

镍清洁表面制备中去除碳的一种简便方法*

李日升 张文林 谢天生 孙玉珍

(中国科学院金属研究所)

提 要

单用氩离子剥离很难完全去掉镍表面上的碳。在 10^{-8} — 10^{-9} 托下用电子轰击加速氧的吸附,使残留着碳的镍表面吸附一定的氧;再将这个表面加热到 360°C 保温 45 分钟,获得了一个无碳的原子级清洁表面。讨论了利用氧去除碳的条件和机制。

制备表面杂质含量小于百分之二、三个单原子层的所谓原子级清洁表面,是进行任何有关材料的表面基础研究的一个必要步骤。十几年来,人们针对不同的材料和材料表面不同的玷污情况,已经总结出五、六种制备清洁表面的方法^[1]。但是,每一种方法都有其局限性,需要其它方法相配合。例如,一般认为最有效的氩离子剥离法,它不但有造成表面损伤的缺点,需要通过随后的加热处理来消除,而且还常常不能将某些材料表面上的碳玷污全部去除^[1-3]。这时,就需要使试样在一定的氧压下(即向超高真空系统中通氧)加热,以期表面上的碳得以和氧化合生成一氧化碳而去掉。但这时又往往在表面上残留一些多余的氧,需要再向系统通氢,加热去氧。通常,这样的操作需要反复多次,才能将碳和氧同时去除干净。由于制备清洁表面的步骤颇为繁杂,为了得到一个清洁的表面,有时甚至费时数天^[4]。因此,针对不同的材料和情况,找出更为方便的制备清洁表面的方法,仍然是表面科学研究中的一个重要课题^[5]。

图1表示一个经过初步清洁处理后含有残余的硫、碳、氮、氧的镍(001)表面,在随后的反复的氩离子剥离过程中,各种杂质的俄歇峰高度变化的情况。试验表明,氩离子剥离对于去掉碳以外的其它杂质是十分有效的。而对于碳,在长达 200 多分钟的反复剥离中,虽然浓度有所降低,但氩离子剥离最有效的时间是在头半小时之内。此后,表面上的碳的“脱吸”和“吸附”逐步趋于平衡,并且始终不能将碳玷污去除干净。

在俄歇电子谱仪中,在 10^{-8} — 10^{-9} 托的氩压下(氧的分压 $\leq 10^{-11}$ 托),对经过离子剥离后残留有少量碳的镍(001)单晶表面进行成分测定的过程中,经常观察到入射电子束加速氧的吸附。随着时间的增加,试样表面上吸附的氧越来越多。当入射电子束能量 $E_p = 2$ 千伏,靶流 $I_p = 10$ 微安时,经过几个小时,在直径为电子束焦斑直径四倍的范围内,氧的 510 电子伏特俄歇峰高度与镍的 61 电子伏特俄歇峰高度之比,将从初始的百分之几增加到几乎相等,对应的氧的覆盖层厚度将超过 0.5 个单原子层。如果将这种表面进行适当的加热处理,就可以几乎去掉整个表面上残留的碳,获得一个既无碳又无氧的表面。

* 1979 年 5 月 16 日收到。

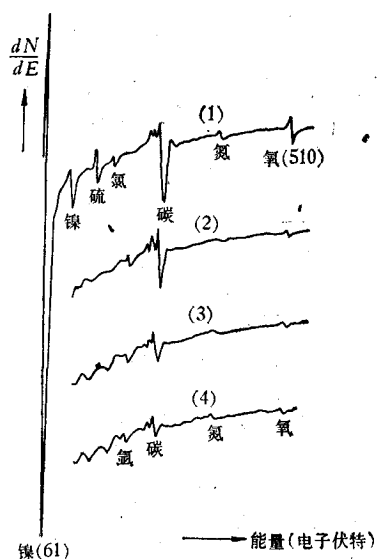


图1 经过初步清洁处理的镍(001)表面的俄歇谱及其在反复的氦离子剥离过程中的变化 (1) 为离子剥离前的表面, $\theta_{\text{总}}$ (表面上杂质原子总的覆盖度) = 0.34 单原子层 (下同), 其中, $\theta_{\text{碳}} = 0.26$; (2) 为剥离 10 分钟后; (3) 为再剥离 10 分钟后; (4) 为累计剥离 215 分钟后, $\theta_{\text{总}} = 0.09$, 其中 $\theta_{\text{碳}} = 0.06$.

