

CO 在表面有序合金 $\text{Cu}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 上的吸附*

吕 斯 骅

北京大学物理系, 北京, 100871

刘 国 良

烟台大学物理系, 烟台, 264005

姚 军 刘凤琴

中国科学院高能物理研究所, 北京, 100039

吴 思 诚

北京大学物理系, 北京, 100871

1991 年 3 月 26 日收到

用高分辨电子能量损失谱研究 CO 在有序表面合金 $\text{Cu}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 上的吸附位置. 在 240K, CO 仅直立地吸附在 Pd 原子的顶位; 在 135K, 低覆盖度时, CO 仅直立地吸附于 Pd 原子顶位, 覆盖度增加后, CO 同时直立地也吸附于 Pd 和 Cu 原子的顶位.

PACC: 6830; 6845; 8265

一、引 言

用煤来合成有机燃料是解决石油危机的一条重要途径. 目前最有前景的是 CO 与 H 合成反应. 合金作为此反应的催化剂受到了广泛的重视. 而要得到大面积的合金单晶体是很困难的, 有时甚至是不可能的, 但可以得到很好的有序表面合金, 如 $\text{Ni}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Al}^{[1]}$, 并且已发现在室温下表面吸附的 CO 分解^[2]. 本文研究对象是 $\text{Cu}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Pd}^{[3]}$ 的有序表面合金. 当 Pd 在 $\text{Cu}\{001\}$ 上的覆盖度约为 0.4 时, 低能电子衍射 (LEED) 显示出漂亮的 $c(2 \times 2)$ 花样. 根据 LEED 强度分析可知, 此时表面上的 Pd 和 Cu 是互相交替排列的, 即每个 Pd 原子的周围为 4 个 Cu 原子, 而每个 Cu 原子的周围是 4 个 Pd 原子. Pd 原子仅比原表面略为高出 $0.02 \text{ \AA}$ ($\text{Cu}\{001\}$ 表面原子间的距离为 $1.807 \text{ \AA}$), 因而可以认为该合金表面是相当平整的, 而第二层仍全部为 Cu 原子, 故此表面相当于 Cu_3Pd 体合金的表面. 曾用紫外光电子谱 (UPS) 研究该表面^[3], 发现此表面在近费密能级处有一个态类似 Pd 的 5s 或 Cu 的 4s, 而原来 Pd 的 4d 态从费密能级附近移至费密能级以下 1.7eV 处, 高于 Cu 的 3d 态, 此 -1.7eV 的 4d 态的色散仅 0.2eV. 从 $\text{Cu}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 存在两个与 $\text{Pd}\{001\}$ 和 $\text{Cu}\{001\}$ 不同的表面态也说明, Pd 在 $\text{Cu}\{001\}$ 上不是以 Pd 的原子团的形式存在而是形成合金.

Pd 对 CO 有很强的吸附, 其吸附热约为 1.7eV/分子^[4], 室温下就能看到明显的 CO 吸

* 国家自然科学基金资助的课题.

附,而 Cu 对 CO 的吸附热仅 0.58eV/分子,只有在 170K 以下才能吸附 CO. Graham^[5] 用光电子能谱中 11.8eV 的 CO 特征吸收 (4σ) 的强度变化来研究 CO 在 Cu{001}c(2 × 2)-Pd 上的吸附,他发现在温度低于 280K 时才吸附 CO,温度降到 100K 时吸附达到饱和.但 UPS 并不能给出 CO 吸附的位置信息.我们用俄歇电子谱 (AES)、低能电子衍射 (LEED) 和高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 研究 CO 在 Cu{001}c(2 × 2)-Pd 上的吸附,发现 240K 时 CO 仅直立地吸附于 Pd 原子的顶位;当温度降到 135K 时,在 CO 覆盖度较低时,CO 仅直立地吸附在 Pd 原子顶位,随着 CO 覆盖度的增加,CO 不仅吸附在 Pd 的顶位同时也吸附在 Cu 原子的顶位.

