

Fe 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上沉积的 LEED , ARUPS 研究*

汪 健 何江平 杨 东 张寒洁 颜朝军 江 宁
李海洋 鲍世宁 何丕模 徐亚伯

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(1999 年 9 月 16 日收到,1999 年 11 月 6 日收到修改稿)

Fe 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的沉积,经过 LEED 和 ARUPS 的测量研究.结果表明,经过退火 Fe 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面根据覆盖度大小分别形成(1 \times 1)和 P(2 \times 1)结构.当覆盖度大于 10 个单层时,表面结构不再保持与衬底相关的晶格常数与对称性,形成 fcc 铁的(111)外延结构.铁覆盖度较小时,费米能级附近的价电子能级与清洁时相似,外延 fcc 铁表面则形成了与表面有关的价电子能级.

PACC : 6114H ; 7960 ; 8115G

1 引 言

研究表明,双金属表面在催化活性,催化选择性和耐毒作用等方面都比单金属有明显的优越性^[1].近年来,对双金属表面的研究一直是催化研究的活跃领域.有关双金属表面的几何结构,电子结构和化学性质的研究,引起了人们的广泛关注^[2,3].另外,对双金属表面性质的了解对电化学、微电子学、材料科学的发展也具有重要的指导意义.

Ru 和 Fe 同为过渡金属元素,都是工业中常用的催化剂,有关 Ru 和 Fe 单晶面上的吸附和共吸附都已经有了系统的研究,并积累了很多的资料^[4]. Ru/Fe 双金属表面的性质将由 Ru 和 Fe 金属所共同决定,而又不同于 Ru,Fe 金属单晶.依靠蒸发、退火等手段获得有序的双金属表面,在有序的双金属表面上进行有控制的气体吸附,通过对吸附性质的研究,有望获得许多有关双金属表面特性的重要信息^[5,6]. Fe/Ru(10 $\bar{1}0$)表面体系是一个令人感兴趣的课题,本文观察到在不同的蒸发退火温度和不同的 Fe 覆盖度下表面结构的变化.发现表面形成了多种有序结构,并利用 LEED,ARUPS 对 Fe/Ru(10 $\bar{1}0$)表面进行了研究,对实验结果进行了讨论.

2 实 验

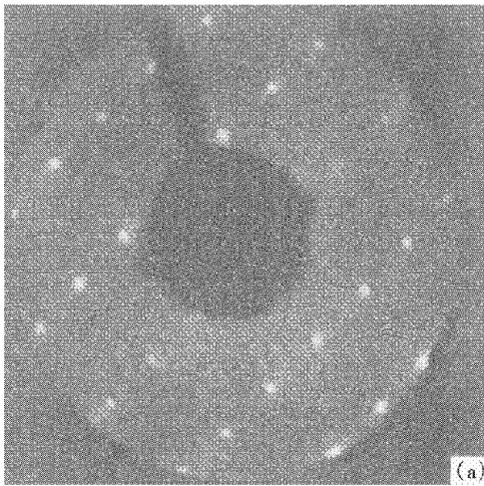
本实验是在 VG 公司的 ADES400 角分辨光电子谱仪上进行的,Ru 样品经机械和化学抛光,并在超高真空中用 Ar⁺ 多次轰击和退火循环处理,晶面清洁有序度经 LEED 检查显示清晰的(1 \times 1)结构. Fe 通过自制的 Fe 源蒸发到 Ru(10 $\bar{1}0$)衬底,系统本底真空度好于 2 \times 10⁻⁸ Pa.对观察到的不同结构,我们摄下了 LEED 斑点强度变化图.另外我们用 AES 测量 Fe703eV 和 Ru273eV 的峰峰值并通过计算来确定 Fe 覆盖层厚度.退火温度用焊接在样品上的铂铑-铂热电偶温度计测量. ARUPS 采用 H α (21.2eV) 紫外光入射,固定入射角度,接收不同出射方向的电子.

