

中国真空学会
第二届年会论文集

(短文和摘要) 一卷

Proceedings of the 2nd Congress of
the Chinese Vacuum Society

1 9 8 3

中国真空学会
第二届年会论文集
(第一卷)

目 录

- W-01 理想四极场的逐步逼近法 华中一 ~~王德胜~~ 范保善 (1)
- W-02 LEED 动力学理论分析表面结构的深度灵敏性 ~~王乃铸~~ 伍乃娟 (4)
- W-03 x 射线光电子能谱仪的结合能会测 报 告 王迅 俞鸣人 执笔 (8)
- W-04 阻滞场式联合表面谱仪 程达结 潘星龙 诸葛健 李天笑 虞和良 (11)
- W-05 电子倍增器增益特性的实验测定 侯晓远 俞鸣人 王迅 (13)
- W-06 俄歇谱仪的数据处理系统 邓又强 王乃铸 杨坤年 张永康 (15)
- W-07 用于多功能表面分析谱仪的分析器 何炜 王秦 江南 王树理 (17)
- W-08 二次离子谱仪氦离子枪的研制
..... 李幼哲 王健华 陈丕瑾 谭玉兰 龙志超 何筱芳 张全珍 张振祥 (20)
- W-09 低能电子衍射 (LEED) 用的电子枪 陆家和 蔡思民 (24)
- W-10 行波管器件表面化学处理工艺的研究 许维源 (27)
- W-11 真空中激光束与金属表面相互作用
..... 冯广泽 洪文玉 唐素筠 王伟 晏德荣 (29)
- W-12 多碱光电阴极膜结构的观察 刘力滨 刘惟敏 薛增泉 吴全德 (32)
- W-13 蒸发速率和沉积成分厚度的 AES 量测 张永康 朱清元 张貽英 (35)
- W-14 用俄歇电子能谱研究 N_2^+ 注入的钢表面层
..... 李望 展振宗 赵杰 鲁光源 苏雅文 (39)
- W-15 镀银层表面变色机理的电子能谱研究 方景礼 余耀华 (42)
- W-16 多孔吸气剂的室温吸气动力学模型 邓凤翔 (44)
- W-17 在真空和近常温条件下氮-玻璃吸附等温线的测定
..... 曹慎诚 王耀军 郭晚土 高本辉 (48)
- W-18 圆筒结构中分子流稳定非平衡态碰壁率
..... 蓝增瑞 薛大同 崔崇 岳从建 (50)
- W-19 圆管稳态分子流 Clausing 积分方程的逃逸几率的数值计算
..... 薛大同 (53)
- W-20 关于几何学平均自由程 λ' 的严格证明 陈丕瑾 徐治 钱小刚 (56)
- W-21 太阳能电池中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面研究
..... 林彰达 陈芸琪 吴述尧 吴晓林 齐上雪 谢侃 (58)
- W-22 可拆式场致显微管(摘要) 任多敏 陈秦尧 张友生 (61)
- W-23 高临界温度的 Nb-Ge 膜的制备和表面研究 (摘要)
..... 陈岚峰 曹朝霞 林原芳 孟淑珍 李映雪 郭元恒 (62)

- W-24 用出现电势谱测量化学位移的实验研究(摘要)
.....吴锦雷 赵兴钰 罗瑾 王安民 (62)
- W-25 用于电子诱导解吸谱(ESD)的带通式球形栅能量分析器(摘要)
.....王泰 何炜 王树理 耿天鹏 (63)
- W-26 用场发射显微镜研究钨的特性(摘要)
.....张兆祥 焦锦堂 巩运明 富文范 严瑞芳 (63)
- W-27 用场发射显微镜研究铈、铯在单晶钨上的吸附和脱附(摘要)
.....张兆祥 焦锦堂 曾海山 王晓军 富文范 (64)
- W-28 绝缘体二次电子发射系数的测试(摘要).....孙亦宁 张景欽 程玉峰 (64)
- W-29 Langmuir 吸附公式的 de-Boer 简化推导中一些问题的理解(摘要)
.....王欲知 (64)

※ ※ ※

- C-01 超高真空测量进展杨锡良 沈国华 (66)
- C-02 冷阴极电离真空规中离子能量的分析
.....杨锡良 章壮健 孙云龙 徐建人 朱建宇 (68)
- C-03 氮的潘宁放电光谱特性及应用章壮健 杨锡良 孙云龙 (71)
- C-04 实用的新型鞍场电子振荡微电离规.....陈丕瑾 龙志超 张振祥 蒲建芳 (74)
- C-05 改型分离规特性研究陈洪元 宋益民 唐政清 (76)
- C-06 超高真空分离规的实验研究朱秀珍 纪春韶 李世莲 陆家和 (78)
- C-07 简易正磁控式冷规的研制陈建中 张晓萍 (82)
- C-08 轴向式热磁控电离真空规孙企达 陈建中 郭元恒 (85)
- C-09 改型 BA 规的特性研究陈洪元 黄惠芬 唐政清 (87)
- C-10 磁场对 BA 规性能的影响冯广泽 洪文玉 (89)
- C-11 ZD-2、ZD-3 型自动数字电离计李人达 (91)
- C-12 ZJ-12(DL-7) 型宽量程超高真空规管的性能指标与测试结果
.....何焕玮 王逊 程传箴 (93)
- C-13 DL-2 规管用于宽程测量的改进徐尧亮 (96)
- C-14 提高磁悬规测量精度的实验研究丛树人 王永梁 张毓笠 (98)
- C-15 半导体扩散电阻型真空规的特性研究
.....钱三德 王先路 李自鹏 黄锡森 陈立仁 (100)
- C-16 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 帕副标准电离规李文彦 葛楚鑫 (102)
- C-17 玻璃小孔法超高真空计校准装置的设计陈勤孝 (106)
- C-18 电离真空计非线性多点校准法徐国良 (107)
- C-19 真空计量标准的国际比对李旺奎 (108)
- C-20 关于中国真空学会推行国际单位制(SI)的初步建议
.....真空测量和校准专业委员会 (111)
- C-21 自动快速电离真空计的研制陈方钧 刘新连 (112)
- C-22 大型空间环模室的真空测量技术王世民 (113)

