

表面和界面电子显微学

吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

电子显微镜经过五十多年的发展,目前的性能已经达到:空间点分辨率优于 0.2nm,微衍射和微分析的空间分辨率优于 2nm。利用这些性能,电子显微学得到了广泛的发展^[1]。本文要介绍的是近十年来表面和界面电子显微学的进展。

表面电子显微学的发展是和超高真空技术的普及分不开的。比较简便的办法是将超高真空机组联到电镜试样室^[2,3],使试样室达到超高真空,有的实验室还同时装上蒸发装置用来原位观察薄膜生长过程。更好的办法是使整个镜筒达到超高真空,如 VG 公司生产的扫描透射电镜,这种电镜用场发射电子枪,使电子束会聚到 1nm 以下仍有相当的束流。为了获得更高的分辨率,超高真空高压电镜也已改装成功^[4]。利用这些技术进行表面研究取得了重大的成果,如 Au(110)-(2×1), Au(111)-(23×1) 和 Si(111) 面上(7×7)、(1×1) 间转变过程的直接观察等。

许多和实际问题密切相关的界面结构、界面扩散和界面反应等现象,可以在普通真空电镜中进行观察,近十多年来由于截面薄试样制备技术的发展,在这些方面也取得了不少重要的成果。

一、高分辨电子显微术

表面和界面的高分辨电子显微术研究可以分为三类:1.透射电子垂直表面;2.透射电子平行表面;3.透射电子平行界面(截面电子显微术)。

1. 透射电子垂直表面

物理

透射电子通过薄膜试样时,基体和表面的原子都会使电子发生衍射。如果薄膜的厚度只有几 nm,表面原子的衍射将相当显著,以至产生基体不能产生的禁止衍射^[5](基体晶胞结构振幅为零,衍射强度为零)。例如,当入射电子垂直透射 Au(111)膜时,如薄膜正好有 $3n$ 层(n 为整数)原子,则只产生面心立方结构的衍射。这是因为我们可以将面心立方结构按六角晶系重新划分晶胞,即将面心立方晶胞的 $\frac{1}{2}[10\bar{1}]$, $\frac{1}{2}[01\bar{1}]$ 和 $[111]$ 取为六角晶胞矢量 a , b 和 c , 此时 c 正好等于三层(111)原子面的厚度,这就是说 $3n$ 层原子等于 n 层晶胞。显然晶胞的重新划分不改变面心立方结构的衍射图样。当薄膜有 $3n \pm 1$ 层原子时,除上述六角晶胞外,将出现多余的一或二层六角密排的(111)原子面,并产生面心立方结构基体不产生的禁止衍射。

图 1 是真空蒸发(111) Au 膜的电子衍射图样,除了围绕透射斑点的六个 220 型强衍射斑点外,还有细的禁止衍射斑点,图中用 e 标出了其中的六个斑点属 $\frac{1}{3}\langle 422 \rangle$ 型衍射。用 e 标记的一个大圆斑是用物镜光栏套住禁止衍射斑点长时间再次曝光的结果。利用这样一个禁止衍射可以拍摄振幅衬度象。利用这种技术,已观察到 Au 或 Ag 薄膜生长初期形成的单原子层台面,先生长的台面大,后生长的台面小并叠在大的台面之上。利用透射束和六个 $\frac{1}{3}\langle 422 \rangle$ 禁止衍射可以得到表面一或二层原子的高分辨晶格象^[3]。

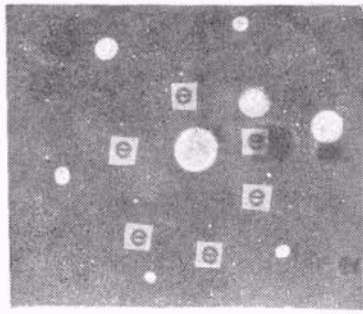


图1 薄膜基体和表面的电子衍射图样

如果表面发生再构,表面原子结构的周期性和体内同样取向原子面的周期性不再相同。图2(a)是 Au(110)表面 $[1\bar{1}0]$ 方向的侧视图,表面上 $[1\bar{1}0]$ 原子列周期地缺损二分之一,形成 (2×1) 结构。在这种情况下,当电子束垂直表面入射时,除了基体衍射外,将出现再构表面引起的卫星衍射斑点,它们分布在基体衍射的周围,如 (2×1) 卫星斑点处在同方向两个基体斑点的中间, (23×1) 卫星斑点和基体斑点之间的距离是同方向两个基体斑点距离的 $1/23$ 。

