

Comportamiento de la superficie Pt(001) con el crecimiento de monocapas de Au

J. MARTÍN YÁÑEZ Y R. BAQUERO

Departamento de Física

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

Apartado postal 14-740, México, D.F., México

Recibido el 20 de abril de 1993; aceptado el 3 de noviembre de 1993

RESUMEN. Hemos calculado la densidad local de estados DLE para la superficie (001) del Platino y los cambios que presenta en el sistema Au/Pt(001) con una y dos monocapas de Au. Este problema es importante dado que las propiedades de la superficie cambian sustancialmente con el crecimiento de las monocapas. Identificamos los estados que aparecen a diferentes energías y mostramos, en especial, aquellos que pueden ser activos por tener componentes de estados perpendiculares a la superficie. Comparamos detalladamente nuestros resultados con experimentos de fotoemisión en el mismo sistema y en particular establecemos los estados realmente de interface que se forman. Hacemos, finalmente una observación especulativa que relaciona el comportamiento de la DLE con la actividad catalítica del sistema Au/Pt.

ABSTRACT. We have calculated the local density of states (LDOS) for the free Pt(001) ideal surface and the changes that it undergoes upon the growth of one and two Au monolayers. This is an important problem since the properties of the surface change in a substantial way during this process. We identify the electronic states that appear at different energies and we pinpoint the ones that could be active for having a non-zero component perpendicular to the surface. We compare in detail our results with photoemission experiments in the same system and we establish the real interface states. Finally, we make the speculation that the behavior of the (LDOS) near the Fermi level seems to connect with the known experimental behavior of the catalytic activity of this system for the dehydrogenation of cyclohexene.

PACS: 73.20.At; 73.20.Dx

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades físicas de las superficies de metales de transición es de gran interés en sí. En sistemas de monocapas crecidas sobre una superficie metálica el interés es grande, tanto por la parte de investigación básica como por la parte de las aplicaciones tecnológicas. La razón es que las propiedades físicas de las superficies cambian notoriamente de manera que podrían ser eventualmente controladas. Pero, además, las propiedades son también diferentes a las de volumen de los compuestos metálicos correspondientes [1].

En este artículo utilizamos la descripción semi-empírica de enlace fuerte [2] en el cálculo de la estructura electrónica de la superficie Pt(001), así como de las monocapas de Au crecidas sobre el Pt y los cambios en la DLE que sufre la capa más externa del Pt por influencia de las monocapas de Au depositadas. Para calcular la DLE utilizamos el método de acoplo de funciones de Green de García Moliner [3]. De la función de Green

calculamos la DLE proyectada sobre cualquier capa por el método acostumbrado. Para la integración en la primera zona de Brillouin de la red bidimensional usamos el método de Cunningham [4].

Consideramos la superficie ideal Pt(001), sobre la cual suponemos crecen, con la misma orientación, las monocapas de Au. Esta hipótesis se basa en el experimento de Salmerón [5], en el cual se observa que la superficie reconstruida 1×5 del Pt cambia a un arreglo 1×1 cuando se deposita aproximadamente una monocapa de Au y este arreglo se conserva hasta crecer un poco más de dos monocapas. Además hoy en día, las técnicas de crecimiento de materiales permiten, no solamente la obtención de monocapas, sino también de interfaces, superredes, pozos cuánticos, etc., con un mínimo de defectos [6].

2. EL MÉTODO

Como mencionamos anteriormente, utilizamos hamiltonianos en el esquema de enlace fuerte para describir la estructura electrónica de la superficie y del sistema de monocapas. Consideramos interacciones hasta segundos vecinos. El método de acoplo de funciones de Green toma en cuenta la perturbación causada por la superficie del sistema de manera exacta y supone que los parámetros de enlace fuerte son los de volumen de cada material [3], los cuales tomamos de la Ref. [7]. El Au crece con la misma orientación que la superficie del Pt. Ambos son, en el volumen, fcc. Usamos la misma base de estados para describir ambos materiales (s, p, d). En los metales de transición, los orbitales que determinan las propiedades químicas son los orbitales (d), que estudiamos aquí detenidamente.

