

表面物理第六讲 气体在固体表面的吸附

董树忠

(复旦大学现代物理研究所)

吸附表面和吸附物质多种多样,通常把吸附分为物理吸附和化学吸附两类.物理吸附主要是由于范德瓦耳斯力的作用,其吸附热远小于 1eV,典型的实例是各种惰性气体的吸附.化学吸附是由于化学力的作用,即固体表面原子与吸附分子间形成化学键,其吸附热约为 1eV,例如各种分子解离吸附.物理吸附在吸附粒子间的内聚能超过表面与吸附粒子间的作用时,出现多层凝聚.化学吸附因表面与吸附粒子间的作用强烈,形成单层吸附,常使吸附分子解离,甚至引起表面再构和生成表面化合物.

本世纪初 Langmuir 提出单分子层吸附的概念和理论,但是从原子尺度表征和研究固体表面及其吸附层,则是近十多年来超高真空技术和表面物理发展的结果,这是目前固体吸附领域中特别活跃的部分.

一、吸附层的组成和覆盖度^[1,2]

测定吸附表面的组成可用俄歇电子谱

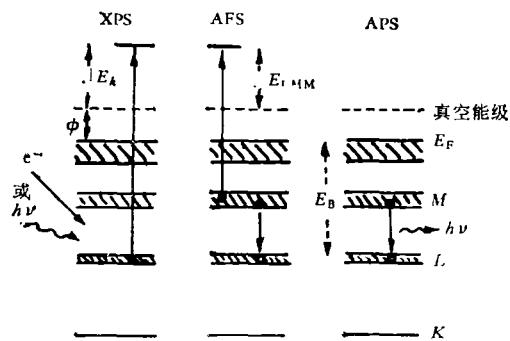


图1 XPS, AES 和 APS 的电子跃迁

(AES),也可用 X 射线光电子谱 (XPS 或 ESCA) 和软 X 射线出现电势谱 (APS). 三种方法的电子跃迁方式如图 1 所示,图中假定跃迁所涉及的是有关原子的 M 和 L 壳层. XPS 和 AES 测量出射电子的动能 E_k 和 E_{LMM} 的分布, APS 测量入射电子能量与特征 X 射线的荧光产额之间的关系. ϕ 是表面的电子功函数.

AES 和 XPS 的出射电子动能和 APS 激发芯态电子的阈值能量都决定于表面原子的能级,因而可用作表面元素成分的定性分析. 由于电子的激发截面和入射、出射电子的非弹性散射几率等因子难以准确计算,用这些电子谱方法并不能绝对地测定成分的原子浓度,但是可以用已知浓度的实际标样或以一种元素为标准来确定各元素 AES 的相对灵敏度因子,或进行原子浓度的相对测定. AES 和 XPS 的表面灵敏度决定于出射电子在固体中的逃逸深度; APS 决定于入射电子的透射深度(仅几个原子层厚). 原则上, AES 能检出除氢、氦以外的所有元素,检出灵敏度可达 0.1% 表面单层. 由于这些特点,几乎普遍地将 AES 作为监测表面清洁程度的方法.

使表面吸附物质脱附后,用质谱鉴定可测吸附层组成. 最常用的是加热引起脱附所得到的热脱附谱 (TDS). 电子束有时能引起吸附物显著的脱附或分解 (ESD),例如 O_2 和 CO 在一些金属表面上都有显著的 ESD 效应. 因此, AES 等用电子束激发的电子谱方法并不十分适用于吸附层组成的分析. 在这一点上,由于光子引起脱附的截面小得多, XPS 则较为合适.

单层吸附的吸附量常用表面覆盖度 θ 表示。 θ 以前常定义为表面被覆盖的分数。 由于晶体表面吸附各向异性，用表面物理方法研究固体吸附，多数已采用单晶样品，并定义 θ 为吸附的原子或分子数与固体表面最外层原子数之比。 在吸附原子或分子都只占有一个表面原子吸附位置时，两种定义的 θ 在数值上一致。 θ 和吸附层的结构和性质之间有一定的函数关系，它是决定吸附层结构和性质的基本参数。

