

NH₃ 在 Cu 及其氧化表面物理吸附的 光声振动谱研究*

胡长武 俞立民 徐颖 朱昂如

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

王 兆 永

香港浸会学院物理系

1991 年 7 月 13 日收到

本工作采用激光光声谱对 85K 多晶 Cu 表面上 NH₃ 分子的物理吸附进行了研究. 通过监测 NH₃ 分子伞形振动模 (ν_2), 发现在清洁和预吸附 O 的 Cu 表面上, 相同物理吸附态 NH₃ 分子振动谱的峰位频率和峰的半高宽度 (FWHM) 随覆盖度表现出不同的变化规律, 对应着不同的物理吸附机理. 实验结果同时表明高分辨率的光声谱在研究弱吸附体系细致结构和细微作用方面的潜力.

PACC: 6835; 8265; 8280

一、引 言

由振动谱研究分子在固体表面的吸附具有两个突出的优点: 一是分子振动模的能量相对较低, 吸附作用的细微变化可引起振动频率的明显移动; 二是入射粒子的能量较低, 而且共振激发吸附分子本征振动态, 对原有的吸附状态干扰甚小. 通过测量和分析吸附分子振动谱的峰位、线形和强度等参数, 可以确定分子在表面的吸附位置、取向, 以及有关表面势和分子之间侧向相互作用等方面的信息. 在众多的振动谱技术中, 光声谱是一种比较新颖的方法. 虽然用于研究表面吸附, 其进展远落后于 HREELS 和 IRAS, 但随着 80 年代对振动谱的大量研究, 使人们意识到光声谱具有独特的长处和不容忽视的应用前景^[1-3].

本文报道在超高真空条件下, 利用激光光声谱研究 NH₃ 在 85K 多晶 Cu 表面上的物理吸附行为. 目的之一, 通过光声谱灵敏地检测由外力场细微扰动所引起 NH₃ 分子物理吸附状态的变化, 以考察该方法用于研究弱吸附体系相互作用的能力. 尽管 NH₃ 在金属表面吸附的振动谱已由 HREELS 作过广泛的报道^[4], 但其 $>30\text{cm}^{-1}$ 的能量分辨率和几个 eV 的入射电子与吸附分子的近程碰撞散射, 给研究弱相互作用体系带来诸多的限制. 而光声谱既具有极高的能量分辨率 (2cm^{-1}), 又对表面结构无特殊要求, 特别有

* 国家自然科学基金资助的课题.

利于物理吸附体系的研究。目的之二,以往的研究由于缺乏灵敏的测量手段,认为物理吸附态 NH_3 分子存在于化学吸附层之上,与金属表面基本没有相互作用^[6]。然而,本工作借助于高分辨率的光声谱,观察到清洁的和预吸附 O 的 Cu 表面上,相同的物理吸附 NH_3 分子 ν_2 模振动谱的峰位和 FWHM 随覆盖度变化的规律有明显区别。这种区别起因于在清洁和预吸附 O 的表面上, NH_3 分子吸附过程中所受作用有差异,引起 NH_3 分子依从不同的生长机理,表明金属表面的轻微修饰,仍能影响到非直接接触分子的物理吸附行为。

二、实 验

实验设备由国产的超高真空系统和自制的光声谱仪两部份组成。UHV 系统的背景真空度优于 $5 \times 10^{-8} \text{Pa}$, 并配有俄歇电子能谱仪、四极质谱仪和 Ar^+ 溅射枪。光声谱仪采用可调谐的连续 CO_2 激光作为激发光源,能谱分辨率优于 2cm^{-1} 。光声传感器是 PZT 压电陶瓷片,以机械方式紧贴于 Cu 样品的后表面。实验细节与文献[5]中的介绍基本相同。

清洁的多晶 Cu 表面由多次 Ar^+ 溅射获得 (0.8keV , $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。刻蚀结束到 NH_3 分子气体馈入的时间间隔短于 10min。样品冷却至 85K 以吸附气体和进行光声谱测量。高纯 NH_3 (99.99%) 气体经过漏阀后由导管引向样品表面。TDS 结果表明^[6] 在较低温度下, NH_3 与 Cu 表面仍然能形成化学吸附。但是 Cu 表面上化学吸附 NH_3 分子 ν_2 模振动频率位于 1150cm^{-1} ^[7], 溢出 CO_2 激光波段范围。因而我们所测得的振动谱是吸附在化学吸附层之上的物理吸附态 NH_3 分子的振动谱,其单层覆盖度 ($\theta = 1 \text{ML}$) 由吸附等温线的坪加以标定,改变暴露气压可形成不同表面覆盖量。实验中气压变化范围从 1×10^{-6} 至 $1 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 具体结果可参阅文献[8]。

