

低能电子显微术及其应用*

蔡群 董树忠

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要 低能电子显微术是新发展起来的一种显微探测技术. 它的特点是利用低能(1-30eV)电子的弹性背散射使表面实空间实时成像, 具有高的横向(15nm)和纵向(原子级)分辨率, 且易与低能电子衍射及其他电子显微术相结合. 近年来它已有效地应用于金属和半导体表面的形貌观测、表面相变、吸附、反应和生长过程的研究.

关键词 低能电子, 电子显微术, 电子显微镜, 低能电子显微术, 低能电子显微镜

Abstract Low energy electron microscopy (LEEM) is a newly developed type of microscopy which uses surface true imaging with elastically backscattered low energy electrons. LEEM has high lateral (15nm) and longitudinal (atomic) resolution, and can be easily combined with low energy electron diffraction or some other form of microscopy. Recently, LEEM has been used in many investigations of surface topography, phase transition, film growth, adsorption and reaction on metal or semiconductor surfaces.

Key words low energy electron, electron microscopy, electron microscope, low energy electron microscopy, low energy electron microscope

1 引言

在众多的表面探测技术中, 实空间成像电子显微术是一种应用十分广泛的分析手段, 最近十几年来发展尤为迅速. 这其中包括扫描隧道显微术 (STM)、透射电子显微术 (TEM)、扫描电子显微术 (SEM)、扫描俄歇电子显微术 (SAM) 以及反射电子显微术 (REM) 等, 此外还有最新发展起来的低能电子显微术 (low energy electron microscopy, LEEM).

迄今为止, 显微术被用来观测表面形貌、功函数、晶体结构和取向, 甚至化学成分分布等. 与传统的电子显微镜相似, LEEM 利用电子透镜成像, 但它具有突出的优点: 一是表面由低能量的弹性背散射电子成像, 其典型能量为 1-30eV; 二是将晶体最表面结构进行实空间实时 (非扫描) 成像, 并能进行表面动态过程观测, 例如表面相变过程、生长过程等, 其成像范

围一般为 $10\mu\text{m}$ 左右; 三是样品制备无需进行减薄等特殊处理. 而且 LEEM 具有较高的分辨能力, 其横向分辨率已达 15nm, 纵向分辨率达到原子级. LEEM 系统很易与低能电子衍射 (LEED) 及其他电子显微术相结合^[1], 在很宽的温度范围内进行样品制备和各种原位观测, 并可进行样品表面局域成像, 将表面结构形貌与局域 LEED 图样联系起来.

2 低能电子显微镜

LEEM 的思想是 60 年代初 E. Bauer 提出的, 由于种种原因直到 1985 年才由 Bauer 和 W. Teliens 正式推出, 成为一种有效的表面实空间成像技术^[2-4]. 经过 10 年的发展, LEEM 仪器已进入第三代, 所有电子透镜可由计算机

* 1995 年 3 月 10 日收到初稿, 1995 年 5 月 23 日收到修改稿.

控制. LEEM 系统主要由样品室、电子枪室和成像室三个超高真空部分构成, 系统上可装配各种蒸发源、吸附气体源和其他相容的分析手段. LEEM 与 TEM 有许多相似之处, LEEM 像与 LEED 图像之间的关联和 TEM 像与 TED 图像之间的关联相同. LEEM 与 TEM 都是直接成像技术, 都采用光阑选择某一衍射束成像以获得对比度. 但 LEEM 与 TEM 的主要差别在于 LEEM 利用的是低能量的由样品表面背散射回来的电子成像^[5,6].

在 LEEM 系统中有两个重要部分不同于传统的电子显微镜: 一是位于系统中间位置的电子束分离器, 它将入射电子束与成像电子束分开; 二是在样品前方的称为阴极透镜的物镜 (cathode lens), 它能将来自电子枪的快速电子减速至要求的低能量打到样品表面, 再将背散射回来的电子加速到高能以便处理成像^[5,7,8]. 图 1 是 LEEM III 系统示意图. 处于 -20kV 电位的场发射电子枪发射出的电子束经过一组聚光透镜 CL 后通过磁性分离器, 聚焦于物镜的