用 TDS、表面功函数测量、低能电子衍射 (LEED) 和一些电子谱方法都可测得吸附物的表面覆盖度。

TDS 的积分为

$$\int_0^{\infty} -\left(\frac{dN}{dt}\right) dt,$$

它就是表面吸附粒子数 N ，式中 $-dN/dt$ 为脱附速度。 在真空室背景压力很低和抽速较大时，近似地有

$$-\frac{dN}{dt} = \left(\frac{s}{AkT}\right) \cdot p,$$

其中 s 是有效抽速， A 是表面积， p 是脱附成分的分压。 因此

$$N = \left(\frac{s}{AkT}\right) \int p dt.$$

p 可用质谱分析器测量。 脱附峰面积可作为表面覆盖度的相对度量。 由于实验条件下的有效抽速 s 不易测定，因此 TDS 法一般不能作 θ 的绝对测量。

如果一高度有序吸附层的二维周期结构比较简单，能肯定其原胞所含的吸附粒子数，则根据 LEED 图样能定出吸附层的 θ 值。

吸附引起表面功函数 ϕ 值变化，变化量 $\Delta\phi$ 是 θ 的函数。 在表面吸附研究中，常用吸附引起的 $\Delta\phi$ 值反映和确定吸附覆盖度。 用此法可在不扰动吸附层的情况下连续监测 θ 的变化。 $\Delta\phi$ 与 θ 之间的关系并不一定呈线性。 根据 $\Delta\phi$ 值测 θ ，通常需要用 TDS 或 LEED 进行校准。

由于覆盖度不易准确测定，因此在表面研究中有时并不确定 θ 值，而是用吸附暴气量作

为吸附数量的相对反映。 暴气量是吸附气体的压力和吸附时间的乘积，用 Langmuir 作单位，

$$1L = 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{sec}.$$

二、吸附束缚能^[1,3]

图 2 表示双原子分子在吸附过程中的势能变化的情况。 由图可见，非解离吸附的吸附束缚能等于吸附热；解离吸附时，吸附束缚能则等于吸附热与分子解离热之和。

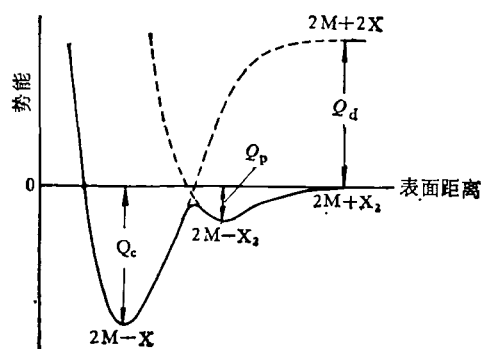


图 2 双原子分子 X_2 在金属表面 M 上吸附的势能图 (Q_c , Q_p , Q_d 分别为化学吸附热, 物理吸附势和分子解离热)

对于非活性吸附，吸附热近似为脱附活化能。 TDS 是估计脱附活化能 E_a 的常用方法。

吸附物从表面脱附的速度可用下列方程表示：

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu f(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

式中 ν 是指前因子； $f(\theta)$ 代表脱附速度与 θ 间的关系，它由脱附过程的机理决定。 对最简单的一级或二级脱附速度情况， $f(\theta)$ 等于 θ 或 θ^2 。 假定 ν , E_a 与 θ , T 无关，则当温度线性增加(即 $T = T_0 + \alpha t$)时，对于一级和二级脱附，分别有

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \left(\frac{\nu_1}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right),$$

和

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \left(\frac{\nu_2\theta_0}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right),$$

式中 T_p 是 TDS 的谱峰温度， θ_0 是起始表面覆

盖度。根据这些关系可以估计 E_a 值。

单晶表面的 TDS 表明,对同一吸附物,可能出现多峰谱,例如氢在各种钨晶面上的 TDS (图 3)。TDS 的多峰结构反映可能存在多种吸附能量束缚状态,这可能是由于表面位置的不均匀或表面吸附物之间有相互作用,所以使表面吸附位置和构型出现多样性,如图 3 所示。

