

Al(100) 表面原子结构的高能 离子散射研究*

承焕生 崔志祥 徐洪杰 要小未 杨福家

复 旦 大 学

1989 年 2 月 27 日收到

本文介绍了用高能 (MeV) 离子散射研究表面、界面原子结构的方法、实验装置; 报道了获得 Al 单晶清洁表面的方法, 用高能离子散射、沟道效应研究 Al(100) 表面原子结构的实验结果: Al(100) 表面层原子的热振动振幅较体内原子大 20—30%, Al(100) 表面层原子的弛豫量小于 $-0.05 \text{ \AA}$.

一、引 言

近几年来, 用高能离子散射、沟道效应研究表面原子结构得到了人们的重视, 并取得了不少有意义的结果^[1,2]. 与低能电子衍射 (LEED) 相比, 此方法的优点是物理图象清楚、结果直观而易于理解, 非常适用于研究单晶表面层原子的再构、弛豫、振动特性. 用高能离子散射研究表面原子结构时, 常通过测量散射离子能谱上表面峰强度来进行的. 入射离子束沿着样品晶轴方向入射, 因晶体原子按晶格位置排列, 只有表面几层原子 (即晶轴顶端的几个原子) 遭到强烈的散射, 并在散射能谱上形成表面峰; 晶体内部原子受到晶轴顶端原子“影锥”的屏蔽, 致使散射截面剧烈下降, 它们对表面峰几乎没有贡献. 如果表面层原子发生再构或弛豫, 表面峰面积就会相应增加. 在实验中, 将测得的表面峰强度 (用原子数/晶列) 和计算机模拟的计算值相比较, 检验是否符合. 由于入射离子能量在几百 keV 到 2MeV 之间, 这种散射过程已了解得十分清楚, 所用的计算过程 (Monte-Carlo 方法) 也并不复杂; 实验中也可以用改变入射离子的种类、能量以及变换入射晶轴方向等方法对实验结果进行验证, 因而实验结果比较可靠.

本文介绍了实验装置、单晶 Al 样品的清洁处理过程, 以及用高能离子散射、沟道效应研究 Al(100) 表面原子结构的实验结果.

二、实 验 装 置

本实验是在超高真空靶室内进行的, 此系统由复旦大学和美国纽约州立大学 GiBson 小组联合设计、研制, 适用于用高能离子束研究表面、界面的原子结构. 图 1 为此系统的

* 国家自然科学基金资助的课题.

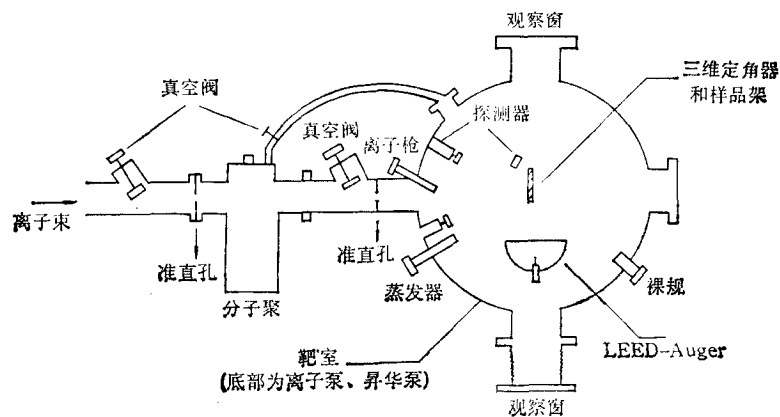


图1 实验装置的结构简图

结构简图。靶室的真空系统由离子泵、升华钛泵组成，靶室真空度约 5×10^{-11} Torr。靶室与复旦大学 9SDH-2 型串列加速器连结以得到离子束。由于加速器管道中的真空度约 1×10^{-7} Torr，为了不影响靶室内的真空度，在靶室与加速器管道之间加入一级分子泵作缓冲级，分子泵在 1×10^{-8} Torr 下运转。

