

Pt 和 Pd 的超薄覆盖层对 Ag 膜表面 增强喇曼散射的影响

普小云 王仲永

(云南大学物理系)

莫育俊 王瑞兰 李宏成

(中国科学院物理研究所)

1987 年 3 月 26 日收到

在用化学沉积法制成的银岛膜上,蒸镀上不同厚度的 Pt 和 Pd,测量了吡啶分子在 Pt-Ag, Pd-Ag 体系的表面增强喇曼散射 (SERS) 谱,得到 SERS 谱随覆盖层厚度的增加而衰减的关系曲线,并与电磁衰减理论计算的结果作了比较.此外,在两个体系都发现了新的振动谱线.我们认为它对应于吡啶在 Pt 和 Pd 上的吸附态.

一、引 言

表面增强喇曼散射技术作为一种实时实地 (in situ) 研究表面或界面现象的新手段,已经引起了物理学和化学界的高度重视.影响这种新技术应用的一个关键因素,在于增强受限于为数不多的几种基体材料上.众多的理论和实验都已表明,Ag 的增强效果最突出,Cu 和 Au 则在红光下才产生较大的增强^[1,2].对于人们感兴趣的其它吸附基体,例如过渡族金属和半导体材料,却很少或没有发现增强效应.如何利用这几种贵金属的增强能力,来研究人们感兴趣的其它吸附体系,这是摆在 SERS 研究者面前的一个既有理论意义,又具有应用前景的课题. Pt 和 Pd 是两种很受重视的过渡族金属.我们选择它们作为覆盖物,正是出自以上的考虑.此外,对 SERS 产生的机理,存在物理(电磁)增强和化学增强两种观点.前者是一种长程效应,强调材料的宏观光学常数和表面形貌对增强的影响.覆盖材料改变了增强基体的表面光学系数,使体系偏离电磁共振状态.由其引起的电磁衰减作用是一种随覆盖层加厚而缓慢衰减的效应.后者是一种短程效应,认为增强起因于受金属基体作用后由吸附分子极化率的改变而引起的喇曼散射截面的增加,增强只受惠于和金属直接键合的单分子层.当吸附分子和增强基体间被覆盖层隔离时,就会出现增强效应的淬灭现象.研究覆盖物对 SERS 的影响,有助于深入地弄清 SERS 的机理. Murray 研究了 Ag 岛上面的薄金层对 SERS 的影响^[3],实验结果和文献 [3] 提出的共焦椭球对电磁模型^[4]的计算似乎符合得很好. Gao 等人研究了亚单层的 Al 和 Pd 的影响^[5,6]. 他们的结论是化学短程效应在衰减中起着重要作用.覆盖层对 SERS 的影响,尚未获得一致的结论.我们研究了 Pt 对 Ag 岛膜 SERS 的影响,在

Murray 模型的基础上,考虑了大粒子在光场中的延迟效应,对静电电磁模型做了修正.计算结果与实验曲线进行了比较,得出短程衰减起主导作用的结论.

二、实 验

1. 样品的制备

我们用化学沉积^[7]的方法在 SiO₂ 玻璃上制成 Ag 镜. 在一定的工艺条件下, Ag 膜由一系列线度在 900—1000 Å 之间的岛状颗粒“Ag 岛”组成. Mo 报道^[7] 1000 Å 左右的 Ag 粒子能产生最大的增强效应. 做好的 Ag 镜半边用挡板遮住,在无油超高真空系统中用 E 型电子枪将另外的半边蒸镀上 Pt 或 Pd 膜(纯度为 99.9%). 用 Inficon 公司的 XTM 膜厚控制仪在蒸发过程中控制厚度. 此仪器分辨率为 1 Å,最小蒸发速率为 0.1 Å/s. 要准确地蒸镀厚度非常小的膜,单纯依靠 XTM 的读数是不够的. 我们采用下述方法来解决这个问题:镀膜前实测蒸发率,然后固定蒸发率(0.1 Å/s)不变,用电子秒表控制挡板打开时间的方法来控制膜厚. 这种方法控制膜厚的误差,对于很薄的膜(1—5 Å)估计为 0.3 Å,对于稍厚一些的膜(6—15 Å)估计为 0.5 Å.

