

O_2 的化学吸附对 $2H-MoS_2(0001)$ 清洁表面和离子溅射表面电子 结构的影响

胡永军 林彰达 王昌衡 谢 侃

(中国科学院物理研究所)

1985年1月4日收到

提 要

利用低能 $N^+(0.5\text{keV})$ 离子轻微轰击 $2H-MoS_2(0001)$ 清洁表面,从 UPS(He I, He II) 得到 d 电子峰向 E_F 移动,价带顶出现明显的“肩膀”或带尾,它随轰击时间的增加而增强,同时使 d_{z^2} 带变宽. UPS 的结果表明,这种表面在室温下有明显的 O_2 吸附活性, O_2 吸附后这个肩膀明显下降. 结合 XPS, AES 和 LEED 的研究,我们认为这个“肩膀”态与次表面原子层的 Mo 原子的 d 电子的暴露和最表面原子层 s 原子空位缺陷的产生有关. 这些新的表面电子态与加氢脱硫 (HDS) 催化活性中心有密切的关系.

由于化工工业方面的重要应用,加氢脱硫催化剂 (HDS) 的活性成分的化学研究这几年有较为广泛的发展^[1]. 目前多数人认为 HDS 催化剂的活性成分是 MoS_2 , C—S 键较容易在类似层状化合物的边缘区域破裂^[2],因此直接研究层状 MoS_2 的边缘成分是很有意义的. 由于层状化合物单晶 $2H-MoS_2$ 解理面是比较完整有序、化学正分,它的边缘区域很薄,要获得边缘成分密度较高的表面是相当困难的.

一种研究的途径是 Salmeron 等人^[3]最近采用 LEED, AES 和 TDS 研究了 Mo(100) 表面硫亚单层覆盖对 HDS 化学活性的影响. 他们发现当 S 原子的覆盖系数 θ_s 变化时,表面化学活性也明显改变. 本文的工作是选用具有一定的择优溅射的低能离子 ($N^+, 0.5\text{keV}$) 短时间轰击解理面 $MoS_2(0001)$, 改变 MoS_2 的表面成分和 Mo—S 键,特别是造成表面 S 空位欠缺 (deficiency), 可以得到与 Mo(100) 吸附 S 原子相反的过程,在几何结构上与 MoS_2 边缘成分更为接近. 我们特别把注意力集中在 O_2 吸附过程中这种表面电子结构的变化,因为 HDS 的活性可利用 O_2 作为探针气体 (probe molecule)^[4]; 同时利用 XPS, AES 和 LEED 研究这种表面的原子排列和缺陷分布以及表面的化学价态,有助于进一步探讨催化过程的机理.

一、实验条件和样品的制备

我们使用的测试仪器是 VG 公司的 ESCA-LAB-5. 它的主分析室装有 UPS, XPS,

AES 和 LEED, 背景压强为 $3-8 \times 10^{-10}$ Torr. UPS 采用 Ni 标样定标, 半球型能量分析器 E_F 绝对误差 < 0.2 eV; XPS 选用 $MgK\alpha$ (1253.6 eV), 自然线宽为 0.6—0.7 eV, Ag 标样 $KE 3d_{5/2}$ 为 885.6 eV, 半高宽 (FWHM) 为 1.18 eV.

O_2 的吸附是在室温下进行的, 选用高纯氧气 (99.99%) 经过 LN_2 冷阱后逐渐气化的方法再次纯化. O_2 吸附时样品的 O_2 压强为 $10^{-7}-10^{-6}$ Torr. 高纯 N_2 (99.999%) 经过 LN_2 冷阱纯化后通过泄漏阀放入离子枪, 离子枪能量调整到 0.5 keV.

样品是天然的 $2H-MoS_2$ 单晶解理获得的.

