research progress*, ed. N.S. Publishers. 2008. 461.
- [14] St Clair, T.P. and D.W. Goodman, *Metal nanoclusters supported on metal oxide thin films: bridging the materials gap*. Topics in Catalysis, 2000. **13**(1-2): p. 5-19.
- [15] Libuda, J. and H.J. Freund, *Molecular beam experiments on model catalysts*. Surface Science Reports, 2005. **57**(7-8): p. 157-298.



- [16] Libuda, J., et al., *A molecular beam/surface spectroscopy apparatus for the study of reactions on complex model catalysts*. Review of Scientific Instruments, 2000. **71**(12): p. 4395-4408.
- [17] Lai, X.F. and D.W. Goodman, *Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2000. **162**(1-2): p. 33-50.
- [18] Freund, H.J., *Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics*. Surface Science, 2002. **500**(1-3): p. 271-299.
- [19] Xu, C., X.F. Lai, and D.W. Goodman, *Local electronic structure of metal particles on metal oxide surfaces: Ni on alumina*. Faraday Discussions, 1996(105): p. 247-261.
- [20] Goodman, D.W., *Model catalysts: from imagining to imaging a working surface*. Journal of Catalysis, 2003. **216**(1-2): p. 213-222.
- [21] Gunter, P.L.J., et al., *Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1997. **39**(1): p. 77 - 168.
- [22] Yin, Y., et al., *Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect*. Science, 2004. **304**(5671): p. 711-714.
- [23] Lahann, J., et al., *A Reversibly Switching Surface*. Science, 2003. **299**(5605): p. 371-374.
- [24] Freund, H.J., H. Kuhlenbeck, and V. Staemmler, *Oxide surfaces*. Reports on Progress in Physics, 1996. **59**(3): p. 283-347.
- [25] Libuda, J., et al., *Model studies in heterogeneous catalysis. From structure to kinetics*. Monatshefte Fur Chemie, 2005. **136**(1): p. 59-75.
- [26] Street, S.C., C. Xu, and D.W. Goodman, *The physical and chemical properties of ultrathin oxide films*. Annual Review of Physical Chemistry, 1997. **48**: p. 43-68.
- [27] Henry, C.R., *Surface studies of supported model catalysts*. Surface Science Reports, 1998. **31**(7-8): p. 235-325.
- [28] Campbell, C.T., et al., *Model oxide-supported metal catalysts: energetics, particle thicknesses, chemisorption and catalytic properties*. Topics in Catalysis, 2001. **14**(1-4): p. 43-51.
- [29] Priyantha, W.A.A. and G.D. Waddill, *Structure of chromium oxide ultrathin films on Ag(111)*. Surface Science, 2005. **578**(1-3): p. 149-161.

- [30] Werfel, F. and O. Brummer, *Corundum Structure Oxides Studied by Xps*. Physica Scripta, 1983. **28**(1): p. 92-96.
- [31] Lubbe, M. and W. Moritz, *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**(13): p. -.
- [32] Rehbein, C., N.M. Harrison, and A. Wander, *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**(19): p. 14066-14070.
- [33] Diebold, U., L. Zhang, and M. Kuhn, *Growth, structure and thermal properties of chromium oxide films on Pt(111)*. Surface Science, 1997. **375**: p. 1-12.
- [34] Wang, X.-G. and J.R. Smith, *Surface phase diagram for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Ab initio density functional study*. Physical Review B, 2003. **68**(20): p. 201402.
- [35] Wolter, K., H. Kuhlenbeck, and H.J. Freund, *Palladium deposits on a single crystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(26): p. 6723-6731.
- [36] Hansen, K.H., et al., *Palladium nanocrystals on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Structure and adhesion energy*. physical Review Letters, 1999. **83**(20): p. 4120-4123.
- [37] Nepijko, S., et al., *Local melting of the NiAl substrate under deposited Pd clusters during irradiation in a transmission electron microscope*. Crystal Research and Technology, 2000. **35**(6-7): p. 745-749.
- [38] Wan, J., et al., *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**(2): p. 189-206.
- [39] Methfessel, M., D. Hennig, and M. Scheffler, *Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals*. Physical Review B, 1992. **46**(8): p. 4816-4829.
- [40] Trimble, T.M. and R.C. Cammarata, *Many-body effects on surface stress, surface energy and surface relaxation of fcc metals*. Surface Science, 2008. **602**(14): p. 2339-2347.
- [41] Gauglitz, G. and T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, ed. WILEY-VCH. 2003. 1156.
- [42] Watts, J.F. and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, ed. J.W. SONS. 2003. 225.
- [43] Muijsers, J.C., et al., *Oxidation State of Platinum in Oxidative-Addition Reactions and nI-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**(12): p. 2655-2658.

