

多晶镍表面上氧的电子诱导脱附研究

郭元恒 贾存利¹⁾

(中国科学院北京真空物理实验室;北京大学物理系)

1987 年 9 月 14 日收到

长期暴露于大气的多晶镍样品,经 700°C 2 小时真空退火及常温和 500°C 暴露氧 20—60L 后,发现其表面将产生两种电子诱导脱附(ESD)氧正离子. 所对应的电子能量阈值分别为 29eV 和 23eV. 我们认为,两种氧正离子的产生机制为俄歇诱导脱附. 29eV 阈值者对应于镍表面化学吸附氧的 2s 能级电子向真空中电离;而 23eV 阈值者则对应于表面层中未与镍化合的自由氧的 2s 电子向体内费密能级跃迁.

一、引 言

近些年来, W, Mo, Ti, Ta, V 和 Nb 等过渡金属表面的 ESD 实验研究取得了很多成果, ESD 的理论解释工作也有较大进展. 主要适用于过渡金属与氧相互作用体系(吸附或氧化)的 KF 模型^[1]认为,只有能够形成最高价态氧化物的过渡金属(如 W 和 Ti),其含氧表面才能产生 ESD 的 O⁺ 离子. 所包含的 ESD 激发过程为,入射电子使过渡金属阳离子的芯能级电离,产生一个空位,相邻的氧原子或氧离子的一个价电子来填充此空位. 释放的能量使另一个或两个价电子成为俄歇电子而逸出表面,从而有可能使氧以正离子形式脱附. 对于不存在最高价态氧化物的过渡金属(如 Ni 和 Fe),其阳离子本身含有外层价电子,若内层产生空位,则首先发生的是原子内部的复合跃迁,而不会发生相邻原子间的俄歇跃迁. 所以,按照 KF 模型,不存在最高价态氧化物的过渡金属表面是不能产生 ESD O⁺ 离子的. 由于 Ni 不存在最高价态氧化物,故不应有 ESD 的 O⁺ 从镍表面产生. KF 的最初文献^[1]中也报道了这一实验结果. 但此后不少文献^[2-5]先后发表了 Ni-O 体系存在 ESD O⁺ 的实验结果(所用样品包括多晶镍^[2],单晶镍 Ni(100)^[2],单晶镍 Ni(110)^[3,4] 等),说明其中存在新的 ESD 机制. 作者选择了多晶镍与氧相互作用后的表面进行 ESD 研究,通过入射电子阈能的分析,来推断 ESD O⁺ 的产生机制.

二、实验装置及电路

实验在吸附泵-离子泵无油超高真空机组上进行. ESD 表面分析器的内部电极结构

1) 现在青岛大学物理系工作.

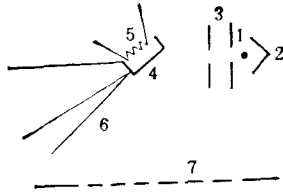


图1 ESD分析器电极结构(1:1)

1为阴极(氧化钇灯丝); 2为电子反射极; 3为电子引出兼聚焦极; 4为样品; 5为加热灯丝(钨丝); 6为热偶(铂铑6-铂铑30); 7为离子收集极

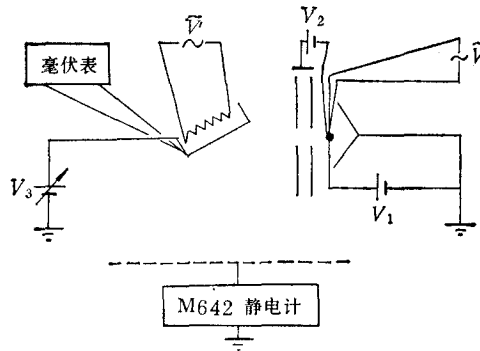


图2 ESD实验测量电路

\bar{V} 为阴极电源; \bar{V}' 为加热灯丝电源; V_1 为阴极对地电位(+7V), 使所发射电子不能到达离子收集极和反射极; V_2 为电子引出与聚焦电位($\sim +10V$); V_3 为样品电位