2. 光路设置和吸附分子的准备

实验在 SPEX-1403 型喇曼谱仪上完成,选用 Ar⁺ 离子激光器 5145 Å 的波长作为激发波长. 样品处激光功率约为 50 MW. 为与电磁理论计算的结果相比较,入射光取 p 向偏振,以 75° 的入射角照射在样品上,收集的背向散射光无偏振要求.

分析纯吡啶用去离子蒸馏水稀释后,加入适量 KCl 晶体,配制成 0.05 MPy (吡啶)加 0.1 MKCl 的水溶液. 做喇曼测量时,将样品浸入盛有上述溶液的光学玻璃瓶中($\phi = 18$ mm). 整个喇曼光谱测量系统与文献[7]描述的类似. 取吡啶的全环呼吸振动模为研究模式.

三、结果与讨论

图 1 和图 2 分别为 Pt 和 Pd 在不同 t 值(t 表示覆盖层厚度)下,吡啶全环呼吸振动模的 SERS 谱. 这些谱线均用 Ag 膜边($t = 0$ Å)时的谱线强度作归一.

从图 1 和图 2 可以看出, Ag 膜无 Pt 和 Pd 区域(即 $t = 0$ Å)在全环呼吸振动模(1010 cm⁻¹)和三角形环振动模(1034 cm⁻¹)之间无任何喇曼峰. 当覆盖上很薄的 Pt 或 Pd 时,覆盖区域均出现波数为 1025 cm⁻¹ 的新峰. 此峰和 1010 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹ 峰的强度比随着 t 值的增加而变大. 在覆盖层很薄时($t = 0.5$ Å),样品镀 Pt 边在吡啶的环面内变形模式(650 cm⁻¹)附近,还出现了波数为 675 cm⁻¹ 的新峰. 此外,和 Ag 膜边相比,1220 cm⁻¹ 峰和 1251 cm⁻¹ 峰的强度发生了明显的反转. 显然,这些新峰的出现和两价的 Pt, Pd 离子有关系. Fleischman 曾报道,当吡啶(Py)和 Zn²⁺ 形成四方构型的络合物结构 Zn(Py)₂Cl₂ 时,1025 cm⁻¹ 峰是吡啶全环呼吸振动模的特征喇曼峰^[8]. 根据结构化学中的共价键理论^[9],含有 8 个 d 电子的过渡族金属离子 Pt²⁺, Pd²⁺ 都有和吡啶形成

