

Este exemplar compõe a redação final
da tese defendida pelo aluno Sr. Mauri José
Baldini e aprovada pela comissão julgadora

20 de Maio 1985

Se f

CARDOSO, Mauri José Baldini

ESTUDO DE DESSORÇÃO DE CO SOBRE

$\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)$ E $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(111)$

COM TÉCNICAS SENSÍVEIS À SUPERFÍCIE

(TDS, AES E LEED).

IF - UNICAMP - MESTRADO EM FÍSICA, 1985

ESTUDO DE DESSORÇÃO DE CO SOBRE
 $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)$ E $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(111)$
COM TÉCNICAS SENSÍVEIS À SUPERFÍCIE
(TDS, AES E LEED).

TESE POR
MAURI JOSÉ BALDINI CARDOSO

ORIENTADOR
RICHARD LANDERS

REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE
MESTRE EM FÍSICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
CAMPINAS SÃO PAULO

1985

(SUBMETIDA EM 03 DE MAIO DE 1985)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AOS MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

'In memoriam', ao prof. John David Rogers, meu orientador até seu falecimento. Ao prof. Richard Landers, que acompanhou este trabalho desde seu início, pela sua amizade, constante presença e colaboração. Ao prof. V.S.Sundaram, por suas preciosas sugestões e participações. Ao prof. Bernardo Laks, por sua amizade, incentivo e proveitosas discussões. Aos demais professores do Grupo Física de Superfícies. À Kimie, Idalício, Terezinha, Roberto, Silvana e Rita, pela amizade e colaborações contantes. Aos meus amigos, pelo apoio e incentivo. À Fapesp, / pelo apoio financeiro. A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho. E, em especial, aos meus pais.

TUDO ACHANDO TÃO SIMPLES E ÓBVIO
O MAIOR FILÓSOFO
QUE NO MUNDO VIVEU
NADA DISSE, NEM ESCREVEU

RESUMO

Estudamos a dessorção de CO de superfícies orientadas nas direções cristalográficas (110) e (111) da liga homogênea $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ com técnicas sensíveis à superfície.

Utilizamos a dessorção térmica programada (TDS), com a possibilidade de várias taxas de aquecimento da amostra, juntamente com a espectroscopia de elétrons Auger (AES) e a difração de elétrons de baixa/energia (LEED) com o objetivo de incrementar o conhecimento do processo de dessorção de CO adsorvido à temperatura ambiente sobre as faces (110) e (111) da liga $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$.

Com a espectroscopia de elétrons Auger monitoramos a composição de superfície das amostras, sua limpeza e possíveis segregações do volume para a superfície da amostra. Através dos diagramas LEED verificamos a geometria das superfícies, sua cristalinidade e limpeza. Utilizando a dessorção térmica programada obtivemos informações sobre os parâmetros cinéticos de dessorção, energia de ativação de dessorção e fator pré exponencial, os quais foram derivados a partir da taxa de dessorção de CO adsorvido à temperatura ambiente sobre as faces monocristalinas estudadas.

Este conjunto de experimentos permitiu que fosse determinado a energia de ativação de dessorção e o fator pré-exponencial de CO adsorvido sobre $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)1\text{X}3$ limpa, $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(111)1\text{X}1$ limpa, $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)1\text{X}2 + \text{Si}$ e $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)1\text{X}2 + \text{'sputte ring'}$, com suas superfícies bem caracterizadas com respeito à sua composição de superfície e à sua estrutura cristalina de superfície em condições de UHV.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 CATÁLISE BIMETÁLICA E QUIMISSORÇÃO	6
1.2 SISTEMA EXPERIMENTAL-TÉCNICAS DISPONÍVEIS	14
1.3 AMOSTRAS ESTUDADAS	18
2. ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES)	23
2.1 INTRODUÇÃO	23
2.2 ASPECTOS BÁSICOS-TRANSIÇÃO AUGER	25
2.2.1 DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS	25
2.2.2 PROCESSO AUGER	28
2.3 EXPERIMENTAL	31
2.3.1 ANALISADOR DE ENERGIA	32
2.3.2 COLETA E ANÁLISE DO DADOS	34
2.3.3 PROFUNDIDADE DE ESCAPE	37
2.3.4 ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA	39
2.4 RESULTADOS	41
3. DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA	47
3.1 INTRODUÇÃO	47
3.2 ASPECTOS BÁSICOS	49
3.3 EXPERIMENTAL	54
3.4 RESULTADOS	55

4. DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA	60
4.1 INTRODUÇÃO	60
4.2 TRATAMENTO DOS ESPECTROS DE DESSORÇÃO	62
4.3 DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA	
MÉTODO DE REDHEAD	64
4.3.1 DETERMINAÇÃO DA COBERTURA DE GASES ADSORVIDOS	65
4.3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE UM ESPECTRO DE DESSORÇÃO TÉRMICA	69
4.3.3 ORDEM DA REAÇÃO DE UM PROCESSO DE DESSORÇÃO TÉRMICA	71
4.3.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DESSORÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL	73
4.4 EXPERIMENTAL	75
4.5 RESULTADOS	78
5. ANÁLISE DOS DADOS	90
6. CONCLUSÕES	95
7. REFERÊNCIAS	98

ESTUDO DE DESSORÇÃO DE CO SOBRE

$\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)$ E $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(111)$

COM TÉCNICAS SENSÍVEIS À SUPERFÍCIE

(TDS, AES E LEED).

1. INTRODUÇÃO

Somente cerca de um em cada 10^8 átomos reside próximo à superfície de um cristal macroscópico. Apesar disso, as superfícies desempenham um papel importante na compreensão física de efeitos tais como a quimissorção, o potencial de contato, a emissão termo-iônica e efeito foto-elétrico. Os experimentos em ciência de superfícies fornecem ainda poderosas informações para muitos campos de importância tecnológica tais como catálise, corrosão e dispositivos semicondutores. As superfícies, e um específico ^{uma} interface bi-dimensional sólido-gás, constituem uma fase distinta da matéria condensada com propriedades únicas e que se está no princípio de sua compreensão (Figuras 1 e 2)

Ao se estudar os fenômenos de superfícies muitas questões levantam-se a seu respeito, tais como: 'que espécies atômicas estão presentes?', 'qual seu arranjo estrutural?', 'em que sítios estão absorvidas?', 'qual sua energia de ligação?' e 'como seus elétrons de valência estão distribuídos no espaço e em energia?'.

No estudo da matéria as partículas com as quais mais usualmente trabalhamos são os elétrons e fótons, podendo-se também estudá-la com neutrons, íons ou prótons (Figura 3). De uma forma geral, fótons ou elétrons com condições iniciais bem definidas são inci-

dados sobre a amostra que se quer estudar. De sua interação, são emitidos da amostra partículas que são coletadas e analisadas, sob condições definidas, segundo as técnicas espectroscópicas que se use e os objetivos que se tenham.

Utilizamos a espectroscopia de dessorção térmica programada (TDS) juntamente com as espectroscopia de elétrons Auger (AES) e a difração de elétrons de baixa energia (LEED) com o objetivo de aprimorar o conhecimento do processo de adsorção de gases (CO) sobre superfícies bi-metálicas bem orientadas e caracterizadas ($\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)$ e $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(111)$)

Processos como hidrogenação e oxidação / de CO cataliticamente ativado por um metal ou liga são de grande importância industrial (1 e 4) e ainda não estão bem compreendidos em suas bases físicas (2). O estudo de ligas cataliticamente ativas em tais processos apresenta grande interesse do ponto de vista de física básica tendo processos e facetas que envolvem vários ramos da ciência (3). A compreensão destes fenômenos deve conter um entendimento dos processos de adsorção e dessorção da molécula em estudo. Para isto estudamos a quimissorção de CO em doses conhecidas adsorvido em superfícies limpas e bem caracterizadas.

Objetivamos com este estudo oferecer uma maior quantidade de dados com intuito de chegar a compreender a influência de quantidades pequenas de dopantes metálicos em metais (Cu diluído homogeneamente em /

Pt) nos processos de quimissorção de CO.

Relativamente, poucos estudos já foram / efetuados em ligas Pt-Cu, moncristalinas ou não (5-12). Utilizamos pela primeira vez no estudo de ligas mono-// cristalinas de Pt-Cu a espectroscopia de dessorção térmica programada com possibilidade de várias taxas de -/ aquecimento da amostra (em uma região de 10^2) (13), o/ que nos permite obter o valor do fator pré-exponencial e calcular, sem necessidade de fixar arbitrariamente um valor para o fator pré-exponencial, a energia de ativação de dessorção E_d para um estado de dessorção.

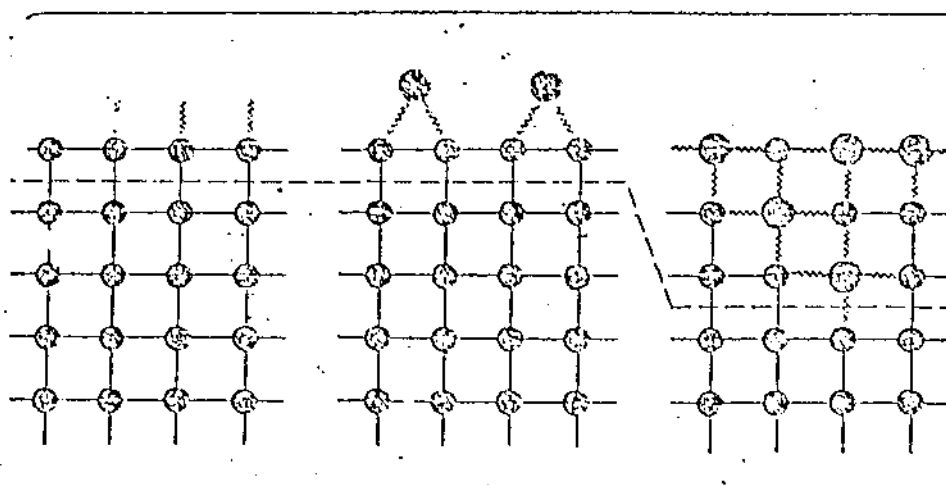


Figura 1 - Superfície de um cristal apresentando três tipos de complexos superficiais. As esferas menores são os átomos do "volume" do sólido e as esferas maiores são os átomos ou moléculas adsorvidos na superfície ou adsorvidos dentro da região superficial. As linhas quebradas denotam as ligações de valência associadas com a superfície.

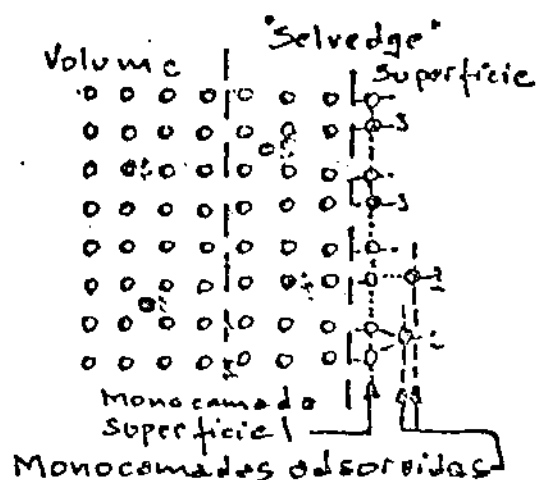


Figura 2 - Corte de um cristal detalhando as regiões próximas à superfície, bem como as várias maneiras que átomos estranhos adsorvem no cristal.

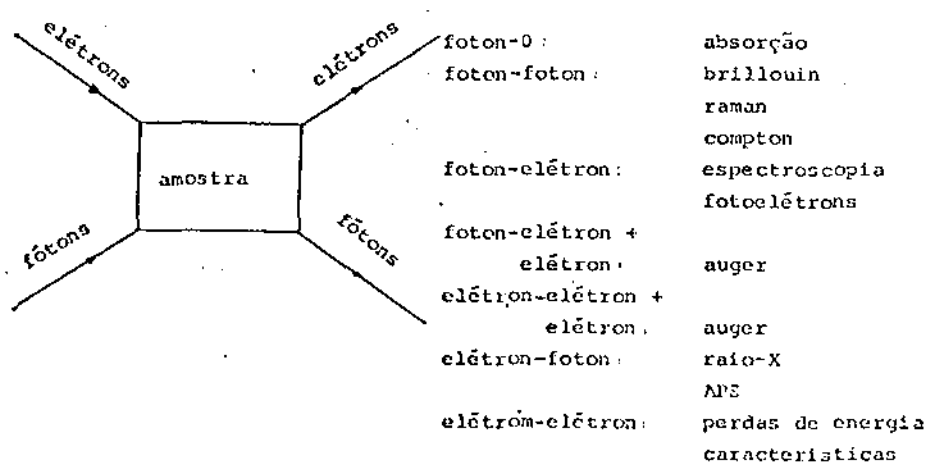


Figura 1.3- Diagrama esquemático dos métodos espectroscópicos envolvendo fótons e elétrons.

1.1 CATÁLISE BI-METÁLICA E QUIMISSORÇÃO

O fenômeno físico-químico catálise, de / grande importância industrial, embora não compreendido completamente sob um ponto de vista básico, é utilizado ordinariamente de forma empírica.

Um catalisador ou elemento cataliticamente ativo é uma substância que altera a velocidade de -/ uma reação físico-química sem entretanto alterar o equilíbrio desta reação. Sua atuação se dá tanto no sentido / direto como no sentido de reverter a reação. Em ambos os sentidos, o catalisador altera a velocidade com que se realiza a reação por mesmo fator, de forma que permanece inalterada a razão dos coeficientes de velocidade da -/ reação que é definido como uma constante de equilíbrio. Assim.

$$K = \frac{K_d}{K_r} = \frac{K'_d}{K'_r} \quad (1.1)$$

onde K e K' são os coeficientes de velocidade na ausência e na presença de um catalisador respectivamente (14).

Uma reação catalítica consiste numa sequência de reações nas quais está envolvido um catalisador. O catalisador entra numa reação catalítica como -/ reagente e, ao final dela, aparece como um produto mantendo suas condições características iniciais inalteradas desde que não ocorra envenenamento (2). A soma das reações individuais, cada qual multiplicada por um número/ estequiométrico adequado, resulta a equação estequiomé-

trica final da reação.

O catalisador fornece um mecanismo alternativo para que a reação ocorra abaixando a energia de ativação para a reação, permitindo que ela ocorra a uma taxa mais elevada com um menor dispêndio de energia. - Por exemplo, a energia de ativação para a reação homogênea não catalisada $2\text{HI} + \text{H}_2 + \text{I}_2$, ~~a energia de ativação~~ é de 44 Kcal/mole, enquanto que quando a reação é catalisada por Au é de 25 Kcal/mole e, quando catalisada // por Pt, a energia de ativação da reação é somente 14 // Kcal/mole.

As reações ^{cataliticamente} cataliticamente ativadas, de in-teresse industrial, são em sua maioria as reações hete-rogêneas, na qual o catalisador se encontra numa fase - diferente daquela dos reagentes e a reação ocorre na in-terface dos ^{dois} meios. Estudamos em específico, proces-sos nos quais o catalisador se encontra na fase sólida/ e os reagentes na fase gasosa . Alguns dos processos / físico-químicos industriais nos quais catalisadores par-ticipam ativamente são a quebra de moléculas em petro-/química, álcool-química, hidrogenação, conversão de ni-trogênio em amônia, processos elétrico-químicos, elimina-ção de gases poluidores e outras mais. Apesar de larga-mente utilizados, a obtenção de catalisadores permane-/ce como uma ciência (arte) altamente empírica, baseada/ no 'método' de tentativas com acertos e erros e com / / grande parte das pesquisas protegidas por patentes in-dustriais (15).

Os catalisadores industriais são em sua maioria suportados em material poroso. Este sistema no qual ocorre a reação catalítica possui muitas variáveis, é descrito fenomenologicamente e seu estudo a partir de leis fundamentais é quase impraticável(16). Assim, procuramos estudar um metal monocristalino ^{cataliticamente} cataliticamente ativo em um sistema bem controlado, à pressão de 10^{-10} -Torr, estudando amostras cuidadosamente limpas e caracterizadas através de técnicas físicas sensíveis à superfície.

Alguns metais nobres e de transição tais como Fe, Co, Cu, Ni, Ag, Pt, Pd, e Ru, são utilizados em processos cataliticamente ativados. De uma forma geral, um catalisador industrial é composto de uma liga envolvendo vários destes metais, e inclusive, outros não ^{cataliticamente} cataliticamente ativos(15). Não é comum um metal puro ser ativo em diferentes processos cataliticamente ativados. Ligas destes catalisadores objetivam o provimento de uma maior atividade e/ou seletividade catalítica para uma determinada reação.

Assim, o estudo de ligas bimetálicas é de grande interesse, não só de um ponto de vista básico como também por possibilitar uma melhor compreensão do fenômeno catálise.

A reação catalisada ocorre na superfície do catalisador, sobre a qual esta adsorvido um ou mais dos reagentes envolvidos no processo. Dentre as várias etapas envolvidas em uma reação catalisada por sólidos,

a adsorção e dessorção dos gases reagentes sobre a superfície ativa, destaca-se por sua importância e por poder ser razoavelmente bem estudada.

O fluxo de moléculas gasosas F , que incidem sobre uma superfície de uma amostra por cm^2 e por / segundo é proporcional à pressão do gás e a partir da / teoria cinética dos gases é dado por:

$$F \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{m}^2 \text{ seg}} \right] = \frac{N_A P}{\sqrt{2 \pi M R T}} = 3.52 \times 10^{22} \frac{P_{\text{Torr}}}{\sqrt{M T}} \quad (1.2)$$

onde N_A é a massa molecular de um determinado gás $\tilde{a}$ - / pressão parcial P , dada em Torr, e $\tilde{a}$ temperatura T . Esta equação é válida se considerarmos que toda molécula / incidente adere à superfície. Como é necessário cerca / de 10^{15} moléculas/ cm^2 para cobrir uma superfície com - / uma camada monomolecular, o tempo necessário para que / isto ocorra quando temos uma pressão residual de 10^{-10} / torr composta de gases atmosféricos a temperatura ambiente é cerca de 10 horas.

Cada átomo ou molécula gasosa fica su- / jeito a um potencial atrativo ou aproximar-se de uma superfície qualquer. A força deste potencial determina a natureza da interação entre o gás e os átomos de superfície. Em nosso caso estamos considerando a adsorção de moléculas de CO sobre uma liga metálica monocristalina.

A natureza da interação entre o gás e os átomos da superfície é determinado pela profundidade e força de atuação do potencial internacional.

O processo de fisissorção, que geralmente é uma interação fraca, possui uma energia potencial de atração de curto alcance. Chama-se usualmente um processo de fisissorção a todo aquele cuja energia de interação é menor que 15 Kcal/mole. Não consideraremos este caso devido sua pouca importância em processos como catálise (17): As interações gás superfície caracterizadas por uma energia potencial eletrostática que varia inversamente como a primeira potência da distância gás superfície (potencial coulombiano) e que envolvem usualmente transferência direta ou troca de cargas entre os componentes do gás e a superfície, são interações fortes e de longo alcance. Estas interações são chamadas de quimissorção. Existem outros potenciais entre a gás e a superfície, tais como de dipolo, dipolo-dipolo, mas que variam inversamente com potências mais elevadas. De uma forma abrangente, a adsorção de gases cuja interação com a superfície possui uma energia maior que 15 Kcal/mole é chamada de quimissorção. Na figura 1.6 mostramos um esquema da variação da // ~~variação da~~ energia potencial com a distância a partir da superfície. Este resultado se deve à descrição quantum-mecânica da adsorção feita por Lenard-Jones, que postularam que a energia potencial de uma molécula como uma função / da sua distância a partir da superfície possui dois mínimos um deles pouco profundo devido às forças físicas e outro, profundo e mais perto da superfície, devido às forças químicas.

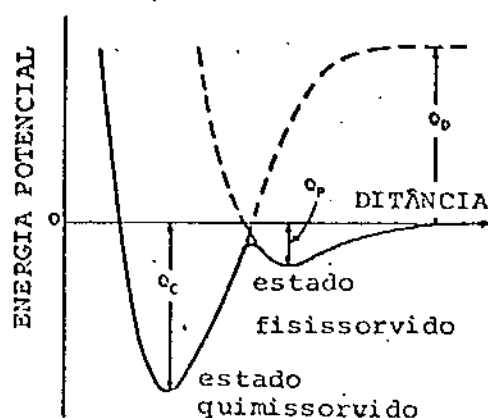


FIGURA 1.6 Esquema da variação da energia potencial com a distância a partir da superfície. Q_p é o calor de quimissorção e Q_d é o calor de dissociação da molécula livre.

Os átomos ou moléculas ao adsorverem tendem a formar estruturas de superfície caracterizada pela menor célula unitária permitida pelas dimensões moleculares e pelas interações adsorvido-adsorvido e adsorvido-substrato. O arranjo preferido é o empacotamento denso (18). Como exemplo citamos a superfície $Pt_{.98}Cu_{.02}$ (110) 1×3 que reconstroi-se para 1×1 quando CO é adsorvido até a cobertura de saturação.

A energia de adsorção inicial, ou seja para coberturas de gases adsorvidos tendendo a zero, é de difícil obtenção experimental. Mesmo trabalhando em baixa pressão grandes coberturas de gases adsorvidos podem ser obtidas. Ainda, a energia de adsorção de um gás sobre determinada superfície, além de depender das interações ad-

sorvido-substrato e adsorvido-adsorvido, depende da estrutura da superfície do substrato e da cobertura de // gás adsorvido. Determinamos a energia de ativação de ~~ad~~ de sorção de CO sobre ligas Pt-Cu a partir dos espectros / de dessorção que são obtidos em experimentos de dessorção térmica programada (TDS). Para processos não ativados (figura (16)) onde a energia de ativação de adsorção é nula podemos escrever que a energia de ativação de dessorção é igual ao calor de adsorção.

Um dos mais significantes resultados de um experimento de dessorção térmica é demonstrar que um único tipo de molécula pode ter várias energias de ativação de dessorção diferentes para uma dada face de um material. Isto indica a existência de vários estados de ligação discretos presentes na superfície cada qual deles adsorvendo moléculas com energia de ligação diferentes.

Efeitos interacionais entre as moléculas que adsorvem sobre a superfície também podem ocasionar diferentes estados de adsorção, com uma energia de ativação de dessorção diferente para cada um deles.

Para um determinado sistema gás-superfície, a energia de adsorção mais favorável a processos / como catálise, se encontra em uma região "intermediária" sem ser muito fraca, quando não ocorre modificação significativa no gás, ou muito forte, quando pode ocorrer a formação de compostos estáveis.

A atividade dos metais de transição, especialmente para a quimissorção de hidrogênio molecular e em reações de hidrogenação, é usualmente correlacionada com a existência de bandas d parcialmente ocupadas (19).

