

W(110)面二维氧化的低能电子显微镜研究

蔡 群

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

M. S. Altman

(香港科技大学物理系, 香港九龙)

(1995 年 10 月 23 日收到; 1996 年 11 月 18 日收到修改稿)

应用低能电子显微术对 W(110)面二维氧化结构进行了初步研究. 随着氧暴露量的增加, 低能电子衍射图样由清洁表面(1×1)结构转变成 p(2×1), 再变为带有复杂衍射卫星点的 p(2×2)结构. 利用低能电子显微术的暗场像模式, 对(00)束附近的分数衍射斑点进行了放大成像, 发现表面由两种对比度相差很大的区域组成, 它们就是具有不同方位取向的氧超结构畴区. 两种畴区的分布与衬底表面缺陷特别是表面台阶有一定的关系, 而且温度对这种钨表面的二维氧化起着重要作用.

PACC: 0780; 6116D; 6820

1 引 言

80 年代是实空间成像电子显微技术蓬勃发展的时期, 低能电子显微术(low energy electron microscopy, 简称 LEEM)就是在这期间问世的^[1-4]. 作为一种新技术, LEEM 拥有它自己的优势. 一是表面由低能量的弹性背散射电子实空间实时(非扫描)成像, 其典型能量在 1—30 eV 之间. 二是具有较高的分辨能力, 其横向分辨率为 15 nm, 纵向则可达到原子级. 三是视场范围大(3—30 μm), 能用视频速度收集图像, 因而可进行表面动态过程观测, 为二维有序化动力学的研究提供了最有力的实验工具. LEEM 成像过程中, 通过位于其成像透镜系统中的衍射光阑, 可选择用于成像的衍射束. 如果选择(00)束成像, 称为明场像. LEEM 暗场像则是选择除(00)衍射束之外的其他电子束成像. 利用暗场像能识别具有不同结构和取向的表面各种畴区结构^[5]. 有关 LEEM 的工作原理和系统构成可参阅文献[6].

氧在金属表面的吸附以及由此而引起的表面重构等一直是人们非常感兴趣的基础研究课题, 所涉及的研究手段从低能电子衍射(LEED)、俄歇电子能谱(AES)、紫外光电子能谱(UPS)、功函数测量、热脱附研究直到扫描隧道显微镜(STM)^[7-11]. 根据衬底表面结构的变化情况, 氧在 W(110)面的吸附随着覆盖度的增加可分为化学吸附、二维氧化以及体内氧化三种形式. 本工作应用最新的表面实空间成像手段——低能电子显微镜对 W(110)表面二维氧化所形成的超结构畴区进行了初步研究. 利用暗场 LEEM 可以观察到具有不同方位取向的氧超结构畴区分布与表面缺陷特别是表面台阶之间的相互联系, 这对理解

氧在金属表面的吸附机理具有重要意义. 实验中发现, 温度对钨表面二维氧化起着重要作用, 它为氧超结构的形成提供了能量. 在一定衬底温度下, 氧暴露量的改变对超结构畴区在衬底表面的分布没有明显影响, 只会影响到 LEEM 成像质量.

2 实 验

本实验是在香港科技大学物理系的德国 *Technische Universität Clausthal* 生产的 LEEM III 超高真空系统中进行的, 其本底真空度为 4.0×10^{-8} Pa. 衬底样品为 W(110) 单晶片. 为了获得 W(110) 清洁表面, 特别是清除体内的碳玷污, 将样品在 4.0×10^{-6} Pa O_2 气氛中加热到 1300 K 退火 5 min, 然后闪烁加热到 2100 K 三次. 将此清洁处理过程反复多次, 就可得到 W(110)-(1×1) 清洁表面. 这里用 LEEM 系统也能进行表面清洁程度监测. 非清洁 W(110) 表面 LEEM 像中会出现由于表面分凝作用而产生的 W_2C 颗粒, 有时这种监测手段甚至比 AES 还要灵敏^[6]. 氧吸附是衬底温度保持在 600—1050 °C 条件下进行的. 氧气由漏阀导入, 其压强范围为 2.7×10^{-6} — 10.7×10^{-6} Pa, 时间为几分钟. 氧暴露量可由超高真空电离规测得的压强来确定, 单位为 L ($1L = 1.33 \times 10^{-4}$ Pa·s). 关闭氧源后腔体真空度立即降到 10^{-7} Pa, 然后逐渐进入 10^{-8} Pa.

