

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE S SOBRE Au(111) y Ag(111) CON XPS, AES, TOF-DRS y LEED

SULFUR ADSORPTION ON Au(111) AND Ag(111): A COMPARATIVE STUDY WITH XPS, AES, TOF-DRS and LEED

E. Tosi ^{a,*}, G. Ruano ^a, L. Salazar Alarcón ^a, M. L. Martiarena ^a, E. Sánchez ^a, O. Grizzi ^a, G. Zampieri ^a

^a Centro Atómico Bariloche-CNEA, Instituto Balseiro – UNCuyo, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA, CONICET, Avda. E. Bustillo 9500, R8402AGP S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

Recibido: 27/11/2013; aceptado: 03/06/2013

En este trabajo se estudia la adsorción de S sobre la superficie (111) de los metales nobles Au y Ag mediante las técnicas XPS, AES, LEED y TOF-DRS. A pesar de las similitudes de las superficies, todas las técnicas revelan comportamientos diferentes desde el comienzo mismo de la adsorción. XPS y AES se utilizan para determinar la dependencia del recubrimiento de S con el tiempo de dosis, mientras que los patrones LEED permiten identificar las estructuras ordenadas de los sistemas S/Au y S/Ag. En Ag el recubrimiento de S crece indefinidamente con la dosis, mientras que para Au se observa saturación de las señales de S en $\theta \sim 0.5$ MC. El análisis de la intensidad y forma de las señales TOF-DRS provee evidencia de la coexistencia de átomos del sustrato de Ag con los átomos de S en la capa más superficial para todos los recubrimientos estudiados, mientras que en Au se descartan estos efectos para recubrimientos de hasta ~ 0.3 MC.

Palabras clave: Adsorción, S/Au(111), S/Ag(111).

Here we study the adsorption of S on the (111) Surface of the noble metals Au and Ag using XPS, AES, LEED and TOF-DRS. Despite the similarities of the two surfaces, all the techniques showed different behaviours in both surfaces from the beginning of the adsorption. XPS and AES were used to determine the dependence of the S coverage with dosing time, whereas LEED allowed us to identify the ordered phases of the S/Au and S/Ag systems. The S coverage in Ag grows continuously with dose, while for Au there is saturation of the S signals in $\theta \sim 0.5$ ML. Analysis of the intensity and shape of the TOF-DRS signals provide evidence about the coexistence of Ag atoms with S atoms in the top most layer for all coverages, whereas in Au these effects can be discarded up to $\theta \sim 0.3$ ML.

Keywords: Adsorption, S/Au(111), S/Ag(111).

I. INTRODUCCIÓN

El estudio a escala atómica de superficies puras y de procesos de adsorción de átomos o moléculas simples en materiales sólidos juega en la actualidad un papel importante en muchas áreas de la Física y la Química por su creciente relevancia en distintas aplicaciones tecnológicas como ser:

- La búsqueda de nuevos materiales de espesores a escala del nanómetro, con propiedades dieléctricas específicas que permitan continuar con la carrera de miniaturización de los dispositivos electrónicos.
- Algunos procesos de catálisis superficial, donde la presencia de adsorbatos acelera la fabricación de productos químicos.
- El control de propiedades magnéticas de las superficies a escala microscópica, que permite

augmentar el almacenamiento de información en espacios cada vez más reducidos.

La adsorción de azufre (S) y de compuestos azufrados sobre superficies metálicas es un tópico de importancia debido a que la reacción de S con un metal puede dar lugar a la formación de sulfuros, alterando drásticamente las propiedades de la superficie.