C-23	遥测真空计的研制及应用	杨辰生 连亨长 (117)
C-24	面向经济建设——真空测量的任务	真空测量和校准专业委员会 (118)
C-25	静电振荡器规性能研究 (摘要)	李旺奎 刘强 丁立华 程斌 (121)
C-26	真空测控仪 (摘要)	武润浩 (122)
C-27	关于工业用电离真空计量值统一问题 (摘要)	李乐民 (122)
C-28	坚持真空计量为国民经济服务的方向 (摘要)	吴广智 (122)
C-29	电涡流式膜片真空计的研制 (摘要)	余民森 (123)
C-30	静态膨胀法真空装置校准上限的扩展 (摘要)	刘景利 吕彦士 宫风顺 (123)
C-31	流导法高真空校准装置 (摘要)	程远才 (123)
C-32	膨胀法校准装置的设计与实验 (摘要)	金尚纯 (124)
C-33	减小热偶真空计校准曲线偏差的途径 (摘要)	仲路良 (124)
C-34	标准压缩式高真空规的研制 (摘要) 俞世忠 顾天教 杨成木 庞征岳 仲路良	(125)
C-35	一种值得推广的电离计可控硅稳发射电路 (摘要)	李石安 (125)
C-36	DL-8 高压强电离规测量氩、氢、氦、氖的相对灵敏度 (摘要) 宋炳林 吴思诚 郭元恒 袁磊 何筱芳	(125)
C-37	浅谈 DL-8 电离计的使用维护与修理 (摘要)	宁素云 (126)
C-38	应用于火箭探空的放射性气压计 (摘要)	吴 丰 (126)
C-39	真空量值的国内比对 (摘要)	费渭南 (126)
C-40	火箭发动机高空模拟试验中的真空测量 (摘要)	曾凡颖 (127)
C-41	真空继电器在上海和西安地区电工与轻工行业中的应用 (摘要) 孙企达	(127)

※

※

※

Z-01	相空间力学在四极质谱中的应用	于炳琪 (128)
Z-02	一种高灵敏度质谱检漏仪的离子光学系统	陈舒平 季 欧 (131)
Z-03	四极质谱计的扫描控制及数据处理	金奇计 刘庆华 (134)
Z-04	石英膜标准漏孔渗氦过程中稳定时间与延迟时间的关系 陈丕瑾 徐治 钱小刚	(137)
Z-05	四极质谱计用于表面吸附态研究中混合氘化甲烷的定量分析 王晓鸣 黄家声 傅桂芝 李奎顺 吕永安	(139)
Z-06	四极质谱计在程序升温脱附技术中的应用 周士相 胡业禄 刘崇亚 薛锦珍 周望岳	(144)
Z-07	用闪烁脱附谱方法研究氧在电解银催化剂表面的吸附 庄承群 顾志光 王迅 邓景发	(147)
Z-08	应用射频辉光放电离子源的表面分析四极质谱计的研究 毛福明 黄卓谦	(150)
Z-09	高压强四极质谱计及其在离子镀中的初步应用 朱佃功 刘景光 张振祥	(152)

- Z-10 IP-1 型离子泵测氦仪及其在铀矿普查勘探中的试验
.....北京真空电子器件研究所、核工业部二三〇所 测氦仪研制组 (154)
- Z-11 四极质谱计在超导磁镜装置上的应用王寿设 (156)
- Z-12 四极质谱计在分子束外延中的应用
.....梁基本 孔梅影 孙殿照 黄远衡 陈宗主 周增圻 (158)
- Z-13 倍增器检测微弱信号时信号中噪声的研究
.....饶自强 吴永清 童玉琴 薛祖庆 申功运 查良镇 (160)
- Z-14 碱金属钽酸盐上正离子热发射的研究
.....童玉琴 陶祖岩 薛祖庆 查良镇 (163)
- Z-15 金属材料放气性能试验方法吴永春 (167)
- Z-16 大容器检漏的有效方法肖祥正 (168)
- Z-17 GH39 不锈钢热解出气的实验研究(I)——总出气量及其组分
.....朱毓坤 严东海 房开金 (171)
- Z-18 GH39 不锈钢热解出气的实验研究(II)——组分出气率的估算
.....朱毓坤 严东海 房开金 (174)
- Z-19 质谱分析在真空冶金中的应用(摘要).....王树理 (178)
- Z-20 残余气体四极质谱定量分析实验的探讨(摘要).....黄理胜 (179)
- Z-21 四极质谱计定量分析的一种方法(摘要)
.....戴荣道 刘如林 张学文 戴丽明 (179)
- Z-22 大体积超高真空容器真空检漏的实验研究(摘要).....高德铨 (179)
- ※ ※ ※
- Y-01 真空技术与真空电子器件的可靠性和寿命的关系
.....袁 磊 林岱恩 (180)
- Y-02 电真空器件残余气体分析技术陈章其 吴冲若 贺晋 (183)
- Y-03 非蒸散吸气剂在磁控管中的应用技术黄龙生 (186)
- Y-04 锆基多元合金——一种低温激活非蒸散吸气剂
.....有色金属研究总院吸气剂组 (188)
- Y-05 钛-铜焊料粉真空焊接性能初步试验.....宋正法 (189)
- Y-06 钼酸钡钙浸渍阴极中钙作用机制的探讨张貽英 朱清元 张永康 (191)
- Y-07 灯泡内残余气体诸玉华 吴冲若 徐响珍 (193)
- Y-08 锆铝吸气剂在氧化铅管中的应用柯愈葭 (196)
- Y-09 试论当前中小型电子管的生产质量及改进方向骆定祚 (199)
- Y-10 氧化物阴极失效的研究吴冲若 诸玉华 严中生 马贵银 朱尔明 (201)
- Y-11 锆铝吸气剂激活过程中的放气情况.....戴荣道 张学文 戴丽明 马秀葵 (204)
- Y-12 天然云母真空性能的探讨陆源德 (207)
- Y-13 有机硅高真空密封剂—KH-1714李己明 余云照 魏祚振 包如源 (209)
- Y-14 彩色显象管内残余气体的质谱定量分析(摘要).....杨晓元 (211)
- Y-15 温度压强自动控制非蒸散材料吸气性能测试仪的研制(摘要)
.....有色金属研究总院 (212)

理想四极场的逐步逼近法

华中一 谷超豪 范承善

(复旦大学)

静电四极场的用途十分广泛。在电子和离子光学方面,它可用作会聚透镜、线聚焦透镜和消象散器;在质谱分析方面,作为一种有效的滤质器,它最经常地被用作真空器件的残余气体分析,交叉分子束的反应物探测,并作为表面分析用次级离子质谱仪(SIMS)中的主要部件。

静电四极场的基本特征是电场强度与坐标位置呈线性关系^[1]。在垂直于Z轴的XY平面内,满足这一条件的最简单情况是电位V作下式所示的分布:

$$V(x, y) = E_0(x^2 - y^2) \quad (1)$$

此处 E_0 为一与位置无关的量(但允许为时间的函数)。上式表示在XY平面内,等位线为对称正交的双曲线族。

在电真空工作中,长期以来习惯于用金属电极作为等位面。因此理想的四极场要靠4支加以适当电压的双曲面金属电极来实现,这些曲面的截面形状要严格符合式(1)所示的任一组对称双曲线。这种安排的先天缺点在于双曲面的精密加工比较困难。为了简化起见,人们通常用圆棍作为双曲面的近似,直到最近才有人用模压陶瓷或玻璃制备双曲面,再敷以金属膜作为电极。尽管这样,它仍然不能克服另一个缺点,即由于双曲面是凸形的,因此电极所占的空间远大于工作空间。如果用圆筒形管壳来容纳这四个电极,则工作区直径与管直径之比 β 往往小于 $1/4$,这对超高真空用的四极场质谱计(QMS)来说特别不利。为了克服这个缺点,曾出现了方型、多叶和多线等种种设计^[2],可是这些方法都只能产生“准双曲场(quasi-hyperbolic field)”,即在靠近对称中心的部分(x, y 都较小时)电位分布才能近似地满足式(1)所示的关系。

