

金属银表面的氧吸附对唯象参数 a, b 影响*

刘扬华 李 乐 陈 湛 王文澄 郑家骝

(复旦大学物理系, 上海 200433)

提 要

本文报道了在超高真空环境下用光学二次谐波方法研究氧在多晶银表面的解离过程。实验表明, 氧的吸附对表面非线性电流即对描述非线性电流的唯象参数 a, b 有很大影响。文中采用一个简单的模型来描述这种影响, 模型与实验结果符合较好。

关键词: 二次谐波, 吸附, 唯象参数。

一、引 言

金属表面的光学二次谐波(SHG)由三个非线性电流产生^[1], 一个是在趋肤深度附近的体电流, 另外两个是平行于表面和垂直于表面的非线性电流。Rudnick 和 Stern^[2]在1971年提出了用唯象参数 a, b 分别衡量垂直于表面和平行于表面的面电流强度。在实验测量时, 不同的实验条件测得的 a 值不同^[3~5]。真空镀膜的棱镜膜界面在大气中测量发现, a 为 0.9, 而在超高真空环境下测的 a 为 -9。作者认为这是由于环境变化引起的。在超高真空条件下, 表面是清洁的, 没有分子吸附于表面; 但在大气情况下, 分子在表面的吸附总是存在的。吸附的分子会引起银表面电子密度的变化^[6], 从而引起非线性电流即 a, b 参数的变化。本文报道了用氧吸附及其解离来研究这种影响。并解释了上面提到的 a 值测量上的差异。

氧与银表面的相互作用的研究在表面催化工业中具有广泛的应用背景和使用价值, 对氧、银间的相互作用, 曾做过许多研究^[7, 8], 实验发现当银表面温度低于 175K 时, 氧的吸附是分子状态, 当温度升高到 350K 以上后, 吸附于表面的氧全部变成原子态氧。从氧与银表面的电子交换来看, 原子态的氧从表面获得电子使银表面电子密度下降。而分子态氧与银表面作用存在两个过程: 一个是银表面向分子态氧提供电子使表面电子密度下降; 另一过程是分子氧的填满的轨道向银表面反馈电子使银表面电子密度上升。实验发现后一过程较前一过程占优, 因此, 本文采用氧吸附作为研究对象, 这样可以通过氧的温度解离过程探测到银表面作为电子接收者到电子提供者的变化过程。实验发现, 这一过程中唯象参数 a, b 分别从 -14.9, -1.84 变到 -3.8, -0.3

二、理 论

金属表面的光学二次谐波与光的入射光强, 入射角度及金属自身的光学性质有关。如

收稿日期: 1990年10月16日; 收到修改稿日期: 1990年11月26日

* 本工作得到国家科学基金的支持。

果入射光以 P 偏振入射, 入射角度为 θ , P 偏振的入射场强为 E_P^ω , 则在光的反射方向上二次谐波场强 $E_P^{2\omega}$ 为^[5,6,10]

$$E_P^{2\omega} \propto \{2a\varepsilon(2\omega)\sin^2\theta - 4b[\varepsilon(\omega) - \sin^2\theta]^{1/2}[\varepsilon(2\omega) - \sin^2\theta]^{1/2} + \varepsilon(\omega)\}(E_P^\omega)^2, \quad (1)$$

式中 $\varepsilon(\omega)$, $\varepsilon(2\omega)$ 分别为金属银在光频为 ω , 2ω 处的介电常数。对简单金属, 晶格势场的变化比较平缓, 所以用均匀的正电荷背景来代替正离子晶格, 称为胶体模型, 在胶体模型中垂直和平行表面的二阶非线性电流 j_{2z} , $j_{2\parallel}$ 分别表述为^[1,2]

$$j_{2z} = -\frac{ie\omega_P^2}{8\pi m\omega^3}(E_{1z}^\omega)^2 \cdot a, \quad (2)$$

$$j_{2\parallel} = -\frac{ie\omega_P^2}{4\pi m\omega^3}E_{1z}^\omega E_{1\parallel}^\omega \cdot b, \quad (3)$$

式中 ω_P 为金属银的体等离子体振荡频率, e , m 为电子的电荷及质量, ω 为入射光场的频率, E_{1z} , $E_{1\parallel}$ 分别是入射光场在金属界面内垂直于表面和平行于表面的分量。参量 a , b 是无量纲常数, 用以衡量表面电流 j_{2z} , $j_{2\parallel}$ 的强度。