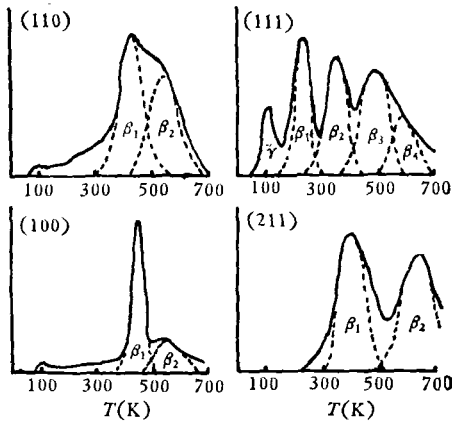


图 3 H_2 在一些钨晶面上的 TDS

脱附级数等参数的估算与实验一致,并不能作为判断脱附机理的依据。从 TDS 也不能直接得到有关吸附微观性质的结果。在现代表面物理研究中, TDS 常与一些电子谱方法相结合,成为一种估计表面与吸附物之间的束缚强度和束缚状态的方法。

根据吸附等温或等压线数据和 Clausius-Clapeyron 方程

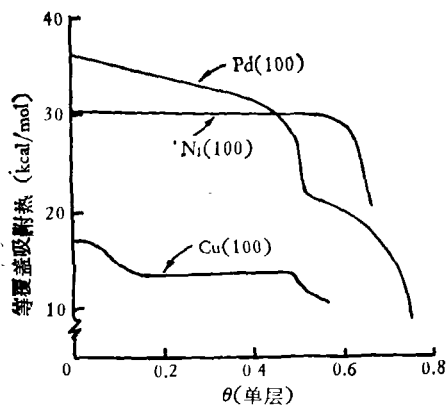


图 4 Pd, Ni, Cu(100) 上 CO 的吸附热

$$\left[\frac{d \ln p}{d(1/T)} \right]_{\theta} = - \frac{Q_{ad}}{T},$$

可得到一定 θ 值下的吸附热 Q_{ad} 。Tracy 和 Palmberg 用此法测量了 CO 在 Pd, Ni 和 Cu 的(100)面上覆盖吸附热 Q_{ad} 与 θ 的关系(见图 4)。LEED 上所得结果表明,这些体系的 Q_{ad} 随 θ 的急剧变化与吸附层结构的变化相对应。高覆盖度时, Q_{ad} 迅速下降,这是由于吸附分子间强烈的排斥作用引起的。

三、功函数的变化^[1]

电子功函数 ϕ 定义为固体费密能级和刚离开表面处的真空能级之差,即把电子从固体内部移至刚离开表面处所需的最小能量。所谓刚离开表面,是指电子的终态位置离表面的距离远大于原子尺度,但小于晶面线度大小。由于晶体表面原胞的电荷分布与体内不同,所以表面在其垂直方向上存在电偶极层,具有静电势差 $\Delta\Phi$ 。电子功函数就是电子克服其在体内时的化学势 μ 和通过表面层静电势差所作的功,即

$$\phi = e \cdot \Delta\Phi - \mu.$$

不同晶面的原子面密度不同,所以具有不同的 $\Delta\Phi$ 值,这使不同的晶面的功函数不同。假定单位表面偶极层可用有效表面偶极矩 M 表示,则

$$\Delta\Phi = 4\pi M.$$

当表面存在吸附粒子时,由于吸附粒子与表面间存在电荷转移和空间电荷重新分布,所以改变了原有的 $\Delta\Phi$ 值,使清洁表面的功函数值发生变化,即

$$\Delta\phi = 4\pi pN,$$

式中 N 是单位表面上的吸附物浓度, p 是每个吸附粒子引起的表面偶极矩的变化。如果把 p 看作是吸附粒子与表面间由于电荷转移而形成的一个偶极子,则

$$p = q \cdot d,$$

q, d 分别是偶极子的电荷和长度。此偶极矩的方向与吸附粒子和表面原子的电负性之差有关。根据吸附引起的功函数变化的大小和符

号, 可估计吸附物和表面之间电荷转移的程度和方向。

实际上吸附粒子可能是离子、共价分子、金属原子等。极性分子吸附时, 其固有偶极矩对表面功函数有影响, 而且与其在表面上的取向有很大关系, 例如 C—O 的键轴垂直或平行于表面, 对功函数的影响显然不同, 因此, 把由 $\Delta\phi$ 得到的偶极矩都看作是电荷转移并不恰当。对于金属上的气体吸附, 电荷转移通常不大, 偶极子间的静电作用较弱, 但 $\Delta\phi$ 常不与 θ 成线性关系。