离子剥离条件 $P_{\text{总}}$ (系统的氦压) = 5×10^{-5} 托; E_i (离子束能量) = 1 仟电子伏特; I_i (离子束流) = 6 微安

观测条件: $E_p = 2$ 仟电子伏特; $I_p = 10$ 微安; $E_m = 3$ 伏; $TC = 0.3$ 秒; $S = 0.5$ 毫伏; $V_r = 100$ 伏/分钟; $X = 5$, $Y = 1$

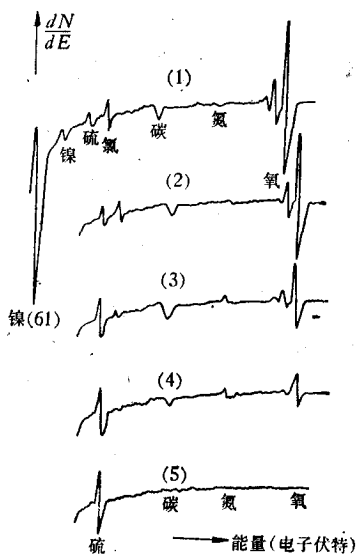


图2 在 10^{-9} — 10^{-8} 托的超高真空室内, 以 $E_p = 2$ 仟电子伏特, $I_p = 10$ 微安的电子束轰击 6 小时后的 Ni(001) 表面的俄歇谱及其在加热过程中的变化

(1) 为加热前; (2) 为加热到 225°C; (3) 为加热到 380°C; (4) 为加热到 455°C; (5) 为加热到 530°C 左右, 碳、氮、氧的俄歇峰消失。

观测条件除 $I_p = 6.6$ 微安外, 其余同图 1

图 2 中 (1) 表示了经过 $E_p = 2$ 仟伏, $I_p = 10$ 微安的电子束照射 6 小时后所得到的表面, 与图 1 中 (1) 相比, 它的特点是表面吸附有较多的氧。实验表明, 当缓慢地加热到接近 530°C 时, 表面上的氧和碳同时消失 (图 2(2) 至 (5))。而残余在表面上的硫, 很容易通过轻度的氦离子剥离去掉, 从而获得一个清洁的表面。

为了去掉表面上的碳, 也可以将经过短时间 (例如 1 小时) 电子束照射的试样表面, 放在适当降低了真空度 (例如从 10^{-9} 降到 10^{-8} 托以上) 的系统中, 几小时后, 表面上将均匀地吸附一些氧, 如图 3 所示。将这种表面在 1 小时之内加热到 380°C 以下保温半小时左右, 可以观察到在表面上不析出硫的情况下, 碳和氧的俄歇峰同时消失。这时, 所获得的清洁表面还是“有序”的。

关于表面上残留的碳和氧可以在加热过程中通过 $C + O \rightarrow CO \uparrow$ 的反应从表面脱吸, 前人曾多次提到^[4-5]。但是也有人认为, 某些材料 (例如钛), 表面上残留的碳和氧是通过加热到 500°C 以上而发生的向体内的扩散而消失^[6]。为此, 我们将表面上仅残存着碳的试样加热到 530°C 左右保温。除保温的头十分钟内碳峰有所降低外, 在以后的长达一个多小时的保温中, 碳的俄歇峰高度几乎不变 (如图 4 所示)。而在随后的降温过程中, 扩散到体内的碳又会重新析出。与此相反, 当表面上碳和氧共存时, 只要碳的覆盖度与氧

