

## ENERGIA DE SUPERFÍCIE PARA NANOSSUPERFÍCIES DE TiO<sub>2</sub> NA DIREÇÃO (001)

Sergio de Lazaro\*, Renato Ferras Penteadado e Sergio Mazureck Tebcherani

Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900 Ponta Grossa - PR, Brasil

Danielle Berger e José Arana Varela

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Prof. Francisco Degni, 55, 14800-900 Araraquara - SP, Brasil

Evaldo Toniolo Kubaski

Itajara Minérios Ltda, R. Balduino Taques, 650, 84010-050 Ponta Grossa - PR, Brasil

Recebido em 24/6/11; aceito em 27/11/11; publicado na web em 20/1/12

SURFACE ENERGY FOR (001) TiO<sub>2</sub> NANOSURFACES. In this work was made an investigation about bulk and surface models (at maximum 20 layers) of the TiO<sub>2</sub> material in the (001) direction. TiO<sub>2</sub> commercial sample was feature using XDR technique to determine phase and crystallites average size. Bulk and (001) surface models were simulated for TiO<sub>2</sub> material using DFT/B3LYP and its results were used for calculating energy surface, electronic levels, superficial atomic displacement and charge maps. Atoms of the first and second layers of the slab model showed electronic densities very well organized in the form of chains or wires.

Keywords: DFT; TiO<sub>2</sub>; rutile.

### INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio na forma pó e fase rutilo é usado amplamente como pigmento branco, opacificador, em implantes por ser biocompatível, proteção de trabalhos artísticos de processos de oxidação.<sup>1</sup> A face cristalina termodinamicamente mais estável do TiO<sub>2</sub> rutilo é a (110) e, portanto, é a dominante em seus cristalitos.<sup>2</sup> Apesar de ser amplamente usado em dispositivos eletrônicos, semicondutores na forma de óxidos são interessantes por possuírem propriedades dielétricas, ferroelétricas ou piezoelétricas, devido à sua polarização espontânea. Em particular, o dióxido de titânio está recebendo atenção adicional na forma de nanopartículas, que estão provando serem altamente adequadas em aplicações fotoquímicas avançadas,<sup>3</sup> sendo que parâmetros como tamanho e morfologia são importantes dependendo da aplicação a que se destina.<sup>4</sup> As propriedades eletrônicas têm sido investigadas experimentalmente por diferentes técnicas espectroscópicas, tais como, difração de elétrons de baixa energia e microscopia eletrônica de tunelamento (MET).<sup>5</sup>

Filmes finos de TiO<sub>2</sub> são usados em fotocatalises e podem ser sintetizados em fase ortorrômbica (brookita) por método sol-gel; sob condições específicas de método hidrotermal e/ou na presença de pequenas quantidades de sódio.<sup>6</sup> Outras aplicações são como sensor de gás,<sup>7</sup> capacitores<sup>8</sup> e materiais de revestimento.<sup>9</sup> As fases tetragonais (anatase e rutilo) são encontradas em filmes finos depositados por técnicas de *sputtering* e *spray* pirólise. O uso do TiO<sub>2</sub> como agente fotodegradante para compostos orgânicos é bem conhecido por causa da diminuição de compostos nocivos à saúde e meio ambiente. O estudo de mecanismos para a fotodegradação é importante para o controle do processo podendo ser entendido em 4 etapas: adsorção da molécula sobre a superfície; excitação do TiO<sub>2</sub>; manutenção das cargas e, recombinação das cargas.<sup>10</sup>

As investigações teóricas sobre o material TiO<sub>2</sub> têm sido baseadas em métodos *ab initio* e demonstraram que o rutilo é menos estável que seu polimorfo, a estrutura anatase, por uma pequena diferença de energia.<sup>11</sup> Efeitos de morfologia e hidrogenação sobre dióxido de titânio rutilo e anatase foram estudados utilizando a teoria do funcional de densidade com aproximação por gradiente generalizado

(GGA) e funcional Perdew e Wang (PW91) implementado pelo pacote VASP.<sup>3</sup> Simulações realizadas por Ramamoorth *et al.*<sup>5</sup> utilizando pseudopotenciais de Vanderbilt em bases de ondas planas, avaliaram as estruturas de superfícies de TiO<sub>2</sub> nas direções (110), (100), (001) e (011). A partir da comparação entre os modelos, concluiu-se que a energia de superfície segue a ordem (110) < (100) < (011) < (001). Uma conclusão semelhante foi obtida por Beltrán *et al.* a respeito da energia das superfícies (110) e (001), pela teoria do funcional de densidade usando o funcional B3LYP.<sup>12</sup>