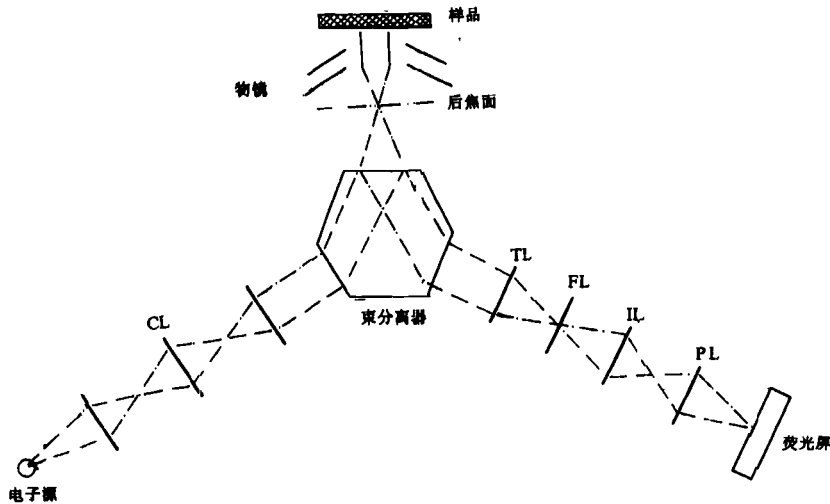


图 1 LEEM 系统示意图
(光路已在图中给出)

后焦面 (back focal plane) 上. 样品电位处于 $-20\text{kV} + V_0$, 距离物镜 2mm 左右, 它与物镜组成了如图 2 所示的阴极透镜. 此物镜由两个电极组成, 其中离样品较远的电极接地, 另一电极接透镜工作电压. 因此电子束加速到达物镜的后焦面之后, 再由物镜减速到低能量 V_0 , 以平行束形式正入射到样品表面. 从表面背散射回来的电子再被加速会聚于物镜的后焦面上. 如样品是长程有序的, 后焦面上就出现 LEED 衍射斑点像. 此高速电子束再进入磁性分离器, 在分离器中间的第一像平面上成像, 然后由一组透镜系统将像平面成像于用微沟道板 (microchannel plate) 增强的荧光屏上形成实时

LEEM 像, 图像可用照相机或摄像机收集.

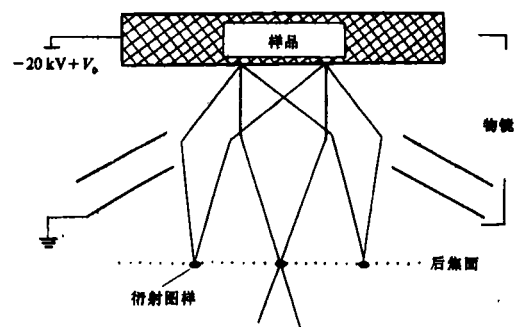


图 2 由样品和物镜组成的阴极物镜

成像透镜系统由传递透镜 (TL)、场透镜 (FL)、中间透镜 (IL) 及两个投影放大透镜 (PL)

组成. 改变中间透镜 TL 的焦距, 就能在物镜的后焦面成像, 使 LEED 图样出现在屏幕上^[6-8]. 而通过位于场透镜 FL 中间的衍射光阑, 可选择用于成像的衍射束. 如果选择(00)束成像, 称为明场像; 如选用其他衍射束成像, 则称为暗场像. 利用暗场像可识别具有不同结构和取向的表面各个畴区, 而在明场像中各畴区作用对等, 因而无法识别. 但由于暗场像中成像电子束偏离入射方向(即系统透镜轴心方向), 不可避免地会造成图像分辨率的降低^[9].

3 分辨率、强度和对对比度

对 LEEM 图像而言, 有三个因素十分重要, 即分辨率、强度和对对比度. 下面分别加以讨论.

3.1 分辨率

从理论上讲, LEEM 分辨率主要由阴极物镜决定, 特别是它的加速区域. 根据简单的几何光学近似^[10], 分辨率可表示为

$$d \approx 4 \times 10^{-5} (\Delta V)^{1/2} V^{-1/4} F^{-1/2} (m)$$

其中 ΔV 为成像电子束的能量宽度, eV 为电子束能量电位, V 的单位为伏特, F 为样品位置的电场强度, 其单位为 V/m . 对于 $15eV$ 的电子束, 如果其能量宽度是 $0.5eV$, 且 $F = 10^7 V m^{-1}$, 则可获得约 $5nm$ 的横向分辨. 由理论上推断, 通过改进 V , ΔV , F 等能进一步提高 LEEM 的分辨率, 但实际上由于电子束强度和高压稳定性等原因, 优于 $3nm$ 的分辨率已很难达到, 而且成像透镜等造成的色差和球差也限制了实际的分辨率^[7, 8, 11].

