

Raman-STM 联用系统及其初步实验*

田中群 李五湖 穆纪千 毛秉伟 陈捷光^{..}

卓向东 郑炜^{..} 王铎 颜恩柔

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室化学系, 厦门 361005)

(** 厦门大学科学仪器系, 厦门 361005)

关键词: 拉曼光谱, 扫描隧道显微技术, 联用系统, 固 / 液界面, 电化学

研究固 / 液界面体系的传统方法主要以电信号为激励和检测手段, 已不能适应日益扩大的研究对象和深入至微观研究的要求, 许多采用电子束或离子束作为入射源的表面技术由于工作在高真空条件下也难以原位 (*in situ*) 研究固 / 液体系. 由于光束容易穿过固 / 液体系的溶液层或具有光学透明的固体电极材料, 八十年代以来以光 (尤其是激光) 作为激励和检测手段的研究方法日益受到重视^[1], 目前已开展的工作包括光电流 (电压、电容) 谱、光发射电流谱、光声 (热) 谱、反 (透) 射谱、全息谱、瑞利散射、(超) 拉曼散射、二次谐波 (SHG) 以及和频 (SFG) 研究^[2]. 扫描隧道显微技术 (STM) 是发展迅速且具有广阔前途的表面科学新技术^[3], 它与激光拉曼光谱 (主要是表面增强拉曼散射 (SERS)) 技术是进行原位研究固 / 液界面的两种重要谱学技术, 二者不但受溶液相的干扰远小于其他谱学技术 (如 IR、ESR 等), 且基本为互补关系, 即 STM 主要研究固体一侧的微观形貌如原子排列结构^[4], 拉曼 (SERS) 光谱则主要研究溶液一侧的吸附 (反应) 物种的分子结构和取向及其与固体表面的相互作用. 还应指出, STM 实际上测量的是表面电子态密度, 对于具有多组分的复杂表面, 需要用扫描隧道谱 (STS) 鉴别表面的化学组成和成键状态等细节方可较准确地解析 STM 图象, 但是 STS (如分子振动隧道谱) 一般需要在低温条件下获得而不适于固 / 液体系研究, 研究分子振动的拉曼光谱在此方面则具有优势. 将这两种技术联用, 可实时原位地研究固体表面的各种复杂的吸附 (反应) 活性位、SERS 活性位和表面络合物的微观结构, 特别是研究在不同电化学条件下结构与活性的关系, 可从分子 (原子) 水平上深入了解固 / 液界面的结构与反应机理, 因此该联用系统的优越性是十分明显的. 尽管近年来 STM 与 IR^[5]、Raman^[6]、LEED^[7]、RBS^[8] 等各种谱学技术相结合研究各种表面 (界面) 体系已成为一重要发展趋势, 然而这些研究皆非实时联用, 研究过程中一般需将 STM 样品转移至其他仪器的样品室中. 目前除建立 STM-扫描电子显微镜 (SEM)^[9] 和 STM-荧光显微镜^[10] 联用系统, 其它联用系统尚未见报道. 这主要因为 STM 测试极

1994-08-29 收到初稿, 1994-10-13 收到修改稿. 联系人: 田中群. * 国家教委优秀青年教师基金资助项目

易受机械、热和电干扰，且各类谱学仪器较庞大复杂，建立进行实时研究的联用系统难度大。本研究小组利用激光光纤技术成功地建立了 Raman-STM 实时联用测试系统，并进行了初步测试。

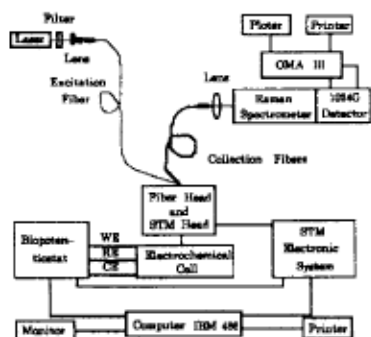


图 1 Raman-STM 联用系统示意框图
Fig.1 Schematic diagram of the combined system of Raman spectroscopy and STM

