

# Fe/Cu(110) 表面 CO 吸附 HREELS 和 ARUPS 研究\*

范朝阳 鲍世宁 李海洋 徐亚伯

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(1993年11月8日收到)

通过高分辨率电子能量损失谱 (HREELS) 和角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 等表面分析手段研究了 CO 在 1ML Fe/Cu(110) 表面的吸附性质. 在该双金属表面存在两种吸附态——明显倾斜的低频吸附态和其 C—O 伸缩频率明显高于 CO 在 Fe, 甚至略高于在 Cu 单晶面的顶位吸附态.

PACC: 8265;6830;6845

## 1 引言

由于双金属表面在催化活性、选择性和耐毒化作用等方面都比单金属有明显的优越性, 因而是催化研究中的活跃领域之一<sup>[1]</sup>. 同时双金属可在很好的人为条件控制下研究表面对吸附在其上的气体分子的影响, 近年来这方面有不少研究<sup>[2]</sup>.

Fe 和 Cu 都是工业中常用的催化剂, 它们在化学吸附 CO 的性质上又相差很大, 分别属于强化学吸附和弱化学吸附金属, 它们之间的相互作用性质如何是一个令人感兴趣的课题. 本文通过 HREELS 和 ARUPS 等方法来研究 CO 在 Fe/Cu(110) 双金属表面的吸附性质, 来讨论 Fe 被 Cu 改变了几何和电子结构后对表面 CO 的吸附性质的影响.

## 2 实验

Fe/Cu(110) 双金属表面吸附 CO 实验的 HREELS 和 ARUPS 是在 ELS-22 (Leybold-Heraeus) 和 ADES-400 角分辨电子能谱仪 (VG) 上进行的, 两个仪器的背景真空度都为  $1 \times 10^{-8}$  Pa, Cu(110) 样品经过机械和化学抛光后, 通过离子溅射和退火循环处理的方法来清洁表面至俄歇电子能谱 (AES) 和低能电子衍射 (LEED) 测试显

\* 国家自然科学基金资助的课题.

示表面为清洁有序的(1×1)结构。Fe 通过加热自制的 Fe 源蒸发到 Cu (110) 衬底, 通过 AES 测试并结合 LEED 图样来确定 Fe 的蒸发量<sup>[3]</sup>。CO 通过漏阀导入, 其量由电离真空规来确定。HREELS 采取 5 eV 电子 60°角入射, 其分辨率为 15 meV 左右, ARUPS 实验用 He II 紫外光入射, 通过改变入射角, 接收法线出射的光电子来测量。

### 3 实验结果

图 1 是 Fe 为一单层 (1ML) 时, CO 吸附在不同温度下 Fe/Cu (110) 表面的 HREELS 结果。图 1 中显示存在  $\alpha_1, \alpha_2$  两种吸附状态, 在 150 K 时, 先吸附的是  $\alpha_1$  态, 其 C—O 伸缩频率为  $1400 \text{ cm}^{-1}$  的状态, 到 CO 暴露量为  $0.3 \text{ L} (1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s})$  时频率移到  $1440 \text{ cm}^{-1}$ , 这时  $\alpha_2$  态开始出现, 其 C—O 振动频率为  $2110 \text{ cm}^{-1}$ , 其频率不随 CO 吸附量变化, CO 饱和后使样品升温至近室温时  $\alpha_2$  态 C—O 频率移至  $2070 \text{ cm}^{-1}$ , 而  $\alpha_1$ -CO 的频率几乎不变。