3.2 图像强度

LEEM 像强度由入射到样品的电子束强度和样品原子背散射截面等因素决定, 因而与电子束能量有密切关系^[7, 12]. 一般能量越低强度越大.

3.3 对比度

对比度即局域像强度变化, 其机理主要涉及衍射对比度和干涉对比度^[7, 12]. 对晶体样品, 衍射对比度起决定性作用. 它不仅与三维

衍射有关, 而且和二维衍射也有关联, 表面局域衍射条件的变化都会引起它的变化, 如表面取向、再构区域、表面缺陷等, 因而对表面结构变化异常敏感. 衍射对比度主要包括明场对比度、倾斜明场对比度和暗场对比度. 在具有单一原子结构的表面区域, 干涉对比度则占据重要地位. 其中之一是几何相位对比度, 这是电子波从表面台阶两端不同高度的平台反射产生相位差造成干涉而引起的, 如图 3(a)所示. 另一个是量子尺寸对比度, 如图 3(b)所示, 是电子波由一层或几层薄膜前后表面发射而造成相互干涉引起的. 在某种条件下, 由干涉对比度可测量表面台阶高度或薄膜厚度^[7, 8, 10, 12]. W. F. Chung 和 M. Altman^[13]曾经用波动光学模型研究过台阶对比度机理. 他们发现在不同能量下, 台阶的 LEEM 像可能是一条黑线, 或是一条黑线伴有一条白线, 也可能完全消失. 当台阶高度等于入射电子半波长时, 从台阶两边平台反射回来的电子束不存在相位差而发生相长干涉, 因而台阶与背景对比度很差. 当台阶高度等于四分之一波长时, 反射束相位差为 π 而在台阶处发生相消干涉, 因而台阶是全黑的. 此工作曾与 $W(100)$ 及 (110) 面 LEEM 图像相比较, 两者符合甚好. 因此有可能利用 LEEM 来测量台阶高度和判定平台高低.

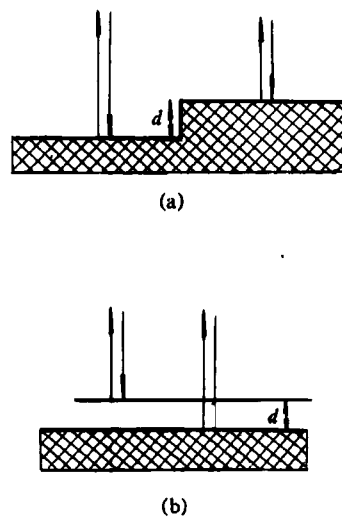


图3 几何相位对比度及量子尺寸对比度原理示意图

一般在 LEEM 图像中几种对比度机理总是同时存在的,这给图像的解释工作带来一定的困难。

为了得到高质量的图像,整个 LEEM 系统预先要进行准直调节,比如样品倾斜度调整,成像透射系统的准直调节等^[1]。

4 应用

LEEM 的出现已有 10 年的时间,它主要用于清洁表面的形貌观测、相变过程和表面吸附研究以及生长过程的动态观测等方面,研究的对象主要是金属、半导体等晶体材料表面。

4.1 清洁表面

虽然 LEEM 横向分辨率没有 STM 高,但因其视场范围大、图像实时显示以及原子级纵向分辨率高,所以常被用来观测表面形貌。难熔金属 W(100)和(110)面几乎成为 LEEM 的标准样品,这是因为 W 容易清洁处理——在 UHV 中 O₂ 气氛下加热退火,然后闪烁加热至高温去除吸附的氧。清洁的 W 表面在 LEEM 像上显示非常清晰的台阶对比度。其台阶成像质量的好坏,可检验 LEEM 系统准直调节的质量。图 4 为清洁 W(110)面的 LEEM 图像,电子能量为 11.68eV。图中每一条黑线为一个表面台阶,台阶之间是表面平台。图中央的白线为位错线,很多台阶在此中断。台阶密度在不同区域有所不同,它们具有单原子层高度,而根据成像电子能量和对比度情况可推断出台阶高度及平台高低分布^[13]。许多金属材料如 Mo(100),Pb(110),Au(100)等与 W(100),(110)一样,其台阶成像机理来源于几何相位对比度。而另一些表面如半导体材料 Si(100)和 Si(111),其台阶几何相位对比度非常弱。由于台阶常是相变和薄膜生长过程中的成核位置,所形成的核的像装饰了台阶而使其间接成像。W. Telieps 等^[14-18]曾用 LEEM 专门研究过 Si(111)面(7×7)↔(1×1)相变过程以及 Si(100)面的缺陷结构。我们知道,当把高温的 Si(111)冷却到 1100K 以下时,表面上会出现著名的(7