El método está escrito con todo detalle en las Refs. [3]. Hacemos uso de las matrices de transferencia que inicialmente introdujeron Falicov e Yndurain [8]. Esta técnica es muy ventajosa gracias a un algoritmo de convergencia rápida desarrollado por López Sancho *et al.* [9], retomado por Baquero [10].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.a. Superficie libre Pt(001)

En la Fig. 1 mostramos los resultados experimentales de fotoemisión realizados por Salmerón *et al.* [5] para el sistema Au/Pt. Estos experimentos estudian tanto la superficie (001) del Pt como el caso en que se han depositado desde diferentes fracciones de monocapa de Au hasta varias monocapas. En ella se observa la DLE para la superficie libre del Pt; los demás espectros se grafican tomando la diferencia con el correspondiente espectro de la superficie libre. En el caso del espectro asociado con la superficie libre del Pt (Fig. 1), distinguimos tres picos a energías de aproximadamente 0.5 eV, 2.5 eV y 4.2 eV, con respecto al nivel de Fermi.

Nuestros resultados para la DLE de la superficie libre y los casos con una y dos monocapas los presentamos en las Figs. 2 a 5. En la Fig. 2 presentamos la DLE asociada con la superficie libre del Pt y la proyectada sobre una capa paralela a la superficie pero en el volumen.

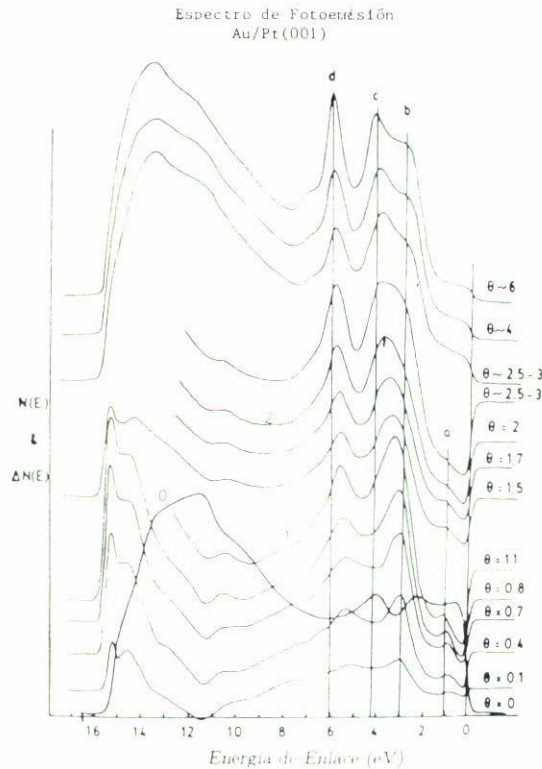


FIGURA 1. Espectro de fotoemisión del sistema Au/Pt(001). La cobertura θ en fracción de monocapas de Au se indica al lado derecho de cada curva. La curva 0 corresponde a la superficie libre del Pt, las demás curvas muestran el espectro diferencia respecto de la superficie libre. La curva 1 corresponde al caso en que se ha alcanzado una monocapa de Au y la curva 2 en el caso en que se tienen dos monocapas de Au [5].

Para identificar los estados realmente de superficie en contraste con las resonancias de volumen y los estados de volumen que se manifiestan en la superficie, tomamos la diferencia entre las densidades de estados de la superficie y del volumen (Fig. 2). Observamos tres picos principales a energías de -0.8 eV (a), -2 eV (b) y a -5.1 eV (c). Estos picos son estados de superficie.