本文提出的方法采用凹面电极系统面电位分布为理想四极场,因而具有更多的优点。它的原理可简述如下。

将式(1)改写为极坐标的形式:

$$V(\rho, \theta) = E_0(\rho^2 \cos^2 \theta - \rho^2 \sin^2 \theta) = E_0 \rho^2 \cos 2\theta \quad (2)$$

容易证明,此式完全满足拉普拉斯方程:

$$\nabla^2 V = 0 \quad (3)$$

因此如考虑一个半径为 R 而电位按 $\cos 2\theta$ 的关系作连续变化的圆边界,则它包含的区域内任一点的电位 V 均满足下列关系:

$$V(\rho, \theta) = \frac{\rho^2}{R^2} \cos 2\theta \quad (4)$$

即具有式(2)所示的形式。这意味着理想四极场的获得可归结为如何得到这种边界。

第一类 逼近方法

要得到电位按 $\cos 2\theta$ 作连续变化的圆形边界并不容易,因为这不是构成电真空器件的

常规方法。虽然在连续式电子倍增器 (continuous dynode) 和通道管 (channeltron) 内也有表面电位作连续变化的电极, 但它们与现在的要求是不同的。首先, 它们是均匀厚度的薄层, 电位除大体上作线性变化外, 不能作其他函数变化; 此外电极面上每点的电位实际上并不需要严格的值, 只要按距离有所增长即可。因此, 从工艺的角度看来, 参照这两种器件所用的还原法或喷涂法制备目前所需要的电极是不可能的。为此我们考虑用电位器 (potentiometer) 的形式, 即采用高阻材料的形状变化来得到所需的表面电位。根据对称性质, 这里只画出 $\frac{1}{8}$ 块, 如图 1 所示。这个高阻材料内壁 AB 是圆的, 半径用归一化值, 即 $\rho=R=1$; 外曲线 CD 的函数为 $f_1(\rho, \theta)$ 。选择条件为当 $\theta=0$ 处 (BC 面) 加 1 伏而 $\theta=\frac{\pi}{4}$ 处 (AD 面) 为 0 伏时, 内表面 BA 上各点应满足 $\cos 2\theta$ 的关系。

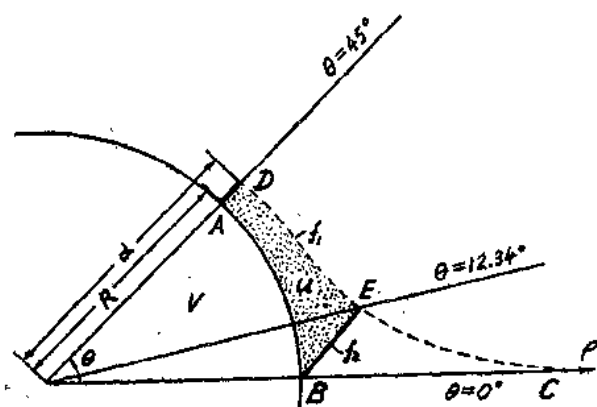


图 1 “魔管”设计示意图 (八分之一)

设 u 为区域 ABCD 内任一点的电位, 因为

$$\nabla^2 u = 0 \quad (5)$$

考虑到在 $\rho=1$ 时,

$$\begin{cases} u = \cos 2\theta \\ \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

式 (5) 的解为

$$u = \frac{1}{2} \left(\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} \right) \cos 2\theta \quad (7)$$

现在求曲线 $f_1(\rho, \theta)$, 使沿此曲线上 u 的法向导数 $\frac{\partial u}{\partial n}$ 也等于 0, 即

$$u_\rho + u_\theta \left(-\frac{\rho'}{\rho^2} \right) = 0 \quad (\text{在 } \rho > 1 \text{ 区域中}) \quad (8)$$

由式 (7)、(8) 可得 θ 和 ρ 的关系为

$$\sin 2\theta = \frac{\alpha^4 - 1}{\alpha^2} \left(\frac{\rho^2}{\rho^4 - 1} \right) \quad (9)$$

此处 α 为 $\theta = \frac{\pi}{4}$ 时的 ρ 值 ($\alpha > 1$)。式 (9) 所表示的曲线 f_1 大体上如图 1 中的虚线 DC 所示。

然而, 在 $\theta=0$ 时的条件是不能满足工艺要求的, 因为在 $\theta \rightarrow 0$ 时 ρ 趋向于 ∞ , 而且从式 (7) 可知在 $\theta=0$ 时, 沿 $\rho > 1$ 延伸的 BC 线上电位要按

$$u = \frac{1}{2} \left(\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} \right) \quad (10)$$

的关系作变化, 作为一个给定条件, 这实际上是做不到的。因此还必须寻求其他的可能性。

我们以 B 点 ($\theta=0, \rho=1$) 作为端点, 寻求一条 $u=1$ 伏的等位线 $f_2(\rho, \theta)$ 。从式 (7) 可知, 满足 $u=1$ 的曲线为

$$1 = \frac{1}{2} \left(\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} \right) \cos 2\theta \quad (11)$$

或

$$\rho^2 = \sec 2\theta + \tan 2\theta \quad (12)$$

于是高阻材料的截面形状可如图 1 中的阴影部分 ABED 所示。当在 BE 上加 1 伏而 AD 接地时, BA 面上的电位变化将满足 $\cos 2\theta$ 的关系。

严格地说, 式(12)所表示的不是一条直线。但为了加工方便, 我们希望它是一条直线。幸而它与直线相去不远。从式(10)和(12)可求出 f_1 和 f_2 的交点 E 处的 θ 坐标应满足下列关系:

$$\sin 2\theta \operatorname{tg} 2\theta = \frac{\alpha^4 - 1}{2\alpha^2} \quad (13)$$

如选取 $\alpha = 1.1$, 则 E 的坐标为

$$\theta = 12.34^\circ; \rho = 1.2490 \quad (14)$$

如用连接 BE 的直线来代替式(12)所示的函数关系, 以作图法比较, 发现出入不大, 为此我们把这个近似图形用二维的模拟方法来进行实验验证。把碳膜导电纸按图 1 中阴影部分 ABED 的比例剪下, 用导电胶画上 AD 和 BE 两个电极, 然后 BE 加上 1 伏电压, 用数字式电压表测量沿内圆周 BA 上各点的电位, 并与 $\cos 2\theta$ 的标准值作对比, 结果二者的差异大体上为 1%, 因此这种替代是可以允许的。