3 实验结果与讨论

W(110) 清洁表面 LEED 图样呈 (1×1) 结构. 在 600—1050 °C 条件下进行表面氧吸附时发现, 随着氧暴露量的增加, LEED 图样从清洁表面 (1×1) 结构转变成 p(2×1), 再变成带有复杂衍射卫星点的 p(2×2) 结构, 最后成为带卫星衍射斑点的 (1×1) 结构. 图 1 即为不同氧暴露量下, W(110) 面结构变化所引起的 LEED 图样改变, 图中左边占据近 1/2 面积的大亮斑是二次电子束等造成的. Altman 等^[12] 研究过氧在 1050K W(001) 面的吸附现象, 由 AES 的结果他们得到了氧在 W(001) 面覆盖度与氧暴露量之间的关系. 而 W(110) 和 (001) 面的原子数密度分别为 1.41×10^{15} 和 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 因此可以估算出在本工作所用实验条件下氧在 W(110) 面覆盖度与暴露量的关系. 在衬底温度为 750 °C 时, 对应 O-p(2×2) 重构氧覆盖度大约为 0.85 ML, 而带有衍射卫星点的 O-(1×1) 重构则为 1.0 ML 左右. 当然这种估计是比较粗略的. 对于不同衬底温度, 氧在钨表面的覆盖度与氧暴露量之间的对应关系是不同的. 氧的吸附概率受温度等实验条件的影响, 这一点后面将还会有所讨论. Bauer 和 Engel^[13] 用 LEED、AES、热脱附和功函数变化测量等方法研究过较高覆盖度情况下 (大于 0.5 ML) 氧在 W(110) 表面的吸附, 也观察到了相似的 LEED 图样, 认为表面发生二维氧化, 并由此提出了氧吸附结构模型. 根据 Bauer 等的结论, 结合本实验中 LEED 图样及其变化情况以及氧在表面的覆盖度等结果, 我们认为在 600—1050 °C 条件下, 氧在 W(110) 表面的吸附主要是以二维氧化形式进行的. Bauer 的结果中, O-p(2×2) 和 O-(1×1) 重构对应的氧覆盖度分别是 0.72 和 0.97 ML. 图 2 给出了 W(110) 表面几种重构的结构示意图. 当氧的覆盖度为 0.5 ML 时, LEED 表现为 p(2×1) 结构^[9], 其表面结构如图 2(b). 而在大于 0.5 ML 时, 表面二维氧化层中氧原子分布发生

改变,堆积密度增加,其结构单元与 $W(110)$ 面结构单元相比存在 $[001]$ 和 $[111]$ 方向上的原子间距和夹角的减小,形成如图 2(c), (d) 所示的结构. 正是这种结构上的改变造成发生在二维氧化层和 $W(110)$ 衬底间的双重散射,从而引起 $O-p(2 \times 2)$ 和 $O-(1 \times 1)$ 重构中复杂的卫星衍射斑点的出现^[13].