Últimamente los metales nobles tales como el oro (Au) y la plata (Ag) se han convertido en el centro de numerosos estudios debido a sus propiedades. El Au, generalmente considerado uno de los metales menos reactivos de la naturaleza presenta reacciones de superficie específicas y de mucho valor. Entre las más destacables se encuentra el hecho de que nanopartículas de Au poseen fuerte reactividad y el potencial para ser utilizadas en catálisis heterogénea al ser depositadas sobre soportes de óxidos como TiO_2 y Al_2O_3 ¹. Por

* ezequiel.tosi@ib.edu.ar

otro lado, a partir de nuevas legislaciones internacionales tendientes a eliminar el plomo de productos comerciales, se ha promovido el uso de Ag para soldaduras en la industria electrónica, pero este reemplazo enfrenta problemas de degradación en ambientes de alto contenido de S.

La adsorción de S sobre Au y Ag ha recibido particular atención por su relación con el crecimiento de monocapas autoensambladas (SAMs por *Self Assembled Monolayers*) de tioles, que permiten funcionalizar las propiedades de las superficies metálicas. Además son de gran interés porque, si bien existen estudios de las propiedades químicas de los sistemas S/Au y S/Ag la mayoría son a nivel macroscópico (voltamperometría cíclica, desorción en cubas electrolíticas, crecimiento por inmersión química, etc.). A nivel microscópico entender el ordenamiento atómico del S sobre las superficies de Au y Ag es, al día de hoy, un desafío.

A pesar de que Au y Ag son cristales FCC con parámetros de red parecidos ($a_{Au} = 4.078 \text{ \AA}$ y $a_{Ag} = 4.085 \text{ \AA}$) la adsorción de S sobre la superficie (111) de estos metales ocurre de forma marcadamente distinta desde el comienzo mismo del proceso, y esto se hace evidente en los diferentes patrones LEED que se producen en las superficies al aumentar el recubrimiento de S. Además de LEED se han aplicado diferentes técnicas experimentales y teóricas para entender los sistemas S/Au y S/Ag¹⁻¹⁰; entre las que se destacan las espectroscopías con electrones (XPS, AES, NIXSW, EELS), espectroscopías con iones (MEIS), técnicas electroquímicas, microscopía de efecto túnel (STM) y cálculos *ab initio* en teoría de la funcional densidad (DFT). Estos estudios mostraron fuerte reactividad del sistema S/Ag con un importante transporte de átomos desde el sustrato hacia las capas más superficiales, formando aleaciones Ag₂S en mediano y alto recubrimiento; mientras que para S/Au caracterizaron la cristalografía en bajo y medio recubrimiento y propusieron modelos que verifican los patrones de LEED observados.

En este trabajo, se estudió la adsorción de S sobre Au(111) y Ag(111) en condiciones de ultra alto vacío con el objetivo de obtener información sobre las características de los enlaces con el sustrato metálico, la reactividad de los sistemas y la formación de fases ordenadas. Las capas adsorbidas de S se caracterizaron con XPS, AES, LEED y TOF-DRS.

II. ASPECTOS EXPERIMENTALES

Los cristales Au y Ag (de Mateck) con orientación (111) se prepararon con ciclos de sputtering de Ar⁺ a baja energía ($E_{\text{sputt}} \sim 2.5 \text{ keV}$) y calentamiento (“annealing”) hasta 500°C. En todo momento el grado de contaminación se verificó con AES y TOF-DRS mientras que el orden cristalino se caracterizó con TOF-DRS y LEED.

La adsorción de S se realizó exponiendo las superficies a un flujo de moléculas S₂ proveniente de un dosificador compuesto por un celda electroquímica

de estado sólido Pt/Ag/AgI/Ag₂S/Pt cuyo electrolito está constituido por un disco AgI comprimido dentro de un tubo de vidrio; el ánodo y el cátodo son un disco Ag₂S y una lámina Ag respectivamente, y ambos se encuentran conectados a un circuito de baja resistencia por guías de Pt. La temperatura de la celda se controló con un calefactor que rodea al tubo de vidrio y una termocupla colocada en contacto con la lámina de Ag. Al polarizar la celda con 160mV a una temperatura de 180°C se logra la emisión de S¹¹.

