

## ESTUDIO DE LA ADSORCION DE CO SOBRE Pd(110) POR LEED.

Leonardo Morales de la Garza.\*

*Instituto de Física, U.N.A.M., Laboratorio de Ensenada,  
Apartado Postal 2681, Ensenada 22800,  
Baja California, MEXICO.*

P. Hu and D.A. King.

*University of Cambridge,  
Department of Physical Chemistry,  
Lensfield Road, Cambridge, INGLATERRA.*

En este trabajo, se estudia la adsorción de CO sobre Pd(110) midiendo las curvas de Intensidad vs. Voltaje (I(V)). Para la obtención de dichas curvas se usó una cámara de alta sensibilidad a baja iluminación, con la ventaja de emplear durante nuestras medidas una corriente de haz de electrones muy baja y de ésta manera se reduce la razón de descomposición del CO en la superficie, debido a la radiación electrónica. Se seleccionaron dos superestructuras diferentes para medir las curvas I(V); la superestructura  $p(2 \times 4)$  que se obtiene a temperatura ambiente después de exponer la superficie de Pd(110) a 10 Langmuirs de CO ( $1 \text{ Langmuir} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr.seg}$ ), y la superestructura  $p(4 \times 4)$  que se obtiene al enfriar la superficie a 180K con una exposición de 15 Langmuirs de CO.

Estudios previos de RAIRS (Reflection-Adsorption Infrared Spectroscopy) en este sistema indican la posibilidad de que la superficie de Pd(110) se reconstruya en una superficie  $p(1 \times 2)$  debido a la adsorción de CO. Nuestras curvas I(V) de las superestructuras observadas, son comparadas con aquellas obtenidas a partir de la superficie limpia de Pd(110), obtenidas bajo las mismas condiciones y los resultados obtenidos de dicha comparación concuerdan razonablemente con los datos reportados por Barnes *et al.*<sup>7</sup> para la reconstrucción  $(1 \times 2)$  inducida por la adsorción de Na ó Cs sobre Pd(110), lo cual concuerda bien con los resultados de RAIRS.

Este resultado representa la primera reconstrucción inducida por adsorción molecular en alguna superficie cristalina.

### INTRODUCCION.

Es muy bien conocido en la actualidad que un gran número de superficies se reconstruye, rompiendo así la simetría de la superficie cristalina con respecto a la del volumen<sup>1,2</sup>, dentro de los ejemplos de reconstrucción de superficies podemos citar a las superficies (110) de Pt, Au e Ir las cuales se reconstruyen con una periodicidad de  $p(1 \times 2)$  con respecto a la superficie no reconstruida<sup>3,5</sup>. Además se ha encontrado que la adsorción de cantidades muy bajas de metales alcalinos inducen la reconstrucción  $p(1 \times 2)$  de las superficies (110) de Pd, Ni y Cu<sup>6,9</sup>, las cuales presentan la terminación del volumen  $p(1 \times 1)$  cuando se encuentran limpias<sup>10</sup>. Un modelo que ha sido aceptado para la explicación de la reconstrucción en estas superficies, es el llamado modelo de "fila faltante" y, como se muestra en la figura 1, la estructura  $p(1 \times 2)$  es el resultado de la falta de una segunda fila de átomos [110] en la superficie del cristal. La mayoría de las reconstrucciones inducidas por adsorción en metales, reportadas hasta la fecha, son debidas a adsorción atómica, mientras que los reportes de reconstrucción inducidos por adsorción molecular son muy escasos<sup>11</sup>; sin embargo, la desreconstrucción de la superficie debida a adsorbatos moleculares ha sido reportada muy frecuentemente.