在本文的实验中, 由于银表面存在吸附分子或原子, 光学二次谐波信号来自三部分^[11]: 一部分是银表面本身的信号, 第二部分是银表面与被吸附的氧单层电子交换相互作用而引起, 第三部分是吸附层自身的二次谐波信号。由于被吸附的物质是氧, 氧吸附层本身是中心对称的, 其二次谐波在偶极近似条件下为零, 可忽略这部分贡献。这样只有两部分对二次谐波有贡献。由于体电流密度由体介电性质决定, 氧在银表面的吸附不会改变它, 因此, 第二部分贡献来自氧吸附层与银表面电子交换引起表面非线性电流的变化。

氧在银表面的吸附导致银表面电子密度发生变化, 电子密度的变化引起表面电流变化。从以前实验知道, 垂直于表面的表面电流对原子, 分子的化学吸附非常敏感。当金属表面从吸附物接收电子时, 垂直于表面的电流密度 j_{2z} 将变大, 测得的二次谐波增加^[6,12,13], 而当金属表面提供电子给吸附物时, j_{2z} 下降, 测得的二次谐波信号随之下降^[14,15], 对于平行于表面的表面电流 $j_{2\parallel}$, 以前大多数研究者认为其不变^[1,3,6]。作者认为 $j_{2\parallel}$ 也会随着吸附而变, 因为吸附会导致表面状态(如表面电子密度及其分布)的变化, 表面状态变化同样会引起 $j_{2\parallel}$ 变化。特别是当表面提供电子给吸附物时, 表面电子密度下降, 同时在表面形成电子势垒, 这些势垒会对表面电流散射, 使其减小。从以上讨论可得到, 表面吸附引起 j_{2z} , $j_{2\parallel}$ 变化, 从(2)式、(3)式知, 表面电流的变化由描述表面电流的各项引起, 而 ω_P 是体等离子体振荡频率, 吸附不会引起它的变化, 所以仍可用系数 a , b 的变化来描述这种变化, 而不改变(2)式、(3)式对电流的描述。这样 b 也就不再限定在 $|b| \leq 1$ 范围之内。

对氧在银表面的温度解离过程, 可以假定分子氧的覆盖度(θ_m)随温度的变化率是线性的:

$$\frac{\partial\theta_m}{\partial T} = -C^m\theta_m, \quad (T \geq T_0) \quad (4)$$

式中 C^m 为温度变化常数, $T_0 = 175 \text{ K}$ 为分子氧开始解离的温度, 积分(4)式可得:

$$\theta_m = \theta_m^0 e^{-C^m(T-T_0)}. \quad (T \geq T_0) \quad (5)$$

对解离的过程作一个简化考虑, 设初始时分子氧在银表面饱和吸附, 升温后, 分子氧开始分解, 每一个分子氧会导致两个原子氧的产生, 由于原子氧与表面的结合能比分子氧与表面结合能大, 分解出的原子氧会挤走邻近吸附位的一个分子氧, 使其脱附, 吸附位被原子氧

占据。从总体上看,每分解一个分子氧相当于导致两个分子氧消失,相应出现两个原子氧。该过程不断进行,直到分子氧分解完毕。这样从宏观上考虑,分子氧和原子氧的覆盖度变化应有相同的温度变化常数,而银表面的吸附位在原子氧脱附前总被占满。由上面这些分析我们得到原子氧覆盖度

$$\theta_o = \theta_s - \theta_m, \quad (6)$$

式中 θ_s 为饱和覆盖度, $\theta_s = \theta_m^0$ 。

银表面电子密度的表观变化由分子氧提供的电子和原子氧得到的电子来决定,表面电子密度的变化决定了电流密度的变化。综合上述并利用(2)式、(3)式经简单推导可以得到:

$$a = C_1 \exp[-O(T - T_0)] + C_2, \quad (T \geq T_0) \quad (7)$$

$$b = C_3 \exp[-O(T - T_0)] + C_4, \quad (T \geq T_0) \quad (8)$$

式中 C_1, C_2, C_3, C_4 为比例常数, $O = O^m$, 把(7)式、(8)式代入(1)式,进行数据拟合就可得到 a, b 随温度变化的结果。

三、实 验

实验是在一个标准的超高真空室中进行的。真空室的背景气压为 3×10^{-10} Torr, 真空室的详细描述及光学二次谐波测量装置图在另一篇文章中已做说明^[9]。

实验中用的样品是纯度为 99.99% 的多晶银,被精心抛光之后安装在超高真空室五维调节架上,样品的温度可在 120K 到 400K 之间变化。银表面首先用 Ar^+ 枪射半小时之后升温到 400K, 并保持在此温度几小时,这个过程重复几次,表面上的杂质大多数被第一次 Ar^+ 枪轰击清除。接下来的升温过程使表面下面的杂质迁移到表面上而被下一次 Ar^+ 枪轰击清除。