×7)再构。(1×1)↔(7×7)相变过程不仅与冷却速率有关,而且与表面杂质和缺陷分布有关^[17,18]。温度冷却慢时,(7×7)再构主要在台阶上以及缺陷(如螺旋位错)处成核。因此在成核初期,由于 LEEM 像中(7×7)和(1×1)结构具有完全不同的对比度,用 LEEM 可观察到(7×7)结构装饰的台阶分布线。并且也可观察 Si(111)(7×7)↔(1×1)相变过程中各结构畴区的生长和变化。与 Si(111)不同, Si(100)面台阶却是由畴区对比度决定的^[15,18]。Si(100)面(2×1)和(1×2)两种畴区被单原子台阶分开而其取向相互垂直。当电子束沿着一个超结构的方向稍微斜入射到样品表面时,两种畴区对电子的不同作用导致其对比度发生很大差异,由此可分辨出两种不同的台阶,即与平台上二聚体平行的和与二聚体垂直的台阶。

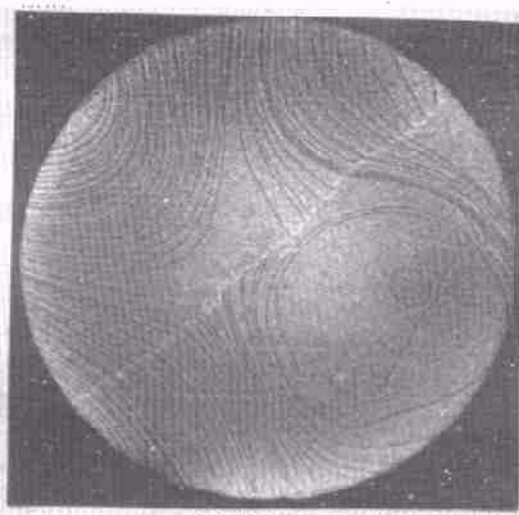


图 4 W(110)面上台阶的 LEEM 像
(成像电子能量为 11.68eV,视场范围为 10 μ m)

利用 LEEM 暗场像模式,可直接观察表面畴区结构。例如再构的 Au(100)面具有(1×5)和(5×1)两种畴区。在明场 LEEM 像中,两种畴都对(00)束有贡献,因而无法分别。如果选用各再构畴区的 LEEM 1/5 分数点成像,则可分别研究各畴区微结构^[19]。再构畴区在表面上是不规则分布的,而畴区的取向与台阶的方向也具有一定的联系。为了得到高分辨率、高

质量的暗场像,一般情况下总选择靠近(00)束的分数点进行成像。

Si(111)面 $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$ 和 Au(100)面在 1050K 的 $(5 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 1)$ 等清洁表面相变过程,是 LEEM 的重要应用课题。Altman 和 Bauer^[20]曾用 LEEM 研究过 Pb(110)面 $C(2 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 1)$ 相变,发现 $C(2 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 1)$ 为一级相变过程,其转变温度范围较宽,为 390 - 440K,而由 LEEM 可观察到这是局域相变温度不同而造成的。对于清洁表面,由于分凝作用,LEEM 像有时还能进行表面清洁程度监测。W(100)面在高温下长时间加热退火时,体内的杂质 C 会扩散到表面形成 W_2C 。如果 W_2C 浓度较高,LEED 会形成复杂的 W_2C 图样。图 5 为 W_2C 在 W(100)面的 LEEM 像,成像电子能量为 15.63eV,图中黑色颗粒为 W_2C 。W(100)面台阶和缺陷对 C 沾污表面分凝过程及其分布有着重要影响。在实验中发现,当 W_2C 的 LEED 图样几乎消失(此时用 AES 未测出 C 信号)时,LEEM 图像上还可找到 W_2C 颗粒的踪影。所以 LEEM 在某些情况下可作为一种表面清洁的监测手段。