80—100K 多晶 Cu 表面上 O 吸附状态和价态的性质目前尚有争论,但研究结果一致表明室温下 O 分子在 Cu 表面形成解离的原子态 O 吸附^[9-11]。因此,本实验中氧化的 Cu 表面是在室温下清洁的 Cu 表面上暴露 3L O 分子 ($3 \times 10^{-6} \text{Pa} \times 100 \text{s}$), 形成低度 O 修饰的 Cu 表面,然后冷却至 85K 以共吸附 NH_3 。

三、实验结果

1. 清洁 Cu 表面上物理吸附 NH_3 分子的振动谱

不同覆盖度 NH_3 分子的光声振动谱如图 1 所示。由于 CO_2 激光源在 $1050-1070 \text{cm}^{-1}$ 范围内存在一段盲区,对低覆盖振动谱的线形无法作完整测量。但是,振动谱的峰位明显地落在 $1070-1076 \text{cm}^{-1}$ 范围内,归属于物理吸附 NH_3 分子的伞形振动模 (ν_2), 这与 HREELS^[12] 和光声谱^[13] 测量的 NH_3 在 Ag 表面上多层吸附的结果完全一致。多晶 Cu 表面上化学吸附 NH_3 分子的振动频率因落在 CO_2 激光波段之外而未能测出。因为 HREELS 研究表明^[7] Cu(110) 表面化学吸附 NH_3 分子的 ν_2 模振动频率在低覆盖度时为 1150cm^{-1} , 高覆盖度时为 1130cm^{-1} , 均超出 CO_2 激光可测范围。 1070cm^{-1} 振动态属于物理吸附态 NH_3 , 这一事实,亦由吸附等温线^[8]和 TDS 研究得出的

吸附热和脱附活化能在 $24\text{--}28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围而获得进一步的证明。图 1 中实线是线型拟合的结果,借助于光声谱的高分辨率和良好的信噪比,获得可信的高斯线型振动谱,从而认为振动谱的线宽主要起因于非均匀展宽^[14]。

2. 振动谱随覆盖度的变化

图 2 曲线 *b* 和 *c* 给出物理吸附 NH_3 ν_2 模的振动频率和振动谱的 FWHM 随覆盖度的变化关系。低覆盖度时由于谱线的一部分落在 CO_2 激光波段外,影响了结果的确定性。已知 NH_3 分子 ν_2 模的振动频率随状态不同有明显的差异^[6],气相自由分子 ν_2 模频率为 950cm^{-1} ,液态为 1032cm^{-1} ,固相为 1060cm^{-1} 。本实验测得的物理吸附态 NH_3 分子 ν_2 振动频率在 1070cm^{-1} 附近,显示此时 NH_3 分子所受作用程度与固相 NH_3 分子之间的相互作用相当,但比 Cu 表面化学吸附态 NH_3 分子的情况要弱,后者频率为 1130cm^{-1} 。另一方面,在同一物理吸附层内覆盖度的变化依然引起明显的频率移动。 $\theta \approx 0.1\text{ML}$ 时, ν_2 峰值位于 1070cm^{-1} 附近,随 θ 的增加, ν_2 振动频率作单调的增加, $\theta \approx 1\text{ML}$ 时,频率已蓝移至 1076.5cm^{-1} 。虽然频移的绝对量不大,但明显地反映出 NH_3 分子之间的侧向相互作用对分子构形的影响。伴随着振动谱的移动, ν_2 模振动谱的