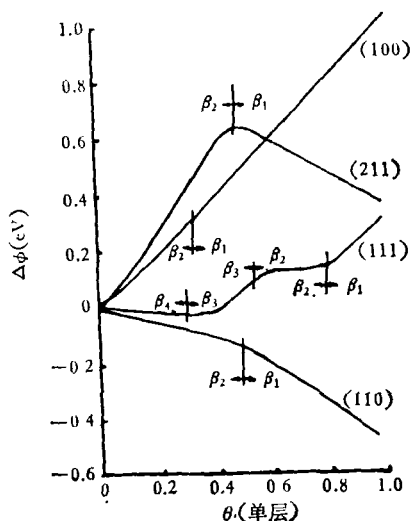


图5 一些钨晶面吸附 H₂ 的覆盖度与功函数变化的关系

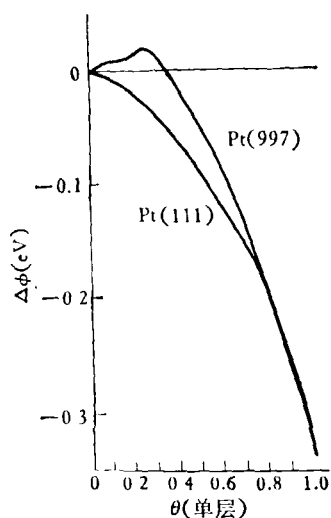


图6 Pt 平表面和阶梯表面功函数与 H₂ 覆盖度的关系

覆盖度的增加常引起吸附层结构和吸附物的吸附状态变化, 从而影响 $\Delta\phi$ 值的大小甚至符号。例如氢在钨晶面上吸附时, $\Delta\phi$ 与 θ 之间的关系(如图 5 所示), $\Delta\phi$ 的变化情况与图 3 所示的 TDS 的结果相对应。

图 6 是氢在 Pt(111) 平表面和阶梯表面上吸附时 $\Delta\phi$ 与 θ 之间的关系。由图可见, 表面缺陷等表面固有的不均匀性对 $\Delta\phi$ 有影响。

根据 Topping 提出的吸附层模型, $\Delta\phi$ 与 θ 间有下列关系^[4]:

$$-\Delta\phi = \frac{4\pi\sigma\theta\mu_0}{[1 + \alpha\Lambda\delta(\theta\sigma)^{3/2}]},$$

式中 σ 是每平方厘米表面的吸附位置数; α 和 μ_0 是吸附物的极化率和无限稀时垂直于表面的偶极矩分量; Λ 是与吸附表面几何结构有关的常数; 对于吸附层中可动的吸附物, δ 为 1, 对不可动的, 则为 $\theta^{-1/2}$ 。由 $\theta/\Delta\phi$ 与 θ 或 $\theta^{3/2}$ 间的线性关系, 可估计吸附物的极化率和垂直于表面的偶极矩分量。图 7 是 Taylor 和 Weinberg^[5] 测量 300K 时氧在 Ir(110) 面上吸附的结果。图中 θ 为 0.25 单层前后的吸附物的 μ_0 和 α 值不同, 这反映了覆盖层结构的变化。此结论与 LEED 的结果一致。

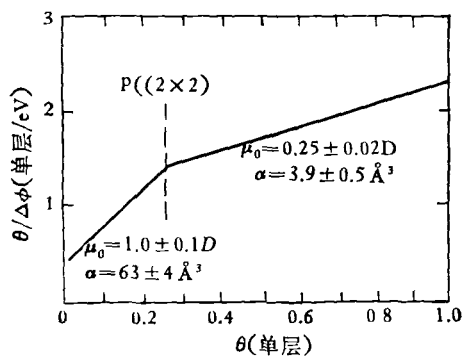


图7 O₂ 在 Ir(110) 面上吸附的 Topping 关系

四、表面吸附层的原子几何结构和吸附物的键合构型

LEED 是测定表面吸附层原子几何结构的主要方法。低能电子的散射截面大, 表面灵敏度高, 适宜用作表面结构分析, 但其多次散射效

应使衍射束的强度分析困难。不过,对大多数简单的表面结构,多次散射不影响衍射束的角分布。即使多次散射产生额外的衍射斑点,其强度也较弱,因此所得衍射图样是表面不同层的倒格子点阵的叠加。