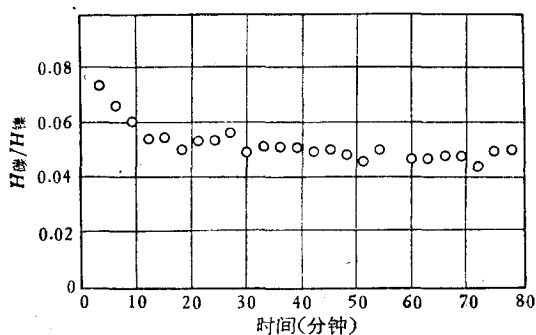
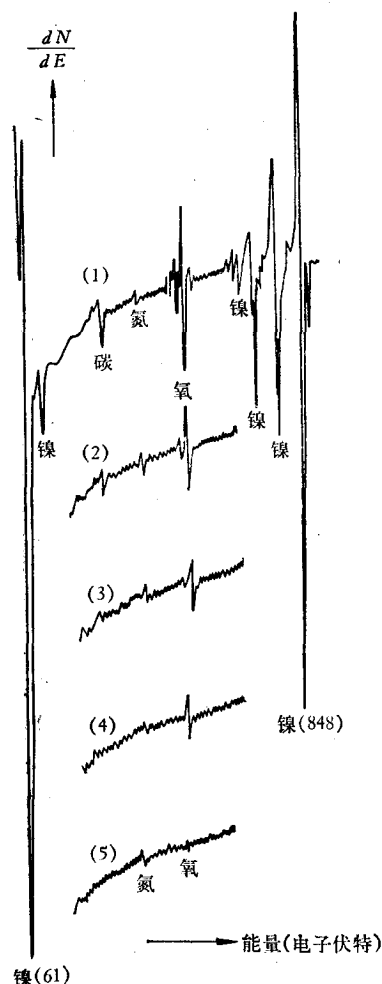


图4 镍(001)-碳表面在530℃保温过程中残余碳含量随时间的变化。 $\varepsilon_{\text{碳}}(\text{初始})=0.17$, 在530℃保温80分钟后, 下降到0.12。纵座标 $H_{\text{碳}}/H_{\text{镍}}$ 表示碳的272电子伏特俄歇峰和镍的61电子伏特俄歇峰高度之比

图3 经过轻度电子轰击的Ni(001)表面的俄歇谱及其在加热过程中的变化

(1) 为加热前, $\varepsilon_{\text{碳}}=0.11$, $\varepsilon_{\text{氧}}=0.16$; (2) 为加热到225—270℃; (3) 为加热到300—315℃; (4) 为加热到360℃; (5) 为在360℃保温45分钟后, 碳峰消失, $\varepsilon_{\text{碳}}$ 降至0.01, $\varepsilon_{\text{氧}}$ 降至0.03。

轰击和观测条件: $E_p=2$ 千电子伏特; $I_p=10$ 微安; $E_m=3$ 伏; $TC=0.3$ 秒; $S=0.2$ 毫伏; $V_s=100$ 伏/分钟; $X=10$, $Y=1$

的覆盖度之比 ≤ 1 , 并且加热比较缓慢, 以利于表面上的碳原子和氧原子通过表面扩散充分反应生成一氧化碳而逸去, 则这种加热处理总是使试样表面上的碳和氧同时消失。并且在随后的降温过程中, 碳和氧在表面上重新出现的量也大大减少。这就再次说明, 去除镍单晶表面上的碳, 既不能只靠氩离子剥离, 也不能仅仅靠加热处理, 而是需要氧参与的化学处理相配合。我们提出的利用电子束加速镍单晶表面上氧的吸附的现象, 在残留有碳的表面上造成一个可以控制的氧的覆盖层以去碳的方法, 省掉了通常的化学处理中反复通氧去碳和通氢去氧的操作, 给镍单晶清洁表面的制备带来了方便。目前已发现在经过初步清洁处理的几种材料(例如硅和锆)的表面上, 电子束均有加速氧的吸附的现象^[7,8]。

感谢郭可信同志对本工作的热情支持。

参 考 文 献

- [1] M. Onchi, The Clean Surface Approach to Metal Surface Studies, Honda Memorial Series on Materials Science No. 1 "Structure and Properties of Metal Surfaces", Maruzen Com-

- pany, LTD., Tokyo (1973), p. 165.
- [2] J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 2736.
 - [3] A. M. Horgan and I. Dalins, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** (1973), 523.
 - [4] S. M. Bedair and H. P. Smith, Jr., *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 3616.
 - [5] R. Bouwman, J. B. van Mechelen and A. A. Holscher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 91.
 - [6] F. Pons, J. Lehericy and J. P. Langerron, *Surface Science*, **69** (1977), 547.
 - [7] J. P. Coad, H. E. Bishop and C. Rivere, *Surface Science*, **21** (1970), 253.
 - [8] Y. Margonicki, D. Segal and R. E. Kirby, *Surface Science*, **53** (1975), 488.

