

氮吸附在镍(001)表面上的 $P(2 \times 2)$ 结构*

李 日 升 屠 礼 勋

(中国科学院金属研究所)

提 要

在总压为 5×10^{-5} 托并含有少量氮的氩气中,用能量为500伏、束流为5微安的氩离子轰击镍(001)表面,获得了一个吸附着氮的镍表面。低能电子衍射观察表明,吸附在镍(001)表面上的氮形成了类似于氧和碳吸附(偏析)在镍(001)表面上所产生的 $P(2 \times 2)$ 结构。对氮吸附在镍面上的键的本质进行了初步的探讨。

氮是一种相当稳定的气体。对某些金属(例如镍和铜^[1]、铁、银和铯^[2]、铍^[3]、钨^[4]),即使是它们的清洁表面,在室温甚至100K,氮也不易在其上面产生吸附。因此,尽管人们对几种气体(例如氧、一氧化碳、硫化氢)吸附和几种元素(例如碳、硫、硒、碲)偏析或沉积在镍单晶表面上所产生的结构进行了相当详尽的研究^[5,6],并且完全有理由推想,既然碳和氧都在镍单晶的(001)表面上引起相同的 $P(2 \times 2)$ 和 $C(2 \times 2)$ 结构,则在周期表中处于这两个元素之间的氮也应当有类似的行为。但是,至今还没有找到这样的实验证据。

在俄歇电子谱仪-低能电子衍射仪联合装置中,在 10^{-8} 托氩压下用电子轰击清洁的镍(001)表面,除了产生氧的吸附外,还经常伴随有少量氮的吸附。而在进行氩离子剥离[系统的氩分压为 5×10^{-5} 托,离子束电压500伏,离子束流5微安,离子束直径3毫米,系统中氮的分压 $< 10^{-8}$ 托,离子在镍(001)表面上累计轰击时间为90分钟]的实验中,多次获得了一个吸附着氮,且氮的覆盖度约为五分之一一个单原子层¹⁾,而其它吸附物的量极少的表面。对这个表面进行了低能电子衍射实验和俄歇能谱分析²⁾。

图1(1)是经过离子轰击后的镍(001)表面的俄歇谱。它表明,在由表面杂质原子所产生的俄歇峰中,除氮峰十分突出外,其余杂质的俄歇峰极低。这基本上是一个吸附着氮的镍(001)表面,简称为镍(001)-氮表面。但是对这个表面进行低能电子衍射观察却看不到任何清晰的衍射斑点。这是因为离子轰击过的表面有序度大大降低之故。将这个表面在谱仪的超高真空条件下原地加热到355℃左右并保温半小时,氮的俄歇峰的高度保持不变,其余外来原子所产生的俄歇峰进一步降低[图1(2)],在低能电子衍射图上出现了许多明锐的衍射斑点。与清洁的镍(001)表面的低能电子衍射图[图2(a)]不同,在

* 1979年5月16日收到。

- 1) 计算覆盖度的基本方法是文献[8]所介绍的相对灵敏度因子法。考虑到所研究的吸附层小于一个单原子层,作者对文献中所提供的灵敏度因子进行了必要的修正。并用吸附了氧或碳的镍(001)表面的俄歇谱和低能电子衍射图对所采取的计算方法的可靠性进行了验证。
- 2) 进行低能电子衍射实验和俄歇能谱测量时样品室的真空度为 10^{-9} — 10^{-8} 托。

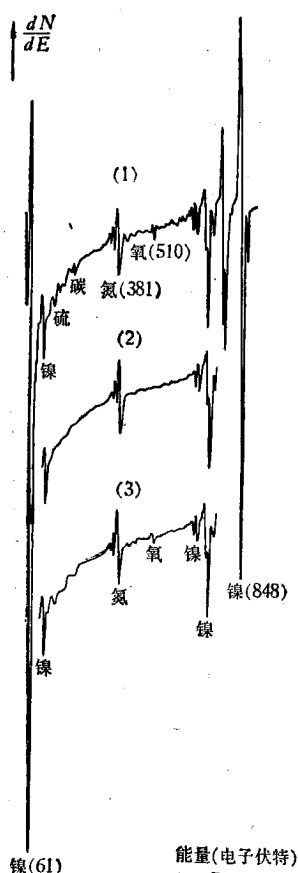
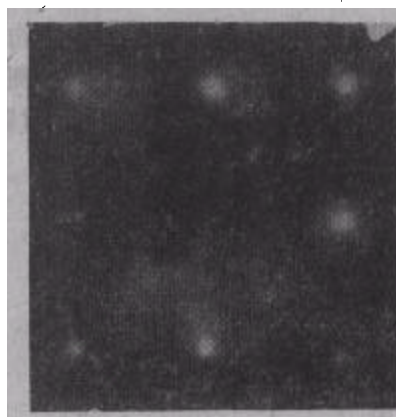
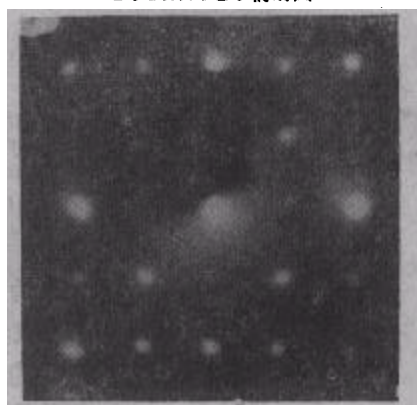