3 实验结果与讨论

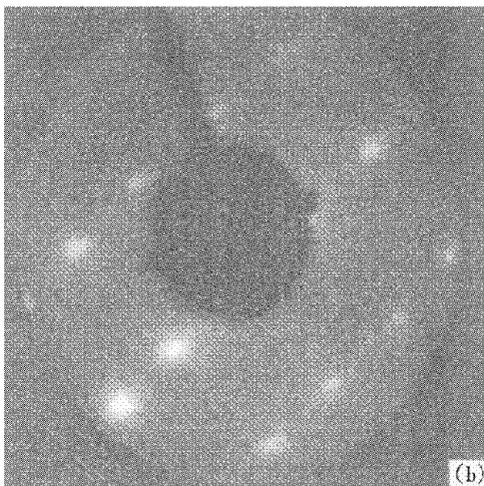
3.1 LEED 研究^[7,8]

经过多次 Ar⁺ 离子轰击和退火的循环处理,清洁的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面呈现清晰的(1 \times 1)LEED 图像(见图 1(a)).随着 Fe 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的沉积,原先清晰的(1 \times 1)结构逐渐变得模糊.在 Fe 的覆盖度低于 4.5 ML 时,经过 500 $^{\circ}$ C 退火,LEED 图像会再

* 国家自然科学基金(批准号:19874053)和浙江省自然科学基金(批准号:198022)资助的课题.



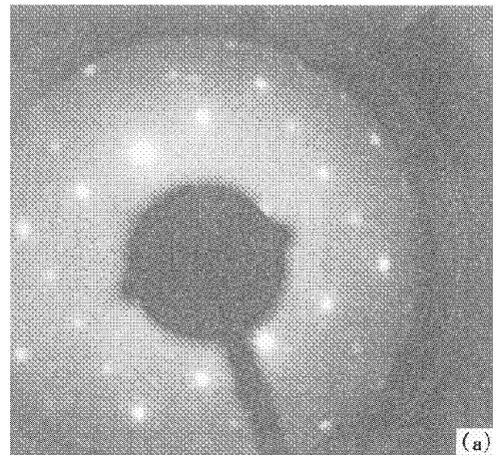
(a) 207 eV (清洁表面)



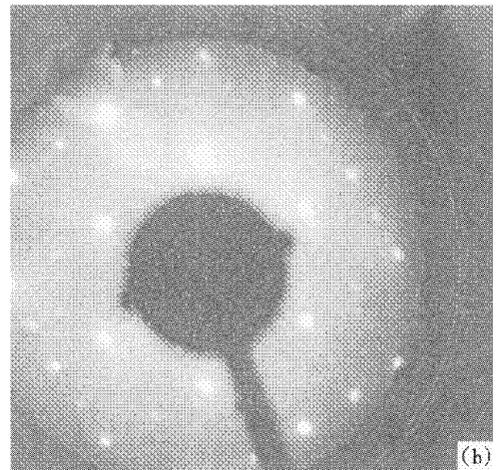
(b) 21 eV (低覆盖度)

图1 清洁和低覆盖度表面(1×1)LEED图像

次变得清晰,LEED斑点随电子束能量的改变和倒空间基矢的长度都和原来清洁表面的情况相同(见图1(b)).当Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面上Fe的覆盖度超过5.1 ML时,LEED图像变得更加模糊,经过520℃退火也没有再次见到(1×1)LEED图像,而是呈现出P(2×1)结构(见图2).在这一覆盖度区域,在退火过程中也发现过P(2×2)结构,但是非常模糊,而图2所示的P(2×1)结构相当清晰.随着Fe覆盖度超过10.3 ML时,Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面的(1×1)LEED图像几乎不能观察到,经过570℃高温退火,呈现的LEED图像如图3所示.该图像有点像在原(1×1)的图像上,每四个点的中心增加一个亮点,即C(2×2)结构.但其实不是,随着电子束能量的改变,比较图3(a)和(b),1,3,5亮点的强度同步的改



