

新登字(京)159号

电子发射与电子能谱

薛增泉 吴全德 编著

责任编辑：李采华

*

北京大学出版社出版发行

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店经售

*

850×1168 毫米 32 开本 9.75 印张 250 千字

1993 年 3 月第一版 1993 年 3 月第一次印刷

印数：0001—1500 册

ISBN 7-301-02042-2/TN·7

定价：12.80 元

目 录

前 言	(i)
第一章 热电子发射	(1)
引 言	(1)
§ 1 金属中的电子	(2)
1.1 金属的索末菲自由电子模型	(2)
1.2 金属中自由电子的动量与能量	(5)
1.3 金属中电子态的统计分布函数	(9)
§ 2 表面势垒和逸出功	(14)
2.1 表面势垒	(15)
2.2 逸出功	(18)
§ 3 金属的热电子发射公式	(20)
§ 4 半导体和绝缘体中的电子	(24)
4.1 能带的形成	(24)
4.2 半导体中电子的统计分布	(26)
§ 5 半导体的热电子发射公式	(36)
§ 6 逸出功的测量	(37)
§ 7 热电子发射的初动量与能量	(39)
§ 8 外电场对热发射电子流的影响	(42)
8.1 二极管的伏安特性和极间电位分布	(42)
8.2 阻滞场中的电子流	(44)
8.3 加速场中的阳极电流——肖脱基效应	(46)
8.4 空间电荷限制的阳极电流——二分之三次方定律	(50)
§ 9 实用热电子发射阴极	(52)
9.1 热阴极的基本参量	(53)
9.2 金属阴极	(54)
9.3 原子膜阴极	(54)

9.4	氧化物阴极	(54)
9.5	制备式阴极	(55)
9.6	硼化物阴极	(56)
9.7	碳化物阴极	(57)
9.8	其它热阴极	(58)
第二章 场致电子发射		(60)
引 言		(60)
§ 1	金属的场致电子发射	(61)
1.1	金属的场致电子发射公式	(62)
1.2	温度对场致发射的影响——热场发射	(71)
1.3	场致发射电子的初能量	(75)
§ 2	半导体的场致电子发射	(79)
2.1	外电场与吸附原子对表面势垒的影响	(79)
2.2	半导体的场致发射电流公式	(81)
§ 3	内场致电子发射	(84)
§ 4	场发射显微镜(FEM)与场离子显微镜(FIM)	(90)
4.1	场发射显微镜(FEM)	(91)
4.2	场离子显微镜(FIM)	(95)
4.3	原子探针-场离子显微镜(AP-FIM)	(99)
§ 5	扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)	(101)
5.1	扫描隧道显微镜(STM)	(102)
5.2	原子力显微镜(AFM)	(106)
第三章 光电子发射		(107)
引 言		(107)
§ 1	金属的光电子发射	(108)
1.1	光电发射现象	(108)
1.2	金属的光电子发射公式	(111)
1.3	光谱特性曲线	(118)
§ 2	半导体和绝缘体的光电子发射	(120)
2.1	半导体光电发射的三阶模型	(121)
2.2	半导体光阴极的量子效率	(121)
2.3	光电子的逸出深度	(124)

2.4 半导体的表面态和有效电子亲和势	(127)
§ 3 光电发射电子的角度分布和能量分布	(129)
§ 4 实用光电阴极	(132)
4.1 实用光电阴极的主要参量	(132)
4.2 银氧铯 (Ag-O-Cs) 光电阴极	(133)
4.3 碱金属铋化物光电阴极	(138)
4.4 负电子亲和势 (NEA) 光电阴极	(140)
4.5 紫外光电阴极	(144)
第四章 光电子能谱	(147)
引 言	(147)
§ 1 光电子能谱的基本原理	(149)
§ 2 谱峰与样品结构的关系	(153)
§ 3 光电子谱的光源、样品及信息检测	(169)
§ 4 X 射线光电子能谱 (XPS)	(180)
§ 5 紫外光电子能谱 (UPS)	(185)
§ 6 角分辨光电子谱 (ARPS)	(191)
6.1 光电子发射的角度效应	(191)
6.2 测量能带结构的原理	(193)
6.3 能带结构的测量	(196)
6.4 波函数的对称性和分子取向	(199)
§ 7 自旋极化的光电子发射	(202)
7.1 光电子的自旋极化率 (ESP)	(203)
7.2 铁磁性样品	(206)
7.3 非铁磁性样品	(207)
第五章 次级电子发射	(210)
引 言	(210)
§ 1 金属的次级电子发射	(211)
1.1 金属次级发射系数 δ 的测量	(211)
1.2 次级电子的能量分布	(215)
1.3 次级发射电子的角度分布	(218)
1.4 各种因素对次级发射系数 δ 的影响	(220)
1.5 金属的次级电子发射理论	(222)

