第40卷 第4期 物 理 学 报 Vol. 40, No. 4
1991 年 4 月 ACTA PHYSICA SINICA Apr., 1991

CO 在 K/Cu(111) 表面吸附的功函数变化*

李海洋 朱 立 徐亚伯 蔡莲珍
浙江大学物理系，杭州，310027

1990 年 6 月 1 日收到

K 覆盖的 Cu(111)表面在室温下可吸附 CO(可能是分解吸附). 在 K 的覆盖度 θ_K 明显小于 θ_{min}($\theta_{min}\simeq 0.18$) 的范围内，室温下 CO 的吸附使表面功函数增大. 当 $\theta_K \geqslant \theta_{min}$ 时，表面功函数先减小，达一极小值后再随 CO 暴露量增大. 这一结果可以用凝胶一平板 (Jellium-slab) 模型的图象很好地解释[13].

PACC: 7330;7340J;8265

一、引 言

碱金属对于 CO 等气体分子在金属表面上吸附、反应的促进作用（如对 Fischer-Tropsch 过程）引起了人们的广泛关注. 近年来用各种表面分析手段 (UPS, XPS, AES, HREELS, TDS 和表面功函数测量等) 在多种金属表面上如 Ru(001)[4,5], Cu(001)[2], Cu(111)[1,6], Pt(111)[3,7] 和 Fe(110)[8] 等进行了广泛的研究. 主要结果有：碱金属的存在使吸附的 CO 的 C—O 键减弱，CO 的分解几率增大，CO 的脱附温度升高，M—CO 键能增加，CO 的芯态和价态能级都有位移，表面功函数有明显的变化等.

为说明众多的实验结果，人们提出了几种共吸附模型[5,9-12]. 各模型都要讨论吸附层与衬底，吸附物与吸附物之间的电子转移. 纵向电子转移形成一表面偶极层，引起表面功函数的变化. 表面功函数的测量能定性给出纵向的电子转移图象. 这对了解共吸附物与金属衬底间的作用机理是有益的.

表面和吸附表面的功函数的研究直接与电子学的应用(阴极发射，光电器件等)有关，是一个活跃的研究领域[13,14]. Lindgren[1] 等人对 CO + Na/Cu(111) 表面的功函数变化进行了研究，但只是在 Na 的覆盖度较低 ($\theta_{Na} \leqslant 0.11$) 时进行的. 而 Heskett 等人[2]对有一层 K 覆盖时的 Cu(001) 表面吸附 CO 的功函数变化进行了研究. 本工作用 Kelvin-探头对不同 K 覆盖度，在室温下吸附 CO 的表面功函数变化进行了测量研究，并根据 jellium-slab 模型的计算结果讨论了不同 θ_K 时 K/Cu(111) 表面吸附 CO 中的纵向电子转移图象.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、实 验

实验是在自建的超高真空系统上进行的. 本底压强 $< 5 \times 10^{-10}$Torr,系统配备的测量仪器主要有筒镜式 AES 和测量功函数的 Kelvin-探头. 清洁有序的 Cu(111) 表面是经氩离子轰击 (1kV, 5μA),加热退火(~600℃)多次重复而获得的. 用 AES 未测到 C,O 等信号,并观察到清晰的 LEED 图象. 实验用 SAES 蒸发源作为K源, 加了适当的屏蔽确保K蒸发不到 Kelvin-探头上,在向样品蒸发前进行了充分的除气和预蒸发. 蒸发时固定加热电流,控制蒸发时间来获得不同K覆盖度. 在一定的K覆盖度下,用漏阀导入高纯的 CO 气体,样品 K/Cu(111) 表面在室温下暴露一定的 CO 后, 用 Kelvin-探头测量表面功函数的变化.

三、结果与讨论

1. 实验结果

K/Cu(111) 表面功函数的变化与K覆盖度的关系曲线如图 1 所示. 其K的覆盖度是用定量 AES 来测定的. K在 Cu(111) 表面吸附的功函数变化已在另文讨论[14]. 本文只是利用图 1 来确定K的覆盖度 θ_K. CO + K/Cu(111) 表面功函数随 CO 暴露量 ($1L = 10^{-6}$Torr·s) 的变化如图 2 所示. 在K的覆盖度 θ_K 明显小于 θ_{min} 的阶段见图 2 曲线 a,b,c. 表面功函数随 CO 的暴露量增大, 其增大幅度和初始速率都随 θ_K 而增