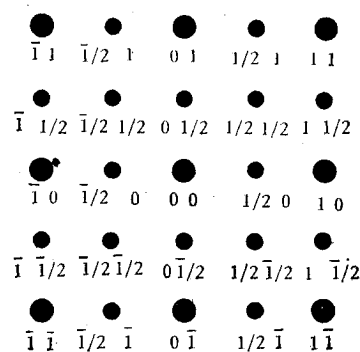
图1 通过离子轰击得到的镍(001)-氮表面的俄歇谱 (1)为离子轰击后立即观测;(2)为加热到 355°C 保温半小时后观测;(3)为进行了4小时低能电子衍射后观测. 观测条件 E_p (入射电子束能量) = 2 千电子伏特; I_p (靶流) = 10 微安; E_m (调幅) = 3 伏; TC (锁相放大器时间常数) = 0.3 秒; S (锁相放大器灵敏度) = 0.2 毫伏; V_s (扫描速度) = 100 伏/分钟; 记录仪座标参数 $X = 10$, $Y = 1$. 数字标明所指示的俄歇峰的能量位置, 单位为电子伏特



(a)
清洁的镍(001)表面在 $E_p = 134$ 电子伏特的电子衍射图



(b)
经过 355°C 加热处理的镍(001)-氮表面在 $E_p = 125$ 电子伏特的电子衍射图



(c)

图(b)中的衍射斑点所对应的指数

图 2

这张图上除了镍基体表面所产生的衍射斑点(它们分布在正方网格上, 其指数为 10 , 01 , 11 等)外, 由氮的吸附结构所产生的多余的衍射斑点也清晰可见, 如图 2(b) 所示. 图 2(c) 标明了这些斑点的指数. 显然, 这是一个由镍(001)- $P(2 \times 2)$ 氮结构所产生的典型

的低能衍射图^[5]。镍(001)面上氮原子的分布与镍原子的分布有相同的取向,只不过原子间的距离加倍而已。低能电子衍射后再次测量了镍(001)面的俄歇谱,如图1(3)所示。它表明,在进行了四个多小时的低能电子衍射后,表面成分并无显著的变化。