如图1所示, 测量电路见图2。由阴极发射的电子被反射极、电子引出与聚焦极所聚焦。在样品上荷有加速正电压, 使电子形成对样品的掠入射。设计成为掠入射是为了使表面脱出的离子有较高的被收集效率(ESD 脱出离子主要集中在表面法线方向, 与入射电子的方向关系不大^[6])。发射电子的阴极是一根敷有氧化钇的钨丝, 工作温度较低, 其蒸发对样品的污染很小。作为离子收集极的栅网, 外接 M642 型静电计(美国科电工程有限公司生产), 最小可测电流值为 $10^{-13}A$ 。实验所用的样品为 $3.8 \times 10 \times 0.2$ mm 的多晶镍片。样品装架前经过盐酸、丙铜和乙醇的清洗。在工作前样品可通过背后的灯丝经电子轰击加热, 由点焊在样品上的铂铑 6-铂铑 30 热偶测温。加热和测温的范围为 20—900℃。

系统上接有蓝宝石微调气阀(美国瓦里安公司生产), 供样品暴露氧气之用。其漏率可控制在 $10^{-10}Torr \cdot L/s$ 数量级。所用氧气纯度为99.99%。

三、ESD 实验结果

在 $4 \times 10^{-9} Torr$ ($5.3 \times 10^{-7} Pa$) 的本底真空下测量了下述各种情况下 ESD 离子流随时间的衰减及随入射电子能量的变化, 从而得到它们的 ESD 截面和阈能值。

1. 未经真空处理的表面。
2. 经过 700℃ 2h 真空退火后的表面。
3. 退火后的表面再在室温下暴露氧 20—60L。
4. 上述表面再经 500℃ 暴露氧 60L。

各次测量的结果分叙如下:

(1) 未经真空处理的表面的 ESD。图3是同时测得的人射电子流及 ESD 正离子流随入射电子能量的变化曲线。由图3可见, 在电子能量很小时 ($< 5eV$), 便有 ESD 离子

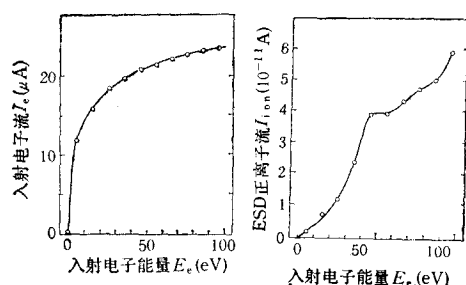


图3 真空热处理前镍表面上入射电子流及 ESD 正离子流随入射电子能量的变化

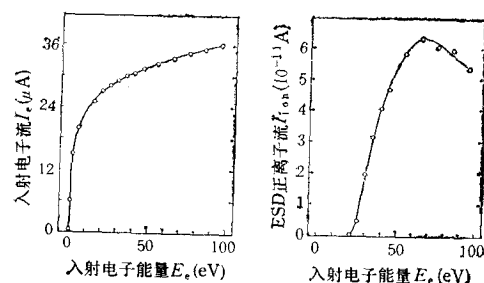


图4 经 700°C 2 小时退火后镍表面上入射电子流及 ESD 正离子流随入射电子能量的变化

信号,且信号大小随电子能量增加出现较复杂的变化。由于对表面情况不确切了解,不能细究其来源。但从文献中得知,未经真空热处理的镍表面吸附有相当数量的 H, CO 等杂质。它们均可产生 ESD 正离子信号。

(2) 表面经过 700°C 2h 加热去气后的 ESD。测量结果如图 4 所示。与图 3 不同之处在于:(a) 表面上的 ESD 正离子信号显示出明确的阈值能量,即电子能量大于 23eV 时才开始出现正离子脱附;(b) 离子流随电子能量变化的规律与气相电离曲线相似,峰值约在 65eV。

需要说明的是,上述阈能及峰值能量的确定受到以下三方面因素的影响:

1) 正离子信号不仅随电子能量而变,还随电子电流的增加而增大。电子电流的增加使得图 4 中所显示的阈能较实际上的阈能偏小;但由于在 23 eV 处电子电流随能量变化已较平缓,故使阈能偏小不足 1eV。电子电流增加还使图 4 中的峰值能量略为偏大。