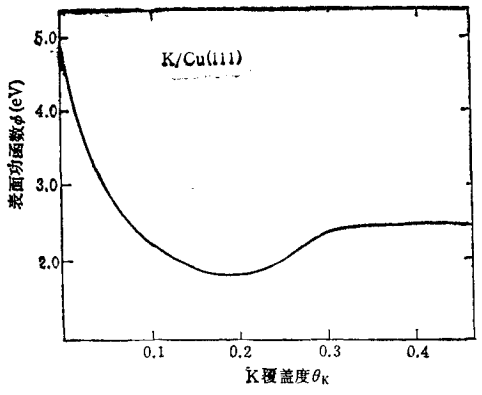


图 1 K/Cu(111) 表面功函数φ与K覆盖度 θ_K 的关系

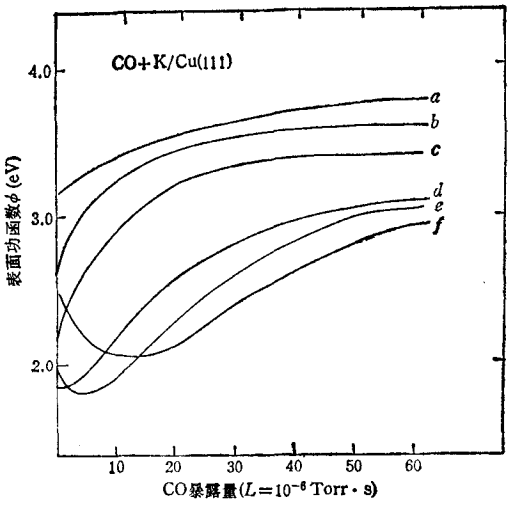


图 2 CO + K/Cu(111) 表面功函数φ与 CO 暴露量 ($L = 10^{-6}$Torr·s) 的关系

曲线 a 为 $\theta_K = 0.05$;曲线 b 为 $\theta_K = 0.09$;曲线 c 为 $\theta_K = 0.13$; 曲线 d 为 $\theta_K = 0.19$; 曲线 e 为 $\theta_K = 0.23$;曲线 f 为 $\theta_K = 0.32$

大,结果与 CO + Na/Cu(111) 表面的结果类似[1]. 而在K的覆盖度 $\theta_K \gtrsim \theta_{min}$ 的阶段见

图 2 曲线 d, e, f，表面功函数随 CO 暴露量的变化为：先减小达一极小值后开始增大．这与 CO + K/Cu(001) 表面的结果一致[2]．功函数减小的幅度和功函数出现极小值时 CO 的暴露量都随 θ_K 而增大．

2. 结果讨论

在清洁的 Cu 表面上，CO 在室温下是不吸附的，这不同于多数过渡金属表面．这看来是由于 Cu 中 d 电子已填满，且能量较低，在室温下形不成 5σ-d 的相互作用，而 d-$2\pi^*$ 作用较弱之故．而有K覆盖的 Cu(111) 表面在室温下暴露 CO 后功函数有明显变化，说明有吸附．但这种吸附是分子吸附还是分解吸附并不清楚，最近高分辨率电子能量损失谱测量结果表明，吸附可能是全分解的，即形成O与C的原子吸附，这将另文讨论．在下面的讨论中，我们假定 CO 是分解吸附．但如果是分子吸附，其电荷转移图象也是类似的，只需稍加修正．

在 K/Cu(111) 表面上，且 θ_K 明显小于 θ_{min} 时，室温下暴露 CO 使表面功函数增大．表明 K/Cu(111) 衬底电子向O和C原子转移．文献[13]指出碱金属的吸附使表面态能级降低．碱金属的价电子填入到空表面态上而使表面功函数减小．吸附 CO 后，表面态中电子有部分转移到吸附的O和C原子上，使表面功函数增大．

