

# V(100) 表面上 S 和 O 偏析的 LEED-AES 研究\*

许掌龙<sup>1)</sup> 刘 古 季振国 周小霞  
(浙江大学物理系) (浙江大学中心实验室)

1986 年 11 月 17 日收到

## 提 要

用 AES, LEED 等表面分析手段, 对 V(100) 表面上杂质 S, O 偏析作了详细研究. 明确了 S, O 偏析关系; 发现  $(8 \times 1)$ -O,  $(4 \times 1)$ -O 两个新的表面结构; 系统观察和分析了 V(100) 表面在不同 S, O 偏析量情况下的各种表面超结构, 并获得这些表面超结构的相互关系.

## 一、引 言

V 的氧化物是硫酸工业中的异相催化剂, 而 V, Nb 在贮氢材料中有重要作用<sup>[1]</sup>, 由此产生早期对 V 氧化物和 V 单晶、多晶表面吸附活性气体 CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 的研究<sup>[2-6]</sup>. 由于 V 具有强化学活性, 给获得和保持清洁表面带来很大困难. Somorjai 等人在 1972 年以 V(100) 单晶表面作为参照物, 研究 V 的系列氧化物中 V(L<sub>2</sub>M<sub>23</sub>M<sub>23</sub>) 俄歇峰的化学位移工作中, 也研究了如何获得 V(100) 的清洁表面. 认为  $(1 \times 1)$  结构的表面是清洁的, 这在 1976 年前一直是公认的.

随着表面物理实验手段的不断进步, 许多人不断改进清洁技术, 对 V 前后发展了纯高温清洁<sup>[2]</sup>和常温 Ar 离子轰击-退火技术<sup>[4-6]</sup>. 1981 年 Davies 等人首先引进了对样品保持高温下进行 Ar 离子轰击, 以清洁 V(100) 表面的实验技术, 使实验结果向前推进了一大步. 证明原来所谓的  $(1 \times 1)$  “清洁” 表面含有 S, 并第一次获得无 S 的  $(5 \times 1)$  表面超结构<sup>[7]</sup>. 同年, Jensen 等人用低调制 AES 准确分辨了 O(KVV) 512eV 和 V(L<sub>2</sub>VV) 509eV 二峰, 从而证明  $(5 \times 1)$  超结构含有 O<sup>[8,9]</sup>, 并用高温下长时间 Ar 离子轰击, 获得无 S, O 的 V(100)- $(1 \times 1)$  清洁表面. 并通过多次散射理论计算, 表明清洁 V 表面第一层距相对体层距收缩 7%.

## 二、实验及准备工作

实验在 VG 公司 ADES400 角分辨紫外光电子能谱仪上进行. 它的腔体由  $\mu$  金属制

\* 中国科学院科学基金资助的课题.

1) 现为上海交通大学应用物理系 86 级博士生.

成,真空度由带液氮冷阱的油扩散泵维持,实验时一般高于  $2 \times 10^{-10}$  Torr. 腔体内装有 Ar 离子溅射枪,用 AES, LEED 和 UPS 等表面分析手段.

对 V(100) 表面的清洁处理需要在样品保持高温下(常常大于  $900^{\circ}\text{C}$ )进行 Ar 离子轰击,并且要求样品能在短时间内,从室温迅速上升到近  $1000^{\circ}\text{C}$  的高温进行退火. 谱仪上原有样品架和加热装置不适用于实验所用的直径 5mm, 厚 1.5mm 的样品,也不能满足

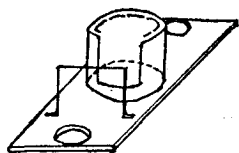


图1 样品架示意图

对样品清洁处理的要求. 本校表面物理实验室设计和制作了新的样品架及加热电源. 样品架如图1所示. 底板及圆筒体为不锈钢材料,筒体内侧及底部垫有石英圈和石英片,一个开有 4.5mm 小孔的 Ta 片固定在筒顶, V(100) 样品置于小孔上. 加热由卤钨灯丝(带灯座)提供,电源可提供 20V, 5A 的额定电压和电流,输出的两端浮在有 0—2kV 可调的负高

压副线圈上. 样品架整体接地,对样品加热一方面由热辐射,另一方面对灯丝所加的负高压使钨丝发射的热电子以高速度轰击样品背部,一起使样品升温. 仪器装有 NiCr/NiAl 热偶测温表,实验时把热电偶触点绕在固定样品的 Ta 片上,用光测高温计对每个读数进行校准.