[44] Fadley, C.S., *Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy*. Progress in Surface Science, 1984. **16**(3): p. 275-388.

[45] Hüfner, S., *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*, ed. Springer. 2007.

[46] Roth, A., *Vacuum technology*. 3<sup>a</sup> ed, ed. North-Holland. 1992.

[47] Woodruff, D.P. and T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*. 2<sup>a</sup> ed, ed. C.U. Press. 1994.

[48] Duke, P., *Synchrotron radiation: production and properties*. 1<sup>a</sup> ed. 2000: Oxford University Press, USA. 266.

[49] Hasnain, S.S., J.R. Helliwell, and H. Kamitsubo, *Overview on Synchrotron Radiation and the Need for the Journal of Synchrotron Radiation*. Journal of Synchrotron Radiation, 1994. **1**(1): p. 1-4.

[50] Blewett, J., *Synchrotron Radiation - Early History*. Journal of Synchrotron Radiation, 1998. **5**(3): p. 135-139.

[51] Hofmann, P., *Lecture notes on surface science*. 5<sup>a</sup> ed, ed. A. Springer. 2005.

[52] Westphal, C., *The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction*. Surface Science Reports, 2003. **50**(1-3): p. 1-106.

[53] Woodruff, D.P., *Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications*. Surface Science Reports, 2006. **62**: p. 1-38.

[54] Hofmann, P., et al., *Direct identification of atomic and molecular adsorption sites using photoelectron diffraction*. Nature, 1994. **368**(6467): p. 131-132.

[55] Hofmann, P., et al. *Experimental tests of new direct methods for adsorbate structure determination using photoelectron diffraction*. 1994. Orlando, Florida (USA): AVS.

[56] Schindler, K.M., et al., *Experimental demonstrations of direct adsorbate site identification using photoelectron diffraction*. Physical Review Letters, 1993. **71**(13): p. 2054.

[57] Powell, C., *Attenuation lengths of Low-Energy Electrons in Solids*. Surface Science, 1974. **44**(1): p. 29-46.

[58] Shalaeva, E.V. and M.V. Kuznetsov, *X-Ray Photoelectron Diffraction. Possibilities of Surface Structural Analysis*. Journal of Structural Chemistry, 2003. **44**(3): p. 465-498.