利用基体衍射斑点和再构表面卫星衍射斑点,可形成暗场叠栅图象^[6]。它是基体周期结构和表面再构叠成的图象,其条纹间距和主斑

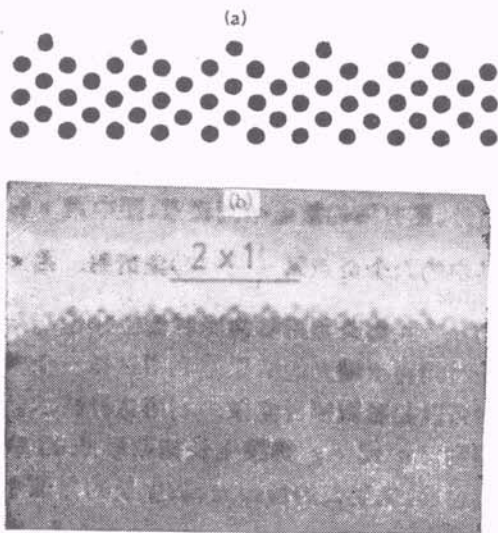


图 2

- (a) 一种 (2×1) 再构表面模型;
(b) Au(110)- (2×1) 再构表面的高分辨象

点、卫星斑点之间距离成反比。图3是 MoS₂衬底上 Au 薄膜生长初期小岛的暗场象,岛上 A, B 和 C 三个区域有三组互成 120° 的粗条纹,间距为 6.3nm,是 (23×1) 再构表面长周期形成的条纹 [$6.3\text{nm} = 23 \times 0.28\text{nm}$, 0.28nm 是 Au 的(110)面间距]。图中还可见到间距为 2.7nm 的条纹,这是 Au 膜和 MoS₂衬底形成的叠栅图。另外在(100) Au 膜上还观察到 (20×5) 的再构表面等^[3]。

高分辨电镜的分辨率只略优于 0.2nm,而低能电子衍射确定原子位置的精度可以达到 0.01nm。为了进一步提高原子位置测定的精度,可以利用透射电子衍射(包括基体和表面原子的衍射)强度进行结构分析。当试样厚度仅几 nm 时,电子衍射的动力学效应可以忽略,衍射强度的计算可以和 X 射线结构分析那样,采用简单的运动学理论。目前有人对此进行尝试^[7]。

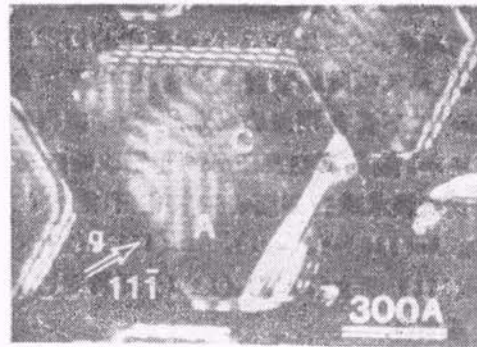


图3 Au(111)小岛的暗场象

2. 透射电子平行表面

透射电子沿低指数晶列通过试样时,表面和内部原子列的间距大于仪器的分辨率,利用透射束和若干衍射束,可形成清晰的高分辨晶格象。

不论电子垂直表面还是平行表面透射,晶格象形成的原因来自不同位置处晶体势场的差别。显然通过原子核的一条线上势场最低,而通过原子列之间的一条线上势场高。电子通过很薄晶体的势场后,相位将发生变化,而振幅的变化可以忽略,此时晶体相应于光学中的二维

