

Ru(0001)表面上 O-Ru 伸缩振动的 覆盖度依赖特性*

何丕模

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

K. Jacobi

(Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradarweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany)

(1998 年 8 月 13 日收到; 1998 年 9 月 8 日收到修改稿)

在 Ru(0001)表面上, 通过氧气以及二氧化氮气体的分解吸附, 制备了具有不同氧覆盖度的氧覆盖层. 高分辨电子能量损失谱的测量表明, O-Ru 伸缩振动具有强烈的覆盖度依赖特性, 其振动能量从低覆盖度时 ($\theta_0 \rightarrow 0.0$) 的 54 meV 变化到高覆盖度时 ($\theta_0 = 1.0$) 的 81 meV.

PACC: 6830; 6860; 7920K

1 引 言

在金属表面上化学吸附的研究对于认识和了解多相催化领域中所涉及的化学反应的基本步骤具有重要的意义. 此外, 化学吸附本身涉及诸如二维有序化等诸多基本的物理问题. 到目前为止, 氧在 Ru(0001)表面上吸附的有些问题还不清楚. 氧气在 Ru(0001)表面上的吸附呈解离吸附, 且氧原子占据在 hcp 三度位^[1-3]. 室温下, 氧气在 Ru(0001)表面上解离吸附后, 形成(2×2)-O 和(2×1)-O 结构, 前者的覆盖度为 $\theta_0 = 0.25$, 后者的覆盖度为 $\theta_0 = 0.5$. 这一覆盖度 ($\theta_0 = 0.5$) 也是氧气解离吸附所能达到的最大覆盖度. 在(2×1)-O 相中, 实际上是由三个不同的(2×1)-O 畴组成的, 畴之间相互取向的夹角为 120°, 其低能电子衍射 (LEED) 图像仍为(2×2). 此外, 在(2×1)-O 相的单位元胞中, 我们知道近邻氧原子之间的距离在一个方向上和衬底 Ru 原子之间的距离一样, 而在另一个方向是 Ru 原子之间距离的两倍. 显然, 单纯从结构上考虑, $\theta_0 = 1.0$ 的高密度(1×1)-O 相是应该存在的. 在该相中, 氧覆盖层具有和衬底 Ru(0001)表面一样的结构. 对于氧气在 Ru(0001)表面上的解离吸附, 没有观察到高密度氧相的原因很可能是由于动力学方面的因素而受到阻碍. 如果情况的确是如此, 我们可以期望通过对 Ru 表面暴露高压氧气, 或者是暴露具有高氧化活性的气体而得到高密度相.

最近, 文献[4]和文献[5]通过对 Ru(0001)表面暴露 O₂ 达到饱和解离吸附后, 接着暴露 NO₂ 气体, 确实得到了密集排列的高密度(1×1)-O, 表明在 Ru(0001)表面上的 O₂ 解离吸附由于动力学方面的原因而受到阻碍, 不能得到覆盖度大于 0.5 的氧覆盖表面.

* 国家自然科学基金(批准号: 19774047), 国家教委留学回国人员基金和曹光彪基金资助的课题.

本文报道了用高分辨电子能量损失谱(HREELS)对 Ru(0001)表面上 O-Ru 伸缩振动的覆盖度依赖行为进行研究的成果.不同氧覆盖度的 Ru(0001)表面通过 O₂ 的解离吸附以及 NO₂ 气体的解离吸附获得.HREELS 测量结果表明 O-Ru 伸缩振动的能量具有强烈的覆盖度依赖特性,我们对其起因进行了讨论.

2 实 验

实验是在德国 Fritz-Haber 研究所(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft)一超高真空系统中进行的.系统的背景真空度为 10^{-9} Pa,由两个真空室构成.上真空室为样品制备室,配备有氦离子枪,四极质谱仪,LEED 等;下真空室装有 HREELS.两真空室用一个真空阀隔开,以便在上真空室制备样品时下真空室的真空度保持在 3×10^{-9} Pa.HREEL 谱仪是由一德国公司制造的最新产品(DELTA 0.5, Vacuum Science Instruments, Germany).处于直通状态电流为 6.1 pA 时的分辨率(FWHM)为 0.98 meV.谱仪由两个单色器和一个分析器组成.分析器和样品可旋转,以便可以选择电子的入射和出射角.HREEL 谱是在入射与出射角均为 60°(相对于样品表面垂直方向)的对称方式下测量的.入射电子能量为 4.0 eV,能量分辨率约 1.9 meV.弹性峰典型的记数为 $2 \times 10^5 \cdot s^{-1}$ 左右.