A SIMPLE METHOD OF REMOVING RESIDUAL CARBON FOR PREPARING CLEAN NICKEL SURFACE

LI RI-SHENG ZHANG WEN-LING

XIE TIAN-SHENG SUN YU-ZHEN

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Argon ion sputtering alone does not remove completely the carbon remained on the nickel surface. By bombarding the nickel surface contaminated with carbon with an electron beam under a pressure of 10^{-8} — 10^{-9} torr to enhance the adsorption of oxygen on it, we obtain a nickel surface with both absorbed oxygen and carbon. Heating this surface at 360°C for 45 minutes, we could obtain an atomically clean surface without carbon. The conditions and the possible mechanism of removing residual carbon by oxygen are discussed.

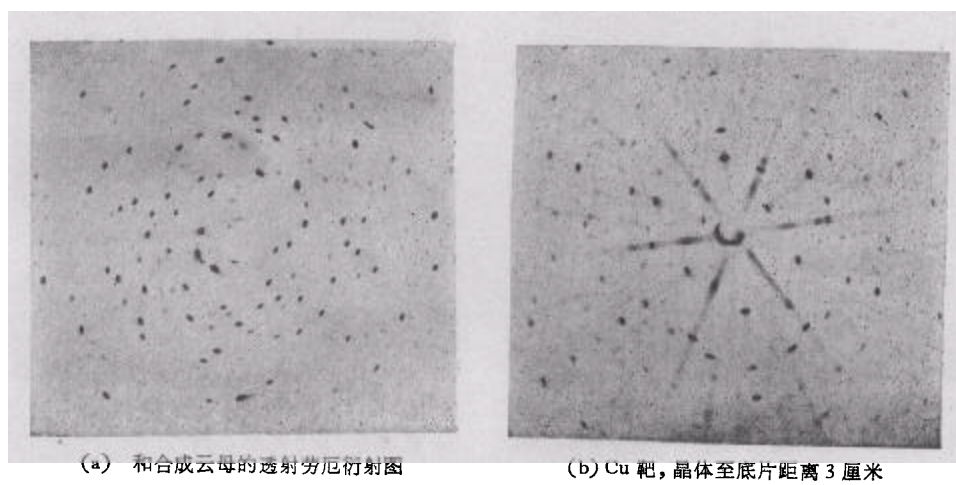


图 3 天然云母的透射劳厄衍射图



图 4 合成云母于正交偏光下的光学照片
显示出结构堆垛错排的区域

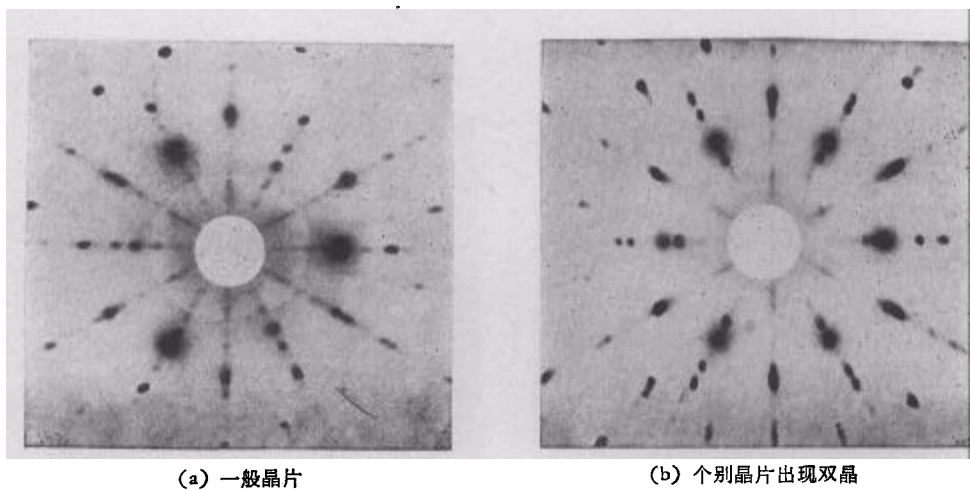


图5 合成云母背反射劳厄照片 Cu 靶,晶体至底片距离3厘米

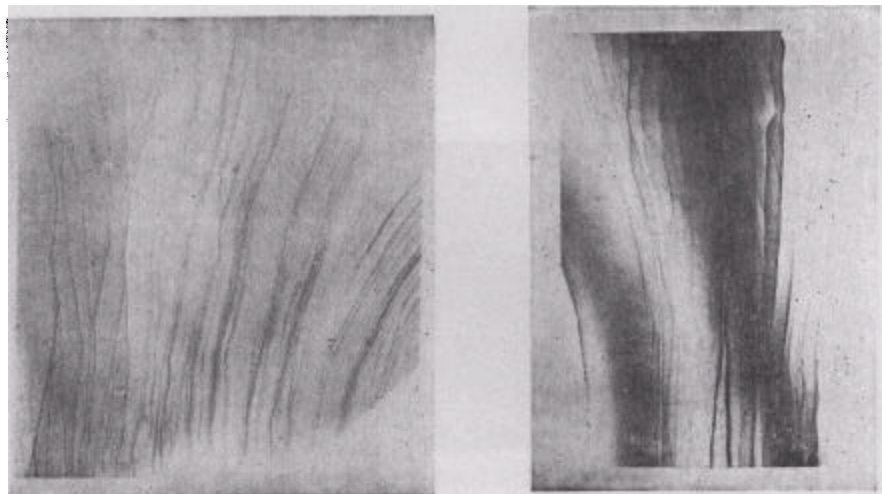


图6 合成云母透射形貌图(照片未放大) Mo靶,
(060)衍射,晶种在下部,沿向上方向生长(图8—12均
如此放置),亚晶界沿生长方向分布

图7 合成云母中显示面衬度的
结构堆垛错排区

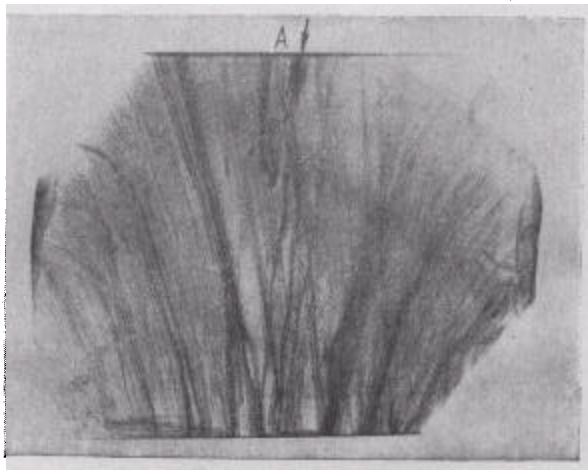


图 8 合成云母中的亚晶界和位错 走向均沿生长方向,上中部密集的缺陷是由微裂纹所增生

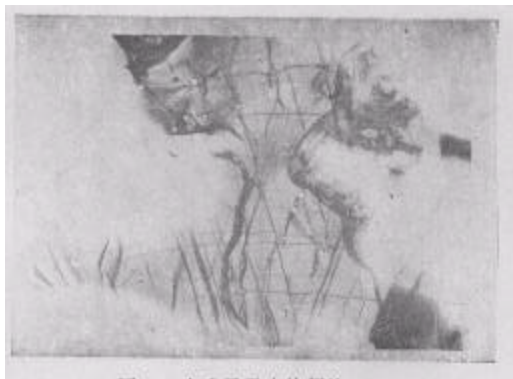


图 9 合成云母中的气泡、晶面皱折和生长条纹



图 10 合成云母中因杂质富集于生长前沿的生长条纹 图中为近水平的弧形条纹

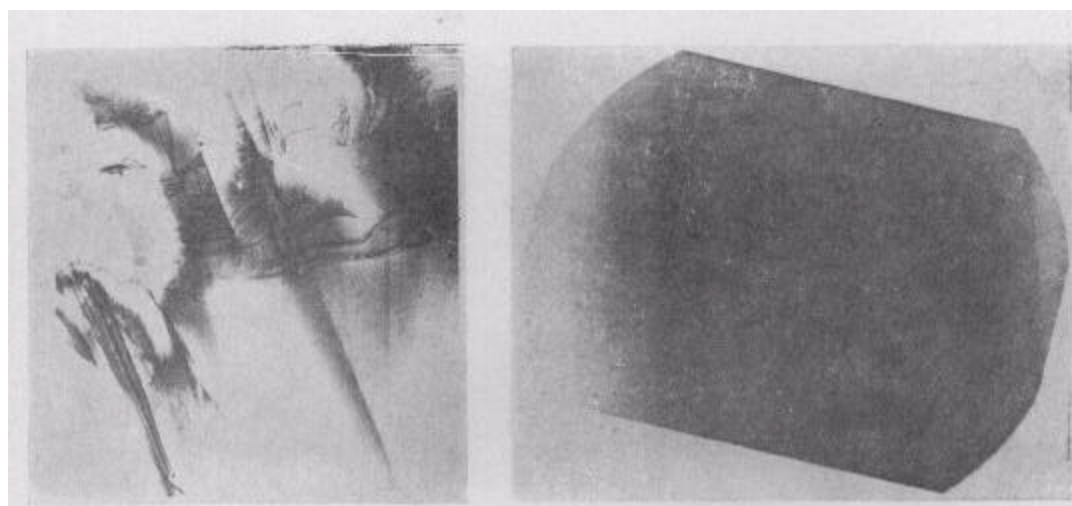


图 11' 合成云母分割时局部
应力造成的解理分层

图 12 没有缺陷的合成氟金云母晶片的X射线透射形貌图
Mo 靶, (060) 衍射, 衍射矢量 g 水平方向

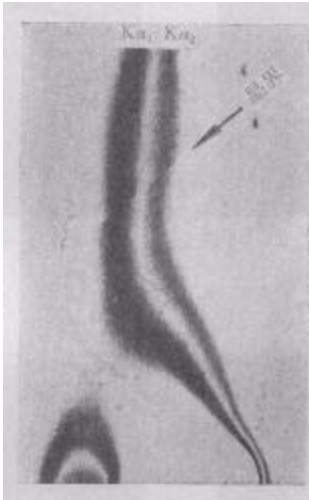


(a) 有极不均匀的形变



(b) 在衍射区可看到混乱分布的位错线

图 13 天然云母晶片的形貌图 (照片未放大)



(a) 原片(含明显晶界的脆片)

