

CO 和 K 在 Fe(110) 面共吸附的高分辨 电子能量损失谱研究*

朱立 鲍世宁 徐亚伯 王 湧

浙江大学物理系, 杭州, 310027;

中国科学院表面物理开放研究实验室, 北京, 100080

1989年11月24日收到

本工作用高分辨电子能量损失谱(HREELS)对 Fe(110) 面 CO 和 K 的共吸附进行了研究. 发现存在三种 CO 吸附状态, 表现为不同的 C—O 振动频率. 当 $\theta_k = 0.03$ 时, 存在与 K 近程、中程和远程三种不同相互作用的 CO. 当 $\theta_k = 0.06$ 时, 与 K 远程作用的 CO 吸附状态消失. 近程作用的 CO 占据主要地位. 所有 CO 的 C—O 振动频率均随 CO 暴露量的增加向高波数方向移动. 随着表面 K 的增多, CO—Fe 振动损失峰消失.

PACC: 7920H; 8265

一、引 言

CO 和 K 在过渡金属表面的共吸附, 近年来已成为表面物理非常感兴趣的课题^[1-7]. 其原因是通过对这样的系统的研究, 能够对 K 在催化过程中的助催机制有进一步的理解(例如 Fischer-Tropsch 反应). 到目前为止, 对 CO 和 K 的共吸附实验现象, 有几种不同的解释模型. 大部分实验结果的解释是以 Blyholder^[9] 的 CO 吸附模型为基础, 即认为 CO 与过渡金属的成键主要是 CO 的 5σ 电子施给金属衬底, 而金属衬底的 d 电子反施到 CO 的空轨道 $2\pi^*$ 上. $2\pi^*$ 轨道电子的填充减弱了 CO 的 C 与 O 之间的键强. 实验上的结果就是 C—O 振动频率的降低. Dry 等人^[8]提出: K 在表面的作用是使衬底反施给 $2\pi^*$ 轨道电子的能力加强, 从而使 C—O 键进一步减弱. K 吸附后使附近衬底表面的电荷密度增加^[4,10]是反施电子能力加强的原因. Weimer 等人^[11]根据光电子能谱结果提出了 sp^2 杂化模型. 他们认为, K 的吸附引起衬底表面电荷密度增加以后, 会使吸附的 CO 由原来的 sp 杂化变为 sp^2 杂化, 杂化以后的分子可能吸附在桥位上, 但与 K 没有直接相互作用. 与此相反, Eberhardt 等人^[12]则提出了 CO 1π 与 K $3P$ 直接相互作用的模型来说明共吸附的实验结果.

虽然对 Fe(111)^[13], Ru(001)^[14], Ni 等过渡金属表面的共吸附做了大量的实验研究, 至今仍没有一个普遍公认模型. 本工作用 HREELS 对 Fe(110) 面 CO 和 K 共吸附进

* 国家自然科学基金资助的课题.

行研究,以期进一步搞清K对CO的作用,并检验有关模型。

二、实 验

实验是在 L-H 公司生产的 ELS-22 型能量损失谱仪上进行的。本底真空度高于 1×10^{-10} Torr。初始电子能量为 5eV。实验分辨率为 10MeV。仪器上配有俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)。实验可在室温和低温下进行。样品温度最低为 150K。样品处理用一般的方法进行^[1,7]。机械、化学抛光后的样品,经十几个离子剥离和退火循环后,得到清洁有序的 Fe(110) 面。样品的清洁有序经 AES, LEED 和 HREELS 检验。K 用 SAES 蒸发源蒸发到样品上。K 的覆盖度通过测量蒸K以后样品功函数的变化得到^[13]。功函数用阻挡势法测得。