Mostramos na tabela 1.1 a percentagem do carácter d para varios metais. De uma forma geral os que possuem uma percentagem elevada do carácter d também apresentam atividade catalítica elevada. Por isso, o estudo de ligas tem crescido devido à expectativa de mudanças significativas da atividade catalítica ao se preencher as vacâncias de um metal do grupo VIII que compõe uma liga com um do grupo IB. Além disso ligas apresentam uma maior resistência ao envenenamento de sua superfície, comparadas à do metal puro.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
20	27	35	39	40	40	40	40	36
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
19	31	39	43	46	50	50	46	36
La	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
19	29	39	43	46	49	49	44	

TABELA 1 % do carater 'd' de metais de transição.

1.2. SISTEMA EXPERIMENTAL-TÉCNICAS DISPONÍVEIS.

Todos os experimentos deste trabalho foram efetuados em condições de ultra alto vácuo (10^{-10} torr). De acordo com a equação (2), à pressão atmosférica e temperatura ambiente o fluxo de gases, incidente sobre uma / superfície, de peso molecular M diferentes se encontra na região de 10^{23} moléculas/ cm^2 seg. Como é necessário cerca de 10^{15} moléculas/ cm^2 para cobrir uma superfície com uma camada monomolecular e, considerando que toda molécula incidente sobre uma superfície a ela adere, torna-se necessário trabalhar em pressões as mais baixas possíveis, de forma maximizar o tempo durante o qual poder os considerar a superfície da amostra limpa de forma não inviabilizar / os estudos de superfície. Sob as condições descritas, a / uma pressão de 10^{-10} Torr, o tempo necessário para se cobrir uma superfície com gases é cerca de 10 horas. Nestas condições, podemos considerar a superfície limpa durante / o experimento.

Nosso sistema experimental é composto de / uma câmara de ultra-alto vácuo (figura 1.7) com 65,3 litros de volume e dotada de janelas para a montagem de diversos dispositivos. O bombeamento deste sistema é efetuado através de combinação de uma bomba iônica (400 litros/segundo) e de outra de sublimação de titânio (21). O pré-vácuo da / câmara de UHV é feito através de uma bomba mecânica seca / (palhetas de carvão) seguida por uma bomba de sorção de / zeolite. Para se retirar a maioria dos gases adsorvidos // nas paredes internas do sistema de UHV, todo ele é aqueci-

do à 250°C por um período de 48 horas. Após o "backing" da câmara, a pressão base do sistema é de 1.5×10^{-10} / torr. Os gases residuais são constituídos principalmente por H, He, H_2 , H_2O , CO e Ar, como pode ser visto no espectro de massa dos gases residuais mostrado na figura 1.8. A Pressão dos gases dentro da câmara é medida/através de um medidor tipo Bayard Alpert que opera até a região de 10^{-11} Torr. As pressões parciais ou total/dos gases residuais também podem ser obtidas através / do espectrômetro da massa de precisão UTI 100c.

Esta câmara da UHV dispõe de variadas / facilidades como o espectrômetro de elétrons Auger(AES) a difração de elétrons de baixa energia (LEED), dessorção térmica programada (TDS), espectrômetro de massa / quadripolar (MS), espectrômetro de fóto-elétrons excitados por radiação UV (UPS) (em implantação), canhão / de íons (Ar^+), evaporador de metais, sistema de dosagem de gases puros (CO , O_2 , H_2 , e Ar), janelas para // observação visual, aquecimento da amostra por radiação proveniente de um filamento de tungstênio e porta amostras com movimento nas direções X, Y, Z e angular em / torno de Z.

A espectroscopia de elétrons Auger é // utilizada para monitorar a composição da superfície da liga, sua limpeza e possíveis segregações de impurezas do volume para a superfície da amostra. Os diagramas / LEED para verificar a geometria e limpeza da superfície. A composição dos gases residuais verificada através do espectrômetro de

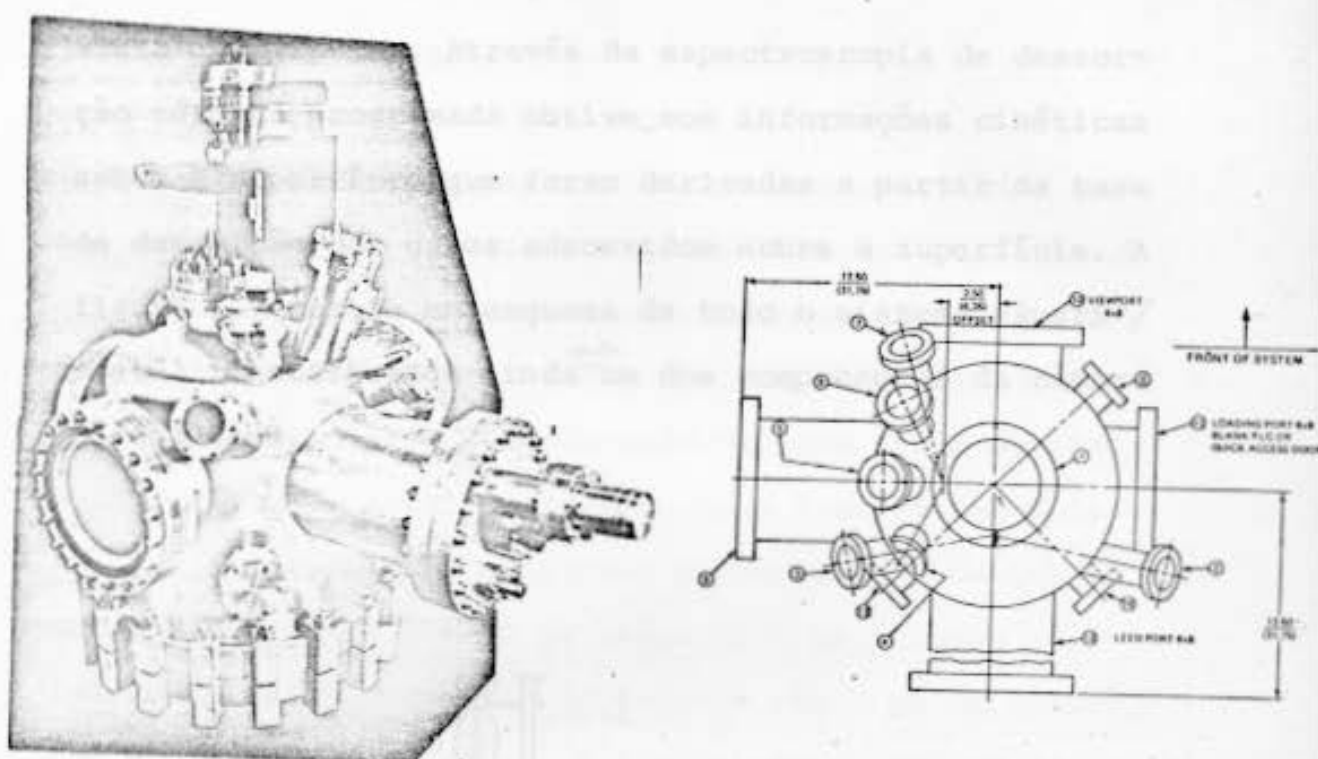


FIGURA 1.7 Câmara de UHV com diagrama de suas janelas visto de cima.

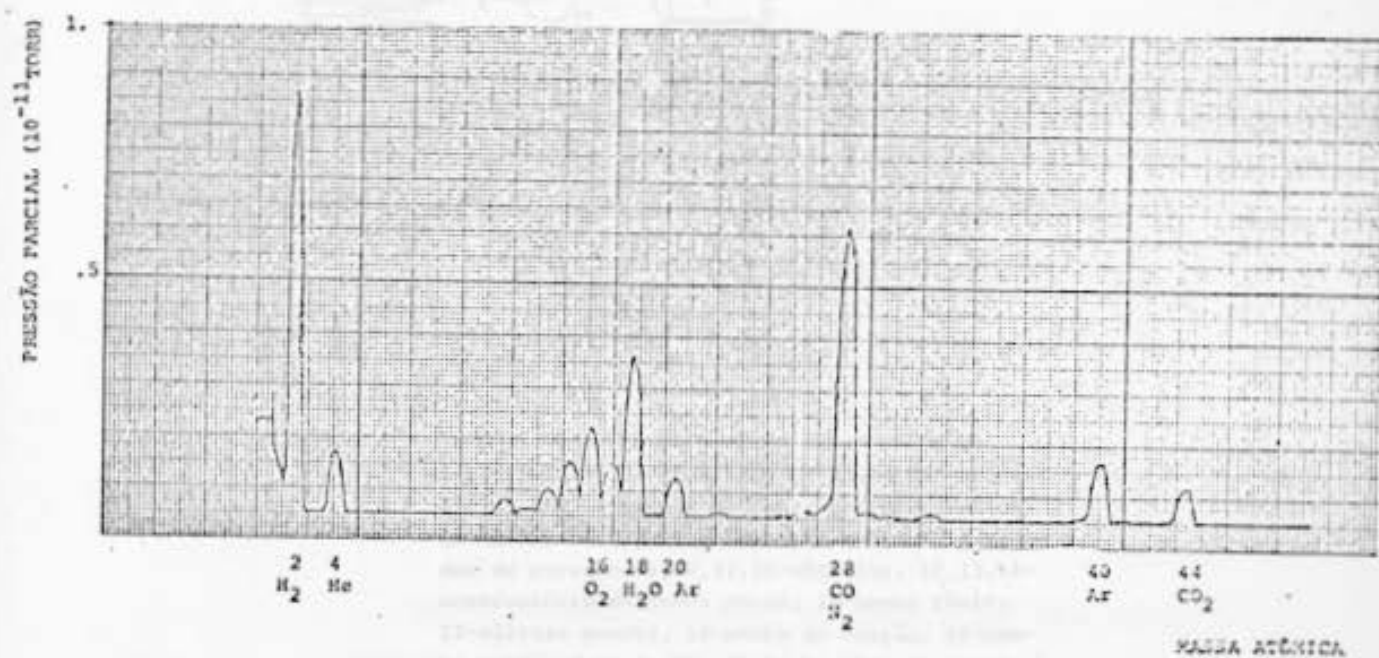


FIGURA 1.8 Espectro de massa dos gases residuais dentro da câmara de UHV, após 'backing'. Pressão base de 1.5×10^{-10} Torr.

massa quadripolar. Através da espectroscopia de dessorção térmica programada obtivemos informações cinéticas sobre a superfície que foram derivadas a partir da taxa de dessorção dos gases adsorvidos sobre a superfície. A figura 1.9 mostra um esquema de todo o sistema experimental identificando ainda ^{cond}um dos componentes da câmara de análises.

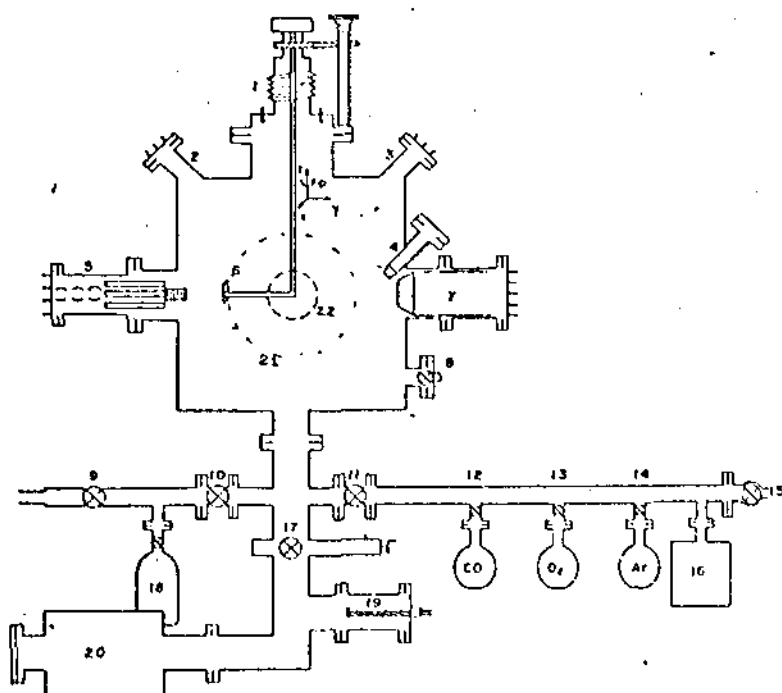


FIGURA 1.9 - Sistema de ultra alto vácuo com acessórios

1-manipulador de precisão, 2-janela de observação, 3-UPS, 4-canhão de íons, 5-espectrômetro de massa, 6-suporte de amostras, 7-CMA, 8-modificador de pressão, 9,10,11,15-válvulas, 12,13,14-reservatório de gases puros, 16-bomba iônica, 17-válvula gaveta, 18-bomba de sorção, 19-bomba sublimadora de Ti, 20-bomba iônica principal, 21-janela de observação, 22-LEED.

1.3 AMOSTRAS ESTUDADAS.

Estudamos duas ligas monocristalinas de $\text{Pt}_{.98} \text{Cu}_{.02}$ com faces orientadas nas direções cristalográficas (110) e (111). As amostras foram obtidas da // Material Research Corporation, England, cortadas do lingote original, tendo a orientação de suas faces determinada através de técnicas de R-X. Suas faces estão polidas até um acabamento espelhado da superfície dentro de uma precisão menor que 1° da respectiva orientação cristalográfica. As dimensões da amostra são 5 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. A composição de volume da // liga foi determinada através de micro-análise eletrônica encontrando que a composição atômica das amostras é // 98% de platina e 2% de cobre.

A escolha do sistema Pt-Cu foi determinada por seu comportamento catalítico de grande interesse, pela existência de quantidade razoável de outras informações acerca deste sistema e por se encaixar no programa de estudos de nosso laboratório que tem estudado não somente esta liga como também tem investigado as propriedades de superfície de várias outras ligas binárias // bem caracterizadas (12 e 21).

Um programa intenso de pesquisa tem sido efetuado por vários investigadores utilizando várias // técnicas de superfície para o estudo do comportamento // de quimissorção do CO sobre superfícies monocristalinas // bem caracterizadas de platina (22 e 23). A Platina é um

bom catalisador monometálico para uma das mais importantes reações heterogêneas cataliticamente ativadas que é a oxidação de CO, enquanto que pouco trabalho já foi feito sobre o comportamento da Pt em ligas (22). Sinfelt e outros observaram que certas ligas binárias, entre elas metais nobres e outros metais não ativos, apresentam // uma atividade catalítica em estado estacionário superior e são menos sensíveis ao envenenamento que outros // catalisadores monometálicos (25 e 26).

A adição de cobre à platina mostrou modificações significativas nas propriedades catalíticas // para a oxidação de CO (12 e 27). Estudos de foto-emis-// são caracterizaram as mudanças da estrutura eletrônica/ de volume e de superfície desta liga em função da con-// centração atômica de seus elementos (9,10 e 15). Neste/ estudo apresentamos nossos resultados para a quimissor-// ção de CO sobre as superfícies (110) e (111) de liga $Pt_{98}Cu_{02}$ utilizando a espectroscopia de dessorção térmica / programada (TDS).

Antes da montagem destas amostras no sistema de UHV elas foram submetidas a limpezas em solventes orgânicos e desengordurantes minerais, finalizando com álcool isopropílico em banho de ultra-som. As amostras foram montadas na câmara de análise, uma de cada / vez, fixadas em suporte próprio do porta-amostras com / manipulador de precisão. A configuração do porta amostra^(Fig. 1.10) é tal que permite o estudo da amostra em qualquer ângulo em torno do eixo vertical - Z. Isto nos permite posi

ciona-la defronte de qualquer instrumento que dispõe a câmara de UHV (Figura 1.11). A amostra foi fixada no porta amostra (inox) soldada (solda ponto) sobre um suporte de tântalo. Escolhemos o tântalo porque este metal possui um energia de quimissorção para CO muito maior que a da Pt-Cu (figura 1.12). Isto evita a dessorção de CO dos suportes da amostra durante o experimento de dessorção térmica não causando distorções no resultados da experiência.

Atrás da amostra foi montado um filamento de tungstênio enrolado em forma de espiral que aquece uniformemente a amostra por radiação até uma temperatura de 1.000°C. A temperatura do cristal é monitorada através de um termopar cromel-alumel soldado (solda ponto) em sua borda.

Uma vez dentro da câmara de UHV, a amostra é limpa "In situ", por bombardeamento de íons de argônio (2×10^{-5} Torr PP de Ar, 3KeV) e por ciclos de aquecimento em O_2 e H_2 (1×10^{-7} Torr) a 900°C. Após os ciclos de limpeza, a superfície da amostra foi reconstruída (recristalizada) mantendo-a à temperatura de 700°C. por períodos em torno de 1 hora. Neste estágio as amostras foram consideradas limpas segundos o limite de detecção da espectroscopia Auger e apresentavam diagrama LEED 1×3 para a superfície (110) e 1×1 para a superfície (111). Os gases residuais, foram monitorados constantemente através do espectrômetro de massa.

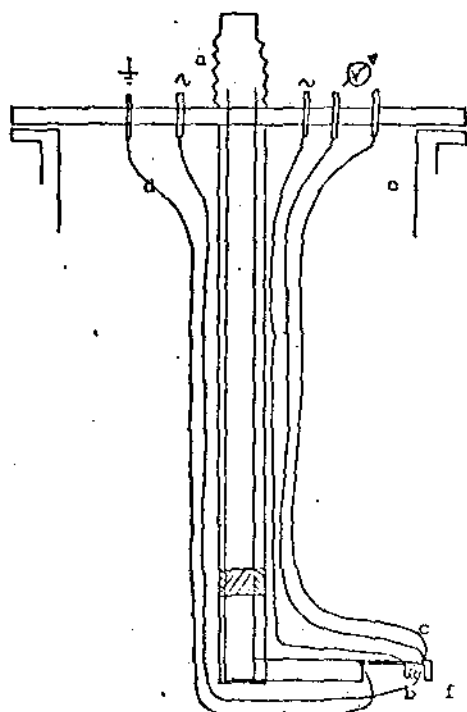


FIGURA 1.10 Esquema do suporte de amostras;
a) manipulador, b) filamento de W,
c) termopar, d) fio terra, e) câma-
ra de UHV, f) amostra.

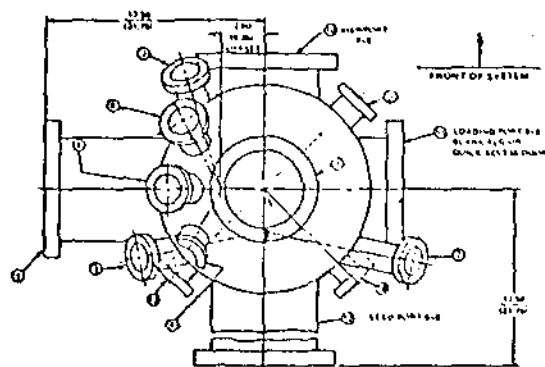


FIGURA 1.11 Disposição da instrumentação
em torno da amostra visto de
cima: 1. porta amostras, 2, 6,
e 10. janelas, 3. UPS, 4. canhão
de íons, 5, 7, 13 e 16. janelas
fechadas, 8. evaporador, 9. CNA,
11. espectrômetro de massa,
12. LEED.

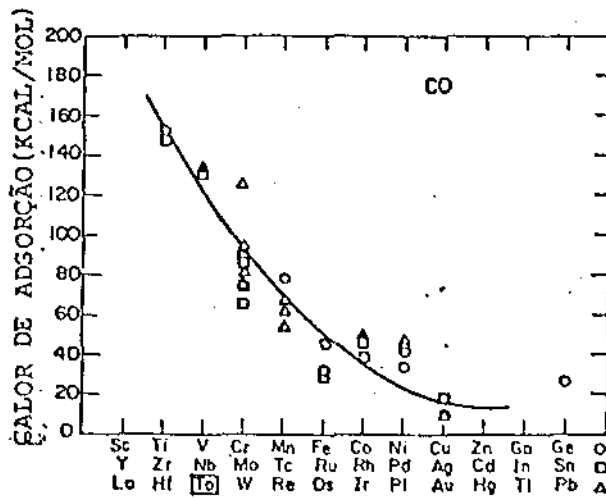


FIGURA 1.12 Calor de adsorção de CO sobre superfícies policristalinas de metais de transição.

2. ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES)

2.1. INTRODUÇÃO

Utilizamos a espectroscopia de elétrons/Auger (AES) como técnica auxiliar, para análise da composição de superfície das amostras em estudo. Desta forma, pudemos manter em controle constante durante todos/experimentos quanto à presença na superfície de impurezas devido à segregação ou adsorção de gases e quanto à composição atômica de superfície, dos componentes das ligas em estudo.

Com a espectroscopia Auger, a uma das // técnicas mais importantes utilizadas para determinar a / composição elementar das últimas camadas atômicas da superfície de um sólido, podemos detectar todos os elementos (exceto H e He) pois cada um deles emite elétrons Auger com energias características que são usualmente / muito pouco influenciadas pelo ambiente químico no qual se encontra o átomo (28). Ela possui uma alta sensibilidade, capaz de detectar menos que 1% de uma monocamada/ de contaminantes localizadas na superfície. Isto corresponde a um limite de detecção de 10^{13} átomos/cm² que -/ equivale a uma concentração de volume na região de 10^{19} átomos/cm³ (29). A profundidade, a partir da superfície da amostra, na qual pode se originar um elétron Auger/ foi determinada experimentalmente e se encontra na região de 5 a 15Å. A profundidade de escape do elétron -/ Auger, dada pelo seu caminho livre médio, esta relacionada à energia cinética do elétron ejetado e depende do

material do qual originou. A figura 2.1 mostra os resultados experimentais, obtidos através de várias espectroscopias de elétrons, para o livre caminho médio de elétrons dos sólidos indicados (18). Assim, esta técnica é particularmente aplicável à análise de superfícies. Entretanto, as superfícies devem permanecer atômica e limpas durante seu estudo. Após a limpeza da amostra "in situ" a pressão base na câmara deve ser mantida menor que 10^{-9} Torr, para que não ocorra contaminação significativa da superfície da amostra.