### PARTE EXPERIMENTAL

Obteve-se a amostra de TiO<sub>2</sub> de forma comercial adquirida da indústria Synth com grau de pureza de 99,4%, fase rutilo com 0,6% de impurezas, coloração branca e na forma de pó. Esta amostra de pó foi caracterizada utilizando-se difratometria de raios X em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000 radiação CuK $\alpha$ . A varredura utilizada foi de 20° a 75° com passo 2°/min. Os difratogramas obtidos permitiram a identificação qualitativa das fases presentes e também o cálculo dos tamanhos médios de cristalitos utilizando-se da equação de Scherrer (1).<sup>13</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta_c - \beta_s)\cos\theta} \quad (1)$$

sendo, D o tamanho do cristal na solução sólida (nm); K vale 0,89 (para partícula esférica);  $\beta_c$  e  $\beta_s$  são as larguras dos picos a meia altura (em rad) da amostra e do padrão, respectivamente;  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X (1,54 Å) usado pelo equipamento e  $\theta$  o ângulo de difração (em graus) do plano cristalino (hkl).

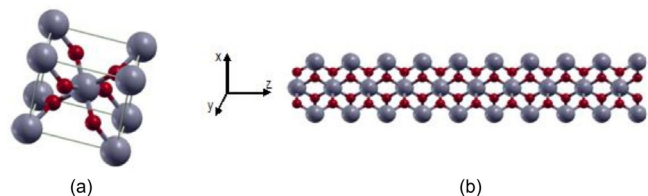
### Método computacional

#### Bulk

O dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, possui estrutura rutilo de célula unitária tetragonal pertencente ao grupo espacial P4<sub>2</sub>/mnm (n° 136). Os átomos de titânio encontram-se nos vértices (0, 0, 0) e no centro da célula unitária (0,5; 0,5; 0,5) com coordenação de seis átomos de oxigênio nas faces (0,5; 0,5; 0) (Figura 1a). Obteve-se a estrutura

\*e-mail: srlazaro@uepg.br

eletrônica dos modelos com o programa CRYSTAL06<sup>14</sup> usando a teoria do funcional de densidade (TFD ou DFT)<sup>15-17</sup> e funcional de Becke<sup>18</sup> corrigido por Lee-Yang-Parr (B3LYP).<sup>19</sup> A escolha do funcional B3LYP está baseada em estudo sobre o dióxido de titânio em fases rutilo e anatase utilizando diferentes métodos. Os autores<sup>20</sup> descreveram a comparação entre os métodos HF, LDA, PBE, B3LYP, PBE0, LDA/PBE para o dióxido de titânio comparando geometria de equilíbrio, energia de coesão, estabilidade relativa, energias de ligação, cargas de Mulliken, cargas efetivas de Born e estrutura de bandas, descrevendo de forma clara a comparação de cada resultado.



**Figura 1.** Modelos utilizados para simular estrutura cristalina do material  $\text{TiO}_2$ . (a) bulk; (b) superfície na direção (001). Cinza = átomos de titânio; preto = átomos de oxigênio

Utilizou-se somente conjuntos de base do tipo *all electron* para os átomos de titânio e oxigênio. A escolha dos conjuntos de base foi baseada em algumas funções pré-existentes disponíveis na literatura, combinando-as para comparação da energia do total do sistema (Tabela 1). Selecionaram-se os conjuntos de base 86-51(3d)<sup>21</sup> e 8-411d11G<sup>22</sup> para os átomos de Ti e O, respectivamente.

