

采用CO吹气方式的
Ni、Co、Pt 表面形态变化的STM观察 (1)

STM Observation of the Morphology Change of Ni, Co, Pt Surface by CO Blowing(1)

金属与一氧化碳(CO)反应,生成羰基络合物,表面形态发生变化。这种性质被利用在催化剂化学等工程化学领域。

对于金属与极微量的CO气体接触,其表面如何变化,已通过超高真空扫描隧道显微镜,在原子水平探讨了单晶等简单构造材料的实例。^{1) 2)}

本文介绍了利用气体气氛中STM(岛津可控气氛

扫描隧道显微镜WET-901)观察多晶金属薄膜中的镍(Ni)、钴(Co)、铂(Pt)与CO接触时因发生反应而引起的宏观表面形态变化。本观察使用更接近实际反应系统的样品与气氛,在加热样品、吹气的同时,观察表面形态的变化。本文是首次成功利用可控气氛扫描隧道显微镜进行观察的实例。

■ 吹气机构以及样品加热机构

Gas Blowing and Specimen Heating System

图1为在控制气氛腔内的吹气机构以及样品加热机构。

通过使用涡轮分子泵抽真空可使腔内达到 1.0×10^{-5} Torr以下的真空,以此真空作为背景,可将微量且恒定导入量的气体吹在样品表面。通过加热样品台可将吹气中的样品温度升高到300℃。这样,可活化样品表面与气体的反应。

通过在真空状态下向样品表面吹H₂,使表面氧化物还原,获得洁净的表面。对这个表面吹CO气体,并使用STM进行观察。

岛津可控气氛扫描隧道显微镜 WET-901中,STM单元设置到控制气氛腔中,能够实时观察吹气中的样品表面变化。

■ Ni表面的净化

Ni Surface Cleaning

为去除Ni表面的氧,在真空状态下向样品表面吹H₂气。图2为吹H₂前的STM观察图像,图3为吹气后的同一视野的观察图像。在吹气后获得稳定的图像,可明确观察到成岛状的粒块。这是因为通过吹H₂发生如下还原反应,金属表面露出。

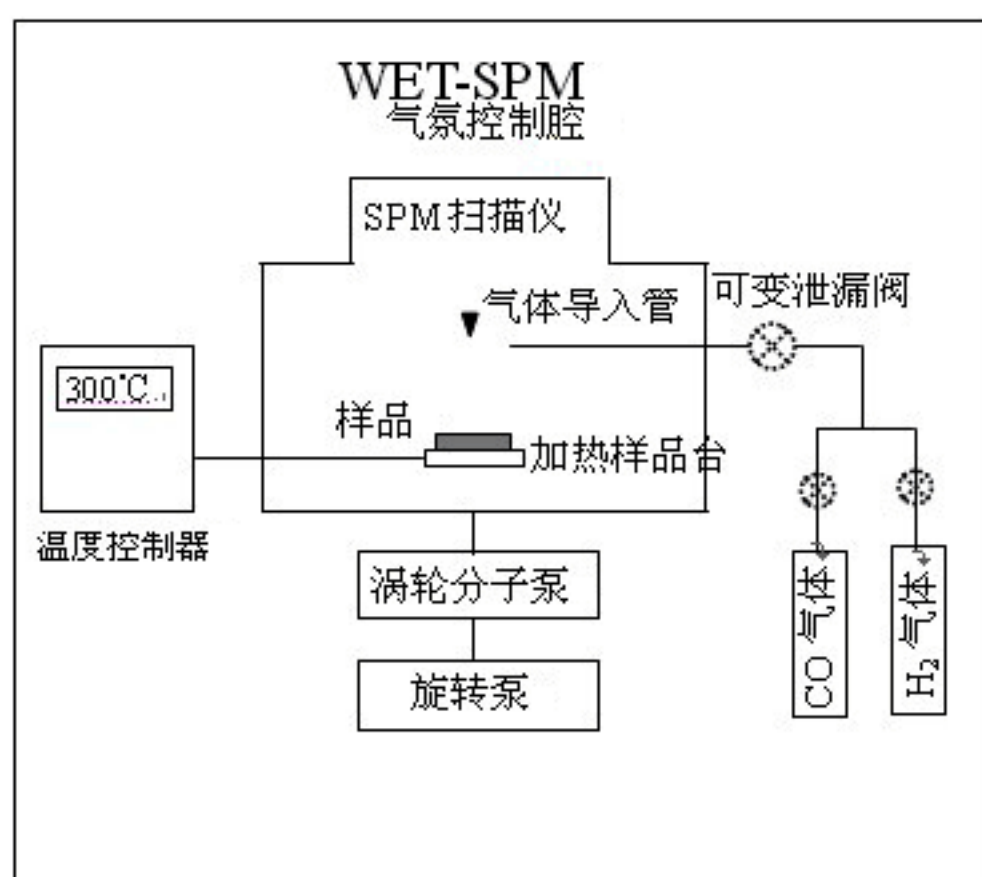
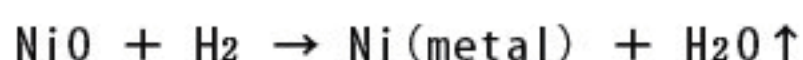
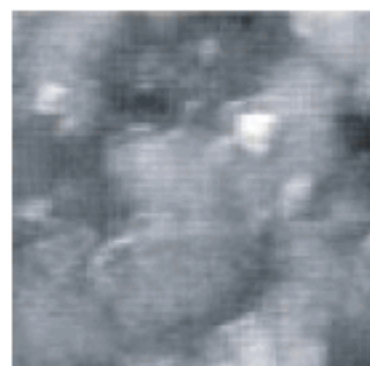
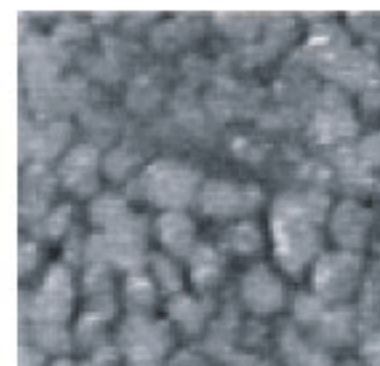