靶室内装有离子枪，用离子溅射得到清洁表面。靶室内也装有自行设计、研制的四栅型 LEED-Auger 装置。用 LEED 图象判定样品表面晶格结构的周期性；用 Auger 能谱测定样品表面的元素组成、测定表面的清洁程度，特别是 C、O 的沾污，它们对表面特性有剧烈的影响。位于半球型栅极轴心的电子枪结构紧凑，采用透明的 LEED 图象显示屏，因而从电子枪一侧很容易观察 LEED 图象，这在样品架较大时十分重要。整个 LEED-Auger 电子光学系统固定在法兰上，借助波纹管，电子光学系统可以沿着水平方向移动。样品置于三维定角器上，在不变动样品的方位角时即可实现 X、Y、Z 三个方向的平移。用电子束从样品背面轰击的方法实现样品加热、退火。样品温度用热电偶测量，用控制电子束流大小实现调节样品温度。

为了测量散射离子，靶室内装有两个半导体探测器，其一与束流入射方向成 95° 夹角，被探测离子以掠角几何条件出射，以提高深度分辨率，此探测器专门测量表面峰强度。另一探测器与束流夹角为 150° ，用作一般的背散射测量。在超高真空系统中工作的半导体探测器必须能承受 $150-200^\circ\text{C}$ 的烘烤。 95° 方向的探测器为 ORTEC 公司生产的可烘烤探测器 (250°C)，对 5.48MeV α 粒子，能量分辨率为 16.5keV ； 150° 方向探测器为普通的金硅面垒型，为了防止靶室烘烤时损坏探测器，必须用水冷加以保护。采用普通金硅面垒型探测器的优点是这种探测器具有更好的能量分辨率 (可达 12keV)，价格便宜得多；缺点是机械结构复杂。此外，靶室还备有多个法兰窗，可以安装如蒸发器或离子质谱计等。

三、Al(100) 表面峰强度的 Monte-Carlo 计算

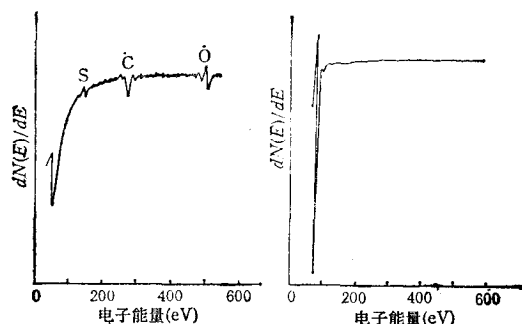
Al(100) 表面峰强度是通过计算入射离子与单列靶原子的核碰撞几率得到的。这一

方法最早由 Barret 用来研究沟道效应^[3]。组成一系列的原子相互间隔为晶格常数 D , 原子数足够多以保证计算精度, 通常采用 20 个原子。大量的离子沿着原子列方向入射; 碰撞参数足够广, 通常为一维热振动均方根振幅 u_1 的 8 倍。入射离子数的选取决定于所需计算精度, 入射离子数为 7000 时, 达到的统计误差 $<3\%$ 。