用上面几个步骤决定形状后, 可寻找正式作为电极的材料。我们认为一种合成云母材料比较合适。它的电阻率为 10^9 欧-厘米。

在制备好这种内表面为圆筒面外表面具有特定形状的管子后, 可按需要的长度切断, 以便制备所需的仪器。我们把这种具有连续边界电位变化的四极场叫做“魔管(magic tube)”。

由于“魔管”内的全部空间均可作为工作区使用, β 值可达到 $\frac{2}{3}$ 。

第二类 逼近方法

第二类逼近方法是把边界分为很多离散的点子, 实际上也就是用一组平行于 Z 轴的金属丝代替连续边界。从形式上看, 它可包括在姜祥祺的多线电极系统^[3]之内; 然而二者理论上的出发点是不同的。

本文提出的电极结构为 48 线, 在圆周上作均匀分布(按姜祥祺^[3]所给出的称呼为 44 线(因为 4 根零线可按对称规则自然形成而不用), 由此得到的四极场系数 C_0 为 12A, 而在四极场电位分布展开式中有 $C_1 \sim C_{10}$ 等 10 个高阶项系数为零。

为了证明这种结构的可行性, 我们用有限元方法计算静电场电位分布, 对“魔管”、48 线和 24 线等三种结构进行了比较, 用正 720 边形来逼近圆边界。计算结果表明“魔管”内电位 V 全部符合式(4)所示的关系, 而在 $\frac{\rho}{R} = 0.90$ 时, 24 线的最大误差为 0.3%, 48 线的最大误差为 0.1%; 在 $\frac{\rho}{R} = 0.94$ 时, 24 线的最大误差上升到 1.1%, 而 48 线仍为 0.1%。因此用 48 线结构预期可得到较好的效果。

目前我们用 11 线的单极场(monopole)作为质谱计管进行试验。用可切削陶瓷作绝缘支架, 开槽后以钨丝嵌入绷紧作为电极。实验结果将另文加以报导。

参 考 文 献

- [1] P. H. Dawson (Ed.), "Quadrupole Mass Spectrometer and Its Applications", (1976).

[2] 华中一, 姜祥祺、陆全康: Nuclear Instruments and Methods 167, 101 (1979).

[3] 姜祥祺: 真空科学与技术 1, 145 (1981).

W-02

LEED 动力学理论分析表面结构的深度灵敏性

伍 乃 娟

(中国科学院物理研究所)

低能电子衍射一般是由 $10\sim 400\text{eV}$ 的弹性电子散射来研究晶体表面的结构。在这个能量范围, 电子的波长接近于原子间距, 晶体中原子排列正好起一个衍射光栅作用。但研究结果表明 LEED 远较 x 衍射复杂, 必须考虑低能电子和表面原子的非弹性散射和多散射过程^[1]。

入射电子和价电子可发生各种非弹性碰撞。如激发价电子的带内和带间跃迁, 入射电子的能量损失约小于 10eV 。但最主要的相互作用是产生表面和体内的等离子体激元, 入射电子能量损失可达 $10\sim 20\text{eV}$ 。在低能电子衍射理论中, 借助于电子寿命 τ , 或平均自由程来描述各种非弹性散射的总效果。具有能量 E 的电子, 其波函数振幅随时间变化为 $\exp(-iEt)$ 。如给能量一个虚分量 $+iV_{0i}$, 波函数的强度可随 $\exp(+2V_{0i}t)$ 衰减, 由

$$V_{0i} = -\frac{1}{2\tau}$$

将弹性散射束的衰减用能量的虚分量来表示, 这在低能电子衍射理论发展过程中是关键步骤之一。现在可将电子在晶体中的动量写作

$$\frac{k^2\hbar^2}{2m} = E_0 + iV_{0i}$$

由于能量有虚部, 动量 k 也为复数, 得:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_1 + ik_2)^2 = E_0 + iV_{0i}$$

$$(k_1^2 - k_2^2) + 2ik_1k_2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_0 + \frac{2m}{\hbar^2} iV_{0i}$$

当 $k_1 \gg k_2$ 时, $k_1 \approx \sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}}$, $k_2 = V_{0i} / \sqrt{2E_0}$ 。

若取 $E = 100\text{eV}$, 得 $k_1 = 2.71a \cdot u^{-1}$, 取 $V_{0i} = 5\text{eV}$, 得 $k_2 = 0.068a \cdot u^{-1}$ 。

当电子传输距离达平均自由程 λ 时, 其强度为入射束强度的 e^{-1} , 也即:

$$I_d/I = \exp(-1) = \exp(-2k_2\lambda)$$

$$\lambda = \frac{1}{2k_2} \approx 7.355(a \cdot u^{-1}) = 3.89(\text{\AA})$$

由此估计, 由于这些非弹性散射电子波在晶体中传播几埃距离就衰减掉了。这使 LEED 成为灵敏的表面分析仪器。

然而一些重要的晶体,特别是化合物晶体表面,存在着3~4层甚至更多的表面表层重构造,如Si, GaAs等。而化学吸附层及吸入层,表面嵌层化合物、外延淀积层及非完整晶体表面等更涉及到多层表面结构问题。表面结构分析面临的一个重要任务就是要确定真正的三维表面层结构。由于表面层区间缺乏第三维平移对称性,而且各层可有不同的组分和层内二维平移对称性,使问题进一步复杂化了。

对于电子平均自由程已进行了若干实验测量。例如在材料表面蒸发厚度不同的淀积层来测量衬底特征电子发射的减小规律,或进行直接的电子透射实验,或间接地由光电子数据做理论估计。在这些实验中尽量生长严格的二维完整无序层,以避免覆盖层中空穴和衍射效应的影响^[2]。但是电子平均自由程并不一定是信号深度。LEED恰巧是工作于有序结构表面。由于衍射效应,合成的散射波在满足Bragg条件处给出尖锐的极大值。衍射束显然有比弥散散射强得多的穿透能力。通过碱金属在石墨表面的吸附和吸入过程中可能出现的部分结构变化所进行的理论计算给出很好的例证。

LEED动力学理论^[1,3]是假设晶体具有理想平滑的无限大表面。在表面层中原子作完整二维周期性排列。由入射电子的多散射求出背散射电子波的强度随入射电子能量的变化。计算过程包括三步:①根据电子在单个原子内部的多散射求出由原子内位势分布所决定的原子相移 δ_i ;②计算在一个原子层内的多散射矩阵;以及③计算在原子层之间的多散射。对于后者,采用了重整化前向散射法(RFS)。基本原理是通过任何一层的透射不是由无微扰的平面波来描述,而是由通过该层的向前散射波及从各个不同散射角来的透射平面波修正后的平面波来描述。也即是精确地解前向散射部分,认为每一层的反射是弱的。在第*i*层与第*i*+1层之间,穿透并产生的平面波的振幅 $a_{(i)s}$ 分别由下述二式叠代计算:

$$a_{(i)s} = \sum_{\vec{k}_s'} \left[t_{\vec{k}_s'}^{++} P_{\vec{k}_s'}^{+(i-1)} a_{(i-1)\vec{k}_s'} + r_{\vec{k}_s'}^{+-} P_{\vec{k}_s'}^{- (i)} a_{(i)\vec{k}_s'} \right]$$

$$a_{(i)s} = \sum_{\vec{k}_s'} \left[t_{\vec{k}_s'}^{--} P_{\vec{k}_s'}^{- (i-1)} a_{(i+1)\vec{k}_s'} + r_{\vec{k}_s'}^{-+} P_{\vec{k}_s'}^{+(i)} a_{(i)\vec{k}_s'} \right]$$

