

COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL DAS LIGAS Pd_xAg_{1-x}

Pedro A. P. Nascente e Alberto M. Jorge Jr.
 Departamento de Engenharia de Materiais
 Universidade Federal de São Carlos
 13565-905 - São Carlos - SP

Marcelo A. P. da Silva
 Instituto de Física e Química de São Carlos
 Universidade de São Paulo
 13560-970 - São Carlos - SP

Heloisa T. Tanniguchi, Rita C. G. Vinhas, Sandra G. C. de Castro e Richard Landers
 Instituto de Física "Gleb Wataghin"
 Universidade Estadual de Campinas
 13081-970 - Campinas - SP

RESUMO:

As ligas Pd_xAg_{1-x}, que formam soluções sólidas para toda faixa de composição e exibem atividade catalítica em várias reações, foram investigadas por microscopia eletrônica da varredura (SEM), com análise dispersiva por raios-X (EDX), e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A composição superficial, medida por XPS, foi comparada à composição volumétrica, medida por EDX, e não se observou variação significativa.

1 - INTRODUÇÃO

A composição das propriedades físicas e químicas das superfícies de ligas bimetálicas é de grande interesse científico e tecnológico. As relações entre as estruturas superficiais eletrônica e atômica e a reatividade da superfície podem ser a base para a fabricação de superfícies bimetálicas com características reativas desejadas. Catalisadores bimetálicos são frequentemente usados nas reações de conversão, ao invés de catalisadores monometálicos, devido à seletividade superior nos casos em que uma molécula poderia seguir reações diferentes [1].

Um aspecto importante relacionado à superfície das ligas concerne à composição superficial. Uma liga termodinamicamente ideal não necessariamente apresenta uma composição superficial igual à volumétrica [2,3]. Talvez o fator mais importante para a segregação superficial, ou seja, o enriquecimento superficial de um componente da liga, seja a necessidade de minimizar-se a energia livre da superfície [4].

Elétrons com energias cinéticas entre 10 e 1500 eV interagem muito fortemente com a matéria e seus caminhos livres médios são da ordem de algumas camadas atômicas [5]. O caminho livre médio é praticamente independente da composição do material e depende da energia cinética dos elétrons; seu mínimo é de 1 ou 2 monocamadas para energias entre 40 e 100 eV [4,5]. Para energias abaixo de 20 eV, o caminho livre médio aumenta drasticamente, porém aumenta lentamente para energias maiores, sendo que para

1000 eV é ainda menor que 2,0 nm. Portanto, as espectroscopias de elétrons lentos são apropriadas à investigação de superfícies.

As composições superficial e volumétrica das ligas Pd_xAg_{1-x} foram medidas pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) com análise dispersiva de raios-X (EDX), respectivamente. Os resultados obtidos pela espectroscopia de elétrons de Auger (AES), publicados na literatura [6,9], mostraram segregação superficial; porém, não verificamos variação significativa entre as composições medidas por XPS e EDX.

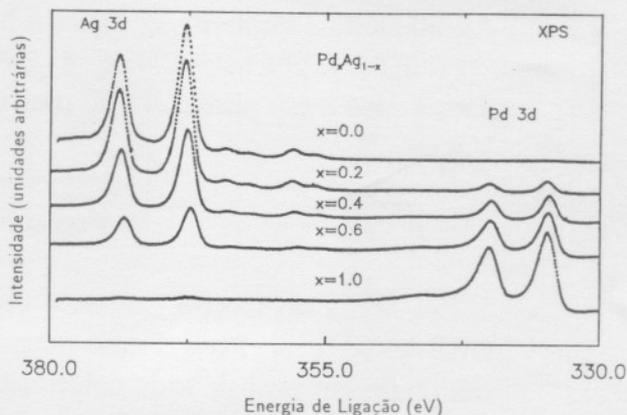


Fig. 1: Espectros de fotoelétrons 3d de Ag e Pd em Pd_xAg_{1-x}

Tab. 1: Concentração de Pd em Pd_xAg_{1-x} medida por EDX e XPS

| EDX | XPS |
|------|------|
| 0,06 | 0,06 |
| 0,11 | 0,07 |
| 0,54 | 0,48 |
| 0,60 | 0,63 |
| 0,88 | 0,93 |
| 0,92 | 0,95 |

2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAL

O sistema de ligas $Pd_x Ag_{1-x}$ forma uma série de soluções sólidas para toda faixa de composição e exibe atividade catalítica em várias reações. As amostras foram preparadas a partir de quantidades estequiométricas dos metais constituintes, que foram fundidas em um forno a arco (cuja temperatura atinge $3000^{\circ}C$) sob atmosfera de argônio, depois foram homogenizadas a $1000^{\circ}C$ sob vácuo durante quatro dias e então laminadas (até uma espessura de 0,2mm) e polidas.

