

# 激光光声振动谱研究表面吸附\*

胡长武 朱昂如

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海, 200433)

报道在超真空系统中利用激光光声振动谱研究表面吸附的实验结果。通过振动谱在高背景气压下的可逆物理吸附及位相甄别法研究  $\text{NH}_3$  分子双层吸附生长机理等实例, 展示出激光光声谱是一种较理想的表面吸附研究手段。

关键词: 表面吸附, 分子振动, 激光, 光声光谱

## 1 引言

目前振动谱已成为表面分析的重要手段。常用方法中高分辨率能量损失谱(HREELS)虽具有宽的能量扫描范围和高的探测灵敏度( $10^{-2}$  单层), 但因电子探针使能量分辨率受到限制( $\geq 40 \text{ cm}^{-1}$ ), 且易对表面状态产生干扰; 红外反射吸收谱(IRAS)尽管具有高的能量分辨率, 但测量的是巨大背景上的微弱信号, 难以检测强度较弱的分子振动模。因此, 若能发展同时具有高分辨率和高灵敏度, 并能适用于各种吸附条件的表面振动谱技术将是十分理想的, 激光光声振动谱(PAS)正是同时兼有这些优点而逐渐发展成表面研究的新方法<sup>[1~4]</sup>。PAS 还兼有光声信号强度直接正比于吸附分子共振吸收的光子能量, 光声信号同时具有振幅和位相而能够提供更多的信息, 测量手段简单经济等优点。

Träger 等人<sup>[2]</sup>最先在超高真空系统中利用 PAS 研究  $\text{SF}_6$  在 Ag 膜表面的吸附, 表面灵敏度达到 0.05 ML (单层), 并证明光声信号强度在较宽的功率范围内正比于入射光强。Confal 等人<sup>[5]</sup>利用双光路偏振调制方法, 使 PAS 检测  $\text{NH}_3$  在 Ag 表面吸附的灵敏度提高至 0.005 ML。利用 PAS 研究乙醇在金属表面脱氢化学反应亦获得良好的实验结果<sup>[4]</sup>。我们借助  $\text{CO}_2$  激光光声谱研究了  $\text{NH}_3$  分子在金属表面吸附生长机理和吸附动力学行为, 充分利用 PAS 的高能量分辨率, 位相甄别能力及能在较高背景气压下测量的特点, 获得了理想的实验结果。

## 2 表面分析系统

实验是在国产和自制的超高真空光声光谱仪上进行的, 有关设备的详细描述可参阅文

本文 1990 年 11 月 24 日收到, 修改稿 1991 年 3 月 30 日收到。

\* 国家自然科学基金资助项目。

献[6]. 整个系统包括  $\text{CO}_2$  激光源, 超高真空系统和光声检测三部分. 系统真空度优于  $5 \times 10^{-8}$  Pa. 传感元件为 PZT 压电陶瓷 (S-4 型), 用机械方法紧贴在样品后表面. 通过多次  $\text{Ar}^+$  刻蚀和退火获得清洁的金属表面, 可用俄歇电子能谱加以证实. 用四极质谱仪检测吸附气体的纯度和测量热脱附谱. 系统还包括液氮冷却和钨丝加热装置.