### 三、实验结果与讨论

实验所用的 V(100) 样品纯度为 99.94%. 由于 V 的化学活性强,久置于大气中在表面形成一层  $\text{VO}_2$  膜<sup>[6]</sup>. 故在装入仪器腔体前,须先用 HF 溶液清洗.

#### 1. V(100) 表面的 S, O 偏析性质

V(100) 表面主要存在 S 和 O 的杂质偏析,前人为获得清洁表面,对如何去除 S, O 杂质反复做了工作. 归纳起来: S, O 在 V 表面上均可偏析,并形成有序结构;当样品处于高温下, S 优先向表面偏析,同时表面 O 含量减小,并向体内扩散;去除杂质的程序是先在样品保持高温(大于  $900^{\circ}\text{C}$ )下,用 Ar 离子轰击除 S,再在较低温度下(低于  $600^{\circ}\text{C}$ )除 O.

我们详细研究了 S, O 偏析性质,并找出了 S, O 分别显著向表面偏析的温度. 在清洁过程的初始阶段, S, O 偏析关系十分明显. 图 2(a) 是在 Ar 离子轰击后,  $1070^{\circ}\text{C}$  退火 3 min 后的俄歇谱,可见 152eV 的 S 峰很大,相应 LEED 图是  $(1 \times 1)\text{-S}$  结构. 在相同高温下,以 1kV,  $2.2\mu\text{A}$  的 Ar 离子轰击 18min 后,测量到的 AES 见图 2(b). 很明显, S 峰较小,而 O(KVV) 514.5eV 峰很大,超过了 V( $L_{2,3}\text{VV}$ ) 473eV 峰. 如接着在  $1100^{\circ}\text{C}$  纯退火 1min, 样品表面的 AES 如图 2(c) 所示. 可见 S 含量猛增, O 含量减小. 从以上实验我们发现: 样品即使处于高温下, O 亦可从体内向表面偏析,但 S 优先于 O. 如在样品保持高温下进行 Ar 离子轰击, S 首先被清除掉,当表面 S 含量减小到一定程度,体内 O 就可向表面偏析. 表面 S 的存在,压抑了体内 O 向表面偏析的倾向,因此解释了高温下除 O 效果较差这一现象<sup>[7]</sup>. 事实上, S, O 在 V(100) 表面上的偏析量与温度的关系是个多元相变过程,这方面正在研究中.

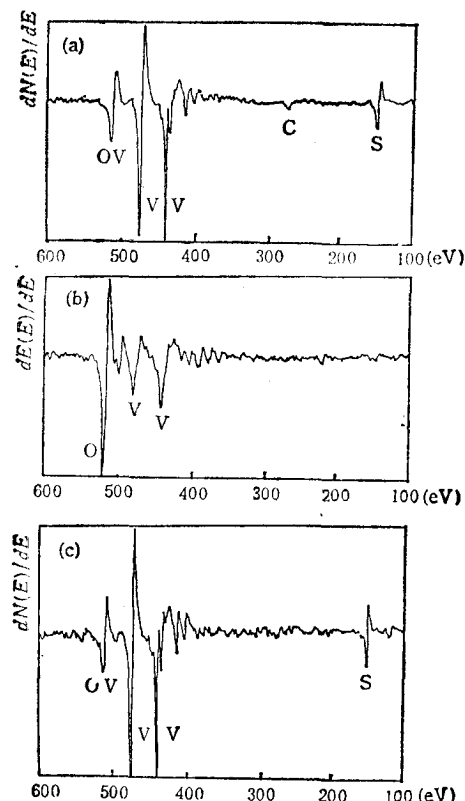


图 2

(a) 为室温下对 V 样品进行 Ar 离子轰击,再高温退火后的 AES; (b) 为样品保持高温 1070°C 下, Ar 离子轰击后的表面成分; (c) 为在图 (b) 条件下,样品纯高温退火后的 AES