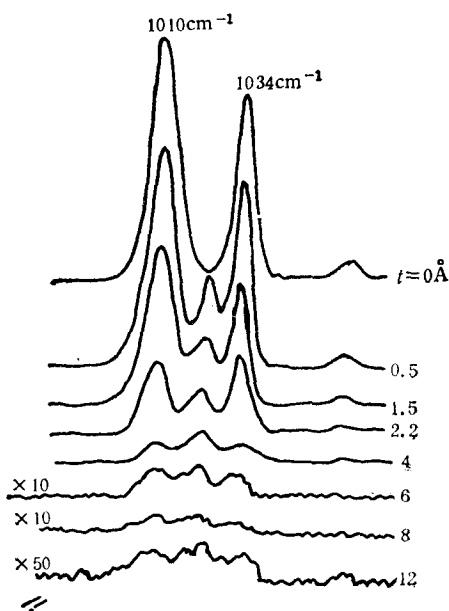


图 1

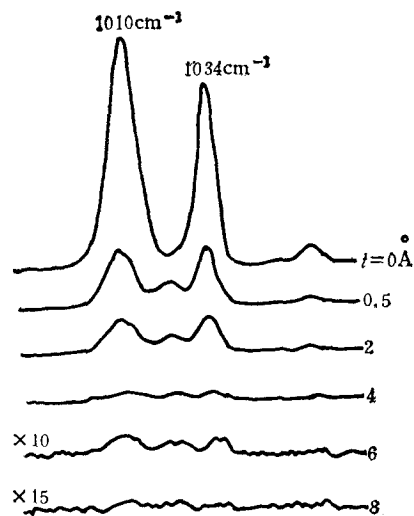


图 2

$\text{Zn(Py)}_2\text{Cl}_2$ 类似结构的能力。我们设想,吡啶分子化学吸附在 Pt^{2+} , Pd^{2+} 离子上,形成了 $\text{Pt(Py)}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ 的络合物结构 (Cl^- 由溶液中的 KCl 提供), 1025cm^{-1} 峰和 675cm^{-1} 峰分别是吡啶的全环呼吸模及环面内变形模在这种结构中的振动谱,它借助于 Ag 岛巨大的局域场而得以展现出来。为了证实这个想法,我们还在 Ag 膜上蒸镀了 Si 膜,结果并无新峰出现。Gao 等人在蒸镀 Al 的实验中,也无 1025cm^{-1} 峰,但在蒸镀 Pd 的实验中, 1025cm^{-1} 峰已经清晰可见。以上实验事实是对我们设想的一个有力佐证。

图 3 和图 4 给出 Pt 和 Pd 的 1010cm^{-1} 峰积分面积随 t 值变化的衰减曲线,用 $t = 0 \text{ Å}$ 时对应峰的积分面积作了归一。

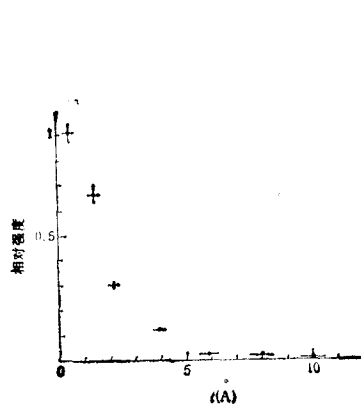


图 3

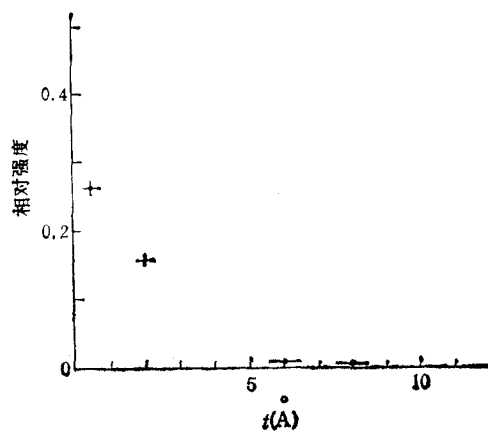


图 4

从图 3 和图 4 的对比可以看出, Pd 对 SERS 信号的衰减比 Pt 急剧得多. 当 $t = 4 \text{ \AA}$ 时, 镀 Pt 的样品 1010cm^{-1} 峰衰减了近 9 的因子, 而在同样的 t 值下, 镀 Pd 的样品却衰减了近 23 的因子. 当 $t = 15 \text{ \AA}$ 时, 我们仍然在镀 Pt 样品上观察到 1010cm^{-1} 峰的 SERS 信号(衰减了近 500 的因子), 而在镀 Pd 样品上, $t = 12 \text{ \AA}$ 时已经很难识别出 SERS 信号. 这是一个有趣的现象. 按 SERS 的电磁增强理论, 覆盖物对 Ag 膜电磁局域场的衰减, 主要决定于覆盖材料和 Ag 之间光学系数的差异. 根据 Weaker 发表的 Pt 和 Pd 的光学系数表^[10,11], 在可见光区域内, Pt 和 Pd 的介电常数的实部差异不大, 而 $\text{Im}(\epsilon_{\text{Pt}}) > \text{Im}(\epsilon_{\text{Pd}}) \gg \text{Im}(\epsilon_{\text{Ag}})$. 按电磁增强理论, Pt 的覆盖层应该比 Pd 对局域场的衰减更大一些. 这一结论和我们的实验结果恰好相反.

Murray 用共焦椭圆对模型^[4]描述了覆盖层对 Ag 岛 SERS 的影响. 我们在此模型的基础上, 计入大粒子在光场中的延迟效应^[12], 算出了 Pt 和 Pd 在不同 t 值下 Ag 岛膜局域电场的衰减情况, 并给出 1010cm^{-1} 峰的相对衰减因子(见图 5 至图 7).

