

CuAg 纳米结构表面共存和 Ag 表面 对甘氨酸的新吸附行为^{*}

葛四平 朱 星[†] 杨威生

(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2003 年 11 月 17 日收到, 2004 年 1 月 2 日收到修改稿)

在异质纳米结构表面发生的新现象是当前研究的热点. 最近发现, 尽管甘氨酸在纯 Ag 表面只能作物理吸附, 蒸镀在 Cu 表面的单层 Ag 岛却能在 Cu 的帮助下, 出现对甘氨酸作化学吸附的能力, 这种现象是溢流效应的一种反映. 蒸镀在 Ag 表面的 Cu 岛也能帮助附近裸露的 Ag 表面获得化学吸附甘氨酸的能力, 虽然这里已不是单原子层的银了. 结果说明这种溢流现象来源于 CuAg 在表面的纳米结构共存, 而不只是这种共存的某个结构所特有的. 但是, 由于 Cu 的表面能大于 Ag, 所以即使是在室温下, Cu 岛也会逐渐地被一单层 Ag 原子完全覆盖, 从而失去溢流的能力. 这说明要利用异质纳米结构系统的新的物质特性时, 必须而且也有可能选择其中具有长期稳定性的结构.

关键词: 溢流, 甘氨酸, Cu, Ag(111)

PACC: 6116P, 6114H, 6820

1. 引 言

一段时期以来, 人们对在异质纳米结构表面发生的新现象产生了浓厚的兴趣, 对这个问题的透彻了解将会推动催化剂、电化学、微电子和材料科学的进展^[1]. 例如在 Au(111) 上 Pd 原子的聚集体表现出同体块材料完全不同的化学性质^[2]. Pd 的单聚体对 CO 的吸附非常有效, 而对 H 完全没有吸附作用, 但 Pd 的双聚体或多聚体则可以很好地吸附 H. 再例如一种金属吸附在另一种金属表面, 两者的电子状态会被扰动, 成键电子将向价带中空态比例大的一方移动, 这种行为同在金属合金中观察到的情况完全不同^[3]. 另一方面, 生物有机分子在金属表面的吸附行为也备受关注. 氨基酸是构成蛋白质的基本单元, 其在金属表面的吸附行为给人们提供了研究蛋白质同金属相互作用的简单模型.

在氨基酸在金属表面吸附方面, Zhao 等人发现^[4], 虽然甘氨酸在纯 Ag 表面只能被物理吸附, 却会在蒸镀在 Cu(001) 或 Cu(111) 表面的 Ag 岛上化学吸附, 条件是 Cu 表面未被 Ag 完全覆盖. 他们还指出了这种新化学特性的机理: 1) Cu 表面能使甘氨酸脱 H 离子而成为负离子并将其化学吸附; 2) 虽然 Ag

表面也能对甘氨酸负离子作化学吸附, 却没有能力使甘氨酸脱 H 离子成为负离子; 3) 甘氨酸在 CuAg 纳米共存的表面的 Cu 上被脱 H 离子成为负离子后会溢流 (spillover), 即转移到附近的 Ag 层上并被化学吸附. 考虑到在室温下 Ag 在 Cu(001) 和 Cu(111) 表面都是层状生长, 当有 Cu 外露时 Ag 岛必定是单层的, 因此他们研究的体系只能说明转移到单层 Ag 上的甘氨酸的吸附特性. 为说明这种新化学特性是 CuAg 纳米共存体系的共性, 而不是这种体系中的一个特别结构的个性, 本文用扫描隧道显微镜 (STM) 和低能电子衍射 (LEED) 方法, 研究将 Cu 蒸镀到 Ag(111) 表面的生长过程, 不同 CuAg 纳米结构共存结构的稳定性, 以及甘氨酸负离子从 Cu 岛表面转移到体块 Ag 的裸露表面后的吸附特性.

2. 实 验

实验是在一套自行研制的 UHV-SEM-STM-LEED-AES 系统中进行的. 该系统中有可以联合工作的 SEM 和 STM, 以及 LEED 和 AES, 并且装在超高真空系统中. 该系统的详细情况已有专文介绍^[5]. 本次实验只使到用其中的 STM 和 LEED 部分. STM 系本实验室自制, LEED 则由 Riber 制造, 但样品架经

^{*} 国家 973 项目(批准号: D01CB610504) 和国家自然科学基金(批准号: J0134030) 资助的课题.