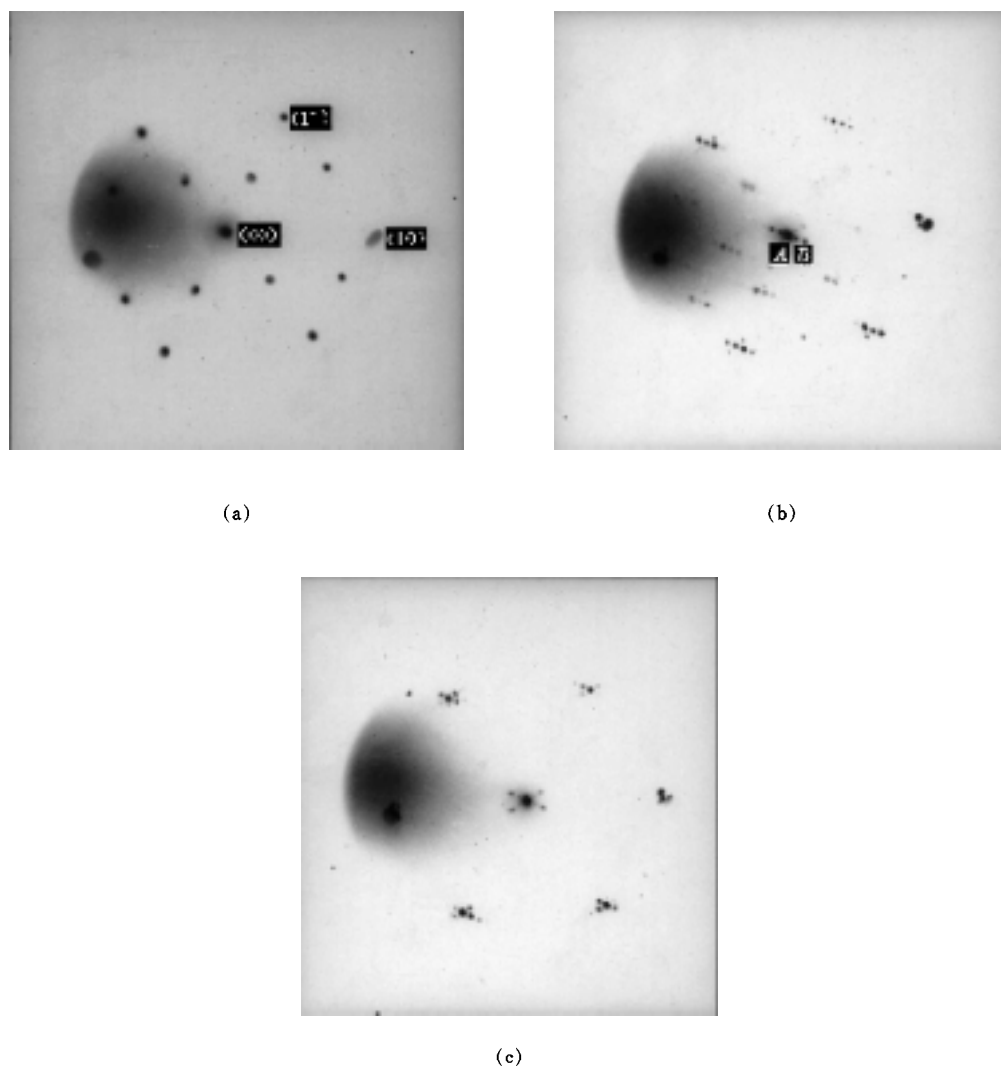


图 1 随着氧暴露量的增加, $W(110)$ 面 LEED 由清洁表面 (1×1) 转变成 (a) $p(2 \times 1)$, (b) $p(2 \times 2)$, (c) (1×1) (b) 中 A, B 两点是用来进行 LEEM 成像的衍射斑点. (a), (b), (c) 的电子能量分别为 32.19, 40.66, 42.34 eV

应用 LEEM 系统,我们先对 (00) 衍射束进行了成像,即所谓的明场像.发现与 $W(110)$ 清洁表面^[6]相比,氧吸附后的表面整个 LEEM 像强度明显减弱,原来十分清晰的表面台阶对比度降低.这说明表面有一层吸附物存在.改变成像电子束能量,像强度的变化(即 LEED 中的 $I-V$ 曲线)与清洁衬底表面的相比有所不同,但表面上台阶仍然能看

到,这表明吸附层厚度较薄.从 LEEM 明场像中我们得不到二维氧化层在表面的分布信息.如果选择除(00)束以外的衍射束特别是分数点成像,即暗场模式,则可以得到表面重构的图像,还能识别表面上不同取向的各种重构畴区.明场像中这些畴区的作用是相同的,因而无法进行识别.为了保证图像分辨率,实验中选取(00)束旁边的衍射卫星峰成像(如图 1(b)中所示的 A, B 两点),对 O-p(2×2)和 O-(1×1)重构进行了 LEEM 观测.通