根据 LEED 衍射束的角分布图象,已测了几百种分数单层吸附层的二维周期结构^[6]。Ertl 等^[2]把从 LEED 图样得到的吸附层结构分为下列几种类型:

1. 吸附粒子处于相同的吸附位置,其 LEED 图样呈现 2×2 和 $c(2 \times 2)$ 等简单的周期结构,称为晶格气体结构。

2. 吸附粒子不再处于局部对称性相同的位置,倾向于形成密积层,其 LEED 的结果表明,吸附粒子点阵元格的基矢不等于衬底基矢的整数倍。CO 在金属上高覆盖度吸附时,常表现出这种特征。

3. 吸附位置决定于再构后的表面结构。Pt, Ni, Si 等表面都常出现再构。由于吸附物质与衬底间的强烈作用,也可使衬底表面结构发生再构,如 N/Fe(111) 体系。

五、吸附层的电子性质^[1]

吸附原子或分子与表面间的电子转移和分布决定表面吸附键合性质。这种电荷转移与吸附原子的电离能级 I 和亲和能级 A 对表面最高占有或最低未占有能级的相对位置有关。如电

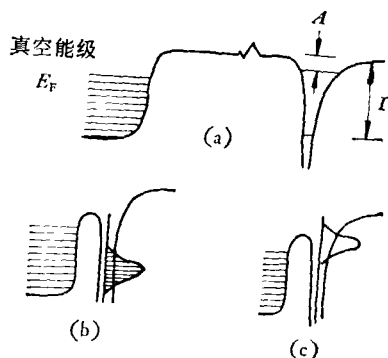


图 8 原子与金属表面作用的势能能级图示
(a) 未作用时; (b) 吸附原子能带在金属的 E_F 以下,完全占有; (c) 吸附原子能带在金属的 E_F 以上,未占有

物理

子亲和能级低于金属的费密能级,则电子从金属向原子转移,产生负吸附离子;如电离能级高于费密能级,则产生正吸附离子;如费密能级在两者之间,则吸附中性原子。由于金属和吸附原子的电子波函数交叠,在吸附过程中,吸附原子的分立能级移动并展宽为能带,电子转移和分布由吸附物能带对金属费密能级的相对位置自洽确定(图 8)。

如固体表面存在定域态,或者与吸附原子作用强烈,则吸附原子与吸附位置近邻的表面原子间可能键合形成表面络合物。例如,吸附原子能级可能与过渡金属中密集的 d 带强烈作用,形成表面络合物的分立的成键和反键能级,这些能级进一步与金属中的 s 带作用,分别展宽成相应的吸附原子的能带(图 9)。

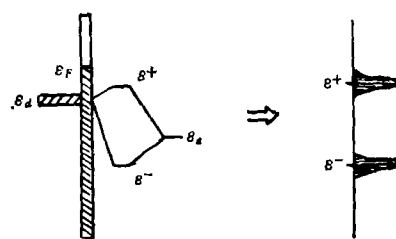


图 9 原子能级 E_a 与金属 d 带 (E_d) 作用,形成定域态

从理论上确定吸附引起的这种价电子定域态密度分布,是化学吸附理论研究的内容。从各种电子谱可取得相应的电子态密度信息。光电子发射谱 PES(主要是紫外光电子谱 UPS)、离子中和谱 INS 和场电子能谱 FEED 直接激发价带电子,这对了解吸附物的价电子成键性质和定域态密度分布特别有用。

图 10 代表吸附表面典型的 PES, INS 和 FEED 电子发射的势能图和能量分布。在电子能量分布曲线下的阴影区代表从吸附物能带发射的部分。

当金属中电子的能量与吸附原子能带的能量相同时,在强场下电子穿过表面势垒向真空发射的几率迅速增大,称为共振隧道效应。共振隧道效应与表面吸附原子的态密度分布直接有关。由于在金属费密能级以下隧道电流迅速下降,所以难以测定比费密能级低 2eV 以上的电