[†] E-mail: zhuxing@pku.edu.cn

过适当改造,STM 和 LEED 所处的真空室背景压强优于 8×10^{-8} Pa. STM 所用的针尖是用直径为 0.5mm 的 W 丝在 NaOH 的溶液中经过电化学腐蚀的办法得到. 实验时针尖接地,偏压加在样品上. STM 工作在恒流模式下,扫描速率为 20—200nm/s. STM 图分直流和交流两种模式:直流图中的亮度与样品的高低相对应,亮的地方样品高,暗的地方样品低;交流图中的亮度与样品的空间斜率相对应,亮的地方对应正斜率(上坡),暗的地方对应负斜率(下坡).除非特别的说明,样品的制备和观察都在室温下进行.

所用的 Ag(111)表面是在实验系统中用在云母上蒸镀 Ag 的办法获得. 这种制备金属(111)表面的方法和用单晶相比具有以下几个优点:一是成本低;二是省去放入真空系统以前的定向和抛光以及放入真空系统后的多轮 Ar 离子轰击;三是在适当的制备条件下容易得到台阶密度很小的原子级平坦的平面. 因此,这种方法获得了广泛的应用,例如 Au(111)^[6,7], Ag(111)^[8,9], Cu(111)^[10,11], Al(111)^[12]. 由于制备的 Ag 膜厚度可达数微米,有几万个单原子层的厚度,因此可以很好地反映体块材料的特征. 本实验采用优质天然云母,装在由不锈钢材料制成的样品架上,样品架背面装有加热用的钨丝和测量温度所用的热电偶. Ag 蒸镀源和 Cu 蒸镀源分别用 Ta 片和 Mo 片包裹 Ag 丝和 Cu 片制成,Ag 丝和 Cu 片的纯度分别为 99.99% 和 99.999%. 金属源的温度由加在其两端的电压决定,蒸镀量则由电压和蒸镀时间共同控制.

甘氨酸是最小的氨基酸,其侧链仅为一个氢原子,是唯一没有手性的氨基酸. 其分子式为 $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$,分解温度是 292°C ^[13]. 在晶体中甘氨酸以两性离子的形式存在,在气态中以中性分子的形式存在. 以前的研究表明,在 Cu 表面甘氨酸分子脱去羧基上的 H 离子后以负离子的形式作化学吸附,而在 Ag 表面则以内离子形式作物理吸附^[14,15]. 本实验所用甘氨酸为纯度大于 99.0% 的白色颗粒状晶体,将其置于 Ta 片做成的蒸镀源中. 蒸镀量以 L 为单位($1\text{L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$). 蒸镀时的源温为 100°C ,在此温度下的蒸镀速率约为 4L/min.

3. 结果与讨论

为获得高质量的 Ag(111)薄膜,要使云母衬底尽可能清洁,为此要把刚解理的云母迅速放入超高

真空系统中. 即使如此,云母表面仍难免会有物理和化学吸附的水^[6]以及其他的吸附物^[16],所以在蒸镀 Ag 之前,要将云母加热至 500°C 去气 5h 左右. 从这样处理后的云母的(001)解理表面可以得到明锐的 LEED 图^[17],如图 1(a)所示. Ag 源在使用之前也要经过充分去气,蒸镀速率约为 200nm/min,蒸镀历时 20min. 蒸镀时云母放在距 Ag 源约 3cm 处,并被加热和保持在 300°C 左右. 由于 Ag 源热辐射的缘故,为使云母温度恒定,要逐渐降低给云母加热的功率. 经验表明,蒸镀时云母的温度过高或过低都不利于形成高质量的 Ag 单晶膜. 在云母上外延生长的 Ag 膜的密排面(111)同云母的解理面(001)相平行,Ag 的 $[1\bar{1}0]$ 晶向平行于云母的 $[010]$ 晶向,图 1(b)是蒸镀获得的 Ag(111)表面的 LEED 图. 图 1(c)是该表面的 STM 图,大的台面宽度可达 70nm,适于进一步蒸 Cu 和甘氨酸等研究.