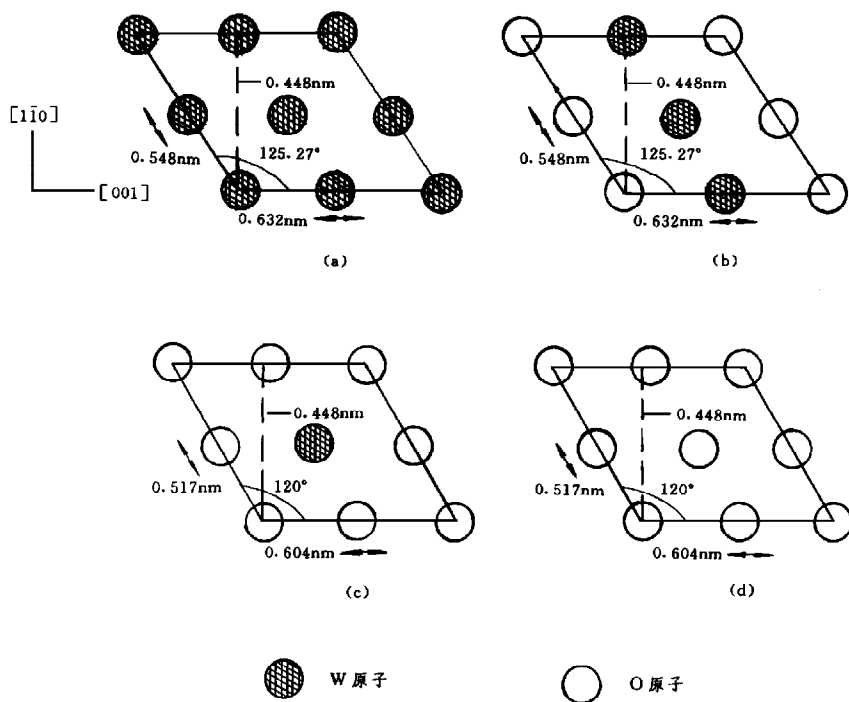


图 2 W(110)面几种重构所对应的表面结构示意图 (a)W(110)清洁表面;(b)p(2×1);
(c) O-p(2×2)重构, (d)O-(1×1)重构

过观测可发现,样品表面存在两种对比度相差很大的区域,区域之间边界分明.从亮度高的区域还能分辨出表面台阶等缺陷的分布走向,而且还可发现两种区域的分布与表面缺陷特别是表面台阶有一定的联系.图 3 是在样品表面不同位置处对(00)束旁边分数衍射点 A 进行透镜放大得到的 LEEM 暗场像,成像电子束能量为 5.6 eV.图像显示,在样品表面不同位置处,一个完整的圆形小平台(terrace,图中箭头所指)周围,明、暗区域的分布取向是完全相同的.可见台阶等缺陷对 W(110)面二维氧化畴区的分布有很大的影响.可能是台阶等处表面势的异常,影响到氧的黏附系数以及扩散速率的改变.结合 LEED 图样,能推断出氧超结构单元的取向与表面台阶之间存在一定的联系.由于氧吸附层结构单元相对衬底 W(110)表面的结构单元有所不同,造成 O-p(2×2)和 O-(1×1)结构由两种不同方位取向的表面重构畴区构成.图 2(c)和(d)给出的是一种向左的取向,另一取向则是表面氧超结构单元偏向右(参照图 2(a)).用来成像的 LEED 衍射分数点 A, B 就分属

于这两种氧超结构畴区,它们形成的 LEEM 暗场像是强度完全互补的,即一个像中对比度亮的区域,在另一个像中表现为暗.所以利用 LEEM 暗场像工作模式,可以了解 A, B 两种畴区在 W(110) 表面的分布情况,这对于探索氧在金属表面的吸附机理具有十分重要的意义.实验结果还表明,由 O-p(2×2) 和 O-(1×1) 重构分别得到的暗场 LEEM 像没有明显的差别.因为在表面结构上, O-p(2×2) 和 O-(1×1) 重构之间的差异并不大(这由图 2(c), (d) 可看出),而这类原子结构上的差别 LEEM 是很难加以分辨的.