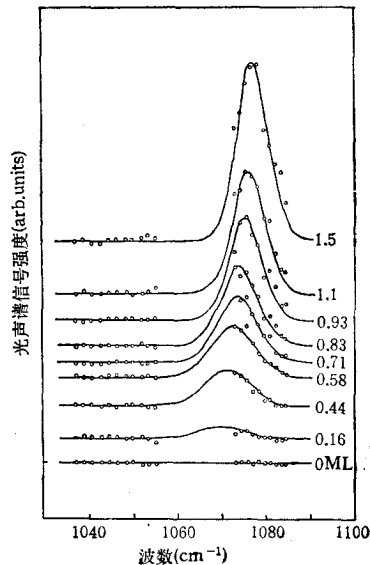


图 1 85K 清洁 Cu 表面物理吸附 NH_3 分子 ν_2 模光声振动谱

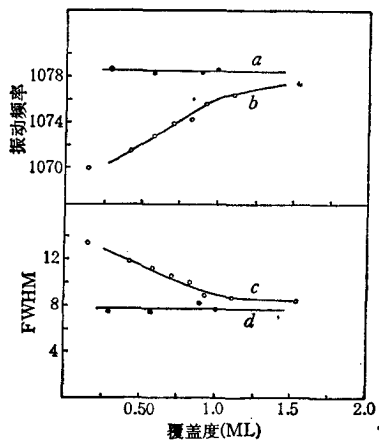


图 2 85K 清洁和 O 修饰 Cu 表面物理吸附 NH_3 分子 ν_2 模的振动频率和 FWHM 随覆盖度的变化关系 曲线 *b* 和 *c* 对应清洁表面; 曲线 *a* 和 *d* 对应 O 修饰表面

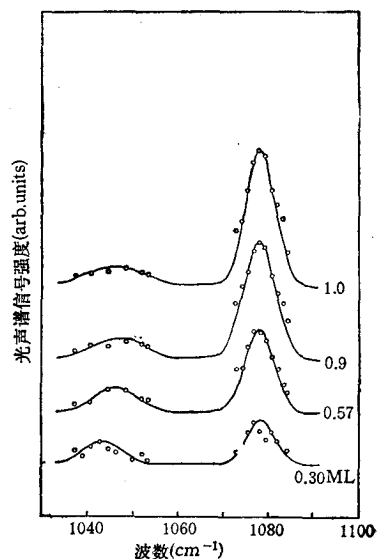


图 3 85K O 修饰 Cu 表面物理吸附 NH_3 分子 ν_2 模的光声振动谱

峰形亦逐渐变窄。当 $\theta \approx 0.4\text{ML}$ 时 FWHM 为 12cm^{-1} ，而 $\theta \approx 1\text{ML}$ 时，FWHM 减至 8.5cm^{-1} 。如果进一步增加覆盖度，即达到多层的物理吸附，其频率和 FWHM 都不再显示可测的变化。如图 1， $\theta = 1.5\text{ML}$ 所对应的振动谱。

3. 氧化的 Cu 表面对振动谱的影响

图 3 给出不同覆盖度 NH_3 在预吸附 O 的 Cu 表面上物理吸附的振动谱，与清洁 Cu 表面的结果相比有较大差异。首先， ν_2 频率处于稍高的 1078.6cm^{-1} ，而 FWHM 为较窄的 7.5cm^{-1} 。其次，O/Cu 表面上物理吸附 NH_3 分子的 ν_2 模振动频率和 FWHM 不再随覆盖度变化，见图 2 曲线 a 和 d。另外，低覆盖度在 1045cm^{-1} 附近还出现一个小的振动峰，其强度相当于 1078.6cm^{-1} 振动峰单层覆盖度强度的 15%。随着覆盖度增加，该峰 FWHM 逐渐增宽，但积分强度基本保持恒定。这种在初始吸附阶段出现的吸附态，最可能是与 Cu 表面吸附的 O 原子有关。

四、 讨 论

1. 基底性质和分子间相互作用对振动谱的影响

分子振动谱的峰位频率和 FWHM 的变化直接反映分子所受外力的影响。对 NH_3 分子处于不同相^[6]和吸附在不同表面上^[9]的振动频率进行比较，不难发现施于 NH_3 分子的作用愈强， ν_2 模的振动频率愈高。依据这种变化，能从一个侧面了解 NH_3 分子所受外场作用的程度。对 NH_3 在 Cu 表面上物理吸附，这种作用可分成层间和侧向二类：其一是与化学吸附层 NH_3 这一实际“衬底”之间的范德瓦耳斯力和氢键作用。由于 NH_3 分子本身具有较强的固有偶极矩，因而，层间作用还应包括与 Cu 衬底的长程镜像偶极作用，强度按 z^{-1} 关系衰减， z 是 NH_3 分子与 Cu 表面的间距。对于氧化的 Cu 表面，由于 O 原子的屏蔽效应，镜像作用强度将明显减弱。另一类作用是物理吸附层 NH_3 分子之间的侧向作用，其强度与覆盖度有关。