二、实 验

实验是在联邦德国 Leybold-Heraeus 公司生产的不锈钢超高真空系统中进行的.系统配有 ELS-22 型高分辨电子能量损失谱仪、低能电子衍射仪和俄歇电子谱仪. HREELS 的单色仪和能量分析器均由两个 127° 的圆柱形静电偏转器构成,单色仪出射电子的能量为 5.0eV,电子束入射方向与样品表面法向夹角为 60°,能量分析器位于镜面反射方向接收散射电子,电子通过能量分析器再经倍增器和放大器输入到 X-Y 记录仪.每次采谱时间为 30min.对清洁表面, HREELS 弹性峰的半宽度为 14meV.

Cu 单晶样品尺寸为 6mm × 4mm × 1.2mm,经常规化学清洗、机械抛光后,安装在由钼片做成的支架上.样品背面有加热丝,可利用热辐射和电子轰击对样品加热到 1500 K,样品架还可利用液氮冷却到 135K.样品在室温下,用氩离子剥离 20min (1keV, 2 μ A/cm²),再在 900K 退火 5min,如此循环多次.最后,在仪器的精度范围内,由 AES 探测不到表面上有 O, S 和 C 等杂质. LEED 观察到整个表面是 1 × 1 结构, LEED 斑点较锐,背景很暗.

制备 Pd 源时,先用钨丝绕成长约 2cm,直径为 0.3cm 的螺旋状线圈,线圈放到 1:3 的 HF 和 HNO₃ 混合液中去掉表面氧化物.高纯度的 Pd 片绕在钨圈内,在高真空中 (2 × 10⁻¹⁰ mbar),用大电流 (20A, 12V) 使钨丝发热直至 Pd 熔化并浸润在钨丝上,由光测高温计测得此时温度约为 2000°C.在蒸 Pd 时, Pd 源温度在 1200°C (14A, 7.8V) 左右,每蒸 3min 停顿一会,使整个蒸 Pd 过程中真空度好于 4 × 10⁻¹⁰ mbar.

在蒸 Pd 形成 Cu-Pd 表面合金的过程中,用 LEED 监视表面的结构变化,用 AES 来确定 Pd 的含量.开始 LEED 呈 1 × 1,然后出现弱的 c(2 × 2),背景增强,随着 Pd 量的增加, c(2 × 2) 花样逐渐增强,当 Pd 蒸镀至 15min 时,得到极佳的 c(2 × 2) 衍射花样,此时 LEED 斑点变锐、背景变暗,这也意味表面是高度有序的.改变 LEED 的入射电子能量, (10), (11), (20) 等整数束和 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$ 等分数束均清晰可见,并且各束

斑的强度随入射电子束能量的变化与文献[3]中所给的对应束斑的 I-V 曲线符合,此时 Pd 的覆盖度约为 0.4 个原子单层,当覆盖度大于 0.75 单层后, c(2 × 2) 花样开始减弱,背景增强,直至变成弱的 1 × 1 花样.

首先在室温下用 HREELS 观察 Pd 的不同覆盖度下 CO 在 Cu{001}c(2 × 2)-Pd 上

的吸附状态。当 Pd 的覆盖度小于 0.4 单层时, 没有发现有分子状态的 CO 吸附在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 的表面, 即没有 200 至 280 meV 能量范围内观察到 C—O 伸缩振动的损失峰。这与 Graham^[5] 用 UPS 得到的结论是一致的。当覆盖度大于 0.75 单层时, 观察到室温下 CO 在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面上有化学吸附, 即在 234 meV 处有一个 C—O 伸缩振动的损失峰, 这个值与 $\text{Pd}\{001\}$ ^[6] 和 $\text{Pd}\{011\}$ ^[7] 上吸附于桥位的 C—O 伸缩振动损失峰十分接近。这意味着此时已在 $\text{Cu}\{001\}$ 上形成了无序的 Pd 原子团, 234 meV 的振动峰正是由于 CO 吸附在这些 Pd 原子团上引起的。为避免 Pd 原子团的干扰, 在下面的实验中所用的 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面的 Pd 覆盖度均在 0.4 个原子单层左右。