相位光栅。这种相位变化的物理图象是：由于能量守恒，进入低势场的电子动量或波矢大，进入高势场的电子波矢小，不同地点以不同波矢向前传播一段距离后，相位就有了差异。如试样厚度为 t ，平行入射波振幅为 1，经过简单计算即可得到 t 处波函数为

$$\phi(x, y, t) = \exp(-i\pi\varphi/\lambda E),$$

而

$$\varphi = \int_0^t V(x, y, z) dz,$$

这里 z 是入射电子方向的坐标， $V(x, y, z)$ 是晶体势场， λ 和 E 是电子的波长和能量。显然相位变化是由晶体势场 V 决定的 xy 平面（和 z 垂直的平面）内的周期函数。经过物镜球差和欠聚焦的作用，这一相位变化可以转化为振幅的变化并可用底片记录下来。定量描述这种转化的理论是相位衬度传递函数理论。

电子垂直表面入射时情况比较简单， xy 面内都是晶体势场范围。电子平行表面入射时， xy 平面内一部分是晶体势场，一部分是真空势场，计算时需要在垂直表面方向人为地给出大晶胞基矢，它包括一部分晶体和一部分真空。

图 2(b) 是沿 $[1\bar{1}0]$ 方向入射时得到的 Au 颗粒 (110) 表面原子列的高分辨象^[8]。这个金颗粒的尺寸约 20nm，边缘部分厚约几 nm，更厚的部分，由于严重的多次散射，得不到清晰的高分辨象。由图可见，表面原子列之间的距离是基体的二倍，它直观地显示了 (2×1) 再构表面的原子结构，说明这种再构表面的模型应是图 2(a) 的缺损原子列模型，而不是别的模型（如皱折模型等）。这是电子显微学对表面研究的重要贡献，是用剑桥大学 600kV 高压高分辨电镜获得的成果。

图 4 是三种不同欠聚焦条件下计算得到的 Au 的模拟晶格象。由图可见，象的衬度随欠焦量变化显著，象的衬度和晶体厚度也有密切关系，因此进行定量研究时需要准确知道试样的厚度，需要在不同欠焦量下拍摄系列照片，并和模拟计算象互相对照。

高分辨电镜研究还发现，Au 颗粒表面不仅

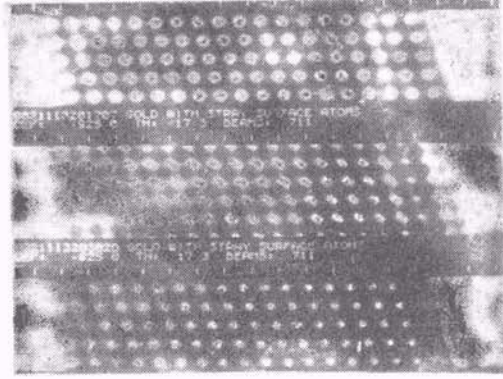


图 4 三种不同欠聚焦得到的 Au 的模拟晶格象

有垂直表面的表面弛豫（表面原子层、下一原子层间的距离和体内原子层间距离不同），还有平行表面的滑移引起的表面位错以及高度达几个面间距的表面峰-谷结构（小面化结构）。

3. 透射电子平行界面（截面电子显微术）

近十多年来，为研究界面结构发展了截面电子显微术。以集成电路为例，硅片上的外延层、氧化层、金属层或金属硅化物层的厚度仅 10—100nm。截面技术通过解理、粘结、研磨、离子薄化等一系列操作，获得包括多层界面结构的薄截面试样，放入高分辨电镜或分析电镜中进行观察。

图 5 是中国科学院金属研究所高分辨电镜实验室获得的 Si/Pd₂Si 界面结构高分辨象。电子束平行 Si 的 $[0\bar{1}1]$ 方向，在 Si 中可以看到两组 $\{111\}$ 晶面。Pd₂Si 和 Si 有外延取向关系^[9]，Pd₂Si 属于六角晶系。图中垂直方向的条纹是 $(1\bar{2}10)$ 晶面，局部地区显示的水平方向条纹是 (0001) 晶面。图中 A、B 和 C 处界面上各有一层台阶，B 和 C 处上部 Pd₂Si 中的条纹数比下部 Si 中倾斜条纹数多一条。D 处是宽约 1.7 nm 的 Si 中扩展位错。此例说明，高分辨电镜可以在晶面层次上显示界面结构。较低的大倍数的电镜，则只显示上述 Pd₂Si 和 Si 的界面到处起伏不平，起伏的程度达到 15nm。显然界面上起伏是否严重，对集成电路性能有重要的影响。