二、 $2H-MoS_2(0001)$ 清洁表面和 O_2 的吸附

在空气或干燥 N_2 中解理的 $MoS_2(0001)$ 样品送入主分析室后就可用 LEED 观察到较好的电子衍射图象, 斑点呈六度对称, 这与体内 X 射线分析的结果是一致的. 我们用 XPS, AES 对样品进行检测时, 发现还有少量 C, O 的污染. 在超高真空系统 (UHV) 中经过 450—500°C 约半小时热处理后, 我们得到 XPS, AES 测得的 C, O 峰几乎在噪声之下. 这时, LEED 呈现更加清晰的斑点. 图 1 是我们得到的清洁表面 $2H-MoS_2(0001)$ 的 UPS (He I, He II) 及 XPS ($MgK\alpha$) 的价带谱.

对于这个表面, UPS (包括 ARUPS) 的研究和体内能带计算的理论工作报告较

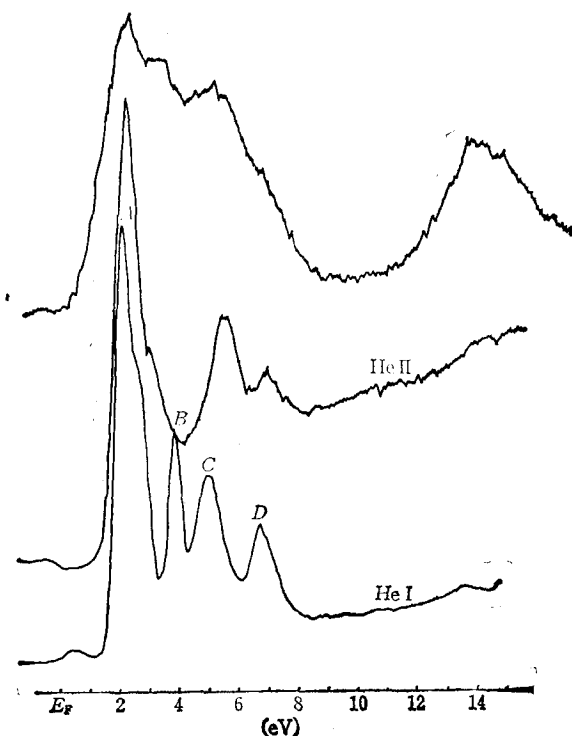


图 1

表 1 (单位: eV)

峰 位	A A'	B' B	C_1 C_2	D
M-S	-2.5	-3.3 -3.8	-5.2 -5.9	-7.2
W	-2.1 (-2.5)	-3.3 (-4.0)	-4.7 -5.4 (-5.3)	-6.8
本文	-2.2 (-2.6)	-4.0	-5.2 (-4.9, -5.3)	-6.8

多^[5-7]. 我们把文献[5,6]的实验结果(简称为 M-S, W)及我们的 UPS (He I) 的结果列在表 1, 以 E_F 为零点.

2H-MoS₂ 晶体结构是高度各向异性的, 这一点在它的价带结构中也明显有所反映. A 峰的主要贡献是 Mo4d_{z²} 电子, B, C, D 是 Mo4d—S3p 带, 其中 S3p 的成分比较大^[8]. 我们的结果与 Williams 1981 年发表的同步辐射的研究工作(光子能量为 30—40eV, 60—150 eV) 非常接近^[8]. 他们的结果表明, 这四个峰的类型原子性各保留有一定的比例. 利用光离化截面的 Cooper 极小效应(1962), 可以计算出 Mo4d 电子和 S3p 电子的光离化截面的 Cooper 极小值分别在 $h\nu \sim 100\text{eV}$, 35—40eV^[8]. 我们从 UPS He II 与 He I 谱的比较中发现, He II 谱($h\nu 40.8\text{eV}$) 的 B, C, D 峰比 He I 谱明显下降, 其中 B 峰下降的趋势最大. 从 Cooper 极小效应来推断, 这个峰 S3p 电子类原子性(局域性)成分较高. 最近的 X 射线发射谱(XES) 和自洽势计算表明^[9], 这个峰的成分主要是 S3p_z 电子, 从 2H-MoS₂ 晶格结构来考虑, S3p_z 电子主要对层间的 Van der Waals 键有贡献, 它的轨道比较接近类原子.