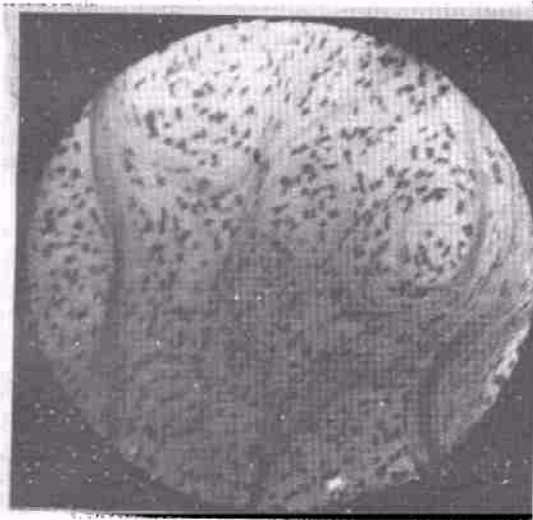


图 5 W_2C 颗粒在 W(100)面的 LEEM 像

(电子能量为 15.63eV,图中浅黑线为表面台阶)

4.2 外来原子的吸附及生长

低能电子背散射系数很高,因而 LEEM 最突出的特点是能在各种温度情况下对表面实时

成像,使观测外来原子在表面吸附和生长的动态过程得以实现。用 LEEM 研究外来原子在表面上的吸附就是一个很好的例子^[21]。在 1050K,当 O 的覆盖度 θ 增加时,W(001)表面结构发生一系列转变,在 $\theta = 1.0$ 时,表面出现很多随机分布的 (5×1) 畴区,当 θ 超过 1.0 时,LEEM 像中黑色的 (5×1) 结构开始转变成白色的 (2×2) 结构,而白色 (2×2) 结构以一种仿佛自避无规行走的链状物出现在表面上。随着 O 覆盖度继续增加, (2×2) 结构链强度加强,当最大的对比度达到后, (2×2) 链开始在表面上横向散开,直到 $\theta = 1.25$ 表面完全转变成 (2×2) 结构。这一现象中表面扩散起了主导作用,而 (2×2) 成核链与表面台阶分布并无直接联系。

外来原子在表面的再构和生长一直是表面物理中一个重要研究方面,而 LEEM 结合 LEED 等手段为生长现象的研究提供了一种有力工具。LEEM 已涉及的体系有 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})Ag/Si(111)$ ^[22], $Au/Si(111)$ ^[23], $Cu/Mo(110)$ ^[10] 等。用 LEEM 可观察到 Pb 岛在 Cu(111)面上奇特的溶化现象^[24]。在 300 - 400K 温度下,Pb 在 Cu(111)面上是以 Stranski-Krastanov 模式生长的。当覆盖度超过 1 单原子层(monolayer, ML)时,Pb 开始形成三维多边形岛,其顶端为具有(111)面结构的平台,在 LEEM 像中,这些岛呈白色。缓慢加热衬底样品,当温度接近 Pb 的熔点时,岛顶端(111)小面尺寸逐渐缩小,岛的外观逐渐变圆,成为带有白色顶端的黑色圆台状物。温度达到熔点时,白色小面突然消失,转变成黑色,Pb 岛发生溶化转变,成为球冠状液滴。此时如逐渐降低温度,使 Pb 岛再结晶,白色(111)面会突然重新出现,但岛的外形比溶化前更圆。这反映了熔点附近岛的形状的一种平衡状态。实验中还发现熔点和再结晶温度之间存在滞后现象,这与温度升降速率有关,而且各岛的熔点也有所不同。在生长过程研究中,也常遇到结构相变,这时表面对比度会发生连续改变,而整个相转变时间往往只有十几秒钟或更短。在 800K 温度下将 Cu 生长于 W(110)

面上,会出现 $(1 \times 1) \leftrightarrow (15 \times 1)$ 结构转变现象. Cu先在清洁 W(110)面上形成一均匀的假晶层,第二层 Cu 则先选择表面台阶处成核,当覆盖度接近 2ML 时, Cu 迅速生长于大的平台表面,在 2.13ML 时,整个表面被 LEEM 对比度较暗的 (15×1) Cu 层覆盖. 图 6(a) - (d)显示了 10s 完成的这个对比度转变过程. 如在均匀的 (15×1) Cu/W(110)表面上继续生长 Cu 超

过几个 ML 时,还可观察到量子尺寸对比度,其特征是对电子能量非常敏感.