### 3 实验结果

#### 3.1 120 K 银表面上 $\text{NH}_3$ 分子可逆物理吸附

已有实验结果证明<sup>[7]</sup>, 120 K 的衬底温度高于  $\text{NH}_3$  在 Ag 表面上弱化学吸附和物理吸附的脱附温度. 若想获得该温度上多层物理吸附, 必须在超高真空系统中维持相当高的  $\text{NH}_3$  气分压, 而这已超过常规表面分析手段允许的条件, 但 PAS 能在较高周界气压下进行测量. 图 1 为  $\text{NH}_3$  分子在 120 K 清洁 Ag 表面多层物理吸附的光声振动谱, 示出  $\text{NH}_3$  分子的对称形变模  $\nu_2$  的振动峰. Ag 表面上  $\text{NH}_3$  分子的覆盖度  $\theta_{\text{NH}_3}$  强烈依赖于  $\text{NH}_3$  分子的暴露气压  $P_{\text{NH}_3}$ ,  $P_{\text{NH}_3}$  增加,  $\theta_{\text{NH}_3}$  亦增加. 反之, 若降低  $P_{\text{NH}_3}$ , 则  $\theta_{\text{NH}_3}$  随之减小,  $\text{NH}_3$  分子在 120 K Ag 表面多层吸附是可逆物理吸附. 当  $\theta_{\text{NH}_3} = 5 \text{ ML}$  时, 真空系统中  $\text{NH}_3$  分子气体分压已超过  $1 \times 10^{-2}$  Pa. 然而, 由于吸附态  $\text{NH}_3$  分子的振动频率在  $1070 \text{ cm}^{-1}$  附近, 而气相  $\text{NH}_3$  分子的振动频率为  $950 \text{ cm}^{-1}$ , 因此探测光束的频率远离气相  $\text{NH}_3$  分子的共振频率, 在入射到样品表面以前几乎没有衰减, 不会影响所测信号的归一化. 图 1 表明随着  $\theta_{\text{NH}_3}$  增加,  $\nu_2$  模的振动频率从  $1067 \text{ cm}^{-1}$  略有兰移至多层吸附的  $1078 \text{ cm}^{-1}$ . 我们知道,  $\text{NH}_3$  分子  $\nu_2$  振动频率愈高,  $\text{NH}_3$  分子间相互作用愈强. 该实验结果表明金属表面物理吸附态  $\text{NH}_3$  分子之间的相互作用, 随气相  $\text{NH}_3$  分子背景气压增加而略有加强, 这可解释为  $\text{NH}_3$  分子间距因受挤压而缩短.

#### 3.2 相位甄别法研究表面吸附生长机理

对于薄膜生长和吸附机理的研究, 总希望获取每个单层生长过程的信息. 因受光子和电子平均自由程的限制, 由一般光谱和电子能谱不能获得原子级层分辨生长机理的信息, 而光声谱却能用相位甄别的方法获取吸附分子层分辨的振动谱, 我们利用该方法研究了  $\text{NH}_3$  在 85 K Ag 表面上的吸附机理. 85 K 衬底温度低于  $\text{NH}_3$  在金属表面多层凝聚的相变温度. 我们知道 PAS 测得的光声信号是既有振幅又有相位的波, 尽管 Ag 表面不同吸附层的  $\text{NH}_3$  分子由于本征振动频率相近, 振幅谱相互叠加难以区分, 但因各吸附层  $\text{NH}_3$  分子振动态非辐射退激发途径不同, 探测器接收到的声波相位有所差异, 通过相位测量便可以辨别不同吸附层的光声信号. 图 2 是  $\text{NH}_3$  在 85 K 清洁多晶 Ag 表面物理吸附的光声振动谱, 该谱与基底信号相位相同, 每条谱线  $\text{NH}_3$  的覆盖度对应一定  $\text{NH}_3$  暴露气压下达到准平衡吸附时的吸附量. 振动谱显示出频率非常相近的两个振动峰  $1076 \text{ cm}^{-1}$  和  $1081 \text{ cm}^{-1}$ , 峰形相互交叠, 由于这两个振动峰对应于不同的吸附构型, 在弛豫过程中有  $0.14 \text{ rad}$  的相位差. 通过调整锁相放大器的输出相位, 使其与  $1076 \text{ cm}^{-1}$  振动峰的光声信号的相位成  $\pi/2$ , 便得到只有  $1081 \text{ cm}^{-1}$  峰的振动谱 (参见图 3). 尽管此时信号强度只是  $1081 \text{ cm}^{-1}$  振动峰总强度的分量, 信号较小, 但基底信号几乎为零, 振动谱峰形反而明显. 根据  $1081 \text{ cm}^{-1}$  振动峰的参数, 可以拟合出  $1076 \text{ cm}^{-1}$  振动峰特性, 获得两个峰的振动谱强度随气压的变化关系 (参见图