**Tabela 1.** Energia total (*hartrees*) da célula unitária de  $\text{TiO}_2$  com os conjuntos de bases pesquisados

Ti	O	Energia total
86-51(3d)G <sup>a</sup>	8-411-d11G <sup>b</sup>	-2000,010000
86-51(3d)G <sup>a</sup>	8-411d11G <sup>c</sup>	-2000,007479
86-51(3d)G <sup>a</sup>	8-411G <sup>d</sup>	-1999,969978
86-51(3d)G <sup>a</sup>	8-411G <sup>d</sup>	-1999,969427
86-51(3d)G <sup>a</sup>	6-311d11G <sup>e</sup>	-1999,883024
86-51(3d)G <sup>a</sup>	6-311d11G <sup>f</sup>	-1999,867430

Refs.: <sup>a</sup>21; <sup>b</sup>22; <sup>c</sup>23; <sup>d</sup>24; <sup>e</sup>25; <sup>f</sup>26

### Superfície (slab)

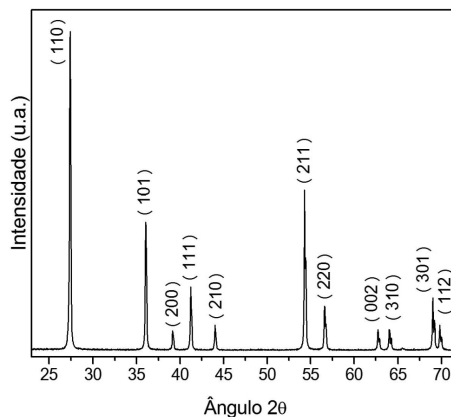
Para simulação da superfície do material  $\text{TiO}_2$  na direção (001) construíram-se modelos do tipo *slab* de 4 a 20 camadas simétricas, isto é, as terminações são iguais em ambas superfícies do modelo (Figura 1b). Um modelo tipo *slab* tem como característica manter a altura do modelo fixa, enquanto a área é expandida de modo a simular um cristal infinito. Entretanto, os parâmetros de rede e posições atômicas são otimizadas. Utilizou-se o programa CRYSTAL06 e a DFT com funcional B3LYP. Realizou-se análise de energia de superfície utilizando a Equação 2, descrita na seção Resultados e Discussão. Os resultados de densidade de estados (DOS), estrutura de bandas e mapas de densidade de cargas foram obtidos a partir do programa XCrysdn.<sup>27</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Bulk de $\text{TiO}_2$

O difratograma obtido para amostra comercial de  $\text{TiO}_2$  (Figura 2) apresentou a fase rutilo e os picos foram identificados pela ficha PDF (Powder Diffraction File) 73-1765.

A partir dos cálculos realizados para a célula unitária de  $\text{TiO}_2$ ,



**Figura 2.** Difratograma de raios X da amostra de  $\text{TiO}_2$  em pó com estrutura rutilo ( $P4_2/mnm$ )

obtiveram-se parâmetros de rede  $a = b = 4,593 \text{ \AA}$  e  $c = 2,963 \text{ \AA}$ , que apresentam boa concordância com os valores experimentais de difração de raios X e com valores de referência na ficha PDF 73-1765 (Tabela 2). O tamanho médio de cristalito calculado utilizando a Equação de Scherrer foi 50,23 nm, correspondente a um valor aproximado de 109 células unitárias de  $\text{TiO}_2$ . Resultados tabulados para o difratograma e utilizados na Equação de Scherrer são mostrados na Tabela 1S, material suplementar.

**Tabela 2.** Resultados teóricos e experimentais para parâmetros de rede ( $\text{Å}$ ) do material  $\text{TiO}_2$  com estrutura rutilo

Parâmetros	Teórico	Experimental	Ficha PDF
$a = b$	4,593	4,59	4,589
$c$	2,963	2,96	2,954

### Energia de superfície

A energia de superfície pode ser entendida como a energia necessária para clivagem do sólido dividida pela área formada no sólido, isto é, o trabalho necessário para mudar a área do sólido por uma quantidade  $dA$  ( $\text{m}^2$ ) é preciso realizar um trabalho  $dW$  (J) na forma da Equação 2:<sup>4</sup>

$$dW = \gamma dA \quad (2)$$

sendo,  $\gamma$  a energia de superfície do sólido ( $\text{J m}^{-2}$ ).