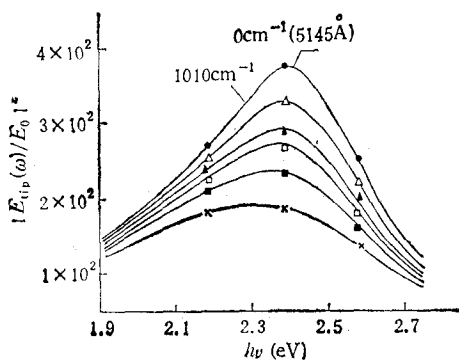


图 5

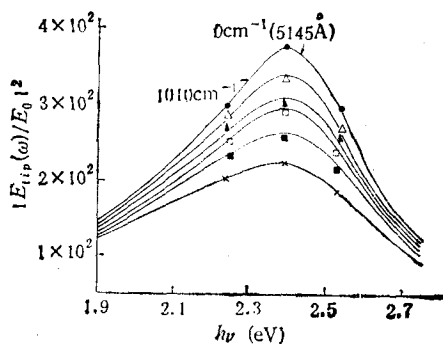


图 6

● 为 $t = 0 \text{ \AA}$; Δ 为 $t = 3 \text{ \AA}$; $\blacktriangle$ 为 $t = 6 \text{ \AA}$;
□ 为 $t = 8 \text{ \AA}$; $\blacksquare$ 为 $t = 12 \text{ \AA}$; $\times$ 为 $t = 20 \text{ \AA}$

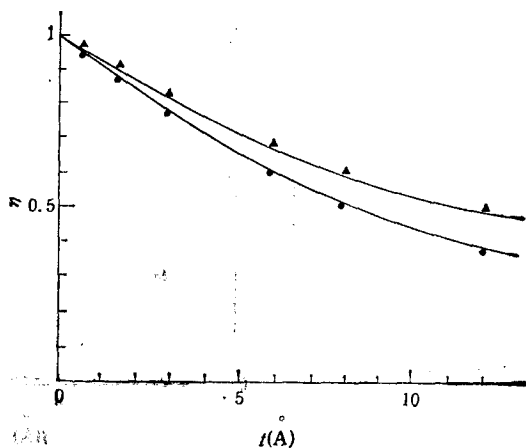


图 7

$\blacktriangle$ 为 Pd; $\bullet$ 为 Pt

修正后的局域电场为

$$E_{\text{tip}} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)[1 - q^2/10] \cdot E_0}{\varepsilon_A + [\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) - \varepsilon_A] \cdot A_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

式中 $A_{\text{eff}} = A_s - q^2/3 - i \frac{2}{3} q^2$; 据我们的实际情况, 将 Ag 岛作为半轴分别为 $l = 570 \text{ \AA}$, $m = n = 410 \text{ \AA}$ 的椭球处理, 则退极化因子 $A_s = 0.227$, $q = (l \cdot m \cdot n)^{\frac{1}{3}} k = 0.561$, k 为波矢; ε_A 为环境的介电常数, 取 $\varepsilon_A = 1.81$; $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) = [(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\nu A_s - A_s - \nu) - \varepsilon_1] \cdot \varepsilon_1 / [(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\nu A_s - A_s) - \varepsilon_1]$, 其中 $\nu = l \cdot m^2 / (l + t) \cdot (m + t)^2$, ε_1 , ε_2 分别为 Ag 和覆盖材料的介电常数。

相对衰减因子^[4]

$$\eta = \frac{|E_{\text{tip}}(\omega_1, t)|^2 \cdot |E_{\text{tip}}(\omega_s, t)|^2}{|E_{\text{tip}}(\omega_1, 0)|^2 \cdot |E_{\text{tip}}(\omega_s, 0)|^2}. \quad (2)$$