(a) 174 eV



(b) 251 eV

图2 P(2×1)LEED图像

变,而2,4,6亮点的强度按另一规律同步改变,LEED图像随电子能量的改变,呈现明显的三度对称性.因此图3所示的LEED图像绝非Ru表面的C(2×2)结构.其实只要计算一下图3中LEED图像中倒空间的基矢长度就可以知道,它的倒空间基矢明显长于C(2×2)重构的倒空间基矢.Fe覆盖度小于10.3 ML时呈现的P(2×1)结构,不但保留Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面的二度对称性,也保留了P(2×1)再构倒空间基矢与衬底倒空间基矢的关系.而Fe覆盖度较大时,图3所示的LEED结构,已经与衬底没有关系.三度对称的图3结构表明,Fe在Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面上覆盖度较大时,形成了与衬底关系不大的Fe的有序结构.铁的有序结构可能是fcc结构和bcc结构,图3所示的三度对称的LEED图像应该对应着fcc结构的铁或bcc结构的铁的<111>晶向.图3中LEED图像中的倒空间的基矢长度与fcc结构Fe的

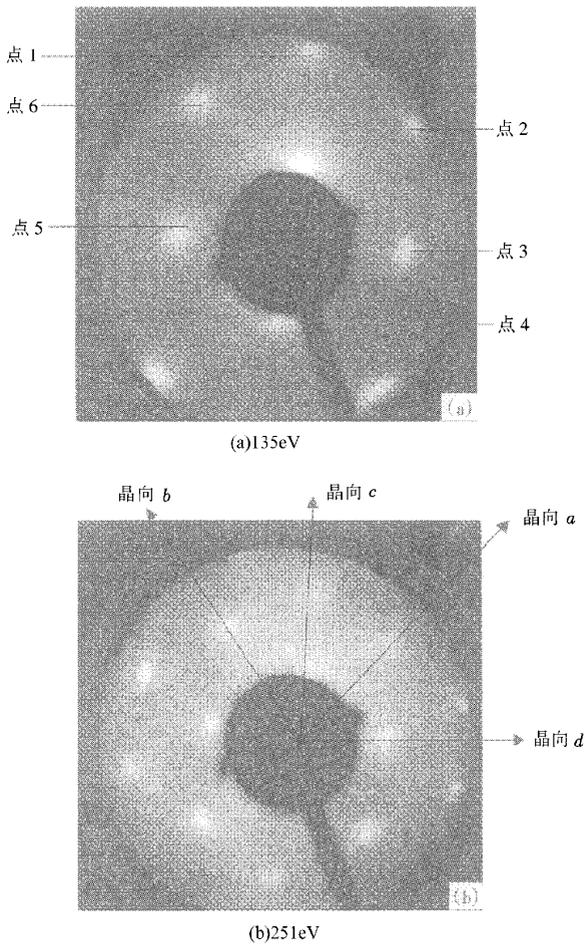


图 3 fcc 铁外延结构的 LEED 图像

情况相符. Ru(1010)表面上覆盖度较大时,形成的 Fe 的有序结构应是 fcc 的铁结构 (111)晶面是 fcc 铁的一个紧密面,当铁在 Ru 表面上覆盖度较大时,形成了铁自己的有序结构,其生成面为 fcc 的 (111)晶面是一个合理的结果.

铁在 Ru(1010)表面上形成铁自身的 fcc 结构是一种稳定的状态,图 3 所示的 LEED 图像经过 1 kV 的 Ar⁺ 离子轰击后依然存在,直到铁的覆盖度下降后才消失.图 3 所示的 LEED 图像经过 Ar⁺ 离子剥离消失后, P(2×1)结构再次出现, fcc 铁在 Ru(1010)表面上的形成,其实形成于 Ru(1010)/Fe-P(2×1)再构之上.在 Ar⁺ 离子轰击后,图 3 所示的 LEED 斑点有分裂现象,这大概反映了 fcc 铁的 (111)表面的铁原子在剥离减少过程中有台阶形成.