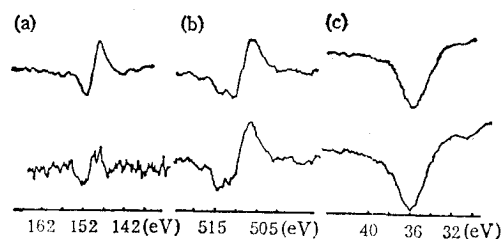


图 3 (1×1)-S, (8×1)-O 二表面结构下的 AES 对比 上图表示 (1×1) 结构; 下图表示 (8×1) 结构; 其中 (a) 的下图是放大 15 倍(相对上图)的 AES

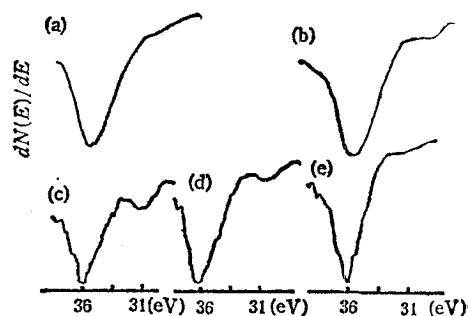


图 4 室温下对样品进行 Ar 离子轰击后,不退火(a), 400°C (b), 650°C (c), 800°C (d), 920°C (e) 各退火 20min 后 V(MVV) 及卫星峰的变化

V(MVV) 36eV 俄歇峰在表面存在 O 时,有明显的化学位移峰  $V^{4+}$ (MVV) 31eV, 可用于检测表面是否含有微量  $O^{111}$ 。我们发现,该化学位移峰对 S, O 偏析特别敏感。图 3 (a) 是 (1×1)-S 和 (8×1)-O 两结构的 S 152eV 俄歇谱对比; (b) 中 O(KVV) 位于 514.5 eV, V( $L_{2,3}$ VV) 位于 511.5eV, 可见表面 O 偏析量与 S 成反比例; (c) 是 V(MVV) AES 及其化学位移峰  $V^{4+}$ (MVV), 可见存在 S 时,表面 AES 无  $V^{4+}$ (MVV) 化学位移峰。

由此作室温下对样品 Ar 离子轰击,然后分别在不退火以及在各种温度下退火 20min 后测 AES V(MVV) 峰。图 4 是各种条件下的 AES。实验表明,在表面含有微量 S 时,表面区 O 浓度随退火温度变化呈现一个极大值。值得注意的是,在室温下作 Ar 离子轰击后无  $V^{4+}$ (MVV) 俄歇谱(图 4(a))。这亦表明实验中始终不存在 Ar 离子轰击样品过程中的 O 注入现象。逐步升高退火温度的 AES 表明: O 在 400°C 时已向表面偏析,在约 650°C 时达到极大,升高温度(大于 800°C)由于 S 向表面偏析,  $V^{4+}$ (MVV) 峰减弱甚至消失。结合 LEED 图的变化,我们还发现 S 向表面偏析在 870°C 有一量的跃迁。即 Ar 离子在室温下轰击样品后,在小于这一温度退火得到的均是 (4×1)-O 表面结构,高

于这一温度退火所得的是一所谓 S 稳定的  $(1 \times 1)$ -S 稳结构。

## 2. 表面结构和成分

通过对样品进行高温轰击清洁和退火偏析杂质等一系列实验, 研究 V(100) 表面超结构随表面成分变化的规律, 并得出这些表面结构间的相互关系. 图 5(a)–(f) 6 个 LEED 图样, 是在表面 S, O 杂质不同的偏析量下, 观察到的所有表面结构. (a) 是经长时间 1060°C 高温退火后得到的, 这一 LEED 结构与 Somorjai 等人的结果一致<sup>[12]</sup>, 但