式中 ω_1 为激光频率; $\omega_s = \omega_1 - \omega_p$ 为散射光频率。

局域场的计算结果(见图 5 和图 6)和我们如上对电磁衰减的简要分析是一致的: Pt 对局域场的衰减强于 Pd。从电磁增强因子的相对衰减曲线(图 7)可以明确看出, Pt 位于 Pd 之下。显然, 纯电磁衰减理论无法解释 Py-Pd-Ag 体系的衰减大于 Py-Pt-Ag 体系这一实验事实。用化学增强的电荷转移模型, 则可以解释这一现象。这个模型是这样描述 Py-Ag 体系的增强机制的: 吸附在 Ag 上的吡啶分子的电子云和 Ag 的电子云发生交叠, 交叠使吡啶分子的电子云发生畸变, 从而导致它的能级发生位移和展宽。我们认为, Ag 岛上的金属覆盖物改变了 Ag 表面的电子云分布, 使“散射分子-覆盖物-Ag 膜”体系偏离了原来的共振状态。显然, 覆盖材料对衬底电子云的扰动越强, 由这种偏离导致的 SERS 的衰减就越大。Pt 和 Pd 形成多晶薄膜后的脱出功分别为 $5.64 \text{ eV}^{[13]}$ 和 $5.22 \text{ eV}^{[14]}$, 可见, Pt 对其 s 及 d 电子的束缚要强于 Pd。就对 Ag 的电子云的扰动能力而言, Pd 要强于 Pt。这应该是 Pt 的覆盖层比 Pd 衰减得慢的原因。

图 7 与实验曲线图 3, 图 4 比较, 电磁衰减曲线是一种缓慢衰减型的。实验曲线在 $t < 6 \text{ \AA}$ 的区域内衰减得非常剧烈, 当 $t > 6 \text{ \AA}$ 以后又逐渐平缓。剧烈衰减的这段具有典型的化学(短程)衰减特征。我们知道, 随着覆盖层的逐渐增加, Pt-Ag 或 Pd-Ag 体系的表面电子态逐渐由 Ag 的特征向 Pt 或 Pd 的特征过渡。一般地说, 当覆盖物超过两个满层后, 体系的表面电子态已基本上消失了 Ag 的特征, 化学衰减作用达到极值。Pt 和 Pd 原子的金属原子半径分别为 $1.39 \text{ \AA}$ 和 $1.37 \text{ \AA}$, 两个满覆盖层分别对应 $5.56 \text{ \AA}$ 和 $5.48 \text{ \AA}$ 的覆盖厚度。在 $t < 6 \text{ \AA}$ 以前, 化学衰减作用不断增加, 故 SERS 信号的衰减很强。当 $t > 6 \text{ \AA}$ 以后的衰减是在化学衰减作用达到极值的情况下发生的, 故它反映出电磁渐衰的特征。结合上段的分析, 我们确信短程衰减作用的存在。如果将实验曲线看成电磁及化学衰减的共同效果, 取 $t = 6 \text{ \AA}$ 时的实验衰减值和电磁衰减计算值比较, Pt 和 Pd 的衰减因子分别是电磁衰减因子的 21 倍和 50 倍。可见, 短程化学因素在衰减过程中起着主导作用。

下面根据实验及电磁计算的结果对化学增强因子作一粗略的估计。按增强因子的一般定义为

$$G = G_1 \cdot G_2 = \frac{I_{\text{SERS}}}{N_{\text{SERS}}} \cdot \frac{N_{\text{Free}}}{I_{\text{Free}}}, \quad (3)$$

G_1, G_2 分别表示电磁和化学增强因子; $I_{\text{SERS}}, I_{\text{Free}}$ 分别表示 SERS 和一般的散射强度; $N_{\text{SERS}}, N_{\text{Free}}$ 表示 SERS 和一般散射过程中参加散射的分子数, $N_{\text{SERS}} \cdot I_{\text{Free}}/N_{\text{Free}}$ 是一个常数.

$$\frac{I_{\text{SERS}}(\text{Ag})}{I_{\text{SERS}}(\text{Pd-Ag})} = \frac{G_1(\text{Ag})}{G_1(\text{Pd-Ag})} \cdot \frac{G_2(\text{Ag})}{G_2(\text{Pd-Ag})}, \quad (4)$$

$$\frac{I_{\text{SERS}}(\text{Pt-Ag})}{I_{\text{SERS}}(\text{Pd-Ag})} = \frac{G_1(\text{Pt-Ag})}{G_1(\text{Pd-Ag})} \cdot \frac{G_2(\text{Pt-Ag})}{G_2(\text{Pd-Ag})}. \quad (5)$$