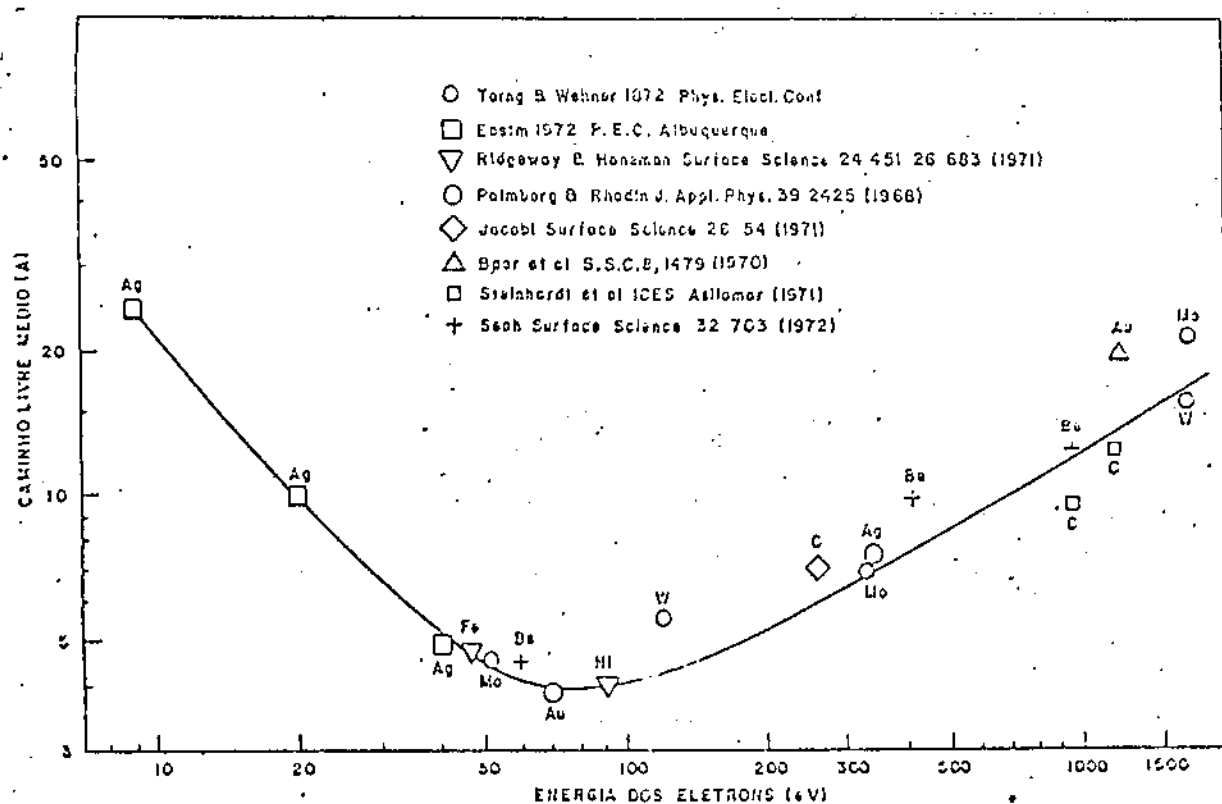


FIGURA 2.1 Caminho livre médio (profundidade da escape média) de elétrons como função da energia do elétron.

2.2. ASPECTOS BÁSICOS - TRANSIÇÃO AUGER

2.2.1. Distribuição de Energia dos Elétrons Secundários

Os Elétrons secundários gerados no processo Auger, chamados simplesmente de elétrons Auger, estão superpostos a outros elétrons gerados por outros processos, na distribuição de energia $N(E)$ dos elétrons secundários. Um espectro dos elétrons inelásticos emitidos // por um sólido, sujeito a um bombardeamento por elétrons/ energéticos acelerados a 2 KeV, pode ser visto na figura 2.2 (30). Na figura 2.3 mostramos o espectro da distri- / buição de energia que obtivemos para a $Pt_{.98} Cu_{.02}$ exci- tada por um feixe primário de 100eV.

Uma parte do feixe primário de elétrons // que não difrata, faz várias colisões dentro do sólido - / criando elétrons secundários energéticos. Estes, por sua vez criam mais elétrons secundários e assim, sucessiva- / mente decresce a energia média dos elétrons. As quatro / regiões em energia, de I a IV na figura 2.2, mostram elé- trons de origens diferentes. As intensidades relativas / das várias contribuições para o espectro dependem da // energia do feixe dos elétrons primários, do ângulo de in- cidência e do ângulo de emissão dos elétrons. O pico es- treito do lado direito da figura 2.2 (região I) é origina- nado pelos elétrons difratados elásticamente, que contêm informações estrutural do volume e da superfície (ver // LEED). Perdas de energia devido à excitação de fonons // (círculo do lado direito) são resolvidos somente com ana- lisadores mais sofisticados. Na região II do espectro, /

temos as perdas de energia característica das excitações eletrônicas e das perdas por ionização. A linha pontilhada nesta figura representa a contribuição dos elétrons / secundários, cuja energia característica não depende da energia de excitação da amostra. Suas energias características estão relacionadas à energia cinética zero dos elétrons ($E_{vac} = 0$) ao invés de referidos à energia de / excitação do feixe primário. A maioria dos elétrons secundários e em especial aqueles do pico largo na região / da baixa energia (região IV) resultam da excitação em // cascata e tem pouco uso analítico, exceto em "Yield Spectroscopy" e no microscópio de varredura e microanálise eletrônica. Os elétrons secundários gerados no processo / Auger se encontram na região III da figura 2.2, onde -// existe em destaque um círculo do lado esquerdo desta figura.

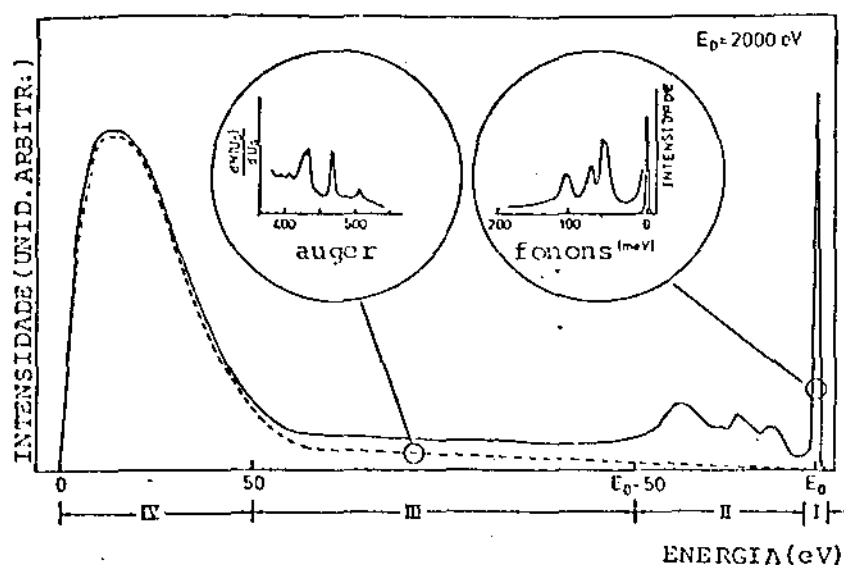


FIGURA 2.2 Espectro dos elétrons inelásticos.

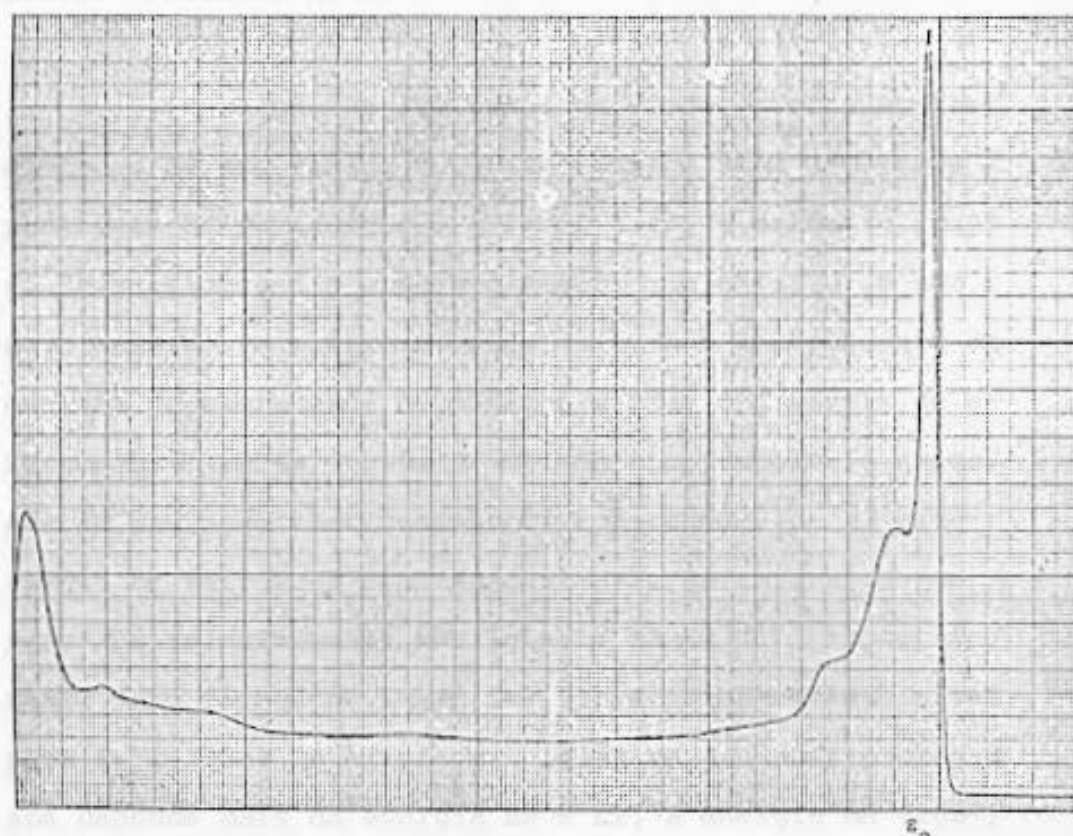


FIGURA 2.3 Espectro dos elétrons inelásticos coletado da superfície
 $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)1\times 1$ excitada com um feixe primário $E_0=100\text{eV}$.

2.2.2. PROCESSO AUGER

Quando excitamos um átomo, retirando-lhe/ elétrons de uma camada interna, existem dois processos / possíveis de de-excitação (figura 2.4). O primeiro modo de de-excitação é o processo Auger, que resulta em uma / nova emissão de elétrons, cuja energia é independente da energia de excitação, dependendo apenas dos níveis de energia do átomo em questão. O segundo tipo envolve a emissão de radiação eletromagnética e é chamado de fluorescência de raio-X. A excitação através de emissão de um / raio-X é relativamente ineficiente (29 e 31), especialmente para elementos leves ($Z < 33$) e torna-se negligível para $E_k < 500\text{eV}$. A eficiência relativa dos dois processos depende mais da energia E_w e E_x , a energia de ligação do nível inicialmente ionizado (W) e a energia do nível de onde veio o elétron (X), do que do número atômico Z. A alta eficiência do processo Auger pode ser ilustrada pelo fato de que esta transição dura somente 10^{-16} / segundos, cerca do tempo que um elétron leva para efetuar uma única órbita.

A emissão do elétron Auger ocorre da seguinte maneira. Quando um feixe energético de elétrons / ($2\text{-}5\text{KeV}$) incide sobre os átomos de um material, os elétrons que possuem energia de ligação menor que a do feixe incidente podem ser ejetados de seu nível atômico interno. Portanto, um átomo mono-excitado é o estado fundamental para a emissão de elétrons Auger. A vacância formada será ocupada por de-excitação de elétrons que se -/

encontram em outros níveis de energia menos ligados. A energia que sobra da transição eletrônica que ocupa a vacância primária pode, por interação ^{eletromagnética} eletrostática, ser / transferida a um outro elétron, tanto em um mesmo átomo / como para um átomo diferente. Se a energia de ligação // deste elétron é menor que a energia que lhe é transferida, devido ao processo anteriormente descrito, este elétron ^{podem ser} ~~será ejetado~~ no vácuo deixando um átomo duplamente ionizado. Este elétron que é ejetado, devido a um processo de de-excitação, é chamado de elétron Auger. Sua energia é essencialmente uma função da separação entre os níveis de energia no átomo. Na figura 2.5 mostramos um esquema do processo de emissão de um elétron Auger. A energia do elétron Auger relativa ao nível de vácuo, em primeira aproximação, é dada por;

$$E = E_w - E_x - E_y - \phi \quad (2.1)$$

onde E_w é a energia de ligação do nível inicialmente ionizado E_x é a energia do nível do elétron que ocupa a / vacância do nível W , E_y é a energia de ligação do nível do elétronejetado e ϕ é a função trabalho do espectrômetro. Esta equação deve ser vista como uma aproximação de trabalho, já que não leva em conta o fato deste processo ocorrer envolvendo dois elétrons a partir / de um átomo mono-excitado.

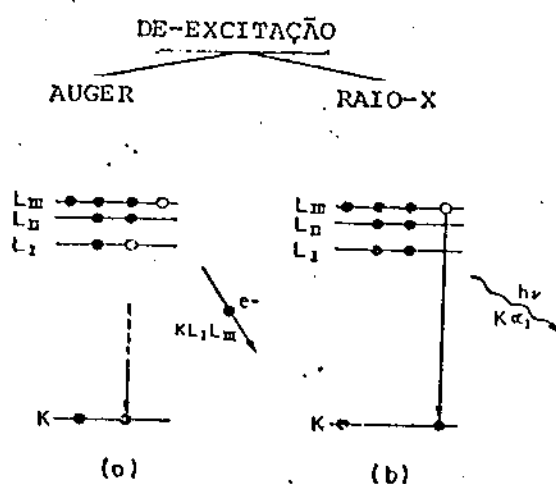


FIGURA 2.4 Diagrama de níveis de energia representando processos de de-excitação por a) emissão de elétron Auger e por b) fluorescência de raio-X.

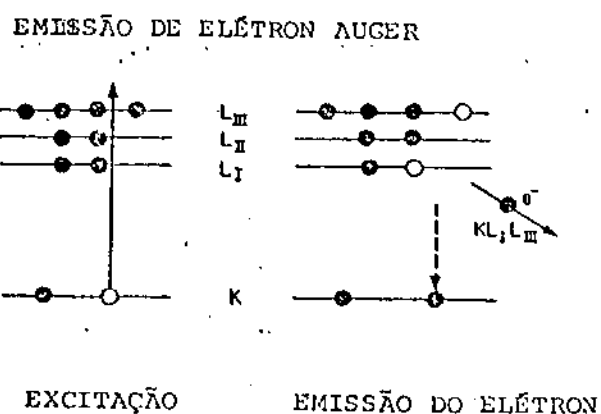


FIGURA 2.5 Esquema do processo de emissão de elétron Auger.

2.3. EXPERIMENTAL

A corrente devida aos elétrons Auger, proveniente de um sólido, medida experimentalmente é tipicamente $10^{-5} I_p$, onde I_p é a corrente do feixe primário. Uma questão básica que se apresenta é, ao detectar os elétrons secundários, separar e maximizar a corrente de elétrons Auger. A espectroscopia de elétrons Auger requer uma análise de energia dos elétrons emitidos da superfície de forma subtrair ou suprimir o fundo intenso (background) sobre o qual estão superpostos as fracas linhas Auger (figura 2.2).

Os analisadores de energia já construídos são baseados em princípios eletrostáticos, magnéticos ou ambos. Existem dois tipos de analisadores eletrostáticos que são os do tipo dispersivo e campo retardado. Como representante do tipo campo retardado citamos o dispositivo LEED-Augur, que utiliza a óptica eletrônica LEED como analisador de energia, unindo num único aparelho as duas técnicas de análise de superfície. Vamos descrever brevemente aqui o analisador tipo dispersivo CMA (Cylindrical minor analyser), que utilizamos em nosso experimento.

2.3.1. Analisador de Energia

O analisador eletrostático de espelho cilíndrico é mostrado na figura 2.6, juntamente com um esquema da eletrônica de detecção. Uma voltagem variável V_a é aplicada ao cilindro externo do analisador enquanto que o cilindro interno é aterrado. Os elétrons que deixam a amostra com uma energia eV_e são focados em uma região toroidal ao redor do eixo do cilindro. A razão V_e/V_a é determinada pela geometria do analisador (no nosso caso Varian) e esta usualmente entre 1 e 2. O ângulo de aceitação dos elétrons é $37^\circ < \theta < 49^\circ$ e $0 < \phi < 2^\circ$. Este analisador é mais eficiente que outros analisadores de focalização. Ele é seguido por uma elétron multiplicadora que proporciona um ganho de até 10^6 vezes.

Este analisador é um filtro passa-banda, permitindo que somente os elétrons dentro de uma pequena janela em energia sejam coletados. Sua resolução é da ordem de $\Delta E/E < 1\%$. Em comparação com outros analisadores, ele possui um ruído muito menor, pode utilizar corrente do feixe primário de excitação menor e pode efetuar rápidas varreduras em energia, permitindo analisar rapidamente uma amostra. A corrente coletada $I(E)$ é proporcional à distribuição de energia $N(E)$ dos elétrons Auger.

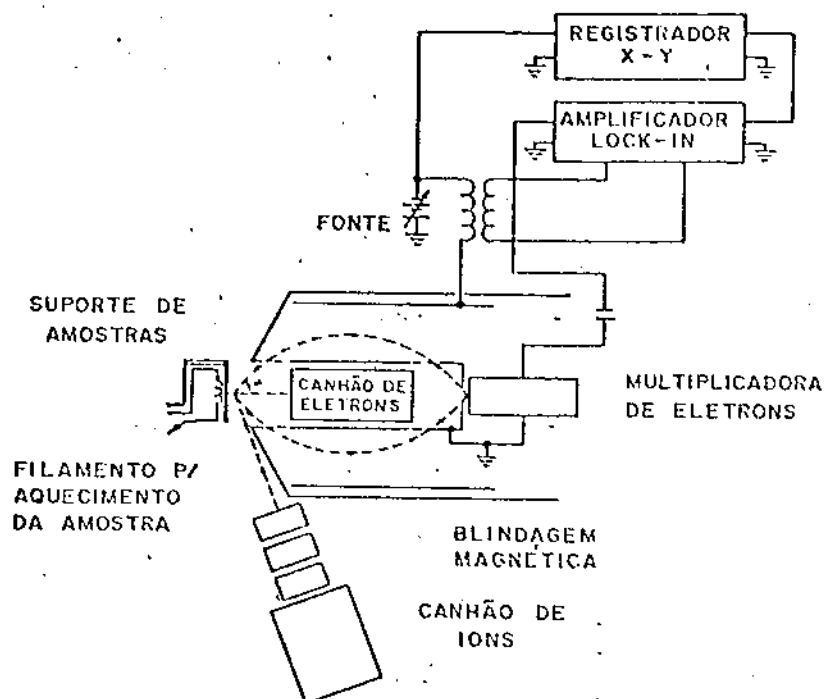


FIGURA 2.6 Esquema do analizador de elétrons (CNA) com sistema de detecção associado.

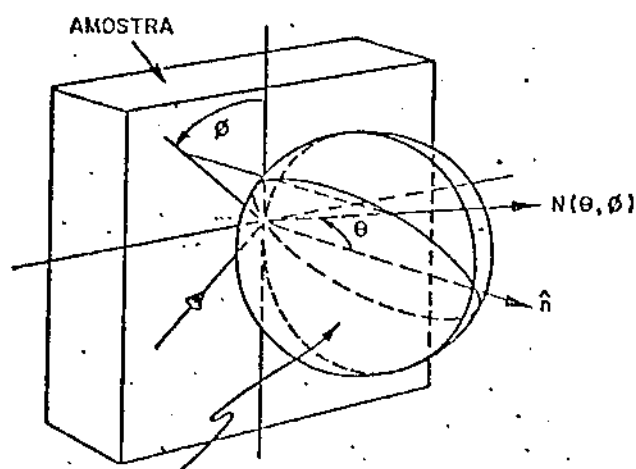


FIGURA 2.7 PLUMA ESFÉRICA REPRESENTANDO EMISSÃO ISOTRÓPICA DE ELETRONS SECUNDÁRIOS

2.3.2. COLETA E ANÁLISE DOS DADOS.

O feixe de elétrons com intensidade I_p e energia E_p que incide sobre a amostra produz uma emissão de elétrons secundários cuja intensidade possui uma dependência energética e angular. A corrente secundária de elétrons Auger possui uma distribuição em energia $N(E, \theta, \phi)$, proporcional à corrente $I(E)$ detectada pelo CMA e relacionada à densidade de estado do material em estudo. Os ângulos ϕ e θ estão definidos na figura 2.7 onde vemos que para uma emissão isotópica $0 < \theta < \pi/2$ e $0 < \phi < 2\pi$.

De uma maneira geral estamos interessados apenas na dependência energética da distribuição de energia pois é ela que permite a determinação do elemento // que esta produzindo os elétrons Auger. Usualmente, os // CMA (s) são projetados para aceitar elétrons entre $37^\circ < \theta < 49^\circ$ e $0 < \phi < 2\pi$.

Uma dificuldade, a qual atrasou o desenvolvimento da técnica Auger, é a presença de um fundo intenso de elétrons secundários que se sobrepõe aos picos Auger, como podemos ver na figura 2.2, os quais provêm principalmente de retro-espalhamento inelástico do feixe primário. A intensidade do fundo varia lentamente com a energia ao contrário dos picos Auger que são bastante abruptos. Temos então um sinal suave devido ao fundo secundário com flutuações rápidas devido aos elétrons Auger. A derivada destes sinais será praticamente a derivada dos picos Auger. A figura 2.8 mostra uma porção dos espectros $N(E) \sim I(E)$ e $\frac{dN(E)}{dE} \sim \frac{dI(E)}{dE}$.

Esta derivação é feita eletronicamente, / através de um lock-in sintonizado na frequência de modulação, como é mostrado na figura 2.6, onde vemos um arranjo tipo CMA completo. Como vimos, um analisador CMA consiste basicamente de dois cilindros concêntricos, entre os quais criamos um campo elétrico que deflete os elétrons que entram por uma fenda na parte frontal. A diferença de potencial entre os dois cilindros é escolhida de tal maneira a fazer com que apenas os elétrons com a energia desejada cheguem ao detector (eletro multiplicador) na parte central. O canhão de elétrons de excitação/ esta incorporado na parte central do analisador. Para se fazer a varredura em energia varia-se a diferença de potencial entre os dois cilindros. O sinal é limitado pela máxima corrente do feixe de elétrons que é possível ($< 500 \mu A$) e pelo pequeno número de elétrons Auger produzidos, especialmente para a detecção de quantidades diminutas de impurezas sobre a superfície. O melhor método - que se tem para resgatar o sinal Auger é modular o potencial defletor com um pequeno sinal que varie senoidalmente com a frequência ω , $\Delta E = K \sin \omega t$. Verifica-se que / se detectarmos o sinal de saída sincronamente com a modulação, através de um amplificador lock-in sintonizado/ na frequência ω , obtém-se a derivada de $I(E)$ diretamente, já que após uma expansão de Taylor de $I(E + \Delta E)$ obtemos - / que

$$I(E) \sim I_0 + \frac{dI}{dE} K \sin \omega t - \frac{d^2 I}{dE^2} \frac{K^2}{4} \cos \omega t + \dots \quad (2.2)$$

A energia do pico Auger é tomada como sendo a da excursão negativa máxima, representado por E_a na figura 2.8. Costuma-se excitar várias linhas Auger para um único elemento. O espectro Auger de uma amostra composta por vários elementos e/ou com contaminantes sobre sua superfície costuma ter vários picos, com alguns deles superpondo-se, dificultando sua identificação.