三、实验结果

1. $\theta_K = 0.03$ Fe(110) 面 CO 的吸附

样品温度为 150K, $\theta_K = 0.03$ 时 CO 吸附的 HREELS 如图 1 所示。当 CO 暴露量等于 0.05L 时,测到了一个 C—O 振动损失峰,其频率为 1423cm^{-1} 。随着 CO 暴露量的增加,这个峰向高频方向移动。我们称它为 α_1 。当暴露量为 0.1L 时,出现了两个 C—O 振动损失峰,其中一个就是 α_1 ,另一个在比 α_1 频率大一些的地方出现。随着 CO 暴露量的增加,这个新峰和 α_1 继续向高频方向移动。当表面 CO 吸附接近饱和时,有两个明显的损失极大位置, 1729cm^{-1} 和 1953cm^{-1} 。由实验谱图可以看出, 1729cm^{-1} 这个峰是由前面的 α_1 峰移动而来。大约在 0.2L 时, α_1 峰已经饱和。以后它继续向高频方向移动。 1953cm^{-1} 这个 C—O 振动频率与清洁无 K 表面的 C—O 振动频率基本一致 (1985cm^{-1} ^[14])。但这个峰的宽度比弹性峰的宽度已有了增加。仔细观察实验谱线,可以看到在 α_1 和这个

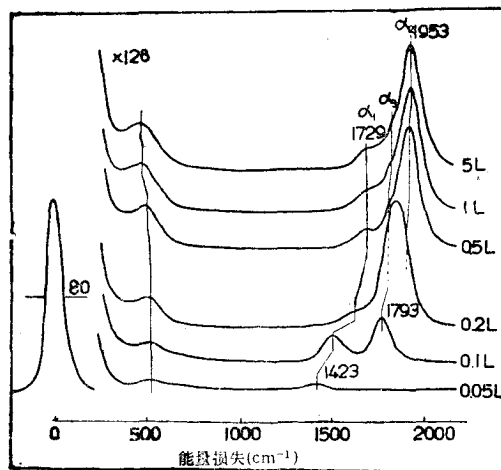


图 1 $\theta_K = 0.03$, 低温 Fe(110) 面 CO 吸附的 HREELS

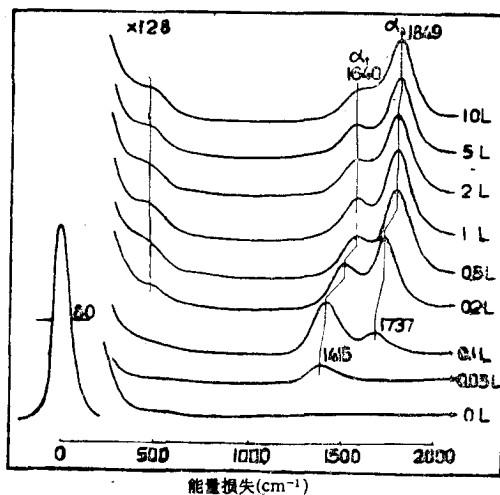


图 2 $\theta_K = 0.03$, 室温 Fe(110) 面 CO 吸附的 HREELS

峰之间有一损失结构 α_3 。在我们的实验条件下, 这个结构没有清楚地显示出来, 我们称与清洁无 K 表面的 C—O 振动频率相近的损失峰为 α_2 。

由图 1 可以看到, 在小的 CO 暴露量时, 损失峰变化的过程不太清楚。这主要是由于在样品温度为 150K 时, CO 的粘附系数很大, 而实验对暴露量的控制不够细。我们在室温下进行了同样的实验。HREELS 如图 2 所示。在图 2 中看到两个损失峰的变化过程。其中一个损失峰就是 α_1 , 另一个损失峰随暴露量的增加由 1737cm^{-1} 变为 1849cm^{-1} , 显然是与 α_2 不同, 我们称它为 α_3 。不能排除在图 2 中有 α_2 存在的可能性, 因为在 α_3 峰的高波数一侧下降较平缓。由于在室温下 CO 的粘附系数较小, 我们认为, α_2 峰可能需要大得多的 CO 暴露量才会明显出现。

2. $\theta_K = 0.06\text{Fe}(110)$ 面 CO 的吸附

样品温度为低温和室温, $\theta_K = 0.06$ 的 HREELS 如图 3 和图 4 所示。室温下的峰位同样与低温时 CO 小暴露量的峰位相近, 但相对峰高有些变化。原因可能是低温下 CO 扩散不易, CO 没有完全达到稳定位置。由图 4 可以看出有三个 C—O 振动损失峰存在。在 150L 时, 它们的位置分别在 1471cm^{-1} , 1560cm^{-1} 和 1753cm^{-1} 。这三个频率与清洁无 K 表面的 C—O 振动频率相比都有了大幅度的降低。我们认为频率为 1560cm^{-1} 的峰就是 α_1 , 其相对强度较 $\theta_K = 0.03$ 时有了增加。在图 4 中还可以看到存在一个频率比 α_1 更低的峰 (150L 时), 这个峰的来源尚不清楚。