图1 吹气机构以及样品加热机构

图2 吹H₂前的Ni图3 吹H₂后的Ni

■ 通过吹CO气体实时观察Ni表面形态变化

图4为经H₂气表面还原处理的Ni样品在吹CO气体前的STM观察图像。图5~图8为该样品表面在腔内压力 4.0×10^{-5} Torr下吹CO气体时的同一视野的连续观察像。图9为CO吹气停止后的同一视野的观察像。

在图5中可看到直径范围集中在20~30nm的粒块，但在图6中出现约100nm大小的粒块。这种粒块在图8开始消失，在停止CO吹气后的图9中已经完全消失。并且，此时的表面状态返回到刚刚开始吹CO气体时的图5，如果考虑到向右的漂移，则各粒块几乎与图5中的粒块完全对应。

因此推测，在这里出现的大块是吸附在Ni表面的CO，停止吹气后CO从表面脱离。

图10~图12表示吹入更高流量的CO气体（腔内压力 1.0×10^{-4} Torr）时的同一视野的连续观察图

像，图13、图14为停止吹气后的观察图像。

图10中，与最初CO吹气时相同的部分出现大粒块，在图11、图12中，这个粒块开始消失并形成槽。在停止CO吹气之后的图13、图14中，与最初CO吹气时不同，表面形态与吹气前相比发生很大变化，仿佛整体被削去。

关于此表面形态变化可解释为在进行较高流量的CO吹气后，停止吹气，则发生了：

$\text{Ni}(\text{metal}) + n\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_n \uparrow$ (一般 $n=4$) 这样的反应，生成镍羰基络合物，从Ni表面移动、脱离，其结果就象表面被削去一样。