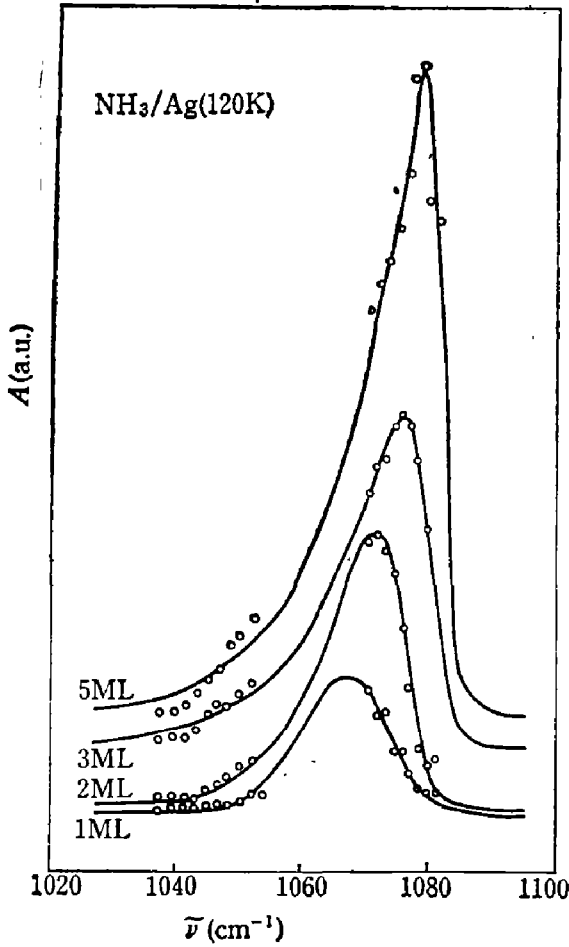


图 1 120 K 清洁 Ag 表面吸附态 NH<sub>3</sub> 分子  $\nu_2$  模光声振动谱

Fig. 1  $\nu_2$  vibrational spectra of NH<sub>3</sub> on clean Ag surface at 120K determined by PAS

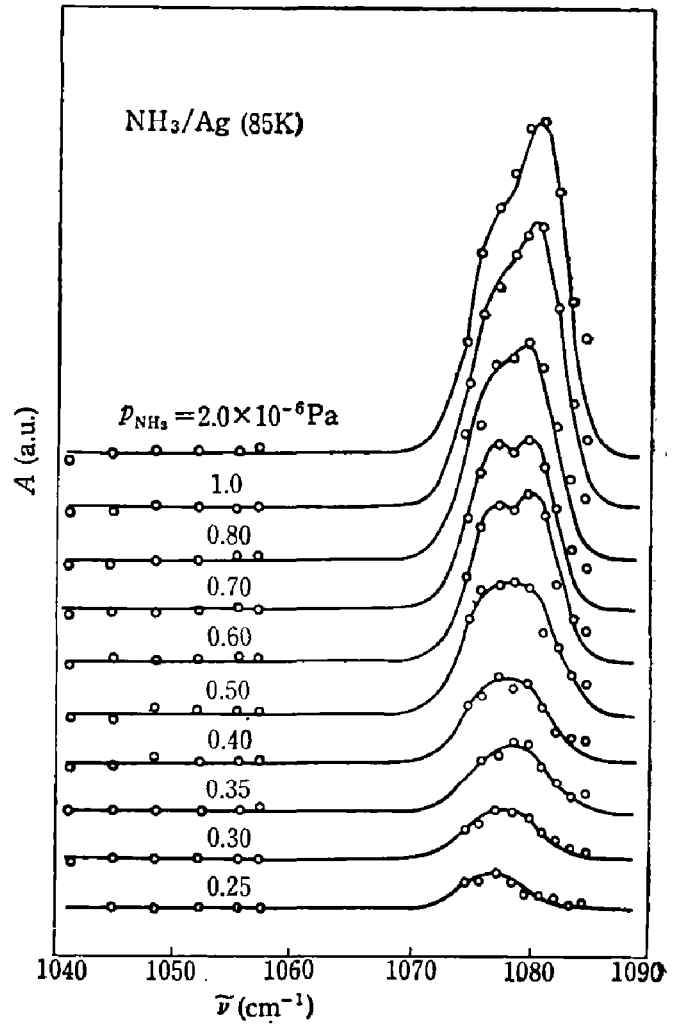


图 2 NH<sub>3</sub> 在 85 K 清洁 Ag 表面 吸附的光声振动谱

Fig. 2  $\nu_2$  vibrational spectra of NH<sub>3</sub>/Ag at 85 K determined by in-phase component of PAS