用二体碰撞模型处理入射离子与靶原子的相互作用, 离子运动的轨迹用经典散射理论计算。入射离子与靶原子的作用势用 Thomas-Fermi 势的 Moliere 近似形式。计算中考虑了靶原子在晶格位置附近作热振动, 碰撞时其偏离平衡位置的数值假定满足高斯分布: $P(x) = \frac{1}{(2\pi u_1^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2u_1^2}\right)$, 其中 u_1 为样品原子一维热振动均方根振幅。由 Al 的德拜温度和实验时样品温度可以算得 u_1 的值。Al 的德拜温度 Θ_D 为 428K^[4] 在室温下, u_1 为 0.096 Å。计算中也考虑了相邻原子热振动的相关性^[5], 引入相关系数 C , 其定义为 $C = \langle \Delta x_m \Delta x_{m+1} \rangle / \langle \Delta x_m^2 \rangle$, 其中 Δx_m 为晶列上第 m 个原子离开平衡位置的位移, 符号 $\langle \rangle$ 表示时间平均。据 Nelson^[5] 等人的计算, 对面心立方晶体, 在样品温度 $T > \Theta_D$ 时, $C = 0.36$; 当 $T \ll \Theta_D$ 时, $C = 0.14$ 。用文献[5]的模型计算, Al $\langle 100 \rangle$ 轴, $C = 0.2$; Al $\langle 110 \rangle$ 轴, $C = 0.3$ 。因为 C 随 m 的增加衰减很快, 故只考虑最邻近的两个原子的相关性。由于固体表面原子受到非对称性力的作用, 表面原子热振动幅度与体内原子相比要大些, 其值用 ϵu_1 表示, ϵ 称表面原子的热振动增强因子。对不同晶体, 其值不同。计算中, 认为增强因子 ϵ 以指数函数向体区衰减^[6], 衰减常数 4.05 Å (Al 的晶格常数)。 ϵ 的具体数值则根据模拟计算与实验值的拟合来决定。

四、Al(100) 样品处理

实验用高纯 Al(100) 样品厚为 1.5mm, 面积约 $1 \times 2\text{cm}^2$, 经机械碾磨、抛光, 用 X 射线衍射分析测得样品 (100) 面与表面夹角不大于 0.5° ; 再用电化学抛光去掉表面厚约 $2\mu\text{m}$ 的薄层。抛光液为高氯酸、乙醇、去离子水分别以 60ml 800ml, 140ml 比例的混合液。经上述处理的样品固定在三维定角器上并装入靶室。采用 Ar 离子溅射和退火交替进行的方法得到清洁表面: 溅射 1h, 退火 30min。溅射用氩离子能量 500eV, 为了均匀的溅射样品, 离子束与样品法线成 45° 角, 溅射过程中样品升温不多(约 5°C)。为了减



(a) 为清洁处理前 (b) 为经 10h 溅射处理后

图 2 Al(100) 的 Auger 电子能谱

少溅射过程中的氧沾污,在每次溅射前,启动升华泵 1min,随之关断离子泵并引入高纯氩到 5×10^{-9} Torr,再进行溅射,以此减少靶室内的活性气体. Al 的清洁处理较麻烦,因样品表面有厚约 30 Å 自然氧化层,而氩离子对氧化铝的溅射率较低. 图 2(a) 为离子溅射处理前的 Auger 谱,除了 Al 外,还有 S, C, O. Al 峰能量为 56eV,这是来自氧化铝的特征;图 2(b) 是经 10h 离子溅射以后的 Auger 谱: Al 峰突然增强,能量从 56eV 上升为 68eV,同时 S, C, O 均消失. 此时 LEED 图象已显示 $[1 \times 1]$ 结构,但斑点较模糊,再经 430°C, 30min 退火,即得到非常清楚的 $[1 \times 1]$ 结构. 在真空度为 1×10^{-10} Torr 的靶室内,表面很稳定,甚至保留一周后,仍然显示清楚的 $[1 \times 1]$ 结构.

五、实验结果和讨论

图 3 是测得的 Al $\langle 100 \rangle$ 轴沟道归一化产额的角分布. 入射 ${}^4\text{He}^+$ 离子能量为 1.2MeV. 得到临界角 $\varphi_{1/2}$ 为 0.55° , 与理论预期值 0.56° 符合良好; 归一化产额极小值 $\chi_{\min} = 3.5\%$ (取样深度在表面下 300 Å 处), 与计算值 4.0% 也符合较好, 表明样品经上述处理后, 不仅表面有良好的晶格结构, 而且体区的结构也十分完美. 图 4 是 $\langle 100 \rangle$ 轴定向谱, 入射离子能量为 1MeV. 由图 4 可见, 表面峰非常清楚, 采用文献[6]的方法扣除表面峰下由体区贡献的本底. 在 1MeV 时, 本底约为表面峰面积的 3%; 入射离子能量下降时, 本底有所增加, 在 0.6MeV 时, 增加到 6%. 实验表明, 分析束流对样品的辐照损伤很小, 不会引起测量误差. 连续测量了 $\langle 100 \rangle$ 轴定向谱的入射剂量达 $75\mu\text{C}$ (靶点为直径 1mm 的圆点, 故入射离子面密度为 $6 \times 10^{18}\text{atom}/\text{cm}^2$) 以观察表面峰和表面下 $0.1\mu\text{m}$ 深度处单位剂量的产额如何变化. 结果表明, 在这一剂量范围内, 无论是表面峰或体区产额都在统计误差 $\pm 2\%$ 以内. 通常每个测量点约需入射剂量为 3—5 μC . 表面峰强度的正确标定是通过