三、实验结果与讨论

图 1 为 240 K 时在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面上不同 CO 暴露量下的 HREEL 谱。在同样的温度下 $\text{Cu}\{001\}$ 表面上没有测量到 CO 的损失峰。直到温度降到 170 K 以下才出现 CO 的损失峰。图 2 为 135 K 时 $\text{Cu}\{001\}$ 吸附 CO 的 HREEL 谱。它在 40 和 260 meV 处有两个损失峰, 显然 40 meV 是 Cu—C 之间振动峰, 而 260 meV 是 C—O 之间的振动损失峰。从图 1 可见, $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 的损失峰位于 49 和 257 meV 处, 另外在 80 meV 处有一微弱的损失峰将在后面专门讨论。目前大家公认的观点^[8]是: 当 CO 吸附在晶体上时, 如 C—O 伸缩振动的频率位于 $2000\text{—}2130\text{ cm}^{-1}$ (248—264 meV) 时 CO 吸附于顶位(金属 $\text{M}\text{—CO}$), 位于 $1800\text{—}1880\text{ cm}^{-1}$ (223—233 meV) 时吸附于三重对称桥位 ($\text{M}_3\text{—CO}$), 小于 1800 cm^{-1} ($< 223\text{ meV}$) 时吸附于四重对称的桥位 ($\text{M}_4\text{—CO}$)。由于 240 K 时 $\text{Cu}\{001\}$ 并不吸附 CO, 故 CO 应吸附在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面的 Pd 原子上, 又由于其 C—O 伸缩振动的频率为 257 meV, 所以 CO 应吸附于 Pd 原子的顶位。随着 CO 暴露量的增加, 损失峰强度虽随着增加, 但截止强度达到饱和峰位并没有移动, 也没有 210—240 meV 范围内的损失峰, 说明吸附的位置始终没有改变, 一直处于顶位, 而在 $\text{Ni}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Al}$ 的表面观察到 CO 在 217—222 meV 的损失峰, 也就是 CO 位于多重桥位的位置。

另一个事实是: 图 1 中 49 和 257 meV 的强度比为 0.5 左右, 这与 $\text{Pd}\{001\}$ 的结果^[6] 十分接近。而图 2 中 $\text{Cu}\{001\}$ 的 40 与 260 meV 的强度比为 0.16, 两者有明显的差异, 且金属—CO 之间的振动频率两者也有较大的差别 (49 和 40 meV), 这些都支持 240 K 时 CO 吸附在 Pd 原子顶位的观点。同时根据 UPS 的结果, Pd 的 4d 态更接近费密面, 故 Pd 比 Cu 更容易键合, 这个结论也支持我们上述的推论。

图 3 为 135 K 时 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面上不同暴露量下的 HREEL 谱。在暴露量为 0.01 L 时, 谱上在 51 和 257 meV 处显示两个损失峰, 同 240 K 时一样在 80 meV 处也有一小峰。随着暴露量的增加, 257 meV 的峰向高能方向移动, 而 51 meV 的振动峰向低能方向移动, 当暴露量为 2.0 L 时两个峰分别位于 261 和 44 meV 处, 这与图 2 中 $\text{Cu}\{001\}$ 的结果十分相近。从 C—O 伸缩振动的峰位 257—261 meV 可知, CO 吸附于表层原子顶位。在低暴露量 ($< 0.1\text{ L}$) 时, 峰位于 51 和 257 meV, 与 $\text{Cu}\{001\}$ 在同样温度