根据实验结果,作出了 Fe 在 Ru(1010)表面沉积的结构相图如图 4 所示.

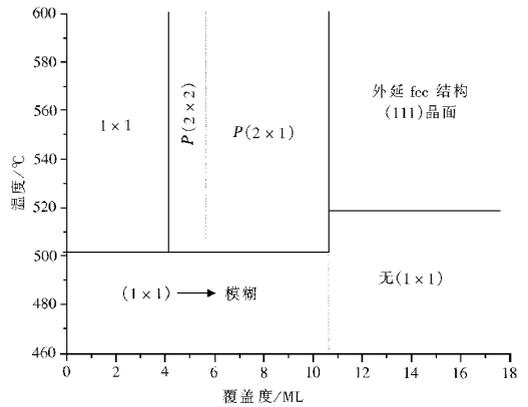
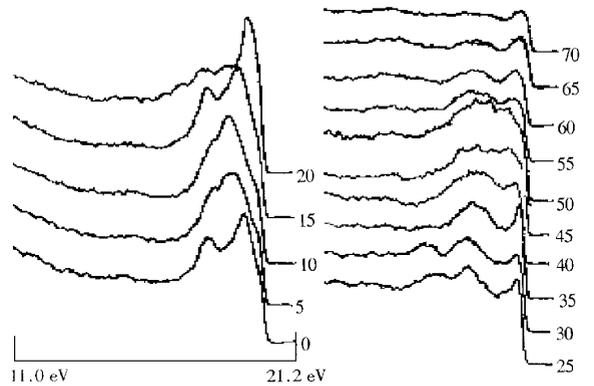


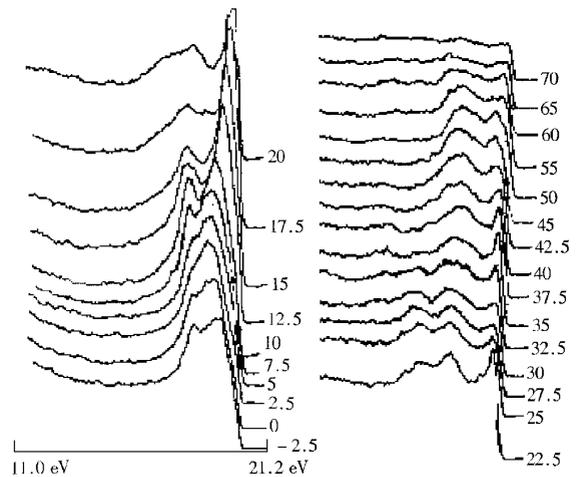
图 4 相图

3.2 ARUPS 研究

关于清洁的 Ru(1010)面和 Ru(1010)/Fe-P(2×1)结构以及 Ru(1010)面上 fcc 铁的 (111)晶面上



(a) <0001> 晶向



(b) <0101> 晶向

图 5 清洁表面 ARUPS 谱

的 ARUPS ,尚未见报道. 本实验测量了不同晶向的 ARUPS. 图 5(a)(b)分别是入射面沿<0001>晶向和<0101>晶向的 ARUPS 谱图, 结合能靠近费米能级 0.7 eV 处和 2.0 eV 处的两个谱峰位移明显, 表现出该两个能级的色散, 2.0 eV 处能级沿不同晶向, 显示了不同的色散.

图 6(a)和(b)所示的 ARUPS 谱图的实验条件与图 5(a)(b)相同, 0.7 eV 处和 2.0 eV 处的两个能级显示了与清洁 Ru 表面上相似的色散. ARUPS 谱图表明, 在 Fe 覆盖度较小时的有序结构中, 衬底依然起着很大的作用. 0.7 eV 和 2.0 eV 处的谱峰反映了衬底 Ru 的价态信息.