Comparando la curva de fotoemisión de la Fig. 1 con los resultados de la DLE de la Fig. 2 identificamos el pico (a) con el pico que aparece en el experimento aproximadamente a 0.5 eV, cuya composición es de tipo $(d_{zx}, d_{yz}, \text{ y } d_{x^2-y^2})$. Este es un pico de superficie que evoluciona hacia energías mayores a medida que el recubrimiento crece. Debe notarse que este pico adquiere su mayor intensidad con el recubrimiento de una capa de Au y después desaparece. Esto levanta dos hipótesis sobre su origen. O bien es un pico de interface y su peso espectral debe encontrarse en la DLE proyectada tanto sobre el Au como sobre el Pt. La segunda hipótesis es que se trate de una ligadura rota compuesta de estados del Pt solamente, en cuyo caso hallaremos peso espectral sólo en la DLE proyectada sobre Pt. Más adelante mostraremos que se trata, en efecto, de una ligadura rota de estados de superficie de Pt, que evoluciona en energía ante la presencia de Au e hibridiza con él

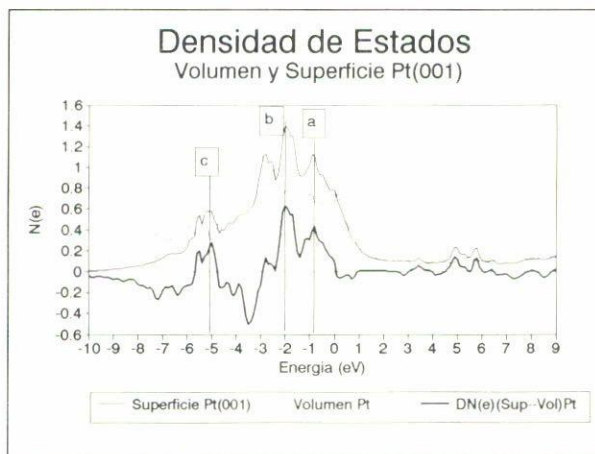


FIGURA 2. Densidad local de estados (DLE) de la superficie libre del Pt(001) de una capa de átomos paralela a la superficie en el volumen y la diferencia de la (DLE) de la superficie respecto de la de volumen (DN(e)(Sup-Vol)Pt). La posición en energía de los estados de superficie son: -0.8 eV (a), -2 eV (b), y -5.1 eV (c).

cuando se alcanzan dos monocapas. Es natural, entonces, que se pierda su huella con el recubrimiento, como sucede en el experimento.

El pico a -2.5 eV del experimento lo identificamos con el pico a -2 eV de nuestros cálculos; la composición de este pico es d_{zx} , $d_{3z^2-r^2}$ y $d_{x^2-y^2}$. Por último, el pico experimental a -4.2 eV corresponde a estados que provienen del volumen como puede verse en la Fig. 2. El estado que aparece a -5.1 eV en la Fig. 2; lo identificamos como un estado de superficie. Su composición es d_{xy} y $d_{3z^2-r^2}$. No hay evidencia experimental de él en los experimentos de fotoemisión.

3.b. Pt(001) con una monocapa de Au

Volviendo a la Fig. 1, observamos, para el caso en que se ha depositado una monocapa de Au, tres picos principales a 1, 3.5 y a 5.6 eV. El pico a 1 eV ha alcanzado su máximo desarrollo ya que para recubrimientos mayores de Au empieza a desaparecer. En la Fig. 3 aparece la diferencia entre la DLE de la monocapa de Au y la superficie libre del Pt(001). En esta figura destacamos dos picos identificados como b y d. El primero lo identificamos con el pico b del experimento (Fig. 1). Éste no aparece en la superficie libre del Pt, pero tiene una intensidad importante para una cobertura de 10% de Au y mayores. Este pico evoluciona entre 3 y -3.5 eV a medida que se completa una monocapa. Para identificar este pico como uno de interface, estudiamos la DLE proyectada sobre la capa más externa de Pt en el sistema monocapa de Au/Pt. La diferencia entre ésta y la DLE de la superficie libre aparece en la Fig. 4. Nótese el pico b a una energía de 3.5 eV. La aparición a energías muy cercanas de un pico proyectado sobre la capa de Pt y la capa de Au adyacentes nos