图 2 是在室温下 CO 吸附在 1ML Fe/Cu (110) 的 HREELS 结果, 图 2 显示在比低温

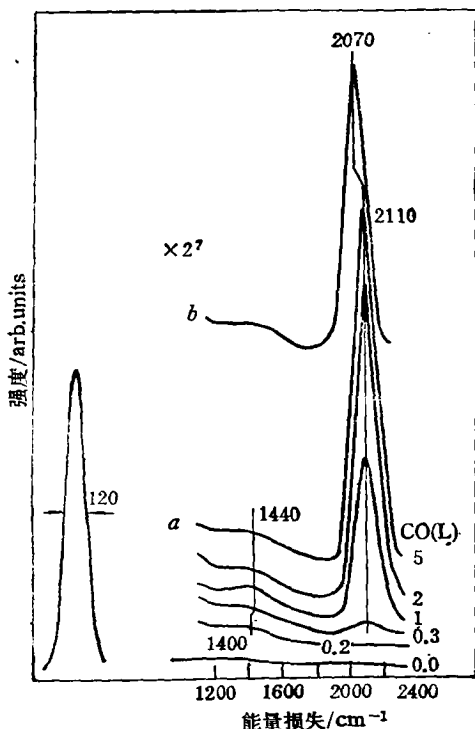


图 1 150K 时 CO 吸附在 1ML Fe/Cu (110) 表面的 HREELS 结果 谱 b 是饱和吸附后样品温度升到近室温的结果

$\alpha_2$  态的 C—O 伸缩频率低的位置上出现了一个新的电子能量损失峰, 其位置在 CO 暴露量为 500 和 1000 L 时分别为  $1920$  和  $1940 \text{ cm}^{-1}$ 。与  $\alpha_2$  相关的电子能量损失峰依然存在, 由于其强度比新峰小得多, 因此在 HREELS 谱上仅仅作为一个新峰的肩膀而被观察到。室温下  $\alpha_1$  态的伸缩频率在 CO 暴露量为 500 和 1000 L 时分别为  $1320$  和  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , 变得比低温时更低。

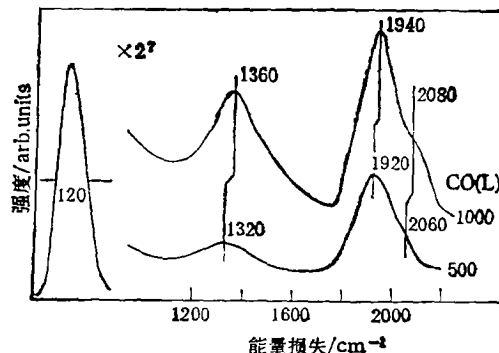


图 2 室温下 CO 吸附在 1ML Fe/Cu (110) 表面的 HREELS 结果

图 3 和图 4 是在 1ML Fe/Cu (110) 上吸附 CO 的 He II UPS 谱, 其入、出射角分别为  $60^\circ$  和  $0^\circ$ 。图 3 中入射面与双金属表面的交线为 [001], 其吸附在 150 K 下进