- [59] Merzbacher, E., *Quantum mechanics*. 3<sup>a</sup> ed, ed. J.W. SONS. 1998. 656.
- [60] Greber, T., et al., *X-Ray Photoelectron Diffraction in the Backscattering Geometry: A Key to Adsorption Sites and Bond Lengths at Surfaces*. Physical Review Letters, 1998. **81**(8): p. 1654.
- [61] 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**(1-2): p. 8-31.
- [62] Sagurton, M., E.L. Bullock, and C.S. Fadley, *The analysis of photoelectron diffraction data obtained with fixed geometry and scanned photon energy*. Surface Science, 1987. **182**(1-2): p. 287-361.
- [63] Tong, S.Y., H. Li, and H. Huang, *Energy extension in three-dimensional atomic imaging by electron emission holography*. Physical Review Letters, 1991. **67**(22): p. 3102.
- [64] Dippel, R., et al., *Adsorbate structures from photoelectron diffraction: Holographic reconstruction or real-space triangulation?* Physical Review Letters, 1992. **68**(10): p. 1543.
- [65] Harp, G.R., D.K. Saldin, and B.P. Tonner, *Atomic-resolution electron holography in solids with localized sources*. Physical Review Letters, 1990. **65**(8): p. 1012.
- [66] de Siervo, A., et al., *Photoelectron diffraction studies of Cu on Pd(111) random surface alloys*. Physical Review B, 2005. **71**(11): p. 115417.
- [67] Chen, Y., et al., *MSCD Package*. 1998, 1-67. p. <http://electron.lbl.gov/mscdpack/mscdpack.html>.
- [68] Rehr, J.J. and R.C. Albers, *Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure*. Physical Review B, 1990. **41**(12): p. 8139-8149.
- [69] Chen, Y., et al., *Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction*. Physical Review B, 1998. **58**(19): p. 13121.
- [70] de Siervo, A., et al., *Pd on Cu(111) studied by photoelectron diffraction*. Surface Science, 2002. **504**: p. 215-222.
- [71] Pendry, J.B., *Reliability factors for LEED calculations*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980. **13**(5): p. 937-944.
- [72] Van Hove, M.A., et al., *Fitting dozens of coordinates by LEED: automated determination of complex surface structures*. Surface Science, 1993. **287-288**(Part 1): p. 428-431.

- [73] Van Hove, M.A., et al., *Automated determination of complex surface structures by LEED*. Surface Science Reports, 1993. **19**: p. 191-229.
- [74] Rodrigues, A.R.D., A.F. Craievich, and C.E.T. Goncalves da Silva, *Commissioning and Operation of the First Brazilian Synchrotron Light Source*. Journal of Synchrotron Radiation, 1998. **5**(3): p. 1157-1161.
- [75] Johnson, M.D., et al., *Stable and unstable growth in molecular beam epitaxy*. Physical Review Letters, 1994. **72**(1): p. 116-119.
- [76] Hofmann, S., et al., *In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation*. Nano Letters, 2007. **7**(3): p. 602-608.
- [77] Thomas, J.M., *Design, synthesis, and in situ characterization of new solid catalysts*. Angewandte Chemie-International Edition, 1999. **38**(24): p. 3589-3628.
- [78] Topsoe, H., *Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **216**(1-2): p. 155-164.
- [79] Castle, J.E. and A.M. Salvi, *Interpretation of the Shirley background in x-ray photoelectron spectroscopy analysis*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 2001. **19**(4): p. 1170-1175.
- [80] Rayne, J.A., *Elastic Constants of Palladium from 4.2-300-Degrees-K*. Physical Review, 1960. **118**(6): p. 1545-1549.
- [81] Sanchez, A. and M.A. Ochando, *Calculation of the Mean Inner Potential*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1985. **18**(1): p. 33-41.
- [82] Rohr, R., et al., *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**(1-3): p. 391-391.
- [83] Paszkowicz, W., *Genetic Algorithms, a Nature-Inspired Tool: Survey of Applications in Materials Science and Related Fields*. Materials and Manufacturing Processes, 2009. **24**(2): p. 174 - 197.
- [84] Viana, M.L., et al., *Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(44): p. 1-14.
- [85] Castilho, C.M.C.d., et al., *Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2005. **27**(4): p. 527-543.
- [86] Clarke, L.J., *Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*. 1<sup>a</sup> ed, ed. J.W. SONS. 1985. 339.