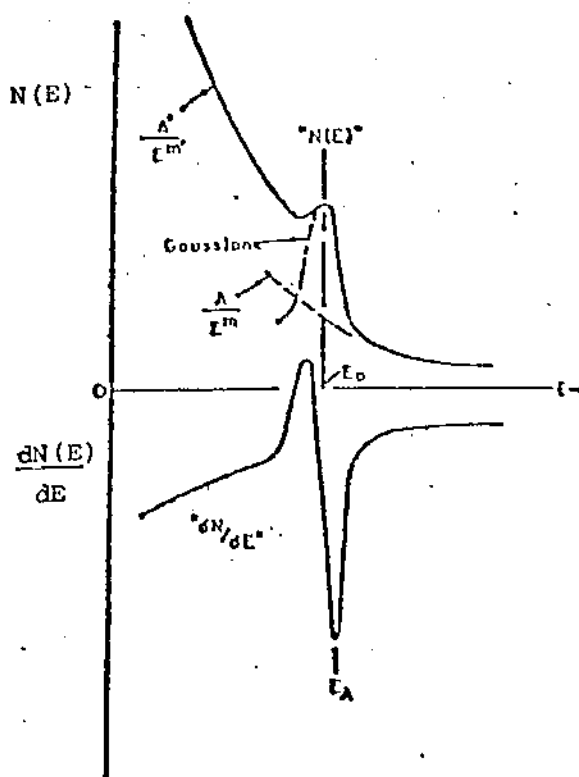


FIGURA 2.8 Representação de uma transição Auger mostrando a corrente $I(E) = N(E)$ e sua derivada $dN(E)/dE$.

2.3.3. PROFUNDIDADE DE ESCAPE.

A profundidade de escape para elétrons Auger ($\lambda(E)$) é identificada com o livre caminho médio que um elétron pode percorrer no interior de um sólido sem sofrer uma interação inelástica. $\lambda(E)$ é um valor estatístico e deve ser usado como uma probabilidade de ocorrência de uma interação inelástica, depois que este elétron (de energia E) percorra uma distância X dentro do sólido. Isto leva a um fator de ^{atenuação} ~~atenuação~~ exponencial para o número de elétrons que chegam à superfície a partir da profundidade X , do tipo $\exp(-X/\lambda(E))$.

Os mecanismos pelos quais estes elétrons podem perder energia ou sofrer interações inelásticas são principalmente ionização de níveis de caroço excitação de fonons, da banda de valência de transições inter-bandas. O mecanismo principal é o de excitação da banda de valência onde o conjunto de elétrons de valência vai ser excitado, criando-se plasmons, cuja energia em metais não varia com a temperatura, dependendo principalmente de densidade de elétrons na banda de valência. Isto faz com que o livre caminho médio seja praticamente independente do metal e da temperatura, como pode ser visto na figura 2.1. Nela se mostra como λ varia em função da energia para diversos materiais.

A espessura de onde provêm os elétrons Auger não é limitada de maneira abrupta por $\lambda(E)$, mas apresenta uma dependência exponencial, onde a contribui-

ção das camadas superiores é muito maior que a das camadas mais internas. Estão tabeladas abaixo a contribuição de camadas de espessura $\lambda(E)$ à medida que se penetra no sólido.

$$1 \lambda(E) = 0.835$$

$$2 \lambda(E) = 0.130$$

$$3 \lambda(E) = 0.027$$

$$4 \lambda(E) = 0.006$$

$$5 \lambda(E) = 0.002$$

Como se pode observar apenas as duas primeiras camadas// (de espessura $2 \lambda(E)$) tem contribuições apreciáveis, ou seja, fornecem 96% do sinal. Combinando este dado com os da figura 2.1, onde vemos que $\lambda(E)$ ^{se encontra} entre 5 e 10Å para / a grande maioria das transições normalmente observadas em AES, podemos concluir que do ponto de vista da espectroscopia Auger a superfície do sólido possui menos que 20Å/ de espessura.

2.3.4 ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA

Quando estamos interessados em determinar apenas quais elementos estão presentes na amostra basta tomarmos a energia e a forma de cada pico e compararmos com os espectros de cada elemento obtidos de amostras padrão e que existem tabelados na literatura (32 e 33).

Fazemos a identificação dos picos Auger / principais de um espectro utilizando uma carta das Energias principais dos Elétrons Auger. Esta carta apresenta uma relação entre a energia dos elétrons Auger e o número atômico. Uma vez determinado os elementos principais / que compõe a amostra, identificamos todos os outros picos do espectro pertencentes a estes elementos através / de comparações com espectros padrões de cada um dos elementos. Uma vez identificado todos os picos Auger dos // principais constituintes da amostra, passamos à identificação dos picos Auger ainda não determinados, que pertencem a constituintes minoritários da amostra, cuja identificação se processa como descrito anteriormente. Devido à sua pequena concentração, somente os picos mais intensos destes elementos serão observados no espectro. Como muitas vezes as transições Auger envolvem elétrons de valência, o ambiente químico pode introduzir mudanças na forma e energia do pico, o que permite a identificação do / composto químico além do elemento propriamente dito. A / análise qualitativa é bastante simples, a menos das possíveis sobreposições de linhas Auger, o que não é verda

de quando se pretende ter uma ideia quantitativa de composição da amostra.

Em primeira aproximação uma análise quantitativa pode ser efetuada comparando-se os sinais Auger da amostra em estudo com os de uma amostra padrão pura. Assim, a concentração do elemento X fica dada por

$$C_x = \frac{I_x}{I_{xpad}} \quad (2.3')$$

onde I_x e I_{pad} são as amplitudes pico a pico da amostra/ e do padrão respectivamente. Isto implica a existencia / de muitos padrões. Entretanto eles podem ser substitui-/ dos por um único padrão, usualmente a prata, e todas as/ concentrações de outros elementos podem ser calculadas / com referência as este único padrão.

Em nosso caso, calculamos as concentra-// ções atômicas através da expressão,

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha}} \quad (2.3)$$

onde I_x é a amplitude pico a pico da linha Auger do elemento x da amostra que contém várias outras linhas Auger que aparecem no somatório que é efetuado para um pico α para cada elemento. S é a sensibilidade relativa do elemento x e dos outros elementos α , calculado relativo à / Ag e que se encontra tabelado (32 e 33) Utilizamos esta expressão após efetuar uma análise qualitativa, onde identificamos quais elementos compõe a amostra. Feito isto, substituímos na equação as amplitudes dos picos Auger de cada um dos elementos, para os quais existem tabelados seus respectivos fatores de sensibilidade. Feito isto, / calculamos a concentração do elemento desejado.

2.4. RESULTADOS.

Após a montagem das amostras (uma de cada vez) no sistema de UHV e ter-se atingido a pressão base/ de 10^{-10} Torr, elas foram submetidas a ciclos de limpeza/ 'in situ' envolvendo bombardeamento com íons de argônio // com energia 3KeV e aquecimento em atmosfera de O_2 e H_2 . Os ciclos de erosão (sputtering) da amostra não se mostraram suficiente para eliminar o carbono adsorvido sobre ela, conforme constatado pelos espectros Auger, obtidos constantemente. O bombardeamento com íons de argônio elimina praticamente todo CO adsorvido sobre a superfície da liga $Pt_{.98} Cu_{.02}$ mas, uma pequena percentagem de CO dissocia-se, ficando difícil retirar o carbono somente com sputtering. Retiramos o carbono residual da superfície do cristal aquecendo-o em atmosfera de O_2 (1×10^{-7} Torr) a 1173 K, por alguns segundos. Este procedimento resultou em uma superfície livre de carbono, mas contaminada com oxigênio adsorvido. O estágio/ final de limpeza da amostra se completou com o aquecimento da amostra a 1173K em atmosfera de H_2 (1×10^{-7} Torr) quando se eliminou o oxigênio adsorvido.

Ao se erodir a superfície do cristal (/ (Sputtering) para sua limpeza, introduz-se diversos defeitos e rugosidades que são indesejáveis. Além disso/ remove-se preferencialmente o Cu da superfície da amostra. Observamos (através dos diagramas LEED) que conseguimos o restabelecimento da estrutura cristalina da / superfície (recristalização ou annealing) aquecendo o cristal a 973K por 1 hora.

Este procedimento permite também que se atinja facilmente a composição de equilíbrio da liga na superfície, já que a diferença entre a energia de superfície da Pt e do Cu é bastante grande ($\gamma_{Pt} - \gamma_{Cu} = 670 \text{ erg/cm}^2$) (11).

A Figura 2.10 mostra os espectros Auger das superfícies limpas da platina e cobre puros (8). Na figura 2.11 podemos observar os espectros Auger das superfícies limpas e já recristalizadas da $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) e $Pt_{.98} Cu_{.02}^{(111)}$. Observamos claramente as transições Auger da Pt e do Cu compreendidas dentro do intervalo de energia de 30-1030 eV. As Amostras foram excitadas com um feixe primário de 5000 eV e a corrente $I(E)$ detectada foi modulada por um sinal senoidal com frequência 17KHz e amplitude 5Vpp.

O bombardeamento com íons de argônio causa uma remoção preferencial do Cu, o que permite obter uma pequena variação na concentração do cobre sobre a superfície da amostra. A variação da composição superficial causada pelo bombardeamento de íons de Ar^+ é mostrado na figura 2.12. A figura 2.12- b é um espectro Auger da $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110), logo após erosão iônica e pode ser considerada como um espectro Auger da Pt pura. Já na figura 3.12- a temos o espectro Auger das superfícies (110) de $Pt_{.98} Cu_{.02}$ após ter atingido a composição de equilíbrio, aparecendo as linhas Auger da Pt e do Cu.

A composição de equilíbrio das faces (110) e (111) foram determinadas utilizando-se a equação (2.3) onde se substituiu as intensidades pico a pico das li

nhas Auger em 235eV para a Pt e 920 eV para o Cu. Não utilizamos a linha em 60 eV do Cu, mais ^{sensível} à superfície, por ela estar superposta a outra linha Auger de Pt. Encontramos uma composição atômica, de Cu na superfície da amostra Pt_{0.98} Cu_{0.02} de $(8 \pm 2)\%$ at. Este resultado está em bom acordo com os obtidos em estudos recentes efetuados em superfícies de ligas Pt-Cu com composição de volume / similares às que estudamos (10,12 e 34).

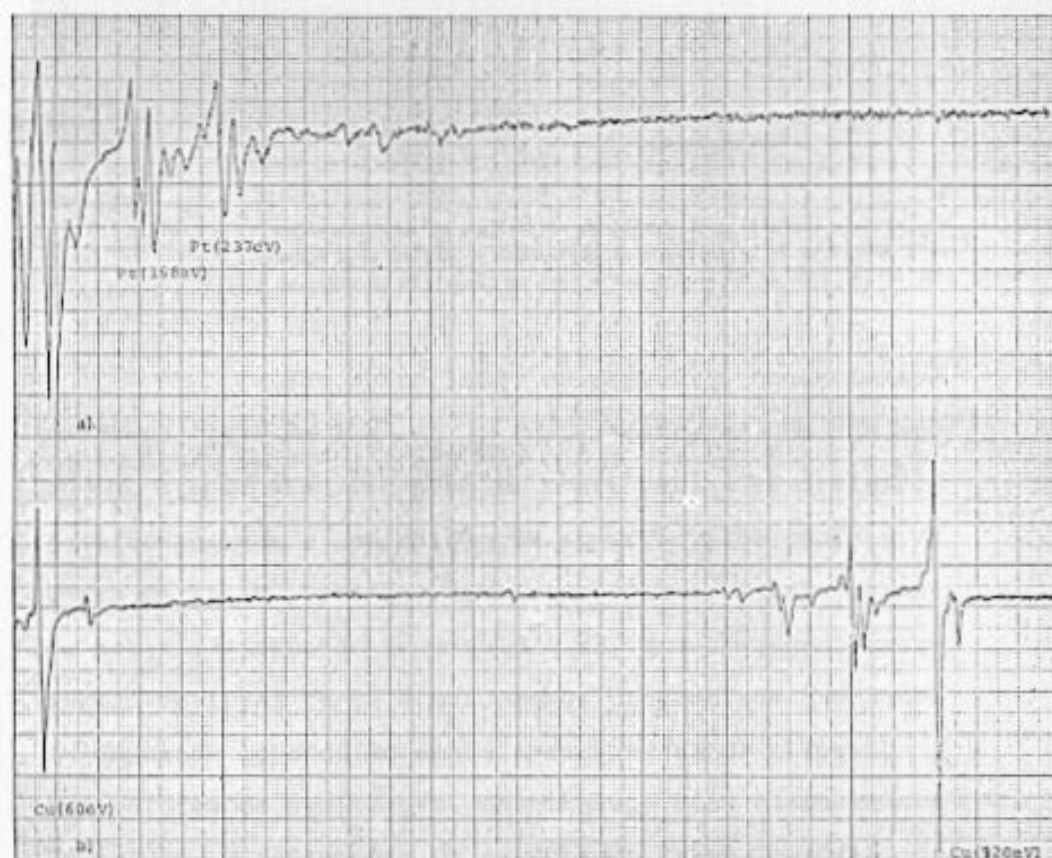


FIGURA 2.10 Espectro Auger da superfície de a) Pt puro e b) Cu puro. Os espectros foram feitos com um feixe de elétrons de 5keV e uma modulação de 5Vpp. A largura do espectro é de 30 a 1035eV.

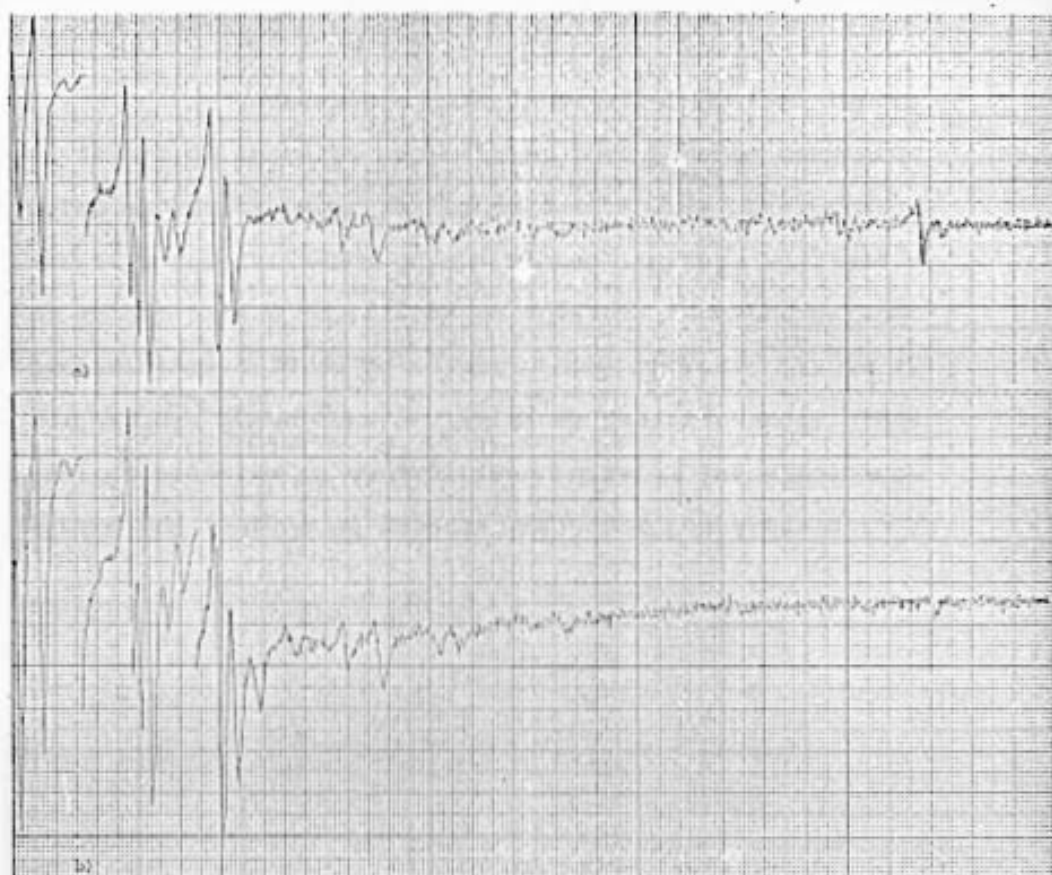


FIGURA 2.11 Espectro Auger da superfície da a) $Pt_{.98}Cu_{.02}$ (110) 1X3 e b) $Pt_{.98}Cu_{.02}$ (111) 1X1, ambos após atingir a composição de equilíbrio. Os espectros foram feitos com um feixe de excitação de 5keV e uma modulação de 5Vpp, entre 30 e 1030eV.

Por outro lado, os espectros Auger da superfície (111) da liga $Pt_{.98}Cu_{.02}$ mostraram que não houve segregação significativa de cobre para a superfície. Verificamos que a composição de superfície de cobre é // cerca de 2% at., próxima àquela de volume. E interessante notar que segundo Langeveld (13), a segregação superficial em ligas Pt-Cu é muito menos pronunciada que aquela esperada levando em conta apenas a grande diferença / dos calores de sublimação. Entretanto, fica claro em nosso estudo, a influência da orientação cristalográfica na segregação de cobre para a superfície em ligas $Pt_{.98}Cu_{.02}$.

Tivemos o cuidado em eliminar toda impureza adsorvida sobre a superfície, como podemos constatar pelos espectros Auger da Figura 2.11 e 2.12. Entretanto/ existe a possibilidade de que alguma impureza segregue / do volume para a superfície do cristal. Encontramos como contaminante diluído no volume desta amostra, Si, em // quantidades quase fora do limite de detecção Auger. Todo silício presente na superfície do cristal foi eliminado, dentro dos limites de detecção AES, por bombardeamento /

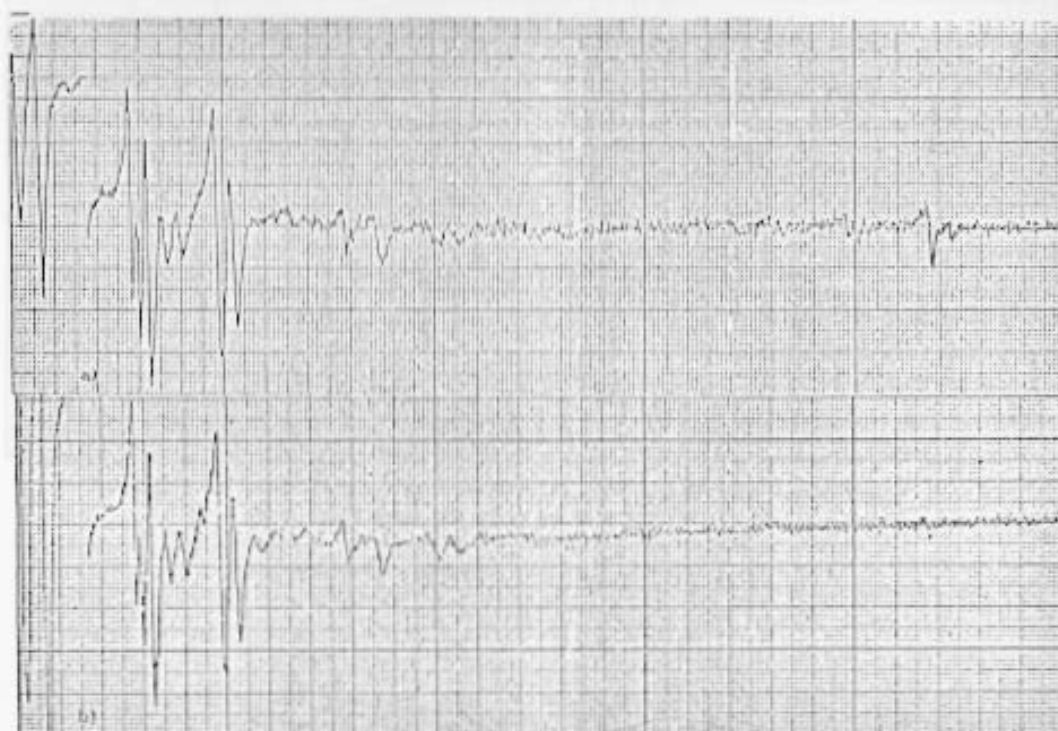


FIGURA 2.12 Espectro Auger da superfície $Pt_{0.98}Cu_{0.02}(110)$ a) com sua composição de equilíbrio e b) após ter sua superfície 'spetterada'. Estes espectros foram efetuados nas mesmas condições dos anteriores.

com íons de argônio. Mostramos na figura 2.13 um espectro Auger da $Pt_{.98}Cu_{.02}$ (110) com silício em sua superfície. O tempo de duração dos experimentos, após ser // completada a limpeza de superfície da amostra é menor / que o necessário para que ocorra uma contaminação da su- perfície, detectável por espectroscopia Auger.

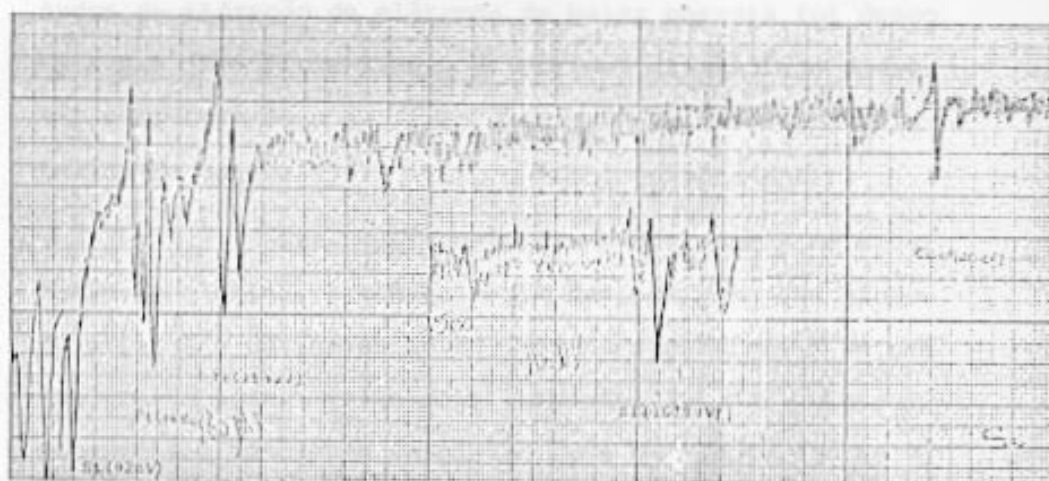


FIGURA 2.13 Espectro Auger da superfície $Pt_{.98}Cu_{.02}$ (110) após aquecimento a 800°C por 4 horas. Os picos em 52 e 1019 eV são devido à segregação do Si. Feixe de elétrons primários de 5keV, modulação de 5Vpp entre 30 e 1030 eV.

3. DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA (LEED).

3.1 INTRODUÇÃO

Utilizamos a difração de elétrons de baixa energia (LEED) para investigar a estrutura atômica / da superfície das amostras estudadas, seu comportamento / frente à quimissorção de CO e monitorar a limpeza das su / perfície estudadas.

Um dos resultados mais importantes nos es / tudos de difração de elétrons de baixa energia foi desco / brir que superfície limpas de sólidos cristalinos podem / ter estrutura de superfície diferente da estrutura cris / talina de volume (36).

Uma compreensão das propriedades de super / fície da platina, o conhecimento das posições dos átomos do cristal e dos gases adsorvidos na superfície é um pre / -requisito para estudos mais completos que nos permitam / compreender fenômenos complexos como os envolvidos em // quimissorção e catálise.