§2 半导体和绝缘体的次级电子发射	(230)
§3 次级电子发射的应用	(238)
第六章 次级电子能谱	(244)
引 言	(244)
§1 电子衍射	(245)
1.1 高能电子衍射 (HEED)	(248)
1.2 反射高能电子衍射 (RHEED)	(253)
1.3 低能电子衍射 (LEED)	(254)
§2 电子能量损失谱 (EELS)	(266)
1.1 芯能级电子能量损失谱	(266)
1.2 等离子激元和价电子能量损失谱	(267)
1.3 声子能量损失谱	(270)
1.4 阈能谱	(274)
§3 俄歇电子谱 (AES)	(277)
3.1 俄歇过程	(278)
3.2 俄歇电子的能量	(279)
3.3 俄歇电子谱给出化学位移的信息	(279)
3.4 俄歇电子产额	(280)
3.5 俄歇电子谱的定量分析	(282)
§4 特征X射线谱	(286)
4.1 特征X射线的能量	(286)
4.2 测量X射线的方法	(286)
4.3 X射线谱定量分析方法	(287)
§5 电子显微镜	(288)
5.1 透射电子显微镜 (TEM)	(289)
5.2 反射电子显微镜 (REM)	(292)
5.3 扫描电子显微镜 (SEM)	(292)
参考文献	(295)

第一章 热电子发射

引言

固体中含有大量的电子。电子通常是束缚在固体中，只有在一定的条件下才能脱离固体进入真空，成为自由电子。固体在热状态下发射电子的现象叫热电子发射。热电子发射现象首先是Edison观察到的。他发明了白炽灯以后，在白炽灯泡中加入了一电极，其结构见图1.1。在真空灯泡中，当灯丝不加热时，阳极相对阴极加正电压，此时电流表A回路中没有电流，表示常温下阴极没有电子发射。当阴极通电加热达到某一温度时，电流表A开始有指示。随温度的升高，电流增大，表示阴、阳极间有电流流过。以上事实说明阴极被加热时，有电子发射，即加热时阴极中的电子获得能量，克服了阴极的束缚，而释放到真空中来。如果这时将阴、阳极间电压反接，则没有电流流过电表A。此现象说明：(1) 材料受热时才能发射电子；(2) 电子荷负电；(3) 二极管具有单向导电特性。

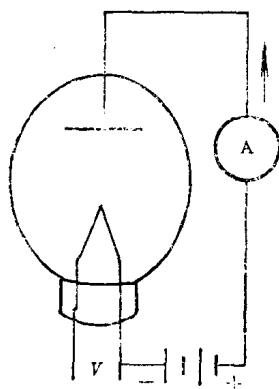


图1.1 热电子发射二极管

作为真空器件的电子源，热电子发射有很重要的应用，如摄像管、显像管、示波管、存储管、微波管和大功率发射管等真空器件中的阴极。电子显微镜、电子能谱仪和电子束加工设备等

的电子源，目前多用热阴极。

本章主要讨论热电子发射的理论，包括金属和半导体中的电子状态，金属的热电子发射公式，半导体的热电子发射公式，热电子的动量和能量分布，以及外电场对发射热电子流的影响。最后，简要地介绍实用热电子发射阴极。

§ 1 金属中的电子

P. Drude 在1900年首先提出了金属的自由电子论，认为金属内部有与晶格点阵处于热平衡的“自由电子”，它们可以在金属内部自由运动。到1928年 A. Sommerfeld 从量子力学观点阐明金属的自由电子模型，认为金属内部的自由电子遵从费米-狄拉克统计分布。在金属表面存在足够高的势垒，如果把电子从金属内部移到外部，必须要做相当的功。

本节将讨论金属内部自由电子的状态、动量、能量及其统计分布。

1.1 金属的索末菲自由电子模型

一个孤立的原子，其电子被束缚在原子核周围，它的势能图如图1.2所示。它具有库仑场的性质。但随着电子与原子核间的距离的不同，场的势能函数的形式也不同，可以分为几个区域：

