

WC 电子结构和磁性的研究

林彰达 王昌衡 沈电洪

(中国科学院物理研究所)

1984年11月10日收到

提 要

利用 ESCA-LAB-5 电子能谱仪的紫外光电子谱 (UPS) 和 X 射线光电子谱 (XPS) 研究了 WC, Pt 和 W 的电子结构, 用高灵敏度磁强计在 1.5—300K 的温度范围内测量了 WC 和 W 的磁化率随温度和磁场的变化关系. W 的磁化率不随温度变化, 遵循 Pauli 顺磁性规律, 而 WC 则不然, 遵循居里定律. 根据 WC 中出现不成对电子自旋磁矩, 我们提出假设: WC 中由于 C 的影响, 使 W 的 5d 电子不再全部共有化, 而是像 Pt 一样, 有一部分价电子局域化, 这局域化电子的出现, 才使 WC 不同于 W, 具有“类白金”的催化活性.

WC 在某些方面很像 Pt, 具有非常优异的催化活性^[1-4], Levy 称 WC 的催化活性为“类白金”活性. 为什么 WC 具有类白金的催化活性? 催化活性本身又是由什么物理、化学本质决定的? 这些问题从 1973 年以来一直是人们感兴趣而又没有解决的研究课题.

WC 的晶体结构是 hcp^[5], Pt 是 fcc, 而 W 则是 bcc. 除了在 WC 和 Pt 的主平面上表面原子排列有相似之处外, 人们主要想从价电子结构来比较它们的异同^[2,6-9]. Spicer 等人^[10]还用同步辐射光源的角分辨光电子谱测量了 WC 单晶的价带结构, 希望通过比较价带结构解析 WC 的类白金活性, 但是这些研究都没有得到令人满意的结果.

本文利用 ESCA-LAB-5 电子能谱仪的 UPS 和 XPS 比较了 WC, Pt 和 W 的电子结构, 同时还利用高灵敏度磁强计在 1.5—300K 的温度范围内测量了 WC 和 W 的磁化率随温度和磁场的变化关系.

一、样品和测试

我们使用的 W 多晶纯度为 99.99%, 表面测量中的 WC 是 W 样品上淀积碳 (W 在 CO 气氛中加热 800°C 保温 4 小时) 并在 CO 或 H₂ 气氛中 1000°C 加热 8 小时, 扩散碳而成的^[11]. 从俄歇谱分析, 它的成分接近 WC. WC, W 和 Pt 清洁表面的获得是用 N⁺ 离子轰击和 600°C 热处理. 为了避免氧的影响, 高纯 N₂ 是经过液氮冷阱再次净化之后进入离子枪和主真空室的. Pt 片的纯度为 99.99%. 磁性测量中, WC 是用株洲硬质合金厂生产的 WC 粉末. 所有表面性质的测量都是在 VG 公司的 ESCA-LAB-5 电子能谱仪上进行, 磁性的测量是用高灵敏度磁强计.

二、表面测量

UPS 和 XPS 是研究价带电子结构的有力工具,我们测量了 WC, Pt 和 W 的清洁表面的 UPS 谱. 图 1 中 a 为 Pt 的 UPS 谱,它有三个明显的峰,一是在费密能级下 0.2eV 附近,是相应于表面态峰,另外二个峰是在 2eV 和 4eV 附近,是相应体内态峰,这三个峰主要是 5d 电子贡献的^[12]. 图 1 中 b 和 c 分别为 WC 的和 W 的 UPS 谱,它们也有三个明显的峰. 第一个也是费密能级下 0.2eV 附近的表面态峰,第二个峰是在费密能级下 2eV 附近,相应于体内 5d 电子峰,第三个峰在费密能级下 5—7eV 处,是 O2p 峰,因为 W 和 WC 中总是免不了含有少量氧. 用 XPS 测量价带可以证明这一点,因为 X 射线对 O2p 电子的离化截面比对 W5d 电子的小得多,所以在 XPS 谱上,无论对 W 还是对 WC,在费密能级下 5—7eV 处都看不到任何峰. 图 1 中 a, b, c 曲线的相同点是靠近费密能级处都有高的表面态峰,同时在 2eV 附近都有 d 电子体内态峰. 不同点是 Pt 在 4eV 处还有 d 电子体内态峰,而 WC 和 W 的却看不见. 为了与 UPS 相比较,我们也给出 WC, Pt 和 W 的 XPS 谱(见图 2),所用的光源是 Al 靶的 K_{α} 射线. XPS 的表面灵敏度不如 UPS,所以表面态峰不明显,但 d 电子体内态峰却看得很清楚,也不受 O2p 峰的干扰. Pt 在费密能级