Raman-STM 联用系统的示意框图如图 1 所示，拉曼谱仪和 STM 仪分置相邻的实验室。Jobin Yvon 的 S3000 型拉曼谱仪配置了 EG&G 的光学多道分析仪 (OMA III)，Coherent 的 Innova 200 型氦离子激光器提供波长为 514.5 nm 的激光通过 12 米长的入射光纤后聚焦照射到 STM 针尖所处的样品表面上，到达样品的激光功率可依所研究体系而调整，一般约为 70 mW。联用的电化学 STM (ECSTM) 仪为自行研制，由可与光纤探头匹配的特制 STM 探头、电子控制系统、计算机控制系统和可独立调节样品电极电位及隧道偏压的双恒电位仪等部分组成。

建立该联用系统的主要难题是入射激光引起 STM 探针以及样品等发热而导致 STM 测试的不稳定性甚至不可行性。应指出，虽然在具有皮秒时间分辨的超快 STM 技术中也引入了脉冲激光，由于其功率较低且不直接照射于 STM 针尖上，因此影响不大^[11]。常规色散型拉曼谱仪记录谱图的时间为几至几十分钟且所需激光功率较高，显然不适应于实时联用测试。为此选用配置光学多道分析仪的摄谱型拉曼光谱仪在零点几秒至几秒内摄取样品的拉曼谱，既较好地避免了 STM 测试中的热不稳定性，又使得 STM 和拉曼光谱测试可以基本同时进行，从而实现两种技术的实时联用测试。由于光纤的采用及 STM 探针十分接近样品表面，皆影响了拉曼信号的收集效率，且摄取拉曼谱时间很短，会进一步影响谱图的信噪比，因此提高检测拉曼信号灵敏度也是联用成败的关键之一。为增大拉曼信号的收集立体角，采用前端各装着微自聚焦透镜的五根光纤作为收集光纤组，将其与入射光纤皆固定环绕于半圆盘状的光纤探头部件上，通过安装在放置 STM 探头的平板上的微调机构操作光纤探头逼近或远离 STM 探针与样品，由此避免将光纤探头直接固定(接触)于 STM 探头所引起的机械和振动方面的干扰。实验时各光纤接近并环绕 STM 探针和样品，样品的散射光收集汇聚后经光纤引至拉曼实验室，再经特制耦合镜系统引入谱仪狭缝。有关联用系统的仪器细节将另文发表。

联用系统的可行性实验选用 Ag 作研究电极，Ag/AgCl 为参比电极。为获得表面增强拉曼散射 (SERS) 信号，Ag 电极首先在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液中进行电化学氧化还原 (ORC) 预处理，然后转移到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaSCN + $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 体系中进行原位 ORC 粗糙化处理，使之具有较强的 SERS 活性。然后对该电极进行 STM 和拉曼实时联用测试，控制电极电位为 -0.2 V ，STM 测试的主要条件为： $I_t=1 \text{ nA}$ ， $V_{\text{bias}}=-20 \text{ mV}$ (样品相对针尖)。记录每幅 STM 图所需时间为 103 秒。图 2(a) 是在进行 STM 测试同时所获得的

SERS 谱图, 2114 cm^{-1} 谱峰为以 S 端吸附于电极表面 SCN^- 的 CN 伸缩振动峰. 入射激光的照射时间 (即拉曼谱测试时间) 为 5 秒. 从图 2(b)-(d) 可知, 拉曼测试前后的 STM 图象基本可以重现 (漂移为 5% 以内), 说明在该条件下进行拉曼测试时激光照射对 STM 测试的影响较小, 有关入射激光所造成的热干扰的系统实验正在进行中.