- [87] Chertihin, G.V., W.D. Bare, and L. Andrews, *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**(8): p. 2798-2806.
- [88] Gutsev, G.L., et al., *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**(17): p. 7935-7944.
- [89] Reddy, B.V. and S.N. Khanna, *Chemically Induced Oscillatory Exchange Coupling in Chromium Oxide Clusters.* Physical Review Letters, 1999. **83**(16): p. 3170.
- [90] Moulder, J.F., et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. P.-E. Corporation. 1992. 261.
- [91] Priyantha, W.A.A. and G.D. Waddill, *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films on Ag(111) by XPS.* Surface Science Spectra, 2006. **13**(1): p. 94-99.
- [92] Tanuma, S., C.J. Powell, and D.R. Penn, *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**(3): p. 165-176.
- [93] Casella, I.G. and M. Contursi, *Characterization of bismuth adatom-modified palladium electrodes - The electrocatalytic oxidation of aliphatic aldehydes in alkaline solutions.* Electrochimica Acta, 2006. **52**(2): p. 649-657.
- [94] Kim, K., A. Gossmann, and N. Winograd, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode.* Analytical Chemistry, 1974. **46**(2): p. 197-200.
- [95] Venezia, A.M., *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization.* Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 359-370.
- [96] Bernardi, F., et al., *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**(10): p. 3909-3916.
- [97] Volynsky, A.B., et al., *Low-temperature transformations of sodium sulfate and sodium selenite in the presence of pre-reduced palladium modifier in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry.* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001. **56**(8): p. 1387-1396.
- [98] Moruzzi, V.L. and P.M. Marcus, *Magnetism in fcc rhodium and palladium.* Physical Review B, 1989. **39**(1): p. 471.
- [99] Nascente, P.A.P., et al., *Crystallographic structure of ultra-thin films of Pd on Ni(111) and Ni on Pd(111) studied by photoelectron diffraction.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. **281**(1-2): p. 3-8.

- [100] Chen, H., N.E. Brener, and J. Callaway, *Electronic structure, optical and magnetic properties of fcc palladium*. Physical Review B, 1989. **40**(3): p. 1443.
- [101] Wormeester, H., E. Hüger, and E. Bauer, *Importance of the Surface Electronic Structure in Heteroepitaxy*. Physical Review Letters, 1998. **81**(4): p. 854.
- [102] Wormeester, H., E. Hüger, and E. Bauer, *Growth and electronic structure of thin epitaxial Pd and Co films on W(100)*. Physical Review B, 1996. **54**(23): p. 17108.
- [103] de Siervo, A., et al., *Surface structure determination of Pd ultrathin films on Ru(0001): Possible magnetic behavior*. Physical Review B, 2007. **76**(7): p. 075432.
- [104] Wormeester, H., E. Hüger, and E. Bauer, *hcp and bcc Cu and Pd Films*. Physical Review Letters, 1996. **77**(8): p. 1540.
- [105] Hüger, E. and K. Osuch, *Ferromagnetism in hexagonal close-packed Pd*. EPL (Europhysics Letters), 2003. **63**(1): p. 90.
- [106] Shinohara, T., T. Sato, and T. Taniyama, *Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles*. Physical Review Letters, 2003. **91**(19): p. 197201.
- [107] Hüger, E. and K. Osuch, *Pd bonded on Nb(001): Dependence of noble metal and ferromagnetic characteristics on film thickness*. Physical Review B, 2005. **72**(8): p. 085432.
- [108] Gupta, R.P., *Lattice relaxation at a metal surface*. Physical Review B, 1982. **23**(12): p. 6265-6270.
- [109] Sinnott, S.B., et al., *Corrected effective-medium study of metal-surface relaxation*. Physical Review B, 1991. **44**(16): p. 8927-8941.
- [110] Rodriguez, A.M., G. Bozzolo, and J. Ferrante, *Multilayer Relaxation and Surface Energies of Fcc and Bcc Metals Using Equivalent Crystal Theory*. Surface Science, 1993. **289**(1-2): p. 100-126.
- [111] Ning, T., Q. Yu, and Y. Ye, *Multilayer relaxation at the surface of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al*. Surface Science, 1988. **206**(1-2): p. L857-L863.
- [112] Desikusumastuti, A., et al., *Controlling metal/oxide interactions in bifunctional nanostructured model catalysts: Pd and BaO on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)*. Surface Science, 2009. **603**(1): p. L9-L13.