以前的结论认为,甘氨酸在金属表面以内离子形式吸附的属于物理吸附^[15],表面增强 Raman 谱证明甘氨酸以内离子形式吸附在银的表面^[14]. 考虑到物理吸附在 Au(110)表面的甘氨酸分子也能形成有序结构和引起表面形貌的巨大变化^[18],我们首先用 STM 研究了甘氨酸在 Ag(111)的吸附行为. 结果发现,逐步增加甘氨酸的蒸镀量直至 100 L,用 STM 都未见任何有序结构和形貌变化. 与此形成对照,甘氨酸不仅能在 Cu(001)表面形成 $c(2 \times 4)$ 的超结构^[19,20],在 Cu(111)表面形成 (4×8) 的超结构^[21,22]和在 Au(110)表面形成无公度的有序结构^[18],而且所需的甘氨酸蒸镀量都远小于 100 L. 又考虑到物理吸附在 Au(110)表面的甘氨酸分子在形成二维气相时虽能改变表面的重构,却不能被 STM 看到^[18],我们改用 LEED 对它们进行了观察,以期看到物理吸附的分子引起的背景变化. 于是,在往 Ag(111)表面蒸镀了 10 L 的甘氨酸之后,立即用 LEED 对它进行观察(电子束能量为 54 eV). 如我们所预测,刚开始时,由于物理吸附的甘氨酸分子对 LEED 电子束的散射,只能看到 Ag(111)表面的背景很高而且模糊不清的 LEED 图(见图 2(a)). 但是,在同一位置持续观察了 30s 左右后,LEED 图就变得十分明锐了,如图 2(b)所示. 这是因为甘氨酸分子受到 LEED 电子束的轰击会很快脱附,而且电子束的能量越高,甘氨酸分子脱附得越快. 当入射电子束能量提高到 150 eV 左右时,只用 LEED 观察几秒钟,甘氨酸就会完全脱附掉. 这是因为即使是化学吸附在 Cu(001)

表面而且形成了有序结构的甘氨酸分子,在 LEED 电子束照射下,也会很快从表面脱附掉^[23].此外,我们还在蒸镀甘氨酸以后,等待不同的时间再进行 LEED 观察.从而定出甘氨酸在 Ag(111)表面物理吸附的寿命大约为 10min.由此,利用吸附结合能公式

$E_B = k_B T \ln(\nu \tau)$ (式中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, τ 为寿命, ν 为尝试跃迁频率,按常规取为 10^{13} Hz) 得出甘氨酸在 Ag 表面物理吸附的结合能 E_B 为 0.9 eV,它比甘氨酸在 Cu 表面化学吸附的结合能 1.5 eV 要小^[24].

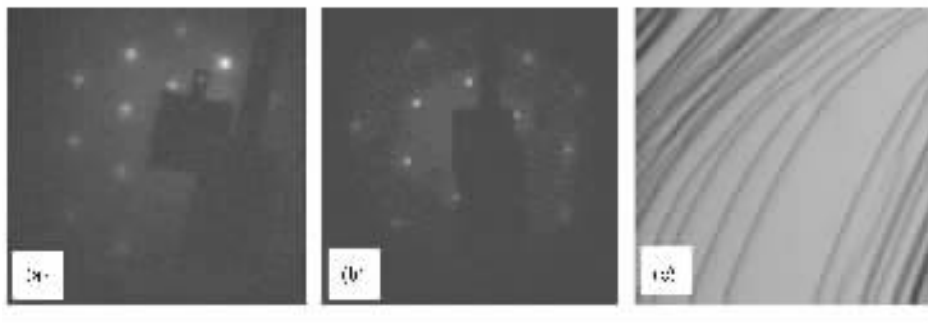


图 1 (a)云母的解理(001)表面的 LEED 图,电子能量 65eV.(b)蒸镀在云母上的 Ag(111)膜的 LEED 图,电子能量 140 eV.(c)Ag(111)膜表面的交流模式 STM 图, $V_b = 1.0$ V, $I_t = 0.5$ nA,范围 250nm × 250nm

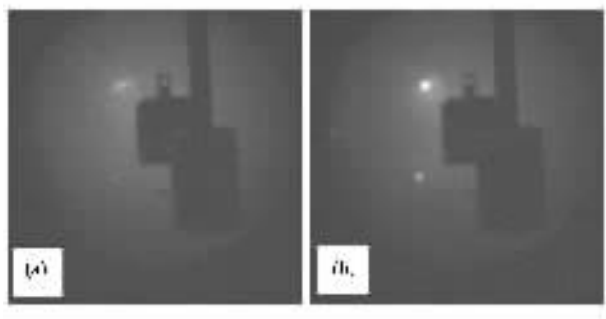


图 2 在 Ag(111)表面蒸甘氨酸后,(a)立即进行观察的 LEED 图(入射电子能量 54 eV).(b)持续观察 30s 以后的 LEED 图,在观察过程中未对 LEED 系统作任何调整(包括入射束斑在样品上的位置).由于电子能量较小,而且是斜入射,仅能看到为数不多的衍射斑点