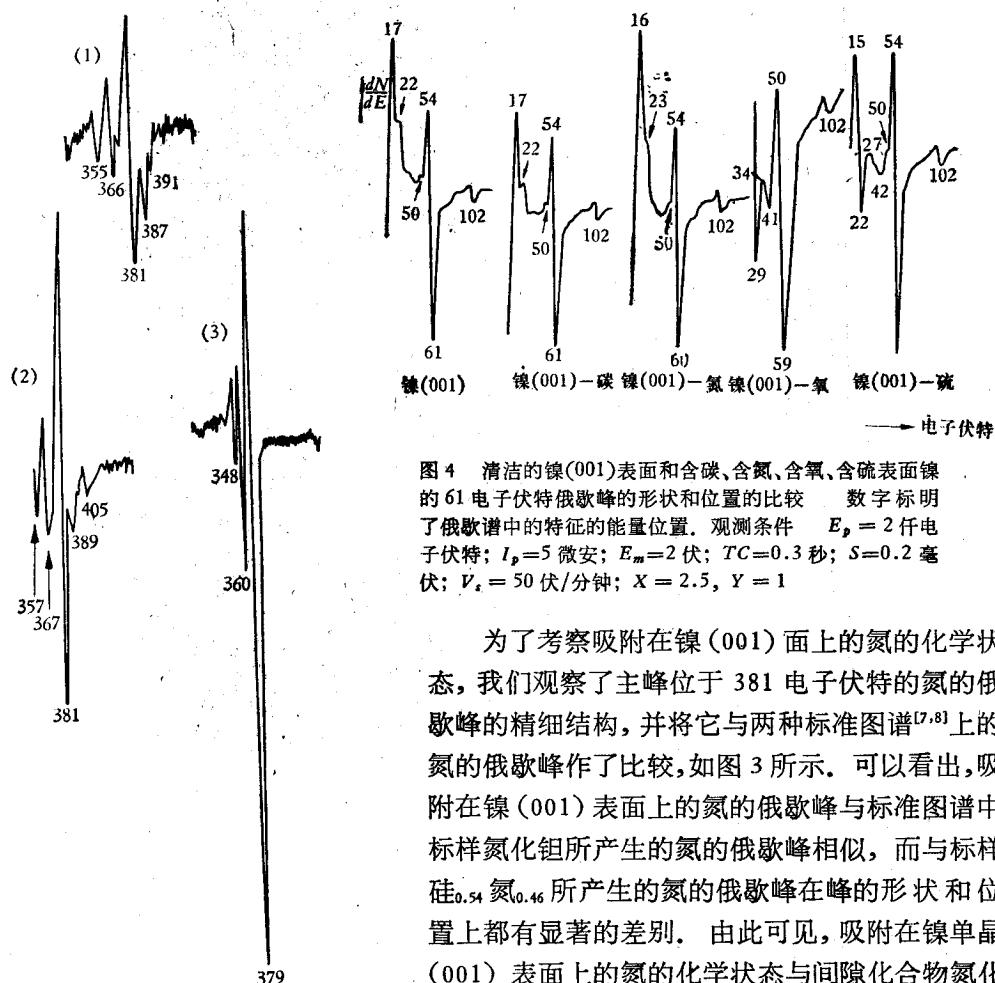


图4 清洁的镍(001)表面和含碳、含氮、含氧、含硫表面镍的61电子伏特俄歇峰的形状和位置的比较 数字标明了俄歇谱中的特征的能量位置。观测条件 $E_p = 2$ 千电子伏特; $I_p = 5$ 微安; $E_m = 2$ 伏; $TC = 0.3$ 秒; $S = 0.2$ 毫伏; $V_s = 50$ 伏/分钟; $X = 2.5$, $Y = 1$

图3 吸附在镍(001)表面上的氮的俄歇谱与氮化钽和硅_{0.54}氮_{0.46}中氮的俄歇谱的比较 数字标明所指示的俄歇峰的能量位置 (1)为镍(001)-氮;(2)为氮化钽;(3)为硅_{0.54}氮_{0.46}。镍(001)-氮表面俄歇谱的观测条件 $E_p = 2$ 千电子伏特; $I_p = 10$ 微安; $E_m = 2$ 伏; $TC = 0.3$ 秒; $S = 0.1$ 毫伏; $V_s = 50$ 伏/分钟; $X = 2.5$, $Y = 0.5$ 。氮化钽和硅_{0.54}氮_{0.46}的俄歇谱的观测条件见文献[7, 8]

看出,表面上偏聚了碳的覆盖层约为五分之一一个单原子层的镍(001)-碳表面所产生的镍的61电子伏特俄歇峰,与清洁的镍(001)表面所产生的镍的同一俄歇峰的形状和位置仅略有差别,而表面上吸附了氧(覆盖度 $\geq 1/2$ 个单原子层)或偏聚着硫(覆盖度约为五分

为了考察吸附在镍(001)面上的氮的化学状态,我们观察了主峰位于381电子伏特的氮的俄歇峰的精细结构,并将它与两种标准图谱^[7,8]上的氮的俄歇峰作了比较,如图3所示。可以看出,吸附在镍(001)表面上的氮的俄歇峰与标准图谱中标样氮化钽所产生的氮的俄歇峰相似,而与标样硅_{0.54}氮_{0.46}所产生的氮的俄歇峰在峰的形状和位置上都有显著的差别。由此可见,吸附在镍单晶(001)表面上的氮的化学状态与间隙化合物氮化钽中氮的化学状态可能类似。

为了进一步考察吸附于镍(001)表面上的氮的化学状态,我们还制备了所有杂质原子含量均极低的清洁的镍(001)表面以及表面上覆盖着碳或硫和主要是吸附有氧的镍(001)表面。并将这四种表面所产生的镍的61电子伏特俄歇峰的精细结构与镍(001)-氮表面所产生的镍的相同的俄歇峰的精细结构进行了比较,如图4所示。可以