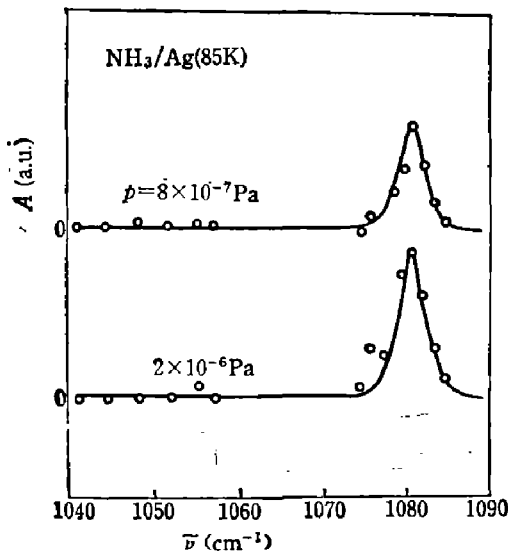


图 3 NH<sub>3</sub> 在 85 K 清洁 Ag 表面吸附正交光声谱  
Fig. 3  $\nu_2$  vibrational spectra of NH<sub>3</sub>/Ag at 85 K determined by in-quadrature component of PAS

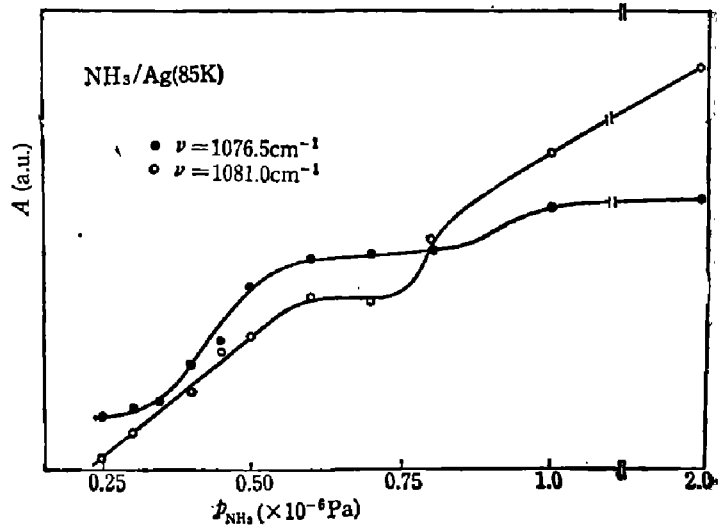


图 4 NH<sub>3</sub> 在 85 K 清洁 Ag 表面上吸附等温线  
Fig. 4 Physisorption isotherm for NH<sub>3</sub>/Ag at 85 K

4), 即吸附等温线. 我们发现这两个峰不仅具有相似的振动特性, 而且对应  $\text{NH}_3$  覆盖度的振动谱强度随  $\text{NH}_3$  暴露气压增加同步增长, 直至满层(1 ML), 因而认为它们分别对应第一吸附层  $\text{NH}_3$  分子的振动谱和多层吸附  $\text{NH}_3$  的振动谱. 从吸附等温线可以看出在最初两层吸附过程中,  $\text{NH}_3$  分子吸附呈现双层生长模式, 不同于典型的物理吸附层状生长机理. 这是首次从实验中观察到双层生长动力学过程.

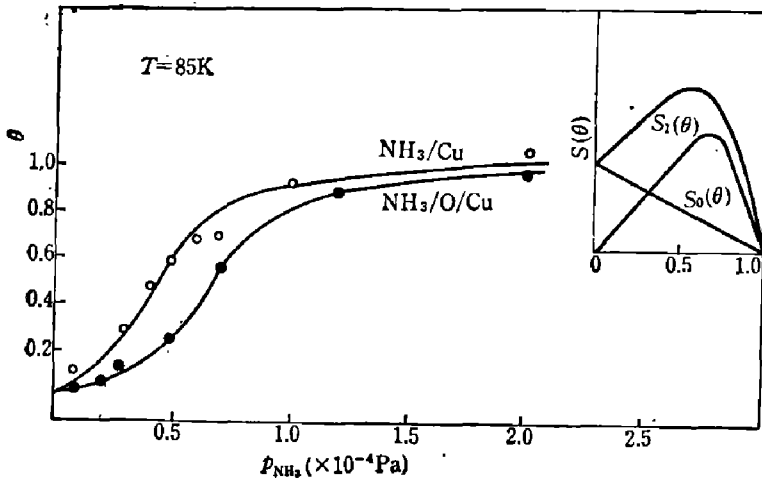


图5  $\text{NH}_3$  在 85 K 清洁和预吸附 Cu 和 O/Cu 表面上物理吸附等温线

Fig. 5 Physisorption isotherms for  $\text{NH}_3$  adsorbed on Cu and O/Cu surfaces at 85 K