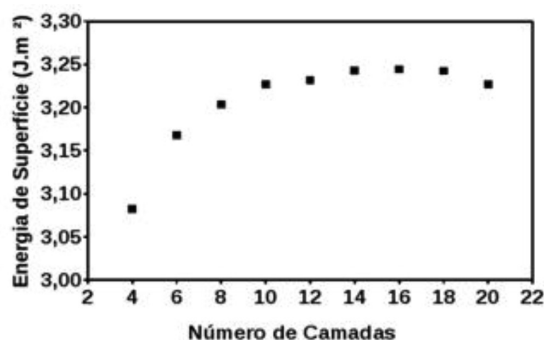
Neste trabalho considerou-se que cada célula unitária para o material  $\text{TiO}_2$  possui duas camadas de átomos Ti e O e calculou-se a energia de superfície utilizando-se o formalismo descrito por Duan (Equação 3):<sup>28</sup>

$$E_{\text{superf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (3)$$

sendo,  $E_{\text{superf}}$  a energia de superfície ( $\text{J m}^{-2}$ ),  $E_{\text{slab}}$  a energia do modelo *slab* otimizado (J);  $n$  é o número de células unitárias no modelo *slab*;  $E_{\text{bulk}}$  a energia do bulk ou interior do material (J) e  $A$  a área da superfície ( $\text{m}^2$ ).

Na Figura 3 é mostrado o resultado das energias de superfície em relação ao número de camadas do modelo *slab*. Observa-se que existe aumento na energia de superfície até a camada 14, indicando a influência do interior do sólido (*bulk*) na superfície. Este fato pode ser interpretado como mudança de energia da superfície em tamanhos nanométricos, porque o tamanho desses modelos varia entre 0,56 a

2,81 nm, sendo que a estabilização da energia de superfície ocorre em 3,24 J m<sup>-2</sup>. Esse resultado mostra que existe um limite para a influência do *bulk* sobre a superfície do sólido, porque a reatividade da superfície está relacionada à sua energia superficial através da área do sólido. Qualquer sólido com área superficial baixa é mais reativo do que o mesmo sólido com maior área superficial. Portanto, se há variação da área de superfície, a energia de superfície deve acompanhar essa alteração.



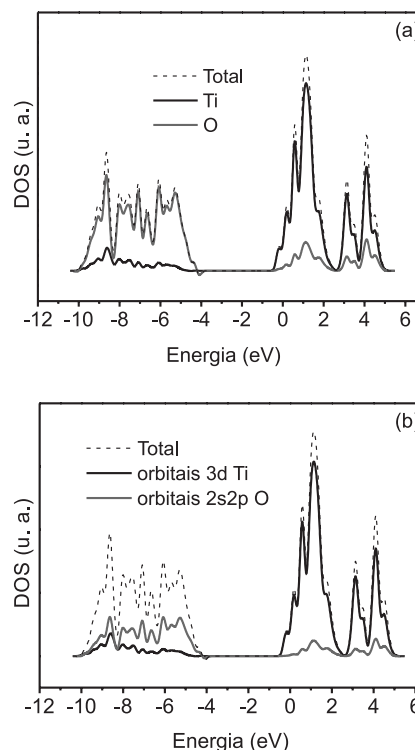
**Figura 3.** Comportamento da energia de superfície em relação ao número de camadas para o material TiO<sub>2</sub>

### Densidade de estados (DOS)

A lacuna ou diferença energética entre a banda de condução e a banda de valência em sólidos isolantes ou semicondutores é comumente denominada de *band gap*. O *band gap* do óxido TiO<sub>2</sub> está em torno de 3,0 a 4,0 eV.<sup>29-31</sup> Esses valores são, geralmente, baseados em espectroscopia ultravioleta e as amostras são obtidas pelos mais variados métodos de síntese, tais como, deposição química,<sup>31</sup> processo sol-gel,<sup>32</sup> entre outros.

Os resultados de projeção da densidade de estados (DOS) foram analisados comparativamente entre o *bulk* e o modelo de 20 camadas para as duas primeiras camadas, de modo a se investigar as maiores diferenças entre o *bulk* e a superfície em termos de *band gap*. As análises nas duas primeiras camadas foram escolhidas devido à maior mobilidade que os átomos encontram nessas camadas do sólido.<sup>33</sup> Nos resultados de DOS obtidos para os átomos no *bulk* (Figura 4a) observa-se um *band gap* de 3,69 eV, enquanto que para a *slab* com 20 camadas na direção (001) o *band gap* calculado foi de 3,34 eV (Figura 1Sa, material suplementar). Esse resultado mostra que para o TiO<sub>2</sub> as ligações incompletas da superfície influenciam diminuindo o *band gap* e favorecendo as propriedades ópticas do material. Logo, filmes finos de TiO<sub>2</sub> podem possuir *band gap* menor devido aos efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos. Comparando a distribuição dos níveis eletrônicos entre as Figuras 4a e 1Sa, material suplementar, observa-se uma contribuição pequena dos átomos de titânio para a formação da banda de valência (BV), sendo que esta região é predominantemente formada por contribuições dos estados dos átomos de oxigênio. Na banda de condução (BC) ocorre o inverso, existe grande densidade de contribuições de níveis eletrônicos provenientes dos átomos de titânio e poucos estados energéticos relacionados aos átomos de oxigênio. Entretanto, as distribuições de DOS total apresentadas nas Figuras 4a e 1Sa, material suplementar, mostram o deslocamento para níveis menos energéticos das bandas de valência e condução.