(1) 电子很靠近原子核，即 $r < r_K$ (r_K 为 K 层电子轨道半径) 时，存在一个由整个原子核电荷 Ze 建立的库仑场 (Z 为原子序数， e 为电子电荷值)。这个场的势能函数为 $eV = C(Ze^2/r)$ ，这里 C 为常数。

(2) 当 $r_K < r < r_L$ (r_L 为 L 层电子的半径) 时，核电场被 K 层的两个电子所屏蔽，则 $eV = C[(Z - 2)e^2/r]$ 。

(3) 当 $r_L < r < r_M$ (r_M 是 $Z \geq 10$ 的元素的 M 层电子半径) 时，

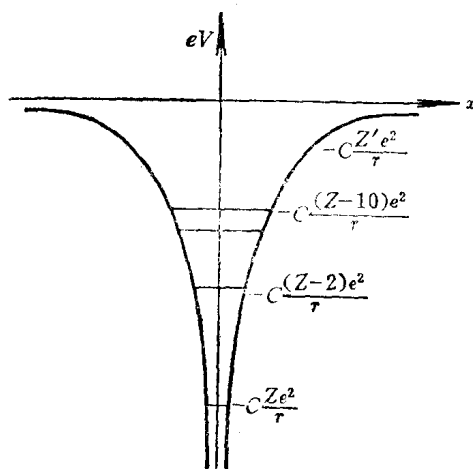


图1.2 孤立原子的势能图

$$eV = C[(Z - 10)e^2/r].$$

$$(4) \ r > r_M \text{ 时, } eV = C(Z'e^2/r).$$

可见，远离原子核的势场逐渐减弱。

当很多原子相互靠近，化学键把它们结合成为固体时，原子的最外层电子轨道首先发生交叠，这时价电子可以在相似轨道间运动，称为共有化运动。参与共有化运动的电子可以离开原来的原子，在整个金属中作自由运动。固体中原子的内壳层电子轨道变化很小，而外层电子所处的势场可以近似为单原子势场和其它价电子的平均势场叠加的结果，见图1.3。

当我们只考虑金属中在 x 方向的原子排列时，其势能图如图1.4所示。发生共有化运动时，价电子不仅受点阵的正离子的作用，也要受其它电子的作用。把这两个场的作用看成一个平均场的作用，这样就可以把金属中的价电子看成为一个在电场中作自由运动的电子。由图1.3可以看出，在每一个正离子位置附近有一个势阱，而离子之间势能变化较小。点阵的完整排列，在晶体

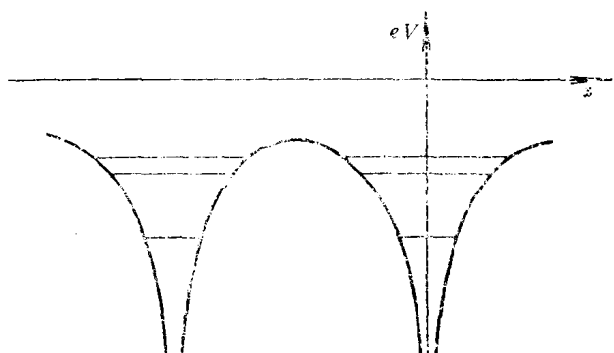


图1.3 金属中电子的势能图

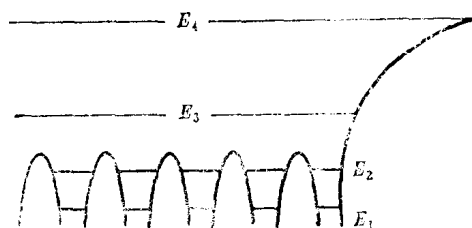


图1.4 金属中电子受到周期场作用

内部形成一个周期势场。对价电子而言，这个周期场的影响较小（见图1.4中能级 E_3 ）。因此认为金属中的价电子是处在一个近似的均匀势场中作“自由”运动。这就是索末菲自由电子模型。

我们对索末菲自由电子模型作进一步描述。先考虑一维情况，然后再推广到三维。取金属中一块立方体，边长为 L ，其一边为 x 方向，见图1.5。在这块晶体内部价电子的势能相等。我们将图1.5中势阱底定为0，即势能函数 $V(x) = 0 (0 < x < L)$ 。在这块晶体外部找不到电子，即描述电子的波函数 $\psi(x) = 0 (x < 0, x > L)$ 。如此假定，这块晶体就可以看成是一个“平底的势垒箱”。

