

# 用可调探测深度电子能量损失谱与俄歇 电子能谱研究 Pb/Ni(001) 界面\*

赵汝光 杨威生

北京大学物理系, 北京 100871

1991 年 7 月 5 日收到

本工作用可调探测深度电子能量损失谱 (ELS) 与俄歇电子能谱 (AES) 研究 Pb 在 Ni (001) 表面的生长过程。发现 Pb 是一层一层地在表面生长的, 即按 Franck-van der Merwe (F-M) 模式生长。当 Pb 的覆盖度大于 1 单层 (ML) 时, Pb 的 6s 能带对应的电子能量损失峰开始出现, 当 Pb 的覆盖度为 3ML 时, Pb 的体等离激元的损失峰已相当明显。在 Pb 的蒸镀过程及随后的整个退火过程中, Pb 的体等离激元峰, 6s 能带峰和 Ni 的 3p 能带峰的峰位与峰宽均保持与纯金属相同的值, 也没有出现新的体等离激元峰。由此说明 Pb 在 Ni(001) 表面与 Ni 原子不发生互扩散, 无互混。

PACC: 6848; 6855

## 一、引 言

可调探测深度 ELS 即 TELS (Tunable sampling depth ELS)<sup>[1]</sup>, 是利用不同能量的人射电子束有不同的穿透深度这一事实来探测表面下不同深度的信息的一种方法。对于研究厚度为几个 Å 到几十个 Å 的表面层及不同介质之间的界面是很有用的。这一方法已成功地用于研究 Si-SiO<sub>2</sub> 系统<sup>[1]</sup>, 过渡金属 Pd, Ni, Cu 和 Fe 等<sup>[2,3]</sup>, Mg-MgO 系统<sup>[4]</sup>, Ti-Si 系统<sup>[5]</sup>和 Fe-S 系统<sup>[6]</sup>等。

TELS 探测到的信息主要有: 体、表面、界面的等离激元, 带间跃迁、芯态能级跃迁等。TELS 对这些峰有较好的识别能力。

TELS 与当前广泛应用的高分辨 ELS, 角分辨 ELS 不同, 后二者入射电子能量较低, 分辨率较高, 探测能量损失范围在几到几百 meV, 主要应用于研究表面振动及表面态, 而 TELS 入射电子能量较高, 由几十到几千 eV, 对能量分辨率要求不高, 为 0.5—1.0 eV 即可, 但测量能量损失范围较大, 一般为 1—100 eV 左右, 因此一般用来测 AES 的仪器即可用来测 TELS。

有人用 ELS 研究过 Al-Au, Al-Cu 等有互混的二元合金系统<sup>[7]</sup>, 表明合金的体和表面等离激元的能量都与成分有关, 而且随成分的变化是连续的。

本工作用 TELS 研究 Pb/Ni(001) 界面的形成和结构。研究表明界面无互混发生。

\* 国家自然科学基金资助的课题。

这一工作对说明 TELS 方法的特点、可靠性及作为某些有互混系统<sup>[8]</sup>的对照是很有意义的。

## 二、实 验

测量 ELS 和 AES 用 MAC-2 能量分析器 (RIBER 公司产品), 为角积分型, 有较宽的接收角, 能量分辨率为 1.0eV, 不随入射电子能量改变. 入射电子能量由 0—3000eV 连续可调, 入射角为  $66^\circ$  (入射方向与表面法线的夹角). 信号测量用锁相放大器, 测 ELS 用  $d^2N/dE^2$  模式, 调制幅度为 1.0eV, 测 AES 用  $dN/dE$  模式, 调制幅度为 2.0eV. 用计算机收集数据, 将多次测量的数据进行平均以提高信噪比.

分析室真空度优于  $8 \times 10^{-11}$ Torr, 蒸镀 Pb 在样品制备室中进行, 此时样品制备室真空度优于  $5 \times 10^{-10}$ Torr, Pb 源的纯度为 99.998%, 用加热方法去气, 蒸镀速率由加热电流控制.