式中, t 和 r 分别相应于每一层的透射和反射矩阵, $P_{\vec{k}_s'}^{+(i)}$ 为连续层间的平面波传播子 $\exp(i\vec{k}_s' \cdot \vec{c})$, $\vec{k}_s'$ 为 g 束的动量, $\vec{c}$ 为层间的矢量。

计算中内势和能量虚部均取-5eV并采用了61个约化衍射束。

如图1(a)示,石墨单品为层型材料,属hcp晶系。在每一单层中,碳原子占六个角的顶点,成蜂窝结构。不同层相对切向位移,形成ABAB堆积。层内单胞为平行四边形。每个单胞包含两个碳原子,晶格常数为 $a=2.46\text{\AA}$,层间距离为 $d_z=3.35\text{\AA}$ 。由LEED实验和理论计算已确定石墨表面保持体堆积序列(ABAB...),仅顶层背键收缩 $0.05\text{\AA}$ ^[4]。如在表面上有A,B两种终端畴,则得六度对称LEED衍射图谱,相应的实验和理论曲线示于图2中(a)组。若不同层切向位移,构成AABAB结构(图1(b))。或者没有发生切向位移,但第一层间距离 $d_{z,1-2}$ 扩张成A/BAB结构(图1(c))。由计算得出特征不同的 $I\sim V$ 曲线,如图2中(b)组示。若第一层间间距 $d_{z,1-2}$ 扩张到 $5.4\text{\AA}$,同时层间有切向位移,而形成A/ABAB结构(图1(d)),图2中(c)组曲线为相应衍射强度谱。如果第三层石墨层也和第二层一样,切向位移且层间距 $d_{z,2-3}=5.4\text{\AA}$,得A/A/ABAB结构(图1(e))。图2中(d)组示出其强度谱。比较这几组曲线可见,它们对结构变化的灵敏性。特别是130~220eV区间

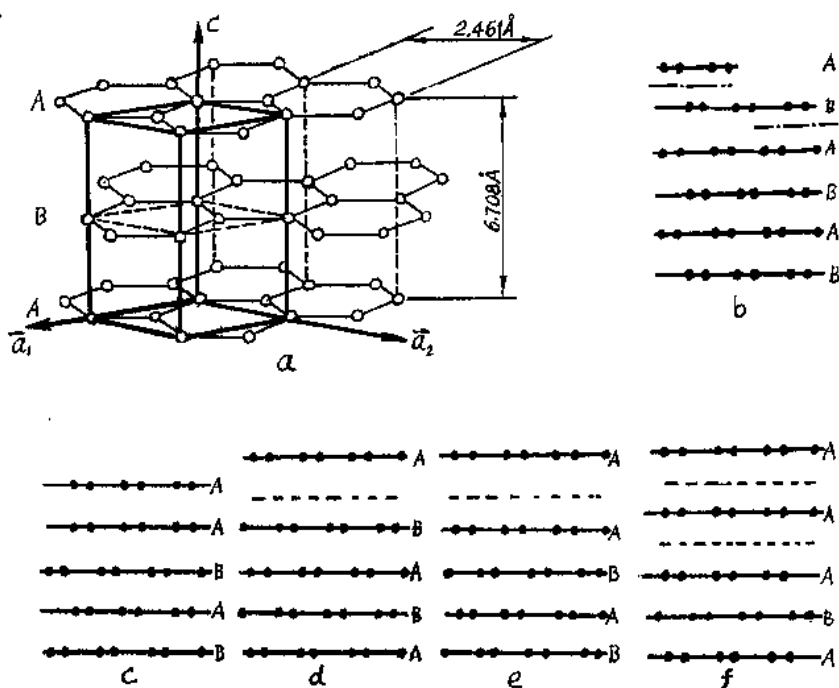
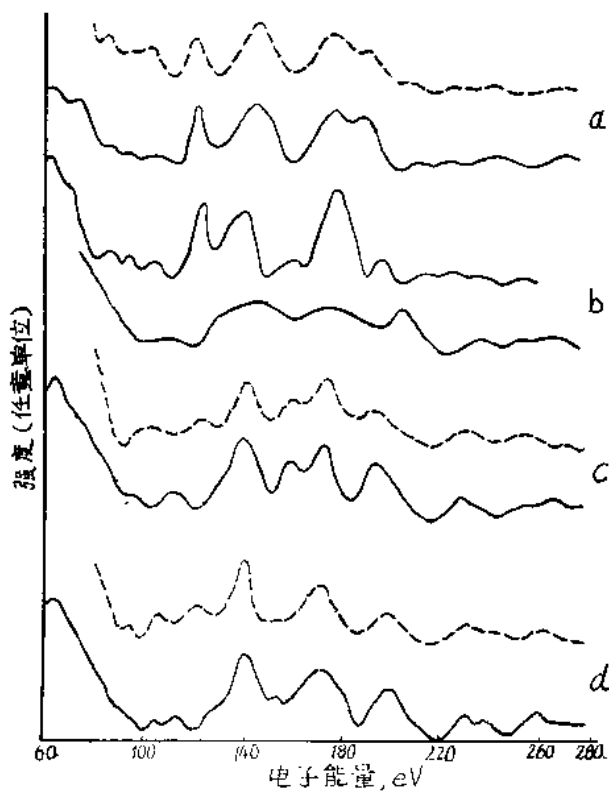


图1 石墨单晶结构和表层层间间隔扩张或切向位移后而形成的几种表面结构
a—石墨单晶结构， b—石墨， c—AABAB， d—A/BABA， e—A/ABAB f—A/A/ABAB

图2 实验测量和理论计算的四组石墨低能电子衍射强度谱，相应于图1所示的各种表面结构

虚线—实验谱， 实线—计算谱，
a—上为ABAB，下为 $d_{12} = 3.35 \text{ \AA}$ 。
b—上为AABAB， $d_{12} = 3.35 \text{ \AA}$ ，
下为A/BAB， $d_{12} = 5.35 \text{ \AA}$ 。c—A/ABAB， $d_{12} = 5.35 \text{ \AA}$ ，d—A/A/ABA， $d_{12} = 5.35 \text{ \AA}$



中的衍射峰给出全不相同的特征结构。在(c)组和(d)组实验中,是将钾原子相继无序地插入石墨的第一层与第二层,以及第二层与第三层之间而实现上述结构变化的。由实验曲线可知,这些无序钾原子的存在使衍射弥散,增大了本底噪声亮度。在研究特征 *LEED* 谱峰的

