

碳和氧在钼(110)表面上形成的有序结构

樊 永 年

(中国科学院金属研究所)

1985 年 3 月 23 日收到

提 要

使用 LEED 和 AES 研究了钼(110)表面上的碳和氧。用能量为 1 千电子伏束流为 6 微安的氩离子轰击含碳和氧的钼(110)表面,发现碳的峰形和强度发生了变化。深度剖面分析指出,碳层是来源于体内。加热样品到 700℃ 和 750℃ 以上分别观察到碳的 $c(4 \times 4)$ -碳和 $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳两种有序结构。

一、引 言

Clarke 等人^[1]报道过将钼样品加热到 927℃ 体内碳扩散到表面上形成 $\text{Mo}(110)p'$ $(4 \times 6)p2_{gg}$ -碳结构。

使用一定能量的氩离子轰击含碳、氧的钼(110)表面,发现碳的峰形和强度发生了变化。为了判断碳的来源进行了深度剖面分析和热处理实验,在此期间得到了碳的 $C(4 \times 4)$ -碳和 $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳两种有序结构。

二、实 验

实验使用的 Riber 公司 LEED-AES 联合谱仪,超高真空系统的背底压力为 $1-2 \times 10^{-9}$ 托,系统装备有清洁表面用的离子枪,测量残留气体成分的四极质谱仪以及加热样品的直流电阻炉。

为了消除由于俄歇能谱灵敏度和束流变化引起的误差,使用碳(272)/钼(186),氧(510)/钼(186)俄歇峰高比值表示碳、氧在表面上的相对量。

实验用的俄歇谱仪的仪器参数是入射电子束的能量为 2 千电子伏特,束流为 5 微安,调制电压为 3 伏。

钼(110)面样品由钼单晶棒经 X 射线劳厄背射法定向,电火花线切割成约 1 毫米厚的单晶片,取向精度为 $\pm 1^\circ$,先机械抛光,后电解抛光。

三、结果与讨论

1. 深度剖面分析和加热处理

样品加热到 540℃ 碳、氧俄歇峰形和强度,基本上和室温时一样(见图 1)。冷却到室温用能量为 1 千电子伏、束流为 6 微安的氩离子轰击 15 分钟,碳、氧俄歇峰强度发生了变化,碳的俄歇峰形与图 5(b) 相同,由“石墨型”变为金属“碳化物型”^[2,3]。

为了判断碳的来源,进行深度剖面分析,每次轰击 15 分钟,然后进行俄歇能谱的测量,结果见图 2 中曲线 *a*。从图 2 中 *a* 可以看出,碳/钼俄歇峰高比值最初轰击很快降到最低值,其后随着轰击时间的增加略有升高并很快趋向稳定值。而氧/钼俄歇峰高比值开始降低到更低的值,以后随着轰击时间的增加非常缓慢地降低,直至趋向更低的稳定值。

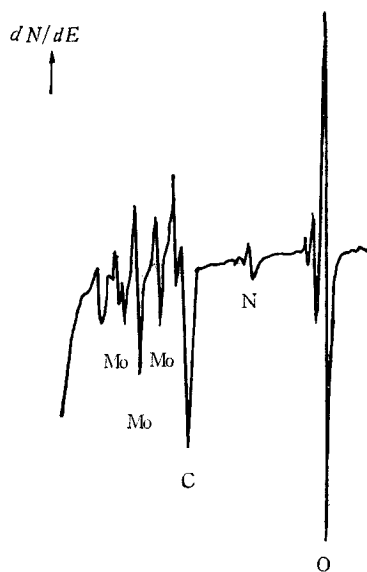


图 1 样品加热到 540℃, 碳和氧的俄歇谱

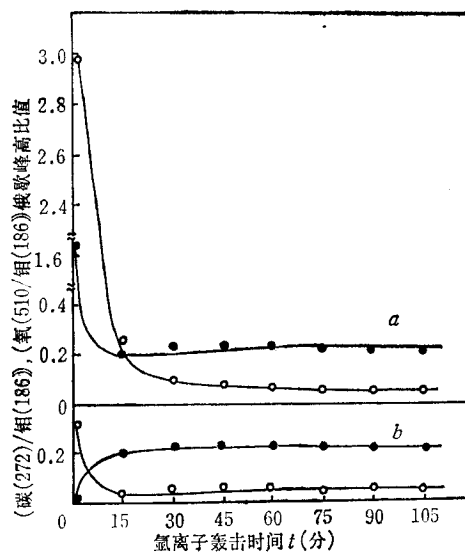


图 2 碳(272)/钼(186), 氧(510)/钼(186)俄歇峰高比值随氩离子轰击时间的变化

●——碳; ○——氧;
a 表示第一次深度剖面分析;
b 表示第二次深度剖面分析

将这种轰击 105 分钟后的样品,连续加热到 700℃ 以上,碳/钼、氧/钼俄歇峰高比值随着加热温度的变化见图 3。从图 3 可以看出,温度低于 400℃ 碳/钼、氧/钼俄歇峰高比值基本保持不变,在 450—570℃ 之间氧的俄歇峰强度很快下降到很低值;碳的俄歇峰强度仍然保持不变,600℃ 左右氧峰的强度有重新增强的趋势。碳峰的强度下降较快,700℃ 以上碳从表面消失,得到纯氧的表面,冷却到室温氧峰的强度变得更强。这是由于在冷却的过程中氧重新偏析到表面上。