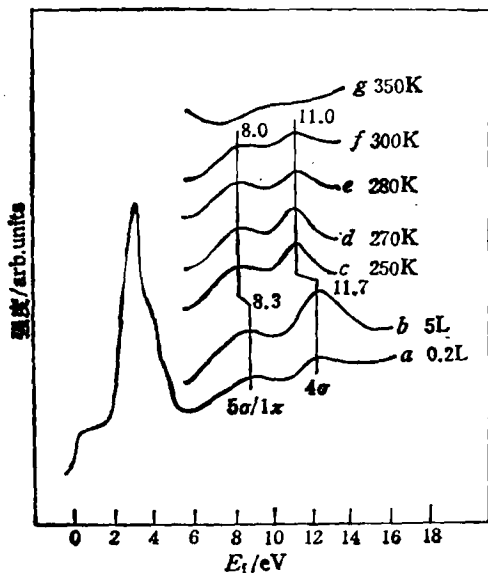


图 3 CO 吸附在 1ML Fe/Cu(110) 表面的 He II UPS 谱 谱 *c-g* 是饱和吸附后退火到不同温度的结果

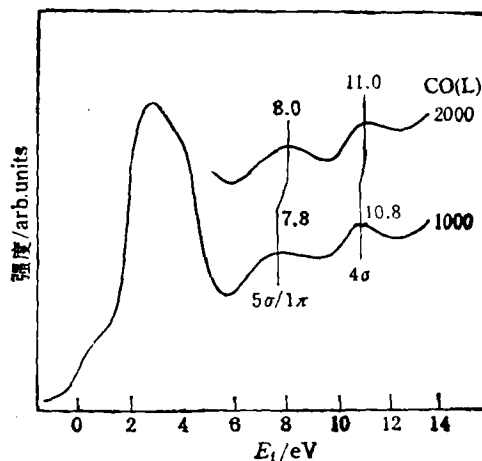


图 4 室温下 CO 吸附在 1ML Fe/Cu(110) 表面的 He II UPS 谱

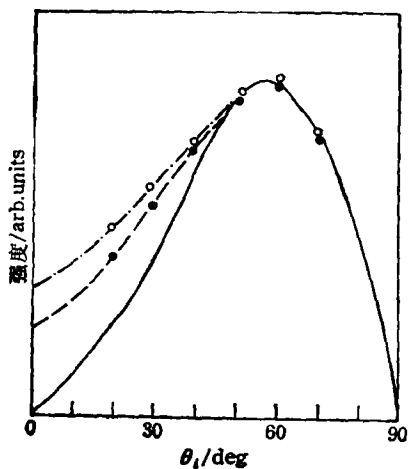


图 5 150K 时 0.3 和 5L CO 吸附在 1ML Fe/Cu(110) 表面时  $4\sigma$  的强度对入射角的角分辨曲线 实心和空心点分别代表 CO 为 5 和 0.3L 的结果

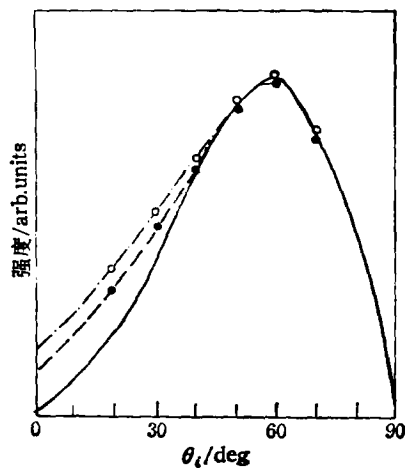


图 6 室温下 1000 和 2000L CO 吸附在 1ML Fe/Cu(110) 表面时  $4\sigma$  的强度对入射角的角分辨曲线 图中实心和空心点分别代表 CO 为 2000 和 1000L 的结果

行, 当 CO 为 0.2L 时, CO 的  $4\sigma$  和  $(5\sigma + 1\pi)$  的光电子峰强度比明显小于 CO 为 5L 时的相应值, 由于光电子谱中  $4\sigma$  的强度在 CO 分子轴方向更强, 故这表明 CO 为 0.2L 时吸附状态有较多的倾斜吸附成分, 图 4 的结果是在室温下吸附和测量获得的, CO 吸附量为 1000L 时其  $4\sigma$  和  $(5\sigma + 1\pi)$  的强度比小于 CO 量为 2000L 时的相应值, 这说明室温下也是高暴露量时吸附的 CO 的直立成分更大。

图 5 和图 6 是在 1ML Fe/Cu(110) 表面上吸附 CO 时, 出射为法向时其  $4\sigma$  强

度随入射角变化的 ARUPS 结果, 图 5 中入射面与 1ML Fe/Cu (110) 表面的交线为 [001], 吸附是在低温下进行的, 从图 5 中可以看出, CO 为 0.3L 其  $4\sigma$  强度角分辨曲线偏离直立吸附曲线大于 CO 为 5L 时的结果<sup>[4]</sup>. 这表明小 CO 吸附量时所吸附的 CO 分子其倾斜的成分更大, 这与图 3 的结果是一致的. 图 6 是在室温下测量的, 其结果与图 4 类似.

## 4 讨 论

在 HREELS 中, CO 在 Fe/Cu (110) 双金属表面直至 CO 为 0.2L 时基本是  $\alpha_2$  态, 虽然此时损失峰强度比较小, 但在 HeII UPS 中在 CO 0.2L 时有明显可见的光电子谱峰, 这表明此时已有相当数量的 CO 吸附在样品表面上, 不应该是少量 CO 吸附在缺陷位置上的结果, 而很小的损失峰强度可能是由于它是明显倾斜态. CO 为 0.2L 时其 UPS 结果中的  $4\sigma$  和  $(1\pi + 5\sigma)$  强度比明显小于 CO 为 5L 时的相应值, 考虑到  $\alpha_1$  态先于  $\alpha_2$  吸附, 故  $\alpha_1$  态应是明显倾斜吸附态, 同时,  $4\sigma$  的强度对入射角变化曲线显示 CO 为 0.3L 时比 CO 为 5L 时仍有更多的倾斜吸附成分, 这同样说明  $\alpha_1$  态是倾斜吸附态.