A face orientada (110) limpa de metais ca / taliticamente importantes com a Pt, Ir e Au exibem uma / reconstrução de sua superfície que é caracterizada por / um diagrama LEED 1×2 (23, 37 e referências lá contidas) / ao invés de 1×1 , a estrutura de volume. Tem sido aceito / que a reconstrução 1×2 da face (110) é uma propriedade / intrínseca destes metais. Além disso, estas superfície / apresentam novas reconstruções, reversíveis, em função / de quimissorção de gases ou tratamento térmico.

Ligas deste elementos são de particular / interesse, por podemos observar a influência do segundo / constituinte da liga sobre sua estrutura cristalina de / superfície. Estudamos com a difração de elétrons de baixa energia as faces orientadas (110) e (111) da liga bi-metálica monocristalina $Pt_{.98} Cu_{.02}$. Esta liga forma // uma solução sólida homogênea de dois metais fcc com o / cobre ocupando posições substitucionais. A face (111) não apresentou resultados diferentes dos da Pt (111) pura mas a face (110) mostrou-se alterar drasticamente, apresentando um diagrama de difração 1×3 , ao contrário do 1×2 / que apresenta a Pt(110) pura.

3.2. ASPECTOS BÁSICOS

O fenômeno básico envolvido nos estudos de difração de elétrons de baixa energia (LEED) é a interferência entre as ondas de elétrons espalhadas pela superfície de um sólido cristalino. Em 1924 de Broglie sugeriu que partículas tais com átomos, elétrons e neutrons possuam um caráter dual, exibindo tanto as propriedades de onda como as usuais de partícula. Ele propôs que o comprimento de onda λ , associado com estas partículas é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck e p é a momentum da partícula. As proposições de de Broglie foram confirmadas no famoso experimento em 1927 de Davisson e Germer, quando observaram a difração de elétrons que foram retro-espalhados da superfície de um cristal de níquel (17). Para um elétron com velocidade v e energia cinética E ,

$$p = mv = \sqrt{2mE} \quad (3.2)$$

resultando que

$$\lambda \text{ (Å)} = \left(\frac{150.4}{E \text{ (eV)}} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

é o comprimento de onda para elétrons (em Å) que possuem energia cinética E (em eV). Constatamos pela equação (3.3) que, com baixas energias do feixe de excitação primário (20 - 200 eV), o comprimento de onda dos elétrons é da mesma ordem de grandeza que o parâmetro de rede dos cristais, permitindo que seja possível obter feixes difratados.

Na Figura 3.1 apresentamos gráfico da percentagem dos elétrons elásticamente espalhados pela superfície da platina com função da energia do feixe de elétrons incidente (17), onde observamos uma alta eficiência para elétrons de baixa energia e, // portanto, de pouca penetrabilidade dentro do sólido.

Os átomos de um cristal estão arranjados/ em uma rede regular e espalham as ondas de elétrons em / fase e com feixes bem definidos que formam o diagrama de difração. Devido ao forte espalhamento elástico e ine-/ lástico, os elétrons lentos (20-200 eV) utilizados em LEED penetram somente cerca de 3 a 5 camadas atômicas a- dentro à superfície do sólido e além disto possuem um li- vre cominho médio pequeno (figura 2.1), além do qual o-/ corram colisões inelásticas. Por isso, a difração de ele- trons de baixa energia é muito sensível à superfície /-/ prestando-se não somente para estudá-la intrinsecamente, / mas também para o estudo de camadas de gases adsorvidos sobre a superfície (28).

Vários processos de espalhamento podem // ser identificados na distribuição de energia dos elétron secundários que retorna de uma superfície bombardeada // por elétrons. Como vimos no capítulo anterior (figura 2. 2.), uma parte dos elétrons do feixe incidente retroespa- lha elásticamente segundo certos ângulos que obedecem às leis de difração. Mostramos na figura 2.3 um espectro da distribuição de energia $N(E)$ dos elétrons secundários e- mitidos da superfície (110) da $Pt_{.98}Cu_{.02}$ para uma ener- gia do feixe de elétrons de $E_0 = 100\text{eV}$.

Os elétrons difratados elásticamente pela amostra voltam em direção ao aparelho de difração de elétrons de baixa energia (figura 3.2). O feixe difratado elásticamente é acelerado em direção à tela fluorescente e seu impacto produz o diagrama de difração. A maior parte dos elétrons incidentes são espalhados inelasticamente. Este fluxo de elétrons espalhados inelasticamente é impedido de chegar à tela fluorescente pelos potenciais adequados das grades que estão defronte à tela fluorescente. Os elétrons espalhados elásticamente passam através desta barreira de potencial e então são fortemente acelerados. Ao incidirem sobre o coletor fluorescente produzem pontos luminosos os quais, compõem o diagrama de difração, que corresponde à rede recíproca do cristal.

Basicamente existem dois tipos de instrumentos LEED. O difratômetro, composto de um copo de Faraday ou uma eletro-multiplicadora, permite medir a intensidade e a posição do feixe de elétrons difratados. Com ele podemos obter informações estruturais mais precisas. Outro, o coletor semi-esférico fluorescente, com abertura de 120° , permite-nos observar simultaneamente todos os elétrons elásticos espalhados sob seu ângulo sólido. É com este tipo de aparelho (figura 3.2), que obtivemos os diagramas de difração de nossos cristais. Utilizamos os diagramas de difração obtidos com LEED restringindo-nos ao estudo da geometria destes diagramas e a uma análise qualitativa das intensidades e forma dos feixes refletidos.

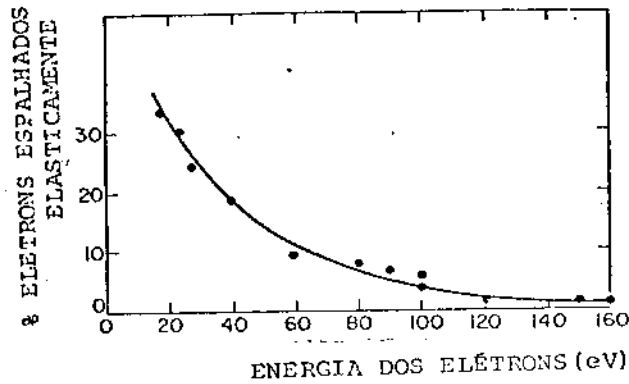
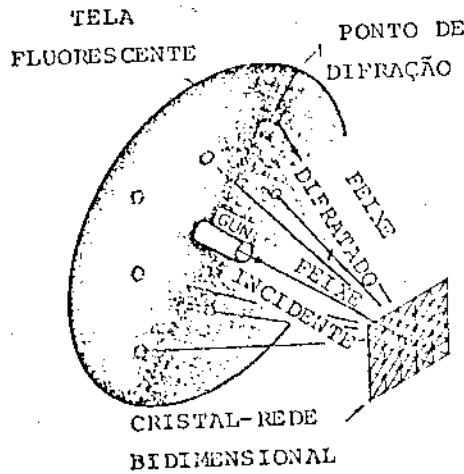
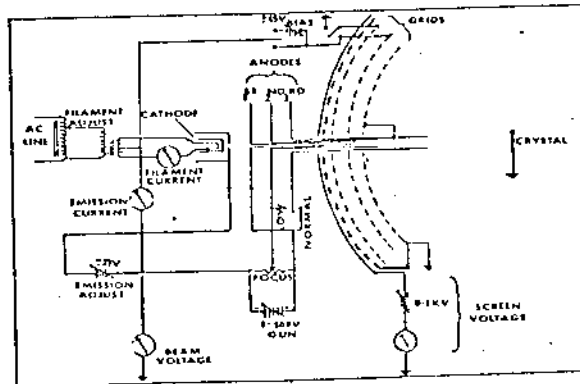


FIGURA 3.1 Percentagem dos elétrons espalhados elásticamente como função da energia dos elétrons incidentes.



b)

FIGURA 3.2 a) Esquema do dispositivo de difração de elétrons de baixa energia com quatro grades e b) representação da formação do diagrama de difração na tela fluorescente.

A nomenclatura que utilizamos para os diagramas de difração relaciona a estrutura cristalina da superfície com a estrutura cristalina de volume do cristal. A célula unitária de volume do sólido possui uma // estrutura chamada 1×1 . A estrutura de superfície com a // mesma célula unitária de volume é também chamada estrutura 1×1 . Entretanto, nem sempre a periodicidade da superfície é igual à do volume, devido, por exemplo, a distorções, reconstruções ou átomos adsorvidos. Quando a estrutura da superfície é caracterizada por uma célula unitária que são múltiplos inteiros da célula unitária de volume, ela é descrita por sua multipletude em cada uma das // direções dos vetores unitários no plano.

Se a célula unitária da estrutura de superfície é duas vezes maior que a célula unitária de volume em uma das direções dos vetores unitários e noutra, é igual à de volume, esta superfície é designada 1×2 .

Para os nossos objetivos é suficiente a // avaliação da geometria do diagrama de difração e uma análise qualitativa da intensidade das reflexões. Estamos interessados em saber se houve reconstrução superficial // intrínseca à superfície, ou devido à quimissorção de gases ou ainda devido à variações de temperatura. Queremos também manter um controle sobre a estrutura cristalina // de superfície observando se ela mantém-se inalterada durante os experimentos de dessorção térmica programada e quais alterações ocorrem na estrutura de superfície devido à quimissorção de gases.

3.3. EXPERIMENTAL

Utilizamos um sistema LEED, com quatro // grades, fabricado pela Varian. O canhão de elétrons esta inserido dentro do sistema de forma que a incidência do feixe primário é perpendicular à amostra. A pressão base na câmara de UHV foi de 2×10^{-10} Torr. As amostras foram / estudadas por LEED, após terem suas superfícies consideradas limpas, dentro do limite de detecção de espectroscopia Auger. A energia do feixe de elétrons primário utilizada para obter os diagramas de difração foi da ordem de 60eV. Nesta condições, podemos considerar superfície as últimas quatro camadas atômicas das amostras.

3.4. RESULTADOS.

As superfícies orientadas (110) e (111) da $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ foram estudadas por difração de elétrons de baixa-energia concomitante aos estudos efetuados com espectroscopia de elétrons Auger e dessorção térmica programada. Após caracterizar as amostras por AES observamos a geometria de seus diagramas de difração, antes de iniciar os espectros de dessorção térmica.

Assim como outras superfícies orientadas na direção (110), Pt, Au e Ir, a superfície (110) da lida monocristalina $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ apresentou uma superfície/reconstruída com célula unitária diferente daquela de volume do cristal.

A superfície (110) da Platina pura tem -/ uma estrutura cristalina de superfície, à temperatura ambiente, limpa e após recristalização, caracterizada por um diagrama de difração 1×2 (22, 37-39). Isto significa/ que o comprimento da célula unitária desta superfície é duas vezes maior na direção de um dos eixos principais / enquanto que no outro continua com as mesmas dimensões. O diagrama LEED 1×2 mostra uma dupla periodicidade na direção (100).

Atualmente existe razoável acordo que a / reconstrução 1×2 de superfície (110) da Pt, Au e Ir, são propriedades intrínsecas destes metais. Este estado re-/ construído é estável enquanto a superfície permanece limpa, sem impurezas ou gases adsorvidos (22). Vários mode

los foram propostos para decrever a reconstrução destas/ superfícies (37 e ref. contidas), não havendo acordo sobre qual modelo adotar.

Mostramos na figura 3.3 uma vista lateral e de topo da superfície (110) 1x1 não reconstruída e, da superfície (110) 1x2 cujo modelo de reconstrução é o proposto por Bonzel e Ferrer (37).

A adição de cobre à platina orientada na direção (110) (com concentração homogênea de volume 2% / atômico de Cu) alterou drasticamente o arranjo cristalinos dos átomos na superfície monocristalina da liga, o / que não aconteceu com a superfície orientada na direção/ (111). A superfície orientada (110) da liga monocristalina $Pt_{.98} Cu_{.02}$ exibiu reconstrução de sua superfície / que é caracterizada por um diagrama de difração LEED 1x3. Sugerimos que este novo estado de reconstrução da platina, quando em liga com cobre, tem sua origem devido à -/ presença de Cu na superfície da amostra (110). Na figura/ 3.4 mostramos um esquema dos diagramas de difração da Pt (110) 1x2 e $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) 1x3.

O diagrama LEED obtido após amostra $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) ter sido exposto ao bombardeamento de íons, / retirando-se preferencialmente o cobre da superfície até se obter uma superfície quase pura dentro dos limites de detenção AES (figura 2.12), seguido de um rápido annealing a baixa temperatura, apresentou uma estrutura 1x2 como o esperado para uma superfície Pt (110) de um cristal puro (figura 3.4-b). Isto vem comprovar a hipótese de que a /

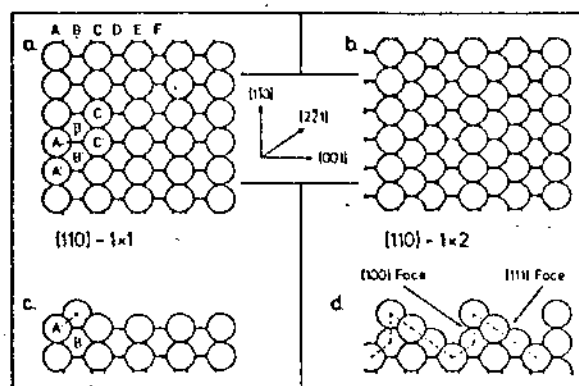


FIGURA 3.3 Modelo da estrutura cristalina de uma superfície (110) 1x2 e 1x1 vista de cima (a e b) e lateralmente (c e d).

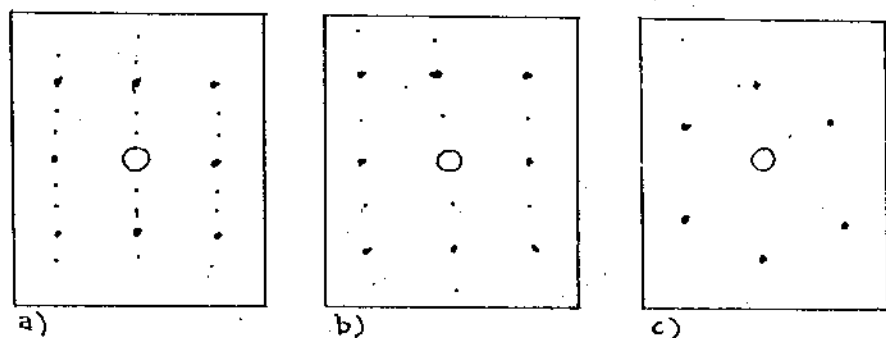


FIGURA 3.4 Esquema dos diagramas de difração LEED vistos na tela fluorescente: a) Pt_{0.98}Cu_{0.02} (110) 1x3, b) Pt_{0.98}Cu_{0.02} (110) 1x2 - após 'sputtering' ou segregação de Si e c) Pt_{0.98}Cu_{0.02} (111) 1x1.

presença de "overlayers" de cobre sobre a superfície (110) da Pt induz um novo estado de reconstrução caracterizado por diagramas de difração 1×3 .

A presença de impurezas na superfície (110) como o Si, inibe o aparecimento da estrutura 1×3 . Como / vimos no capítulo anterior (figura 2.13), nossa amostra / apresenta traços de Si, quase fora de limite da detecção AES. O Si da superfície foi eliminado através de "sputtering". Entretanto, estudamos com LEED a superfície (110) quando esta apresentava Si na sua superfície. Nestas condições obtivemos um diagrama da difração 1×2 para a superfície (110) da $Pt_{.98} Cu_{.02}$ com traços de silício sobre sua superfície (figura 3.4-b). Concluimos que a presença do Si sobre a superfície da liga inibe que a superfície se reconstrua para a estrutura 1×3 , estabilizando na estrutura cristalina de superfície da Pt(110) - / pura.

A superfície $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) 1×3 exposta à adsorção de CO à temperatura ambiente, não apresentou um diagrama de difração ordenado que pudesse ser observado. Este resultado se contrapõe ao obtido para a Pt(110) pura (23 e 40) que quando exposta à adsorção de CO a 300K apresenta um diagrama de difração com geometria / 1×1 com um fundo intenso. Obtivemos este mesmo resultado para a superfície (110) "sputterada", o que denota mais um processo que sofre alterações devidas à presença de cobre no cristal.

Em oposição aos resultados obtidos para a

superfície (110), a superfície orientada (111) da liga / Pt.₉₈ Cu.₀₂ não apresentou resultados diferentes dos // observados para a superfície (111) da Pt pura. A Pt(111) pura não apresenta reconstrução de sua superfície. O diagrama de difração desta superfície esta de acordo com o / previsto a partir da periodicidade do plano (111) da Pt / (36). Obtivemos este mesmo resultado, um diagrama de difração com geometria 1x1, para a superfície (111) da liga Pt.₉₈ Cu.₀₂ , como mostrado na figura 3.4-c.

A estrutura de superfície desta face não / mostrou alterar-se frente à adsorção de CO à temperatura ambiente até a cobertura de saturação.

4. DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA (TDS).

4.1 INTRODUÇÃO

Entendemos por dessorção a ruptura da ligação de adsorção e a remoção de uma espécie adsorvida / sobre uma superfície. Este processo pode ser alcançado / por diferentes caminhos. Dentre as técnicas utilizadas / para a obtenção de informações sobre a superfície de metais e sua interação com gases adsorvidos, o método da / dessorção térmica programada (TDS-Thermal Desorption -// Spectroscopy) é um dos mais utilizados e esta entre os / que tem mais contribuído para a compreensão dos mecanismos de dessorção e adsorção de gases sobre a superfície / de metais. A utilização de TDS para o estudo de dessor- / ção de gases adsorvidos envolve a ruptura de ligação entre a superfície e o gás, resultando em um procedimento / destrutivo da camada de gases adsorvidos não modificando a superfície da amostra, a menos de possíveis reconstruções da estrutura cristalina de superfície.

Quando a temperatura da amostra é tal que as espécies adsorvidas começam a ter energia acima da / energia de dessorção, dentro de uma distribuição de Maxwell, elas podem deixar a superfície. Um experimento de dessorção térmica programada consiste em aquecer continuamente uma amostra e detectar a taxa de dessorção do gás anteriormente adsorvido como função da temperatura / da amostra. A detecção do gás dessorvido da amostra é / efetuada através de um espectrômetro de massa, sintoniza

do na massa molecular do gás em questão, cuja corrente é proporcional à pressão do sistema. A curva resultante -/ deste experimento, pressão x temperatura, é chamada de / 'espectro de dessorção'. A análise dos espectros de des-/ sorção é baseada no tratamento dado por Redhead à equa-/ ção de taxa de dessorção deste sistema. Utilizando este/ método determinamos a energia de ativação de dessorção e o fator pré-exponencial dos Estados de dessorção de CO em Pt.₉₈ Cu.₀₂ (110) o Pt.₉₈ Cu.₀₂ (111).

Como a adsorção em superfícies metálicas/ limpas é geralmente em processo não ativado (41) a ener- gia de ativação de dessorção é uma boa aproximação para/ o calor de adsorção. Ainda, para processos não dissociati- vos, que é a nosso caso, o calor de adsorção é igual à energia de ligação de espécie adsorvida. Assim, a dessor- ção térmica programada permite obter, em primeira aproxi- mação, a energia de ligação de adsorção. Além disso, um resultado bastante importante, é que determinamos o núme- ro de sítios de adsorção que ocorrem para um determinado sistema gás-superfície. Estes estados diferentes de ad-/ sorção podem ter origem devido a efeitos interacionais / entre as espécies adsorvidos ou são estados de adsorção/ distintos. Cada um destes estados possuem uma energia de ligação diferente, o que não nos permite falar indis-/ tintamente em energia de ^{ligação} ~~ligação~~ de um determinado sis- tema gás- superfície (42).

4.2. TRATAMENTO DOS ESPECTROS DE DESSORÇÃO.

Em um experimento de dessorção térmica // programada o resultado final é uma curva a qual chamamos espectro de dessorção. Desta curva somos capazes de obter dados acerca da quantidade de gás dessorvido da superfície e informações acerca de seus parâmetros cinéticos. Se a curva de aquecimento da amostra, a relação temperatura x tempo, for adequadamente controlada podemos obter informações de vários parâmetros envolvidos no processo de dessorção, entre eles 1) o número das várias fase que dessorvem, 2) a população relativa de cada fase individualmente, 3) a energia de ativação de dessorção, 4) o / fator pré-exponencial e 5) a ordem da reação para cada / uma das fases.

A taxa de dessorção de gases adsorvidos / (moléculas ou átomos dessorvidos por unidade de tempo e por unidade de área) dada por

$$R_d = - \frac{dN}{dt} \quad (4.1)$$

é usualmente escrita, como é feito em cinética-química, / por uma equação de Arrhenius. Para a dessorção de uma / espécie adsorvida sobre a superfície em um determinado / estado, ela fica escrita como

$$-\frac{dN}{dt} = N^n K_n = N^n v_n \exp (-E_n/RT) \quad (4.2)$$

onde K_n é a constante de velocidade para o processo de / dessorção, n é a ordem formal do processo, v_n é o fator pré-exponencial, R a constante dos gases, T a temperatura na qual ocorre a dessorção e E_n é a energia de ativa

ção de dessorção do processo.

A dependência da cobertura dos gases adsorvidos esta contida no fator N^n e a dependência da temperatura esta no termo exponencial, o que faz o processo de dessorção ser muito sensível à temperatura.

Numa interpretação simples desta equação o termo N^n que da a cobertura é produzido pelo número de espécies que dessorvem do estado quimissorvido em questão, o fator pré-exponencial ν_n é identificado com a frequência de tentativas que as espécies envolvidas no processo, por algum mecanismo, tentam deixar a superfície sendo que o número relativo destas espécies que possuem um mínimo de energia necessária para que o processo ocorra é dado pelo termo exponencial.

O processo de dessorção térmica de espécies adsorvidas sobre uma superfície metálica é uma reação mais complexa que as tratadas usualmente pela cinética química, pois envolve uma sequência de processos microscópicos difíceis de serem tratados individualmente, e que não transparecem facilmente nesta nossa descrição macroscópica e que, portanto, impedem de se estabelecer uma correspondência simples entre a ordem da reação e o mecanismo pela qual ela ocorre. Varias situações podem ocorrer resultando em processos de dessorção cuja ordem pode ser integral ou até mesmo fracional (43).

Adotamos para o estudo de nossas curvas de dessorção o método desenvolvido por Redhead(4.4).

4.3. DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA

Método de Redhead

Somente três equações são necessárias para descrever a dessorção de um único gás de uma amostra em estudo, permitindo acesso aos vários parâmetros que descrevam o sistema.