当此清洁表面吸附 O₂ (5L, 35L, 135L) (图 2), 不管是 UPS He I 谱, 还是 He II 谱都没有观察到明显的变化,

XPS 表明 O(1s) 峰(解理后进样时氧污染峰为 532.5eV) 也没有明显上升(实际上, UPS

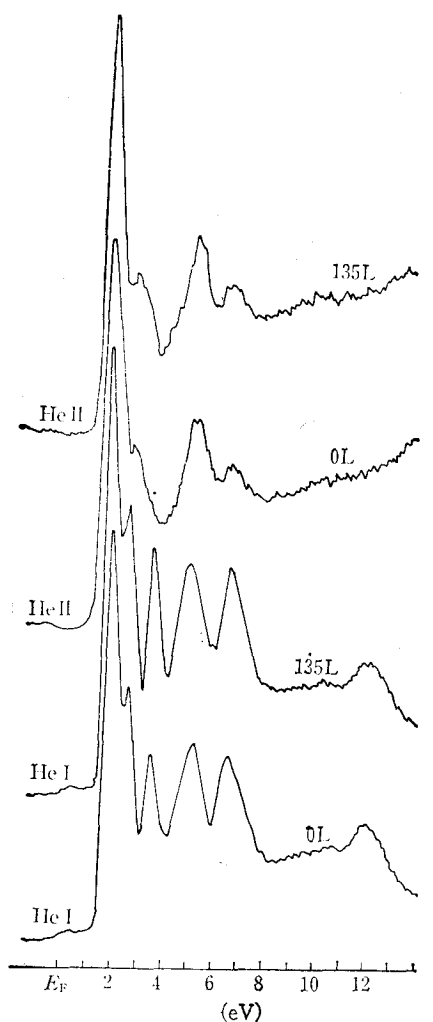


图 2 清洁表面 2H-MoS₂ (0001) O₂ 吸附(室温) 的 UPS (He I, He II) 谱

比 XPS 对表面更灵敏^[10]); LEED 呈现的六度对称的图象仍很清晰, 没有再构出现, 说明完整正分的 MoS_2 表面对 O_2 没有活性.

三、离子溅射表面的获得和 O_2 吸附活性

正如上面所述, 由于 MoS_2 单晶价带谱的不同区域能够反映不同方向的键合状态, 因此研究价带结构的改变可以给出表面催化过程中电子转移的一些信息. 我们采用低能 $N^+(0.5keV)$ 去轰击清洁表面 $MoS_2(0001)$, 得到了 UPS 随轰击时间的关系(图 3).