CO 在 1ML Fe/Cu(110) 的这种吸附情况和 CO 吸附在 Fe(100) 表面时类似<sup>[5]</sup>, 而与 CO 吸附在 Fe (110) 表面不同, 后者仅有直立吸附态<sup>[6]</sup>. 对于这个类似 CO/Fe (100) 上的低频倾斜吸附态, 其存在的原因我们认为是 Fe 在 Cu (110) 表面上形成的  $(1 \times 1)$  结构引起的较大的原子间距而产生的. 我们知道在 Fe 的低密勒指数面上, Fe (110) 面原子间距较小, 其上仅有一种直立吸附态, 而在 Fe(100) 面上则同时存在顶位和低频倾斜吸附态, 对此 Mehandru 等<sup>[7]</sup>认为这是由于 Fe(100) 表面原子间距足够大, 使得 CO 可克服初始的静电相斥而倾斜, 而这时 Fe 的原子间距恰可使 Fe 的 d 电子与 CO 的  $2\pi^*$  轨道得到足够大的重叠而稳定下来. 在 1ML Fe/Cu (110) 表面 Fe 吸附层中 Fe 原子在表面上是按原 Cu(110) 表面 Cu 原子结构一对一的外延<sup>[8]</sup>, 因而其上的 Fe 原子间距可以大于 Fe(100) 上的值, 因而 CO 在 1ML Fe/Cu(110) 表面能够形成类似 CO/Fe(100) 的低频倾斜吸附态, 至于  $\alpha_1$ -CO 的 C—O 伸缩频率大于 CO 在 Fe (100) 面的相应值, 这可能是由于 Fe 在 Cu 表面发生的电荷迁移削弱了对 CO 的反施引起的.

在 HREELS 中,  $\alpha_2$  态的 C—O 伸缩频率明显高于 CO 吸附在 Fe 甚至略大于 Cu 单晶面的相应值, 这与下面几个因素有关. 首先由于在 1ML Fe/Cu(110) 表面出现了低频倾斜的  $\alpha_1$  态, 它与  $\alpha_2$  态的耦合削弱了表面对  $\alpha_2$  态的  $2\pi^*$  的反施, 从而提高其 C—O 伸缩频率<sup>[9]</sup>. 这种情形在 CO 吸附在 Fe 的不同单晶面时也存在, 如在 Fe(110) 表面由于不存在低频倾斜态, 其直立吸附的 CO 其 C—O 伸缩频率明显小于 CO 在 Fe (100) 面的相应值<sup>[5, 6]</sup>. 其次, Fe 吸附层与 Cu(110) 衬底相互作用引起的电荷转移也是重要原因. 对于双金属表面的电荷转移的原因至今尚无确切的解释, Rodriguez 等<sup>[10]</sup>认为“电荷转移可以用下面的价带重叠模型来解释: 双金属间的电荷迁移主要取决于两者的价电子结构, 价电子多的和少的金属的价电子轨道重叠的结果使得电子从电子富有的

金属迁移到电子缺乏的金属”的观点与许多双金属的 XPS 结果一致,与 Fe 的价电子结构相似的 Ru 与 Cu 形成的双金属 Cu/Ru(0001) 面的 XPS 结果是电子向 Cu 转移<sup>[1]</sup>,依据这个模型,我们可认为双金属 Fe/Cu(110) 表面上电子是从 Fe 迁向 Cu。电荷迁移减少了 Fe 层的反施电子浓度,从而使其对 CO  $2\pi^*$  的反施削弱。这些因素共同作用使得对  $\alpha_2$ -CO 的  $2\pi^*$  轨道的反施大为削弱,从而使其伸缩频率明显高于纯 Fe 的相应值,甚至略高于 Cu 单晶面的 C—O 频率。