A primeira delas é um balanço de massa na superfície da amostra, descrita pela equação de Arrhenius (2), ou seja

$$R_d = \frac{-dN}{dT} = N^n V_n \exp(-E_d/RT) \quad (4.2.)$$

Outra, é a função que rege a temperatura/na amostra como função do tempo,

$$T = T(t) = T_0 + \beta t \quad (3) \quad (4.3.)$$

e a terceira é um balanço de massa da fase gasosa, ou seja, do gás que rodeia a amostra, parte dele dessorvido / dela, bombeado a uma velocidade constante e tendo um tempo de vida médio na fase gasosa igual a τ . Esta equação/que conecta a taxa de dessorção com a pressão parcial do sistema é escrita como

$$\frac{dN_g}{dT} = AR_d - \frac{N_g}{\tau} \quad (4.4.)$$

4.3.1. DETERMINAÇÃO DA COBERTURA DE GASES ADSORVIDOS.

Para encontrarmos a cobertura de gases adsorvidos em função dos parâmetros de velocidade da rea-/
ção de dessorção, devemos interligar a taxa de dessorção R_d com a pressão P do sistema em torno da amostra, resul-/
tante do processo de dessorção no sistema de vácuo. Num sistema de vácuo de volume V (lt) , bombeado a uma velo-
cidade constante S (lt/seg) no qual entra gás a uma ta-
xa constante Q (torr. lt/seg) a equação de bombeamento //
deste sistema é dada por

$$\frac{dP}{dt} = \frac{KT}{V} \frac{dN_g}{dt} = \frac{Q}{V} - \frac{SP}{V} \quad (4.5)$$

onde P é a pressão no sistema, N_g é o número de átomos /
ou moléculas nele contidas e K é a constante da Boltzmann.

Assumimos para o nosso sistema, o que é /
experimentalmente viável, que a velocidade de bombeamen-
to é constante, não existe adsorção de gás pelas pare-/
des do sistema e nem readssorção de gás pela amostra. O
volume do sistema permanece constante e não existe qual-
quer outra admissão de gás para dentro do sistema que -/
não seja devida à dessorção de gás da superfície da amos-
tra.

Antes de dar início ao processo de dessor-
ção, a pressão base do sistema P_o se encontra em equili-
brio, de forma que

$$Q_o = S P_o \quad (4.6)$$

Durante o processo de dessorção a taxa de dessorção, R_d deve ser igual à taxa de remoção de gases/ do sistema pelas bombas mais a taxa de aumento de gases dentro do Sistema. Assim, podemos escrever que:

$$AR_d(t) = \frac{S \Delta P}{KT} + \frac{V}{KT} \frac{dP}{dt} \quad (4.7.)$$

onde A é a área da amostra e $\Delta P = P - P_0$ é o aumento de pressão de base. Fazendo

$$\Delta P = P^* = P - P_0$$

reescrevemos (7) como

$$\frac{dP^*}{dt} + \frac{P^*}{\tau} = a R_d(t) \quad (4.8)$$

onde

$$\tau = \frac{V}{S} \quad \frac{P_f}{P_i} = \exp\left(-\frac{St}{V}\right) \quad (4.9)$$

é o tempo característico de bombeamento do sistema ou o/ tempo de vida das moléculas gasosas e

$$a = \frac{AkT}{V} \quad (4.10)$$

é uma constante.

A taxa de dessorção, R_d pode ser obtida-
de duas maneiras diferentes, a partir da equação (8). -/
Existem dois casos limites de interesse, embora existam
tratamentos para os casos intermediários (44) - Vamos con-
siderar somente os seguintes:

1) Para pequenas velocidades de bombeamento ou para um /
sistema fechado ($S \rightarrow 0$), isto é, para tempo característico
de bombeamento grande ($\tau \rightarrow \infty$) comparado ao tempo de /
aquecimento da amostra, o segundo termo do lado esquerdo
de (8) ^(4.6) pode ser negligenciado, resultado uma taxa de //

dessorção proporcional à primeira derivada da pressão com o tempo:

$$R_d(t) \propto \frac{dP}{dt} \quad (4.11)$$

Esta condição pode ser satisfeita de forma aproximada num sistema real quando a duração de um processo de dessorção é curta quando comparada com o tempo/característico de bombeamento τ . Na maioria dos sistemas/esta condição é obtida quando a taxa de aquecimento de amostra é da ordem ou maior que 10^3 K/seg;

2) No outro extremo, que é a condição mais comumente utilizada e facilmente obtida nos sistemas atuais de UHV, onde se tem grandes velocidades de bombeamento, o tempo característico de bombeamento se torna mínimo ($\tau \rightarrow 0$).

Nestas condições podemos desprezar o primeiro termo do lado esquerdo de (8) e a taxa de dessorção se torna proporcional à pressão

$$R_d(t) \propto (a \tau)^{-1} P \quad (4.12)$$

Neste caso a equação (13) fica satisfeita para taxas de aquecimento da amostra não excessivamente grandes e a curva de dessorção pressão x tempo pode ser utilizada diretamente para a obtenção da taxa de dessorção R_d .

O número de moléculas adsorvidas que desorvam durante o processo de dessorção é determinado através de $\frac{(4.11)}{(4.12)}$ e $\frac{(4.11)}{(2)}$, para $\tau \rightarrow 0$, resultando:

$$R_d = - \frac{dN_s}{dt} = (a \tau)^{-1} P \quad (4.13)$$

Integrando esta equação para $t=0$ até $t=\infty$, obtendo

$$N_{os} = \left(\frac{AKT}{S} \right)^{-1} \int_0^{\infty} P dt \quad (4.14)$$

Para que esta equação esteja correta deve ser assegurada que o fator proporcionalidade permaneça constante, o // que ~~exige~~ ^{exige} uma velocidade de bombeamento constante, ao me- nos durante a duração de um processo de dessorção.

A integral em ^(4.14) (14) é igual à área sob a / curva de dessorção térmica. Se a pressão do sistema é me- dida através de um espectrômetro de massa, seu sinal I é proporcional à pressão P. De fato, o que medimos é a cur- va I versus T, de forma que (4.14) pode ser reescrita / como:

$$N_{os} = \mathcal{E} \left(\frac{AKT}{S} \right)^{-1} \int_0^{\infty} I dt \quad (4.15)$$

ou

$$N_{os} = \mathcal{E} \left(\frac{AKT}{S} \right)^{-1} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} \int_0^{\infty} I dT \quad (4.16)$$

onde $\mathcal{E}$ é uma constante instrumental de proporcionalidade entre P e I.

É possível determinar a cobertura superfi- cial relativa a partir da área sob o pico de dessorção. A cobertura relativa θ_i é a população superficial N_s divi- dida pela população superficial de saturação $N_s^{M\acute{a}x}$ para/ uma dada superfície onde se absorve gás até que haja um ocupação total dos sítios disponíveis para adsorção.

Desta forma,

$$\theta_i = \frac{N_s^i}{N_s^{m\acute{a}x}} = \frac{\int_0^{\infty} I_i dt}{\int_0^{\infty} I^{m\acute{a}x} dt} = \frac{A'_{rec,i}}{A'_{rec,m\acute{a}x}} \quad (4.17)$$

4.3.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE UM ESPECTRO DE DESSORÇÃO TÉRMICA

Se admitimos que a energia de adsorção E_d e o fator pré-exponencial ν são independentes da cobertura, podemos determinar estes parâmetros cinéticos. Veremos que para baixas coberturas esta aproximação é válida mas à medida que a cobertura aumenta ela passa a influenciar de forma mais acentuada os valores das energia de ativação de dessorção e do fator pré-exponencial. Neste estudo, nos limitamos às baixas coberturas, onde evitamos a dependência de E_d e ν da cobertura de gás adsorvido.

Assumimos também que não ocorre readsorção de espécies dessorvidas e nem adsorção e dessorção / de gases pelas paredes do sistema já que tais efeitos / são desprezíveis, para condições experimentais adequadas. De fato, fases diferentes quimissorvem normalmente em ordem decrescente de suas energias isto é, a fase de mais alta energia de ativação de dessorção é ocupada em primeiro lugar, seguida em ordem pelas fases de menor energia. Já durante o processo de dessorção, estas fases / são dessorvidas em ordem crescentes de suas energias. / Quando uma fase particular está dessorvendo, as outras / de mais alta energia ainda não o fazem e estão com todos os seus sítios de adsorção já preenchidos, impossibilitando a readsorção das espécies que dessorvem.

Tomando a equação 4.2 para velocidades / de bombeamento muito grandes ($T \rightarrow 0$) e para uma curva de

aquecimento da amostra (eq.4.3) seguindo um programa linear de temperaturas:

$$T = T_0 + \beta t \quad (4.3)$$

o pico do espectro de dessorção ocorre quando a taxa de dessorção é máxima e podemos determina-lo fazendo:

$$dR_d/dT = 0.$$

Portanto, o máximo da curva do espectro de dessorção ocorre quando

$$\frac{dR_d}{dT} = \frac{d}{dt} \left(-\frac{dN}{dt} \right) = -\beta \frac{d^2 N}{dT^2} = 0 \quad (4.18)$$

onde

$$\frac{dN}{dT} = \frac{-\nu_n}{\beta} N^n \exp(-E_n/RT) \quad (4.19)$$

Resolvendo a equação (4.18) encontramos que:

$$\frac{E_{d1}}{RT_m^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp(-E_{d1}/RT_m) \quad \text{para } n=1 \quad (4.20)$$

e

$$\frac{E_{d2}}{RT_m^2} = N_{s0} \frac{\nu_2}{\beta} \exp(-E_{d2}/RT_m) \quad \text{para } n=2 \quad (4.21)$$

onde N_{s0} é a cobertura inicial da superfície para a temperatura máxima do espectro de dessorção $T = T_m$. A equação 4.18 possui validade geral podendo ser resolvida para reações que possuam eventualmente ordem superior a dois. Ressaltamos que para reações cuja ordem é maior que um, ou seja $n > 1$, o máximo do espectro de dessorção T_m depende da cobertura inicial de gases adsorvidos N_0 .

4.3.3. Ordem da reação de um Processo de Dessorção

Térmica.

Para determinarmos os parâmetros cinéticos E_d e $\dot{V}$ num espectro de dessorção devemos poder determinar a ordem n da reação, a partir do próprio espectro de dessorção ou por outros métodos que permitam acesso a este parâmetro.

A ordem(n) do processo de dessorção aparece na equação de arrhenius que é a equação do balanço de massa na superfície da amostra.

De acordo com as equações (4.20) e (4.21) quando se mantém β constante e se varia a cobertura inicial de gás adsorvido, para cada espectro de dessorção / o máximo do pico de dessorção se mantém constante com a temperatura para um processo cuja cinética seja de primeira ordem ($n=1$) e T_m decresce com a temperatura para / um processo de segunda ordem ($n=2$), dependendo portanto / da cobertura inicial (45). Isto seria suficiente para determinar a ordem da reação se não fosse pelo fato de que quando os parâmetros cinéticos dependem da cobertura, // $E_d = E_d(N_s)$ e $\dot{V} = \dot{V}(N_s)$, mesmo para um processo de primeira ordem, T_m varia com N_{so} .

Pela análise da forma do espectro de dessorção também temos acesso à ordem do processo de dessorção. A comparação das curvas experimentais com as previstas teoricamente nos permite decidir sobre a ordem da // reação (44). A reação de segunda ordem é aproximada a um

cossenohiperbolico, o que facilita a comparação dos espectros.

Existem outros métodos para se determinar a ordem de um processo de dessorção térmica, mas sua utilização fica restrita, a processos onde E_d e V são independentes da cobertura da superfície ou a análise é efetuada para pequenas coberturas superficiais quando os parâmetros cinéticos dependem muito fracamente da cobertura (46).

Podemos entretanto determinar a ordem da reação através de informações químicas auxiliares. Se o processo de adsorção e dessorção é molecular a ordem esperada da reação é um ($n=1$) e para um processo de adsorção dissociativo a ordem esperada é dois ($n=2$). Podemos chegar a estas informações monitorando com um espectrômetro de massa as espécies de que dessorvem da superfície.

Este conjunto de métodos é suficiente para determinarmos a ordem da reação.

4.3.4. ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DESSORÇÃO E FATOR PRÉ EXPONENCIAL

Se E_d e $\bar{V}_0$ são independentes da cobertura N e considerando somente os casos usuais onde a ordem da reação é um ou dois, a temperatura T_m na qual a curva da taxa de dessorção apresenta um pico pode ser obtida a // partir das equações (4.20); para $n=1$ e (4.21) para $n=2$.

Reescrevendo estas equações de uma forma // mais adequada obtemos:

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{\bar{V}_1 R} \quad p/n=1 \quad (4.27)$$

e

$$\ln \frac{2 T_m^2 N_{so}}{\beta} = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{2 \bar{V}_2 R} \quad p/n=2 \quad (4.28)$$

Vemos que estas equações descrevem um reta $Y = ax+b$. Se construirmos um gráfico de $\ln 1/T_m$ versus $\ln (T_m^2/\beta)$ partir de uma série de experimentos onde β é variado, para uma mesma cobertura inicial de gás adsorvido, // obteremos uma reta cuja inclinação é R/E_d e ela intercepta o eixo ordenado em $\frac{R}{E_d} \ln(R/E_d)$. Portanto, a energia de // ativação de dessorção é encontrada a partir de $E_d = R/a$ o fator pré-exponencial $\bar{V}_1 = 1/a \exp(b/a)$. Este tratamento pode ser aplicado para processos de dessorção independen- tes da ordem da reação (47), ou seja, também é válido para $n=2$, a partir de um gráfico de $1/T_m$ versus $\ln (T_m^2/\beta)$. Para que se obtenha uma acuidade razoável nos resultados β deve ser variado pelo menos por duas ordens de grandeza (44).

Este método de análise dos dados de uma / experiência de dessorção térmica com curvas de aquecimen-
to programadas foi proposto inicialmente por Redhead e a
ele foram se introduzindo sucessivos melhoramentos. Ele/
permite que determinemos a cobertura relativa de gases /
adsorvidos, a ordem da reação, a energia de ativação de
dessorção e o fator pré-exponencial. Entretanto, estes /
dois últimos parâmetros cinéticos são dependentes da co-
bertura inicial de gases adsorvidos, fato que não pode //
ser negligenciado. Este método é aplicado com bons resul-
tados para cobertura superficiais pequenas.

4.4. EXPERIMENTAL

A forma que a amostra foi montada, os procedimentos de limpeza de sua superfície, medida de temperatura e aquecimento são os descritos anteriormente.

Após caracterizar a amostra por AES e // LEED ela foi posicionada na mesma linha do espectrômetro de massa quadripolar, de forma que as espécies que desorvem de sua superfície chegam através de um menor caminho ao espectrômetro. O espectrômetro de massa foi mantido sintonizado na massa molecular do CO. Seu sinal de saída I (P) é proporcional à pressão parcial de CO dentro da câmara de UHV.

Os experimentos com TDS iniciaram sempre com pressão base do sistema de UHV em 2×10^{-10} Torr. A velocidade de bombeamento do sistema para CO foi 307 lt/seg. Assim, a constante de tempo característica do bombeamento, foi suficientemente pequena para utilizarmos o método de Redhead $P/\tau \rightarrow 0$, onde a taxa de dessorção das espécies adsorvidas (CO) torna-se proporcional à sua pressão parcial.

Antes de obter cada espectro de dessorção permitimos a entrada de um fluxo de CO de alta pureza, ajustando sua pressão parcial dentro da câmara através de uma válvula de precisão. A exposição a que a amostra é submetida é controlada pela pressão parcial e a duração da exposição. Ela é medida em langmuir, onde $1L = 1 \times 10^{-6}$ Torr.seg.

A amostra é aquecida por radiação prove-

niente de um filamento em espiral de tungstênio, posicionado atrás da amostra. A taxa de aquecimento da amostra é controlado por um controlador programado de temperatura (8). Dispomos de nove taxas de aquecimento linear (β) diferentes com valores distribuídos em duas ordens de // grandezas.

Obtivemos dois tipos de conjuntos de espectros de dessorção. No primeiro deles, fixamos uma taxa de aquecimento intermediária e variamos a exposição / de CO que a amostra é submetida, indo desde coberturas / fracionárias até a cobertura de saturação de CO para a / face orientada em estudo. A cobertura de saturação é alcançada quando não ocorrer mais alterações no espectro / de dessorção.

Este experimento permite-nos determinar o número dos estados de adsorção e para qual cobertura eles são populados. Também podemos inferir a ordem de reação.

O segundo conjunto de espectros de dessorção é obtido com intuito de aplicar o método de Redhead / aos resultados, de forma obter a energia da dessorção e o fator pré-exponencial para um determinado estado de - / dessorção. Neste caso, escolhemos uma determinada exposição de CO (em Langmuir) que seja suficientemente pequena para a aplicação do método de análise de Redhead. Para / esta exposição, obtemos vários espectros de dessorção, / cada um deles com taxa de aquecimento da amostra diferente. A partir da temperatura do máximo de dessorção e da / taxa de aquecimento, para cada curva, podemos graficar / $1/T_m \times \ln (T_m^2 / \beta)$ de forma a obter $E_d = R/a$ e $\ln A = \ln a - E_d/a$ onde $R = 1.987 \text{ Kcal/mole}^\circ\text{K}$, a é a inclinação da curva e

b suas intersecção com o eixo y .

Este método permite que determinemos o fator pré-exponencial diretamente dos dados experimentais. Isto nos exige de ter que assumir um valor arbitrário/ para v para que possamos determinar a energia de ativação de dessorção, que é dependente do valor do fator pré-exponencial.

Em todas as exposições a CO que foram submetidas as amostras estudadas, elas se encontravam à temperatura inicial de 300°K.

Estudamos através TDS duas faces orientadas, (110) e (111) da liga $Pt_{.98}Cu_{.02}$. A face orientada/ na direção (110) foi estudada em ^{situações} três diferentes. Uma, com sua composição de equilíbrio, quando apresenta uma estrutura cristalina de superfície 1x3 e uma composição de Cu na superfície de 8% at. Segundo, após "Sputtering", quando há uma remoção preferencial de Cu da superfície, resultando uma superfície que podemos considerar "pura" dentro dos limites de detecção dos AES e apresentando uma geometria de superfície 1x2. Por último, a face (110) foi estudada quando sua composição era de equilíbrio, mas apresentando Si em sua superfície, segregado do volume. A face orientada na direção (111) foi estudada em sua // composição de superfície de equilíbrio.

4.5. RESULTADOS.

Alguns espectros de dessorção térmica em função da cobertura de Co adsorvido em Pt (110) pura, obtidos por Comrie e Bonzel, são mostrados na figura 4.1. Em ambos os espectros (a e b) a temperatura do cristal / durante a exposição foi mantida em 320 K. No primeiro / caso (a) a taxa de aquecimento β foi igual a 139K/Seg. / (39) e no segundo (b) igual a $\beta=6,79\text{K/seg}$ (49).

Um conjunto representativo de nossos espectros de dessorção térmica de $\text{CO/Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ (110) 1x3 limpa estão apresentados na figuras 4.2 e 4.3. Na figura 4.2 mostramos um conjunto de espectros de dessorção / onde mantivemos constante a taxa de aquecimento da amostra em um valor $\beta = 22,39\text{C/Seg}$ e variamos a exposição de / C), desde 0.1L até a cobertura de saturação igual a 9.1L

Constatamos a existência de dois estados / de dessorção para $\text{CO/Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ (110) 1x3. O primeiro / estado de dessorção (β) aparece desde pequenas cobertura de CO adsorvido sobre a superfície enquanto que o segundo (∞), com temperatura do máximo de dessorção menor que o primeiro, aparece somente para altas coberturas, quando a cobertura relativa atinge cerca de 50% da cobertura de saturação. A origem do segundo estado de adsorção é // controversa, como se constata na literatura, onde não se chegam a um acordo se este estado tem sua origem em efeitos interacionais, entre as moléculas adsorvidas ou são oriundos de dois sítios de adsorção diferente.

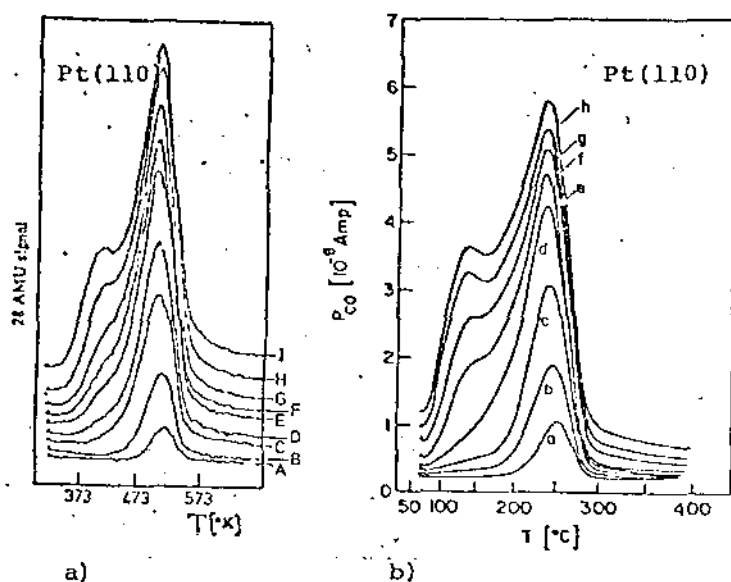


FIGURA 4.1 Espectro de dessorção térmica programada após adsorção de CO a 320°K sobre a superfície Pt(110) pura. a) taxa de aquecimento de 6.7°/seg; exposições (L) a).1, b).3, c).6, d)1.3, e)2.6, f)5.2, g)13, h)26. b) taxa de aquecimento de 13°/seg; exposições (L) A).1, B).3, C).65, D).9, E)1.25, F)1.5, G)1.8 H)2.4, I)3.6.

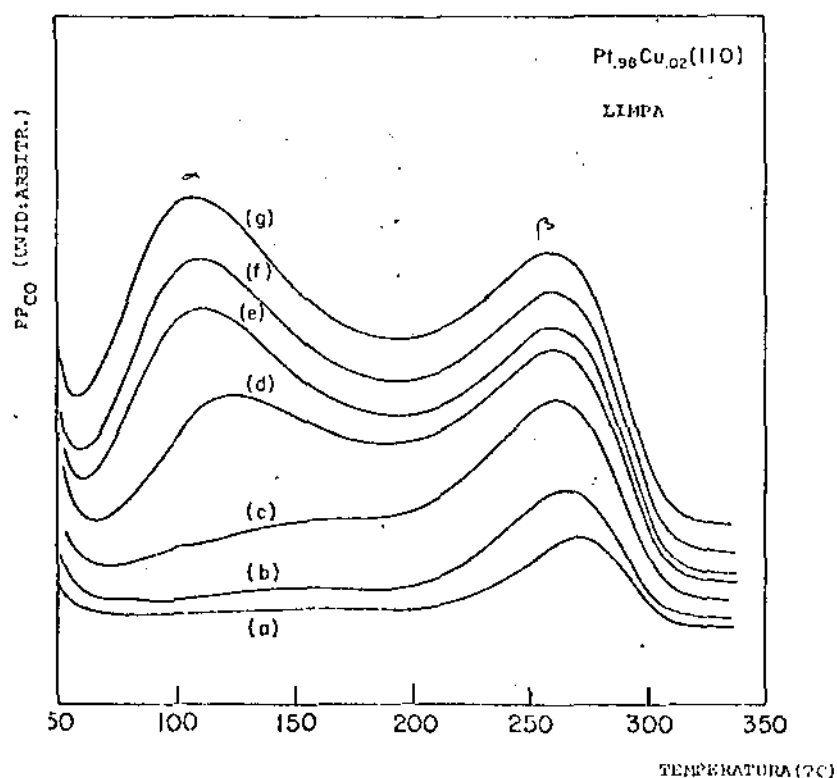


FIGURA 4.2 Espectros de dessorção térmica programada de CO adsorvido sobre a superfície Pt₉₈Cu₀₂(110)1x3. As exposições (em Langmuir) são: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.4, d) 0.9, e) 1.8, f) 4.5, g) 9.1. A taxa de aquecimento foi 22.3°/seg.