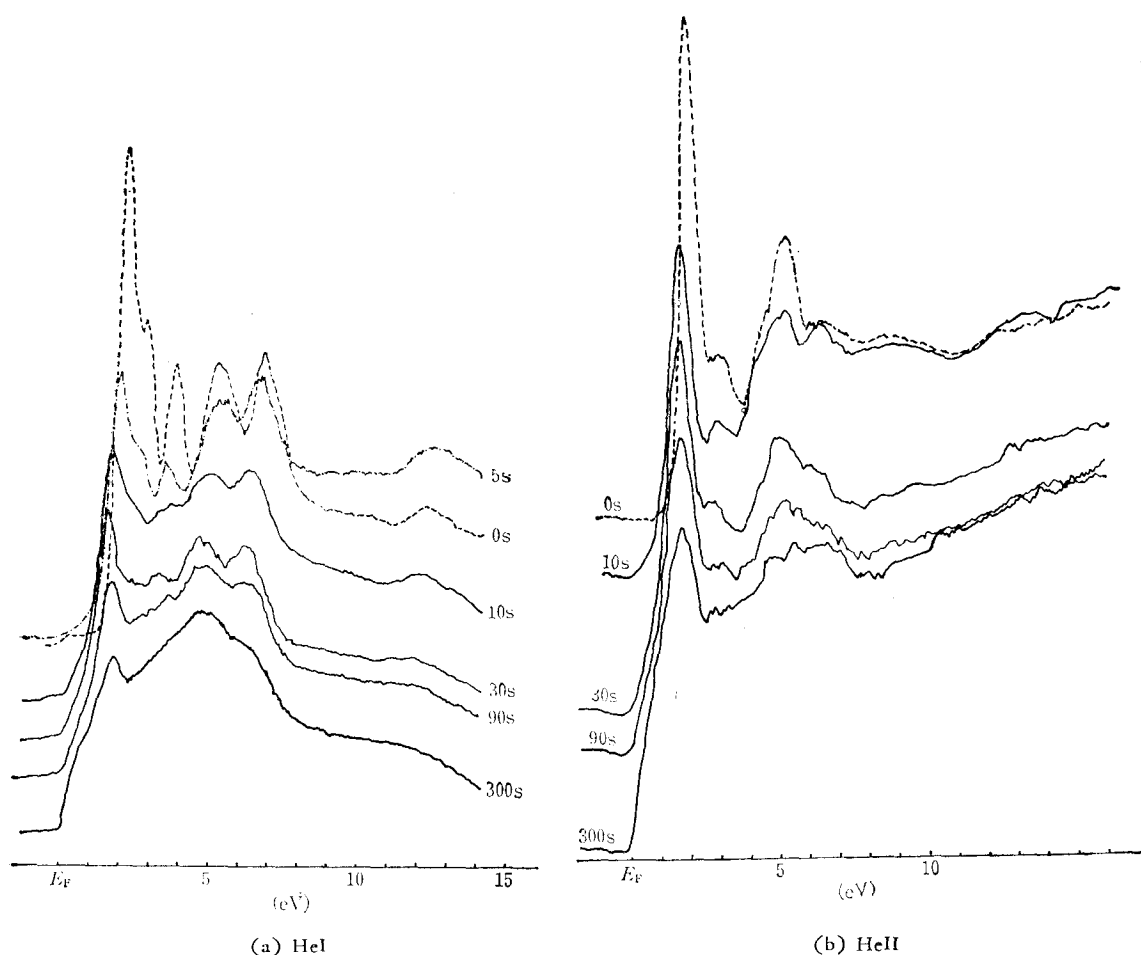


图 3 $N^+(0.5keV)$ 不同轰击时间给出的 UPS 谱

从图 3 中我们可以看到价带结构的变化: 在离子溅射时间为 10s 到 30s 之间, 价带非成键 d_{z^2} 电子峰没有移动(在轰击 10s 之后, d_{z^2} 电子峰就向低结合能端移动 0.3—0.4 eV), 只有价带顶的一个新“肩膀”在上升, 使得 $4d_{z^2}$ 电子峰逐渐变宽. 如果轰击时间进一步加长, 这个肩膀就会变成一个带尾. 同时, 我们从 AES 峰峰比值 $I_S(153eV)/I_{Mo}(224eV)$ 的变化(图 4), 可以看到低能 N^+ 对 S 有一定的择优溅射(但不是太强). UPS