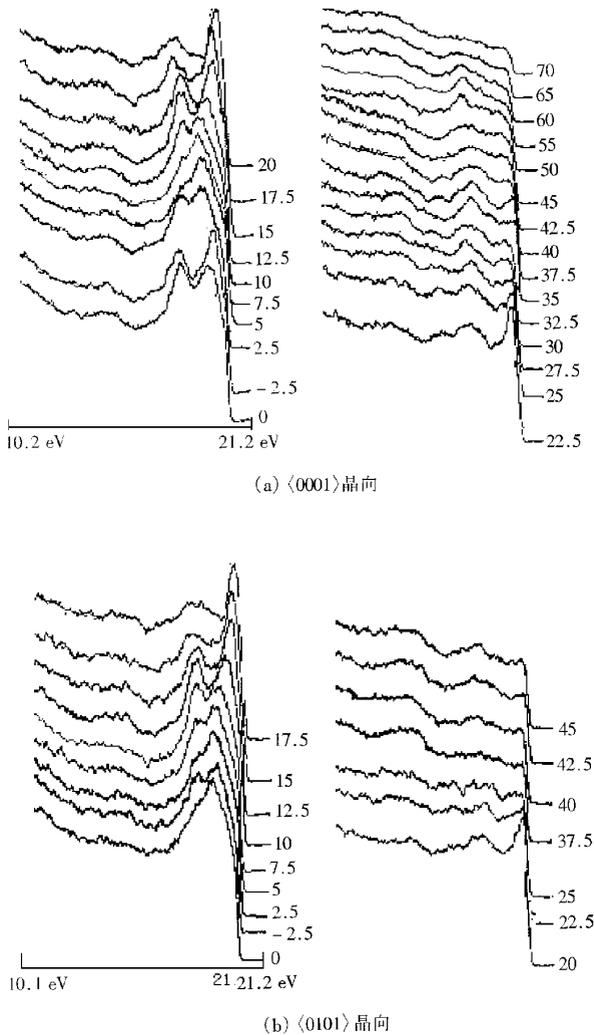


图 6 $Fe(2 \times 1)$ 表面 ARUPS 谱

在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上覆盖度较大时形成了 fcc 铁的 (111) 晶面. 图 7(a)(b)(c)(d) 是该面上沿四个不同晶向的 ARUPS 谱图. 谱峰沿四个晶向的