Ni(001) 样品反复用 Ar 离子轰击及退火得到好的  $1 \times 1$  LEED 图形. 用 AES 检测说明各种杂质含量都很小 [O(502eV)/Ni(848eV), 小于 0.01; C(272eV)/Ni(848eV), 小于 0.05; S(152eV)/Ni(848eV), 小于 0.005].

Pb 样品纯度为 99.998% 的 Pb 多晶, 用 Ar 离子轰击去氧化层, AES 检测 O 含量小于 0.0003 [O(502eV)/Pb(94eV)].

## 三、结果分析

### 1. AES

在 Ni(001) 表面蒸镀 Pb 的过程中用 AES 测量 Pb NOO(249 eV) 峰高 (峰-峰值) 与 Ni LNN(848 eV) 峰高比与蒸镀时间的关系, 所得曲线如图 1 所示. 曲线由三段斜率不同的直线组成, 有两个折点, 第一折点对应的时间为 Pb 生长 1ML 所需时间, 第二折点对应生长 2ML 所需的时间. 由图 1 可看到第一折点与第二折点对应的时间恰好是 1: 2, 一般来说这样的曲线表征 F-M 生长模式<sup>[9]</sup>. 这与 Gurtler 等<sup>[10]</sup>在 Ni(111) 上蒸镀 Pb 的结果有所不同, 他们认为 Pb 在 Ni(111) 表面的生长模式是生长一个原子单

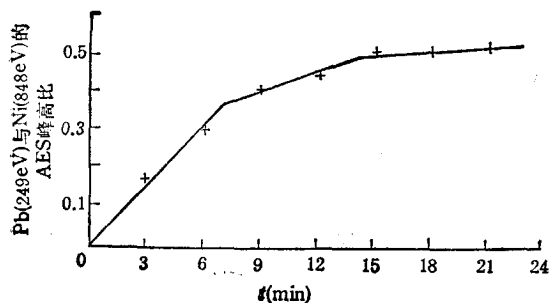


图 1 Pb(249 eV) 与 Ni(848 eV) 的 AES 峰高的比值与蒸镀时间  $t$  的关系曲线

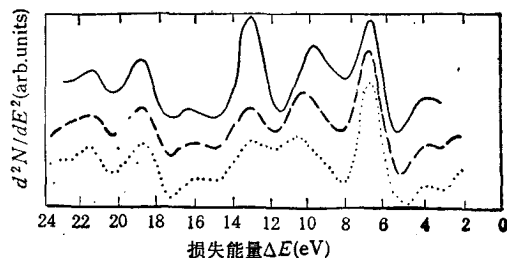


图 2 Pb 多晶样品的 TELS 曲线 各曲线 (自下而上) 入射电子能量分别为: 200eV (点线); 500eV (虚线); 1950eV (实线). 各曲线按最大值归一

层后开始生长 Pb 岛。

## 2. TELS

改变入射电子束的能量和入射角度可以使 TELS 有相当宽的有效探测深度范围<sup>[4]</sup>。在本实验中入射角为  $66.0 \pm 0.5^\circ$ 。电子的平均自由程与入射电子能量  $E$  的关系<sup>[11]</sup> 在 40—150eV 范围为 4—5 Å, 在 1000eV 时为 14—16 Å, 而在 2000eV 时为 30—35 Å。

Pb 多晶表面的 TELS 曲线如图 2 所示。曲线上各峰对应的能量与已发表的工作<sup>[10,12-16]</sup> 的对照列在表 1。Pb 的 TELS 曲线上主要的峰都为单峰, 当入射电子能量变化时, 相对强度变化规律清楚, 对说明 TELS 方法非常有利。A, B 为 5d 芯能级跃迁峰, 与 Pb 原子芯态有关。E 为 6s 能带峰, 与 Pb 的固体能带有关, 这三个峰的强度基本与入射电子能量无关。C 为体等离子激元峰  $\hbar\omega_p$ , 其强度随入射电子能量增加而加强。D 为表面等离子激元峰  $\hbar\omega_s$ , 其强度随入射电子能量增加而减小, 在 4eV 左右处出现的小峰 F 可能为 6p 能带峰。