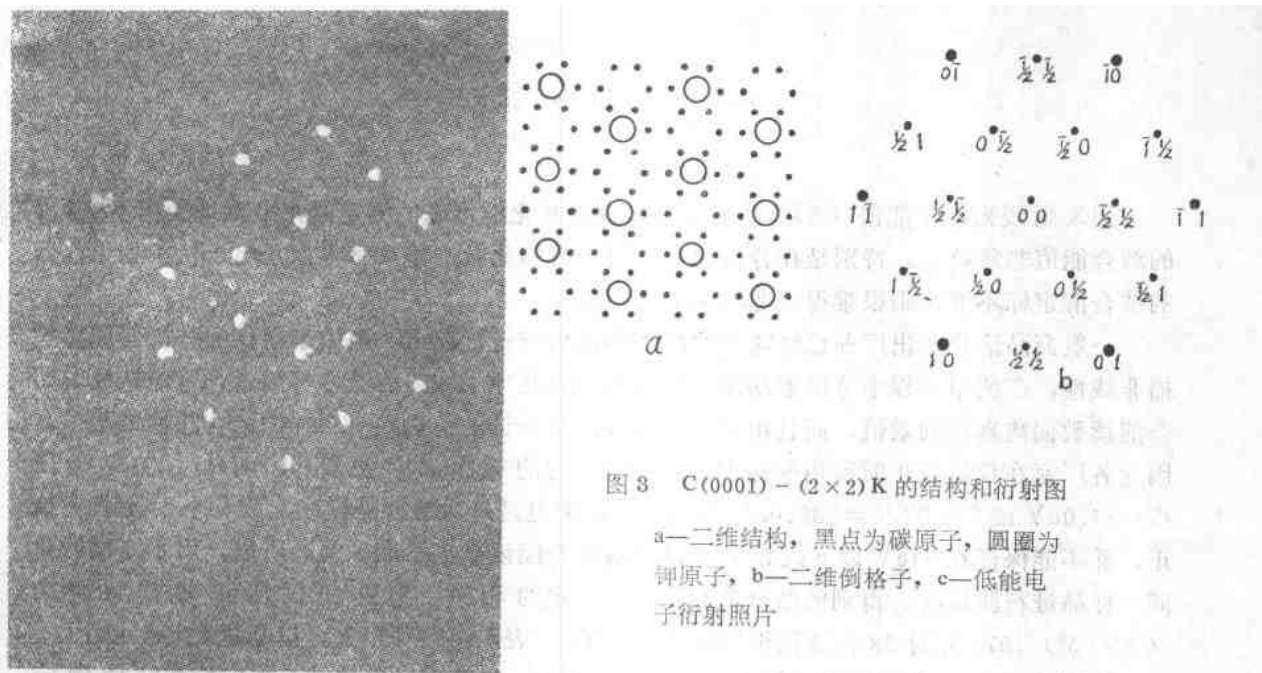


图3 $C(0001)-(2 \times 2)K$ 的结构和衍射图

a—二维结构,黑点为碳原子,圆圈为钾原子,b—二维倒格子,c—低能电子衍射照片

计算中未计入这些非相干体^[5]。这时我们实际探测的信号深度已大于 $10.8 \text{ \AA}$, 其中至少包括三个碳分子有序层和 $2 \sim 3$ 个钾原子构成的弱无序层。

对钾在石墨中有序结构的动力学计算,更明显地表明可用 *LEED* 研究至少五层的准三维表层立体结构。 $C(0001)-(2 \times 2)K$ 结构的衍射图和其相应的倒晶格如图3。此时可存在若干吸附及吸入结构。按图1的定义,相对于第一石墨层没有切向位移的碳原子层称为A层,有位移的层称为B层。

由于 $C(0001)-(2 \times 2)K$ 结构复杂,而且是一个快过程,进一步的实验研究正在进行中。同时计算机容量和速度限制了对更深层影响的了解。但上述计算结果已表明,在这类系统中,*LEED* 实验和多散射理论有足够的灵敏度可研究至少五个单原子层的结构分布。

参 考 文 献

- [1] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic, London, 1974)
- [2] H. Ibach, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (Springer, Heidelberg, 1977)
- [3] M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED* (Springer, Heidelberg, 1979)
- [4] N. J. Wu, *Phys Rev B* 25, 4 (1982) 2983
- [5] N. J. Wu, *Solid State Comm*, 46, 1 (1983) 59

注:因限于印刷篇幅,本文中图4、5、6、7等均从略。

X射线光电子能谱仪的结合能会测报告

王 迅 俞鸣人

(复旦大学现代物理研究所)

用X射线光电子能谱(XPS)进行表面成分及化学价态的测定时,准确地给出各谱峰的结合能值非常重要。特别是在分析化学态时,有的化学位移只有零点几电子伏,如果仪器的结合能定标不准,则很难得到非常可靠的信息。

一般商品谱仪在出厂前已经对它的结合能读数进行了校正。但由于谱仪的分析器能量扫描非线性,在使用过程中分析器功函数值的变化以及电子线路的漂移等因素,可能造成其结合能读数偏离真正的数值。而且由于至今尚未给出公认的精确到0.1eV的结合能标准数据,因此各厂家在仪器校正时所用的标准也可能有一定的差异。即使都以Au4f_{1/2}的结合能 $E_b=84.0\text{eV}$ 或C1s的 $E_b=285.0\text{eV}$ 作为标准,那也是只对结合能标度上的一个读数作了校正,并不能保证在84eV以下或285eV以上的结合能读数也是准确的。所以,用不同仪器对同一样品进行测试时,得到的结合能数据会有一定的相差。根据美国测试与材料协会(ASTM)1979年对38台谱仪组织的会测结果^[1]表明,这种出入可以高达2.5eV以上。

XPS谱仪在国内的应用近年来有比较快的发展,但是在谱仪的结合能定标和峰位测定方面进行的交流不多,因而各谱仪所得的数据要进行相互比较或传递,还缺乏一定的标准。只根据自己仪器所测定的结合能数据,同手册的值^[2]进行比较,来确定所测元素的化学价态,这往往是不十分可靠的。

我们对国内有关单位已有的11台五种不同型号的XPS谱仪进行了结合能会测。结果发现,对同一个峰不同仪器所得的结合能读数可相差1eV以上,但以其平均值与ASTM的中间值相比较,则可以符合到0.1eV。同时也得到,对于常被人们用作结合能定标的C_{1s}峰,不仅不同仪器测到的值相差很大,即使同一仪器在同一时间内测量不同样品表面的自然沾污C,其结合能值也会存在相当的差异。

一、测试方法

参加会测的XPS谱仪型号有:美国Perkin-Elmer公司的PHI-550型,英国VG公司的ESCALAB-5型,英国AEI公司的ES200-B型,沈阳科学仪器厂的NP-1型,日本岛津制作所的ESCA-650B型。