清洁 Cu 表面上物理吸附 NH_3 分子 ν_2 模振动频率在 1070cm^{-1} 附近，但随覆盖度增加向高频方向移动 $6-7\text{cm}^{-1}$ ，首先表明 NH_3 分子层间作用远甚于层内分子的侧向相互作用。对于振动频率随覆盖度变化行为，可初步解释为随着侧向近邻分子数目的增多，相互作用增强，引起振动频率的蓝移^[15]。再考虑振动谱线形和 FWHM 的变化，其线形具有典型的高斯函数形式，可以认为振动谱的 FWHM 主要起因于体系的非均匀展宽。因为物理吸附 NH_3 分子的吸附位受多晶 Cu 表面形貌和势场起伏的影响，各个位置吸附构型不尽相同，振动频率存在细微的差异，从而引起振动峰形的弥散，FWHM 较宽。但随着覆盖度的增加，侧向作用增强，通过分子间偶极和振动耦合，促进分子吸附取向的调整，导致振动谱峰朝高频方向移动和 FWHM 随覆盖度增加而变窄^[17]。

对 NH_3 在氧化的 Cu 表面吸附，实验给出不同的结果：振动谱的频率和 FWHM 不再随覆盖度变化，而且数值与清洁表面单层和多层的结果相近。其机理起因于 Cu 表面预吸附 O 的作用。首先氧化导致 Cu 表面费密能级的下降，伴随 Cu 能带下移，Cu 的 $4s$ ， $4p$ 轨道与化学吸附态 NH_3 分子的孤对电子 $2A_1$ 轨道成键作用增强^[16]。可以设想，与

衬底之间作用的增强,将使化学吸附层 NH_3 分子与物理吸附 NH_3 分子之间的范德瓦耳斯力和氢键作用减弱。同时 O/Cu 之间电荷转移,引起衬底表面自由电荷减小, Cu 表面与物理吸附 NH_3 分子之间的偶极镜像长程作用也明显减弱。不仅如此,研究表明吸附的 O 原子对 Cu 表面势场起伏有平滑作用^[17]。基于这些效应,物理吸附 NH_3 分子吸附“衬底”的表面势能面比清洁 Cu 表面上相应的吸附等势面更为平坦,削弱了各个吸附位之间的差异,又使物理吸附层内 NH_3 分子取向一致,侧向相互作用增强,分子更易在吸附层内作侧向扩散^[18],形成密集的二维岛状结构。在岛状分子簇内,每个分子的近邻配位数与满单层覆盖时相当,所以其 ν_2 模振动频率和 FWHM 与清洁 Cu 表面满层覆盖时的结果比较一致。覆盖度的增加,仅仅是二维岛周界的扩大,因此振动谱的覆盖度效应将不再明显。

与清洁表面情况不同,在 O/Cu 表面上物理吸附 NH_3 分子另有 1045cm^{-1} 的振动峰。如果假设该吸附态 NH_3 分子的偶极跃迁矩阵元与 1078.6cm^{-1} 振动态相同,那么该态的占有数为单层总覆盖度的 15%,与室温 Cu 表面上暴露 3L O 所形成原子 O 的覆盖度相当^[14]。它们之间振动频率的差异,我们认为由吸附构型不同所致。一种吸附构型仍象清洁表面上一样,以 N 原子与 Cu 表面接近;另一部分与 O 原子近邻的 NH_3 分子,将相互形成氢键作用,而且使得 NH_3 分子取向比较杂乱,所以振动谱的 FWHM 也比较宽。