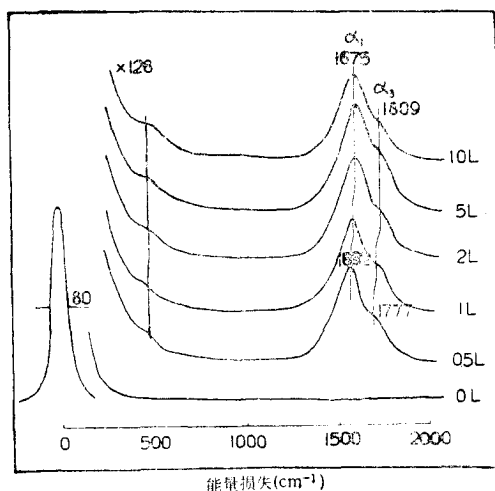


图 3 $\theta_K = 0.06$, 低温 Fe(110) 面 CO 吸附的 HREELS

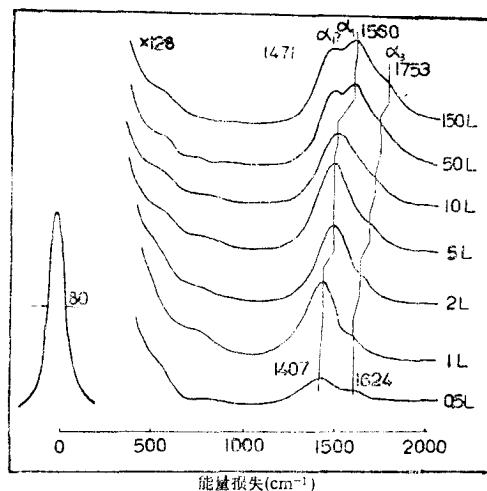


图 4 $\theta_K = 0.06$, 室温 Fe(110) 面 CO 吸附的 HREELS

尽管在低温时 CO 的覆盖度已较大(估计粘附系数 ~ 1), 但始终没有出现相应于 α_2 频率的损失峰。

四、讨 论

1. K 与 CO 的近程、远程和“中程”相互作用

对碱金属和 CO 在过渡金属表面的共吸附已做了大量研究^[1,4-6,11]。绝大多数这样的

系统都存在一种与K强烈作用的CO。实验上表现为HREELS中C—O频率的大幅度降低,以及紫外光电子能谱(UPS)中出现的新峰 $1b_2^{[7]}$ 。这样的CO被认为是最靠近K,是受K的近程作用的。

Heskett^[16]将一般共吸附系统中CO受碱金属的影响,分为近程的强作用和远程的弱作用两种。由图1可以看到, α_1 就是由与K近程作用的CO形成,其频率与清洁无K表面CO的C—O振动频率相比下降最多。而 α_2 则由与K远程作用的CO形成,其频率与清洁无K表面的C—O振动频率相近。但在 α_1 和 α_2 之间还有一损失结构 α_3 是不可忽略的。我们认为它反映了在近程作用中还存在受不同作用强度的CO。 α_3 对应着近程中较远部分的CO,我们称它们是受K“中程”作用的。

K在表面的影响一般被认为是使衬底的电荷密度增加^[4,10]。Markert等人^[17]用吸附Xe的光电子能谱研究了Ru(001)面上K的作用范围。他们认为,K引起的电荷密度显著增加的范围大约是6Å。Uram等人^[18]则认为K的影响半径约为8—9Å。因此,K的影响并非只限于最近邻CO。这种较宽范围的影响使CO形成近程作用的 α_1 、远程作用的 α_2 和介于近程和远程之间的 α_3 。在Ru(001)面上也出现了三种C—O振动损失峰^[16]。因此,文献[16]中看成只有近程和远程两种作用似乎是比较粗糙的。