Los experimentos de XPS se realizaron en una cámara de ultra alto vacío ($p \sim 10^{-10}$ Torr) marca VG equipada con un analizador electrostático hemisférico de 10 cm de radio y un cañón de rayos X con ánodo doble de Mg/Al. Esta cámara está comunicada con un precámara de preparación de muestras ($p \sim 10^{-7}$ Torr) donde se realizaron las adsorciones de S. Los estudios TOF-DRS, AES y LEED, en cambio, se hicieron en otra cámara de ultra alto vacío con el dosificador de S montado *in situ* (durante las dosificaciones la presión se mantuvo por debajo de 2×10^{-9} Torr).

Para los experimentos TOF-DRS las muestras son bombardeadas a diferentes ángulos de incidencia y azimutales (el primero medido respecto del plano de la superficie y el segundo respecto de alguna dirección cristalina como se indica en la Figura 1) con un haz pulsado a 10kHz de iones Ar⁺ a 4.2keV de energía generados en el acelerador de iones Kevatrilo del Laboratorio de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. El análisis de tiempo-de-vuelo de los átomos blanco emitidos y de los proyectiles dispersados se realizó usando un detector “cannel electron multiplier” ubicado al final de un tubo de tiempo-de-vuelo de 0.96 m de longitud fijado a 45° con respecto a la dirección del haz incidente. Para las energías utilizadas (en el rango del keV) tanto los iones como las partículas neutras son detectados con similar sensibilidad¹².

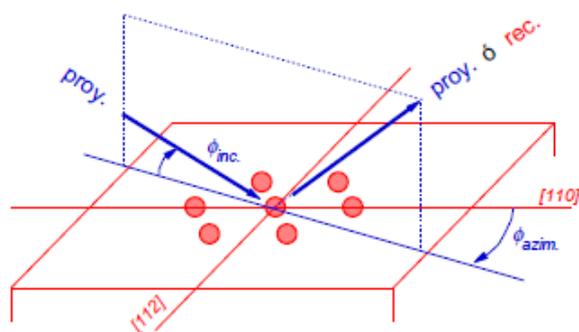


Figura 1. Esquema de la posición de la muestra respecto del haz incidente de iones, indicando los ángulos de incidencia y azimutal.

III. RESULTADOS

Recubrimiento en función del tiempo de dosis y patrones LEED

Dado que la mayoría de los estudios previos de adsorción de S sobre Ag y Au se realizaron de manera

separada resulta difícil llevar a cabo una comparación de la cinética y cristalografía en cada superficie para los distintos recubrimientos de S. Resulta por lo tanto de interés analizar de manera conjunta la cantidad de S incorporada en un dado tiempo de dosado sobre cada una de las superficies. La Figura 2 muestra la evolución del recubrimiento de S con la dosis para Au(111) y Ag(111), determinado a partir de mediciones con XPS. Los valores de recubrimiento θ (definidos como el número de adsorbatos por átomo del sustrato en el último plano superficial) se obtienen a partir del cociente de intensidades de los picos S2p y Au4f o Ag3d respectivamente, divididos por las correspondientes secciones eficaces de fotoionización y normalizados a la longitud de atenuación de los electrones en cada sustrato, en unidades de la distancia entre planos (111). Esta forma de calcular el recubrimiento es válida en el régimen de la submonocapa¹³.