样品的安装以及加热等装置参阅文献[4].样品的清洁用 Ar 离子轰击退火循环方式.样品的清洁度随时用 LEED 和 HREELS 进行检测.

3 实验结果及讨论

如前所述,O₂ 在 Ru(0001)的分解吸附,依赖于暴露量的大小而形成(2×2)-O 和(2×1)-O 相.在(2×1)-O 相的氧覆盖度为 $\theta_0 = 0.5$,这也是氧气解离吸附所能达到的最大覆盖度.此外,在室温下,吸附氧原子有足够的迁移特性,当覆盖度 $\theta_0 < 0.25$ 时,氧覆盖表面总是形成(2×2)-O 的畴,其 O-Ru 伸缩振动能量保持为 64 meV^[2-4].显然,为了得到完整的 O-Ru 伸缩振动的覆盖度依赖特性,我们需要制备高密度氧相和氧低覆盖度($\theta_0 \rightarrow 0.0$)覆盖的 Ru(0001)表面,并进行 HREELS 测量.这也是我们这一实验的关键所在.

密集排列的高密度(1×1)-O 相($\theta_0 = 1.0$)的制备和文献[4]的方法相同,即首先在室温下对 Ru(0001)表面进行 O₂ 饱和解离吸附后,可以观察到清晰的(2×2)LEED 图像(即三个取向不同的(2×1)-O 畴).接着在样品温度为 600 K 时,对这一 Ru(0001)-(2×1)-O 暴露高氧化活性的 NO₂ 气体 15 min,暴露 NO₂ 气体时的气压为 5×10^{-5} Pa.样品温度设定在 600 K 是以便 NO₂ 解离形成 O 和 NO(NO₂ 解离吸附粘附系数为 1)后,只有 O 保留在表面上,而 NO 立即就脱附.因为我们知道,Ru(0001)表面上的 NO 在约 500 K 之前就完全脱附^[6].如此制备的氧覆盖表面其 LEED 图像转变为尖锐的(1×1),具有完整的(1×1)-O 结构^[4,5].

为了得到低 O 覆盖度($\theta_0 \rightarrow 0.0$)覆盖的 Ru(0001)表面,除了要减小 O₂ 暴露量以外,我们必须降低样品的温度,以便冻结吸附 O 原子在表面上的扩散,使其不再形成(2×2)-O 的畴.已有文献报道在样品温度约为 100 K 的低温时 O₂ 分解吸附为无序吸附,吸附 O

原子不在能够迁移^[1]. 因此, 我们选择样品温度约为 85 K, 进行 O₂ 的分解吸附. O₂ 暴露量为 0.01 L (1 L = 133.322 × 10⁻⁶ Pa), 吸附后的表面没有观察到相关的 LEED 结构, 覆盖度估计约为 $\theta_0 = 0.015$.

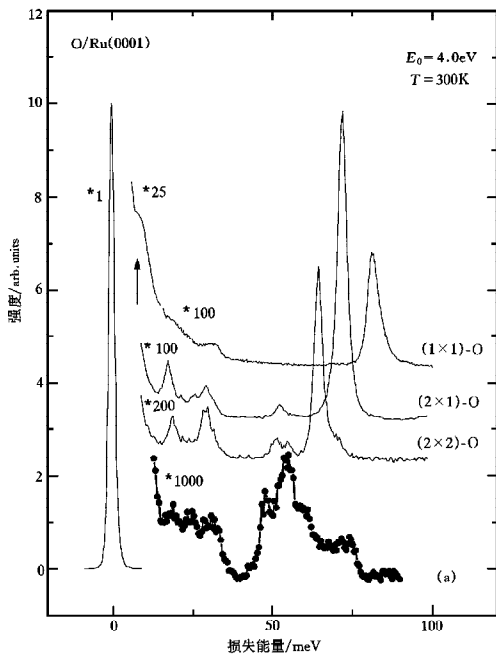


图 1 Ru(0001) 表面不同氧覆盖度层覆盖后的 HREEL 谱, 入射电子能量为 4.0 eV (a) 谱: 样品温度约为 85 K, O₂ 暴露量为 0.01 L, 氧覆盖度估计约为 $\theta_0 = 0.015$; 其他谱均在室温下测量

覆盖度估计约为 $\theta_0 = 0.015$.