光学测量系统是采用调 Q 的 YAG 激光器输出的基频光 $1.06 \mu m$, 此光以 45° 的入射角入射到多晶银表面为了避免激光引起的氧从银表面的脱附,激光脉冲的光强被限制在 $< 2 mJ/mm^2$, 在这样的光强下,能在光的反射方向上测量到足够强的二次谐波信号。

实验过程如下, 首先把已清洁好的银表面降温到 120K, 然后再把 $^{16}O_2$ (纯度为 99.95%) 经针阀放入超高真空室, 氧的气压为 7×10^{-5} Torr, 当氧的暴露量为 $3 \times 10^{-5} L$ ($1L = 10^{-6} Torr \cdot second$), 吸附达到饱和, 也就是二次谐波达到稳定。最后启动泵抽去残余的氧气, 加热银表面, 升高表面温度, 同时记录光学二次谐波信号, 升温速度为 $0.04 deg/sec$, 以保证每点都有足够多的激光脉冲被平均, 消除由于光强不稳定造成的影响。图 1 就是光学二次谐波随温度变化的曲线。

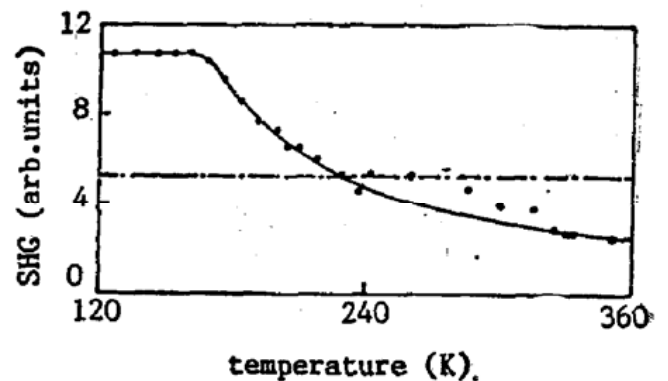


Fig. 1 SHG signal intensity of an oxygen-covered silver surface as a function of temperature. The solid squares are the experimental data, the solid line is the fit, and the dashed dotted line represents the SHG intensity from a cleaned smooth Ag surface

四、讨 论

从图 1 可看出,当银表面温度低于 175K 时,氧以分子态吸于银表面,二次谐波信号为一常数。从 175K 到 330K,分子态氧逐渐解离,原子态氧在银表面出现,二次谐波逐渐减小,当温度高于 330K 后,所有的吸附分子态氧都解离成原子态氧吸附于表面。当温度为 $T_1=230\text{K}$ 时,所测得的二次谐波信号与光滑清洁银表面的信号相等,这一温度对应于净的零电子交换,也就是分子氧提供给银表面的电子与银表面提供给原子氧的电子相同,这样在银表面温度为 230K 时,唯象参数 a, b 应等于光滑银表面的值,即分别为 $-9, -1^{[5]}$ 。利用此值代入 (7), (8) 式得:

$$a = C'_1 \{ \exp[-C(T-T_0)] - \exp[-C(T_1-T_0)] \} - 9, \quad (9)$$

$$b = C'_2 \{ \exp[-C(T-T_0)] - \exp[-C(T_1-T_0)] \} - 1, \quad (10)$$

式中 C'_1, C'_2 为比例常数。把 (9), (10) 式及 $s(2\omega) = -11.9 + i0.33, s(\omega) = -67.07 + i2.44^{[1]}$ 代入式 (1), 并对实验结果进行最小二乘法拟合,得到:

$$C'_1 = -13.0, C'_2 = -1.84, C = 0.011. \quad (11)$$

把 (11) 式代入 (7), (8) 式就得到 a, b 随温度变化情况:

$$a = -13.0e^{-0.011(T-175)} - 1.9, \quad b = -1.84e^{-0.011(T-175)}. \quad (12)$$

这样就得到分子态氧在银表面的解离温度: $T = (1/C) + 175 = 265\text{K}$, 即在 265K 时, 只有 $1/e$ 的分子态氧还未解离。这一结果与以前的研究结果相符^[10]。实验的重复率很好, 重复测量发现参数 a, b 的误差在 10% 以内。

图 2 是唯象参数 a, b 随温度的变化曲线。从图 2 可看出, $-b$ 值比 $-a$ 值小得多, 但从计算中发现, 两者对二次谐波变化都有贡献, 从贡献大小来看并不能忽略 b 值变化的影响。