会测用的样品是镍、铜、银和金四种纯金属。测试前先对表面进行氩离子刻蚀,去除表面沾污,待其XPS全谱中无明显的碳、氧信号后,才进行峰位测定。

首先,根据文献^[1,3]的方法,用Ni3d价带边确定费米能级 E_F ,即结合能零点。如果 E_F 的读数不等于零,表示仪器的结合能读数零点有偏离。然后用窄扫描记录样品的各峰位到0.1eV的读数精度。所记录的峰位有: Ni2p_{1/2}、2p_{3/2}、3s、3p, Cu2p_{1/2}、2p_{3/2}、3p_{3/2}, Ag3d_{3/2}、3d_{5/2}、4d_{5/2}, Au4p_{3/2}、4d_{5/2}、4f_{5/2}、4f_{7/2}等。用定标后的结合能零点作为参考,定

出各峰位校正后的结合能值,即若结合能的读数为 $(E_b)_r$,则校正的结合能为 $E_b = (E_b)_r - E_F$ 。

测定了上述各峰位的 E_b 后,将样品置于真空室内 12 小时以上,使残余气中的碳成分吸附在样品表面,然后测定 $C1s$ 的结合能,同样也进行零点的校正。

二、结果及讨论

1. 结合能零点

用 $Ni3d$ 价带边测得各仪器的 E_F 值如表 1。

表 1 不同仪器测得的 E_F 值

仪器编号	①	③	④	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
E_F 值 (ev)	0	1.1	-0.1	-0.3	-0.3	-0.4	-0.6	-0.4

在 11 台谱仪中有 3 台本身并无结合能的仪器标度,因而可直接以 E_F 的读数作为结合能零点,不再在表中列出。

从表 1 可见,有的仪器结合能标度的零点偏离真正的零值,最大可达 1.1eV。若不作零点校正,则各峰位的测试结果都将有相应的偏离。同时考虑到仪器电子线路的不稳定性和随时间漂移等,定期地用 $Ni3d$ 价带边来校正结合能零点是很必要的。

2. 镍、金、铜、银的结合能测定

结果如表 2 所示。其中第一列给出的是 11 台仪器所测数据的平均值。第二列是 ASTM 得到的中间值。第三列和第四列是 Anderson 等^[4]和 Powell 等^[5]用精确方法测定的结果。第五列是各仪器所得数据的范围,即最小值和最大值。第六列为方均根偏差。而后这两列反映的是数据的离散程度。从表 2 可以看出:

表 2 镍、金、铜、银结合能测定结果 (*号为主峰)

金属	能级	平均值 (ev)	ASTM (ev)	文献[4] (ev)	文献[5] (ev)	范围 (ev)	方均根偏差 (ev)
Ni	3p	66.5			66.5 ± 0.4 ⁺	66.1—67.3	0.09
	3s	110.8				110.6—111.1	0.10
	*2p _{3/2}	852.7		852.73 ± 0.17	852.8 ± 0.4	851.7—853.2	0.05
	2p _{1/2}	870.0				869.0—870.7	0.13
Au	*4f _{7/2}	84.0	84.0	84.15 ± 0.17	84.1 ± 0.2	83.8—84.2	0.04
	4f _{5/2}	87.7				87.5—87.9	0.04
	4d _{5/2}	335.1	335.2		335.1 ± 0.4	334.8—335.4	0.06
	4p _{3/2}	546.4	546.4		546.4 ± 0.4	545.9—546.9	0.10
Cu	3p _{3/2}	75.2	75.1		75.2 ± 0.4	74.8—75.5	0.06
	*2p _{3/2}	932.6	932.6	932.55 ± 0.17	932.7 ± 0.2	931.7—933.1	0.12
	2p _{1/2}	952.4				951.4—953.1	0.14
Ag	4d _{5/2}	5.1				4.6—5.8	0.11
	*3d _{5/2}	368.3				367.9—368.7	0.07
	3d _{3/2}	374.3				373.9—374.8	0.08

+ Ni3p_{3/2}

(1) 对金、铜的几个峰,结合能的会测平均值与文献^[1,5]的结果可以符合到0.1eV,这已经是测量精度和重复性所能达到的限度。因而认为表2中所列的结合能平均值可以作为这四种金属的结合能较为准确的参考标准。

(2) 各台仪器所测得的结合能数据与平均值之间的偏差并不很大,特别是对于结合能低于374eV的范围,大都只有0.1~0.3eV。但在高结合能范围,偏差相对来说比较大些。这表示,在作了结合能零点的校正以后,仪器低结合能端的读数有比较好的可靠性。

(3) 大多数仪器的结合能测量值与平均值之间的偏差是随机的,有正有负。但对个别仪器则发现偏差随结合能的变化有单调的趋势,这可能是仪器的电压(能量)扫描非线性及电压变化率偏离,造成了结合能读数的定标上存在系统误差。对于这种情况,对照表2的平均值数据,作出仪器结合能的校正曲线,将是必要的。

3. 样品表面自然沾污 C1s 的结合能

测试结果如表3所示。其中最后一行“最大差别”是指同一台仪器所测得的四个数据之间的相差。

表3 表面自然沾污 C1s 的峰位 (单位: eV)

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
Ni 表面	285.2	285.0	284.3	285.6	284.2	284.7	284.4	284.9	284.4	285.0	
Au 表面	285.1	284.3	284.3	285.1	284.5	284.7	284.5	284.6	284.6	284.6	284.3
Cu 表面	284.7	284.8	284.5	285.3	284.5	285.2	284.8	284.8	284.8	284.8	284.5
Ag 表面	284.8		284.9	285.6	284.6	284.6	284.9	288.4	284.4	284.4	284.9
最大差别	0.5	0.2	0.6	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.4	0.7

表3的结果说明,同一种金属表面的沾污 C1s 峰,不同仪器所测得的数据很不相同,如 Ni 表面测得的最小值 284.2eV 同最大值 285.6eV 之间相差可达 1.4eV。而对同一仪器来说,不同金属表面的沾污 C1s 峰位也有差别,大部分仪器相差 0.4eV 以上。

如果对表3中所有的数据取平均值,则得 C1s 的结合能为 284.8eV。虽然这个数值很接近于 ASTM 测定的值 284.7eV,可以用它作为 C1s 结合能的参考标准。但由于各仪器之间和同一仪器对不同样品的测试值之间有较大的偏差,因而用它作为定标是不够准确的。另外,从所有记录下来的 C1s 的谱线来看,有不少峰的形状不对称,或明显是由一个以上的峰合成的,即具有一种以上结构的碳,对于这样的情况,自然更应加以注意。