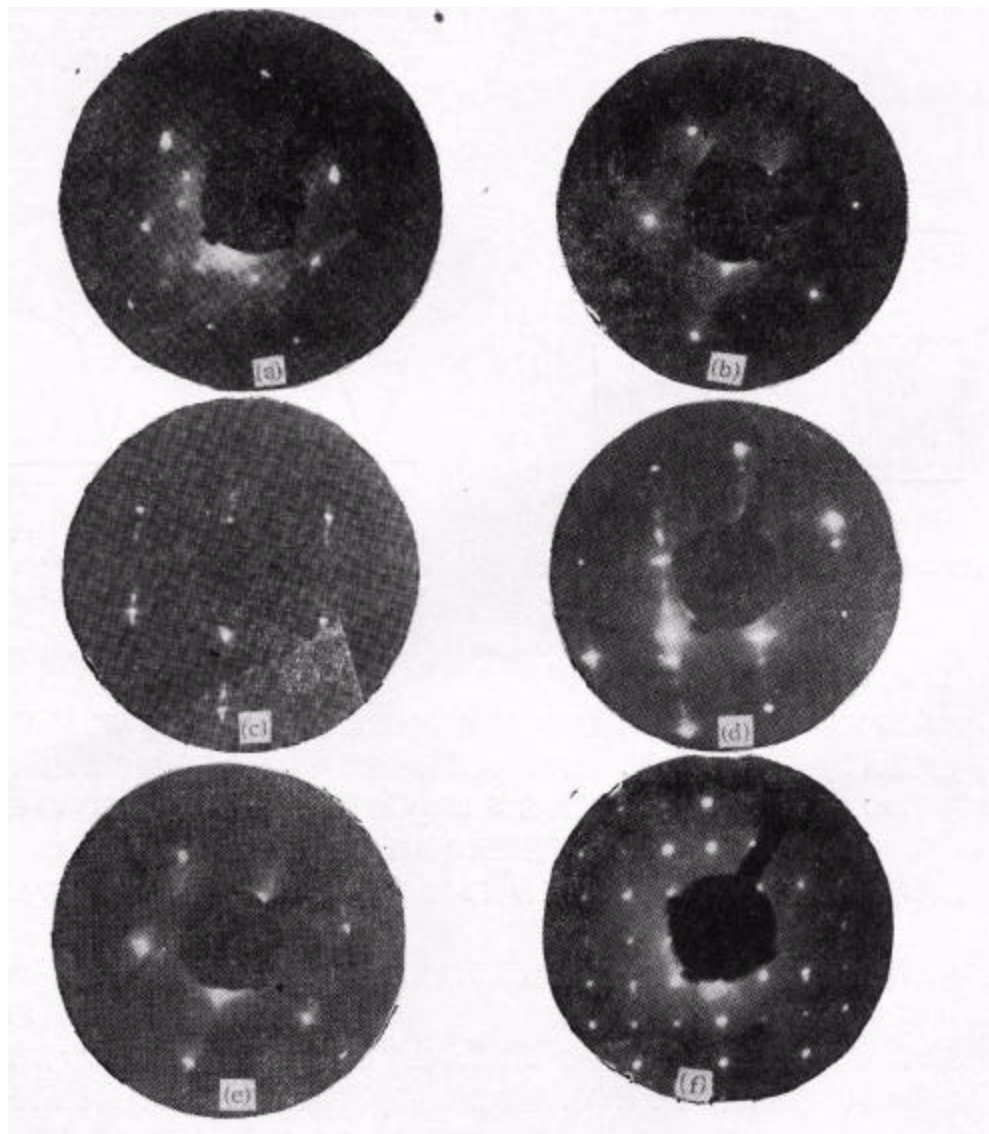


图 5 不同表面成份下的 LEED 图

文献中一般写成  $(\sqrt{2} \times \sqrt{5}) R27^\circ$ -S<sup>[7,12,13]</sup>. 我们认为这是不合适的. 图 6 是这种结构的 LEED 图样及对应的实表面格子. 根据文献 [12, 13], 它由两个表面结构组成,

即  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$  和  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ 。其对应的 Wood 符号应记为  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R27^\circ)$  和  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R63^\circ)$ , 是二短矢相互垂直的两表面结构的叠加。对此结构在  $1060^\circ\text{C}$  进行较短时间 Ar 离子轰击后, LEED 呈  $(1 \times 1)$  (图 5(b)), 且随 Ar 离子轰击时间增长, S 俄歇峰越来越小, 直到检测不到 S(S/V 峰峰比  $< 1\%$ ), 这时 LEED 仍呈  $(1 \times 1)$ 。继