在室温时,1ML Fe/Cu(110) 表面上,在与  $\alpha_2$  态的伸缩频率附近出现了两个频率靠得很近的电子能量损失峰,表明室温下有两种直立的 CO 分子存在。频率在  $2100\text{cm}^{-1}$  左右的一个可以被认为就是吸附在顶位的  $\alpha_2$  态,另一个 C—O 伸缩频率较低的 CO 分子在室温下偏离了顶位<sup>[2]</sup>,从而得到更多的衬底电子的反施,因而导致其伸缩频率降低到了  $1950\text{cm}^{-1}$  以下,与吸附在过渡金属表面桥位上的 CO 吸附状态相当。可以认为这是一个吸附在 Fe/Cu(110) 双金属表面桥位上的 CO 吸附状态相当。CO 在清洁 Cu 表面上吸附时没有观察到这种吸附态,即使在 Fe(110) 面上也不存在这种吸附态。Fe 原子在 Cu(110) 表面上是按 Cu 的 fcc 晶格沉积,Fe 原子的原子间距大。它与 Fe(110) 表面相比更具有活性,有更多的吸附状态。和低温时相比,室温下  $\alpha_1$  态的 C—O 伸缩频率更低,这可能与室温时 CO 在表面的吸附量较少有关。

在温度升高的过程中,CO 在 Fe/Cu(110) 双金属表面的  $4\sigma$  和  $(1\pi+5\sigma)$  都移向低结合能方向,并且两者的结合能差减少,这种变化和 CO 在 Fe(100) 面的情况不同<sup>[3]</sup>,CO 在 Fe(100) 表面时,其  $4\sigma$  能级移向高结合能方向并且两光电子谱峰的间距变大。这里的差别可能是由于在前者存在 Fe,Cu 间的电荷转移的影响,而且在升温过程中仅有少量的 CO 脱附。

## 5 结 论

1ML Fe/Cu(110) 双金属表面上 Fe 的性质被衬底显著地改变,吸附在上的 CO 存在明显倾斜的低频吸附态和其 C—O 伸缩频率明显高于 CO 在纯 Fe 和纯 Cu 单晶面的相应值的顶位吸附态。

感谢浙江大学分析测试中心的鲍德松和中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室的张青哲给予的技术帮助。

- [1] J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts* (wiley, New York, 1983); J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, in: *New Trends CO Activation*, Ed. L. Guzzi (Elsevier Amsterdam, 1983), Ch. 3.
- [2] J. E. Houston, C. H. F. Peden and P. J. Feibelman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5** (4) (1987), 688; J. E. Houston, C. H. F. Peden and P. J. Feibelman, *Surf. Sci.*, **192** (1987), 457.
- [3] R. Xu, S. Bao, C. Y. Fan, G. Lu and Y. B. Xu, to be published.
- [4] 鲍世宁、黄清龙、徐亚伯,物理学报, **38**(1989), 1154.
- [5] C. Benndorf, B. Kruger and F. Thieme, *Surf. Sci.*, **163** (1985), L675; D. W. Moon, S. L. Bernasek, D. J. Dwyer and J. L. Gland, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 4363.
- [6] E. Erleg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981), 472.
- [7] S. P. Mehandru and A. B. Anderson, *Surf. Sci.*, **201** (1988), 345.

- [8] J. Marcano, Y. Darici, H. Min, Y. Yin and P. A. Montano, *Surf. Sci.*, **217** (1989), 1.
- [9] R. Mninca, T. Kusuma, V. Hicks and A. Companion, *Surf. Sci.*, **236** (1990), 210.
- [10] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 5716.
- [11] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 4196.
- [12] R. Berndt, J. P. Toennies and Ch. Woll, *J. Electron Spectr.*, **44** (1987), 183. N. V. Richardson and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **88** (1979), 255.
- [13] C. Benndorf, B. Kruger and F. Thieme, *Surf. Sci.*, **163** (1985), L675.

## HREELS AND ARUPS STUDY OF CO ADSORPTION ON Fe/Cu (110) SURFACE

FAN CHAO-YANG    BAO SHI-NING    LI HAI-YANG    XU YA-BO

(Department of Physics Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 8 November 1993)

### ABSTRACT

The adsorption of CO on 1ML Fe/Cu (110) bimetallic surface has been studied using HREELS and ARUPS. Two different adsorption states have been distinguished. The one with low stretch frequency is identified as an inclined adsorption state, and the other is the on top-site state whose stretch frequency is higher than that on pure Fe and even a little higher than that on pure Cu single-crystal surface.

**PACC:** 8265; 6830; 6845