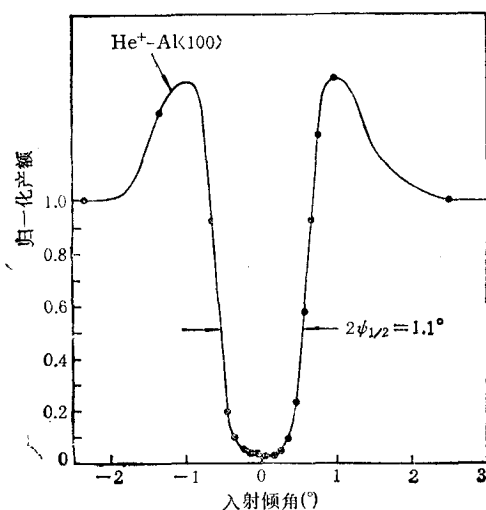


图3 Al $\langle 100 \rangle$ 轴沟道抗角分布
入射 ${}^4\text{He}^+$ 离子能量 1.2MeV

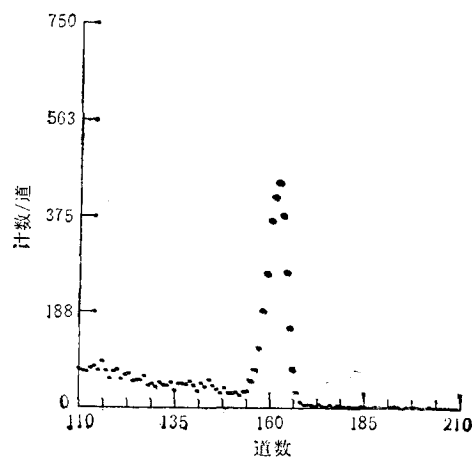


图4 Al(100)- $\langle 100 \rangle$ 轴向散射离子能谱.
1.0MeV

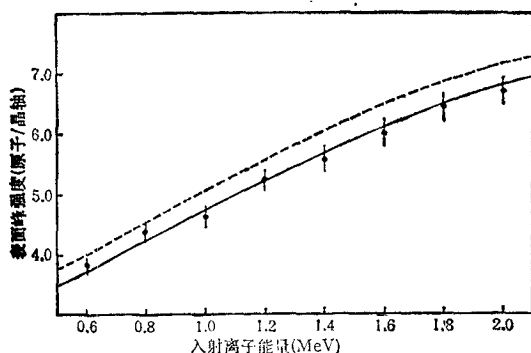


图5 Al(100)-<100> 轴向表面峰强度与入射离子能量关系 $\text{He}^+ \rightarrow \text{Al}(100)\text{-}\langle 100 \rangle$;
●为实验值

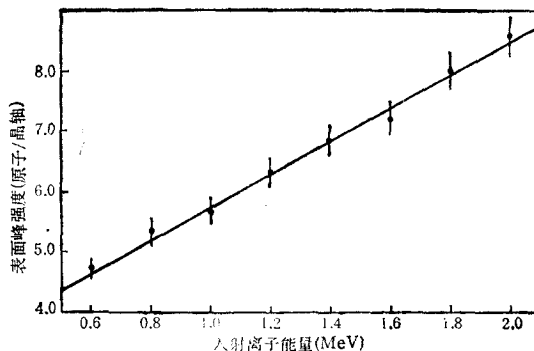


图6 Al(100)-<110> 轴向表面峰强度与入射离子能量关系. $\text{He}^+ \rightarrow \text{Al}(100)\text{-}\langle 110 \rangle$; ●为实验值

与标样比较而实现的,标样是原子面密度严格已知的淀积于硅片上的 Ta 膜 ($10.8 \times 10^{15} \text{atom/cm}^2$, 误差 $\pm 3\%$), 系统实验误差为 $\pm 4\%$.