子能级。

UPS 是取得价电子信息的适当工具。吸附表面谱与清洁表面谱之差，反映吸附原子或分子光电子发射的特征和吸附引起衬底价电子态密度的变化。将吸附物的谱与其自由状态时

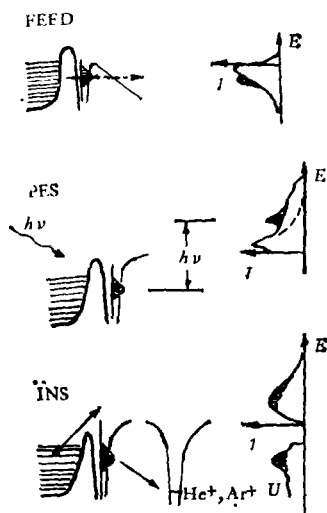


图 10 吸附表面的 FEED, PES, INS 的发射电子能量分布和势能图

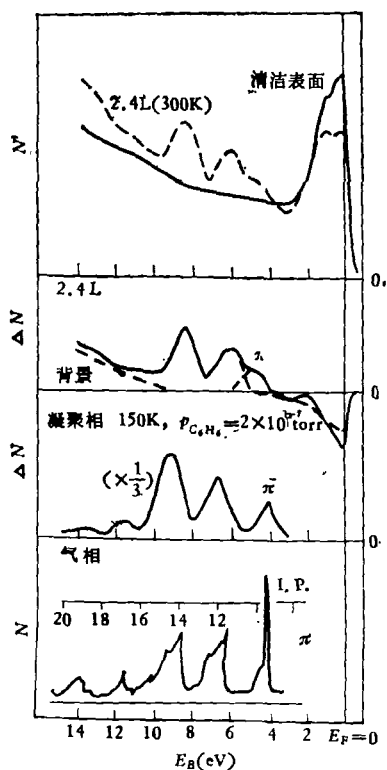


图 11 $C_6H_6/Ni(111)$ 的 UPS $h\nu = 21.2\text{eV}$

的谱比较，可了解吸附过程中吸附原子或分子的价电子状态的变化。图 11 是 Eastman 和 Demuth^[7] 测定苯在 Ni(111) 上的 UPS (图中 I.P. 为电离势)。由谱可以看出，苯吸附在 Ni(111) 上是 π 轨道与 d 带间耦合，并引起苯分子 π 电子的电离能位置移动。由谱可估计吸附键合引起的电离能位置移动的大小。

INS 的电子跃迁过程是，一个离子 (例如 Ar^+ 或 He^+) 到达金属(或半导体)表面时金属中电子通过隧道效应落进离子的未占有态，其释放的能量激发金属导带电子向真空发射。从 INS 的发射电子能量分布可了解表面或吸附物的占有态的电子分布情况。由于 INS 是双电子激发和发射过程，所以谱的解析比较复杂。INS 的取样深度只是外表面一个原子层，它对表面吸附物的电子能级结构灵敏。将 INS 和 UPS 的结果加以比较，可更清楚地了解吸附物与表面的键合状况。例如，从吸附在 Ni(100) 上的氧的 INS 和 UPS (图 12) 可见，INS 能够比 UPS 更大地降低衬底的 d 带发射。INS 在 5.5eV 处吸附氧的 O_p 峰比 UPS 强得多。 $N(E)$ 是 UPS 的光电子发射强度， $U(E)$ 是 INS 的跃迁密度，与电子的状态密度和跃迁几率有关。

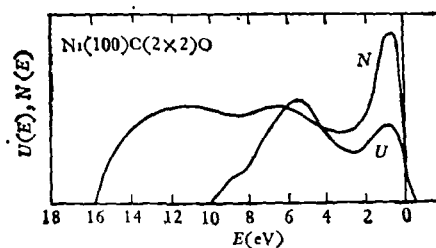


图 12 $O_2/Ni(100)$ 的 INS 和 UPS

参 考 文 献

- [1] T. N. Rhodin, D. L. Adams, Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 6A, Surfaces I, Ed: Hannay, Plenum Press, New York-London, (1976), 343.
- [2] G. Ertl, Electron and Ion Spectroscopy of Solids, Eds: L. Fiermans, J. Vennik, W. Dekeyser, Plenum Press, New York-London, (1977), 144.

(下转 698 页)