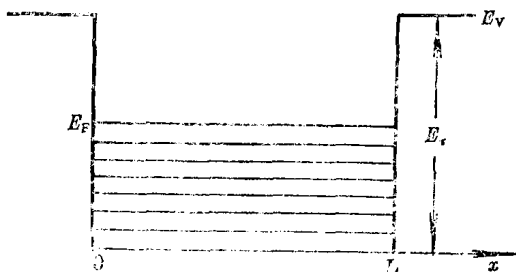


图1.5 索末菲势阱

1.2 金属中自由电子的动量与能量

根据索末菲金属中自由电子模型，要确定电子在金属内部的状态，可求解薛定谔方程：

$$\nabla^2\psi(x) + \frac{8\pi^2m}{h^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (1.1)$$

在金属内部 $V(x) = 0, 0 < x < L$ ，所以方程变为

$$\nabla^2\psi(x) + \frac{8\pi^2m}{h^2}E\psi(x) = 0 \quad (1.2)$$

引进波矢， $p = mv = \hbar k$ ， k 为波矢。因为 $E = [p^2/(2m)] = (\hbar^2 k^2)/(2m)$ ，所以 $k^2 = (2mE)/\hbar^2$ ，将它代入式(1.2)，得

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + 4\pi^2 k^2 \psi(x) = 0 \quad (1.3)$$

此方程的解为

$$\psi(x) = A \exp(i2\pi kx) + B \exp(-i2\pi kx) \quad (1.4)$$

利用索末菲模型，当 $x = 0$ 时， $\psi(0) = 0$ ，有 $A + B = 0$ ， $A = -B$ ，式(1.2)变为

$$\psi(x) = A[\exp(i2\pi kx) - \exp(-i2\pi kx)] \quad (1.5)$$

从解(1.5)可知，金属中共有化运动的价电子波函数与真空中自

由电子的波函数一样，是一平面波， k 是其波矢。

利用第二个边条件，当 $x = L, \psi(L) = 0$ ，为了使其结果简化、明了，利用 Karman-Born 假设，在有限晶体边界之外仍然有无穷多个同样晶体，即有无数个体积为 L^3 的立方体排列延展开去。自由电子在这样一个无限大的周期场里运动，仍然可以用周期性的平面波来描述电子的运动状态，则有

$$\psi(x) = \psi(x + L) \quad (1.6)$$

即

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A[\exp(i2\pi kx) - \exp(-i2\pi kx)] \\ &= A[\exp(i2\pi kx + L) - \exp(-i2\pi kx + L)] \\ &= \psi(x + L) \end{aligned}$$

必然有

$$\exp(i2\pi kL) = \exp(-i2\pi kL) = 1 \quad (1.7)$$

满足式(1.7)的结果是 $kL = n$ ， n 为正、负整数，即

$$k = \frac{n}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

所以，金属中自由电子的动量为

$$p = \hbar k = \frac{\hbar}{L} n$$

即动量是不连续的、分立的、量子化的。能量

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2}{2mL^2}$$

也是量子化的。

对于二维波函数，可写为

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &= A' \{ \exp[i2\pi(k_x x + k_y y)] \\ &\quad - \exp[-i2\pi(k_x x + k_y y)] \} \end{aligned} \quad (1.8)$$

在动量平面中，自由电子的动量 $p_x = \frac{\hbar}{L} n_x$, $p_y = \frac{\hbar}{L} n_y$ (n_x, n_y 为

正、负整数), 只能取某些格点, 见图1.6.

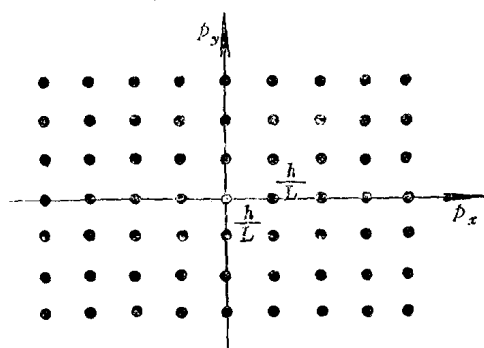


图1.6 动量平面

对于三维波函数, 可写为

$$\psi(x, y, z) = A'' \{ \exp[i2\pi(k_x x + k_y y + k_z z)] - \exp[-i2\pi(k_x x + k_y y + k_z z)] \} \quad (1.9)$$

其动量为

$$p_x = \frac{h}{L} n_x, \quad p_y = \frac{h}{L} n_y, \quad p_z = \frac{h}{L} n_z$$

(n_x, n_y, n_z 为正负、整数), 其动量空间体积单元如图1.7所示.