图 1 是我们对上述不同 O 覆盖度覆盖的 Ru(0001) 表面 (不同氧相) 测量所得到的 HREEL 谱. 其中, 最大的电子能量损失峰为 O-Ru 伸缩振动. 对于 (2 × 2)-O, (2 × 1)-O 和 (1 × 1)-O 相, O 覆盖度分别为 $\theta_0 = 0.25$, $\theta_0 = 0.5$, 和 $\theta_0 = 1.0$; O-Ru 伸缩振动能量分别为 64, 72, 和 81 meV. 与以前报道的结果符合得很好^[2-4]. 有关这三个有序相的其他能量损失峰的解释, 参见文献^[2-4]. 图 1 中最下面一谱即为在低温下 (85 K) O₂ 暴露量为 0.01 L 后测量得到的 HREELS. 其中, 我们把位于 54 meV 处的主要的电子能量损失峰设定为在低 O 覆盖度 ($\theta_0 \rightarrow 0.0$) 时的 O-Ru 伸缩振动, 就是说, 这一振动能量为孤立 O 原子在 Ru(0001) 表面上的振动能量, 此时 O 覆盖度估计约为 $\theta_0 = 0.015$.

应该注意的是, 尽管在这一低的样品温度下, 吸附 O 原子不再能够迁移, 但在表面上分解后的瞬间, O 原子 (热原子) 具

有足够的能量进行跳跃. 因此, 在吸附 O 原子被冻结后, O 原子之间的距离就有可能存在一定的分布. 换句话说, 就是在我们实验中这一小的暴露量下, 尽管分解吸附后大部分 O 原子之间的距离是比较远 (孤立 O 原子) 的, 但也存在有距离为两倍, 甚至是一倍于 Ru 衬底间距的 O 原子. 确实, 在 HREEL 谱中, 我们所看到的是损失能量扩展到了近 74 meV 处的一个宽的分布. 同时我们也可以看出, 这一宽的分布没有扩展到 81 meV, 从另一个方面说明了 (即使在低温下) O₂ 分解吸附受到动力学的阻碍, 不能得到高密度氧相. 至于 (a) 谱中的其他几个小的电子能量损失峰, 如 31 meV 的小峰源于 Ru 衬底声子^[4], 而约在 19 meV 处的损失峰是源于低吸附对称性所引起的衬底布里渊区某些高对称性点折叠到 Γ 的衬底声子模式^[4], 因为从 HREEL 谱扩展到了近 74 meV 处来看, 存在局域的 (2 × 2)-O 和 (2 × 1)-O 吸附结构还是可能的. 有关在约 24 meV 和 47 meV 处的小损失峰还不清楚, 后者很可能是源于表面上微量的碳杂质. 在接着所进行的退火模型实验 (另文发表) 中, 这一 47 meV 小峰始终存在.

由以上的实验结果, 给出了 O-Ru 伸缩振动能量随覆盖度的变化, 如图 2, 结果显示 O-Ru 伸缩振动具有强烈的覆盖度依赖特性, 其振动能量从低覆盖度 $\theta_0 \rightarrow 0.0$ 时的 54 meV 增加到 $\theta_0 = 1.0$ 时的 81 meV. 造成这一振动能量大的上移的原因到目前为止仍不

清楚.热脱附谱(TDS)研究以及基于密度泛函的理论计算(DET)^[7]表明其结合能随着覆盖度的增加而减小,结合能从(2×2)-O相的5.5 eV,变化到(2×1)-O相的5.28 eV,和(1×1)-O相的4.84 eV.如果我们考虑O-Ru伸缩振动能量的大小反映其表面键强,则O-Ru伸缩振动能量应随着覆盖度的增加而减小,与实验结果不符.通常偶极相互作用导致振动能量的上移,但其相对变化只有百分之几,不足以解释上述很大的能量变化.