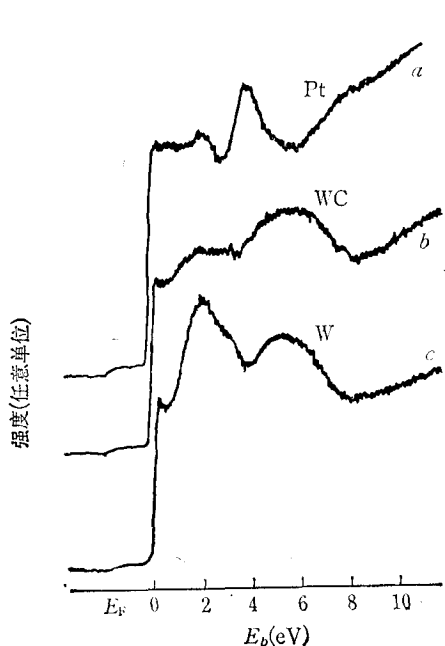


图 1 Pt, WC 和 W 的紫外光电子谱 紫外光源为 HeI

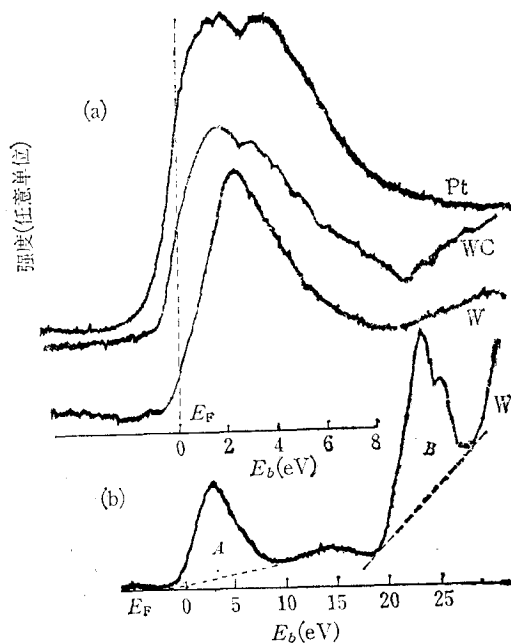


图 2 Pt, WC 和 W 的 X 射线光电子谱

下 2eV, 4eV 处各有一个峰,与 UPS 谱一致. W 只在 2.7eV 处有一个峰, WC 似乎有不明显的双峰,但两峰分得不太开. 在费密能级处 XPS 曲线的相对高度(即费密能级处 XPS 曲线高度与最高 d 电子峰的高度的比值),它与费密能级附近的态密度有关, Pt 的比值比 WC 的高, WC 又比 W 高,这与 Bennett^[2] 结果一致. 同时,我们还测量了 W 和 WC 的能量损失谱, W 的等离子体激元损失约为 13.0eV, WC 约为 14.0eV, WC 略比 W 高.

由此也可以推出 WC 在费密面附近电子的密度略比 W 高。

Colton 等人^[7]指出由 X 射线产生的 W 的 5d, 6s 电子的离化截面比 C 的 2p 电子离化截面大得多 ($\sigma_{W5d}/\sigma_{C2p} \approx 141$, $\sigma_{W6s}/\sigma_{C2p} \approx 25$), 因此 XPS 给出 W 和 WC 的价带谱主要是 W 5d 电子的贡献。我们把价带谱下面包括的面积 A 除以由 $Al^{K\alpha 3}$ 射线激发的 $W_{4f_{7/2,5/2}}$ 峰下面包括的面积 B (因为 $Al^{K\alpha 3}$ 线激发的 $W_{4f_{7/2,5/2}}$ 峰的面积与 W 价带面积差不多大, 这样实验误差要小些) 称为面积比 R (参看图 2(b)), 这 R 正比于每个 W 原子包含有多少 5d 电子。实验结果得出: W 的面积比 $R \approx 0.89$, 而 WC 的面积比 $R \approx 0.65$, 这说明 WC 中每个 W 原子包含的 5d 电子数目比纯 W 的少。这一结论与 $W_{4f_{7/2}}$ 峰和 C 1s 峰的化学位移结果一致^[2,11], 表明部分 $W_{4f_{7/2}}$ 电子转移到 C 2p 能级上去了。虽然 WC 中每个 W 原子的电子数少, 但前者在费密面附近的价电子密度却比后者的高, 这是两者价带结构的不同点。

我们还利用 XPS 测量, 比较 WC 和 W 的 $4f_{7/2,5/2}$ 峰, 从图 3 可以看出 W 的 $4f_{7/2,5/2}$ 两个峰比较窄, 半高宽分别为 1.2eV 和 1.4eV, 而 WC 的两个峰, 除了向高结合能端有 0.3eV 的位移外, 它们都明显地变宽了, 半高宽分别为 1.75eV 和 2.05eV。两峰顶的距离与 W 的一样, 没有改变, 但两峰之间的山谷变浅了。WC 峰展宽的原因还有待进一步研究。