表 1 本工作与其它工作得到 Pb 的各峰的能量值 (eV)

	A 5d 3/2	B 5d 5/2	C $\hbar\omega_p$	D $\hbar\omega_s$	E 6s 能带	F 6p 能带	入射电子能量
本工作 (ELS)	21.3	18.7	13.0	10.0	7.1	3.9*	1950
文献[12](ARPES)					6.80	3.33**	
					6.90	2.65**	
文献[13](PES)	20.65	18.0				**	
文献[10](UPS)	20.56	17.96			6.5	2.4**	
文献[14](XPS)	20.32	17.70			7.68	2.33**	
文献[15](ELS)	23.3	20.1	13.9	10.6		*	1500
文献[16](ELS)	21.4		13.8		6.7	*	30 000—35 000

\* 各能带峰对应的能量为到空态的能量。 \*\* 各能带峰对应的能量为到费密能级的束缚能。

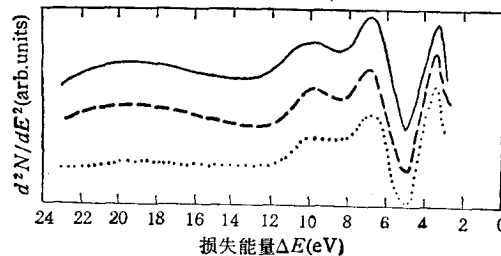


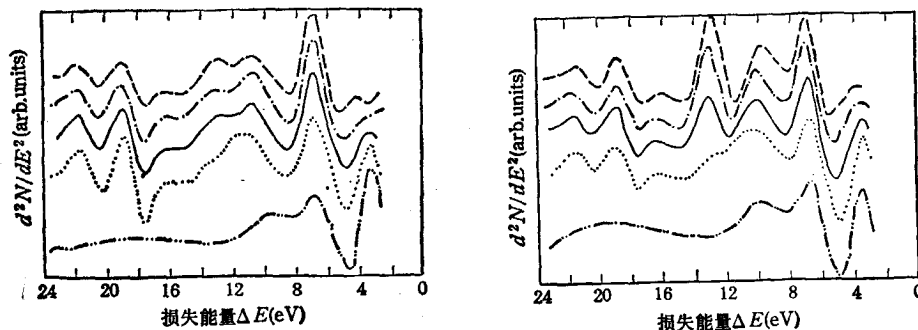
图 3 Ni(001) 的 TELS 曲线 各曲线(自下而上)入射电子能量同图 2

Ni(100) 表面的 TELS 曲线如图 3 所示, 各峰位与 Chiarello 等人的工作<sup>[2]</sup> 给出的峰位相当一致, 他们认为这些峰都是等离子激元产生的, 而另一些工作<sup>[18]</sup> 认为有些峰有带间跃迁的贡献。我们认为  $E'$  为体等离子激元峰,  $F'$  来源于表面等离子激元和 3d 能带,  $D'$  看来包含 3d 能带(不同于  $F$  的 3d 能带)和等离子激元 ( $\hbar\omega_p + \hbar\omega_s$ ) 的贡献<sup>[18]</sup>。因为由曲线可看到  $F'$  峰当入射电子能量达 1950eV 时仍很高(相对  $E'$  峰), 若只有表面等离子激元的贡献, 峰不会这样高, 所以肯定有带间跃迁的贡献,  $D'$  峰很宽可能包括多个峰。各工作给

出各峰的位置列在表 2 中。

表 2 本工作与其它工作测量的 Ni 的 ELS 各峰的能量值 (eV)