比较 $\theta_K = 0.03$ 和 $\theta_K = 0.06$ 的HREELS可以看到,远程作用 α_2 在 $\theta_K = 0.06$ 时消失,而近程作用的 α_1 在 $\theta_K = 0.06$ 时大大地增加。显然,这与存在近程、“中程”和远程的直观理解相一致。由于表面K数目增多,相邻K之间的距离越来越接近“近程”距离,这时CO与所有K距离都较远的可能性减小,最后导致 α_2 消失。同时,近程和中程作用增加,即 α_1 , α_3 增加。

2. K与CO共吸附图象

K与CO作用的具体模型目前有两种:一种认为是通过衬底的间接相互作用,以Weimer等人的 sp^2 杂化模型为代表。另一种则是Eberhardt等人提出的 $K3p$ 与 $CO1\pi$ 直接作用模型。我们认为,由于 $K3p$ 和 $CO1\pi$ 都是填满电子的轨道,不能成键,引起强作用的可能性甚少。我们UPS的研究结果^[7]也较难用直接作用模型来说明,因此我们倾向于接受间接作用模型。

Weimer等人^[3,11]首先提出,吸附在K附近的CO,由于衬底电荷密度的增加将形成 sp^2 杂化,代替原来的 sp 杂化轨道。我们认为,对Fe(110)面上CO和K的共吸附,最靠近K的CO是 sp^2 杂化的。即实验中测到的 α_1 。在离K稍远的位置上,K与CO的相互作用有所减弱。这些CO将形成中等作用的吸附态 α_3 。 α_3 态在K覆盖度较大时,也可能是 sp^2 杂化的。鲍世宁等人^[7]对同样的系统进行了ARUPS研究。结果表明,在 $\theta_K = 0.1$ 时, $\langle 001 \rangle$ 方向是一个对称方向。并且,UPS的角分布与CO直立的计算结果不矛盾。由于 sp^2 杂化的CO吸附在桥位上对降低总能量更有利。因此, α_1 和 α_3 可能都是直立吸附在桥位上 sp^2 杂化的CO形成的,在距K很远,K的强作用范围之外的区域,CO的吸附情况仍与清洁无K时的情况相似,为顶位吸附。这些CO形成 α_2 。

受K强烈影响的表面位置是首先吸附的,然后CO将吸附在受K影响次一等的位置上^[4-6]。在我们的实验中也观察到了这一现象。一般的规律是C—O振动频率越小的峰,

越先吸附达到饱和。

K 周围表面电荷密度的增加量随着离开 K 的距离而减少。在实验中我们看到,即使是远程作用的 α_2 , 其振动频率也比清洁无 K 表面的 C—O 振动频率小。这说明在较远的地方 K 的影响依然存在。另一个实验现象是 α_1 随着表面 K 的增多, 其频率向小波数方向移动。说明在 K 附近的 CO 也受到其他稍远 K 的影响。因而, 那些与 K 距离中等的 CO 也将受到不同 K 的影响是可以理解的。

由实验谱图可以看到, C—O 振动频率随着 CO 暴露量的增加向高波数方向移动。这是由于在表面覆盖一定量的 K 时, 由 K 引起的电荷密度的增加是一定的。而在某种吸附位置上的吸附 CO 的空轨道接受反施电子的能力也是相同的。因此, 新的 CO 的吸附将使原来已经吸附的 CO 的空轨道上的电子数目有所减少, 从而达到新的平衡。这种平衡显然是通过衬底来实现的。

大多数 HREELS 实验还观察到频率在 500cm^{-1} 附近的 CO—Fe 振动损失峰的强度随 θ_K 的增加而减小。我们认为这主要是由于 K 引起的表面电荷密度对 CO—Fe 偶极矩屏蔽的结果。当然, CO 由 sp 杂化变为 sp^2 杂化以后, CO 与 Fe 的成键情况发生了变化。因此, 我们不能排除在 θ_K 增加时, 由于 CO 形成了 sp^2 杂化, CO—Fe 振动频率移到了我们测量范围之外的可能性。