As medidas de EDX foram feitas no DEMA/UFSCar com uma microsonda eletrônica LINK AN 10000/55S acoplada ao microscópio eletrônico Zeiss DSM 94. A análise de superfícies por XPS foi realizada no IFGW/UNICAMP com um espectrômetro VSW H100 (pressão residual menor que 5×10^{-10} Torr). A limpeza das amostras foi feita in-situ por meio de bombardeamento de íons de argônio e subsequente aquecimento. O grau de limpeza das amostras era monitorado pela linha 1s do carbono (285 eV). Como fonte excitadora foi empregada a radiação $K\alpha$ de alumínio ($h\nu=1.486,6$ eV).

3 - RESULTADOS

Em XPS, os raios-X incidem sobre a amostra e provocam a emissão de elétrons de uma região de 5 a 20 \AA próxima à superfície, devido ao livre caminho médio dos elétrons com energia menor que 1,5 KeV [5]. O espectro dos fotoelétrons emitidos mostra uma estrutura larga associada à banda de valência e picos discretos correspondentes aos níveis eletrônicos de caroço. A identificação dos elementos na superfície é feita pelas energias de ligação dos níveis de caroço e as intensidades dos picos fornecem informações sobre a composição superficial.

Na figura 1 apresentamos as linhas 3d de Ag e Pd para as várias concentrações estudadas. Os resultados das concentrações de Pd volumétricas, obtidas por EDX, e superficiais, obtidas por XPS, são mostrados na tabela 1.

4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Não há variação significativa entre os resultados obtidos por EDX e XPS, apesar de resultados obtidos por AES publicados na literatura indicarem enriquecimento superficial de prata na superfície [6,9]. Os espectros de elétrons de Auger MNN, devido às menores energias cinéticas desta transição para ambos Ag e Pd, entre 320 e 360 eV (figura 2), dão composições mais superficiais, já que o caminho livre médio dos elétrons nesta faixa de energia é aproximadamente 10 \AA [5]. Entretanto, conforme mostrado na figura 2, a forma dos picos de Auger varia com mudança na concentração das ligas, levando a erros sistemáticos nos espectros derivativos. Por esta razão,

usamos os dados de XPS, apesar das energias cinéticas dos fotoelétrons 3d de Ag e Pd serem relativamente altas, entre 1100 e 1150 eV, correspondendo a aproximadamente 20 \AA [5]. Sendo assim, as concentrações obtidas por XPS mostradas na tabela 1 representam uma média das últimas cinco monocamadas.

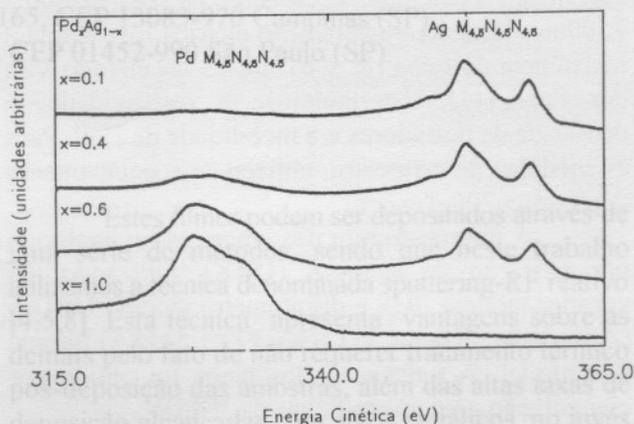


Fig.2: Espectros de elétrons de Auger MNN excitados por raios-X de Ag e Pd em Pd_xAg_{1-x} .

AGRADECIMENTOS

Gostariamos de agradecer a Rosi F. Suarez, Teresinha A. Fazan e Ambra Ap. Nobre pela ajuda. Agradecemos o apoio financeiro do CNPq, FINEP e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- 1- SINFELT, J.H.; Sci. Am. 253 (3), 96, 1985.
- 2- SACHTLER, W.M.H and Van Santen, R.A.; Appl. Surf. Sci. 3, 121, 1979.
- 3- ABRHAM, F. and Brundle, C.R.; J. Vac. Sci. Technol. 18, 506, 1981.
- 4- SOMORJAI, G.A.; Chemistry in two Dmensions: Surfaces; (Cornell University Press, Ithaca, 1981).
- 5- ERTL, G. and KÜPPERS, J.; Low Energy Electrons and Surface Chemistry; (VCH, Weinheim, 1985).
- 6- CHRISTMANN, K. and Ertl, G.; Surf. Sci. 33, 254, 1972.
- 7- WOOD, B. J. and Wise, H.; Surf. Sci., 52, 151, 1975.
- 8- MATHIENS, H.J. and Landolt, D. H.; Surf. Sci., 53, 228, 1975.
- 9- PTACEK, P. and Bastl, Z.; Appl Surf. Sci., 45, 319, 1990.