截面电子显微术还被用来研究金属和陶瓷的界面、金属的氧化等。如果不要求高分辨率，

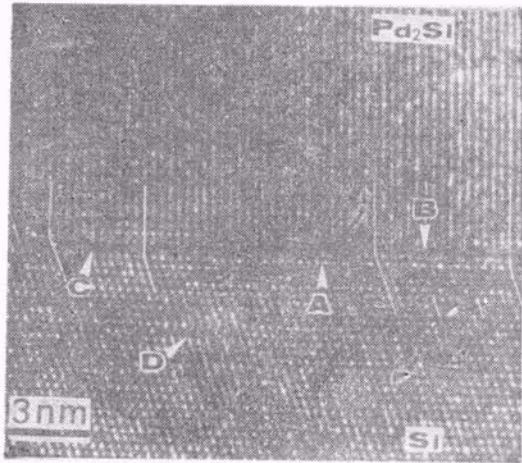


图5 Si/Pd₂Si 界面结构的高分辨象

许多工作可以在常规电镜中进行，得到的结果对实际问题同样很有用处。

二、反射电子显微术

用反射电子显微镜研究表面，开始于三十年代，但是由于实验技术没有过关，发展缓慢，到六十年代几乎陷于停顿。七十年代，在超高真空系统中，Ino 用高能反射电子衍射研究表面，取得了和低能电子衍射相媲美的结果^[10]。目前不少分子束外延设备中都装有高能反射电子衍射装置，七十年代后期，Cowley 在扫描透射电镜中利用从表面反射的电子成象，分辨率达到 1nm^[11]。Yagi 等对常规电镜加以改进，除了使试样室达到超高真空外，利用偏转线圈使电子束向基本上平行光轴的厚试样表面掠射，此时电子束只能进入表面下几层原子，因此表面结构的倒易杆和低能电子衍射情况类似，伸得很长，和厄瓦耳球相交后，在物镜后焦面形成衍射图样，利用物镜光栏选取其中的一支衍射束后，可以在电镜象面上成象。

图6是Si(111)表面的反射电子显微象，它是利用444反射成象的^[6]。图中二张象分别偏离布喇格角 $\pm 2-4 \times 10^{-4}$ rad，由图可见，二者的衬度正好翻转。二张象中的箭头，指出了一个螺型位错露头，位错二侧晶面倾转方向相反，使露头二侧水平线上衬度相反。图中其他

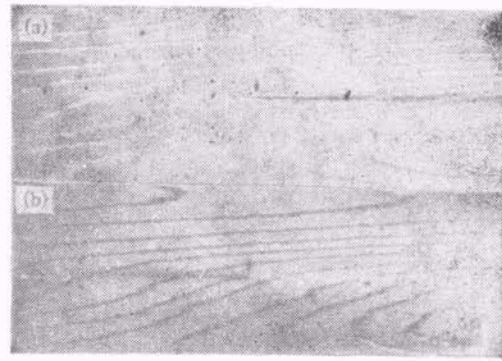


图6 Si(111) 表面螺型位错露头 and 表面台阶引起的反射电子显微象

倾斜的或弯曲的黑线和白线是表面台阶引起的衬度。同一张象中黑线和白线分别表示上升或下降的台阶。

图7是从830°C降温下来得到的二张Si(111)反射电子显微象^[12]。低能电子衍射已经肯定：830°C以上Si表面是(1×1)结构，降至830°C以下转变成(7×7)结构。二张显微象显示(1×1)向(7×7)转变的动态过程。象中黑区是(7×7)结构，白区是(1×1)结构，上面一张象中

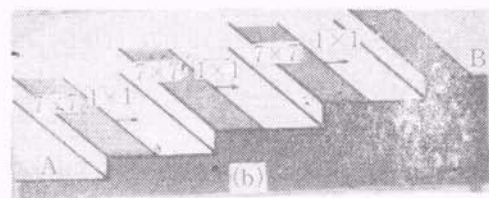
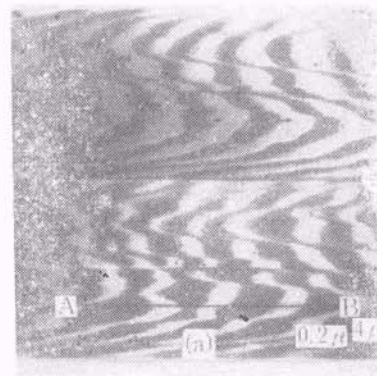


图7 Si(111) 上(1×1)向(7×7)转变的反射电子显微象(a)及转变模型(b)

的箭头表示,降温时(7×7)区域扩展的方向. 录像记录说明(7×7)结构在弯曲的台阶处形核,在降温过程中向台面内部扩展.(7×7)形核长大的模型也表示在图7中. 上述转变是可逆的,升温到830℃以上,(7×7)转变为(1×1). 整个转变过程在降温或升温约10℃范围内完成.