三、磁性测量

以上我们用表面技术测量了 WC, Pt 和 W 的表面, 虽然得到了它们价带结构的有用信息, 它能够从某些侧面帮助我们了解 WC 的催化活性, 但是从整体来说, 它并没有完全阐明 WC 的催化活性为什么像 Pt。我们知道多相催化活性与催化剂表面局域电子有关, 所以对 WC 和 W 进行磁性测试是有意义的。我们利用高灵敏度磁强计, 在 1.5K 到室温

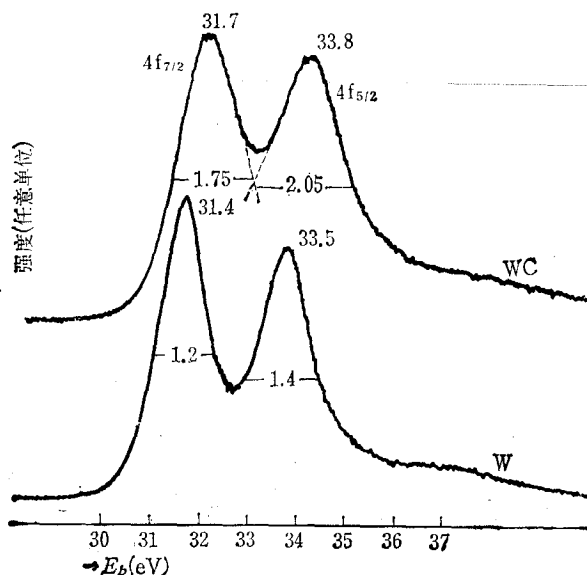


图 3 WC 和 W 的 X 射线光电子谱

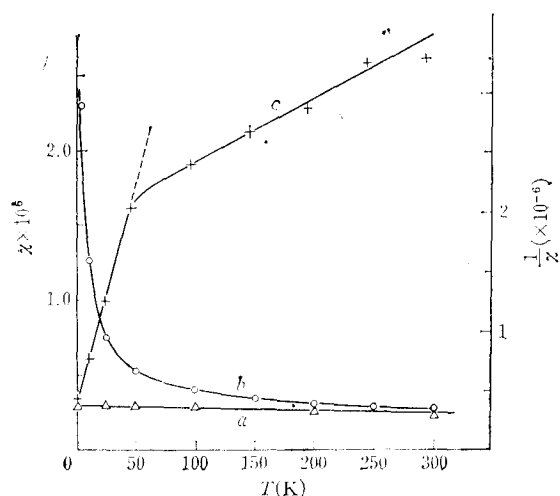


图 4

- a 为 W 的磁化率随温度变化关系;
b 为 WC 的磁化率随温度变化关系;
c 为 WC 的磁化率倒数随温度变化关系

的温度范围内测量了 W 和 WC 的磁化曲线,所用的磁场从 5000Oe 增加到 60000Oe. 图 4 中曲线 a 给出 W 的磁化率与温度的关系,可以看出在 1.5—300K 范围内磁化率是不随温度变化的,它遵循 Pauli 顺磁性规律,这与 Pauling 假设 W 的 5d 电子全部共有化的结论一致. WC 的磁化曲线与 W 的不同,从图 5 可以看出在 1.5K 的温度下,磁矩随磁场的变化并不是线性的,而是呈如下函数型:

$$M = M_0 \left(\coth \frac{\mu_A H}{kT} - \frac{kT}{\mu_A H} \right),$$

其中 M 为宏观磁矩, M_0 为温度 $T = 0K$ 时的 M , μ_A 为原子磁矩, H 为磁场, k 为波耳兹曼常数. 但在较

高温下,即 $\mu_A H \ll kT$, 磁矩随磁场线性变化,这是居里顺磁性的特点. WC 磁化率随温度的变化如图 4 曲线 b 所示,当温度低于 50K 时,磁化率随温度的下降急剧上升,如果画磁化率的倒数与温度的关系(图 4 曲线 c)它在 1.5—50K 的区间呈线性关系,适合居里定律. 所以从 WC 磁性测量的结果可以得出结论: WC 不同于 W, 它在 1.5—300K 范围是有净自旋磁矩的居里顺磁性物质.

我们没有对 Pt 的磁化率进行测量,但是已有的很多工作都指出 Pt 是居里-外斯顺磁性物质^[13].