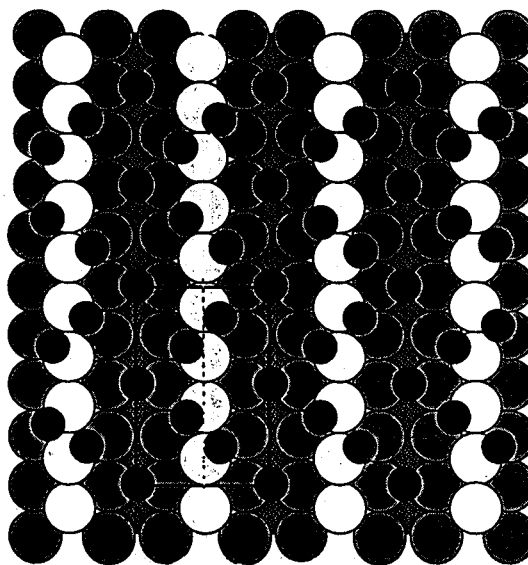


Figura 1.

Modelo de "fila faltante" en una superficie (110) de metales fcc.

La interacción del CO con el Pd(110) tiene un gran interés catalítico<sup>12,13</sup>. Las estructuras  $c(2 \times 2)$ ,  $p(4 \times 2)$  y  $p(1 \times 2)$  han sido observadas anteriormente mediante la adsorción creciente de CO sobre la superficie<sup>14</sup>. He y Norton<sup>13</sup> sugieren que las estructuras  $p(4 \times 2)$  y  $p(1 \times 2)$  p1g1 son debidas principalmente a la reconstrucción del sustrato de Pd(110). También, basados en experimentos de RAIRS y LEED, Raval y colaboradores<sup>11</sup> reportaron recientemente una reconstrucción sustancial  $p(1 \times 2)$  en Pd(110) inducida por la adsorción de CO en el rango de 0.3 a 0.75 monocapas, al incrementar el cubrimiento de la superficie arriba de 0.75 monocapas, la superficie recobra su estructura primitiva  $p(1 \times 1)$ . Sin embargo, los detalles de la reconstrucción permanecen aún oscuros. Para determinar definitivamente la naturaleza de esta reconstrucción, es necesario llevar a cabo un estudio cuantitativo de LEED.

En este trabajo, reportamos un estudio de LEED sobre la adsorción de CO sobre la superficie de Pd(110), el cual da una evidencia muy fuerte de que el CO induce la reconstrucción de la superficie de Pd(110) y además esta reconstrucción es de la forma de "fila faltante".

### EXPERIMENTO.

Las medidas de Intensidad vs. Voltage (I-V) se llevaron a cabo en un sistema convencional de Ultra Alto Vacío. El cristal de Pd orientado en la dirección [110] se montó en un manipulador, el cual puede ser rotado en los dos planos ortogonales respecto al plano de la superficie del cristal.

El procedimiento para limpiar el cristal fué, inicialmente, por ciclos de bombardeo de iones de Ar y recocidos bajo presión parcial de oxígeno, y luego calentado en atmósfera de CO. Cuando se obtuvo la superficie limpia, esta se descontamina fácilmente con ciclos de bombardeo de Ar<sup>+</sup> y mediante el recocido. La temperatura de la superficie del cristal se midió con un termopar de Cromel-Alumel. Para monitorear el estado de la superficie, la espectroscopía Auger no es del todo concluyente, ya que la señal de carbón coincide con la del Pd  $M_{4,5}N_{2,3}N_{4,5}$  a 272 eV., por lo que se usó principalmente la técnica de Desorción Térmica (TDS) para determinar la limpieza de la superficie. Así mismo, la secuencia de patrones de difracción de LEED al adsorber CO, da evidencia de la limpieza de la superficie. Finalmente se obtuvieron un conjunto de curvas I-V para la superficie limpia, a fin de compararlas con las que ya están publicadas en la literatura.