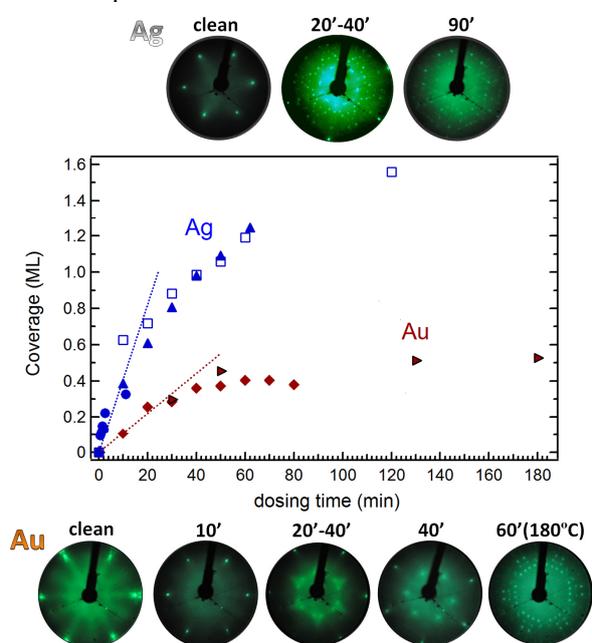


Figura 2. Evolución del recubrimiento de S en función del tiempo de dosado determinado a partir de mediciones XPS. Se muestran además los patrones LEED obtenidos en las distintas etapas de la adsorción sobre las superficies Au(111) y Ag(111).

En la Figura 2 se observa que al comienzo de la adsorción el recubrimiento en Ag crece tres veces más rápido que en Au (relación entre las pendientes de crecimiento), lo que indica un coeficiente de sticking mayor para S/Ag que para S/Au, es decir, que la superficie Ag(111) es más reactiva a la presencia de S desde los primeros minutos de dosado. Luego, para dosis mayores el recubrimiento de S en Au alcanza la saturación en ~ 0.5 MC, que coincide con lo propuesto por Rodríguez *et al* (2003)¹ para la formación de una monocapa, mientras que para Ag continúa creciendo incluso por arriba de la monocapa y no alcanza ninguna saturación para los tiempos de dosado estudiados.

En los patrones LEED para Au(111) y Ag(111) de la Figura 2 se pueden apreciar diferencias incluso antes de

dosificar S. Mientras que en la superficie limpia de Ag(111) se observa el patrón 1x1 correspondiente a la difracción de los electrones a lo largo de las direcciones principales de la red recíproca hexagonal, la superficie Au(111) presenta la reconstrucción $22x\sqrt{3}$ también conocida como reconstrucción de "herringbone" que se evidencia en el LEED por la aparición de hexágonos centrados en los puntos principales de difracción. Luego, al dosificar con S se observa que los patrones de difracción evolucionan de maneras distintas, con características que han sido discutidas con anterioridad^{2,5-7}. En Au la reconstrucción $22x\sqrt{3}$ desaparece completamente a los 10 min de dosado. En este recubrimiento no aparecen puntos fraccionarios de difracción y el LEED muestra un patrón 1x1. Por arriba de los 20 min de dosis ($\theta \sim 0.25$ MC) aparece un patrón 5x5 difuso que alcanza su máxima nitidez alrededor de los 30-40 min. Esta estructura conocida usualmente como *split* $\sqrt{3}$ por estar compuesta de tres puntos que conforman un triángulo centrado en la posición de una $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ aparece para recubrimientos menores que 0.3MC. Para dosis ligeramente mayores, la *split* $\sqrt{3}$ evoluciona a una $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ bien definida y extendida en toda la superficie. Luego de 60 min de dosis, el sistema S/Au entra en el régimen de alto recubrimiento que se caracteriza por un LEED difuso que, luego de hacer annealing en la superficie hasta 180°C, se define en la estructura estable conocida como fase compleja de alto recubrimiento (FC).

Para el sistema S/Ag se identifican dos patrones principales. El primero aparece en los primeros minutos de dosado y según Yu *et al* (2007)⁷ está definido por la

matriz cristalográfica $\begin{pmatrix} 3.67 & 0.00 \\ 3.00 & 3.50 \end{pmatrix}$ lo que concuerda

con el patrón observado. La cristalografía de esta fase de bajo recubrimiento no es sencilla de resolver debido a la formación de estructuras complejas sobre la superficie. Alrededor de los 60 min de dosis el sistema se encuentra en régimen de alto recubrimiento y el patrón LEED cambia hacia una estructura commensurada cuya cristalográfica corresponde a una $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19^\circ$ ^{7,10}

que no requiere de annealing como en el caso de S/Au. Esta fase estable del sistema S/Ag se asocia al crecimiento de una aleación Ag_2S que se extiende por múltiples capas según recientes mediciones MEIS llevadas a cabo por Window *et al* (2010)⁸.