Observamos uma notável inversão da população relativa de CO dessorvido dos dois estados de dessorção quando comparamos os resultados que obtivemos para a liga $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) com os que foram obtidos para a $Pt(110)$ pura. Para a cobertura de saturação a população relativa de CO nos dois estados de quimissorção, dado // por β/α , é de 0.9 para a $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) e de 3.0 para a $Pt(110)$ pura. Esta inversão de população dos estados de quimissorção é devido à presença de cobre na superfície do cristal.

Até se atingir a cobertura relativa na // qual o estado α começa a ser populado, o máximo de dessorção do estado $\beta(T_{mp})$, deloca-se continuamente para baixa temperatura com o aumento da cobertura. A partir de // uma cobertura $\theta \sim .5$ o máximo de dessorção do estado β permanece constante.

As temperatura nas quais os estado de Quimissorção β e α apresenta um máximo são em 533K e em 380 K, respectivamente, correspondente à cobertura de saturação de CO. À Temperatura ambiente, CO adsorve predominantemente sobre os sítio de Pt enquanto que a baixa temperatura os sítios envolvendo cobre também são ocupados // (12). Isto se dá devido à grande diferença entre as energias de quimissorção de CO sobre a Pt e o Cu puros.

A ordem do processo de dessorção do estado β de $CO/Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) é $n=1$ como verificado através da formação dos picos TDS e pelo monitoramento das espé-

cies que desorvem que é somente CO molecular. Entretanto, como já notamos, o máximo dos picos de dessorção do estado β , se deslocam gradualmente para temperaturas // mais baixa com o aumento da cobertura. Este fenômeno mostra uma dependência característica da energia de adsorção e do fator pré-exponencial com a cobertura de gases/adsorvidos. Isto impossibilita a aplicação do modelo Redhead para altas coberturas. Taylor trata extensamente o problema da dependência dos parâmetros cinéticos com a / cobertura (51).

Evitamos este problema estudando a dessorção térmica de CO em Pt_{.98} Cu_{.02} (110) em baixas coberturas de CO. Desta forma podemos utilizar o tratamento / de Redhead, pois a dependência de ν e E_d com a cobertura é mínima. Na figura 4.3 vemos conjuntos de espectros de dessorção térmica de CO para uma exposição de CO de 0.11. Estes espectros de dessorção térmica foram efetuados em função da taxa de aquecimento que ^{varia} entre 3.2 até 44.5°C/seg.

Usando as equações derivadas do modelo de Redhead com o implemento de β variável, fizemos o gráfico (figura 4.4) de $1/T \times \ln (T^2/B)$ que nos permitiu encontrar, para Co/Pt_{.98} Cu_{.02} (110) 1x3, um fator pré-exponencial $\nu = 2 \times 10^{19} \text{ seg}^{-1}$ e energia de ativação de dessorção de CO $E_d = 55 \text{ Kcal/mol}$.

Repetimos este estudo para esta mesma face, após tela bombardeada com íons de argônio. O "sputtering" remove preferencialmente o Cu, deixando uma super

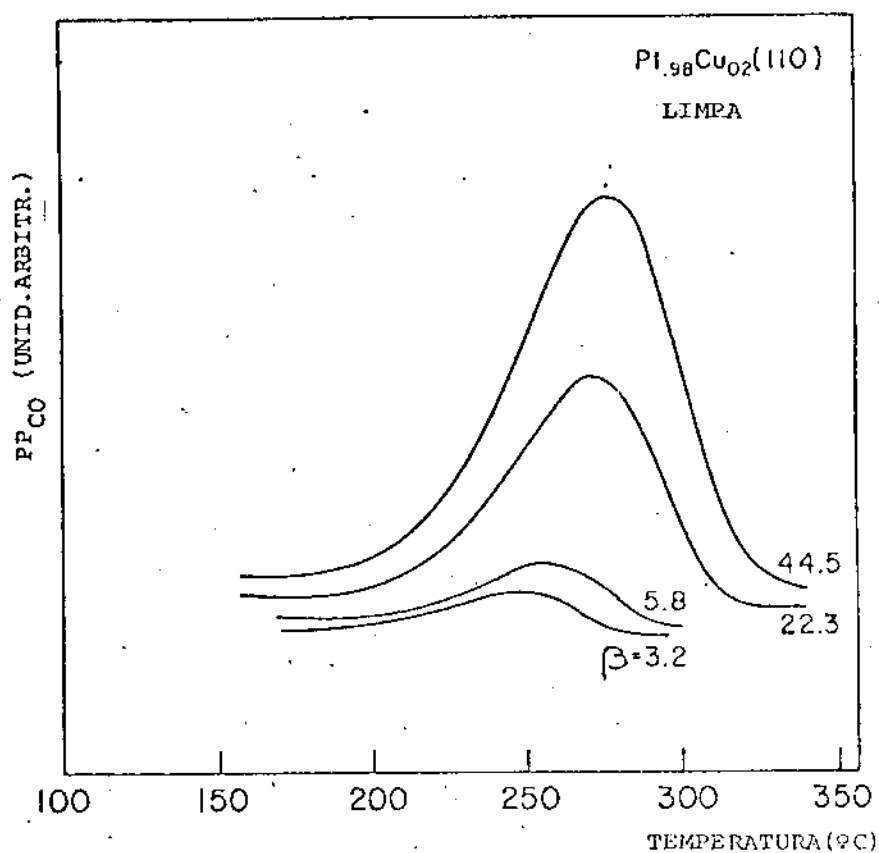


FIGURA 4.3 Espectros de dessorção térmica programada de CO adsorvido sobre a superfície $\text{Pt}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}(110)1 \times 3$. A exposição foi de 0.1L (Fig. 4.2 a) e taxas de aquecimento variável entre 3.2 até 44.5 $^{\circ}\text{C/sec}$.

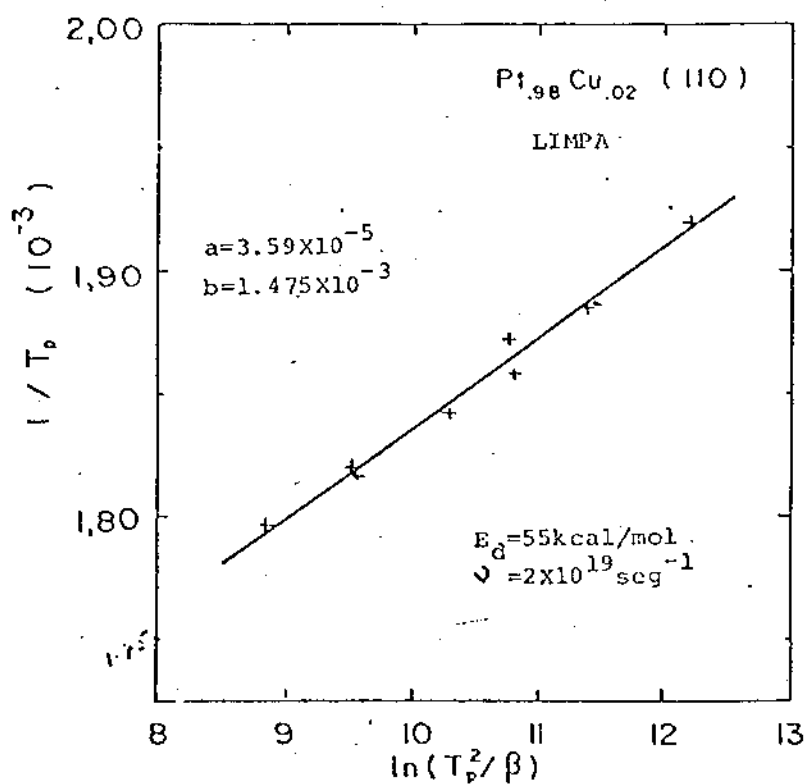


FIGURA 4.4 Gráfico de $1/T \times \ln(T^2/\beta)$ para $\text{CO/Pt}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}(110)$ com os dados da Fig. 4.3.

fície de Pt(110) quase pura. Após rápido annealing, efetuamos várias exposições de CO (de 0.445L até 9.0L) e obtivemos os espectros de dessorção para cada uma das / exposições com uma única taxa de aquecimento ($\beta=26.7^\circ\text{C}/\text{Seg.}$). Os resultados desta estudos estão apresentados na figura 4.5. Observamos claramente que as populações relativas dos dois estados de quimissorção aproximam-se à / da Pt(110) pura (figura 4.1), o que era de se esperar / pela espectroscopia Auger, ^{já que} a superfície da amostra estava livre de Cu. Ainda mais, com LEED observamos a geometria da superfície e constatamos ser igual à da Pt pura / ou seja 1x2. Isto evidencia a influencia do Cu na ocupação relativa dos sítios da adsorção.

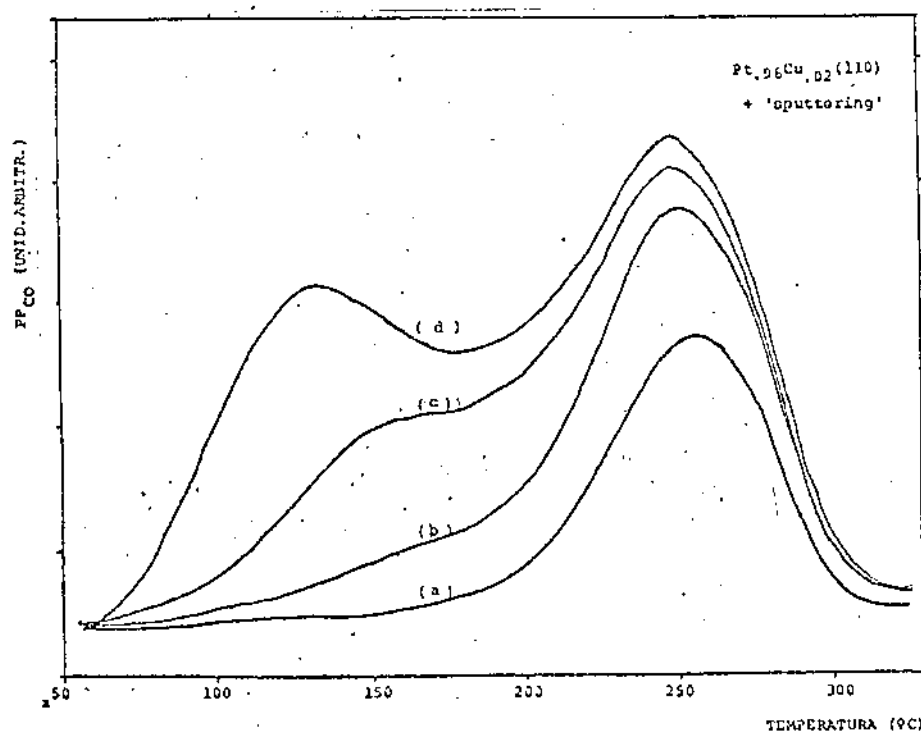


FIGURA 4.5 Espectros de TDS de CO/Pt_{0.99}Cu_{0.02}(110) logo após 'sputtering'. As exposições foram de (em L): a) 0.45, b) 0.9, c) 1.8, d) 9.0. A taxa de aquecimento foi $\beta=26.7^\circ\text{C}/\text{seg.}$

Para esta face, $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ (110) 1x2 após "sputtering", obtivemos um conjunto de espectros de / dessorção térmica onde mantivemos constante a exposição de CO (0.1D) em função da taxa de aquecimento da amostra (Fig. 4.6) que variou de 1.3 até 30.6 °C/seg. Com os resultados deste experimento, utilizando as equações derivadas por // Redhead, graficamos $1/T \times \ln(T^2/\beta)$ (figura 4.7) que nos / permite determinar o fator pré-exponencial $\dot{V}=1.6 \times 10^{17} \text{ seg}^{-1}$ e a energia de ativação de dessorção $E_d=41 \text{ Kcal/mol}$, para a dessorção de CO de $\text{CO/Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ (110) 1x2 + Sputtering.

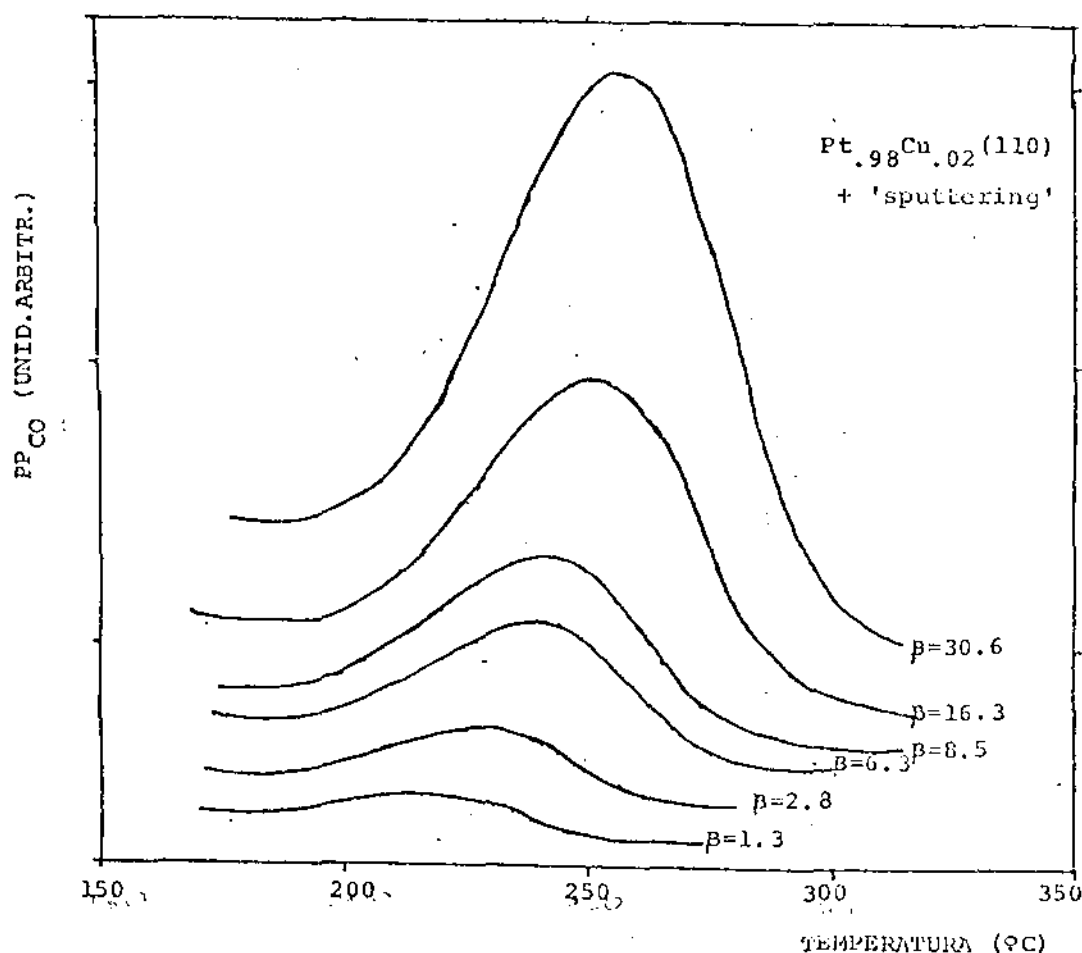


FIGURA 4.6 Espectros de TDS de $\text{CO/Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ (110)+sputtering. A exposição foi de 0.1L e taxas de aquecimento variável entre 1.3 até 30.6 °C/seg.

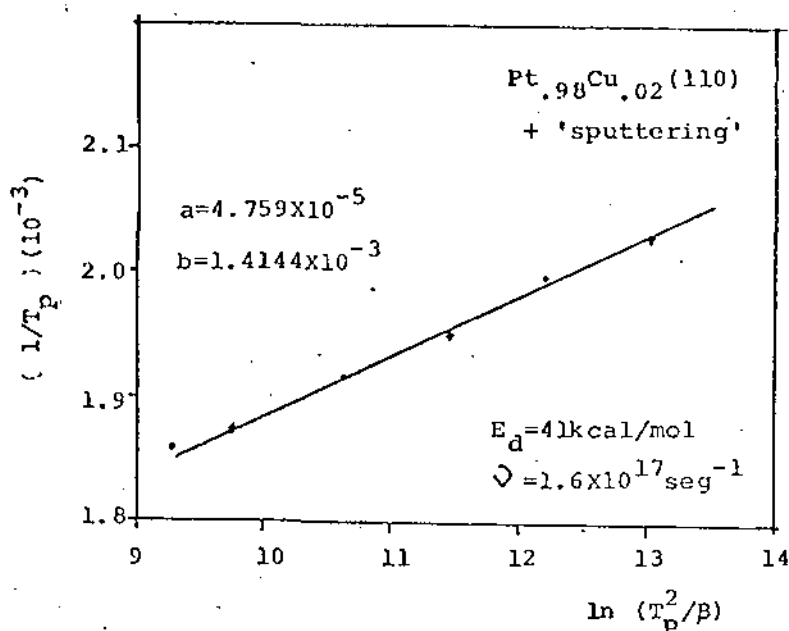


FIGURA 4.7 Gráfico de $1/T \times \ln(T^2/\beta)$ para $\text{CO}/\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}(110)$ + sputtering com os dados da Fig. 4.5 .

A superfície (110) da $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ apresentou-se com traços de Si após ter sido submetida a um tratamento térmico por 6 horas a 800°C (figura 2.13). A geometria desta superfície foi 1x2 e a composição a de equilíbrio.

Estudamos a dessorção de CO desta superfície em função da taxa de aquecimento da amostra (de 2.3 até 25°C/Seg.) para uma exposição de CO constante igual a 0,15 L^(Fig. 4.8). A partir da temperatura dos máximos de dessorção destes espectros graficamos $1/T \times \ln(T^2/\beta)$, como podemos ver na figura 4.9. Encontramos um fator pré-exponencial $V = 3.9 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ e energia de ativação $E_d \approx 34 \text{ Kcal/mol}$. A presença de Si na superfície abaixa consideravelmente o fator pré-exponencial e a energia de ativação de dessorção.

Os mesmos estudos foram realizados para a superfície Pt_{.98} Cu_{.02} (111) 1x1, não apresentando resultados diferentes daqueles observados na literatura, para a Pt(111) pura.

Na figura 4.10 mostramos os espectros de dessorção obtidos por NORTON (60) para a Pt(111) pura. Nossos resultados de dessorção de CO de CO/Pt_{.98} Cu_{.02} / (111) em função da exposição de CO são mostradas na figura 4.11. Para a exposição de 0.2 L obtivemos espectros de dessorção em função da taxa de aquecimento da amostra / (figura 4.12), que variamos de 1.9 até 22.2 °C/seg.

Para estes resultados determinamos (figura 4.13) o fator pré-exponencial e a energia de ativação de // dessorção encontrando $V = 1.7 \times 10^{15} \text{ Kcal/mol}$ e $E_d \approx 31 \text{ Kcal/mol}$.

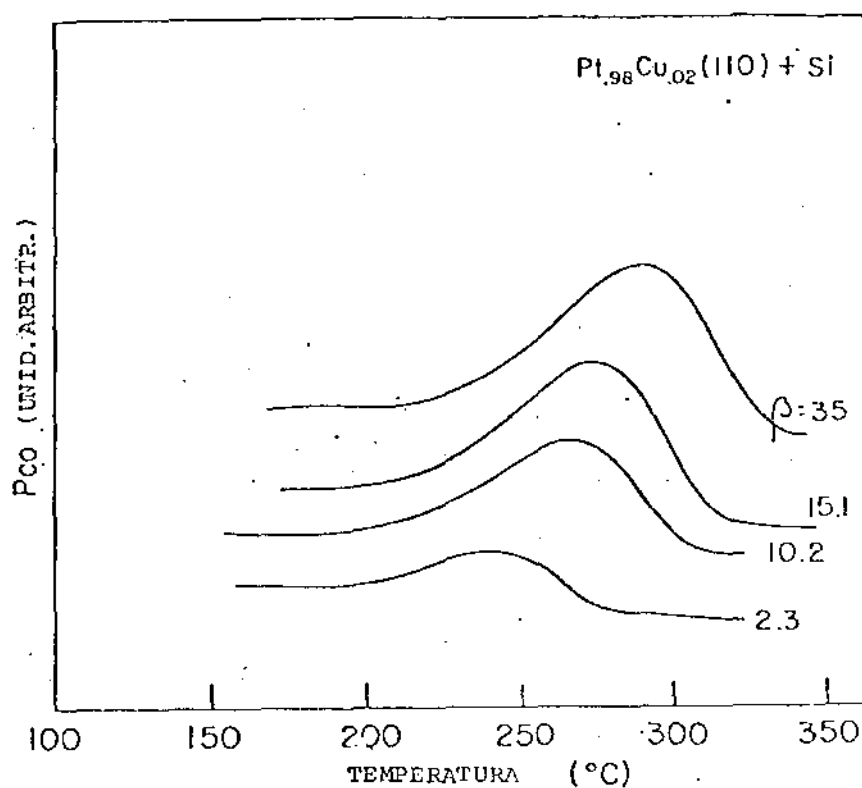


FIGURA 4.8 Espectros TDS de $CO/Pt_{.98}Cu_{.02}(110)+Si$.
A exposição foi de 0.15 L e taxas de aquecimento variável entre 2.3 até 35 $^{\circ}C/seg$.

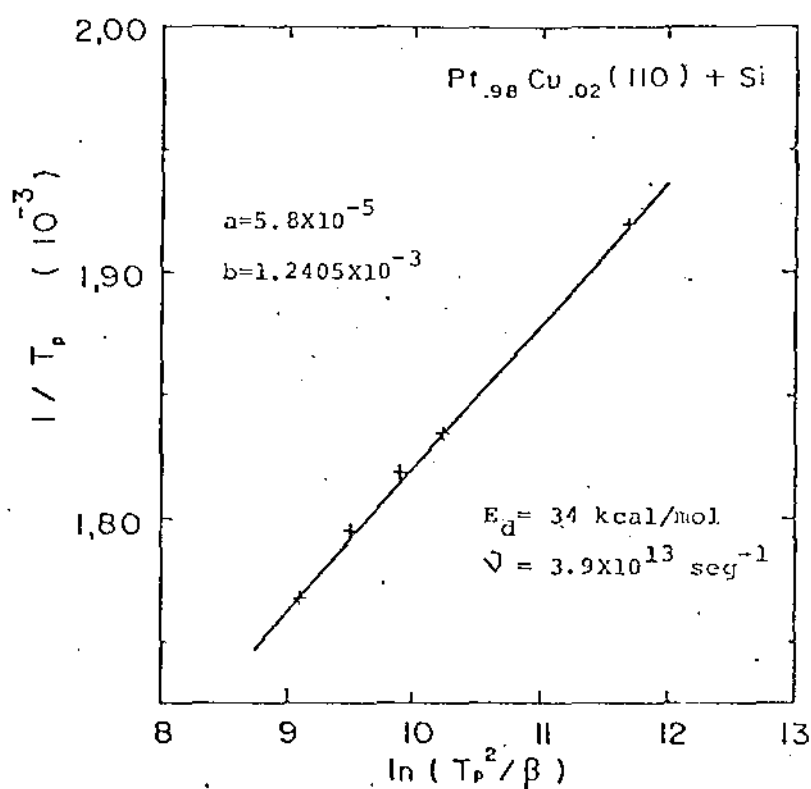


FIGURA 4.9 Gráfico de $1/T \times \ln(T^2/\beta)$ para $CO/Pt_{.98}Cu_{.02}(110)+Si$ com dados da Fig. 4.8.