2) 离子流信号是随时间而衰减的。由于测量时其衰减较慢,可假设为线性衰减。在完成图 4 中数据的测量所需的 2 分钟时间中,信号约衰减了 10%。这一因素将使测得的阈能略为偏大(不足 1eV),但此影响正好与电子电流增加带来的影响相抵消。离子流随时间衰减对峰值能量的影响是使其测量值偏小。这也正好与电子电流变化对峰值的影响相抵消。

3) 由于样品及阴极的功函数不确切了解,无法考虑其对电子能量的修正。以上确定电子阈能的方法是首先测得当加速电压等于零时打到样品上的电子流约为最大电子流的 2% (见图 4),然后,在图 4 中取离子流数值为最大离子流的 2% 的点作为阈能的位置。23eV 阈能由此而定出。

(3) 样品经过 700°C 热处理后再室温吸氧 20L 后的 ESD。图 5 给出 ESD 离子流随时间的衰减曲线。其中曲线 a 显示当入射电子能量在 23—29 eV 范围内时离子流衰减很慢;曲线 b 则显示入射电子能量大于 29 eV 时离子流起初较大,经快速衰减转为衰减缓慢。这两种不同的变化规律说明存在两种不同来源的离子流。经由曲线求得,曲线 a 所对应的脱附总截面为 10^{-20}cm^2 ,曲线 b (初始 50s 部分)的脱附截面为 10^{-17}cm^2 。

如果对样品加热 500°C 数分钟再测离子流随时间的变化就得到与图 5 相似的结果。这说明经加热处理的表面类似于暴露氧几十升后的表面。估计是在加热过程中表面内的氧扩散到表面成为吸附态的氧所造成的。

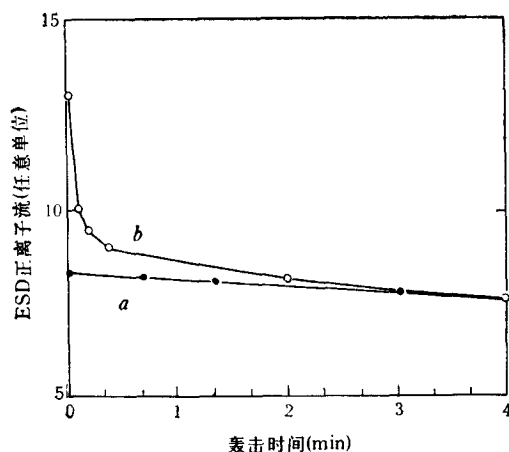


图5 ESD 离子流随时间的衰减

曲线 *a* 为 $23 < E_c < 29 \text{ eV}$; 曲线 *b* 为 $E_c > 29 \text{ eV}$

为了证明图 5 中曲线 *a* 不是再吸附的效应, 经有意分别将系统内的压强升至 $2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ($2.7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$) 或将氧压增至 $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ($6.7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$), 发现此后离子流信号均无明显变化(变化小于 20%); 而再吸附的影响应使离子流信号与本底压强或本底氧压成正比关系。可见, 曲线 *a* 确是来自表面的离子信号, 确实对应于一个截面较小 ($\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$) 的脱附态。

(4) 上述实验的表面在 500°C 高温吸氧 60L (旨在使表面氧化) 后的 ESD 测量所得结果与图 4 比较, 两者的阈能相同。离子流峰值位置能量稍向右移。显著的区别是离子流增大了一个数量级。这可以说明测到的表面离子是与氧有关的离子 (本文第四部分通过对表面的成分分析将说明此离子就是 O^+)。实验中随后又进行了在此表面上吸氧及加热实验。又一次得出图 5 的结果。

综合(1)至(4)的结果, 可以认为测到了来自镍表面的两种离子流。它们的特征比较列于表 1。

表 1 来自镍表面的两种 ESD 离子的特征比较

	阈能 (eV)	总截面 (cm^2)	来源推测
第一种离子	23 ± 1	$\approx 10^{-20}$	与表面层含氧有关
第二种离子	29 ± 2	$\approx 10^{-17}$	与表面吸附氧有关