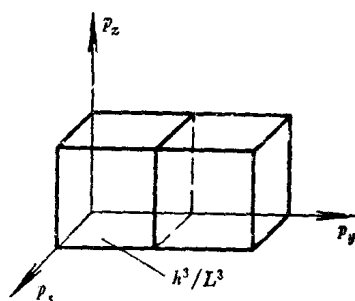


图1.7 动量空间

在索末菲模型中假设了金属内部自由电子的势能为0, 所以

其电子能量为

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.10)$$

因此金属中电子的能量是量子化的，它们只能取不连续的分立的值。\$E\$ 同 \$k\$ 的关系是分立的点连成的抛物线。通常我们总是考虑电子数很多的情况，这些电子的能量与动量相邻值之间的差别非常小，在处理问题时，往往可以把 \$E\$-\$k\$ 关系看作是连续变化的。

由式(1.9)和(1.10)可看出，一个能级可以和许多电子态相对应，如

$$(n_x, n_y, n_z) = \begin{cases} (\pm 1, \pm 1, \pm 2) \\ (\pm 1, \pm 2, \pm 1) \\ (\pm 2, \pm 1, \pm 1) \end{cases}$$

虽然代表不同的波函数，但具有同一能级。一个能级对应几个电子态，称这个能级是简并的。对应几个电子态，称该能级为几重简并度。

上述内容是在动量空间中讨论电子状态。由于 \$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}\$，所以同样可以在波矢 \$\mathbf{k}\$ 空间进行相同的讨论。只要 \$\mathbf{k}\$ 一定，金属内自由电子的波函数、动量和能量也就确定了。

下面我们讨论在动量空间电子态的密度。

根据 Pauli 不相容原理，在每一个动量空间的格点上，能容纳两个自旋方向相反的电子，即每一个动量矢量终端对应自旋不同的两个量子态，这样构成了一个立方点阵，点阵的长度元为 \$\hbar/L\$，体积元为 \$\hbar^3/L^3\$。因此动量空间中单位体积的状态数为 \$2/(\hbar^3/L^3)\$。处在动量空间 \$p_x \rightarrow p_x + dp_x, p_y \rightarrow p_y + dp_y, p_z \rightarrow p_z + dp_z\$ 中的量子态数为

$$dN_p = \frac{2L^3}{\hbar^3} dp_x dp_y dp_z \quad (1.11)$$

因此，称 \$L^3/\hbar^3\$ 为动量空间中的态密度。

对应能量在 $E-E+dE$ 中的量子态数 dN_E ，是由动量空间中半径为 $p=(2mE)^{1/2}$ 和 $p+dp$ 的两个球之间的体积决定的。此球壳层的体积为

$$dV = 4\pi p^2 dp = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE$$

所以处在 $E-E+dE$ 中的量子态数为

$$dN_E = 2 \frac{L^3}{h^3} dV = \frac{2L^3}{h^3} 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE = \frac{8\pi mL^3}{h^3} (2mE)^{1/2} dE$$

可写为

$$\frac{dN_E}{dE} = \frac{8\pi mL^3}{h^3} (2mE)^{1/2} \quad (1.12)$$

式(1.12)称为量子态的能量分布函数。

1.3 金属中电子态的统计分布函数

在1.2中我们讨论了金属中自由电子的量子态密度及其能量分布函数。但这些状态不一定被电子所占据。现在进一步讨论电子占有各种量子态的概率和自由电子按能量分布的规律。

1.3.1 费米-狄拉克统计分布

一块体积为 L^3 的金属，其中自由电子总数为 N ，温度为 T 。电子占据动量空间格点将遵从 Pauli 不相容原理，每个格点上可以容纳两个自旋方向不相同的电子。现在要讨论不同动量（或能量）的格点被电子占据的概率有多大？可以想象，能量 E 很小的格点被电子占据的概率为 1，而能量很大的状态被电子占据的概率为 0。那些能量既不很小，也不很大的格点被电子占据的概率怎样呢？描述能量状态被电子占据的概率函数是

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} \quad (1.13)$$

$f(E)$ 是费米-狄拉克统计分布函数，式中 k 是波耳兹曼常数， T 为体系的温度， E_F 为费米能级， E 为电子能量。有时也称 $f(E)$ 为费米因子，它有如下特点：

(1) 当 $T=0K$, $E>E_F$ 时，则 $f(E)=0$ ，说明大于 E_F 的所有能级被电子占据的概率为0，即全空着。 $E<E_F$ 时， $f(E)=1$ ，即 E_F 以下各能级被电子占据的概率为1，所有的能级都被填满。