	$D'$ $3d + (\hbar\omega_p + \hbar\omega_s)$	$E'$ $\hbar\omega_p$	$F'$ $\hbar\omega_s + 3d$	入射电子能量
本工作	10.0	6.8	3.4	200—1950
文献[2]	9.6	6.7	3.2	150
文献[17]	11.7	7.2	3.2	35000
文献[18]	13.6	7.7	4.2	60000



(a) 入射电子能量为 200eV

(b) 入射电子能量为 1950eV

图 4 Ni (001) 表面蒸镀 Pb 的覆盖度不同的 ELS 曲线 Pb 的覆盖度分别为 (自下而上): 0ML (双点断线); 1.1ML (点线); 3.0ML (实线); 6.0ML (单点断线); 纯 Pb (虚线)

在 Ni 表面蒸镀 Pb 后, 在不同的 Pb 覆盖度  $\theta$  下的 ELS 曲线如图 4 所示。图 4 (a) 入射电子能量为 200eV。图 4 (b) 入射电子能量为 1950eV。从两图均可看到, 随着 Pb 覆盖度增加, Ni 的  $F'$  峰逐渐变弱。由于 Pb 的  $E$  峰与 Ni 的  $E'$  峰十分靠近而无法分辨, 当  $\theta$  增加时  $E$  和  $E'$  合并的峰位逐渐移向 Pb 的  $E$  峰位置。当  $\theta = 1.1\text{ML}$  时, 该峰已明显偏离 Ni 的  $E'$  峰 (6.8eV) 的位置, 说明这时 Pb 的  $6s$  能带已形成。此时表征 Pb 原子特征的  $5d$  芯能级峰  $A$  和  $B$  当已很明显。比较复杂的是 10eV 附近的峰。入射电子能量为 1950eV 时 (图 4 (b)), 纯 Pb 的  $D$  峰和纯 Ni 的  $D'$  峰都在 10.0eV, 而  $\theta = 1.1\text{ML}$  时, 在 10.5eV 处有一峰, 当  $\theta$  增加时, 此峰逐渐移向 Pb 的  $D$  峰的位置:  $\theta = 3.0\text{ML}$  时, 峰位在 10.3eV,  $\theta = 6.0\text{ML}$  时, 峰位在 10.2eV, 都比  $D$  及  $D'$  峰能量大。这表明出现了一个能量约为 10.5eV 的与界面有关的新峰, 后面将说明此峰是 Pb 与 Ni 的陡变界面的等离激元产生的。当  $\theta = 3.0\text{ML}$  时, Pb 的体等离激元峰  $C$  峰已很明显, 但相对高度比纯 Pb 的小。(与  $5d$  峰比)。当  $\theta = 6.0\text{ML}$  时, 各峰的位置与相对高度都与纯 Pb 非常接近, 只有 Ni 的  $F'$  峰仍隐约可见到, 此时 Pb 覆盖层的厚度已有  $15\text{\AA}$  左右。在蒸镀 Pb 的整个过程中, Pb 与 Ni 的  $\hbar\omega_p$  和  $\hbar\omega_s$  峰都保持在纯金属的峰的位置, 并有 Pb 与 Ni 的陡变界面存在, 表明 Pb 原子与 Ni 原子未发生互混。

将蒸镀 Pb 后的 Ni(001) 样品在不同温度下退火后, 测得的 AES 和 ELS 表明, 退火只起到使 Pb 脱附的作用, Pb 与 Ni 原子仍不发生互混。退火过程中测到的 ELS 与

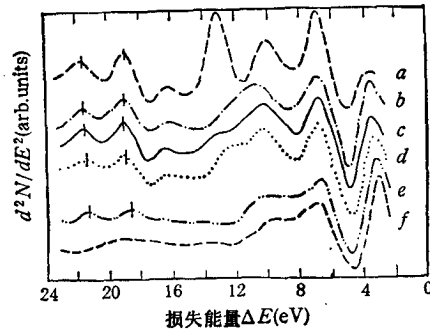


图 5 Ni(001)-Pb 表面退火前后 ELS 曲线比较 入射电子能量为 1950eV, a 为 6.0ML 未退火; b 为 500℃ 退火 15min Pb 与 Ni 峰高比 0.32; c 为 1.1ML 未退火 Pb 与 Ni 峰高比 0.41; d 为 1.1ML 350℃ 退火 30min Pb 与 Ni 峰高比 0.4; e 为 700℃ 退火 15min Pb 与 Ni 峰高比 0.05; f 为清洁 Ni(001)