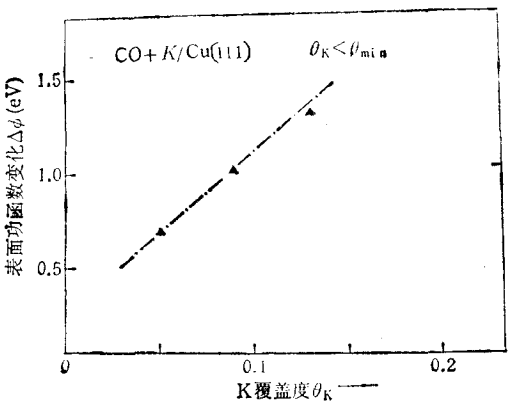


图 3　CO 在 K/Cu(111) 表面饱和吸附引起表面功函数的变化 $\Delta\phi$ 与 θ_K 的关系

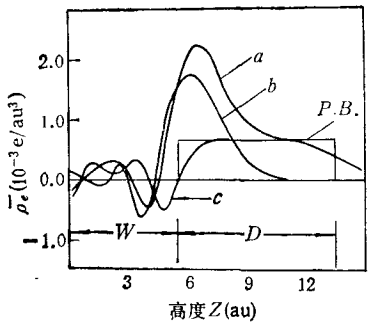
在 θ_K 明显小于 θ_{min} 的范围内，CO 饱和吸附引起表面功函数的变化 $\Delta\phi$ 与 θ_K 的关系近似成正比，如图 3 所示．表面功函数的变化可写为 $\Delta\phi \propto Na \cdot p$，其中 Na 为 CO 饱和吸附的分子数目(单位面积)，p 为每个吸附分子引起的表面偶极矩．K在覆盖度小于一单原子层时诸原子是分散的（不成岛）[16]．既然室温下清洁 Cu(111) 面上不吸附 CO，在 K/Cu(111) 上的吸附就应在K原子附近发生．图 3 的结果表明在每个K原子附近的吸附进行到 O，C原子引起的偶极矩达到一定值后即已饱和．如果饱和吸附时每个 CO 平均贡献的偶极矩值不随K的覆盖度有明显变化，则大体上每个K原子附近只能吸附一定数目的 CO．这个推测与共吸附中强相互作用是短程的论断[15]是一致的．

当K的覆盖度 $\theta_K \gtrsim \theta_{min}$ 时，CO + K/Cu(111) 表面的功函数随 CO 暴露量的变化如图 2 曲线 d, e, f 所示．初始有一个明显的减小，达一个极小值后迅速增加．这与 CO+K/Cu(001)[2]，O_2 + Cs/Cu(111)[6]，CO + K/Pt(111)[3] 等的结果类似．而 CO + K/Ru(001)[4] 表面则没有一个明显的极小值，说明不同的衬底表面是有区别的．

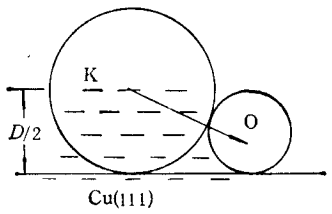
根据 jellium-slab 模型[13]理论和实验规律可以给出碱金属吸附带来的价电子分布的平均高度的图象为：厚度 D 的凝胶（jellium）正电背景的平均高度为 $D/2$．文献[13]理论计算给出碱金属吸附带来的价电子平均高度分布如图 4(a) 所示．从它可以看出碱

金属覆盖度大时，增加吸附原子时增加的价电子分布的平均高度也高.

吸附K原子的价电子首先占据能量较低的空表面电子态. 而这些电子态的平均高度较低 ($< D/2$). 后来吸附原子带来的价电子只能填入能量较高的电子态上，其分布的平均高度也较高(离衬底表面较远). 也就是说能级较高的界面电子态的分布的平均高度较高. 如上所述的吸附碱金属带来的价电子平均高度分布图象与 $\Delta\phi$—θ_K 的关系曲线相符合. 当 $\theta_K < \theta_{min}$ 时，吸附K原子带来的价电子 (4s) 分布的平均高度小于 $D/2$，表面功函数随 θ_K 减小. 当 $\theta_K = \theta_{min}$ 时，增加少量吸附K原子时其增加的价电子分布的平均高度和正电背景的平均高度 ($D/2$) 应一样，从而有 $\left.\frac{\partial\phi}{\partial\theta_K}\right|_{\theta_{min}} = 0$. 而当 $\theta_K > \theta_{min}(\theta_{min} \sim \theta_{ML}/2)$ 时，增加的吸附K原子的价电子分布的平均高度大于 $D/2$，这可解释 $\theta_K > \theta_{min}$ 范围内，表面功函数随 θ_K 增大的实验事实.