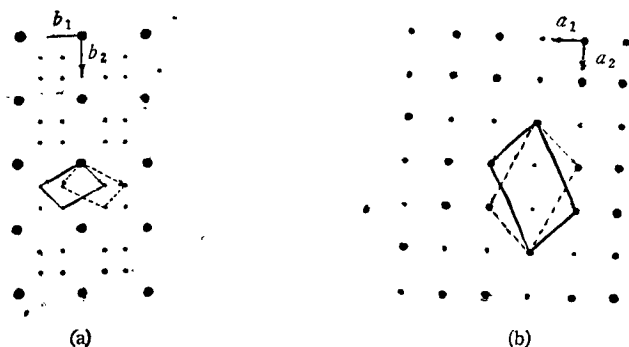


图 6  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R27^\circ)$ -S (实线)和  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R63^\circ)$ -S (虚线)两重叠结构的图解分析

(a) LEED 图 ●——S ●——V (b) 实表面格子 ●——V ●——S

续清洁样品表面有  $(8 \times 1)$ -O 出现(图 5(c)), 以上过程需 7h 的 Ar 离子轰击。随着表面 S 含量减小,  $(8 \times 1)$ -O 点子越清晰,  $V^{++}(\text{MVV})$  31eV 俄歇峰亦越来越大, 直至 LEED 图在  $\langle 10 \rangle$  方向出现明亮的三个点, 即  $(4 \times 1)$ -O 超结构(图 5(d))。相应条件下, 即俄歇 S/V 峰峰值  $< 0.3\%$ , 文献中是  $(5 \times 1)$ -O 结构。

对明亮  $(4 \times 1)$  结构在  $1200^\circ\text{C}$  退火, 则  $\langle 10 \rangle$  方向点子变密, 成  $(8 \times 1)$ -O。  $(8 \times 1)$  超结构在  $930^\circ\text{C}$  退火 10min 即成为  $(1 \times 1)$ -S 结构(图 5(e))。这一  $(1 \times 1)$  结构与前面的  $(1 \times 1)$  结构明显不一样。图 5(e) 的时候样品表面 S 含量很接近  $(8 \times 1)$ -O, 如图 3(a) 的下图所示, 而图 5(b) 时 S 含量就是图 3(a) 的上图。我们称图 5(b) 这一富含 S 的结构为  $(1 \times 1)$ -富 S,  $(4 \times 1)$  退火得到的  $(1 \times 1)$  (图 5(e)) 为  $(1 \times 1)$ -S 稳结构。再在此温

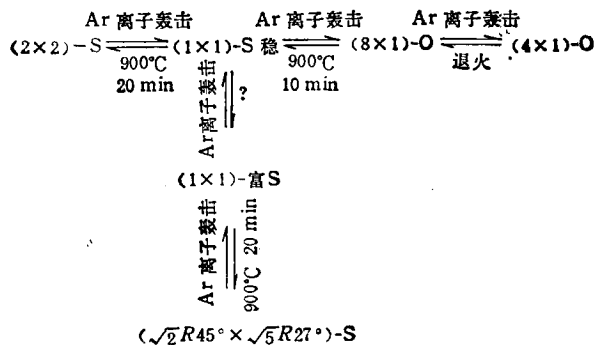


图 7 V(100) 表面各超结构间的相互关系

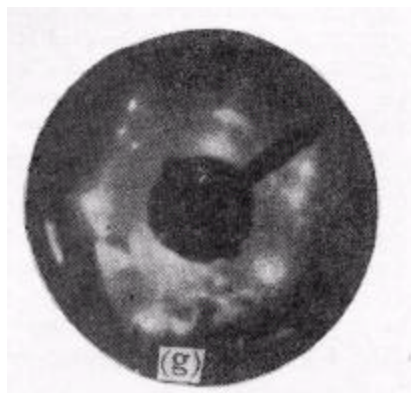


图 8  $(4 \times 1)$ -O 超结构吸附高纯氧 (300K) 后的 LEED 图

度下退火 20min, LEED 图样为  $(2 \times 2)$ -S 超结构。这里  $(2 \times 2)$  这一结果与 Vijai 等人的报道一致<sup>[3]</sup>。最近文献报道为  $c(2 \times 2)$ 。以上的 6 种表面结构, 按 S AES  $p$ - $p$  值大小, 依次为  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R27^\circ)$ -S,  $(1 \times 1)$ -富 S,  $(2 \times 2)$ -S,  $(1 \times 1)$ -S 稳,  $(8 \times 1)$ -O,  $(4 \times 1)$ -O。总结这些表面结构的相互关系, 得图 7。