三、结 论

为了准确测定 XPS 的结合能,应当对谱仪进行定标,先用 Ni3d 价带边确定结合能的零点,然后可以测试 Ni、Au、Cu、Ag 的部分谱峰,与表2中的平均值相比较,作出谱仪结合能的校正曲线。这比起用 C1s 峰作定标的方法要来得可靠。这样的校正应定期进行。如结果与平均值相差太大,应对谱仪的电子学部分进行必要的调整。以 C1s 峰位作为内标的方法,只在某些情况下才能适用,如测量绝缘样品时,但必须注意实际的 C1s 峰位与参考标准间可能仍有较大偏差,并且应注意 C1s 峰的形状是否畸变。

* 参加会测的单位有:上海石油化工总厂研究院、上海市测试技术研究所、中国科学院

大连化学物理所、兰州化学物理所、半导体所、上海有机化学研究所、吉林化工研究院、机械工业部上海材料研究所、南京化学工业公司研究院、复旦大学现代物理研究所和材料科学研究所。本文执笔为复旦大学现代物理研究所王迅、俞鸣人。

参 考 文 献

- [1] C. J. Powell, N. E. Erickson and T. E. Madey, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 17(1979)361
- [2] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1979)
- [3] 俞鸣人、庞熾婉、程士宁、王迅, 〈应用科学学报〉 将发表
- [4] C. R. Anderson, R. N. Lee, J. F. Morar and R. L. Park, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20 (1982)617
- [5] C. J. Powell, N. E. Erickson and T. Jach, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(1982)625

W-04

阻滞场式联合表面谱仪

程达铭 潘星龙 诸葛健 李天笑 虞和良

(复旦大学现代物理研究所)

随着表面科学的蓬勃发展,基础研究部门和技术部门都迫切需要能同时分析材料表面结构和表面成份的电子谱仪。但是,典型的包括低能电子衍射(LEED)、俄歇电子谱(AES)、X射线光电子谱(XPS)等功能的联合谱仪价格很贵。为了满足一般单位的常规试验的需要,我们试制了一种包括低能电子衍射(LEED)-俄歇电子出现电势谱(AEAPS)-消隐电势谱(DAPS)等功能的阻滞场式联合谱仪,简称为LAD。本文将扼要介绍其分析室部分的结构和表征其性能的初步的实验结果。

—

表面结构分析方面,目前国际上虽然还有EXAFS、ARUPS、RHEED、MEED等各种方法,但仍以LEED为主流^[1,2],它的三种工作模式—衍射花样(pattern)、电流电压曲线和光点强度分布(profile)—至今仍占重要地位,因此我们把LEED首先列为“必需”内容。LEED,一般用同心的半球形阻滞栅组作为高通式电子滤能器,还包括有低能电子枪、夹持样品用的可调样品架、氦离子枪等,以及放置这些部件的真空室及其超高真空系统。

除此以外,上述LEED基本结构恰好还能进行表面成分分析。这就是DAPS。因为DAPS从原理上说来,也只需要一个高通式电子滤能器。比之常用的筒镜分析器(CMA)或双半球分析器(DHA),阻滞栅的特点还在于接收角大,无需电子倍增器就能得到相当强的信号。利用半球形栅网,还可以得到AEAPS的功能,它也可以进行表面成分分析而甚至

无需任何能量分析器。从研究电子谱方面来说,实验所得的 DAPS 还可与 AEAPS 作对比研究,因为前者与退激发过程无关,且对表面更为灵敏^[3]。

当然,使用这套结构还可以具有 AES 功能。事实上近年来已有人^[4]做过单栅型 LEED-AES-AEAPS 联合谱仪,并且声称所得 AES 的分辨率比 CMA 为优。不过我们认为, AES 对能量分析器的要求是狭带而不是高通,因此用阻滞栅不一定能得到优异的结果。另一方面 DAPS 谱远比 AES 简单易认,且固有分辨率高。所以我们暂时不把 AES 列为主要功能。

二

从结构上说,谱仪的最主要部件是球形栅网组和低能电子枪。

对栅网的要求是:①有足够的透明度($\geq 80\%$)以保证良好的灵敏度;②有准确的球面形状。任何形状上的缺陷都会引起分析器的电场畸变而使灵敏度和分辨都受到影响;③有稳定的球面形状。我们对自制栅网样品的试验方法是:用手指将网揪凹约 1 厘米,放手后应仍能恢复原状。

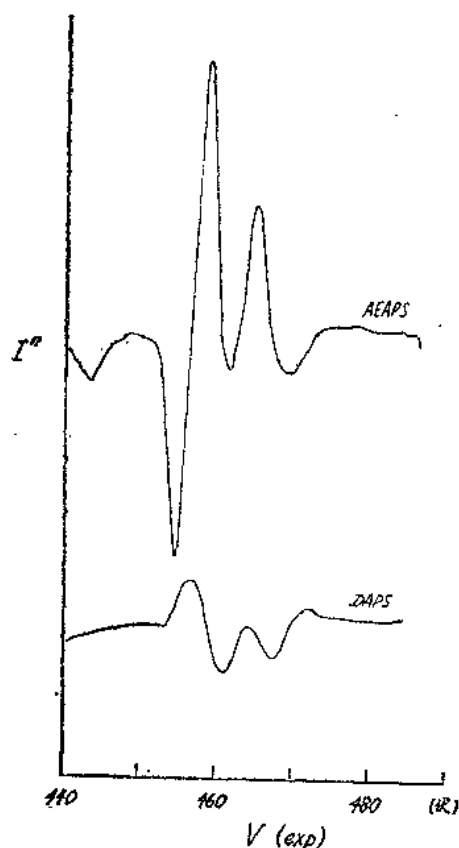
为了满足以上要求,我们采用 100 目的无磁不锈钢网(丝径 $\phi 0.03$ 毫米)。先把它绷在半球形黄铜靠模上,箍以不锈钢环,点焊成形,再挖去中心区以安放电子枪。然后用低温法将它紧套在另一聚四氟乙烯半球形靠模上进行电抛光、电镀薄铜和电镀铬,再用低温法脱模。这样制成的栅网形状正确,具有一定的弹性,即使在热处理后,栅丝仍然粗细均匀、间距一致。我们的阻滞栅组采用双栅系统,网直径分别为 96 毫米和 114 毫米。装配时两个网的编织方向差 30° ,使 LEED 图象的 Moire 干涉效应最小。

对低能电子枪的要求是:①考虑到直射电子枪要遮去一部分 LEED 图象,因此电子枪端面离靶距离应不小于 60 毫米;②在上述距离下,当电子束能量范围为 20~1500 伏时,上靶束斑直径为 0.5~2 毫米。③上述条件下最大电子束流为 100 微安。

我们采用的是单透镜电子枪,在电子束能量范围大于 100 电子伏时,上靶束斑直径为 0.5~1 毫米。可适用于 LEED、AEAPS、DAPS 等工作。

三

用上述栅网组和电子枪连接而成的分析器在不同的电路连接下可得到 LEED、AEAPS、



多晶钛的 L_3-L_2 谱

AEAPS—轰击电子流 5 微安,调制电压 8 伏(峰-峰值)

DAPS—原电子流 40 微安,调制电压 8 伏(峰-峰值)