如果 LEEM 电子枪中反射出的电子束为自旋极化的,则根据自旋极化电子反射系数的不对称性质,可以进行磁性对比度成像,这就是自旋极化低能电子显微镜(SPLEEM)的基本原理. 利用 SPLEEM,可研究磁性材料体系,例如 Co/W(110)体系^[25].

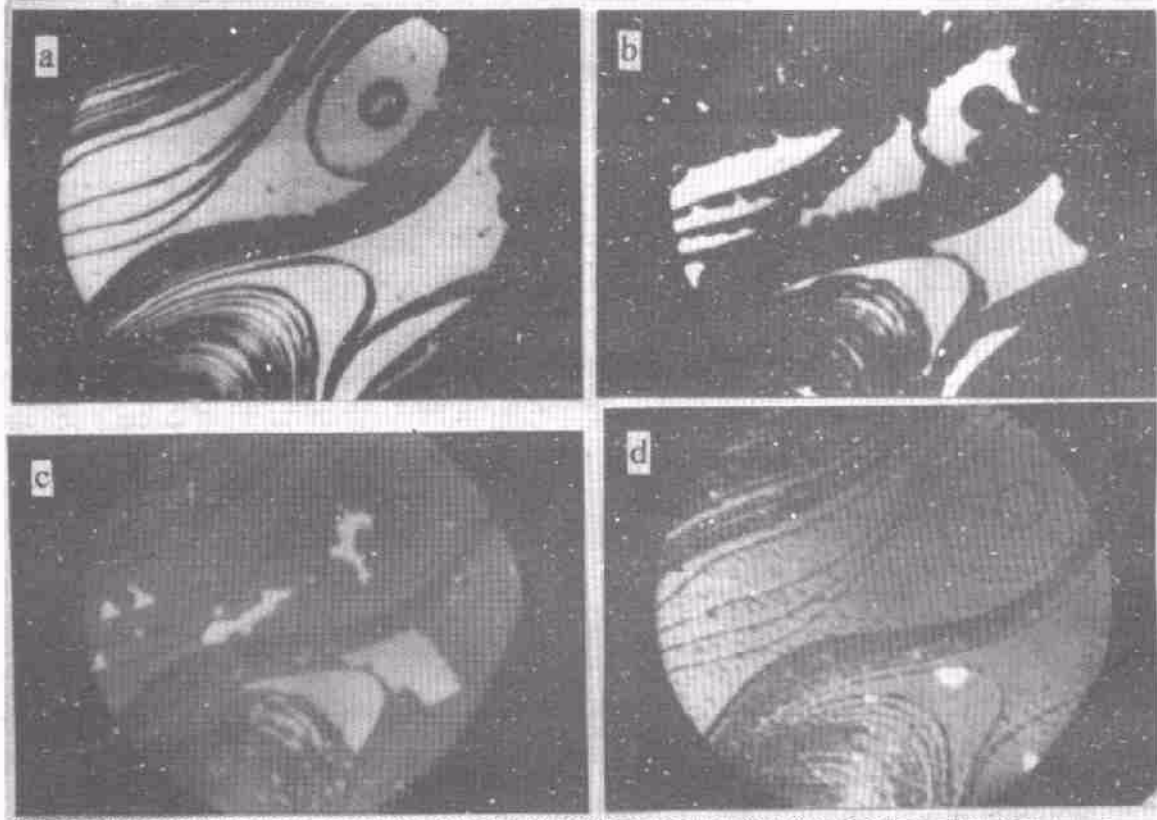


图 6 Cu/W(110)面 $(1 \times 1) \leftrightarrow (15 \times 1)$ 转变过程的 LEEM 像变化
(电子能量为 5.5eV)

4.3 其他

LEEM 的研究对象常是金属和半导体材料,对绝缘体材料,则会出现电荷累积以及对比度和强度损失等问题. 但对厚度较薄的绝缘体薄膜,这些问题并不严重. Tromp 等人研究过 $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面位错形成情况^[6],发现在 700°C 生长过程中 CaF_2 的 LEEM 成像质量很好,没有出现电子束引起的畸变. 他们认为这归因于电子束能量很低.