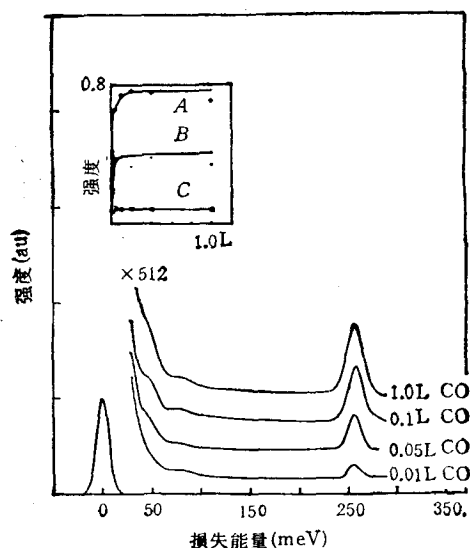


图1 240K时,CO在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 上 HREEL 谱 插图: 损失峰 A(257meV), B(49meV) 和 C(80meV) 的归一化强度与 CO 暴露量的关系

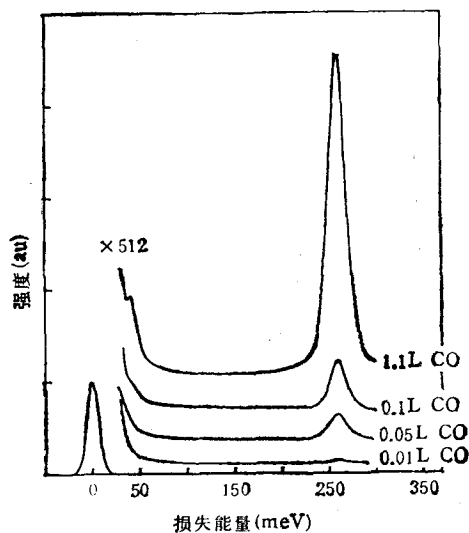


图2 135K时,CO在 $\text{Cu}\{001\}$ 上的 HREEL 谱

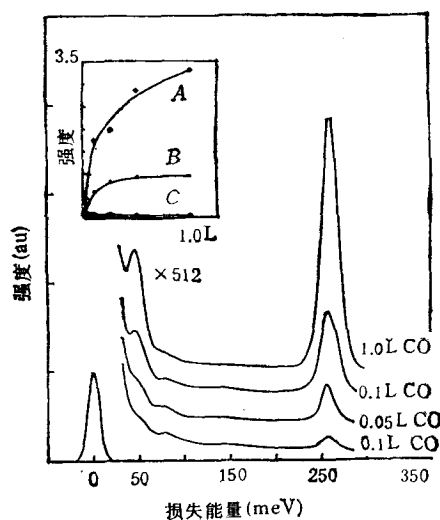


图3 135K时,CO在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 上 HREEL 谱 插图: 损失峰 A(257—261meV), B(51—44meV) 和 C(80meV) 的归一化强度与 CO 暴露量的关系

下的峰位: 40 和 260meV 有较大的差别。可以认为此时 CO 吸附于 Pd 原子顶位。随着暴露量的增加 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 和 $\text{Cu}\{001\}$ 损失峰的位置逐渐接近,可以认为此时 CO 即吸附于 Pd 原子的顶位,同时也吸附在 Cu 原子的顶位。这是基于以下几个原因: 首先 Cu 在 135K 也是吸附 CO 的,并且也是吸附在顶位,而暴露量大于 1.0L 后吸附已趋饱和(见图 3 中的小图),因此必有 Cu 的吸附作用;其次,虽然 C—O 伸缩振动的峰

位由于都是顶位吸附变化不大,但金属与C之间的振动峰位有较大的移动(从51变到44meV),而一般M—C的振动频率与暴露量关系不大,发生较大的移动只可能是吸附位置有变化或吸附的金属有所不同,而从C—O伸缩振动频率可知吸附位置没变,均处于顶位,且M—C之间的振动频率逐渐向Cu—C的振动频率靠近,因而只能说明此时既有Pd的吸附作用又有Cu的吸附作用。