Las intensidades de LEED fueron medidas usando el sistema de AUTOLEED de la compañía VG y empleando una cámara CCD de alta sensibilidad a niveles muy bajos de luz, lo cual nos permitió emplear corrientes bajas en el haz de electrones y en consecuencia reducir el daño producido por la irradiación de electrones que se traduce en la descomposición del CO en la superficie, dejando solo el carbón adsorbido. Los eventos fueron grabados en una Videocasetera de muy alta resolución, permitiendo obtener eventos de 40 a 220 eV. en un máximo de 5 minutos y los cuales se analizaron posteriormente.

Todos los espectros reportados aquí fueron obtenidos con incidencia normal del haz. El criterio que usamos para determinar una buena incidencia normal fué que el Factor de Pendry (R) fuera menor que 0.1, para haces equivalentes. Las intensidades fueron medidas a intervalos de 2 eV. Tres conjuntos independientes de datos fueron obtenidos para asegurar la reproducibilidad de las curvas I-V.

Los resultados se obtuvieron a temperatura ambiente, y todos los parametros del sistema AUTOLEED fueron optimizados; el ruido de fondo se discriminó en forma automática durante las medidas.

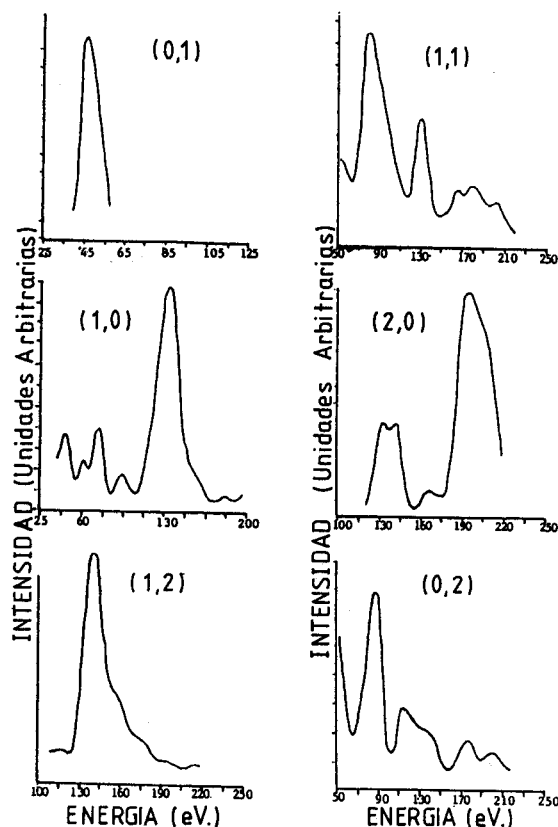


Figura 2.

Curvas I-V experimentales para los haces de orden entero del sistema CO-Pd(110)- $p(4 \times 2)$ .

### RESULTADOS Y DISCUSION.

La estructura  $p(4 \times 2)$  de CO sobre Pd(110) se puede formar de dos maneras, según pudimos apreciar en este estudio: a) al adsorber CO gradualmente hasta un cubrimiento de 0.75 monocapas y b) al saturar la superficie con CO y al calentar a 100°C.

En el patrón de difracción  $p(4 \times 2)$  pudimos apreciar claramente que los haces  $(h + \frac{n}{4}, k)$  son muy difusos y débiles comparados con los haces difractados  $(h, k + \frac{n}{2})$ , los cuales eran muy intensos y bien definidos. Así, podemos decir que la parte dominante en este patrón es una estructura  $p(1 \times 2)$  que proviene del sustrato de Pd(110), más una estructura debida al adsorbato de CO, lo que da como resultado un patrón de  $p(4 \times 2)$ .