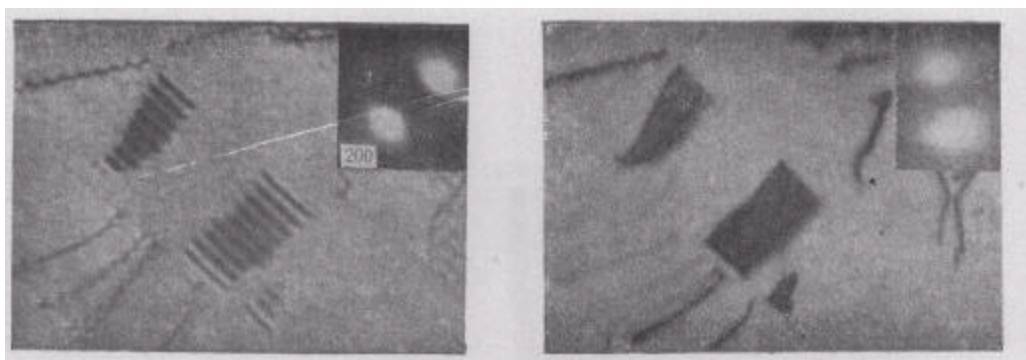


(b) 成品片



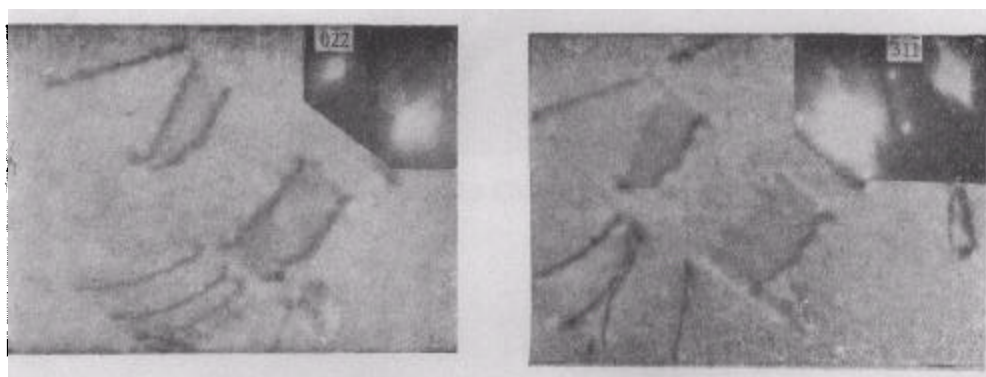
(c) 使用后电击穿片

图 14 合成云母电容器工艺过程中的原片和成品片形貌图



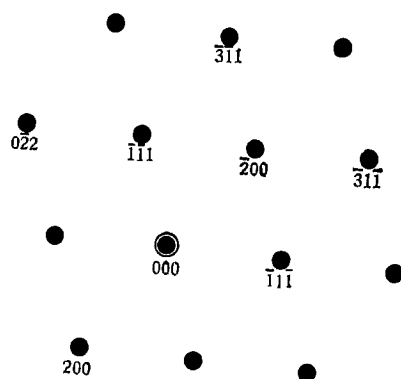
(a) $g = 200$, 不全位错无衍衬

(b) $g = \bar{1}\bar{1}1$, 左边不全位错显示衍衬



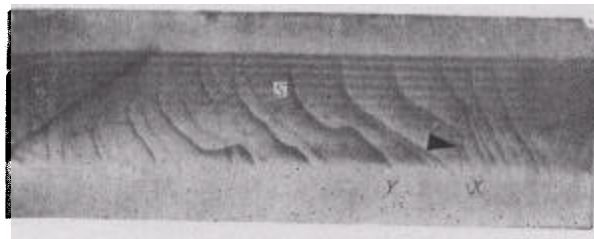
(c) $g = 022$, 两边不全位错都显示衍衬

(d) $g = 311$, 右边不全位错显示衍衬

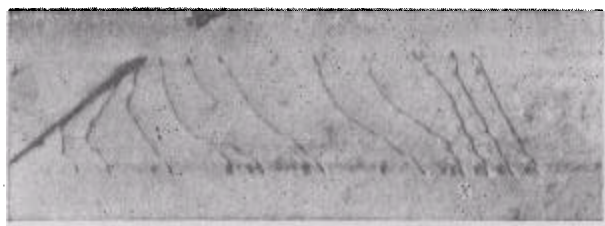


(e) $[011]$ 电子衍射谱的示意图

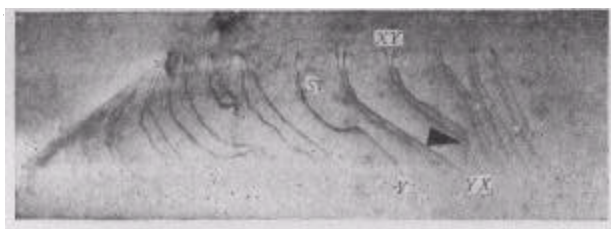
图 1 层错两端不全位错的衍衬分析 (参考表 1) $54000\times$