从图 1 中理论曲线与实验数据基本符合较好, 但在温度 250K 附近, 理论与实验数据有偏差。这种偏差可能是由于模型过于简单, 没有考虑

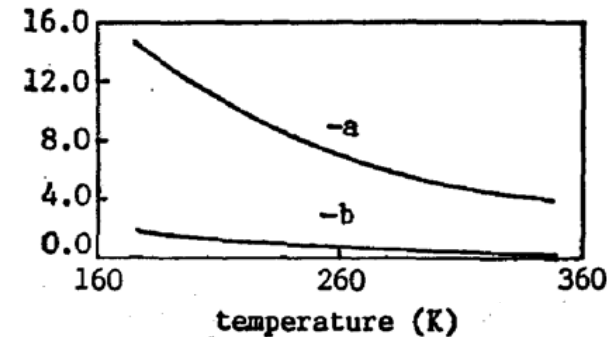


Fig. 2 Parameters a and b versus the silver temperature during the dissociation of molecular oxygen as a function of temperature

考虑电子在表面运动时可以穿过吸附分子在表面形成的势垒。当温度从 250K 再升高时, 由于吸附的原子态氧在表面形成的势垒连在一起变宽, 这种穿透效应变弱, 所以在高温区理论曲线与实验又符合较好了。利用 (12) 式, 还可得, 当银表面的吸附物全为分子氧时, $a = -14.9, b = -1.84$; 而当吸附物全为原子态氧时, $a = -3.8, b = -0.3$, 从这一结果可以得到结论: 在大气情况下测量的 a 值(即使是在高真空中镀膜)会由于吸附分子的作用而偏离在超高真空环境下测量的值。而在空气中由于氧, 硫和碳的作用, 会使银表面状态发生变化, 影响到 a, b 值的测量。

在超高真空环境下对氧在银表面的温度解离过程的研究表明, 表面非线性电流, 不论是垂直于表面还是平行于表面都会由于氧的吸附而发生变化, 这一结论对在空气中测量 a 值与在超高真空环境下测量 a 值之间的偏差做出了解释。当然, 理论模型还只是一个简单模

型,还有待进一步完善。

致谢: 这一工作无论是在实验还是在论文写作过程中都得到了章志鸣教授, 王之江教授的精心指导, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. E. Sipe and G. I. Stegeman; «in *Surface Polariton*, edited by V. M. Agranovich and D. L. Mills» (North-Holland Publishing Co. 1982), 662~699.
- [2] J. Rudnick, E. A. Stern, *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4**, No. 12 (Dec), 4274~4290.
- [3] J. C. Quail, H. J. Simon; *Phys. Rev. (B)*, 1985, **31**, No. 8 (Apr), 4900~4905.
- [4] R. Murphy, M. Yeganeh *et al.*; *Phys. Rev. Lett.* 1989, **63**, No. 3 (Jul), 318~321.
- [5] 郑万泉, 李乐, 董抒雁, 章志鸣; «光学学报», 1989, **9**, No. 2, 186~189.
- [6] A. Liebsch; *Phys. Rev. (B)*, 1989, **40**, No. 5 (Aug), 3421~3424.
- [7] Li Le, Liu Yanghua, *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1989, **40**, No. 15 (Nov), 10100~10104.
- [8] B. A. Sexton, R. J. Madix; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, No. 2, (Dec) 294~297.
- [9] Li Le, Liu Yanghua *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1989, **39**, No. 12 (Apr), 8728~8731.
- [10] T. F. Heinz; *Ph. D. thesis*, University of California, Berkely. (1982), 8~20.
- [11] P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen; *Phys. Rev. (B)*, 1987, **35**, No. 9 (Mar), 4420~4426.
- [12] H. W. K. Tom, C. M. Mate *et al.*; *Surf. Sci.* (1986), **172**, No. 2 (Jul), 466~476.
- [13] K. J. Song, D. Heskett *et al.*; *Phys. Rev. Lett.* 1988, **61**, No. 12 (Sep), 1380~1383.
- [14] Y. R. Shen; *J. Vac. Sci. Technol. (B)*, 1985, **3**, No. 5 (Sep/Oct), 1464~1466.
- [15] H. W. K. Tom, C. M. Mate *et al.*; *Phys. Rev. Lett.* (1984), **52**, No. 5 (Jan), 348~351.
- [16] Bao Xinhe, Dong Shuzhong *et al.*; *Surf. Sci.*, 1988, **199**, No. 3 (Jun), 493~506.

Phenomenological parameters a and b at Ag surfaces affected by the adsorption of oxygen

LIU YANGHUA, LI LE, CHEN ZHAN, WANG WENCHENG AND ZHENG JIARAO

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 16 October 1990; revised 26 November 1990)

Abstracts

In this paper, we report the study of adsorption and dissociation of oxygen on a polycrystalline Ag surface by means of optical second-harmonic generation (SHG) in a Ultra-high vacuum. From the experimental results, we find that the nonlinear surface currents is affected by adsorption of oxygen, and this is reflected on the change of parameters a and b . A simple model is used to fit the experimental results and is in good agreement with the experiment.

Key words: SHG, adsorption, phenomenological parameters.