图5为Al<100>轴表面峰强度与入射离子能量关系. 能量范围为0.6—2.0 MeV, 入射束与Al(100)面垂直. 图5中的实线是计算值, 计算参数 $\mu_1 = 0.096 \text{ \AA}$; $C = 0.2$; ϵ 为1.2 (第一层原子) 和1.1 (第二层原子), 自表面第三层原子以下, ϵ 为1.0. 由图5可见, 实验值与计算值符合良好. 作为比较, 图5中用虚线给出不考虑相邻原子热振动相关性时的计算值 ($\mu_1 = 0.096 \text{ \AA}$, $C = 0$, $\epsilon = 1.0$), 此计算值比实验值系统地偏高5%, 这就证明相邻原子热振动相关性的存在.

当离子束与Al(100)成 45° , 沿<110>轴入射时, 表面第一、二层原子均在同一<110>轴上, 因而单位面积上的晶列数与第一层原子的面密度 ($12.2 \times 10^{14} \text{atom/cm}^2$) 在数值上相同, 采用这一几何条件可以提高探测表面层原子状态的灵敏度. 图6是在此几何条件下测得的表面峰强度与入射离子能量关系. 图中实线是计算值, 计算参数是 $\mu_1 = 0.096 \text{ \AA}$; $C = 0.30$; ϵ 为1.3 (第一层原子) 和1.5 (第二层原子), 自第三层原子以后, $\epsilon = 1.0$. 在上述参数下, 实验值与计算值符合良好. 在Debye理论框架内, 表面热振动增强可以表示为表面Debye温度 $\Theta_D^{\parallel}$ 和 $\Theta_D^{\perp}$ ($\Theta_D^{\parallel}$ 表示平行于表面, $\Theta_D^{\perp}$ 为垂直于表面), 由<100>轴向表面峰强度可以得到 $\Theta_D^{\parallel} = 354 \text{ K}$, 而<110>轴垂直方向表面热振动可以看作由(100)平行、垂直方向联合贡献

$$\mu^2 \langle 110 \rangle = \mu_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + \mu_{\perp}^2 \sin^2 \alpha.$$

这里 α 为 45° , 可得 $\Theta_D^{\perp} = 300 \text{ K}$. Jackson^[7]由外耦合振子模型计算得到 $\Theta_D^{\parallel} = 361 \text{ K}$, $\Theta_D^{\perp} = 223 \text{ K}$, 前者与本实验值符合良好, 而后者则偏差较大. 用LEED或穆斯堡尔效应也可测定单晶表面原子的热振动, 但尚未见Al单晶表面原子热振动实验值的报道.

测定Al<110>轴向表面峰强度的角分布可以得到Al(100)表面层原子弛豫的信息. 图7是测量结果. 入射氦离子能量为1.0 MeV, 角度扫描在(100)面内进行. 图7中实线表示没有弛豫时角分布的计算值, 中心位置与<100>轴夹角为 45° ; 虚线表示弛豫 $-0.005 \text{ \AA}$ (负号表示向内压缩)时的角分布, 其特点是产额最低点向大于 45° 角方向移动, 并略有非