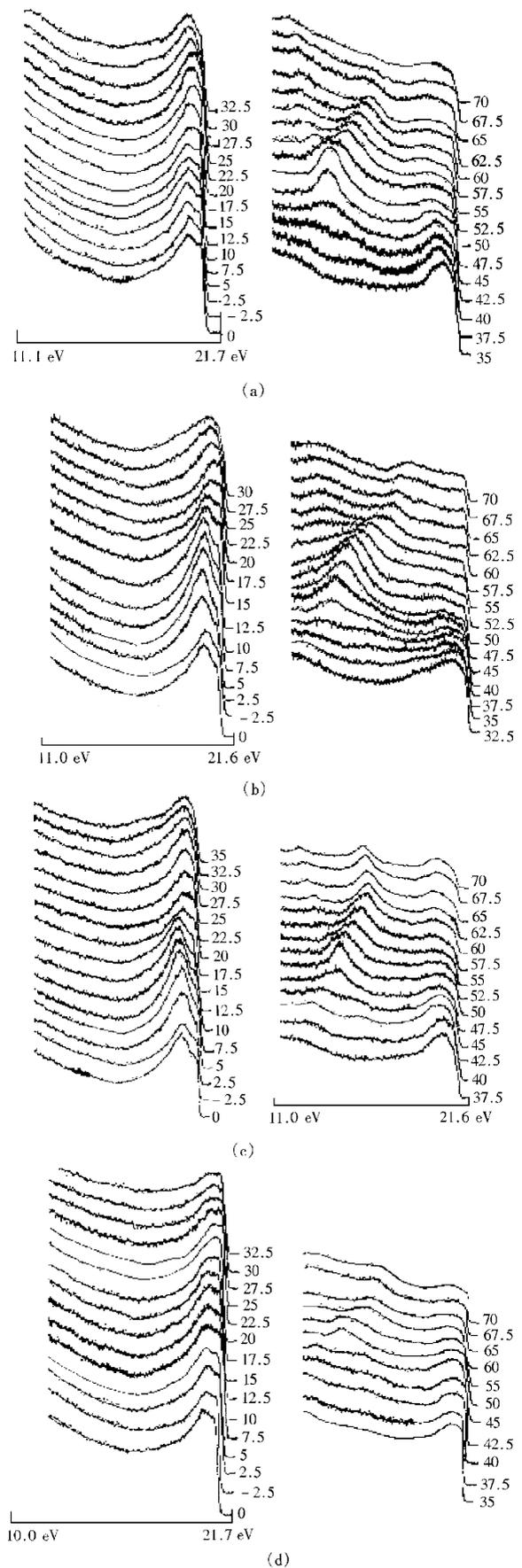


图 7 fcc(111) 面 ARUPS 谱

变化各向异性,再次证实了衬底的二度对称性已不再存在.在出射角大于 45°时,6.5 eV 处出现的谱峰,强度及能量位置都随出射角的变化而变化.由于其在出射角较小时不出现,反映该谱峰的表面特性.图 7(a)(b)(c)中该谱峰的移动反映 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上外延 fcc 铁单晶上价电子能级的色散.

4 结 论

Fe 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上沉积,形成无序的结构.无序结构经过退火,可以形成(1×1)和 P(2×1)有序结构.当 Fe 覆盖度较大时,它不再保持与衬底晶格的相对长度关系和对称性关系,铁形成了自己的 fcc 结构的(111)晶面.而当 Fe 覆盖度较小时,靠近费米能级的价电子轨道能位置及色散都基本不变.同时当 Fe 覆盖度较大时,出现了与表面有关的价电

子轨道能级.

- [1] J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts* (Wiley, New York, 1983). J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, in: *New Trends CO Activation*, Ed. L. Guzzi (Elsevier, Amsterdam, 1983), Ch. 3.
- [2] J. E. Houston, C. H. F. Peden, P. J. Feibleman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(4) (1987) 688;
J. E. Houston, C. H. F. Peden, P. J. Feibleman, *Surf. Sci.*, **192** (1987) 457.
- [3] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Reports*, **24** (1996) 223.
- [4] R. D. Diehl, R. McGrath, *Surf. Sci. Reports*, **23** (1996) 43.
- [5] S. H. Lu, Z. Q. Wang, S. C. Wu, C. K. C. Lok, J. Quinn, Y. S. Li, D. Tian, F. Jona, P. M. Marcus, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 4269.
- [6] G. W. Graham, *Surf. Sci.*, **184** (1987), 137.
- [7] K. Heinz, K. Müller, T. Engel, K. H. Rieder, *Structural Studies of Surface*, Springer-Verlag (1982).
- [8] M. A. Hove, S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag (1979).

LEED AND ARUPS STUDIES ON Fe/Ru(10 $\bar{1}0$) SURFACE*

WANG JIAN HE JIANG-PING YANG DONG ZHANG HAN-JE YANG CHAO-JUN JIANG NING

LI HAI-YANG BAO SHI-NING HE PEI-MO XU YA-BO

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 16 September 1999; revised manuscript received 6 November 1999)

ABSTRACT

The deposition of Fe on the Ru(10 $\bar{1}0$) surface has been studied by low-energy electron diffraction angle-resolved UPS and Auger Electron-Spectroscopy. Upon annealing, Fe overlayers on Ru(10 $\bar{1}0$) formed (1×1) and P(2×1) structures. For Fe coverages more than 10 ML, incommensurate layer of Fe with a fcc(111) face epitaxial structure is formed. For Fe overlayer at low coverages, the valence bands near Fermi level are similar to the clean surface, while for Fe overlayer at high coverages with the fcc(111) epitaxial structure, different energy band structures related to this epitaxial layer were observed.

PACC: 6114H; 7960; 8115G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874053) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. 198022).