最后讨论80 meV处的弱峰。240 K时,吸CO后在HREEL谱上最先显示的是此峰,当暴露量大于0.1L后此峰即饱和(见图1)。在135K,容器中残留的CO已使80meV的振动峰达到饱和,随着CO暴露量的增加,该峰的强度还略有减小。在室温下吸附CO时,没有51和257meV损失峰,但显示出80meV的损失峰,并随CO暴露量的增加而增加,故此峰确实是与CO有关的。在图2中,纯 $\text{Cu}\{001\}$ 表面上没有发现80meV的损失峰,该峰仅在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面上才出现,所以此峰是与 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 上吸附CO有联系的一个峰。在脱附CO时,随着样品温度的增加,80meV峰的强度略有增加,直至51和257meV峰在HREEL谱上见不到时,80meV的振动峰才略有减少直至最后消失。如果在 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 表面上先吸附 O_2 后,再吸CO时就没有出现80meV的振动峰,而有46和258meV两个损失峰。从80meV的峰较弱,先吸附别的杂质(如 O_2)后不再出现,估计是一些少量缺陷引起的吸附,这些吸附中心引起了CO的分解。一些金属和氧原子的振动损失峰均在这个范围,如 $\text{Ni}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Al}$ 的Al—O振动是68—80meV^[1],W $\{001\}$ 上吸附CO后解离的氧与W的振动峰是78 meV^[9]。且80meV损失峰的强度与CO暴露量的关系也与W $\{001\}$ 上78meV的W—O损失峰十分接近^[9]。同时比较不同温度下的 $\text{Cu}\{001\}$ 和 $\text{Cu}\{001\}c(2 \times 2)\text{-Pd}$ 的HREEL谱可以看到,任何温度下在 $\text{Cu}\{001\}$ 表面上并没有此损失峰,故可以认为这些微量的缺陷是蒸镀上Pd以后才出现的,也许有极少量的Pd原子并没有处于有序位置上,从而形成了这些缺陷。

本工作是在中国科学院物理研究所表面开放实验室完成的。作者感谢张青哲同志在工作上给予的帮助。作者刘国良得到山东省的资助。

- [1] S. H. Lu, D. Tian, Z. Q. Wang, Y. S. Li and F. Jona, *Solid State Commun.*, **67**(1988), 325.
- [2] Yao Jun, Zhu Li, Lu Sihua, Wu Sicheng, *Chinese Phys. Lett.*, **8**(1991), 17.
- [3] S. H. Lu, Z. Q. Wang, S. C. Wu, C. K. C. Lok, J. Quinn, Y. S. Li, D. Tian, F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 4296.
S. C. Wu, S. H. Lu, Z. Q. Wang, C. K. C. Lok, J. Quinn, Y. S. Li, D. Tian, F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 5363.
- [4] R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl and M. A. Van Hove, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 2984.
- [5] G. W. Graham, *Surf. Sci.*, **171** (1986), L432.
- [6] R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M. A. Van Hove, P. A. Thiel and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **88** (1979), L59.
- [7] M. A. Chesters, G. S. McDougall, M. E. Pemble and N. Sheppard, *Surf. Sci.*, **164** (1985), 425.
- [8] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, (1982), p. 285.
- [9] R. Franchy and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 15.

ADSORPTION OF CO ON $\text{Cu}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Pd}$ ORDERED SURFACE ALLOY

LÜ SI-HUA

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

LIU GUO-LIANG

Department of Physics, Yantai University, Yantai, 264005

YAO JUN LIU FENG-QIN

Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing, 100039

WU SI-CHENG

Department of Physics, University, Beijing, 100871

(Received 26 March 1991)

ABSTRACT

The site of CO adsorbed on $\text{Cu}\{001\}_c(2 \times 2)\text{-Pd}$ ordered surface alloy has been studied using high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). CO molecules are bonded vertically only on top sites of Pd atoms at 240K. At 135K, CO molecules are bonded vertically on top position of Pd atoms also under low coverage, and CO adsorbed both on top site of Pd and Cu atoms under high coverage.

PACC: 6830; 6845; 8265