A partir da análise de DOS para os orbitais dos átomos Ti e O (Figuras 4b e 1Sb, material suplementar) observa-se que os orbitais 3d dos átomos de titânio contribuem quase que exclusivamente para a BC e são os orbitais relacionados ao titânio na BV. Os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio contribuem predominantemente para



**Figura 4.** Resultados de DOS para o *bulk* e a superfície (001) do material TiO<sub>2</sub>. (a) DOS Total modelo *bulk*; (b) DOS orbital do modelo *bulk*

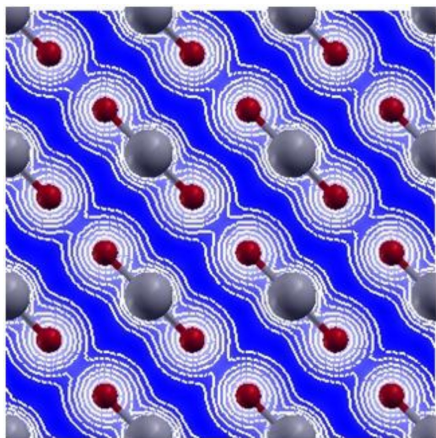
a BV e menos para a BC. Os orbitais 2s e 2p para os átomos de O estão mais degenerados nas duas primeiras camadas do modelo *slab* (Figura 1Sb, material suplementar) do que no modelo *bulk* (Figura 4b). A disposição dos níveis energéticos em ambos os modelos, *bulk* e *slab*, sugere que, em um possível processo de adsorção ou absorção na superfície de TiO<sub>2</sub> na direção (001) ocorrerá com maior predominância sobre os átomos de O e que a criação do par de cargas, elétron – buraco, tem como origem os orbitais 2s e 2p dos átomos de O e 3d dos átomos de Ti.

### Corredores ou fios de cargas superficiais

Construiu-se o mapa de carga para a primeira camada do modelo *slab* de 20 camadas (Figura 5). Observa-se que a distribuição de carga possui forma de “corredores” ou fios de densidade eletrônica, isto é, a ligação química entre os átomos de oxigênio e titânio na superfície é organizada devido ao caráter covalente da ligação. Essa disposição de cargas está na direção (110) na primeira camada do modelo *slab*. Este comportamento indica qualitativamente a presença de caráter covalente porque as isolíneas de densidade eletrônica são compartilhadas entre os átomos, mesmo entre os oxigênios. Esses corredores possibilitam a organização das moléculas adsorvidas sobre a superfície (001) do TiO<sub>2</sub>, formando uma estrutura epitaxial de cargas superficiais.

### Deslocamentos atômicos na superfície (001)

As variações ( $\Delta$ ) para cada direção (x,y,z) na primeira camada do modelo *slab* são mostradas na Tabela 3 e representam a alteração de posição ou o deslocamento dos átomos em relação à sua posição inicial no modelo. Essa variação é definida como a posição final menos a posição inicial, sugerindo que valores positivos ( $\Delta > 0$ ) mostram uma expansão entre os átomos e valores negativos ( $\Delta < 0$ )



**Figura 5.** Mapa de densidade de cargas, primeira camada, para a superfície (001) do material  $\text{TiO}_2$ . Cinza = átomos de titânio; preto = átomos de oxigênios

representam uma contração ou aproximação entre os átomos. Observa-se que na direção do eixo z em ambas as camadas não houve alteração de posição atômica. Entretanto, os deslocamentos observados no plano xy para as primeira e segunda camadas são de distanciamento entre os átomos. Em comparação de deslocamentos entre as camadas observa-se que a primeira camada possui maior mobilidade em relação à segunda camada mostrando que as ligações incompletas permitem maior mobilidade planar dos átomos na superfície (001) da estrutura  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 3.** Deslocamentos atômicos (Å) para os átomos de Ti e O nas duas primeiras camadas no modelo *slab* de 20 camadas