在 Ni(001) 表面直接蒸镀相近量的 Pb (由 AES 峰高比 Pb(249eV)/Ni(848eV) 确定) 不退火时的 ELS 几乎完全相同, 只是某些峰的相对高度略有不同, 峰位没有变化, 也没有出现新峰, 图 5 给出将  $\theta = 6.0\text{ML}$  的样品在 500℃ 退火 5min, Pb 与 Ni 的 AES 峰高比为 0.32 时的曲线 b 与未退火  $\theta = 1.1\text{ML}$ , Pb 与 Ni 峰高比为 0.41 的曲线 c 非常相似。

低温长时间退火 Pb 有聚集成岛的趋势, 将  $\theta = 1.1\text{ML}$  未退火样品在 350℃ 退火 30min, 其 Pb 与 Ni 的 AES 峰高比基本没变, ELS 曲线略有变化。即 Pb 的体等离激元峰 C 变得比较明显, Ni 的 F' 峰的高度有所增加, 这表明有 Pb 岛形成, 使表征 Pb 体特征的 C 峰增高, 同时由于 Ni 的暴露面增加使 Ni 的 F' 峰增高。如图 5 中曲线 c 及 d 所示。

在高温(700℃)退火 15min, Pb 与 Ni 的峰高比为 0.05, 此时 Ni 表面上只有分散的 Pb 原子, 而没有 Pb 原子集团, 即在 ELS 曲线上仍有表征 Pb 原子特点的 5d 芯能级的 A 和 B 峰, 但 Pb 的 6s 能带对应的 E 峰已看不到。而 Ni 的 D', E', F' 峰位已和纯 Ni 的完全相同, 如图 5 中曲线 e 所示。值得注意的是此曲线上 5d 5/2 和 5d 3/2 峰的位置都略向低能方向移动, 这与 Gurtler 等人<sup>[10]</sup>用 UPS 研究 Pb 在 Ni(111) 上 5d 峰的移动现象一致。这是由于当  $\theta < 1.0\text{ML}$  时, Pb 原子周围多为 Ni 原子, 与固态 Pb 的周围环境不同, 引起 5d 芯态能级的位移。

在图 4 和图 5 中均能看到 Pb 的体等离激元峰 (C 峰) 的峰位与 Pb 量无关, 均在 13.0eV 处。这与发生互混的二元合金系统的体等离激元的峰位与成分有关<sup>[7]</sup>是不同的。这说明 Pb 是以纯元素形式存在, 不与 Ni 互混形成二元合金。

由于纯 Pb 与纯 Ni 的陡变界面的存在, 可以用介电理论简化模型<sup>[11]</sup>计算 Pb 与 Ni 两种金属之间界面的等离激元的频率。金属的介电常数  $\epsilon(\omega)$  可表示为

$$\epsilon(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2,$$

式中  $\omega_p$  为体等离激元的频率, 对于 Pb 为  $\hbar\omega_p^{\text{Pb}} = 13.0\text{eV}$ , 对于 Ni 为  $\hbar\omega_p^{\text{Ni}} = 6.8\text{eV}$ 。由边界条件可以得到

$$\epsilon_{\text{Pb}}(\omega) + \epsilon_{\text{Ni}}(\omega) = 0,$$

即

$$\left[1 - \left(\frac{\omega_{\text{Pb}}^{\text{Pb}}}{\omega}\right)^2\right] + \left[1 - \left(\frac{\omega_{\text{Pb}}^{\text{Ni}}}{\omega}\right)^2\right] = 0.$$

方程的解为

$$\omega^2 = 1/2[(\omega_{\text{Pb}}^{\text{Pb}})^2 + (\omega_{\text{Pb}}^{\text{Ni}})^2],$$

$$\omega = 10.4\text{eV}/\hbar,$$

即 Pb 与 Ni 界面等离激元的能量为 10.4eV. 这与前面提到的在 10.5eV 左右出现的与界面相联系的峰峰位非常接近. 说明 Pb/Ni(001) 界面确是无互混的、陡变的.