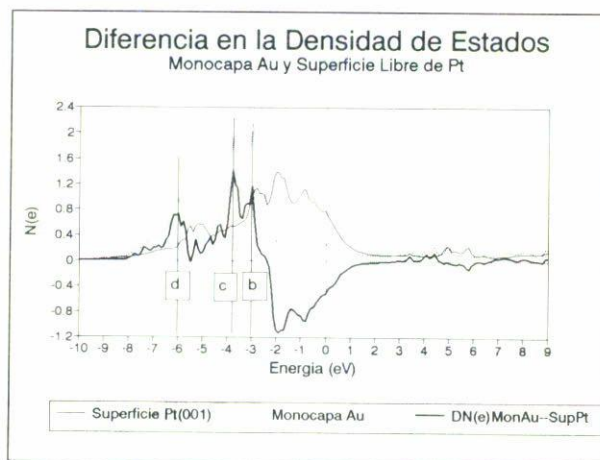


FIGURA 3. Diferencia en la (DLE) entre la monocapa de Au y la superficie libre del Pt. La posición en energía de los estados que se desarrollan en la monocapa son: -3 eV (b) estado de interface, -4 eV (c) y -6 eV (d) que pertenecen al Au.

conduce a pensar que éste es un estado de interface. Un análisis más detallado nos permite identificar las componentes del estado de interface: hibridizan el estado $d_{3z^2-r^2}$ del Pt con los estados d_{zx} y d_{zy} del Au. El otro pico (d) de la Fig. 3, tiene origen en los estados d_{xy} y $d_{3z^2-r^2}$ del Au. Su energía a alrededor de -6 eV en nuestros cálculos corresponde bien con la del pico en 5.6 eV del experimento (Fig. 1, pico d, una monocapa).

Observamos, además, que el pico (a) evoluciona en nuestros cálculos en correlación estrecha con los datos experimentales. Aparece a -0.7 eV en la DLE proyectada sobre el Pt (Fig. 4). No aparece nada a esa energía en la DLE proyectada sobre el Au. Éste no es entonces un estado de interface. Se trata de una ligadura rota con origen en los estados d_{yz} y $d_{x^2-y^2}$ del Pt que evoluciona en energía con el recubrimiento, como ya mencionamos antes.

Finalmente nosotros encontramos un pico a -0.3 eV (Fig. 4, pico a'') que no se observa en el experimento de Salmerón *et al.* [5]. También encontramos un pico hacia -4 eV (Fig. 3), pico c) que no se detecta en el experimento y que está asociado con estados de Au.

3.c. Pt(001) con dos monocapas de Au

De la Fig. 1 notamos que para el caso en que se han depositado dos monocapas de Au sobre Pt se presentan tres picos principales a 1 eV (a), otro a casi 4 eV (c) y el tercero aproximadamente a 6 eV (d). Notemos que el pico (a) empieza a desaparecer y para coberturas mayores desaparece, por otra parte, los picos (c) y (d) empiezan a aparecer cuando se empieza a depositar el Au y conforme aumenta la cobertura van evolucionando hacia energías mayores. En la Fig. 5 presentamos la diferencia entre las

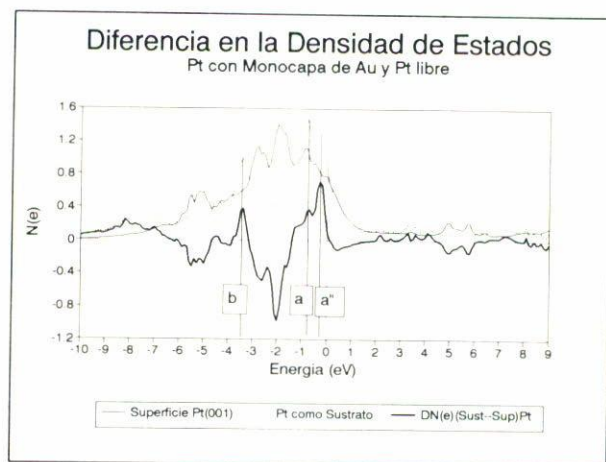


FIGURA 4. Diferencia en la (DLE) de la capa más externa de Pt cuando se ha considerado una capa de Au encima respecto de la (DLE) de la superficie libre. Notamos el desarrollo de tres estados a energías de: -0.3 eV, -0.7 eV y a -3.5 eV que corresponde a un estado de interface.