文献上对(7×7)和(1×1)之间的转变是一阶相变还是二阶相变还有争论,反射电子显微象显示,这种转变应该是一阶相变.

在观察上述相变过程的同时,还可以看到台阶线的某些部分在前后运动,这是台阶不断从台面上吸收或向台面放出原子(或表面空位)的结果. 但这种台阶运动仅在830℃相变温度以上才发生. 这说明(7×7)结构出现时台阶不再运动,即表面点缺陷不再向台阶扩散. 上述作者推测这些表面点缺陷的有序化是(7×7)结构形成的机制.

近来在常规透射电镜(JEM100B型和Philips 400T型)中,利用反射电子显微术观察到较高温度下融化后凝固的贵金属丝Au和Pt表面(111)上的位错露头 and 生长台阶等^[3],取得了有价值的结果. 但由于真空度不高引起污染,观察10分钟后图象衬度下降.

三、电子能量损失谱

在专门的扫描透射电镜中,电子能量损失谱的能量分辨率已达到0.3eV,在常规电镜上配备的能量损失谱的分辨率要差一个量级.

当会聚到nm量级的电子束在表面附近或在体内穿过试样时,可以激发表面和体等离子激发,体等离子激发的能量是15—30eV,表面等离子激发的能量稍低一些. 透射电子激发等离子激发后损失能量,在能量损失谱中出现体等离子和表面等离子损失峰. 我们可以选择损失一定能量的电子成象.

图8是分别利用损失22eV和19eV的电子获得的MgO颗粒象. MgO颗粒是尺度约60nm的立方体. 损失22eV的电子,激发了体等离子,在整个MgO颗粒范围内呈现明亮衬度.

损失19eV的电子激发的是表面等离子,它仅在颗粒四周表面附近显示明亮衬度. 利用损失14eV和11eV的电子成的象和损失19eV电子成的象很相近. 这说明,只有扫描电子束通过表面附近时,才有高的激发表面等离子几率.

在扫描透射电镜中,还可以得到大角散射电子和二次电子信号,这些信号只有入射电子打到MgO颗粒上才能产生. 把这些信号和上述激发表面等离子信号对比后得出,后者的信号范围可延伸到表面以外几nm的范围,这说明,电子束在表面外掠过时也能激发表面等离子振荡. 这个结果可以用介电系数理论加以说明.

两种不同介电系数材料的界面,可以产生界面等离子振荡. 当电子穿过的试样极薄时,上、下二个表面可以耦合起来,发生表面等离子振荡. 表面等离子振荡和表面电子结构有关,这方面的研究工作才开始了几年,但目前已开始应用于催化研究之中.

用电子能量损失谱研究表面,在表面分析仪器中开展得较早,如用200eV低能电子,可以获得Si再构表面的等离子振荡信息,但这种仪器的空间分辨率要低得多.

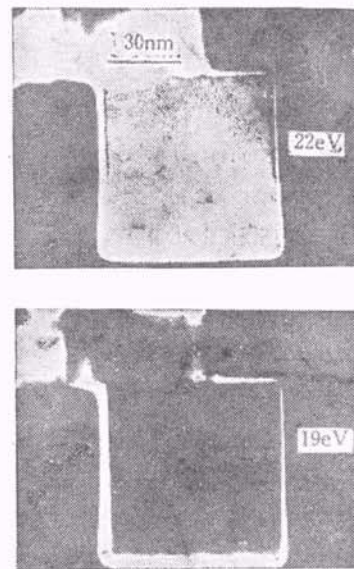


图8 利用损失22eV和19eV电子得到的MgO颗粒的扫描透射电子象

电子能量损失谱中还包括使内层电子电离引起的电离损失峰。利用电离损失峰,可以对微区成分特别是轻元素含量进行分析。它和X射线能谱仪(能对钠以上元素进行成分分析)可以互相补充,对界面结构进行成分分析。