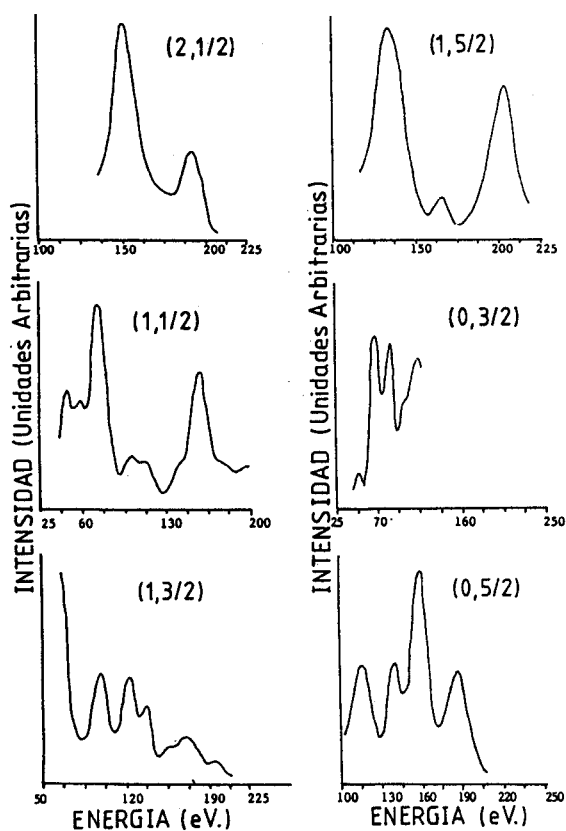


Figura 3.

Curvas I-V experimentales para los haces de orden  $\frac{n}{2}$  para el sistema CO-Pd(110)-p(4 × 2).

Para confirmar esta hipótesis, así como para investigar la naturaleza de la reconstrucción, medimos un conjunto de curvas I-V para esta fase p(4 × 2). En la figura 2 mostramos estas curvas I-V para los haces de orden entero y en la figura 3 mostramos los haces de orden  $\frac{n}{2}$ ; las diferencias entre los haces de orden entero entre la superficie limpia y la fase p(4 × 2) se muestra en la figura 4.

Como mencionamos anteriormente, es bien conocido que las superficies (110) de Pt, Ir y Pd se reconstruyen en una fase p(1 × 2) lo que indica un incremento por un factor de 2 entre el espaciamiento de átomos a lo largo de la dirección [001]. Se han propuesto cuatro modelos para la interpretación de esta reconstrucción; en la figura 5 presentamos esquemáticamente estos cuatro modelos. Barnes et al.<sup>7</sup> realizaron un estudio completo de LEED en la reconstrucción p(1 × 2) de Pd(110) inducida por la adsorción de metales alcalinos. Como resultado, se concluyó que la geometría de la reconstrucción Pd(110)-p(1 × 2) inducida por la adsorción de Cs, es el modelo de "fila faltante" combinado con el apareamiento de filas en la segunda capa y un deslizamiento en la tercera capa atómica.

En las figuras 6 y 7 comparamos nuestras curvas I-V contra las curvas de Barnes y colaboradores; se puede apreciar una semejanza entre los resultados obtenidos por nosotros para la adsorción de CO y aquellos reportados para la adsorción de Cs. Así mismo, comparando nuestros resultados con los cálculos teóricos de Barnes<sup>7</sup>, encontramos una semejanza bastante aceptable, como se muestra en las figuras 8 y 9.