感谢王昌衡、于洪、张清哲等同志在实验技术上给予的大力支持。

- [1] U. Seip, I. C. Bassignana, J. Kuppers and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **160** (1985), 400.
- [2] G. Broden, G. Gafner and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84** (1979), 295.
- [3] J. J. Weimer and E. Umbach, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 4863.
- [4] R. A. Depaola, J. Hrbek and F. M. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 2484.
- [5] L. J. Whitman and W. Ho, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 4808.
- [6] C. E. Bartosch, L. J. Whitman and W. Ho, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986), 1052.
- [7] 鲍世宁、朱立、徐亚伯、李佐志, *物理学报*, **39**(1990), 1351.
- [8] M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff and G. J. Oosthuizen, *J. Catal.*, **15**(1969), 190.
- [9] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 2772; **79** (1975), 756.
- [10] P. A. Feibelman and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 61.
- [11] J. J. Weimer, E. Umbach and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 132; **159** (1985), 83.
- [12] W. Eberhardt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1856.
- [13] G. Broden and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84** (1979), 106.
- [14] W. Erley, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 472.
- [15] W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald and H. Wagner, *Surf. Sci.*, **83**(1979), 585.
- [16] D. Heskett, *Surf. Sci.*, **199** (1988), 67.
- [17] K. Markert and K. Wandelt, *Surf. Sci.*, **159** (1985), 24.
- [18] K. J. Uram, L. Ng and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **177** (1986), 253.

HREELS INVESTIGATION OF CO AND POTASSIUM CO-ADSORPTION ON Fe(110)

ZHU LI BAO SHI-NING XU YA-BO WANG GENG

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027;

Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 24 November 1989)

ABSTRACT

Co-adsorption of CO and potassium on Fe(110) is investigated by HREELS. We find three CO adsorption states, with different C—O stretching frequencies. When $\theta_K=0.03$, the three loss peaks are ascribed to three kinds of interactions i.e., short-range, medium-range and long-range interaction. When $\theta_K=0.06$, the long-range interaction adsorption state disappears, but the short-range state dominates. All C—O stretching frequencies shift to higher wavenumber with the increasing of CO exposure. CO—Fe loss peak disappears with the increasing of potassium atoms on the surface.