绝对零度时，在动量空间以 E_F 为半径的球内各格点全部被电子所占据，而球外所有格点全空着。

(2) 当 $T\neq 0K$, $E=E_F$ 时， $f(E)=1/2$ ，即费米能级被占据的概率是1/2。这时 $E<E_F$ 有些能级空着，而 $E>E_F$ 有些能级被电子占据。温度 T 越高，在 E_F 附近低于 E_F 的能级空着的愈多，而高于 E_F 被占据的能级愈多。它们是按指数关系变化的。费米因子的能量与温度的关系见图1.8。

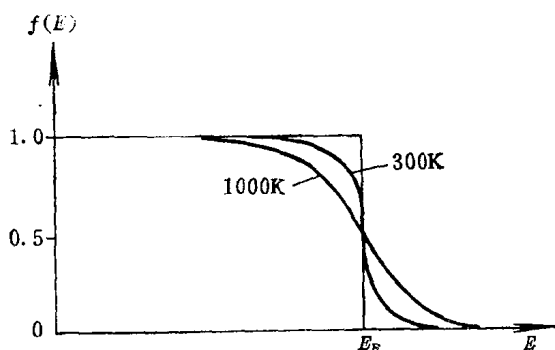


图1.8 $f(E)$ 与 E 的关系

1.3.2 电子的动量与能量分布

知道了动量空间的态密度和费米因子，我们就可以讨论金属

中自由电子的动量和能量的分布情况。

1. 电子的动量分布

问处在 $p_x - p_x + dp_x$, $p_y - p_y + dp_y$, $p_z - p_z + dp_z$ 动量范围内的自由电子数有多少?

设自由电子总数为 N , 上述动量范围内自由电子数为 dN , 则有

$$\begin{aligned} dN &= 2 \frac{L^3}{h^3} f(E) dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{2L^3}{h^3} \cdot \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\{[E(p_x, p_y, p_z) - E_F]/kT\} + 1} \end{aligned}$$

若考虑单位体积, $L = 1\text{cm}$, 其中电子数为

$$dN_{p_x p_y p_z} = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\{[E(p_x, p_y, p_z) - E_F]/kT\} + 1} \quad (1.14)$$

某一体积元 $dx dy dz$ 中其动量处于 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的自由电子数为

$$\begin{aligned} dN_{p_x p_y p_z} dx dy dz \\ = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\exp\{[E(p_x, p_y, p_z) - E_F]/kT\} + 1} \quad (1.15) \end{aligned}$$

有了动量元和空间体积元的电子数, 若求更大范围的电子数, 积分即可。

2. 电子的能量分布

问在单位体积中能量在 $E - E + dE$ 范围内自由电子数 dN_E 是多少? 也就是说在动量空间中 $\sqrt{2mE} - \sqrt{2m(E + dE)}$ 球壳层中的自由电子数是多少? 见图1.9。

该壳层中自由电子数为

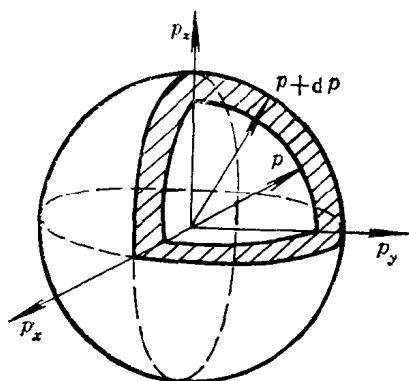


图1.9 动量球壳层

$$\begin{aligned} dN_E &= \frac{2}{h^3} f(E) \cdot 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE \\ &= \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{E^{1/2}}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} dE \quad (1.16) \end{aligned}$$

可写为

$$\frac{dN_E}{dE} = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{E^{1/2}}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} \quad (1.17)$$

式(1.17)称为自由电子的能量分布函数。为计算方便，有时能量用电子伏表示， $E = eV$ 。用电子伏表示的能量分布函数为

$$\begin{aligned} \rho_V = \frac{dN}{dV} &= \frac{4\pi(2me)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{V^{1/2}}{\exp[(V - V_F)/kT] + 1} \\ &= \gamma \cdot \frac{V^{1/2}}{\exp[(V - V_F)/kT] + 1} \end{aligned}$$

其中 $\gamma = h^{-3} 4\pi(2me)^{3/2}$ ， $E_F = eV_F$ 。如果 kT 也用电子伏表示，有

$$kT = \frac{T}{11600} (\text{eV})$$