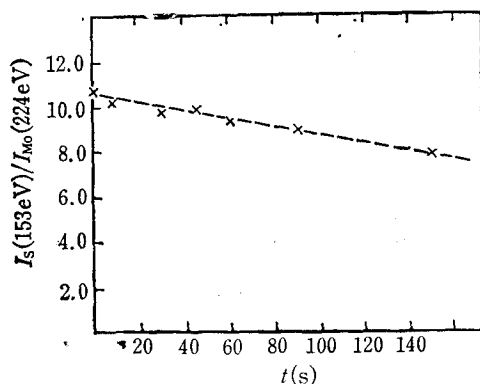


图4 AES 谱给出的 Mo 和 S 峰峰比值随 N^+ (0.5keV) 轰击时间 t 的变化

谱中的 B, C, D 峰在离子轰击过程中逐渐下降;当 LEED 的斑点完全消失时,这三个峰变成一个模糊的鼓包(见图 3, 在离子轰击 90s 之后)。我们发现 XPS Mo3d 峰 ($3d_{5/2}$ 229.6eV, $3d_{3/2}$ 232.7eV) 在轰击 10s 之后(见图 5(a)), 向低结合能端移动 0.4—0.5eV, 随着轰击时间的加长(至少到 5min), 这种位移变化不大, 而 3d 电子峰明显变胖一些。这表明表面层部分 Mo 原子的键合已有改变^[11]。S2p 双峰 (162.5eV, 163.5eV) 除向低结合能端有 0.5eV 位移外, 随轰击时间的增长, 双峰的峰峰比明显下降, 并且双峰变得有些模糊起来(见图 5(b))。从 XPS 所能探测的深度 ($\sim 30 \text{ \AA}$, 约 4—5 夹层深度), 这可能是表面 Mo—S 键被打断位置周围的 S2p 与完整的 Mo—S 键上的 S2p 迭加的结果^[11]。

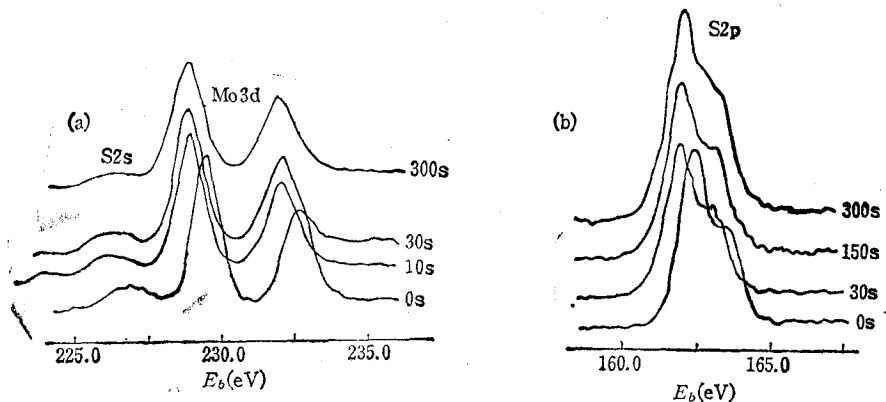


图5 N^+ (0.5keV) 不同轰击时间 MoS_2 的 XPS 谱

如果适当选择低能 N^+ (0.5keV) 溅射的时间(如 10—30s) LEED 的观察表明, 表面大部分仍有序, UPS 的 B, C, D 峰有些下降, 但三个峰仍可辨别。在这种情况下, 表面第一层的少部分 S 原子被溅射掉之后, 造成了表面 S 的空位或 S 的欠缺缺陷。

用低能 N^+ 离子轰击获得的这个“肩膀”态, 对室温下 O_2 吸附变化十分明显。如图 6 所示, 在 E_F 下 5—7eV 的 $O2p$ 峰明显上升的同时, d_{z^2} 带顶的肩膀明显下降; O_2 暴露量越大, 下降越明显, 表明这个肩膀态是化学活性的。从图 6 可以看出, O_2 的吸附量

在 5L 左右已基本饱和, 这时, d_{z^2} 电子峰略有下降, 而且 HeI(21.2eV) 比 HeII(40.8eV) 要明显一些(见图 6(a), 图 6(b)). 这有可能是氧吸附层对出射 d 电子的散射造成的^[12]. 随着 O_2 的暴露量进一步加大后(至少到 1000L), 这种 A 峰的下降就不明显了.