	Átomos	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
1ª camada	Ti	2,86	0,70	0
	O	0,70	2,86	0
	O	1,39	1,39	0
2ª camada	Ti	1,09	1,09	0
	O	1,09	1,09	0
	O	2,17	2,17	0

## CONCLUSÕES

Os resultados de energia de superfície mostram que é possível simular a energia de superfície em relação ao tamanho do modelo em dimensões nanométricas, sendo que é possível propor a energia de superfície para o dióxido de titânio a partir da estabilização da energia. A relação entre energia de superfície e número de camadas é estabilizada a partir da décima quarta camada. O modelo elétron-buraco pode ser interpretado usando resultados de projeções de estados ou níveis eletrônicos (DOS) possibilitando o cálculo de *band gap*. Os deslocamentos atômicos na superfície do sólido, principalmente nas duas primeiras camadas, possibilitam a organização de corredores de densidade de cargas sobre a superfície.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. Os resultados de densidade de estados para os átomos de Ti e O nas primeira e segunda camadas do modelo de superfície (001) com 20 camadas (Figura 1S) foram simulados para interpretação em comparação aos resultados de *bulk*. A Tabela 1S contém informações complementares do difratograma de raio X para a amostra de  $\text{TiO}_2$  comercial a 99,4% de pureza na fase rutilo.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária, SETI-PR, Capes e CNPq pelo apoio à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- Lacomino, A.; Cantele, G.; Ninno, D.; Marri, I.; Ossicini, S.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *78*, 075405.
- Kowalski, P. M.; Meyer, B. Marx, D.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 115410.
- Barnard, A. S.; Zapol, P.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 235403.
- Brechignac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M.; *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 2007.
- Ramamoorthy, M.; Vanderbilt, D.; King-Smith, R. D.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 16721.
- Martínez, A. I.; Acosta, D. R.; Cedillo, G.; *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 118.
- Zakrzewska, K.; *Thin Solid Films* **2001**, *391*, 229.
- Burns, G. P.; Baldwin, I. S.; Hastings, M. P.; Wilkes, J. G.; *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 6.
- Lapostolle, F.; Billard, A.; von Stebut, J.; *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *135*, 1.
- Zioli, R. L.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 3.
- Muscat, J.; Swamy, V.; Harrison N. M.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 224112.
- Beltran, A.; Andres, J.; Sambrano, J. R.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 38.
- Lin, J.; Yu, J. C.; Lo, D.; Lam, S. K.; *J. Catal.* **1999**, *183*, 368.
- Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, Ph.; Llunell, M.; *CRYSTAL06; User's Manual*; Universidade de Torino, Itália, 2006.
- Hohenberg, P.; Khon, W.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1964**, *136*, 864.
- Khon, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1965**, *140*, 1133.
- Sham, L. J.; Khon, W.; *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 2.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
- Labat, F.; Baranek, P.; Domain, C.; Minot, C.; Adamo, C.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154703.
- Scaranto, J.; Giorgianni, S.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *858*, 72.
- Valenzano, L.; Torres, F. J.; Doll, K.; Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R.; *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 7.
- Corà, F.; *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2483.
- Ferrari, A. M.; Pisani, C.; *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 15.
- Corno, M.; Busco, C.; Civalleri, B.; Ugliengo, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2464.
- Spackman, M. A.; Mitchell, A. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1518.
- Kokalj, A.; *Comp. Mat. Sci.* **2003**, *28*, 155.
- Duan, Y.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 045332.
- Tsuchiya, M.; Sankaranarayanan, S. K. R. S.; Ramanathan, S.; *Progress in Materials Science* **2009**, *54*, 981.
- Zou, J.; Gao, J.; Xie, F.; *J. Alloys Compd.* **2010**, *497*, 420.
- Arin, M.; Lommens, P.; Avci, N.; Hopkins, S. C.; De Buysser, K.; Arabatzis, I. M.; Fasaki, I.; Poelman, D.; van Driessche, I.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 1067.
- Janitabar-Darzi, S.; Mahjoub, A. R.; Nilchi, A.; *Physica E* **2009**, *42*, 176.
- De Lazaro, S.; Longo, E.; Sambrano, J. R.; Beltrán, A.; *Surf. Sci.* **2004**, *552*, 149.