#### 四、结 论

本工作用 TELS 和 AES 对 Pb/Ni(001) 系统的研究表明, Pb 原子在 Ni(001) 表面与 Ni 原子不发生互混, 不形成新相, 是按 F-M 模式生长的. 并得到了 Pb 的 6s 能带形成及体等离激元形成对应的覆盖度分别约为 1ML 和 2ML, Pb 与 Ni 的界面的等离激元的能量为 10.5eV 左右.

- [1] T. Ito, M. Iwami, A. Hiraki, *Solid State Commun.*, **36**(1980), 695.
- [2] G. Chiarello, E. Colavita, M. De Crescenzi, S. Nannarone, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 4878.
- [3] E. Colavita, M. De Crescenzi, L. Papagno, R. Scarmozzino, L. S. Caputi, R. Rosei, E. Tosatti, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 2490.
- [4] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 158.
- [5] M. Iwami, S. Hashimoto, A. Hiraki, *Solid State Commun.* **49**(1984), 459.
- [6] Y. C. Lee, P. A. Montano, *Surf. Sci.*, **143**(1984), 422.
- [7] C. J. Powell, *Aust. J. Phys.*, **13**(1960), 145.
- [8] W. S. Yang, R. G. Zhao, to be published.
- [9] J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.*, **2**(1979), 352.
- [10] K. Gurtler, K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **134**(1983), 309.
- [11] *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Edited by H. Ibach, Springer-Verlag Berlin (1977).
- [12] G. Jezequel, I. Pollini, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 1327.
- [13] G. Le Lay, K. Hricovini, J. E. Bonnet, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 3927; G. Le Lay, K. Hricovini, J. E. Bonnet, *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**(1989), 25.
- [14] L. Ley, R. Pollak, S. Kowalezyk, D. A. Shirley, *Phys. Lett.*, **41A**(1972), 429.
- [15] C. J. Powell, *Proc. Phys. Soc.*, **76**(1960), 593.
- [16] L. B. Leder, *Phys. Rev.*, **103**(1956), 1721.
- [17] C. Wehenkel, B. Gauthe, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **64**(1974), 515.
- [18] D. L. Misell, A. J. Atkins, *Phil. Mag.*, **27**(1973), 95.
- [19] L. J. Brillson, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 245.

## TUNABLE-SAMPLING-DEPTH ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY AND AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY STUDIES OF Pb/Ni(001) INTERFACE

ZHAO RU-GUANG YANG WEI-SHENG

*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*

(Received 5 July 1991)

### ABSTRACT

We have studied the interface formation process of Pb/Ni (001) system by means of tunable-sampling-depth electron energy loss spectroscopy (TELS) and Auger electron spectroscopy (AES). During the deposition of Pb, the AES peak height ratio of Pb to Ni versus time of deposition consists of three segments with the two turning points corresponding to 1 monolayer (ML) and 2 ML respectively, indicating the Franck-Van der Merwe, i.e. layer by layer growth mode. Also during the Pb deposition, the Pb 6s band ELS peak appears as the Pb coverage is beyond 1 ML, while the Pb bulk plasmon peak appears at about 2 ML of Pb coverage. During the whole process of deposition and annealing, the ELS peak position and width of the Pb bulk plasmon peak, the 6s band peak as well as the Ni 3p band peak maintain their own pure metal values, and there was no new bulk plasmon peak. In view of all these facts, we have reached the conclusion that there is no intermixing of Pb with Ni and the interface of this system is abrupt.

**PACC:** 6848; 6855