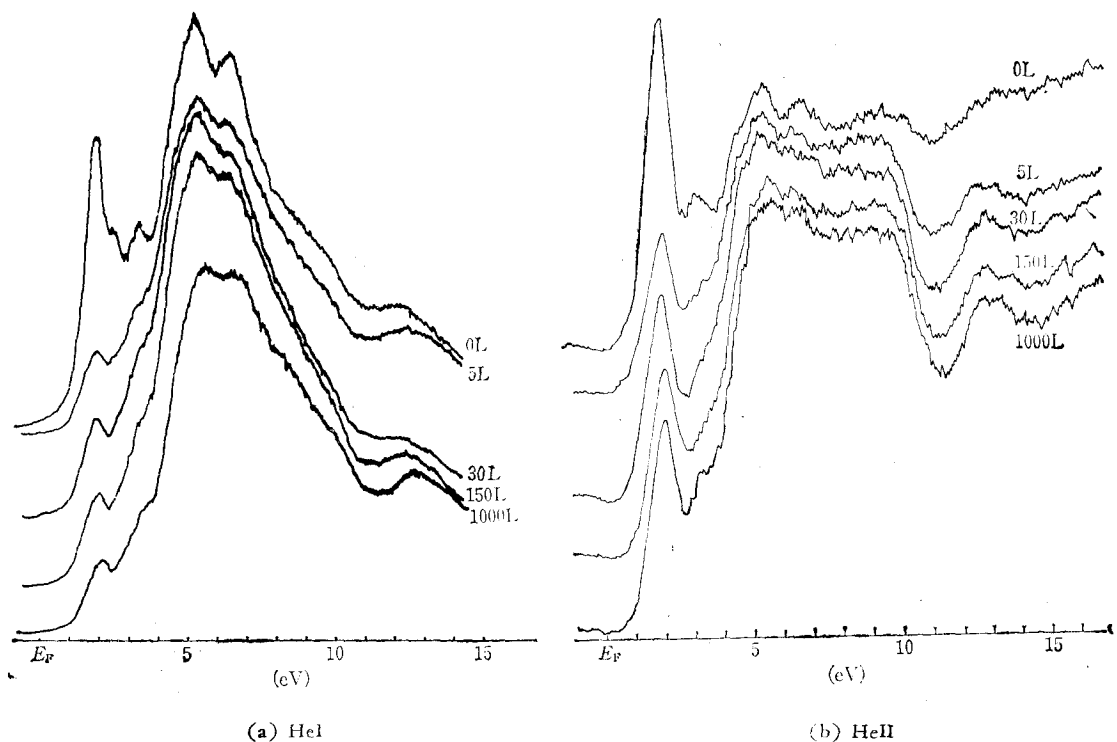


图6 N^+ (0.5keV, 10s) 轰击后 O_2 吸附的 UPS 谱

四、讨 论

根据 Benziger 等人的实验结果和 LCAO 等方法计算的结论, 近几年发现过渡金属单晶结构(如 Mo(100), Fe(100), Ni(100) 等)的表面空隙处的 d 电子, 在与 O_2 , CO 等分子相互作用时比顶位吸附有较大的活性^[13]. 如图 7 所示, 完整的 $MoS_2(0001)$ 表面第二层的 Mo 原子的顶位并没有被第一层 S 原子遮挡, 是暴露的, 但这样的表面对氧的吸附呈惰性(见图 2), 处在顶位方向的 $4d_{z^2}$ 电子峰与 O_2 没有明显的相互作用. 这种现象非常类似于 Madix 等人最近观察到的 Ni(100) 表面 S 原子亚单层覆盖系数 $\theta_s = 1/2$ 时, 表面形成 $c(2 \times 2)S$ 结构, CO 吸附活性完全消失^[13]. 在 Mo(100) 上也观察到了类似的现象^[2].