### 3. $(4 \times 1)$ -O 超结构表面的吸氧

在 300K, V(100)- $(4 \times 1)$  超结构吸附高纯氧的实验表明: 吸附 0.3—0.7L 高纯氧后,  $(4 \times 1)$  结构完全转变为  $(1 \times 1)$  结构。它与  $(1 \times 1)$ -S 稳或  $(1 \times 1)$ -富 S 结构有所区别 (见图 8)。此结构在 300°C 退火 5min, 可回复到  $(4 \times 1)$  结构。

由吸氧前后的 AES, 可以明确 O(KVV) 位于 514.5eV, V(L<sub>2,3</sub>VV) 位于 511.5eV, 相差 3eV。其中所用调制须小于 1.5V<sub>p-p</sub>。

## 四、结 论

1. O 在样品高温下亦可偏析到表面; 但 S 的存在压抑了 O 的这一倾向。解释了高温下除 S, 再在较低温度下除 O 的清洁过程。

2. O 在 400°C 已向表面偏析, 在 650°C 时偏析效果最好; S 在样品温度高于 870°C 时显著向表面偏析。

3. S, O 杂质在 V(100) 表面上偏析形成有序结构, 按 AES S 的峰值大小依次是  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R27^\circ)$ -S,  $(1 \times 1)$ -富 S,  $(2 \times 2)$ -S,  $(1 \times 1)$ -S 稳,  $(8 \times 1)$ -O,  $(4 \times 1)$ -O。并得出这些结构的相互关系。

指出文献中把  $(\sqrt{2} R45^\circ \times \sqrt{5} R27^\circ)$ -S 结构记作  $(\sqrt{2} \times \sqrt{5}) R27^\circ$ -S 不太恰当。

4.  $(4 \times 1)$ -O 表面吸附的 O 在 300°C 就可脱附。说明  $(4 \times 1)$ -O 结构的稳定性好。

## 参 考 文 献

- [1] D. L. Adams and H. B. Nielsen, *Surface Sci.*, **107** (1981), 305.
- [2] T. W. Haas, A. G. Jackson and M. P. Hooker, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 3025.
- [3] K. K. Vijai and P. F. Packman, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969), 1343.
- [4] F. J. Szalkowski and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 6097.
- [5] L. Fiermans and J. Vennik, *Surface Sci.*, **24** (1971), 541.
- [6] E. Alkhoury Nemeh and R. C. Cinti, *Surface Sci.*, **40** (1973), 583.
- [7] P. W. Davies and R. M. Lambert, *Surface Sci.*, **107** (1981), 391.
- [8] V. Jensen, J. N. Andersen, H. B. Nielsen and D. L. Adams, *Surface Sci.*, **112** (1981), L785.
- [9] V. Jensen, J. N. Andersen, H. B. Nielsen and D. L. Adams, *Surface Sci.*, **116** (1982), 66.
- [10] C. R. Brundle, *Surface Sci.*, **52** (1975), 426; F. J. Szalkowski and G. A. Somorjai, *ibid.*, **52** (1975), 431.
- [11] J. S. Foord, A. P. C. Reed and R. M. Lambert, *Surface Sci.*, **129** (1983), 79.
- [12] F. J. Szalkowski and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976), 2985.
- [13] J. S. Foord and R. M. Lambert, *Surface Sci.*, **115** (1982), 141.

## A LEED-AES INVESTIGATION OF SULPHUR AND OXYGEN SEGREGATION ON VANADIUM(100) SURFACE

XU ZHANG-LONG    LIU GU

*(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)*

Ji ZHEN-GUO    ZHOU XIAO-XIA

*(Central laboratory, Zhejiang University, Hangzhou)*

### ABSTRACT

The sulphur and oxygen segregation on V(100) surface is investigated in detail by AES and LEED. The relation between S and O segregation is clearly demonstrated and two new surface reconstructions,  $(8 \times 1)$ -O and  $(4 \times 1)$ -O, on V(100) surface are disclosed. Various superstructures on this surface under different conditions of S & O segregation are studied systematically and the relationship among these surface structures is obtained.