在此基础上,我们又在 Ag(111)表面上蒸镀 Cu,以便下一步研究纳米 Cu 岛对甘氨酸在 Ag 表面吸附行为的影响. Cu 源在使用前先经过充分去气,使用时等设定的源温稳定后,将 Ag 样品移入 Cu 的束流中进行蒸镀,表面的 Cu 量从蒸镀后的 STM 图进行估算.图 3(a)和(b)中给出的是在 Cu 源电压为 0.74 V 的条件下,用蒸镀不同时间而得到的一系列形貌图中的两幅.考虑了 STM 针尖展宽和涨落后,知道这一系列图中的岛状物的体积同蒸镀时间成正比.据此我们确定图中的岛状物是 Cu,而下面平坦的台面是 Ag.图 3(a)中 Cu 的覆盖度仅有 0.013 个单层,其中的 Cu 岛高度从一个到四个单层不等.这就是说 Cu 在 Ag 表面从一开始就是三维生长,也就

是 VW 模式生长.从图 3(b)可以看出 Cu 岛主要分布在 Ag 台阶的上表面,这是 Smoluchowski 平滑效应^[25]的结果,它使电荷从台阶高的一侧向低的一侧转移,使台阶的上边缘略带正电.另一方面,Cu 和 Ag 相比有较高的电负性,因此蒸镀在 Ag 上的 Cu 岛呈电子状态^[26],从而向台阶上边缘聚集,由此也可以理解 Ag 在 Cu(111)表面生长时多在台阶下边缘聚集的现象^[27].也有少量的 Cu 岛会出现在台面上,很可能是在 Ag 表面的缺陷处形核所致.图 3(a)和(b)的 Cu 表面积同 Ag 相比还是很小的,这时只能看到 Ag 的 LEED 图样.继续增加 Cu 的蒸镀量,用 0.8 V 的源电压蒸 2min,从图 3(c)可以看出这时 Cu 岛的平均高度已达 8 个单层,并可以算出 Cu 岛的表面积大约已达到总面积的 80%,相应的 LEED 图(见图 3(d))中也出现了两套(111)斑点.由于 Cu 的晶格常数 0.256 nm 小于 Ag 的晶格常数 0.289nm,因此外圈的斑点是 Cu 引起的,里圈的则是 Ag 的.这也支持从 STM 观察得出的结论:Cu 在 Ag(111)表面成岛状(或 VW 模式)生长.继续蒸 Cu 会使表面完全为 Cu 所覆盖,LEED 图上也就只剩下 Cu 的衍射斑点了.

在刚刚制备好的 CuAg 纳米结构共存的表面上蒸镀 10 L 甘氨酸后,可以看到在 Ag 的表面出现了如图 4 所示的有序结构.该结构在室温下至少可以存留几天,从寿命来判断,应属化学吸附.由此可以进一步推断,在 Cu 岛表面脱质子后形成的甘氨酸负离子会溢流到 Ag 表面,并且在那里形成有序结