(a) jellium-slab 模型理论计算的电子平均高度分布曲线 P.B. 为正电背景；曲线 a 为 $\bar{\rho}_e(\theta_{ML}) - \bar{\rho}_e(0)$；曲线 b 为 $\bar{\rho}_e(0.5\theta_{ML}) - \bar{\rho}_e(0)$；曲线 c 为 $\bar{\rho}_e(\theta_{ML}) - \bar{\rho}_e(0.5\theta_{ML})$.



(b) 根据 jellium slab 模型给出 CO + K/Cu(111) 表面电子转移的简化图象 图中 K/Cu 表面电子从平均高度为 $D/2$ 处转移出来，是指 $\theta_K = \theta_{min}$ 时初始吸附 CO 的情况

图 4

基于上述碱金属在金属表面吸附时价电子分布平均高度的图象，这里用图 4(b) 的简化图象来解释 CO + K/Cu(111) 表面功函数变化与K和 CO 吸附的关系. 本实验观测到当 $\theta_K = \theta_{min}$ 时，CO 的吸附使表面功函数减小(初始). 这说明反施到 C，O原子(主要是O原子)的电子的平均高度要比由凝胶-平板 (jellium-slab) 模型给出的正电背景的平均高度 $D/2$ 小一点. 这与 O，C和K原子的几何尺寸的考虑是一致的.

当 $\theta_K > \theta_{min}$ 时，增加的吸附K原子带来的价电子分布的平均高度已大于 $D/2$，当 CO 吸附到表面时，平均高度高的(能量也较高)吸附K原子的价电子首先填充能量较低的O原子空轨道(已受衬底影响). 电子的转移可能是直接或间接的，最后结果是电子向表面内转移(平均来说，即指净电子转移)，表面功函数减小. 当 CO 继续吸附时，平均高度比 O，C原子空轨道平均高度高的吸附K原子的价电子耗尽后，只有平均高度较低的价电子(能量仍高于 O，C原子中空态)来填入 O，C原子空轨道，电子向表面外转移，表面功函数增大(这与 θ_K 明显小于 θ_{min} 时的情况一致). 从图 2 曲线 d，e，f 看出 θ_K 愈大时，表面功函数随 CO 的吸附的减小也愈多. 且出现表面功函数极小值时的 CO 暴

露量也大. 这是由于 θ_K 大时，平均高度高于 O，C原子空轨道平均高度的价电子数目多，这些电子的转移引起较多的表面功函数减小. 且需要更多的吸附物空态来接受. 这一实验结果也可用上述图象较好地解释.

感谢毛祖遂老师和鲍世宁同志在实验中给予的帮助.

[1] S. A. Lindgren, J. Paul and L. Wallden, *Surf. Sci.*, **117**(1982), 426.
[2] D. Heskett, I. Strathy and E. W. Plummer, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6222.
[3] M. Kiskinova, G. Pirug and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **133**(1983), 321.
[4] R. A. de Paola *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 2484.
[5] J. J. Weimer, E. Umbach and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **159**(1985), 83; *ibid.*, **155**(1985), **132**.
[6] S. A. Lindgren and L. Wallden, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 5965.
[7] G. Pirug and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **122**(1982), 1.
[8] G. Pirug and G. Broden, *Surf. Sci.*, **94**(1980), 323.
[9] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 2772; *ibid.*, **79**(1975), 756.
[10] M. E. Dry and T. Shingles, *J. Catal.*, **15**(1969), 190.
[11] P. J. Feibelman and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 61.
[12] W. Eberhardt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1856.
[13] R. Q. Wu, K. L. Chen and D. S. Wang, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 3180.
[14] 王渭、李海洋、徐亚伯，物理学报，**39**(1990)，1989.
[15] D. Heskett, *Surf. Sci.*, **199**(1988), 67.
[16] G. Broden and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84**(1979), 106.

WORK FUNCTION STUDY OF CO AND K COADSORPTION ON Cu(111) SURFACE

LI HAI-YANG　ZHU LI　XU YA-BO　CAI LIAN-ZHEN
Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 1 June 1990)

ABSTRACT

Coadsorption of CO and K on Cu(111) surface was investigated using a Kelvin probe. We found that CO can adsorb (probably dissociatively) on the potassium precovered Cu(111) surface at room temperature. When $\theta_K < \theta_{min}$, ($\theta_{min} = 0.18$) the adsorption of CO makes the work function increase. When $\theta_K \geqslant \theta_{min}$, the work function decreases at first, and then increases with amount of CO exposure. The results can be well accounted for by the jellium slab model.

PACC: 7330; 7340J; 8265