将这种纯氧的表面再次进行深度剖面分析,结果见图 2 中的 *b*。从图 2 中的 *b* 可以看出,轰击 15 分钟后,氧峰的强度单值降低到很低值,不再随轰击时间的增加而变化,而碳重

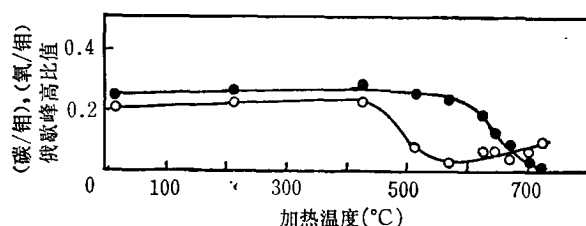


图3 碳(272)/钼(186), 氧(510)/钼(186)俄歇峰高比值随加热温度的变化

●——碳; ○——氧

新出现在表面上并很快达到较高的稳定值。

再次进行加热处理与第一次加热处理基本类似。不同的是 600°C 左右氧从表面上消失,不再随温度的升高重新出现。700°C 以上碳峰强度略为变弱,得到纯碳的表面。

2. 表面结构的观察

将这种纯碳表面冷却到室温进行低能电子衍射观察,得到一个明锐的钼(110) $c(4 \times 4)$ -碳结构的衍射图,见图4。低能电子衍射实验后,进行俄歇分析,氧峰的强度由弱变强,加热到 720°C 氧从表面上再次消失。碳峰强度由强变弱,冷却到室温进行低能电子衍射实验,发现是一个钼(110) $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳结构的衍射图。低能电子衍射实验后,再进行俄歇分析,氧峰的强度变得更强,重新加热到 720°C 以上碳从表面消失,得到纯氧的表面。冷却到室温进行低能电子衍射观察,得到一个 Mo(110) $c(2 \times 2)$ -氧结构的衍射图^[4]。

将这种纯氧的表面用氩离子轰击 15 分钟,碳又重新出现在表面上,氧峰的强度单值降低到很低值。加热到 650—700°C 之间保温 15 分钟,冷却到室温进行低能电子衍射观察,仍为 $c(4 \times 4)$ -碳衍射图。然后加热到 750°C 以上碳峰的强度降低,冷却到室温再进行低能电子衍射观察,仍为钼(110) $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳的衍射图,见图 5(a)。图 5(b) 是对应的俄歇

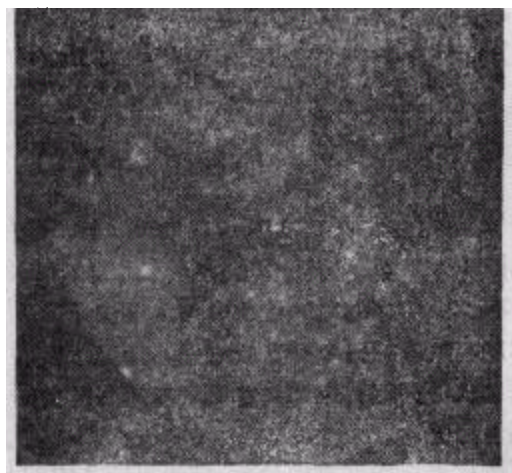
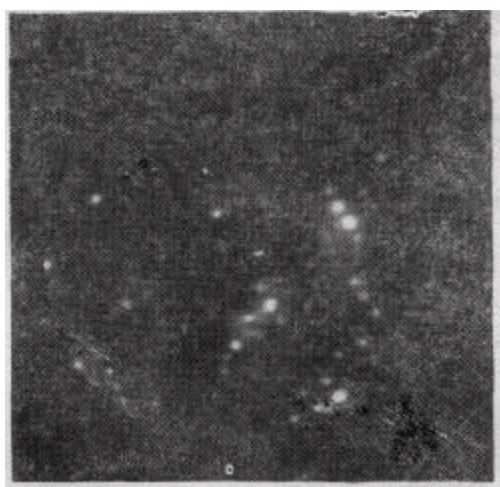
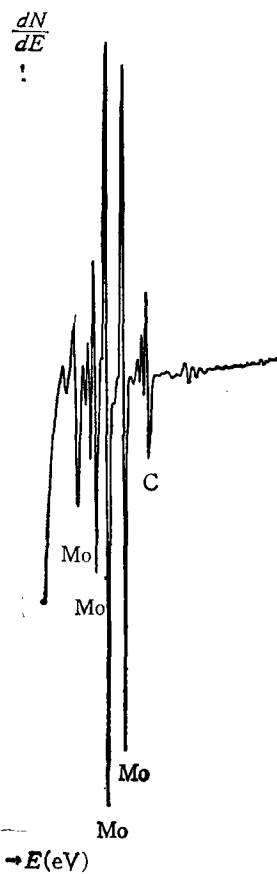