2. 光声谱研究分子吸附的潜力

本工作借助于光声谱高分辨率和较好的表面灵敏度,通过测量分子本征振动模,研究了物理吸附分子层间和侧向微弱的相互作用变化,获得一些前所未见的细节和较有意义的结果。在清洁 Cu 表面上,观察到由覆盖度引起物理吸附 NH_3 分子振动谱 6.5cm^{-1} 的频移,相当于 0.8meV ,这是 HREELS 无法测定的。此外还得以观察振动谱线形的变化,而线形与分子的吸附状态密切相关,它不仅反映与吸附位置有关的静态特性,还反映振动态弛豫的动态特性。第三,清楚地观察到同属物理吸附态的 NH_3 分子,在清洁和预吸附 O 的 Cu 表面上,其 ν_2 模振动谱各有不同的表现,充分显示振动谱对分子所受衬底作用和分子间相互作用的变化有极为灵敏的反应。

应该指出,光声谱的能力完全取决于光源的单色性和亮度,以及波长的调谐范围。如果使用红外同步辐射光源,将很容易解决本实验中遇到的各种局限性,从而使光声谱技术在表面分析领域中发挥更大的作用。

本工作所选的体系具有明显的应用背景。事例之一是 NH_3 分子时常作为高分子中碱基功能团的模型物,研究其与 Cu 表面的吸附行为,有助于了解塑料金属化过程中,金属涂层的粘附能力。

[1] Y. J. Chabel, *Surf. Sci. Rep.*, **8**(1988), 211.

[2] C. K. N. Patel and A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1981), 517.

[3] F. Träger, H. Coufal and T. J. Chuang, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1720.

[4] D. M. Thornburg and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **220**(1989), 268.

[5] 吴鸣成、袁笃平、朱昂如、陆惠宋、俞立民、王兆永, *物理学报*, **36**(1987), 270.

[6] I. Hussla, H. Seki, T. J. Chuang, Z. W. Gortel, H. J. Kreuzer and P. Piercy, *Phys. Rev.* **B32**(1985),

- 3489.
- [7] D. Lackey, M. Surman and D. A. King, *Vacuum*, 33(1983), 867.
 - [8] 胡长武、俞立民、朱昂如, 自然科学进展, 1(1991), 365.
 - [9] K. Prabhakaran and C. N. R. Rao, *Surf. Sci.*, 198(1988), L307.
 - [10] J. M. Mundenar, E. W. Plummer and L. G. Sneddon, *Surf. Sci.*, 198(1988), L309.
 - [11] G. R. Gruzalski, D. M. Zehner and J. F. Wendelken, *Surf. Sci.*, 159(1985), 353.
 - [12] J. L. Gland, B. A. Sexton and G. E. Mitchell, *Surf. Sci.*, 115(1982), 623.
 - [13] H. Coufal, T. J. Chuang and F. Träger, *J. Phys.*, 44(1983), 297.
 - [14] H. Ueba, *Prog. Surf. Sci.*, 22(1986), 81.
 - [15] B. N. J. Persson and F. M. Hoffmann, *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom.*, 45(1987), 215.
 - [16] S. R. Cain, L. J. Matienzo and F. Emmi, In *Metallized Plastics 1*, Plenum Press, New York and London, (1989), p. 247, Editors: K. L. Mittal and J. R. Susko.
 - [17] S. M. Thurgate and P. J. Tennings, *Surf. Sci.*, 131(1983), 309.
 - [18] P. A. Thiel and T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.*, 7(1987), 211.

PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF NH₃ PHYSISORPTION ON CLEAN AND OXYGEN PRE-ADSORBED Cu SURFACE

HU CHANG-WU · YU LI-MIN · XU YING · ZHU ANG-RU

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433

WANG ZHAO-YONG

Department of Physics, Hong Kong Baptist College, Kowloon, Hong Kong

(Received 13 July 1991)

ABSTRACT

Ammonia physisorption on polycrystalline copper surface at 85 K has been studied by infrared photoacoustic spectroscopy. Much attention has been paid on the vibrational spectra of ammonia symmetric deformation mode and its band variation as a function of coverage. The different coverage dependent behaviors are exhibited for ammonia adsorption respectively on clean and on oxygen pre-adsorbed copper surface, and can be explained by assuming that ammonia follows different adsorption mechanisms. Studies of the minute discrepancy between them further illustrate the applicability of this technique in surface adsorption analysis.

PACC: 6835; 8265; 8280