在研究 Ag 在 Si(111)衬底上的外延生长过程中, Tromp 等还发现 LEEM 不仅能将表面结构成像,还能将 Ag 岛与 Si(111)之间的原子台阶及位错等界面结构成像^[26]. 因为这些界面结构所引起的应力场造成反射电子波位相发生局域变化,从而在物镜轻微散焦的状态下产生很好的对比度.

到目前为止,实空间成像技术已形成一个系列,其分辨率从原子量级到微米量级,每一种

手段各有优点,也存在其短处. LEEM 的思想虽然 30 多年前就提出了,但在表面显微术家族中还是个新成员,现在国际上只有三、四台 LEEM 仪器在出结果,研究所涉及的体系很有限. 今后 LEEM 仪器的发展主要集中在两个方面:一是使之能谱化,具备化学成分识别能力;二是简化仪器配备,使之成本降低、操作简便,以利于 LEEM 的普及和应用. 而 LEEM 图像分析,在图像的正确理解和图像对比度的定量分析等方面,都有大量的工作要做. 总之,随着 LEEM 的发展和普及,其应用将更加广泛,更多的新现象将会被发现.

参 考 文 献

- [1] R. M. Tromp, M. C. Reuter, *Ultramicroscopy*, **50**(1993), 171.
- [2] E. Bauer, *Surf. Sci.*, **299/300**(1994), 102.
- [3] W. Telieps, E. Bauer, *Ultramicroscopy*, **17**(1985), 57.
- [4] O. H. Griffith, W. Engel, *Ultramicroscopy*, **36**(1991), 1.
- [5] L. H. Veneklesen, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(1992), 5513.
- [6] R. M. Tromp, *MRS Bulletin*, **6**(1994), 44.
- [7] E. Bauer, *Chemistry and Physics of Solid Surface* ■, Springer-Verlag, (1976), 267.
- [8] E. Bauer, *Reports on Progress in Physics.*, **57**(1994), 895.
- [9] W. Telieps, M. Mundschau and E. Bauer, *Optik*, **77**(1987), 93.
- [10] E. Bauer, M. Mundschau and W. Swiech, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 403.
- [11] G. F. Rempfer, O. H. Griffith, *Ultramicroscopy*, **47**(1992), 35.
- [12] E. Bauer, W. Telieps, *Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods*, New York: Plenum, (1988), 195.
- [13] W. F. Chung, M. S. Altman, to be published.
- [14] W. Telieps, E. Bauer, *Surf. Sci.*, **162**(1985), 163.
- [15] M. Mundschau et al., *Philosophical Magazine A*, **61**(1990), 257.
- [16] R. J. Phaneuf et al., *Surf. Sci.*, **268**(1992), 227.
- [17] E. Bauer et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(1991), 1007.
- [18] E. Bauer, W. Telieps, *NATO ASI Series: RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Series B, Vol. **188**, p. 381.
- [19] W. Telieps, M. Mundschau and E. Bauer, *Surf. Sci.*, **225**(1990), 87.
- [20] M. Altman, E. Bauer, to be published.
- [21] M. S. Altman et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(1991), 659.
- [22] A. W. Denier Van der Gon, R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 3519.
- [23] W. Swiech, E. Bauer and M. Mundschau, *Surf. Sci.*, **253**(1991), 283.
- [24] E. Z. Luo et al., to be published.
- [25] H. Pinkvos et al., *Ultramicroscopy*, **47**(1992), 339.
- [26] R. M. Tromp et al., *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 3299.

透明导电氧化铟锡薄膜的特殊应用*

刘 隆 鉴

(四川工业学院物理实验室, 成都 611744)

章 壮 健

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘 要 阐述了氧化铟锡(ITO)薄膜的气敏特性及其导电扩散阻挡作用,对 ITO 气敏薄膜及扩散阻挡层薄膜的制备过程、测试方法和应用进行了研究讨论.

关键词 ITO 薄膜, 气敏特性, 扩散阻挡层, 超导薄膜

* 1995 年 3 月 6 日收到初稿, 1996 年 3 月 15 日收到修改稿.