图4 钼(110) $c(4 \times 4)$ -碳结构的低能衍射图

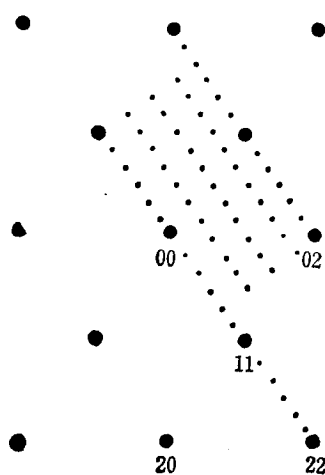
$E_p = 130$ 电子伏



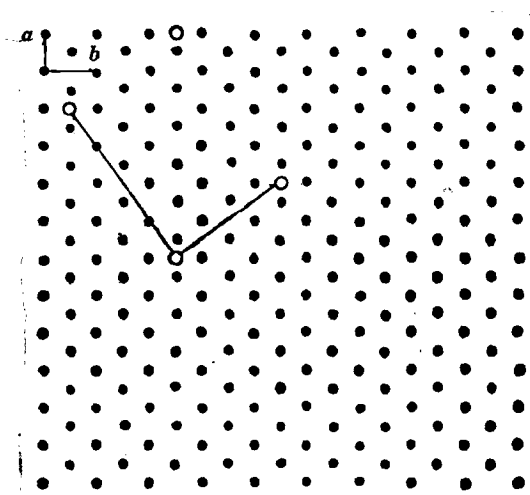
(a) 钼(110) $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳结构的低能衍射图
 $E_p = 126$ 电子伏



(b) 对应碳的俄歇谱



(c) 示意图



(d) 平面点阵图

●——钼原子; ○——碳原子

图 5

谱。图5(c)是示意图。图5(d)是平面点阵图。

总之, $c(4 \times 4)$ -碳的衍射图是在较低温度较高碳的覆盖度下得到, 而 $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳的衍射图是在较高温度较低的覆盖度下反复得到。

由以上实验结果可以看出, 钼(110)表面上的碳和氧加热到 540°C 基本上和室温时一样, 说明碳和氧都没有发生脱附。而氩离子轰击引起碳的峰形和强度的变化反映了表面碳层是金属钼的碳化物。深度剖面分析和加热处理进一步指出, 碳是来源于基体内, 因为钼的剥离系数大于碳。当表面上碳较高时碳能抑制氧向表面偏析; 反之当表面上氧较高时氧能抑制碳向表面偏析。因为在这样的实验条件下碳和氧不可能直接进行氧化反应; 反而碳、氧都能较快地向基体内扩散。KO 等人^[5]的工作也指出, 表面碳层的出现能抑制氧和一氧化碳气体的吸附。

四、结 论

1. 用一定能量的氩离子轰击含碳、氧的钼(110)表面引起碳的峰形和强度的变化, 说明表面碳层是金属钼的碳化物。
2. 碳在钼(110)表面上形成 $c(4 \times 4)$ -碳和 $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -碳的两种有序结构。
3. 氧在钼(110)表面上形成 $c(2 \times 2)$ -氧结构。

参 考 文 献

- [1] L. J. Clarke and L. Morales de la Garza, *surface Sci.*, **121**(1982), 32.
- [2] T. W. Haas, J. T. Grant and Dooley III *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1851.
- [3] T. W. Haas and J. T. Grant, *Appl. Phys. Letters*, **16**(1970), 172.
- [4] T. W. Haas and A. G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 2921.
- [5] E. I. KO and R. J. Madix, *Surface Sci.*, **109**(1981), 221.

ORDERED STRUCTURE FORMED BY CARBON AND OXYGEN ON THE Mo(110) SURFACE

FAN YONG-NIAN

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The carbon and oxygen on the Mo(110) surface has been investigated by means of LEED and AES. We found that, after argon ion bombardment of Mo(110) surface containing carbon and oxygen with the beam energy 1 keV and beam current $6 \mu\text{A}$, the Auger peak shapes and carbon intensities changed. Depth-profile technique showed that carbon was diffused from the bulk. Heating sample to temperature above 700°C or 750°C , two types of LEED patterns of Mo(110) $c(4 \times 4)$ -C, $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$ -C were observed respectively.