Espectroscopía con Iones

La espectroscopía con iones y en particular TOF-DRS provee información cristalográfica que es casi exclusiva de la superficie por lo que resulta de gran utilidad para comprender los cambios cristalográficos y las simetrías en las superficies en presencia de adsorbatos. En la Figura 3, se presenta una serie de espectros TOF-DRS tomados a 20° de incidencia con proyectiles Ar^+ a 4.2 keV de energía sobre ambas superficies para distintos tiempos de dosado. Tanto en

Au como en Ag se elige la dirección azimutal $[\bar{2}11]$ correspondiente a la máxima distancia interatómica en la superficie (111) y, por lo tanto permite detectar con

mayor eficiencia los átomos arrancados del sustrato (direct recoils - DR)¹⁴.

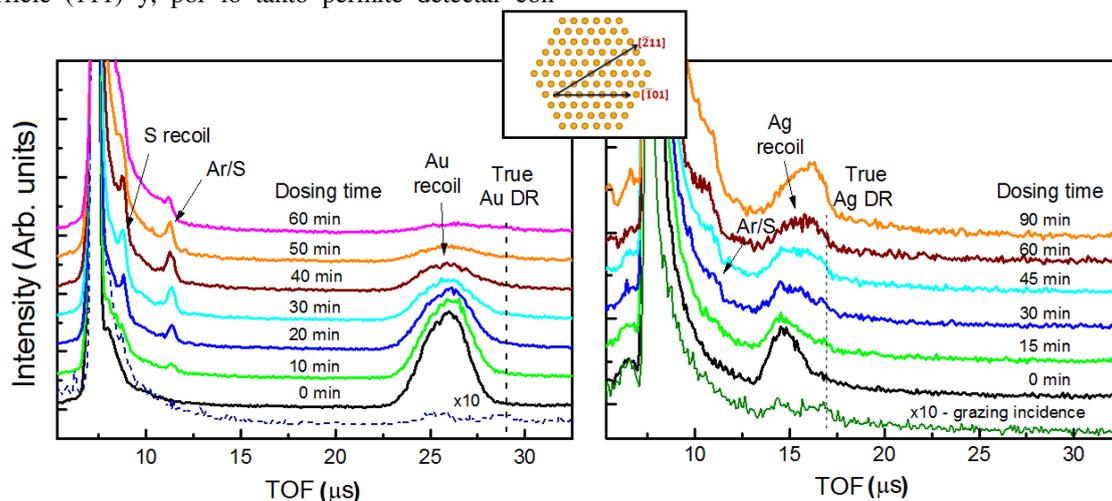


Figura 3. Espectros TOF-DRS medidos con Ar^+ a lo largo de la dirección azimutal $[\bar{2}11]$ con 20° de incidencia en Au(111) (panel izquierdo) y en Ag(111) (panel derecho) para las superficies limpias (0 min de dosado) y para diferentes tiempos de dosado de S. El espectro más bajo en cada panel se midió con incidencia rasante (5°) para determinar la posición de los DRs del sustrato.

Los espectros correspondientes a las superficies limpias (0 min de dosado) están compuestos por dos picos principales correspondientes a los átomos de Ar^+ dispersados sobre el sustrato (scattering de Ar^+), y a los átomos arrancados del sustrato. El primer espectro en cada panel de la Figura 3 se midió con incidencia rasante (5°) y permite observar que la estructura del DR se compone por dos picos. El que aparece a mayor tiempo de vuelo está asociado al DR del sustrato y se genera por los átomos en defectos que son emitidos directamente en la dirección del detector sin efectos de enfoque (llamado DR verdadero). El que aparece desplazado hacia tiempos de vuelo menores se debe a efectos de enfoque y colisiones múltiples que se dan en la superficie debido a su alta densidad atómica. En estos procesos los átomos emitidos del sustrato luego de la colisión son despedidos hacia el interior y luego son retrodispersados hacia el detector^{12,15}. La identificación de los picos se realiza a partir de cálculos simples de cinemática de colisiones.