### 3.3 $\text{NH}_3$ 在 Cu 表面吸附动力学研究

图 5 是  $\text{NH}_3$  在 85 K 清洁 Cu 表面物理吸附等温线. 利用 Fowler 形式吸附等温线拟合实验结果(图中实线)可得  $\text{NH}_3$  在 Cu 表面物理吸附能为  $(23.4 + 1.8\theta_{\text{NH}_3})\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其中  $\theta_{\text{NH}_3}$  为  $\text{NH}_3$  分子在 Cu 表面上的覆盖度, 与用 TDS 和其它方法得出结果符合得很好. 另外, 通过对吸附粘滞系数  $S(\theta)$  的分析, 可分别获得直接吸附  $S_0(\theta)$  (种子生长) 与前驱态吸附生长  $S_1(\theta)$  的动力学曲线, 见图 5 中右上图.

前驱态吸附机理是分子先预吸附在已吸附分子集团上, 然后通过侧向随机迁移至分子团边缘找到空的吸附位. 在这个例子里, 由于  $\text{NH}_3$  分子之间的侧向相互作用, 当  $\theta_{\text{NH}_3} > 0.4$  单层时, 前驱态吸附几率便会大于  $\text{NH}_3$  直接吸附在 Cu 表面的粘滞系数. 图 5 还给出  $\text{NH}_3$  在预吸附氧 Cu 表面上的物理吸附等温线, 由于物理吸附态  $\text{NH}_3$  分子受衬底影响较弱, 因而这两种表面上  $\text{NH}_3$  分子显示出相近的物理吸附动力学行为.

## 4 结 语

我们的实验结果表明激光光声谱既具有理想的能量分辨率, 又具有一定的表面灵敏度, 其相位甄别法能够区分某些系表面不同吸附态, 用于表面吸附研究颇具潜力. 该方法对样品条件和测量环境有着较大的适应性, 对表面吸附状态的干扰极小, 是研究实际催化表面和催化过程的有力手段, 亦是研究表面润湿、表面溶解以及表面吸附生长机理的理想实验方法. 值得指出的是尽管光声谱受能量转换及样品热扩散速率的制约, 使测量的动态范围受到限制, 但研究表面极薄的吸附层却不受影响. 目前, 激光光声谱所受限制是光源波长范围狭窄, 不如 HREELS 能在几千  $\text{cm}^{-1}$  范围内方便地扫描, 若能配以频域宽广的可调激光光源, 便可获得更为理想的实验结果.

致谢: 感谢俞立明, 徐颖, 赵蕾等实验室同仁的共同努力. 作者之一感谢导师王迅教授的鼓励和支持.

## 参 考 文 献

- 1 Rosencwaig A. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley: New York, 1980
- 2 Träger F, Coufal H, Chuang T J. *Phys. Rev. Lett.*, 1982; **49**: 1720
- 3 Rothberg L. *J. Phys. Chem.*, 1987; **91**: 3467
- 4 Wu M C, Zhu A R, Wang Z Y. *Phys. Rev.*, 1987; **B 36**: 9824
- 5 Coufal H, Träger F, Chuang T. J. et al. *Surf. Sci.*, 1984; **148**: L504
- 6 吴鸣成, 袁笃平, 朱昂如 et al. *物理学报*, 1987; **36**: 270
- 7 Thronburg D M, Madix R J. *Surf. Sci.*, 1989; 220: 268

SURFACE ADSORPTION STUDIED BY  
PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY\*

HU CHANGWU, ZHU ANGRU

*(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

Recent studies of the molecule adsorption on metal surfaces by using photoacoustic spectroscopy have been reported. The superior characteristics of PAS have been demonstrated by the following results: the vibrational spectra for studying physisorption under high exposure pressure; the adsorption mechanism of multilayer growth measured by phase discriminated spectra and the precursor adsorption kinetics analyzed by the adsorption isotherm.

**Key words:** surface adsorption, molecular vibration, laser, photoacoustic spectroscopy.

---

\* The project supported by National Natural Science Foundation of China.