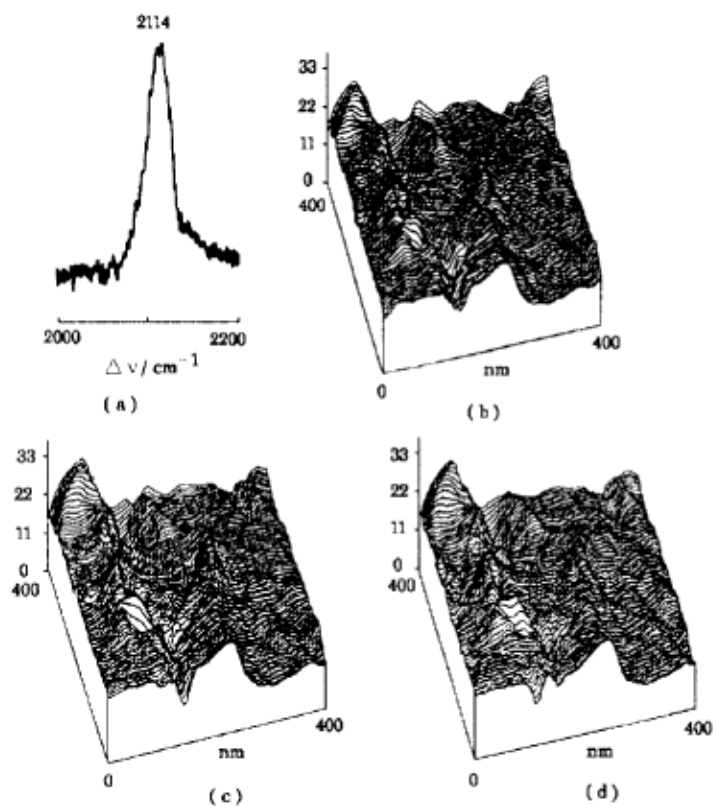


图 2 经 ORC 处理的银电极上吸附物种的拉曼光谱图和该电极表面的 STM 图象

Fig.2 SERS spectrum of SCN^- adsorbed on Ag electrode

(a) and STM images of the electrode recorded before the Raman measurement (b) during the Raman measurement (c) and after the Raman measurement (d) $I_t = 1\text{ nA}$, $V_{\text{bias}} = -20\text{ mV}$, $E = -0.2\text{ V}$

以上初步实验结果表明, Raman-STM 联用系统用于实时原位研究固 / 液界面体系是可行的. 还应指出, 该联用系统也可用于研究气 / 固体系, 并且较易发展成为 STM 与其他一些激光光谱技术或光电化学方法实时联用 (甚至为多技术联用) 的各类系统, 将为表面科学研究提供一种新方法.

致谢: 本工作得到谢兆雄、任斌、许水电、胡文云、廖远瑛等大力支持, 谨表衷心感谢.

参 考 文 献

- 1 田中群, 孙世刚, 罗 瑾, 杨 勇. 物理化学学报, 1994, 10(9): 860
- 2 Abruna H D. *Electrochemical Interfaces: Modern Technique for In situ Interface Characterization*, New York: VCH, 1991
- 3 白春礼, 扫描隧道显微技术及其应用, 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- 4 毛秉伟, 化学通报, 1991, 6: 13
- 5 Stuhlmann C, Villegas J, Weaver M J. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 219(3-4): 319
- 6 Sakamaki K, Itoh K, Fujishima A, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, A8(1): 525
- 7 Barbieri A, Jentz D, Materer N, et al. *Surf. Sci.*, 1994, 312:10
- 8 Nielsen L P, Stensgaard I, Legsgaard E, et al. *Surf. Sci.*, 1994, 307-309: 544
- 9 Golubok A O, Timofeev V A. *Ultramicroscopy*, 1992, 42B: 1558
- 10 Putman C A J, Hansma H G, Gaub H E, et al. *Langmuir*, 1992, 8:3014
- 11 Nunes G Jr, Freeman M R. *Science*, 1993, 262:1029

A Combined System of Raman-STM and Preliminary Tests

Tian Zhongqun Li Wuhu Mu Jiqian Mao Bingwei Chen Jieguang* Zhuo Xiangdong
Zheng Wei* Wang Duo Yan Enrou

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005 * Department of Scientific Instruments, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A combined system of Raman spectroscopy and STM has been set up, which enables the two techniques to *in-situ* study electrochemical interfaces simultaneously. An optical fiber head carrying one excitation fiber and five collection fibers can be adjusted to approach to an advanced originally designed STM unit so that the STM tip above the sample electrode are surrounded by the six fibers. The strong thermal interface by the laser illumination was avoided with the short acquisition time for SERS measurements by using optical multichannel analyzer. In-situ SERS spectrum of SCN^- adsorbed on Ag electrode surface has been simultaneously recorded during STM imaging. The STM imaging taken before, during and after the SERS measurements have drifted from each other within 5%, which shows that the combined system is of satisfied over all stability.

Keywords: Raman spectroscopy, Scanning tunneling microscopy, Combined system, Solid/Liquid interface, Electrochemistry