之一个单原子层)的镍(001)-氧和镍(001)-硫表面所产生的镍的 61 电子伏特俄歇峰的形状和位置则发生了明显的变化。特别是镍(001)-氧表面, 由于氧的覆盖度较高, 主峰和低能一边的结构, 还在能量上产生了 2—7 电子伏特的位移 (所使用的仪器的能量分辨率 $\Delta E/E = 0.5\%$, 在 100 电子伏特以下测量, $\Delta E \leq 0.5$ 电子伏特。)而镍(001)-氮表面所产生的镍的 61 电子伏特俄歇峰的位置和形状的变化程度, 则介于含碳和含硫、含氧的表面之间。由于镍的 61 电子伏特俄歇峰的精细结构的变化在一定程度上反映着镍原子与外来原子交互作用的强弱。因此, 吸附在镍(001)表面上的氮与镍原子的结合可能强于碳而弱于氧。这一点是与这些元素在周期表中的位置及其化学活性相一致的。

我们还用加热的方法考察了吸附于镍(001)表面上氮的稳定性。为此, 制备了一个同时含有氮和氧, 且氮和氧的俄歇峰高度大致相等的表面。随后, 将这个表面在 10^{-8} 托氩压下进行原地加热试验。将表面加热到 225°C , 氮峰和氧峰均无明显变化。 225°C 以后, 氧峰首先开始缩减, 并在 380°C 左右基本消失。而氮峰直到 455°C 左右才开始明显缩减, 570°C 左右基本消失, 如图 5 所示。加热实验的结果有些出乎意外, 似乎氮与镍的结合要比氧与镍的结合强。但是, 考虑到吸附于镍表面上的氧往往通过向体内扩散而不是通过脱吸从表面离去^[9], 所以在加热过程中氧峰先于氮峰而消失, 并不能直接反映氧和氮在镍单晶表面上结合的强弱。

本工作是在郭可信同志的热情指导下完成的。孙玉珍同志帮助印绘了文中的图谱。作者一并致谢。

参 考 文 献

- [1] D. O. Hayward and B. W. M. Trapnell, *Chemisorption*, 2nd ed. (Butterworths, London, 1964).
- [2] E. Fromm and O. Mayer, *Surface Science*, **74** (1978), 259.
- [3] B. E. Nieuwenhuys and G. A. Somorjai, *Surface Science*, **72** (1978), 8.
- [4] L. R. Danielson, N. J. Dressen, E. E. Donaldson and J. J. Dickinson, *Surface Science*, **71** (1978), 599.
- [5] J. E. Demuth and T. N. Rohdin, *Surface Science*, **42** (1974), 261.
- [6] *Ibid.*, **45** (1974), 249.
- [7] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Published by Physical Electronics Industries, Inc., First Edition, 1972), p. 15.

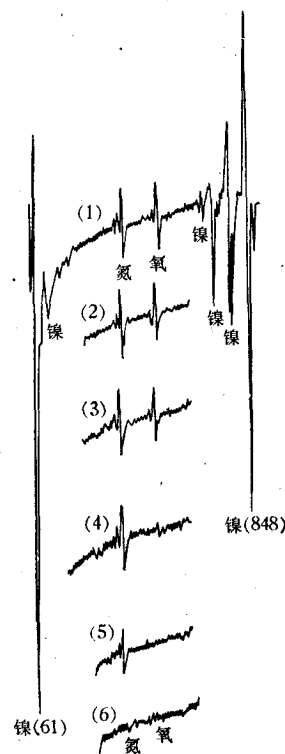


图 5 一个含有氮和氧的镍(001)表面的俄歇谱及其在加热过程中氮和氧的俄歇峰的变化 (1) 为加热前; (2) 为加热到 280°C ; (3) 为加热到 355°C ; (4) 为在 355°C 保温半小时, 氧峰显著缩减; (5) 为加热到 485°C , 氮峰明显缩减, 氧峰基本消失; (6) 为加热到 565°C , 氮峰基本消失。

观测条件见图 1

[8] *Ibid.*, (Second Edition, 1976), p. 31.

[9] R. E. Kirby, C. S. Meke and M. W. Roberts, *Surface Science*, 55 (1976), 725.

A $P(2 \times 2)$ STRUCTURE FORMED BY THE ADSORPTION OF NITROGEN ON Ni(001) SURFACE

LI RI-SHENG TU LI-XUN

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

ABSTRACT

After bombarding the Ni(001) surface by an Ar ion beam with primary energy of 500 eV and beam current of $5 \mu\text{A}$ in the presence of residual nitrogen under a total pressure of 5×10^{-5} torr, we have found a $P(2 \times 2)$ structure formed by the adsorption of nitrogen on Ni(001) surface by means of LEED. This is much similar to the structure caused by the adsorption of oxygen or the segregation of carbon with a surface concentration of one quarter monolayer on the same crystal surface. A primary discussion on the nature of nickel-nitrogen bond has been made.