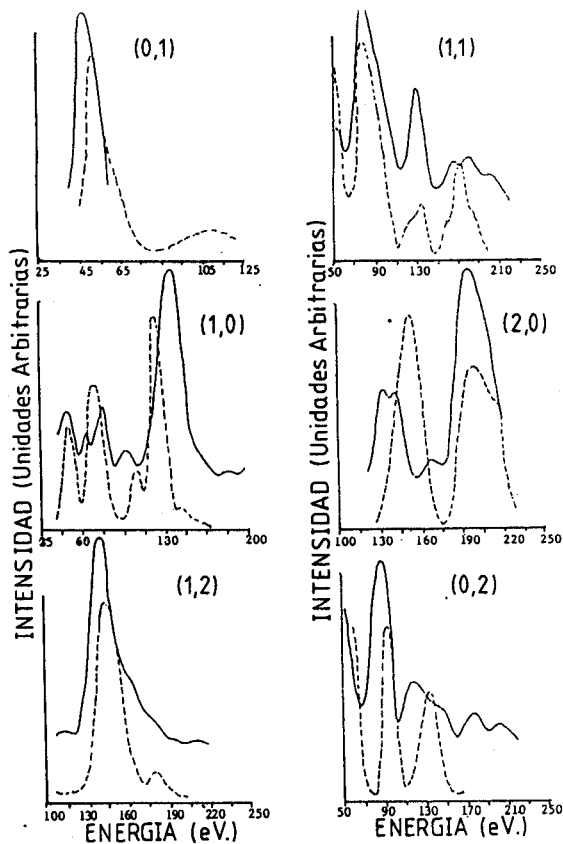


Figura 4.

Diferencia entre las curvas I-V para la superficie limpia de Pd(110) (línea sólida) y CO-Pd(110)-p(4 × 2) (línea punteada).

### CONCLUSIONES.

De las figuras 6, 7, 8 y 9 podemos concluir que, la estructura p(4 × 2) que observamos al adsorber CO sobre Pd(110) es en efecto debida a una reconstrucción de esta superficie en p(1 × 2), puesto que los potenciales de dispersión para el caso de Cs, Pd y CO son diferentes y, por consiguiente, los cambios de fase de las ondas retrodispersadas son también diferentes; entonces la semejanza entre los conjuntos de curvas I-V deben de ser producto de la reconstrucción del dispersor en común en los tres casos, esto es la superficie de Pd(110).

Por lo tanto, podemos concluir que la adsorción de CO sobre la superficie de Pd(110) a temperatura ambiente, induce una reconstrucción en una superficie p(1 × 2) y que esta reconstrucción se presenta para éste caso en forma de un patrón de difracción p(4 × 2), el cual interpreta-

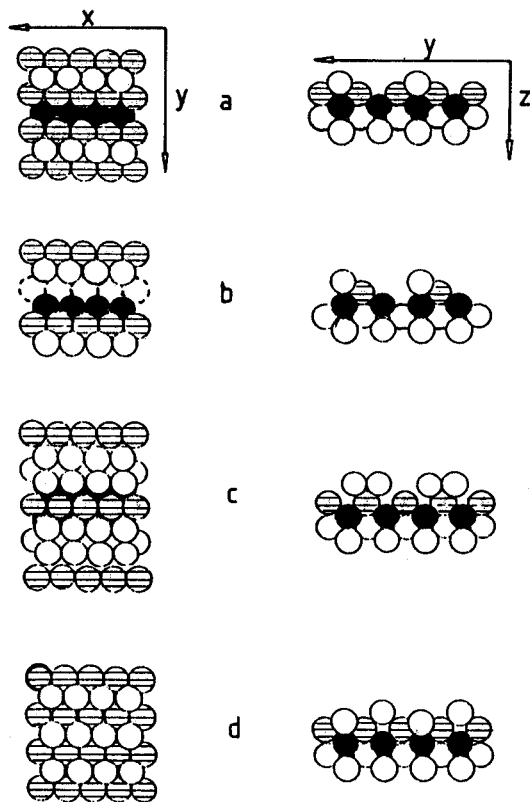


Figura 5.

Cuatro modelos diferentes para la reconstrucción  $p(1 \times 2)$  para una superficie  $(110)$  fcc.

mos como una reconstrucción del sustrato de Pd(110) en forma de "fila faltante", más una superestructura de CO ordenada más débilmente.