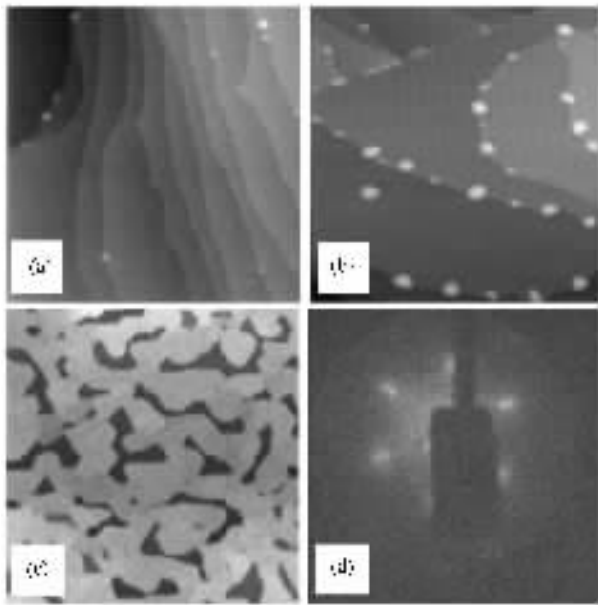


图3 不同 Cu 覆盖度下 Ag(111) 表面的直流模式 STM 图(a), (b)(c) 和 LEED 图(d). (a) Cu 源电压 0.74V, 蒸镀时间 4s, $V_b = 1.0V$, $I_t = 0.3nA$, 范围 $100nm \times 100nm$. (b) Cu 源电压同(a), 蒸镀时间 24s, $V_b = 1.0V$, $I_t = 0.3nA$, 范围 $100nm \times 100nm$. (c) Cu 源电压 0.8V, 蒸镀时间 2min, $V_b = 1.0V$, $I_t = 0.5nA$, 范围 $200nm \times 200nm$. (d) Cu 蒸镀量同(c) 时的表面的 LEED 图, 里外圈衍射斑点分别是 Ag 和 Cu 引起的

构. 图 4 中每两个“亮点”形成一组, 在两个成 60° 角的方向上有平移对称性, 周期分别是 $4.04nm$ 和 $1.35nm$. 由于这个超结构的原胞较大, 很难从图像推测出一个原胞中甘氨酸分子的数目和它们的吸附几何. 但是, 从 Cu 表面溢流而来的甘氨酸分子在 Ag(111) 表面的吸附结构, 与在 Cu(001) 和(111) 上的单层 Ag 岛表面的吸附结构很不相同这点, 则是很明显的. 甘氨酸在后者的吸附形成宽约 $0.5nm$ 长约 $4nm$ 的条条再排成垄, 垄间有沟隔开^[4]. 已经知道, 单层 Ag 在 Cu(001) 表面形成 (2×10) 超结构; 单层 Ag 在 Cu(111) 表面形成 $(8, 1, -1, 8)$ 超结构, 而体块材料的 Ag(111) 表面并不重构. 可能正是这种差异引起了甘氨酸吸附结构的差异. 尽管存在这个不同, 甘氨酸负离子会转移到 Ag 表面并被化学吸附的现象却是一样的, 从而说明这一纳米结构系统的溢流现象源于 CuAg 在表面的纳米结构共存, 而不只是这种共存的某个结构所特有的.

然而, 我们发现, 这样制备好的 CuAg 共存表面在室温下放置几天后, 会逐渐失去溢流能力, 即不会化学吸附甘氨酸分子来形成有序结构. 我们估计, 这是由于 Cu 岛表面逐渐被一层 Ag 覆盖, 甘氨酸在这

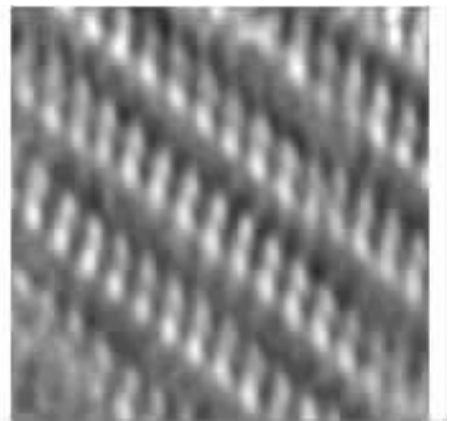


图4 甘氨酸化学吸附在有纳米 Cu 岛的 Ag(111) 表面所形成的有序结构. $V_b = -1.5V$, $I_t = 0.3nA$, 范围 $16nm \times 16nm$, 交流模式图

样的表面的吸附当然也就和只有 Ag 时一样. 为证实这一猜测, 我们将刚制备好的 CuAg 共存样品在 $350^\circ C$ 退火 20min. 结果, 出现了两个变化, 其一是 Cu 岛的底面积减小和高度增加, 裸露的 Ag 表面积也增大了. 例如, 图 5(a) 是图 3(c) 的表面经过退火以后的情形, 退火使 Cu 的底面积由图 3(c) 中的 80% 减小到了图 5(a) 中的 50%, 而 Cu 岛的平均高度则由 8 层增加到 13 层. 另一变化是 Cu 岛的表面被单层的 Ag 所覆盖. 图 5(b) 是 Cu 岛上表面的 STM 图, 已经可以看到单层 Ag 在 Cu(111) 表面形成的 $(8, 1, -1, 8)$ 超结构同 Cu(111) 衬底形成的 Moiré 条纹^[27]. 相应地, 在此表面的 LEED 图中也可以看到与该超结构相对应的分数束斑点. 其实以前也有过报道, 说表面能较大的金属蒸镀在表面能较小的金属上 (Cu 的表面能为 $1.9J/m^2$, Ag 的表面能仅为 $1.3J/m^2$)^[28], 表面能较大的金属表面会逐渐被表面能较小的金属所覆盖^[29,30]. 最近的理论计算表明^[31], 在