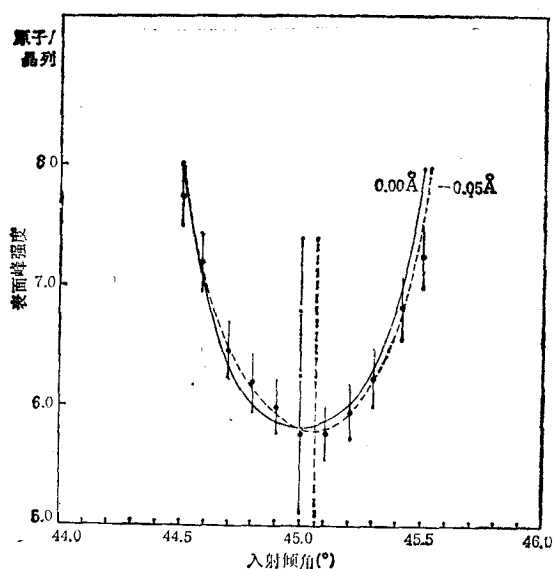


图7 Al<110> 轴表面峰强度的角分布 入射 $^4\text{He}^+$ 离子能量为 1.0 MeV;
 $^4\text{He}^+ \rightarrow \text{Al}(100) - \langle 110 \rangle$; $\times$ 为实验值

对称性。测量值与虚线符合更好。考虑到测量误差,这一实验结果可表示为: Al(100)表面层原子弛豫量不大于 $-0.05 \text{ \AA}$ 。LEED 测量结果表明, Al(100) 表面第一、二层原子间距离,在误差 $0.1 \text{ \AA}$ 范围内与体内没有差别^[8],这与本实验结果符合。另外,本实验结果也与 MEED^[9] (中能电子衍射)和 EXAFS^[10] 的实验结果一致。

六、结 论

本文介绍了用高能 (MeV) 离子散射研究表面原子结构的方法和实验装置。此方法的优点是物理图象清楚,结果直观而易于理解。我们用此方法研究了 Al(100) 表面层的原子结构,由实验结果可得到 Al(100) 表面原子没有再构,其热振动振幅较体内原子大 20—30%; Al(100) 表面层原子的弛豫量小于 $-0.05 \text{ \AA}$ 。另外,高能离子散射、沟道效应的另一个优点是直接可以研究界面的原子结构,目前这是直接研究界面原子结构、且具有非破坏性的唯一方法。我们正用此方法研究金属、半导体在氧化初始阶段的特性: 如氧化层的原子配比以及界面过渡层的厚度等。

- [1] L. C. Feldman, *Nucl. Instr. and Methods*, **191**(1981), 211.
- [2] L. C. Feldman, J. W. Mayer and S. T. Picraux, *Materials Analysis By Ion Channeling, Submicron Crystallography*, Academic Press, (1982).
- [3] J. H. Barrett, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 1527.
- [4] D. E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, 2nd edition, (1963).
- [5] R. S. Nelson, M. W. Thompson and H. Montgomery, *Phil. Mag.*, **7**(1962), 1385.
- [6] I. Stensgard, L. C. Feldman and P. J. Silverman, *Surface Sci.*, **77**(1978), 513.
- [7] D. P. Jackson, *Surface Sci.*, **43**(1974), 431.
- [8] F. Jona, D. Sondericker and P. M. Marcus, *J. Phy. C*, **13**(1980), 1155.

- [9] N. Masud, R. Bandoing, D. Aberdam and C. Gaubert, *Surface Sci.*, **133**(1983), 580.
[10] A. Bianconi and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 104.

STUDIES OF SURFACE LAYER ATOMIC STRUCTURE OF Al(100) BY MeV ION SCATTERING

CHENG HUAN-SHENG CUI ZHI-XIANG XU HONG-JIE YAO XIAO-WEI YANG FU-JIA

Fudan University, Shanghai

(Received 27 February 1989)

ABSTRACT

The experimental method and facilities for studying surface and interface atomic structure by MeV ion scattering are described. The crystal preparation and cleaning procedure of Al(100) are presented. The MeV ion channeling and scattering experiments indicate the thermal vibration amplitude of Al(100) surface atom is 1.2—1.3 times greater than that of bulk atoms. The relaxation of Al(100) first layer atom is less than $-0.05\text{\AA}$.