En la Figura 3 se observa que, tanto para Au como para Ag, aparecen nuevas estructuras entre el scattering de Ar^+ en el sustrato y el DR al aumentar el tiempo de dosis. Estas estructuras se deben a procesos de scattering de los proyectiles Ar^+ sobre átomos de S adsorbidos en la superficie (Ar/S) y a átomos de S emitidos durante las colisiones (S recoil). El crecimiento de estas estructuras viene acompañado de la disminución en intensidad de los picos de recoil del

sustrato debido a que, al aumentar el número de adsorbatos es más difícil para los proyectiles acceder a la superficie y aumentan los llamados “efectos de sombra” que impiden ver las señales Au y Ag.

Dejando de lado estos comportamientos generales, que ambos sistemas tienen en común ante la presencia de S, se hace evidente que la adsorción se desarrolla de forma diferente entre uno y otro. Al comenzar la adsorción en Au (panel izquierdo de la Figura 3) las estructuras asociadas al S son picos angostos, indicando que al principio de la adsorción, hasta aproximadamente 30 min de dosis, los átomos de S se acomodan de manera aislada sobre la superficie de Au(111) y, por lo tanto, no hay efectos de sombra apreciables para el ángulo de incidencia estudiado (20°). A partir de los 30 min los picos de S dejan de crecer en altura y comienzan a ensancharse formando estructuras en forma de escalón, debido a los ya mencionados efectos de enfoque y procesos de múltiple scattering que son consecuencia de un mayor empaquetamiento de los átomos de S sobre la superficie. Este cambio en la evolución de la forma de los espectros define las fases de bajo y alto recubrimiento de S en Au(111) y coincide con el cambio de patrón de LEED desde la $split\sqrt{3}$ hacia la fase compleja. Para Ag(111) (panel derecho de la Figura 3) las estructuras asociadas al S son siempre anchas y con forma de escalón desde las dosis iniciales, lo que coincide con la mayor reactividad del sistema S/Ag mencionada a partir de los resultados XPS de la Figura 2 y con un patrón LEED diferente de la 1×1 .

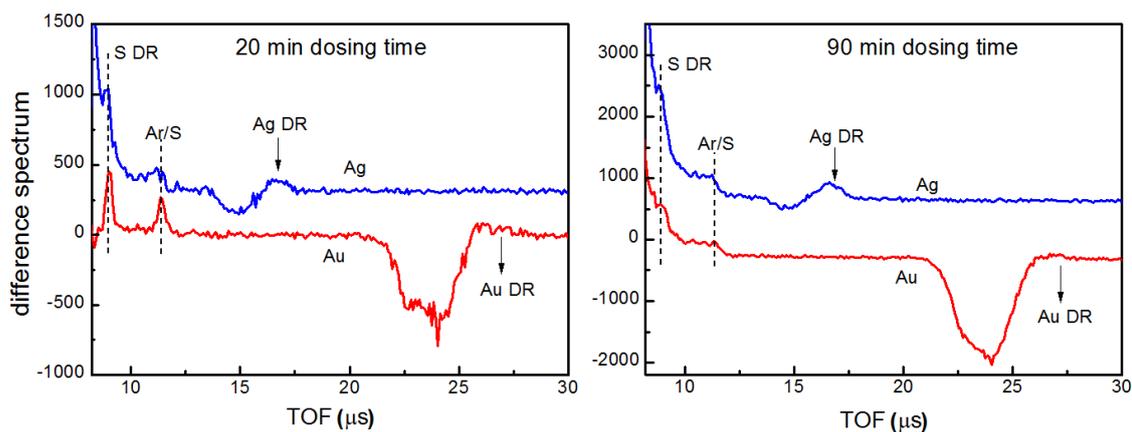


Figura 4. Espectros diferencia obtenidos a partir de la resta del espectro medido a 20 min de dosado (panel izquierdo) y 90 min (panel derecho) con el correspondiente espectro de la superficie limpia para Ag (azul) y Au (rojo).