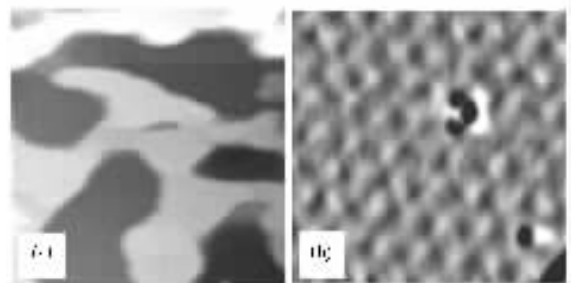


图5 (a) 蒸镀有 Cu 岛的 Ag 膜 (Cu 蒸镀量同图 3(c)) 经 $350^\circ C$ 退火 20min 后的 STM 图, 直流模式, $V_b = 1.5V$, $I_t = 0.5nA$, 范围 $100nm \times 100nm$. 注意 Cu 岛的高度增加了, 而底面积则减小了. (b) Cu 岛顶端被单层 Ag 覆盖, 形成 $(8, 1, -1, 8)$ 超结构. 交流模式图, $V_b = -0.5V$, $I_t = 0.5nA$, 范围 $16nm \times 16nm$.

600K 的温度下,当银铜的化学势有 0.55eV 的差异时,银就会偏析到铜的表面并形成如图 5(b)所示的 Moiré 条纹.这再一次说明 CuAg 在表面纳米结构共存是甘氨酸能在 Ag 表面化学吸附的原因.当然,这还说明同样是 CuAg 在表面纳米结构共存,在 Cu 上蒸镀的 Ag 岛是长期稳定的,反过来的结构则是不稳定的.因此,要利用异质纳米结构系统的新的物质性质时,必须而且也有可能选择其中具有长期稳定性的结构.

4. 结 论

1. 甘氨酸在 Ag(111)表面的确只能作物理吸附,吸附分子在室温下的寿命约为 10min,从而推断它们在 Ag 表面的结合能为 0.9eV.

2. 蒸镀在 Ag(111)表面的 Cu 作岛状生长,但是

在达到热力学稳定状态后,Cu 岛表面会被单层的 Ag 所覆盖,在岛顶出现 Cu(111)-(8,1,-1,8)-Ag 超结构.为获得稳定的 CuAg 共存的纳米结构,应在 Cu 的表面蒸镀 Ag.

3. 在有裸露的纳米 Cu 岛的 Ag 表面,甘氨酸能从 Cu 溢流到 Ag 表面并在那里化学吸附,并且在 Ag(111)表面形成有序的吸附结构.

4. 尽管甘氨酸在体块 Ag 的表面和在 Cu 上的单层 Ag 的表面会形成不同的吸附结构,但在发生甘氨酸溢流并在 Ag 表面化学吸附这一点上却是共同的.从而说明,溢流现象源于 CuAg 在表面的纳米结构共存,而不只是这种共存的某个结构所特有的.显然,为了利用 CuAg 表面纳米共存结构的溢流现象时,应选择具有长期稳定性的纳米结构,即在 Cu 表面上蒸镀亚单层 Ag.