PACC: 7920H; 8265

宁小光等：由 Tb_2O_3 晶体清洁(111)表面生成 60° 混合位错的直接原子成象

图版 I

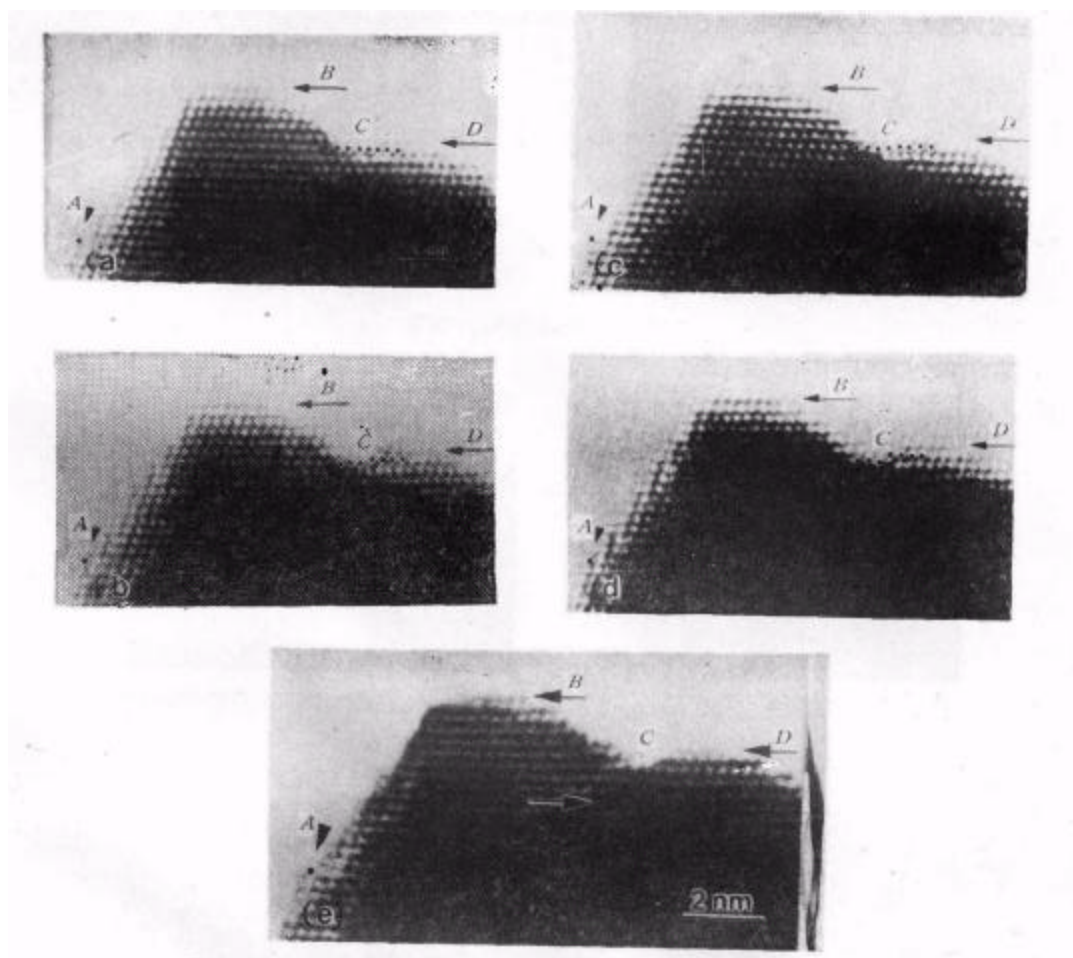
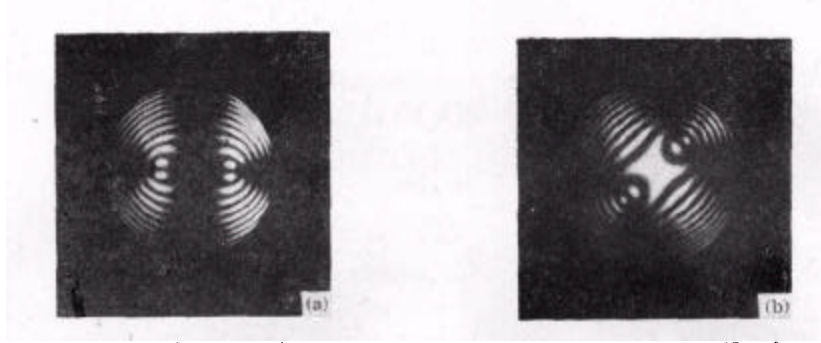