El comportamiento del pico correspondiente al recoil del substrato también es diferente en ambas superficies durante la adsorción: mientras que en Au simplemente decrece en intensidad, manteniendo la forma y la posición incluso hasta altos tiempos de dosado, el DR de Ag en cambio, decrece menos en intensidad durante la dosificación lo que resulta llamativo siendo que la cantidad de S incorporada es mayor para un mismo tiempo de dosis como se observó en la Figura 2. Esto respalda la hipótesis de formación de una aleación Ag_2S que necesariamente implica un importante transporte de átomos desde el substrato hacia la superficie y viceversa. Además el recoil de Ag se desplaza hacia tiempos de vuelo mayores, es decir hacia la posición del DR verdadero, que tiene sentido si se considera que desde el comienzo de la adsorción hay átomos de Ag que suben desde el substrato hacia la capa más superficial y son fácilmente visibles (átomos aislados sin efectos de enfoque o múltiple scattering) para los proyectiles.

Con el objetivo de entender mejor la diferencia de comportamiento entre ambas superficies durante la adsorción se construyen los “espectros diferencia” que se presentan en la Figura 4 a partir de la resta de los espectros medidos a 20 min (panel izquierdo) y 90 min (panel derecho) de dosado, con el correspondiente espectro de la superficie limpia para Ag (en azul) y para Au (en rojo).

En Au las únicas componentes significativas positivas (es decir, que son mayores en el espectro tomado luego de 20 min de dosis que en el espectro limpio) son los picos angostos asociados al scattering y recoil de S. El intenso pico negativo del recoil de Au se debe a que los efectos de sombra que la capa superficial de S adsorbido hacen menos accesible al substrato para los proyectiles. A 90 min la forma general de las estructuras asociadas al S en Au se asemeja a la de Ag, con un notable ensanchamiento. Para esta dosis el pico del recoil de Au decrece considerablemente en intensidad (haciéndose aún más negativo en el espectro diferencia).

En contraste, el espectro diferencia en Ag muestra un comportamiento más complejo donde los picos de S nunca alcanzan la definición que muestran en Au, lo que señala importantes efectos de sombra desde el comienzo de la adsorción. A 20 min de dosis se observa una disminución en la intensidad del recoil de Ag (considerablemente menor que la observada en Au), y un aumento de su intensidad para tiempos de vuelo mayores, es decir, en la posición del DR verdadero. Como se explicó, este corrimiento indica que luego de la adsorción hay átomos superficiales de Ag que son visibles para los proyectiles de Ar^+ . Estos efectos se aprecian de manera más pronunciada en el panel de la derecha de la Figura 4, permitiendo concluir que hay evidencia de átomos de Ag presentes en la capa más superficial de la muestra para todas las dosis estudiadas de S.

III. CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos al estudiar los sistemas S/Au y S/Ag se observa que si bien los cristales Au y Ag son similares, el proceso de adsorción de S sobre sus superficies (111) ocurre de manera marcadamente diferente entre uno y otro desde los primeros minutos de dosado. A partir de mediciones XPS se determinó que el recubrimiento de S en Au(111) satura en $\theta \sim 0.5 MC$ mientras que en Ag(111), donde el coeficiente de sticking es tres veces mayor, el recubrimiento crece indefinidamente sin alcanzar saturación. Esto indica que la superficie Ag es más reactiva a los átomos de S desde los primeros minutos de dosado. En los patrones de LEED se observa que el sistema S/Au tiene fases de bajo y alto recubrimiento bien definidas, requiriendo esta última de annealing a $180^\circ C$. Para S/Ag en cambio, los patrones evolucionan de manera diferente, encontrándose dos fases ordenadas distintas con un patrón de alto recubrimiento que no requiere de annealing. Del estudio por espectroscopía con iones se encontró que para el sistema S/Au el recoil del substrato decrece durante el dosado sin desaparecer completamente a la vez que las estructuras asociadas al S son angostas para los primeros tiempos de dosado ($\theta < 0.3 MC$) y luego se ensanchan y adquieren forma