- [1] Rodriguez J A 1996 *Surface Science Reports* **24** 223
- [2] Maroun F, Ozanam F, Magnussen O M and Behm R J 2001 *Science* **293** 1811
- [3] Rodriguez J A and Goodman D W 1992 *Science* **257** 897
- [4] Zhao X Y, Yan H, Tu X W, Zhao R G and Yang W S 2003 *Langmuir* **19** 5542
- [5] Fang S, Zhang Z H, Gai Z, Zhao R G and Yang W S 1999 *Journal of Chinese Electron Microscopy Society* **18** 152 (in Chinese) [方胜、张朝晖、盖 崢、赵汝光、杨威生 1999 电子显微学报 **18** 152]
- [6] Dishner M H, Ivey M M, Gorer S and Hemminger J C 1998 *Journal of Vacuum Science and Technology A* **16** 3295
- [7] Levlin M, Laakso A, Niemi H E-M and Hautajarvi P 1997 *Applied Surface Science* **115** 31
- [8] Fuchs H and Baski A A 1994 *Surface Science* **313** 275
- [9] Levlin M and Laakso A 2001 *Applied Surface Science* **171** 257
- [10] Stiddard M H B 1982 *Thin Solid Film* **94** 1
- [11] Winau D, Koch R, Fuhrmann A and Rieder K H, 1991 *Journal of Applied Physics* **70** 3081
- [12] Higo M, Lu X, Mazur U and Hipps K W 1997 *Langmuir* **13** 6176
- [13] Barrett G C 1985 *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids* (London: Chapman and Hall) p9
- [14] Stewart S and Fredericks P M 1999 *Spectrochimica Acta Part A* **55** Z1641
- [15] Lange W, Jirikowsky M and Benninghoven A 1984 *Surface Science* **136** 419
- [16] Elbel N, Behner H and Seggern H V 1995 *Journal of Vacuum Science and Technology B* **13** 2119
- [17] Koch R, Winau D, Fuhrmann A and Rieder K H 1991 *Physical Review B* **44** 3369
- [18] Zhao X Y, Yan H, Zhao R G and Yang W S 2002 *Langmuir* **18** 3910
- [19] Zhao X Y, Gai Z, Zhao R G and Yang W S 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 94 (in Chinese) [赵学应、盖 崢、赵汝光、杨威生 1999 物理学报 **48** 94]
- [20] Zhao X Y, Gai Z, Zhao R G and Yang W S 1999 *Surface Science* **424** L347
- [21] Yan H, Zhao X Y, Zhao R G and Yang W S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1964 (in Chinese) [晏 浩、赵学应、赵汝光、杨威生 2001 物理学报 **50** 1964]
- [22] Zhao X Y, Yan H, Zhao R G and Yang W S 2003 *Langmuir* **19** 809
- [23] Ge S P, Zhao X Y, Gai Z, Zhao R G and Yang W S 2002 *Chin. Phys.* **11** 839
- [24] Wilson W D, Bisson C L and Schaldach C M 1997 *Journal of Colloid and Interface Science* **187** 201
- [25] Jia J F, Inoue K, Hasegawa Y, Yang W S and Sakurai T 1998 *Physical Review B* **58** 1193
- [26] Moore W J 1965 *Physical Chemistry* (3rd Edition) (New York: Prentice-Hall) p546
- [27] McMahon W E, Hirschorn E S and Chiang T C 1992 *Surface Science* **279** L231
- [28] Mezey L Z *et al* 1982 *Japanese Journal of Applied Physics* **21** 169
- [29] Venables J A 1994 *Surface Science* **299/300** 798
- [30] Zhou G L, Yang M H and Flynn C P 1996 *Physical Review Letters* **77** 4580
- [31] Tetot R and Berthier F 2003 *Physical Review Letters* **91** 176103

Coexistence of Cu and Ag in surface nano-structure and the new behavior of glycine adsorption on silver surfaces^{*}

Ge Si-Ping Zhu Xing[†] Yang Wei-Sheng

(School of Physics & State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 17 November 2003 ; revised manuscript received 2 January 2004)

Abstract

Novel properties of surfaces with hetero-nano-structures are of considerable interest in recent years. Although glycine can only be physisorbed on pure silver surfaces, our recent results show that monolayer-silver islands deposited on copper surfaces, with the help from the nearby nude copper surface areas, have the ability of chemisorption of glycine. In the present study we find that, on the other way round, copper islands deposited on the Ag(111) surface can also make glycine being chemisorbed on the nude silver areas, although in the latter case the surface of a silver bulk is involved. This result demonstrates that it is the nano-coexistence of Cu and Ag on the surface, rather than any specific structure of the coexistence, that gives rise to the novel chemical property of the silver surfaces. Furthermore, we also find that all deposited copper islands will gradually be covered by a monolayer of Ag atoms, even at the room temperature, and thus lose the ability of helping the silver surface to gain the novel chemical property. This indicates that in order to take advantage of the novel properties of hetero-nano-structures, we have to consider their long-term stability and very often it is possible to choose the stable ones.

Keywords : spillover , glycine , copper , Ag(111)

PACC : 6116P , 6114H , 6820

^{*} Project supported by the State Key Development for Basic Research of China(Grant No.001CB610504)and the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10134030).

[†] E-mail zhuxing@pku.edu.cn.