(a) $g = 11\bar{1}$, Y 显示衍衬; X 很弱, $b_p = \pm \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$, $g \cdot b_p = \pm \frac{1}{3}$



(b) $g = 220$, X 显示衍衬; Y 消失, $b_p = \pm \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$, $g \cdot b_p = 0$

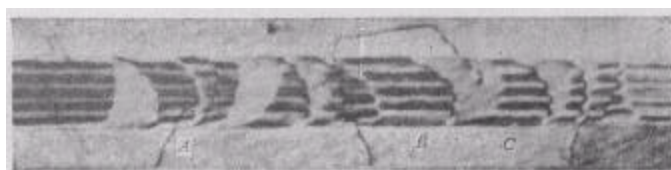


(c) $g = 02\bar{2}$, 两组不全位错都显示衍衬, 一般成对出现, 仅 S 是单个不全位错; 箭头指明的是束集

图 2 共格孪晶界面上不全位错的衍衬分析 (参考表 2) 17000 $\times$



(a)



(b)



(c)



(d)

图3 重迭层错的运动

(1) 重迭层错 *A* 或 *B* 中重迭部分的层错衍衬条纹与未重迭部分适相反；而 *A* 与 *B* 中又相反；(2) *B* 及 *C* 在 (c) 中部分重迭后又分开 (d)，不全位错在重迭部分与未重迭部分有不同的衍衬 [见示意图 (图 4)]

54000 ×