图1 Tb_2O_3 晶体从(111)表面生成 60° 位错动态过程的侧面原子成象



(a) 光轴面与 A 或 P 平行

(b) 光轴面与 A, P 呈 45°

图 1 双轴晶的锥光干涉图

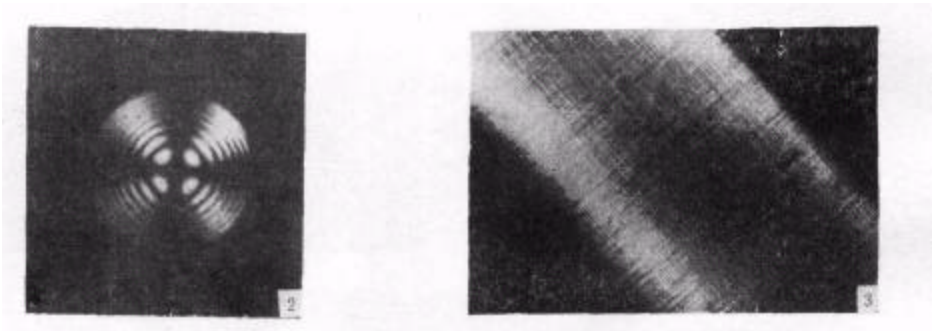


图 2 单轴晶的锥光干涉图

图 3 由两组取向不同的微孪晶组成网格

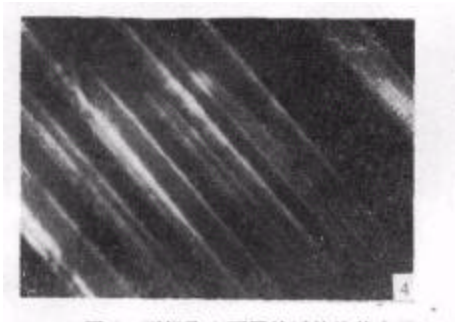


图 4 两组取向不同的透镜片状孪晶

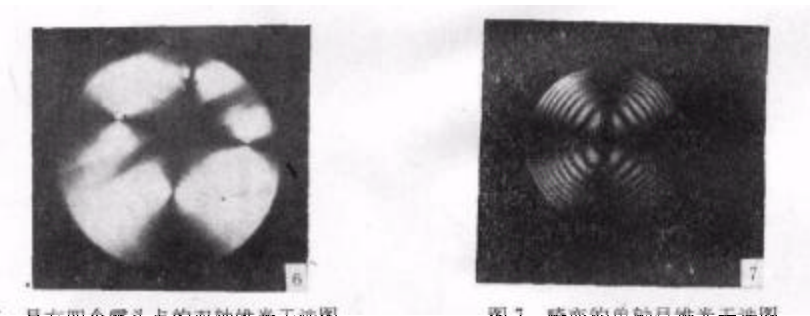
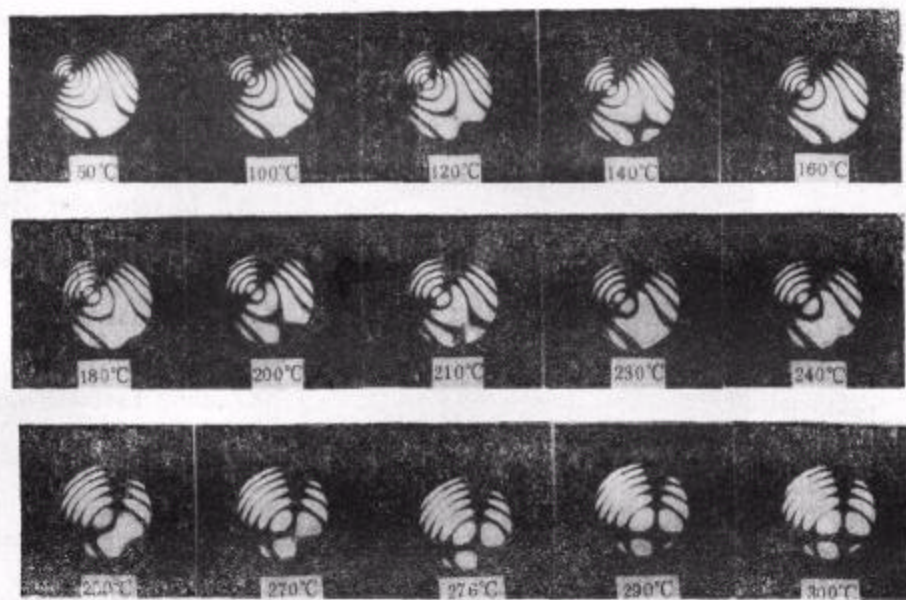
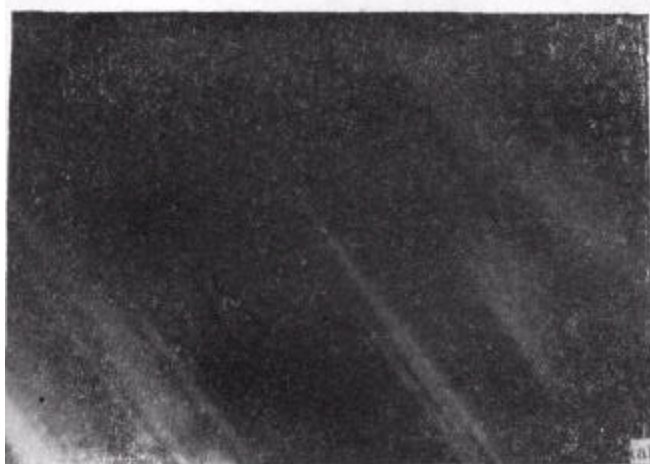
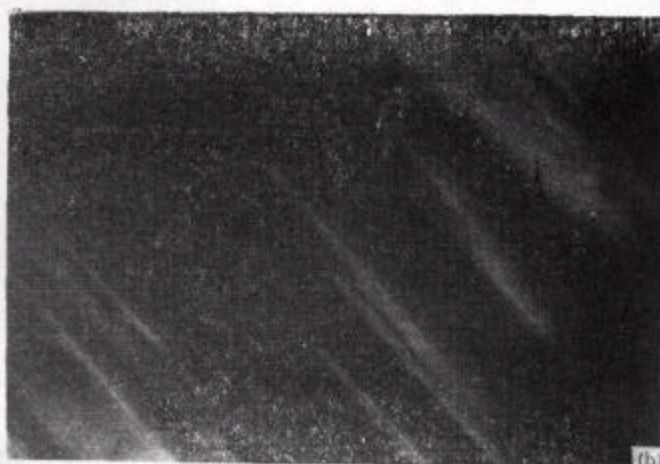