DLE correspondientes a la segunda monocapa (curva 1), la primera monocapa (curva 2) y el sustrato (curva 3) respecto de la DLE de la superficie libre del Pt.

En la curva 1 notamos cuatro picos a energías de -2.4 , -3.2 , -3.9 y -6.1 eV. En la curva 2 hay cuatro picos a energías de -1.3 , -4 y -6.2 y -7.8 eV. Finalmente en la curva 3 observamos dos picos a -3.4 eV y a -4 eV.

Observemos la Fig. 5. Podemos interpretar los datos experimentales de la siguiente manera: El débil pico (a) del experimento lo identificamos como el pico (a) de la curva 2. Es muy importante comparar las DLE proyectadas sobre la capa de Au adyacente al Pt en el caso de una monocapa (Fig. 3) y dos monocapas (Fig. 5 curva 2). En el primer caso no hay ningún peso espectral de estados de Au a estas energías. En el segundo caso, el peso espectral no sólo ha crecido sino que incluso ha superado ligeramente al correspondiente en la capa de Pt. Esto indica que el estado que se manifiesta en el pico (a) del experimento (Fig. 1) cambia de carácter de una ligadura rota compuesta de estados de Pt a un verdadero estado de interface que se prolonga hasta la segunda monocapa de Au. El pico (c) del experimento a 4 eV, lo identificamos con el pico (c) de la curva 2. Hay que hacer notar que estados a esta energía también existen en la segunda monocapa y en el sustrato. Observamos además que en las Figs. 3 y 4 el pico (b) aparece en la monocapa y en el sustrato a energías ligeramente mayores, en tanto que en la curva 1 (Fig. 5) este pico se ha corrido ligeramente a energías menores como se observa en el experimento de Salmerón. Finalmente, el pico experimental a casi 6 eV lo identificamos con el pico (d) que aparece tanto en la segunda como en la primera monocapa a energías de -6.2 eV.

Adicionalmente a los picos experimentales encontramos dos picos más en los resultados teóricos para la segunda monocapa de Au, uno a -2.4 eV y otro a -3.2 eV. De ellos

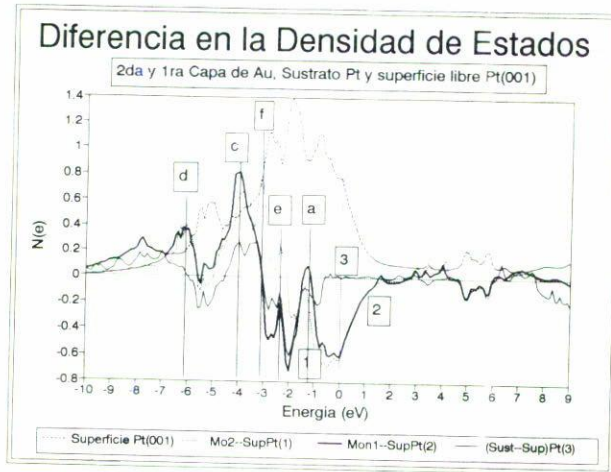


FIGURA 5. Diferencia en la (DLE) correspondiente a la segunda monocapa (curva 1, Mo2-Sup Pt), la primera monocapa (curva 2, Mon1-SupPt) y el sustrato (curva 3(Sust-Sup)Pt) respecto de la (DLE) de la superficie libre del Pt, en el caso en que se han considerado dos monocapas de Au sobre Pt. En el caso de la segunda monocapa notamos el desarrollo de estados a energías de: -2.4 , -3.2 , -3.9 y -6.1 eV. En la primera monocapa hay estados a: -1.2 eV (a), -4 eV (c) y a -6.1 eV (d). En la capa más externa de Pt notamos estados a -3.3 eV y a -4 eV.