四、AES 及 ESCA 分析结果

为了对产生上述 ESD 信号的表面有所了解, 并借以对脱附离子作进一步的分析, 将完成 ESD 测量的样品从真空中取出, 置入一台多功能表面能谱仪 (PHI500 型) 中进行俄歇电子谱 (AES) 和电子谱化学分析 (ESCA) 的表面成分和化学态的分析。AES 分析

表明,经溅射剥层清洁后的镍表面,再暴露大气,表面层的氧深约 10 \AA ,碳则深达约 30 \AA ;而完成 ESD 实验的样品表面含氧含碳均深达约 30 \AA 。这说明碳主要是由暴露大气污染的,而氧则有大气污染的影响 (10 \AA 范围),但更多是本身固有的。ESCA 分析发现,样品表面层 10 \AA 范围内有 NiO 存在,但深于 10 \AA 处 Ni 的 ESCA 峰与纯 Ni 相同,即深于 10 \AA 的氧与镍共存,但没有发生化合。AES 和 ESCA 分析还表明,经过对样品的真空退火、常温吸氧及高温暴氧的处理后表面层均是 NiO, O 及 Ni 的混合物。由于没有 Ni_2O_3 的 ESCA 标准谱, Ni_2O_3 的存在与否难以断定。

五、两种阈能的 O^+ 离子的 ESD 机制讨论

根据以上 ESD 及表面分析的实验结果可推知阈能分别为 23eV 和 29eV 的 ESD 离子信号均来源于 Ni, O 和 NiO 的混合物表面(这一混合物模型与郭元恒等人报道的程序升温热脱附^[7]及 ESD^[8]的研究结论一致)。又因为两种离子的产额随暴露氧量增加而变大,可说明这两种离子均是 O^+ 离子,且阈值为 29eV 的 O^+ 来源于表面上的化学吸附氧;阈值为 23eV 的 O^+ 则与吸附氧无关,而是来源于表面层中未与镍化合的自由氧。至于它们的 ESD 机制,可作如下分析:

(1) 阈能为 29eV 的 O^+ ESD 机制

Gerritsen 等人^[2]与 Madden^[3]均进行了单晶 Ni(110) 表面 ESD O^+ 的测量,得到 $30 \pm 2\text{eV}$ 的阈能。他们认为产生 O^+ 的最初激发是氧原子(2s)能级的激发,但未说明其详细激发过程。Verhoeven 等人^[4]测量了 NiO 上的 ESD O^+ ,得到 29eV 的阈能,并从 NiO 表面的能带出发作了某种解释。作者所观测到的阈能为 29eV 的 ESD O^+ 应来自镍表面化学吸附的氧,其详细的激发过程不能用现有的 KF 模型或其他模型作解释。我们认为,最初的激发是化学吸附氧原子的 2s 能级电离,其具体过程如图 6 所示。由于化学吸附氧与表面之间是弱共价结合,其 2s 与 2p 电子的能级与自由氧原子差别不大,图 6 中只画出氧原子的能级。当入射电子使氧原子(2s)电子电离离开表面(图 6(a)),这一电离过程需要的最小能量为 28.5eV 。然后,一个 2p 电子填补 2s 空位,并使另一 2p 电子产生俄歇电离而离开表面(图 6(b))。这样,吸附态的氧原子变为 O^{2+} ,在斥力作用下而脱附(图 6(c))。在此过程中 2p 能级的两个空位需有足够长的寿命才能使 O^{2+} 不致在脱

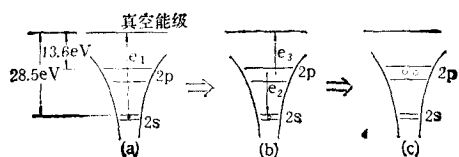


图 6 镍表面化学吸附氧原子的 ESD O^+ 机制

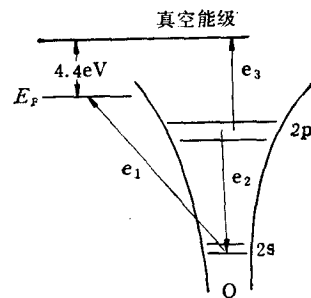


图 7 阈能为 23eV 的 O^+ ESD 机制

附前被中和为原子 O (但有较大几率被中和为 O^+ , 仍可脱附)。

由此可见, 图 6 所示的机制也是一种俄歇诱导脱附过程。此外, 以上对产生 O^+ 的解释似乎没有涉及 Ni 或 NiO 的表面, 事实上正是表面的存在使氧得以吸附原子的状态出现。所以此机制只能对表面上的氧成立, 而不适用于空间氧分子的气相电离。