de escalón en los altos tiempos de dosis ($\theta > 0.3$ MC). En S/Ag el Ag recoil casi no decrece y se desplaza a mayores tiempos de vuelo (hacia la posición del DR verdadero) mientras que los picos S y Ar/S son siempre anchos y con forma de escalón. Al construir los espectros diferencia estos comportamientos se hicieron más evidentes y permitieron concluir que en bajo recubrimiento del sistema S/Au la adsorción se da de forma aislada, siempre por encima de la última capa atómica mientras que en alto recubrimiento existe reordenamiento del S sobre la superficie (cambio en forma e intensidad de los picos). En S/Ag se concluyó que los átomos de S y Ag coexisten en la capa más superficial en todo el rango de dosis medido (incluso en los primeros minutos de dosado).

IV. REFERENCIAS

- 1 - Rodríguez, J. A., Dvorak, J., Jirsak, T., Liu, G., Hrbek, J., Aray, Y., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (1), 276-285, (2003).
- 2 - Quek, S. Y., Biener, M. M., Biener, J., Bhattacharjee, J., Friend, C. M., Waghmare, U. V., et al. *J. of Phys. Chem. B, Lett.*, **110**, 15663, (2006).
- 3 - Lustemberg, P. G., Vericat, C., Benitez, G. A., Vela, M. E., Tognalli, N., Fainstein, A., et al. *J. of Phys. Chem. C*, **112**, 11394-11402, (2008).
- 4 - Pensa, E., Cortés, E., Corthey, G., Carro, P., Vericat, C., Fonticelli, M. H., et al. *Acc. Chem. Res.*, **45** (8), 1183-1192, (2012).
- 5 - Yu, M., Ascolani, H., Zampieri, G., Woodruff, D. P., Satterley, C. J., Jones, R. G., et al. *J. of Phys. Chem. C*, **111**, 10904-10914, (2007).
- 6 - Schwaha, K., Spencer, N. D., Lambert, R. M. *Surf. Sci.*, **81**, 273-284, (1979).
- 7 - Yu, M., Woodruff, D. P., Satterley, C. J., Jones, R. G., Dhanak, V. R. *J. of Phys. Chem. C*, **111**, 3152-3162, (2007).
- 8 - Window, A. J., Hentz, A., Sheppard, D. C., Parkinson, G. S., Woodruff, D. P., Noakes, T. C. Q., et al. *Surf. Sci.*, **604**, 1254-1260, (2010).
- 9 - Gómez-Carrillo, S. C., Bolcatto, P. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 461-466, (2011).
- 10 - Shen, M., Liu, D. J., Jenks, C. J., Thiel, P. A. *J. of Phys. Chem. C*, **112**, 4281, (2008).
- 11 - W. Heegemann, K. H. Meister, E. Bechtold and K. Hayek, *Surface Science* **49**, 161-180, (1975).
- 12 - Rabalais, J. W. *Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry. Surface Chemical and Structural Analysis.* Wiley-Interscience, (2003).
- 13 - Zampieri, G. *Electron spectroscopies for surface analysis. Modification, Characterization and Modelling of Surfaces*, eds. J. M. Sanchez and J. R. Galvele, (1997).
- 14 - Rodríguez, L. M., Gayone, J. E., Sánchez, E. A., Ascolani, H., Grizzi, O., Sánchez, M., et al. *Surf. Sci.*, **600**, 2305-2316, (2006).
- 15 - Shi, M., Grizzi, O., Blu, H., Rabalais, J. W., Rye, R. R., Nordlander, P. *Phys. Rev. B*, **40**, 10163-10180, (1989).