从图 7 我们也可以看到, 单个 S 空位正好对应表面第二层三个 Mo 原子包围的一个中空空隙. 我们提出这样的空隙使 Mo 原子的被打断的成键 d 电子 (d_{yz} , d_{xz}) 暴露出来(见图 7, Mo 与 S 键方向与表面法线成 42° 角), 形成被悬挂起来的表面 d 电子态. 由于它的位置在禁带中靠近价带顶, 所以形成了类似带尾的结构. 由于 $2H-MoS_2$ 表面 S

原子面密度为 $2.28 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ^[14], 根据图 4, 在我们选择的离子轻微轰击时间内 (10s 到 30s 左右), 造成的百分之几的表面亚单层 S 空位缺陷引起的表面电子态密度是相当高的,

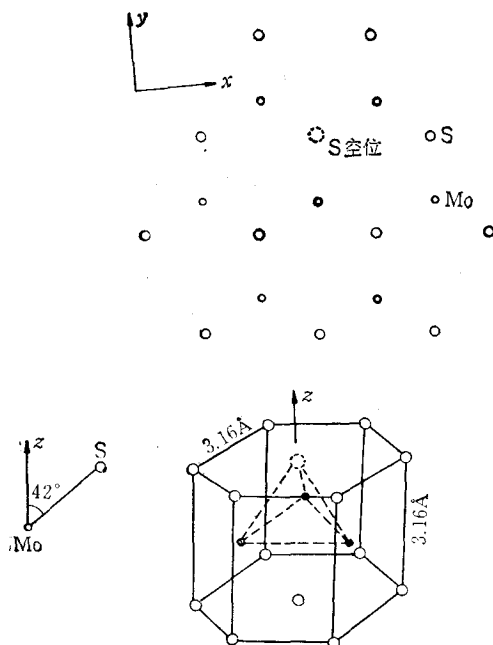


图 7 2H-MoS₂(0001) 面几何结构和 S 空位缺陷模型

足够使表面的 E_F 钉扎 (Mo—S 之间是共价键)^[15]. 所以我们从 UPS 谱 (图 3) 看到在离子溅射后, 整个价带向低结合能端移动 (即向 E_F 端移动) 0.3 eV 到 0.4 eV, 表明表面 E_F 靠近价带, 能带向上弯曲; 在 10s 到 30s 离子轰击时间范围, 能带弯曲量保持不变, 不成键的 $4d_{z^2}$ 电子峰不再移动. 另外, 在此表面 O_2 吸附过程中 (见图 6), 氧暴露量达 1000L 时, $4d_{z^2}$ 电子峰也没有明显移动.

我们认为上述的一个表面 S 空位和三个 Mo 原子形成的中空空隙, 可以通过悬挂着的成键 d 电子与 O_2 分子的反键空轨道相互作用, 形成 “ π ” 键后使电子有从 d 轨道转移到 O_2 分子的反键轨道上的趋势^[13,16], 这就使得 O_2 的原子之间的键削弱, 甚至有可能使 O_2 分解. 所以 O_2 吸附之后这个“肩膀”态明显下降. Salmeron 等人报道 Mo(100) 面当 S 原子覆盖系数 $\theta_s < 1/2$ 时 HDS 活性还较高^[3], 从电子结构的角度来看, 我们认为这种表面 d 电子态可能是原因之一. O_2 在这种离子轻微溅射形成的表面上的吸附过程中, UPS 谱特别是 UPS HeII 谱在 E_F 下 9.5 eV, 12.5 eV 有两个较宽的峰向上升起, 这也许对我们进一步探讨 O_2 吸附的状态会有帮助的.

清洁、正分、完整有序的 MoS₂(0001) 表面没有明显的 O_2 吸附化学活性; 当表面有 S 空位及边缘成分密度较高时, 由于表面第二层 Mo 原子成键 d 电子的暴露, 引起表面 d 价带电子结构的改变; 使 O_2 吸附的活性大大增强. 这一点, 最近 Davis 等人用 LEISS 也得到了证实^[17]. 我们最近在 H_2O 的化学吸附中, 得到了类似 O_2 吸附的结论. 在我们的工作完成之后, 最近我们看到了 Liang 等人在 PX-MoS₂ 上 UPS 的研究报道^[18], 他们的微晶 (Poorly crystal) 样品的 UPS 的 “band tails” 带, 与我们的 N^+ 轻微溅射后获得的肩膀态很相似, 我们认为可以用上述讨论解释他们没有解释的 “band tails” 产生的原因. 进一步的工作我们还在进行中.