(2) 阈能为 23eV 的 O^+ ESD 机制

Ni-O 体系阈能为 23eV 的 ESD O^+ 未见过报道。这种 O^+ 似来自表面层中的自由氧 (处在缺陷或晶粒间界处)。它们较化学吸附的氧更靠近体内, 其脱附过程在较大程度上涉及体的性质。基于这一设想, 可提出如下的推测: 如图 7 所示, 由于镍的功函数为 4.5eV, NiO 的功函数为 4.35eV, 则样品表面的功函数可取为 4.4eV。因此从 2s 能级到 E_F 的跃迁所需能量为 $28.4\text{eV} - 4.4\text{eV} = 24\text{eV}$, 这与测量到的阈值 $23\text{eV} \pm 1\text{eV}$ 基本相符。所以, 可以认为最先发生的是图 7 所示的隧道跃迁(图 7 中 e_1), 随后的俄歇退激及脱附过程(图 7 中 e_2 及 e_3) 与图 6(b) 和图 6(c) 所示相同。这一简单推测还有待于进一步的探讨和检验。

六、结 论

经过 700°C 2h 真空退火及常温和 500°C 暴露氧 20—60L 后, 多晶镍表面上是 Ni, O 和 NiO 的混合物。在此表面上测到了电子能量阈值分别为 29eV 和 23eV 的两种 ESD O^+ , 前者是由于化学吸附的氧的 2s 电子向真空中电离所引起; 后者则对应于表面层自由氧的 2s 电子向体内跃迁。两种 O^+ 的产生机制都是俄歇诱导脱附过程。

工作中得到中国科学院北京真空物理实验室主任庞世瑾的支持和帮助, 还在实验设备方面得到北京有色金属研究总院胡复亨、电子工业部第十二研究所何晓芳、中国人民解放军航天医学工程研究所刘学博、许胜国和中国科学院半导体研究所王为民等的协助, 谨此一并表示感谢。

- [1] M. L. Knotek, P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 964.
- [2] H. C. Gerristen, M. P. Bruijn, J. Verhoeven, M. J. van der Wiel, *Sur. Sci.*, **139**(1984), 16.
- [3] H. H. Madden, *J. Vac. Sci. Techn.*, **13**(1976), 228.
- [4] J. Verhoeven, W. H. Wang, *Sur. Sci.*, **143**(1984), 31.
- [5] H. Niehus, W. Losch, *Sur. Sci.*, **111**(1981), 344.
- [6] T. E. Madey, D. E. Ramaker, R. Stockbauer, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**(1984), 215.
- [7] Y. H. Kuo (郭元恒), M. D. Lo (罗民德), S. L. Wang (王树理), *Vacuum*, **34**(1984), 541.
- [8] Y. H. Kuo (郭元恒), F. G. Suen (孙凤国), *Proceedings of the Sino-Japan Joint Conference on Vacuum Science and Solid Surface Science, VASA' 85, Shanghai, (1985), to be published.*

AN ELECTRON STIMULATED DESORPTION STUDY OF OXYGEN ON NICKEL

GUO YUAN-HENG JIA CUN-LI

(Beijing Vacuum Laboratory, Academy Sinica; Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Electron Stimulated Desorption (ESD) of O^+ from polycrystal Ni surface was studied. The ESD O^+ was measured after the Ni sample was annealed at 700°C for two hour and then exposed to 20—60 L O_2 at room temperature and 500°C respectively. Two kinds of ESD O^+ had been found with different electron energy thresholds (29 eV and 23 eV). It was concluded that the two O^+ s were due to Auger induced desorption and the two thresholds corresponded to O(2s) electron ionization energy and excitation energy respectively. The process of excitation, ionization and de-excitation was also discussed.