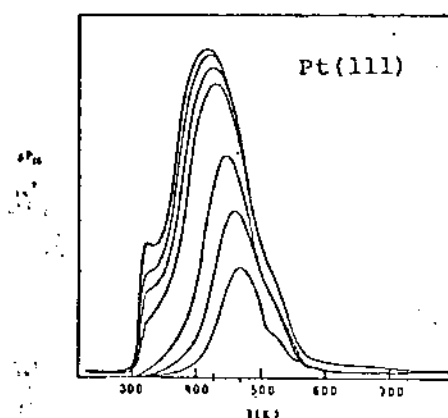


FIGURA 4.10 Espectros de TDS de CO/Pt(111) adsorvido a 298K, como função da cobertura para uma taxa de aquecimento $\beta=129\text{K/seg}$. Cobertura inicial, em ordem crescente, $\Theta = .06, .1, .19, .33, .38, .41$ e $.43$. .

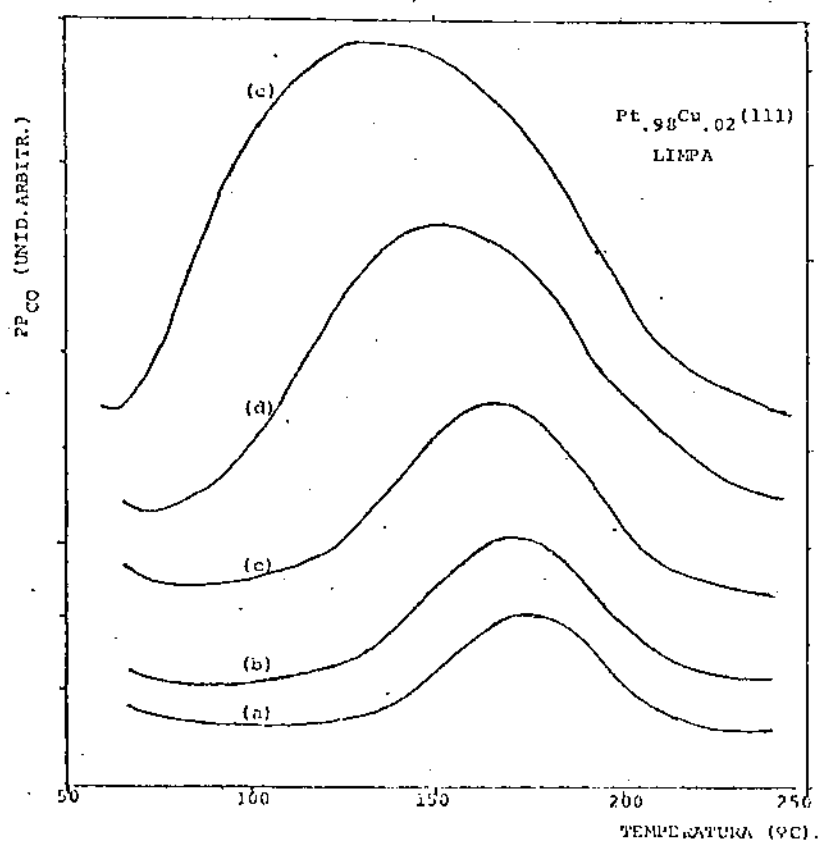


FIGURA 4.11 Espectros de TDS de CO/Pt_{.98}Cu_{.02}(111)x1. As exposições (em L) foram a)0.1, b)0.2, c)0.23, d)0.46, e)0.9 . A taxa de aquecimento foi $B=26.7\text{ °C/seg}$.

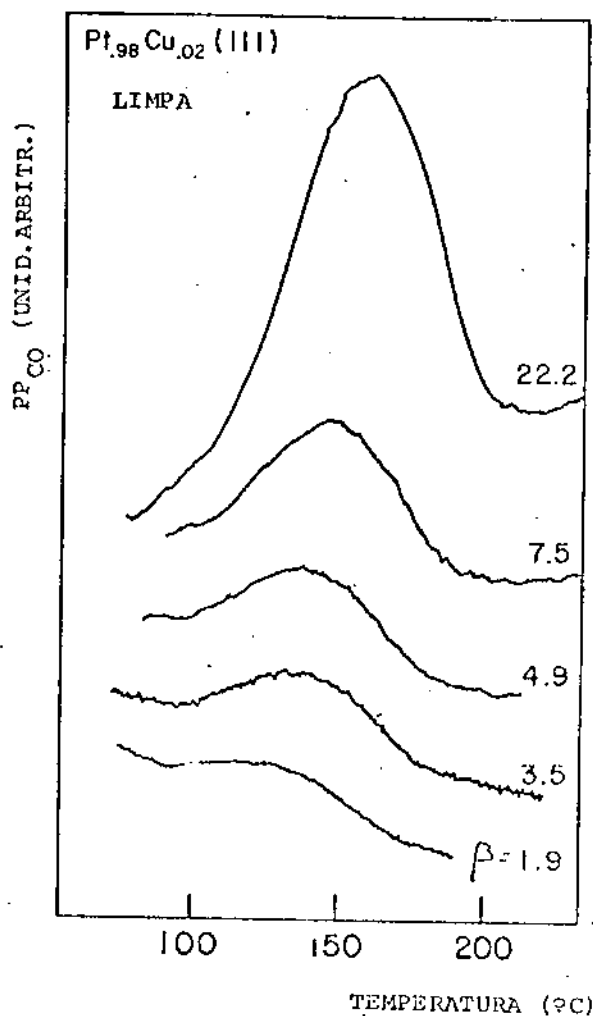


FIGURA 4.12 Espectros de TDS de CO/
Pt.₉₈Cu.₀₂(111). A expo-
sição foi 0.2 L e taxas
de aquecimento variável
entre 1.9 até 22.2 °C/seg.

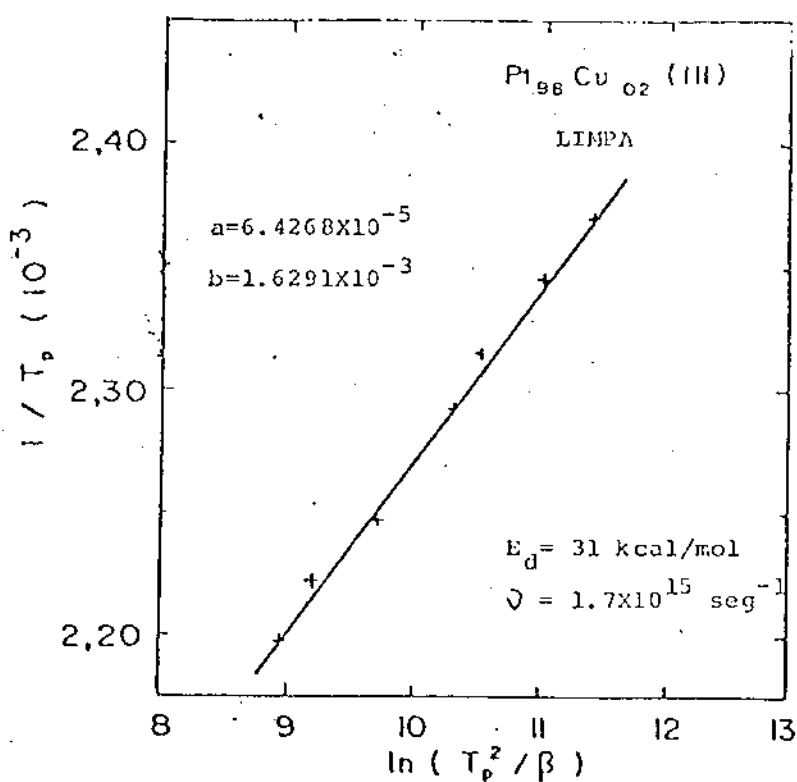


FIGURA 4.13 Gráfico de $1/T \times \ln(T^2/\beta)$ para
CO/Pt.₉₈Cu.₀₂(111) com os dados
da Fig. 4.12

5. ANÁLISE DOS DADOS.

Os resultados obtidos do estudo de dessorção de CO adsorvidos sobre $Pt_{.98} Cu_{.02}$ (110) utilizando/ como técnicas de análise TDS, LEED e AES, apresentam algumas diferenças notáveis com respeito àqueles efetuados em Pt(110) pura. Os estudos efetuados sobre a mesma amostra bimetalica, mas com orientação de sua face na direção (111), não apresentou diferenças significativas com/ respeito à Pt(111).

A análise dos elementos de superfícieefetuadas nesta face (111) com a espectroscopia Auger revelou pouca segregação preferencialdo cobre para a superfície, em acordo com resultados de Shek (1). Encontramos uma composição de cobre na superfície pouco superior à do volume da amostra, que é de 2%. Os estudos / de Langeveld e Ponc (2) realizados em ligas Pt-Cu mostram que a segregação de cobre para a superfície da amostra é menor que a tradicionalmente esperada a partir de considerações termodinâmicas. A superfície (111) também/ não apresentou Si segregado do volume para a superfície. Sua geometria de superfície, caracterizada por LEED é a/ mesma da Pt(111) pura, ou seja, apresenta um diagrama de difração 1×1 , que é a estrutura característica de volume deste metal. Esta estrutura de superfície manteve-se -// após adsorção de CO à temperatura de 300°K. A dessorção/ de CO desta superfície não apresentou resultados diferentes dos encontrados na literatura. O valor de T_m , a / temperatura do máximo de dessorção, decresceu acentuada-

mente com o aumento da exposição e a meia largura do pico cresce de 40°C até 100°C para a cobertura de saturação. Estes mesmos resultados foram observados por Norton que, entretanto assumiu um fator pré-exponencial $\dot{V} = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ para o calculo de energia de ativação de dessorção. Encontramos experimentalmente o valor do fator pré-exponencial, precisando seu valor em $\dot{V} = 1.7 \times 10^{15} \text{ seg}^{-1}$. Encontramos uma energia de ativação de dessorção para a Pt_{.98} Cu_{.02} (111) de $E_d = 31 \text{ Kcal/mol}$, para exposição de CO de 0.2L. Estes resultados estão em acordo com os obtidos por Collins e Norton. Entretanto estes autores utilizaram uma única taxa de aquecimento de amostra e assumiram que o fator pré-exponencial possui valor igual a 10^{13} Seg^{-1} , diferente do valor que determinamos.

Encontramos que ligas de Pt-Cu com concentração atômica de 2% de Cu e 98% de Pt apresentam segregação de Si e Cu do volume para a superfície dependente da orientação cristalina da face estudada. Como já dissemos a face (111) desta liga não apresentou segregação de Si para sua superfície, detectável por AES. Ainda, sua composição de equilíbrio de superfície foi a mesma da composição de volume, não ocorrendo segregação preferencial de Cu para a superfície.

O mesmo não aconteceu para a superfície orientada na direção (110). Esta face apresentou traços de Si quando foi submetida a tratamentos térmicos. Sua composição de superfície de equilíbrio mostrou-se enriquecida de Cu, até 8% at, conforma detectado por AES.

Isto mostra uma dependência na orientação cristalográfica para a segregação superficial de Cu. Quando falamos / em concentração superficial de Cu, dada por AES, subten-
de-se uma concentração média de Cu nos $15\text{\AA}$ que corres- /
pondem à profundidade de amostragem efetiva para AES, ou
seja, em torno de 6 camadas atômicas. A concentração de /
cobre na última camada atômica pode ser bem maior que es-
tes resultados.

A presença do cobre na liga Pt-Cu orienta-
da na direção (110) alterou drasticamente a geometria de
superfície, conforme constatamos por LEED. A face (110) /
apresentou diagramas de difração 1×3 , ao contrário da Pt /
(110) cuja superfície reconstruída apresenta um diagrama
de difração 1×2 . A superfície (110) da liga mantém a geo-
metria 1×3 estável enquanto for mantida limpa e à tempe-
ratura ambiente.

Quando a superfície (110) de liga Pt-Cu /
esta contaminada com Si segregado do volume da amostra /
para sua superfície, ela reconstroi-se voltando a apresen-
tar uma geometria de superfície 1×2 . Encontramos esta mes-
ma geometria quando esta amostra é submetida a bombardea-
mento de íons de argônio e subsequentemente um rápido "-
annealing". ^{O cobre} Como é removido preferencialmente quando a //
amostra é submetida e "sputtering", fazendo com que a su-
perfície aproxime-se à da Pt(110) pura. Este efeito tam-
bém é constatado por LEED, já que após a remoção do Cu /
da superfície da amostra, observamos um diagrama de di- /
fração característico da Pt(110) pura.

A energia de ativação de dessorção e o fator pré-exponencial, obtidos dos espectros de dessorção térmica programada de CO adsorvido a 300K e a baixas coberturas, da face (110) limpa da Liga Pt_{.98} Cu_{.02} são bastante diferentes dos obtidos para a Pt(110) pura. A partir de nossos dados determinamos o valor do fator pré-exponencial para baixa cobertura encontrando um valor de $2 \times 10^{19} \text{ seg}^{-1}$. A energia de ativação de dessorção para o único estado / em baixa cobertura é igual a 55 Kcal/mol. Este valor é sensivelmente mais elevado dos valores encontrados (10,49 53,39) para a Pt(110) pura, que se situam entre 30 e 35 kcal/mol. Entretanto eles foram calculados a partir de / um valor do fator pré-exponencial ($10^{13} - 10^{15} \text{ seg}^{-1}$) // assumido arbitrariamente, ao invés de determiná-lo experimentalmente. Mais ainda, é comumente negligenciada a dependência de E_d e ν com a cobertura de CO adsorvido. O cálculo de E_d é efetuado utilizando o formalismo de Redhead que não é válido quando os parâmetros de dessorção / dependem da cobertura. Evitamos estes inconvenientes estudando somente os estados de dessorção populados em baixa cobertura. Observamos que os valores elevados dos parâmetros de dessorção E_d e ν encontrados para a face (110) / limpa, se devem não somente devido à presença de Cu na / superfície do cristal, mas também a efeitos geométricos / já que a Pt_{.98} Cu_{.02} (110) apresenta uma superfície reconstruída com geometria 1x3.

Encontramos para a superfície (110) após / "Sputtering", a qual pode ser considerada como Pt(110) / pura, uma energia de ativação de dessorção $E_d = 41 \text{ Kcal/mol}$ e um fator, pré-exponencial $\nu = 3.9 \times 10^{17} \text{ seg}^{-1}$.

Estes resultados são superiores aos obtidos na literatura. Quando a superfície (110) apresentava Si em sua superfície, a análise dos espectros de dessorção térmica / mostrou que a energia de ativação de dessorção foi rebai_xada para $E_d = 34 \text{ Kcal/mol.}$ e o fator pré-exponencial para $V = 3.9 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$. Observamos Claramente que a presença / de impurezas sobre a superfície, no caso Si, altera dras_ticamente os parâmetros de dessorção.

6. CONCLUSÕES

Estudamos a dessorção de CO de superfícies orientadas nas direções cristalográficas (110) e (111) da liga monocristalina $Pt_{.98}Cu_{.02}$ em condições de UHV e com técnicas sensíveis à superfície. Os experimentos foram efetuados com a dessorção térmica programada (TDS), a espectroscopia de elétrons Auger (AES) e a difração de elétrons de baixa energia (LEED).

A concentração atômica de volume da liga monocristalina homogênea é de 2% de Cu e 98% de Pt. A face (110) apresentou segregação preferencial de cobre para a superfície. Sua composição de equilíbrio é de 8% at. de Cu na superfície. Esta face também mostrou uma pequena segregação de Si para a superfície (cerca de 1% at.). A face orientada na direção (111) manteve sua composição de superfície praticamente igual à de volume, ou seja, 2% at. de Cu na superfície. Esta face não apresentou segregação de Si.

A superfície (110) da Pt é conhecida por apresentar estrutura de superfície diferente da de volume, ou seja, reconstruída com a geometria 1×2 . Encontramos que a face (110) da liga $Pt_{.98}Cu_{.02}$ recontrois-se apresentando uma geometria 1×3 . Esta face exposta à adsorção de CO até a cobertura de saturação não apresentou um diagrama LEED identificável. A face (110)

contaminada com Si voltou a apresentar uma geometria de superfície 1x2. Esta mesma face quando exposta a bombardeamento de íons sofre remoção preferencial do Cu fazendo com que sua superfície fique igual a uma amostra de Pt quase pura. Esta superfície apresenta um diagrama LEED 1x2, que é característico da superfície da Pt(110) pura. A superfície (111) da liga Pt_{0.98}Cu_{0.02} apresentou um diagrama LEED 1x1, característico da Pt (111) pura, significando que sua superfície apresenta a mesma estrutura cristalina de volume, não havendo reconstrução desta superfície.

A dessorção térmica programada de CO adsorvido à temperatura ambiente sobre a face (110) mostrou a existência de dois estados de adsorção para este sistema. Um ^{de les} ~~de les~~, o mais ligado, aparece desde baixas coberturas. O segundo, de menor energia de ligação, começa a ser populado quando a cobertura relativa de CO atinge o valor de cerca de 0.5 monocamada. O estado de menor energia possui uma ocupação relativa maior que do estado de maior energia de ligação, ao contrário do que ocorre com a Pt(110) pura.

Através dos espectros de dessorção no limite de baixas coberturas, encontramos o fator pré-exponencial e energia de ativação de dessorção para as várias condições nas quais foram estudadas a face (110). Para a face (110) limpa encontramos que $\nu = 2 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ e $E_d = 55 \text{ kcal/mol}$. Para a face (110) contaminada com Si $\nu = 3.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ e $E_d = 34 \text{ kcal/mol}$. Para esta face após 'sputtering' e rápido 'annealing'

$\nu = 1.6 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ e $E_d = 41 \text{ kcal/mol}$. A face (111) da $\text{Pt}_{.98}\text{Cu}_{.02}$ possui um único estado de dessorção quando a adsorção de CO é efetuada à temperatura ambiente. A partir dos espectros de dessorção térmica em função da taxa de aquecimento da amostra, no limite de baixas coberturas, encontramos para a face (111) que seu fator pré-exponencial é $\nu = 1.7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ e sua energia de ativação de dessorção de CO é $E_d = 31 \text{ kcal/mol}$.

7. REFERÊNCIAS

1. TE Madey et al.
Surf. Sci. 48, 304 (1975)
e referencias contidas
2. JJ Mac Carroll
Surf. Sci. 53, 297 (1975)
3. HP Bonzel et al.
Surf. Sci. 117, 639 (1982)
4. TE Madey et al.
Jap.J.Appl.Phys.Suppl.2,Pt.2,229(1974)
5. GG Kleiman et al.
Sol. State Commun. 32, 919(1979)
6. MJ Kelly et al.
J.Vac.Sci.Technol. 16,664(1979)
7. F Toolenaar et al.
J.Catal.,64,110(1980)
8. HC de Jongste et al.
J.Catal.,63,389(1980)
9. GG Kleiman et al.
Phy.Rev.,B,23,7,3177(1981)
10. ML Shek
Tese Ph.D., Stanford(1982)
11. VS Sundaram
Proc. 19 Cong.Brasil.Catálise, IBP, RJ, 1981
12. VS Sundaram et al.
Surf.Sci.,145,223(1984)
13. R. Landers
a ser publicado

14. Berry et al.
Physical Chemistry
15. V Ponec
Catal.Rev.Sci.Eng.,41,40(1975)
16. GA Somorjai
Chemistry in Two Dimensions-Surfaces
Cornell University Press,1981
17. GA Somorjai
Principle of Surface Chemistry
Pentice-Hall,Inc,1972
18. Ed.:NB Hannay
Treatise on Solid State Chemistry
Plenum-Press,1976
19. RL moss et al.
Adsorption and Catalysis on Evaporated Alloy Films
20. Esta bomba foi construída em nosso laboratório
pelo prof. R. Landers.
21. JD Rogers et al.
Proc.19 L.American Colloq. on Surface Physics
Niteroi, Brasil, 1980
22. S Ferrer et al.
Surf.Sci.,119,234,(1982)
23. TE Jackman et al.
Surf.Sci.,120,389(1982)
24. M Akhtar et al.
Trans.Farad.Soc.,67,2461(1971)
25. JH Sinfelt
Adv.Catal.,23,91(1971)

26. PG van der Plank et al.
J.Catal.,12,35(1968)
27. JT Kummer
J.Catal.,38,166(1975)
28. Eds.:RB anderson et al.
Experimental Methods in Catalytic Research
Academic Press,1976
29. CC Chang
Surf.Sci.,25,53(1971)
30. Ed.:H Ibach
Electron Spectroscopy for Surface Analysis
Springer-Verlag,1977
31. HE Bishop et al.
J.Apl.Phys.,40,1740(1969)
32. PW Palmerg et al.
Handbook of Auger Spectroscopy,1972
33. Ed.:Perkin Elmer Physical Eletronics
Handbook of AES
34. ML Shek et al.
Surf.Sci.,134,399(1982)
35. AD van Langeveld et al.
36. HB Lyon et al.
J.Chem.Phys.,49,7,2539(1967)
37. HP Bonzel et al.
Surf.Sci.,118,L263(1982)
38. RM Lambert
surf.Sci.,49,325(1975)

39. KM Comrie et al.
JChem.Soc.Far.Trans.I,7,1659(1976)
40. S ferrer et al.
Adv.Catal.,28,2(1979)
41. DA King
Surf.Sci.,47,384,(1975)
42. G Wedler
Chemisorption:An Experimental Approach
Butterworths,1976
43. Ed.:R Gomer
Interactions on Metal Surfaces
Springer-Verlag,1975
44. PA Redhead
Vacuum,121,203(1962)
45. PA Redhead et al.
Surf.Sci.,1,360(1978)
46. G Ehrlich
J.Appl.Phys.,32,4(1961)
47. FM Ford et al.
Surf.Sci.,43,173(1974)
48. R.Landers
a ser publicado
49. HP Bonzel et al.
J.Chem.Phys.,58,10,4617(1973)
50. PR Norton et al.
Surf.Sci.,83,189(1979)
51. JL Taylor
Ph.D Thesis, Caltec, 1979

52. DM Collins et al.

Surf.Sci.,69,85(1977)

53. J Fair et al.

J.Chem.Phys.,73,7,3480(1980)