图 6 具有四个露头点的双轴锥光干涉图

图 7 畸变的单轴晶锥光干涉图

图 8 BNN 晶体升温过程中锥光干涉图的变化(室温 $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C)

(a) 伸展



(b) 伸展



(c) 变宽



(d) 消失

图 10 BNN 晶体升温过程在转折点附近孪晶的变化规律

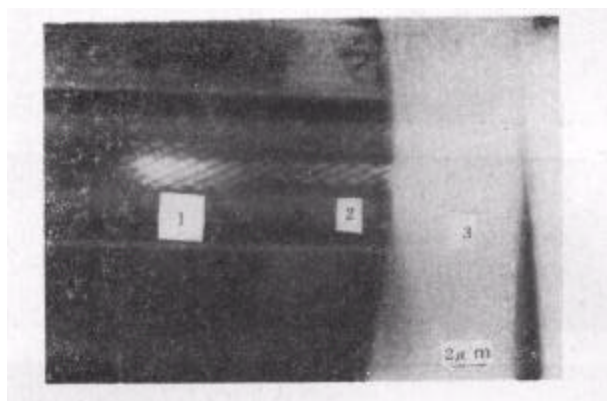
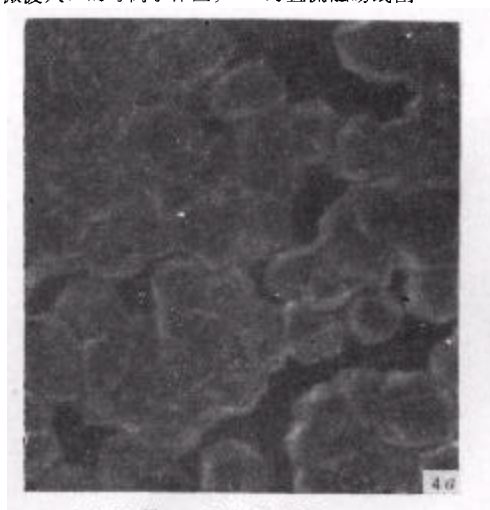
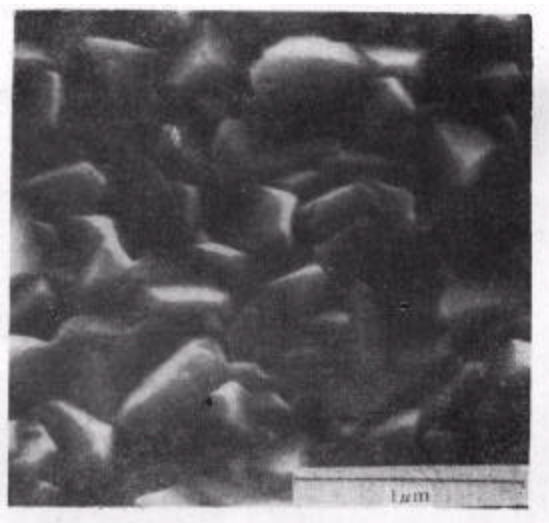


图 2

1 为从观察窗中看到反应室中 ECR 等离子体区；2 为反应室中靠近微波入口的等离子体区；3 为直流磁场线圈



(a) 30 Torr, 0.4 % CH₄



(b) 3.6 Torr, 5% CH₄

图 4 Si 基片上金刚石薄膜的扫描电子显微镜图