四、常规电子显微术

利用常规电子显微术可以研究表面和界面问题,特别是许多实际的材料科学问题。这里只能举几个例子。

Cu 的初期氧化过程的观察得出,有二种 Cu_2O 小岛形核长大:一种是较大的四面体小岛,它们形核在表面台阶上,另一种是较小的不规则小岛,它们形核在表面以下。由于 Cu_2O 的体积比原来 Cu 的体积大 0.8 倍,所以后一种小岛在体内长大时,向外推出若干系列的稜柱型位错环,而前一种小岛可以长出表面,周围没有稜柱型位错环系列。

电镜观察得出,催化剂颗粒可以通过表面扩散(此过程本身不能看到)而聚集。这是一种 Ostwald 长大过程,即小颗粒上原子离去并扩散到大颗粒上去。对固定视场中颗粒的数目和大小进行统计,得到颗粒分布直方图随加热温度和时间变化,就可以得到这些颗粒长大的定量数据。

由于表面能的作用,半导体单晶衬底上的金属膜会在加热时缩聚成球冠状小岛,C膜上金属膜、非晶态锗膜上的金膜均有类似现象。利用电镜在远低于共晶温度的温度下就能观察到这些现象,这些只能用固态表面扩散来加以说明^[14]。

除了上述电子显微术以外,七十年代以来,出现了扫描俄歇电子显微镜。它是在扫描电镜基础上改进,使真空度提高到超高真空,并装上电子能量分析器记录俄歇电子信号,目前的

商品仪器的横向分辨率已达到 50nm。最近几年还出现了扫描隧道显微镜,它在超高真空中利用钨针尖测样品的隧道电流,观察表面的起伏,其横向分辨率优于 1nm,垂直方向分辨率优于 0.1nm。利用隧道电镜观察了 $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ 再构表面的起伏,提出了新的 (7×7) 再构表面的增原子模型^[15],引起了广泛的兴趣。最近几年还发展了一种低压扫描电镜^[16],它可以用 1keV 以下的电子激发出来的二次电子成象,避免了几十 keV 扫描电镜中的不导电试样的荷电效应,为直接观察这些试样的表面形貌提供了方便条件,得到了集成电路工业界的重视。

从以上的简略介绍可以看到,表面和界面电子显微学已经取得不少成果,但这些仅仅是良好的开端,发展的高潮还在后面。

郭可信教授对本文提出过宝贵意见,作者在此表示深切的感谢。

参 考 文 献

- [1] 郭可信,电子显微学报,1-2(1982).
- [2] A. Howie, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 61 (1981), 419.
- [3] 高柳邦夫(K. Takayanagi),表面,23(1985),30.
- [4] Y. Kodaira et al., *Proc. 7th HVEM*, (1983), 103; 47.
- [5] D. Cherns, *Phil. Mag.*, 30(1974), 549.
- [6] K. Yagi et al. *Crystals*, ed. H. C. Freyhardt, Springer-Verlag, I (1982), 47.
- [7] J. C. H. Spence, *Ultramicroscopy*, 11(1983), 117.
- [8] L. D. Marks, *Surf. Sci.*, 139(1984), 656.
- [9] W. D. Buckley, S. C. Moss, *Solid State Electron.*, 15(1972), 1331.
- [10] S. Ino, *Jpn J. Appl. Phys.*, 19 (1980), L 16; 1277; 1451.
- [11] J. M. Cowley, *Surf. Sci.*, 114(1982), 587.
- [12] N. O. Osakabe et al., *Surf. Sci.*, 109(1981), 353.
- [13] T. Hsu, J. M. Cowley, *Ultramicroscopy*, 11 (1983), 239.
- [14] 程万荣等,物理学报,31(1982),1380; 1387.
- [15] G. Binnig et al., *Phys. Rev. Lett.*, 50(1983), 120.
- [16] J. Pawley, *Electron Microscopy*, ed. G. W. Bailey, San Francisco Press, EMSA (1984), 440.