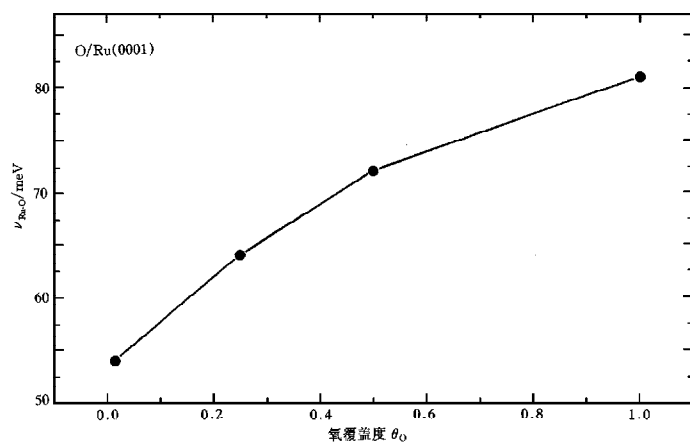


图2 O-Ru伸缩振动能量随氧覆盖度的变化

一个可能的因素是表面结构的变化,引起表面势函数的变化,也即力常数的变化,从而给出O-Ru伸缩振动能量随着覆盖度的增加而增大,就O₂在Ru(0001)表面上的分解吸附,对(2×2)-O,(2×1)-O和(1×1)-O有序相结构的LEED研究已有报道^[5,8,9].O原子始终吸附在hcp三度位上.Ru-O键长几乎不变,而平均的Ru-O层间距随着覆盖度略有增加.在低覆盖度相中,第一层以及第二层Ru原子有起伏^[8,9].三个不同氧相在结构上的明显变化是Ru衬底最外层的层间距的增加^[4].Ru衬底最外层层间距从(2×2)-O相的-4%,变化到(2×1)-O相的+0.2%,和(1×1)-O相的+3.7%.显然,Ru衬底最外层层间距在低氧覆盖度时具有收缩行为,而在高氧覆盖度时变化行为反转.就是说,在(1×1)-O相时衬底最外层层间距膨胀,其相对变化为+3.7%.衬底外层层间距的膨胀意味着表面晶格的软化.在我们先前的工作中^[4],就(1×1)-O相观察到了一个新的在7.3 meV处的能量损失峰,我们把它设定为局域于此的软化模式,即Ru-RuO伸缩振动.前面我们已经提到,在低覆盖度相中,Ru衬底外层原子有起伏^[8,9],就是说O最近邻和次近邻Ru原子有不同的响应.由于这种响应可能使衬底表面软化,从而给出低的O-Ru伸缩振动能量.而在高密度的(1×1)-O相中,衬底的响应是最外层Ru原子整体的外移,就O-Ru伸缩振动而言,其伸缩振动能量可能更高.

3 结 论

通过对Ru(0001)表面在室温下暴露O₂进行分解吸附,以及在O₂饱和和分解吸附后的

高活性气体 NO_2 的分解吸附,和在低温下的 O_2 分解吸附,我们制备了不同氧覆盖度覆盖的 $\text{Ru}(0001)$ 表面,并对其进行了 HREELS 的测量. 结果发现 O-Ru 伸缩振动具有强烈的覆盖度依赖特性,其振动能量从低覆盖度时 ($\theta_{\text{O}} \rightarrow 0.0$) 的 54 meV 变化到高覆盖度 ($\theta_{\text{O}} = 1.0$) 的 81 meV.

如果简单地从 O-Ru 伸缩振动能量反映表面键强考虑,其结合能随 O 覆盖度的增加而减小会给出相反的结果,与实验所观察到的大的 O-Ru 伸缩振动能量上移不符. 引起 O-Ru 伸缩振动能量上移的原因可能是结构方面的因素. 已有的 LEED 结构研究的结果显示表面结构随着 O 覆盖度的增加有显著变化.

作者何丕模感谢德国马普协会提供了博士后奖学金.

- [1] T. E. Madey, H. A. Engellardt and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **48**(1975), 304.
- [2] T. S. Rahman, A. M. Anton, N. R. Avery and W. H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1979.
- [3] W. J. Mitchell, Y. Wang, M. Schick and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **102**(1995), 8185.
- [4] P. He and K. Jacobi, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 4751.
- [5] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 3371.
- [6] B. E. Hayden, K. Kretzschmer and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **125**(1983), 366.
- [7] C. Stampfl and M. Scheffler, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 2868.
- [8] M. Lindroos, H. Pfnuer, G. Held and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **222**(1989), 451.
- [9] H. Pfnuer, G. Held, M. Lindroos and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **220**(1989), 43.

COVERAGE DEPENDENCE OF THE O-Ru STRETCH MODE ON RU(0001) *

HE PEI-MO

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

K. JACOBI

(Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6, D-14195, Berlin, Germany)

(Received 13 August 1998; revised manuscript received 8 September 1998)

ABSTRACT

Oxygen overlayers with different coverages on $\text{Ru}(0001)$ were prepared by dissociative adsorption of O_2 , and sequential dissociation of O_2 and NO_2 . The high-resolution electron energy loss spectroscopy measurements showed a strong coverage dependence of O-Ru stretch mode. The vibrational energy of this mode shifts from 54 meV for the lower coverage limit ($\theta_{\text{O}} \rightarrow 0.0$) upward to 81 meV for densely packed (1×1) -O overlayer ($\theta_{\text{O}} = 1.0$).

PACC: 6830; 6860; 7920K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774047).