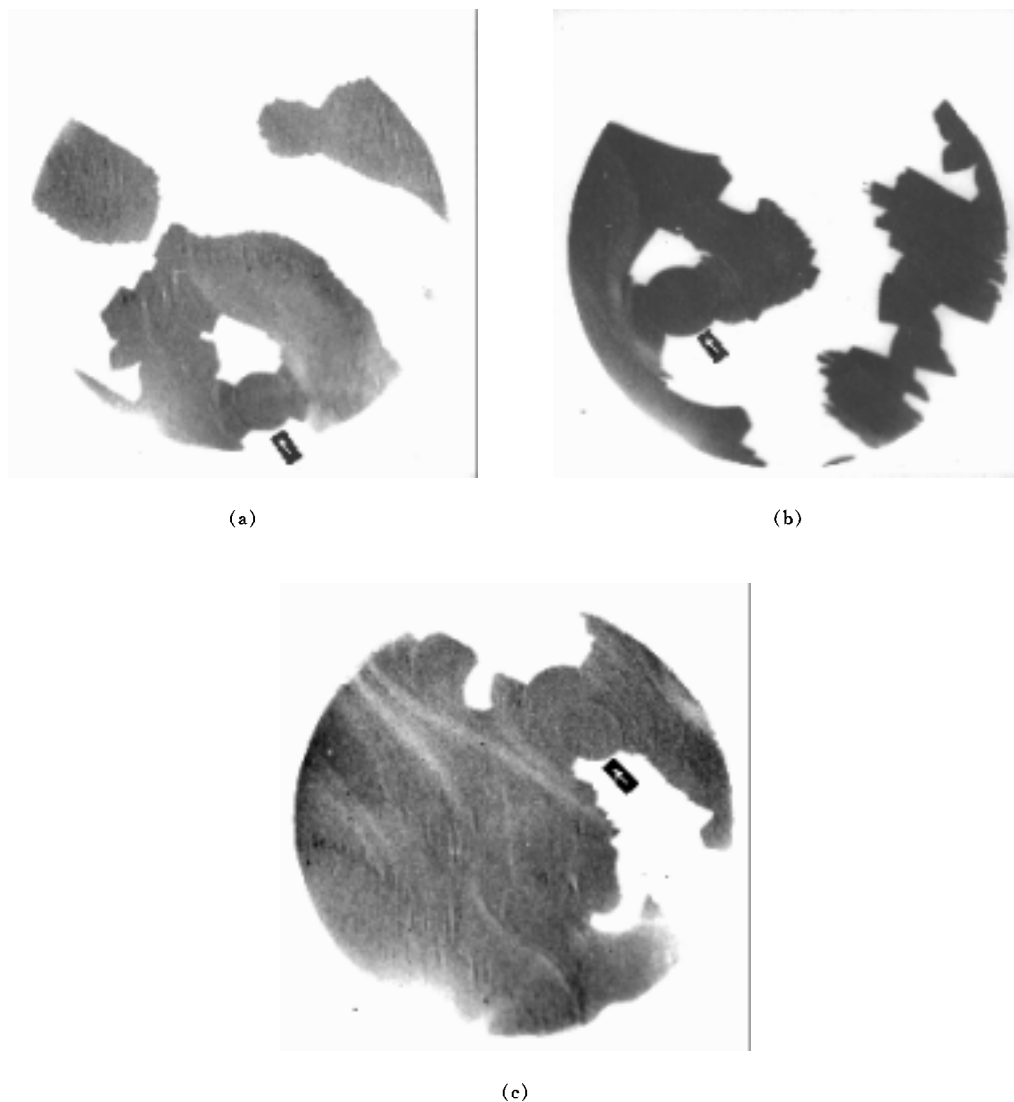


图3 样品表面 LEEM 暗场像 视场范围为 $10\ \mu\text{m}$, 电子能量为 $5.6\ \text{eV}$. (a), (b), (c) 为分别对样品表面不同位置成像而得. 亮度高的区域中散布的灰黑色线条即为表面台阶

W(110) 面二维氧化过程中, 衬底分别保持在不同的温度条件下. 实验中发现, 一定的

衬底温度下,氧暴露量的大小对氧化超结构畴区在表面上的分布没有明显影响,而只影响到 LEEM 暗场像的成像质量.暴露量较小时,两种畴区对比度不高,区域边界不明显,图像分辨率降低.如果氧暴露量降低到一定程度,则得不到 LEEM 暗场像,LEED 图样上表现为 $p(2 \times 2)$ 其 (00) 束等斑点附近的衍射卫星点分辨不清楚,变成为一条模糊的衍射线.在实验中我们还注意到,随着衬底温度的增加,得到高质量 LEEM 图像的氧暴露量阈值减小.图 4 显示了这个阈值与衬底温度之间的关系.由此可见,温度对 W(110)面二维氧化过程起着重要作用,它为表面氧超结构的形成提供了氧原子克服势垒在表面扩散所需的能量.图 4 的结果也直接地反映了不同衬底温度下,氧在 W(110)面形成二维氧化层的吸附概率也不相同,它随温度的升高而增大.较高的温度条件下,氧原子具有足够的能量在表面上扩散,使之找到能量更低位置的概率增大,从而提高了黏附概率.在热 W(001)表面,Altman 等^[14]曾观察到氧吸附结构由 $p(5 \times 1)$ 向 $p(2 \times 2)$ 转变初期出现的奇特的链状核.相同的衬底温度下, W(110)表面却无此现象发生,这可能与衬底结构不同等因素有关,其深层原因还有待进一步的研究.