四、讨 论

根据 Pauling 理论^[14,15],过渡金属中的 d 电子可以粗略地分成两类: 一类是巡游电子 (itinerant electron), 它游荡在固体中的各个原子周围,是共有化的;另一类是局域电子 (localized electron), 它被局域在某一原子周围,像自由原子中的电子一样,所以又称为类原子电子 (atomic-like electron). 当然这种简单的划分是粗糙的,是为了定性的解析某些物理、化学现象而做的近似,实际上两类电子是很

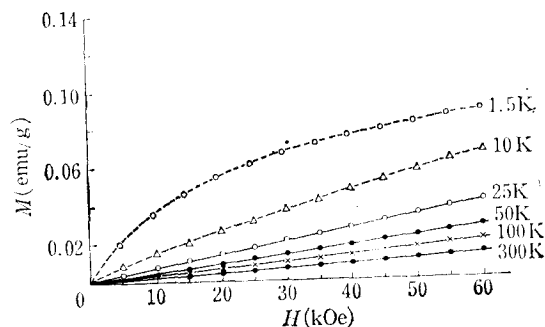


图 5 WC 磁矩随磁场变化关系

难严格区分开的。按 Pauling 理论 Pt 的 9 个 5d 电子中有 5 个电子是共有化的巡游电子, 另外 4 个 5d 电子是局域电子, 而 W 的 4 个 5d 电子全部都是巡游电子, 没有局域电子。局域电子类似于自由原子中的电子, 其电子自旋的排列遵守洪德 (Hund) 法则, 即电子自旋先朝一个方面排列, 排满了后再按相反方向排列, 当 d 轨道没有全部被填满时, 每个原子存在净自旋磁矩, 若近邻原子间不存在强交换作用时, 它们的磁性遵守居里顺磁性规律。而共有化的电子, 不按照洪德法则排列, 自旋相反的两种电子数相等, 因此, 未加磁场时没有净自旋磁矩, 它们的磁性遵循 Pauli 顺磁性规律。由于 W 和 WC 的磁性不同, 根据 Pauling 理论可以推知 W 价电子中只有巡游电子而没有局域电子, 而 WC 中则出现局域电子。

从我们所得到的这些结果看, WC 为什么在某些方面很像 Pt, 具有很好的催化活性, 而 W 却不同呢? 除了 WC 和 Pt 主晶面上表面原子排列有相似性, 以及费密能级附近电子态密度都比较高外, 可能主要的原因是 WC 中由于 C 的影响, W 的 5d 电子不再全部共有化成巡游电子, 而是有一部分变成局域电子, 像 Pt 一样存在局域电子, 这样才使得 WC 具有“类白金”的催化活性。

磁性测量是本所李靖远同志进行的, 特表谢意。

参 考 文 献

- [1] R. B. Levy, *et al.*, *Science*, **181**(1973), 547.
- [2] L. H. Bennett *et al.*, *Science*, **184**(1974), 564.
- [3] I. Kojima *et al.*, *J. Catalysis*, **59**(1979), 472.
- [4] J. B. Benziger *et al.*, *J. Catalysis*, **54**(1978), 414.
- [5] 石沢芳夫·田中高穗, 固体物理, **16**(1981), 102.
- [6] J. E. Houston *et al.*, *Science*, **185**(1974), 258.
- [7] R. J. Colton *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **34**(1975), 337.
- [8] P. M. Stefan *et al.*, *J. Vac. Sci. and Tech.*, **16**(1979), 577.
- [9] G. M. Bliznakov *et al.*, *J. Catalysis*, **81**(1983), 1.
- [10] P. Stefan *et al.*, *J. Vac. Sci. and Tech.*, **20**(1982), 622.
- [11] N. Philip, *J. Catalysis*, **48**(1977), 42.
- [12] D. M. Collins *et al.*, *Surface Science*, **69**(1977), 114; Ding-sheng Wang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 1665.
- [13] F. E. Hoare *et al.*, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **64**(B)(1951), 337.
- [14] L. Pauling, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 899.
- [15] O. Johnson, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **99**(1980), 745.

STUDIES OF ELECTRON STRUCTURE AND MAGNETISM OF WC

LIN ZHANG-DA WANG CHANG-HENG SHEN DIAN-HONG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

UV-Photoelectron spectroscopy (UPS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to study the electronic structure of WC, Pt and W, and high sensitive magnetometer was employed to measure the temperature dependence and field dependence of magnetic susceptibility of WC and W in the temperature range 1.5—300 K. The susceptibility of W did not change with temperature, it exhibits the behaviour of Pauliparamagnetism. But WC was entirely different, for which the Curie's law was valid. Because unpaired spins exist in WC, we made the following hypothesis: Due to the influence of carbon in WC, 5d electrons of W were no longer be itinerant thoroughly. Like Pt, part of their valence electrons became localized. The appearance of localized electron in WC is the cause of behaving platinum-like catalytic activity.