通过重复同样的试验，可知即使粒块均匀的Ni表面，也有易吸附CO和不易吸附的部分。

本实验使用的样品由工业技术院物质工学工业技术研究所提供。

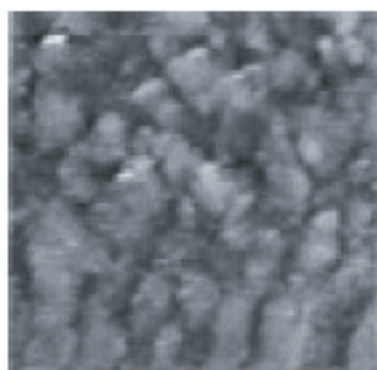


图4

CO吹气前的Ni (□185.6nm)
Ni Surface before CO blowing

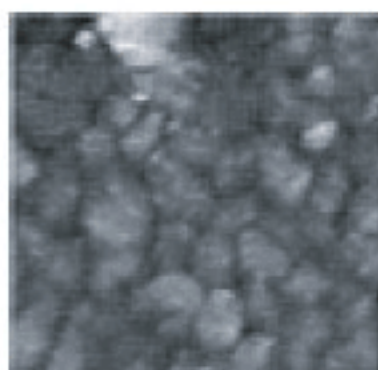


图5

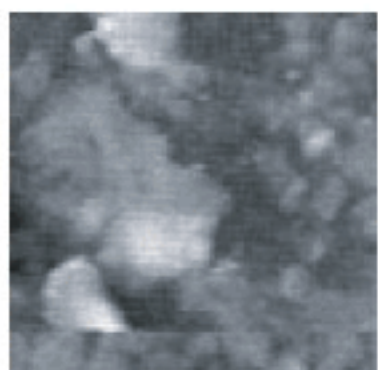


图6

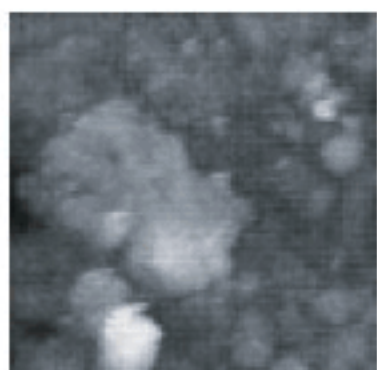


图7

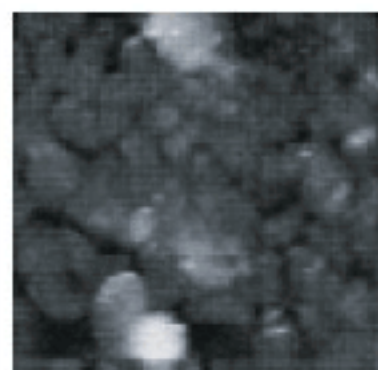


图8

图5、6、7、8 CO吹气中的Ni (□185.6nm)
Ni Surface during CO blowing

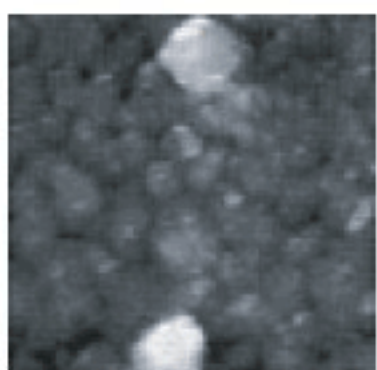


图9

CO吹气后的Ni (□185.6nm)
Ni Surface after CO blowing

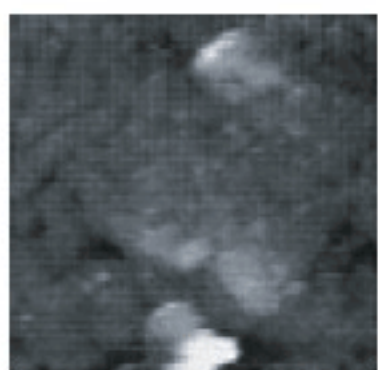


图10

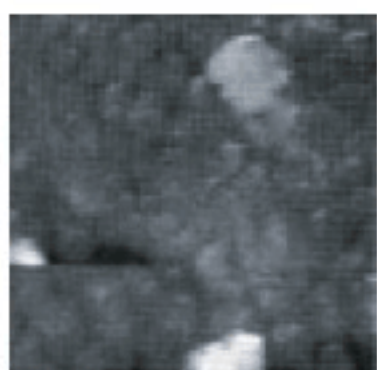


图11

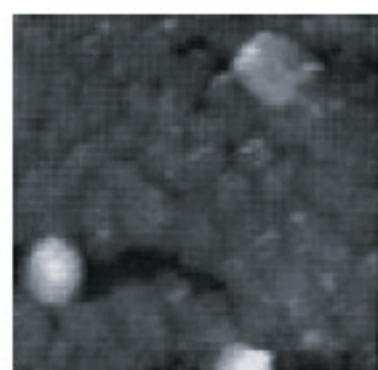


图12

图10、11、12 CO吹气中的Ni (□185.6nm)
Ni Surface during CO blowing

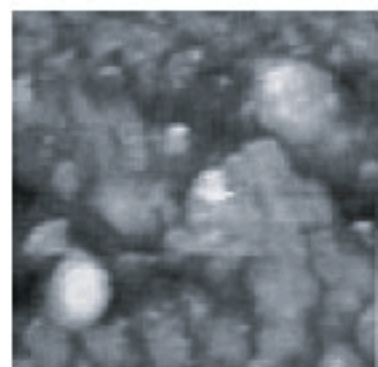


图13

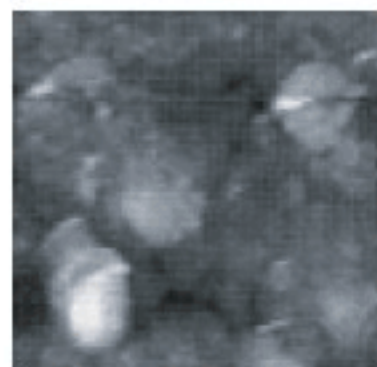


图14

CO吹气后的Ni (□185.6nm)
Ni Surface after CO blowing

■ 参考文献

- (1) C.M.Vitus, et al, J.Phys.Chem, Vol.95, 20, 7559-7563, 1991
- (2) J.Yoshinobu and M.Kawai, J.Electron Spectroscopy, 64, 207-216, 1993

 岛津国际贸易(上海)有限公司 大型分析仪器部

北京: 010-85252365 上海: 021-64454065 广州: 020-87108619

用户服务热线电话: 800-810-0439 400-650-0439

欢迎访问<http://www.shimadzu.com.cn>