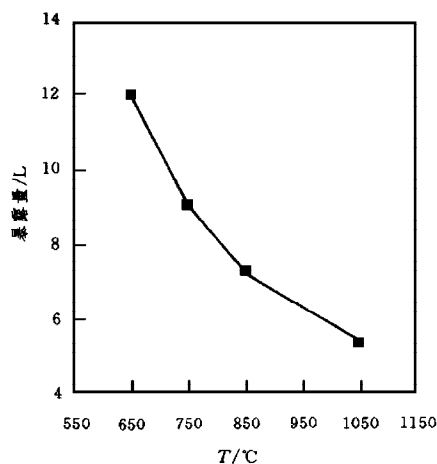


图 4 氧暴露量阈值随 W(110)衬底温度的增加而减小

4 结 论

利用新出现的表面实空间成像低能电子显微技术,对 600—1050 °C 条件下的氧在 W(110)面吸附所形成的超结构进行了研究.实验结果表明,在这个温度范围内氧在 W(110)面的吸附主要是以二维氧化的方式进行的.其典型 LEED 图样是带有复杂衍射卫星点的 $p(2 \times 2)$ 结构和 (1×1) 结构.通过 LEEM 暗场像,可发现氧化后的表面是由两种对比度反差很大的区域组成,它们就是具有不同方位取向的氧超结构畴区.两种氧化畴区在表面分布与衬底表面缺陷特别是表面台阶有一定的联系.实验中还发现,温度对 W(110)面的二维氧化超结构的形成起着重要作用.

- [1] W. Teliëps, E. Bauer, *Ultramicroscopy*, **17**(1985), 57.
- [2] R. M. Tromp, M. C. Reuter, *Ultramicroscopy*, **50**(1993), 171.
- [3] E. Bauer, *Reports on Progress in Physics*, **57**(1994), 895.
- [4] E. Bauer, *Surf. Sci.*, **299/300**(1994), 102.
- [5] W. Teliëps, M. Mundschauf, E. Bauer, *Optik*, **77**(1987), 93.
- [6] 蔡 群、董树忠, *物理*, **25**(1996), 433.
- [7] J. C. Tracy, J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **15**(1969), 257.
- [8] N. R. Avery, *Surf. Sci.*, **41**(1974), 533.

- [9] T. Engel, H. Niehus, E. Bauer, *Surf. Sci.*, **52**(1975), 237.
- [10] K. Grzelakowski, I. Lyuksyutov, E. Bauer, *Surf. Sci.*, **216**(1989), 472.
- [11] K. E. Johnson, R. J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1055.
- [12] M. S. Altman, E. Bauer, *Surf. Sci.*, **347**(1996), 265.
- [13] E. Bauer, T. Engel, *Surf. Sci.*, **71**(1978), 695.
- [14] M. S. Altman, E. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(1991), 659.

LEEM STUDIES OF TWO-DIMENSIONAL OXIDATION ON W(110) SURFACE

CAI QUN

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

M. S. ALTMAN

(Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong)

(Received 23 October 1995; revised manuscript received 18 November 1996)

ABSTRACT

With increasing coverage, the adsorption of oxygen on W(110) surface can be subdivided into chemisorption, two-dimensional oxidation and bulk oxidation. In this work, the new imaging technique low energy electron microscopy (LEEM) was used to investigate the two-dimensional oxidation on W(110) surface. With increasing O coverage, the low energy electron diffraction patterns change from (1×1) to $p(2 \times 1)$ structure, and then into $p(2 \times 2)$ with complex diffraction satellites. Using dark field LEEM mode, we have imaged the fractional spots near (00) beam. It was found that there were two kinds of regions with opposite contrast on the surface, i. e. the oxygen superstructure domains with different orientations. The distribution of these domains was related to surface defects, especially to surface steps. It was also indicated that the temperature played a very important role for surface oxidation.

PACC: 0780; 6116D; 6820