#### REFERENCIAS.

- 1.- D.A. King.  
Physica Scripta, T4, (1983), 34.
- 2.- D. A. King.  
Physics orld, 2, (1989), 45.
- 3.- C.M. Chan, M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and E.D. Williams.  
Solid State Commun., 30, (1979), 47.
- 4.- D.L. Adams, H.B. Nielsen, M.A. Van Hove and I. Ignatiev.  
Surface Science, 91, (1980), 440.
- 5.- W. Moritz and D. Wolf.  
Surface Science, 88, (1979), L29.
- 6.- S.M. Francis and N.V. Richardson.  
Surface Science, 152 153, (1985), 63.
- 7.- C.J. Barnes, M. Lindroos and D. A. King.  
Surface Science, 201, (1988), 108.
- 8.- B.E. Hayden, K.C. Prince, P.J. Davie, G. Paolucci and A.M. Bradshaw.  
Solid State Communications, 48, (1983), 325.

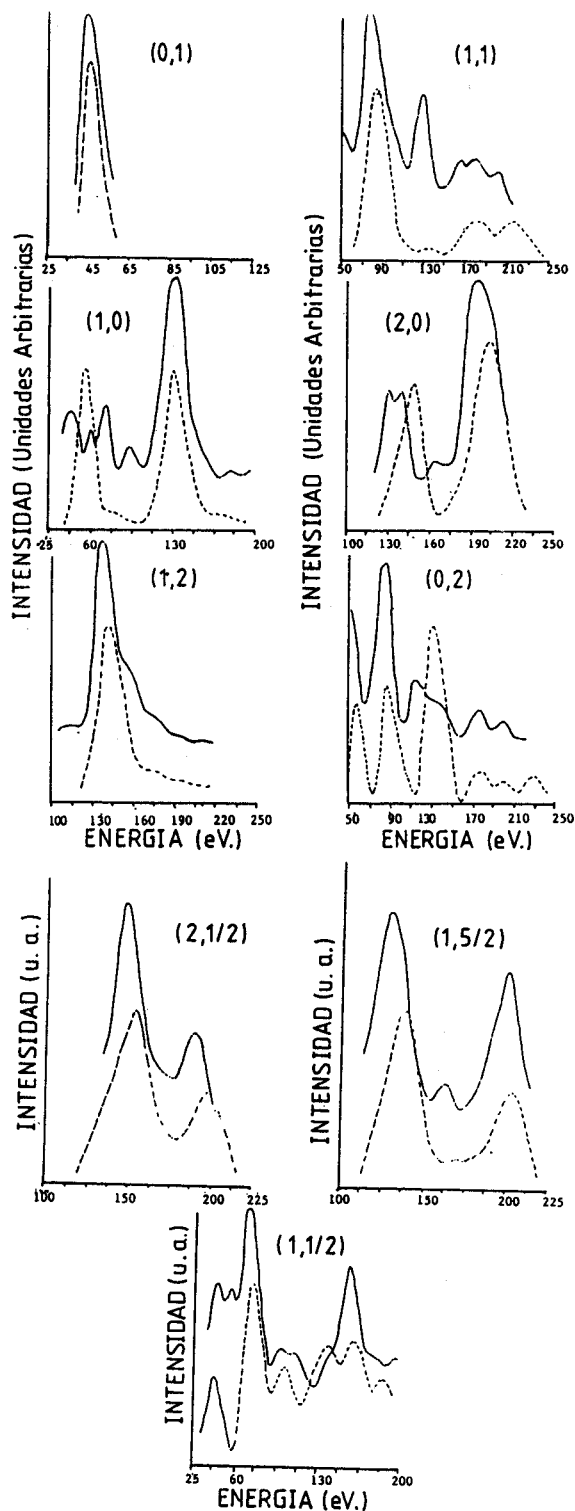


Figura 6 y 7.

Comparación de curvas I-V para CO/Pd(110)  $p(4 \times 2)$  (línea punteada) y las de Cs/Pd(110)  $p(1 \times 2)$  (línea sólida).