五、结 论

清洁、正分、完整有序的 MoS₂(0001) 表面没有明显的 O_2 吸附化学活性; 当表面有 S 空位及边缘成分密度较高时, 由于表面第二层 Mo 原子成键 d 电子的暴露, 引起表面 d 价带电子结构的改变; 使 O_2 吸附的活性大大增强. 这一点, 最近 Davis 等人用 LEISS 也得到了证实^[17]. 我们最近在 H_2O 的化学吸附中, 得到了类似 O_2 吸附的结论. 在我们的工作完成之后, 最近我们看到了 Liang 等人在 PX-MoS₂ 上 UPS 的研究报道^[18], 他们的微晶 (Poorly crystal) 样品的 UPS 的 “band tails” 带, 与我们的 N^+ 轻微溅射后获得的肩膀态很相似, 我们认为可以用上述讨论解释他们没有解释的 “band tails” 产生的原因. 进一步的工作我们还在进行中.

参 考 文 献

- [1] T. A. Bodrero *et al.*, *J. Catal.*, **84**(1983), 145.

- [2] M. H. Farias *et al.*, *Surf. Sci.*, **136**(1983), 217.
- [3] M. Salmeron *et al.*, *Surf. Sci.*, **126**(1983), 410; *ibid.*, **127**(1983), 526.
- [4] S. J. Tauster *et al.*, *J. Catal.*, **63**(1980), 515.
- [5] J. C. McMennamin and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 5474.
- [6] R. H. Williams *et al.*, *J. Phys.*, **C7**(1974), 4429.
- [7] R. H. Williams *et al.*, *J. Phys.*, **C12**(1979), 2689.
- [8] R. H. Williams *et al.*, *J. Phys.*, **C14**(1981), L243.
- [9] A. Šimůnek and G. Wiech, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 923.
- [10] W. E. Spicer and J. Lindau, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **3**(1974), 409.
- [11] C. R. Brundel *et al.*, *Chem. Phys. Letts.*, **33**(1975), 41.
- [12] K. Jacobi and H. H. Rotermund, *Surf. Sci.*, **133**(1983), 401.
- [13] J. Benziger *et al.*, *Surf. Sci.*, **94**(1980), 119; S. Johnson and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **108**(1981), 77; R. J. Madix *et al.*, *Surf. Sci.*, **133**(1983), L447.
- [14] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **18**(1969), 193.
- [15] W. E. Spicer, P. W. Che, P. R. Skeeth, C. Y. Su and J. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1422.
- [16] T. Wolf:am and S. Ellialtıǵlu, *Theory of Chemisorption*, edited by J. R. Smith, Springer, Berlin, (1980), 149.
- [17] S. M. Davis *et al.*, *Surf. Sci.*, **124**(1983), L14.
- [18] K. S. Liang *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 99.

THE INFLUENCE OF O₂ ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF CLEAN AND ION SPUTTERED SURFACES OF 2H—MoS₂(0001)

HU YONG-JUN LIN ZHANG-DA WANG CHANG-HENG XIE KAN
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

UPS, XPS, AES and LEED have been applied to study the samples prepared by low energy N⁺(0.5 keV) sputtering slightly the clean cleaved surface of 2H—MoS₂(0001). From UPS (He I, He II) spectra the shifts of E_F of d band were observed. A “shoulder” or a band tail above the top of the d_{z²} band raised with the time of ion bombardment so that the shape of the d_{z²} band became broad. The new state showed chemically active to O₂ exposure at room temperature. We propose that these shoulder states arise from the new unsaturate bonding d-electrons of Mo atoms around the vacancies of S at the outermost layer of the surface. This new surface electronic state may be correlated with the catalysis active site for hydrodesulfurization (HDS).