podemos decir que el pico a -3.2 eV parece ser el pico (b) que aparece en el experimento a coberturas mayores de dos monocapas de Au. En el experimento observamos que cuando se empieza a depositar el Au surge un pico a casi 3 eV, cuando se ha depositado una monocapa este pico se ha desplazado a casi 3.5 eV, para dos monocapas se encuentra a casi 3.8 eV y para coberturas de 2.5 monocapas surge el pico (b) aproximadamente 3 eV. El hecho que nos lleva a pensar que el pico a -3.2 eV que aparece en la segunda monocapa corresponda a este pico (b) del experimento, es que este pico no aparece en la primera monocapa (curva 2, Fig. 5). La composición de este pico es de estados $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$ y d_{zx} y pertenece al Au. Finalmente, el pico a -2.4 eV que aparece en la segunda monocapa tiene una simetría de tipo d_{zx} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, el cual lo atribuimos principalmente como un pico debido al Au exclusivamente, aun cuando no se reporta experimentalmente.

4. CONCLUSIONES

Hemos calculado las DLE para el caso de la superficie libre del Pt(001), así como para los casos en que se ha considerado una y dos monocapas de Au sobre el Pt. Los cálculos teóricos los hemos realizado con un hamiltoniano del tipo de enlace fuerte en la descripción de Slater-Koster y el método de acoplo de funciones de Green de García Moliner para calcular la función de Green de superficie y obtener la DLE en cada uno de los planos atómicos considerados.

En general nuestros resultados están de acuerdo con los datos experimentales. Podemos decir que nuestros cálculos son lo suficientemente satisfactorios como para poder afirmar que los picos adicionales que encontramos en los cálculos realizados deban estar presentes en la estructura electrónica del sistema.

Enfatizamos la presencia del estado etiquetado como (a'') de la Fig. 4 a -0.3 eV, el cual suponemos corresponde a un estado que se desarrolla en la capa más externa del Pt cuando se ha crecido una monocapa de Au. Una alternativa para detectar la presencia de este estado podría ser por tunelamiento electrónico. También notamos que el estado que surge a -3 eV en el caso de una monocapa corresponde a un estado de interface. Finalmente, encontramos que la estructura que se presenta ~ -0.7 eV que se desarrolla en la capa más externa del Pt, alcanza un máximo cuando se considera una monocapa de Au y después disminuye cuando se consideran dos monocapas de Au. Este hecho es muy importante ya que se correlaciona muy bien con la actividad catalítica en la deshidrogenación del ciclohexano en benceno del sistema Au/Pt(001), el cual alcanza un máximo al crecer una monocapa de Au y disminuye para coberturas mayores de Au [11].

REFERENCIAS

1. G.A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: Surfaces*, Cornell University Press (1981).
2. J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94** (1954) 1498.
3. F. García-Moliner and V.R. Velasco, *Prog. Surf. Sci.* **21** (1986) 93; R. Baquero and A. Noguera, *Rev. Mex. Fís.* **35** (1989) 638; C. Quintanar, R. Baquero, V.R. Velasco and F. García Moliner, *Rev. Mex. Fís.* **37** (1991) 503.
4. S.L. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 4988.
5. M. Salmerón, S. Ferrer, M. Jazzar and G.A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B28** (1983) 6758.
6. C.M. Falco, in: *Dynamical Phenomena at the Surfaces, Interfaces and Superlattices*, F. Nizzoli, K.H. Rieder and R.F. Wills (editors) Springer-Verlag (1985).
7. D.A. Papaconstantopoulos, *The Electronic Band Structure of Elementary Solids*, Plenum Press (1986).
8. L.M. Falicov and Yndurain, *J. Phys.* **C8** (1975) 147.
9. M.P. López Sancho, J.M. López Sancho and J. Rubio, *J. Phys.* **14** (1984) 1205; *J. Phys. F: Met. Phys.* **15** (1985) 855.
10. R. Baquero, ICTP-preprint IC/887/185.
11. J.A. Sachtler, J.P. Biberian and G.A. Somorjai, *Surface Science* **110** (1981) 43.