取 $\lambda = 8 \text{ \AA}$ 时的值作比较(可认为化学衰减作用已达极值), $G_1(\text{Ag})/G_1(\text{Pd-Ag}) = 1.5$; $I_{\text{SERS}}(\text{Ag})/I_{\text{SERS}}(\text{Pd-Ag}) = 282$; $G_1(\text{Pt-Ag})/G_1(\text{Pd-Ag}) = 0.76$; $I_{\text{SERS}}(\text{Pt-Ag})/I_{\text{SERS}}(\text{Pd-Ag}) = 2.1$. 将以上数值分别代入(4),(5)式中得

$$G_2(\text{Ag}) = 188 G_2(\text{Pd-Ag}), \quad (6)$$

$$G_2(\text{Pt-Ag}) = 2.7 G_2(\text{Pd-Ag}). \quad (7)$$

在(6)式中,设 $G_2(\text{Pd-Ag}) = 1$, 即认为 Pd 完全没有化学增强作用,得 $G_2(\text{Ag}) = 188$. 换言之,在 Py-Ag 体系中,至少有 188 的因子产生于化学增强.(7)式则说明,由化学因素造成 Py-Pd-Ag 体系 SERS 的衰减大约是 Py-Pt-Ag 体系的 2.7 倍.

四、结 论

1. 在一定的条件下, Ag 岛膜的局域电场能增强其它吸附体系的喇曼散射信号.
2. SERS 的纯电磁衰减理论不能完全解释我们的实验结果. 覆盖层对 SERS 的衰减是双重性的,即存在长程的电磁衰减,又存在着突出的短程非电磁衰减,且后者起主导作用.
3. 在 Py-Ag 体系中,从计算得出: 至少有 188 的因子产生于化学增强.

本文写作过程中,和中国科学院物理研究所的张鹏翔同志进行了有益的讨论;李秀英、陈烈等同志帮助制作了样品;王彦云、刘竞青、常大为等同志帮助测量了喇曼谱. 在此谨表谢意.

- [1] B. Pettinger, *Surface Enhanced Raman Scattering* Ed. by R. K. Chang, (1982).
- [2] Y. Mo, I. Moerke, P. Wachter, *Solid Stat. Commun.*, 50(1984), 829.
- [3] C. A. Murray, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.*, 29(1983), 271.
- [4] C. A. Murray, *J. Opt. Soc. Am.*, B2(1985), 1330.
- [5] Y. Gao, Lopez-Rios, *Chem. Phys. Lett.*, 111(1984), 249.
- [6] Y. Gao, Lopez-Rios, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 2583.
- [7] Y. Mo, I. Mörke, *Surf. Science*, 133 (1983), L452.
- [8] M. Fleischman, *Chem. Phys. Lett.*, 26(1977), 163.
- [9] 何福诚、朱正和, *结构化学*, 人民教育出版社, (1979), 177 页.
- [10] J. H. Weaker, *Phys. Rev.*, B12(1975), 509.
- [11] J. H. Weaker, *Phys. Rev.*, B11(1975), 1416.
- [12] A. Wokau, *Opt. Lett.*, 8(1983), 581.
- [13] P. E. Frankan, *Thin Solid film*, 20(1974), 243.
- [14] D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, 26(1977), 163.

THE INFLUENCE OF Pt AND Pd ON SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING OF PYRIDINE ON Ag SURFACE

PU XIAO-YUN WANG ZHONG-YONG

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming)

MO YU-JUN WANG RUI-LAN LI HONG-ZHENG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We measured SERS intensities of pyridine on Pt and Pd deposited as overlayers on several silver island films, obtained the damping curve of SERS intensities versus Pt and Pd thickness. The results were compared with the electromagnetic damping theory proposed by Murray. We concluded that the short range damping play a very important role. Moreover, a new mode related to Pt and Pd overlayers were also discovered.