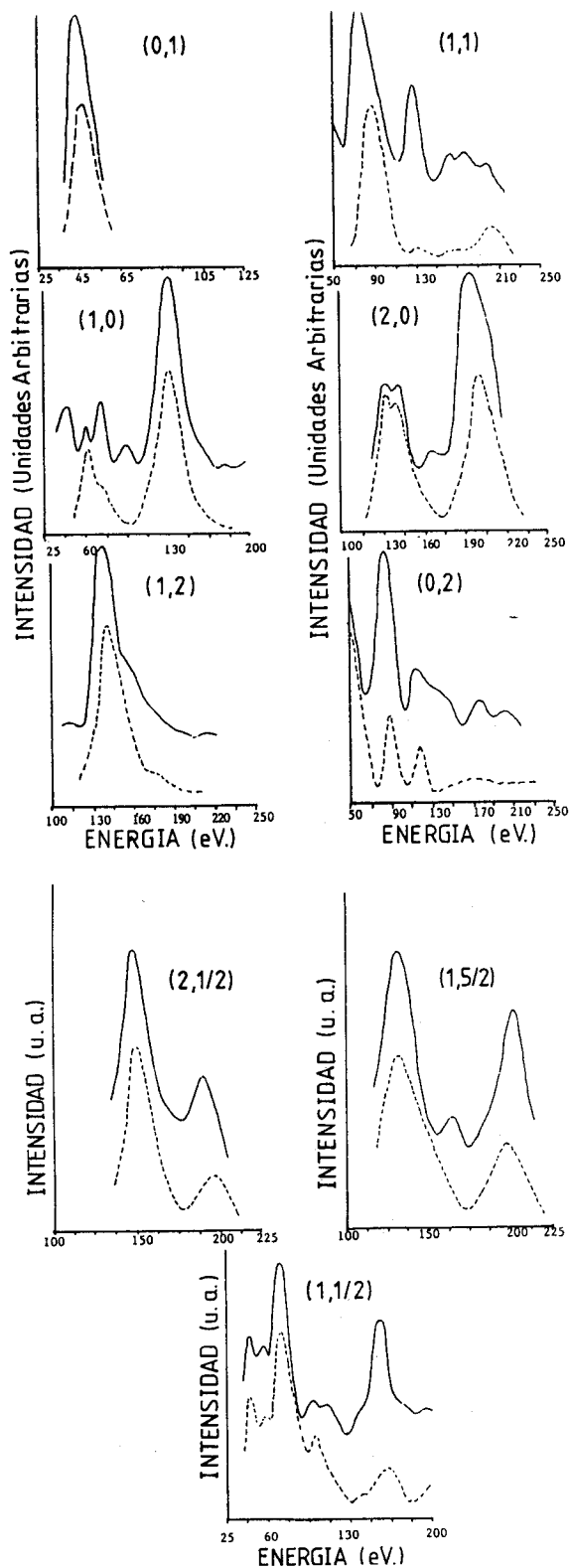


Figura 8 y 9.

Comparación de curvas experimentales y teoricas para el modelo de "fila faltante". Curvas teoricas son la línea punteada y las experimentales de CO-Pd(110)-p(4 × 2) las sólidas.

- 9.- D.F. Flynn, K.D. Jamison, P.A. Thiel, G. Ertl and R.J. Behm.  
Journal of Vac. Sci and Tech. Proceedings of the AVS annual Meeting, Baltimore 1986, USA.
- 10.- R. D. Diehl, M. Lindroos, A. Kearsley, C.J Barnes and D.A. King.  
Journal of Physics C, 18, (1985), 4069.
- 11.- R. Raval, S. Haq, M.A. Harrison, G. Blyholde and D.A. King.  
Accepted for publication on Chemical Physics Letters.
- 12.- R. Raval, M.A. Harrison and D.A. King.  
Surface Science, 211 212, (1989), 61.
- 13.- J. W. He and P.R. Norton.  
Journal of Chemical Physics, 89, (1988), 1170.
- 14.- H. Conrad, G. Ertl, J. Koch and E.E. Lata.  
Surface Science, 43, (1974), 462.

\* Trabajo realizado durante la estancia sabática del autor en la Universidad de Cambridge, INGLATERRA.