

高等学校教材

材料微分析技术概论

史保华

4

西安电子科技大学出版社

内 容 简 介

本书比较全面地阐述了材料的一些现代微分析技术。

全书共9章。首先讨论电子束、光束、离子束与固体表面相互作用的物理过程，这是有关分析技术的理论基础。随后介绍透射电镜、扫描电镜、俄歇电子能谱、光电子能谱、红外吸收谱、离子散射谱、次级离子质谱、卢瑟福背散射谱、X射线衍射、低能电子衍射，以及核磁共振和电子自旋共振波谱等一些主要有关材料组成、元素分布、表面形貌和结构等的分析技术。在各种分析方法中，重点说明它们的工作原理、分析特点和在有关学科中的应用。

本书按半导体物理与器件专业“材料微分析技术概论”选修课编写大纲要求编写。可作为工科电子类电子物理与器件、光电子技术、电子材料与元器件等有关专业的教学用书，也可供有关科技工作者参考。

高等学校教材

材料微分析技术概论

史保华

责任编辑 夏大平

西安电子科技大学出版社出版

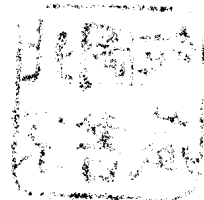
西安电子科技大学印刷厂印刷

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

开本 787×1092 1/16 印张 13 字数 302 千字

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷 印数 1—1 400

ISBN7-5606-0155-3/TN·0058(课) 定价: 3.45 元



出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从 1978 年至 1985 年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了 1986~1990 年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近 400 种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之外，希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按电子工业部的工科电子类专业教材 1986~1990 年编审出版规划,由电子材料与固体器件教材编审委员会半导体物理与器件编审小组征稿并推荐出版,责任编委赵寿南。

本教材由西安电子科技大学史保华编写,由清华大学周育诚担任主审。编审者均是依据半导体物理与器件编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考教学时数为 40~50 学时,主要内容介绍目前已比较成熟的、在有关电子材料中应用的一些微分析技术,包括分析技术的原理、特点,仪器设备中的主要部件,以及主要应用。书中介绍了电子显微镜、俄歇电子能谱、X 射线光电子能谱、紫外光电子能谱、红外吸收谱、离子散射谱、高能离子散射谱、次级离子质谱、低能电子衍射、电子自旋共振与核磁共振波谱等,它们能分别提供固体材料表面的形貌、成分或结构方面的信息。在叙述分析方法之前,还介绍了原子及晶体结构,粒子(电子、光子或离子)与固体表面的相互作用等,以加强分析技术的物理基础。

本书虽为半导体物理与器件专业编写,供本科生及研究生的选修课使用,但在编写取材过程中,也兼顾到工科电子类各有关专业的要求,可供各相近专业使用。为了适应各专业的各类学习使用要求深浅不一的差异,对书中内容较深的部分,在目录的有关章节标题前已加有*号标记,各位教师在使用本教材时可自行调整。每章后附有思考与练习题,对其中比较难的各题已附有提示,以帮助学生分析、思索、解答习题。有条件的学校,在开出本课程时还应开出有关实验 2~3 个,以帮助学习理解并加强理论与实际的联系。

在本教材的编写出版过程中,周育诚同志、西安交通大学屠善洁同志、华南理工大学赵寿南同志、西安电子科技大学出版社夏大平同志,都为本书提出许多宝贵意见;在本教材书稿的抄写与校对工作中,得到石美岭同志的帮助,这里表示诚挚的感谢。由于编者水平有限,书中难免还存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

1990. 6. 20

目 录

第一章 绪论

§ 1.1 概述	1
§ 1.2 表面及其特点	2
§ 1.3 微分析的目的与分类	4

第二章 电子与固体的相互作用

§ 2.1 原子能级和固体的能带	6
§ 2.2 电子束强度的衰减规律	9
* § 2.3 散射截面	10
* § 2.4 入射电子在厚试样中的散射	15
§ 2.5 原子受激后的弛豫过程	18
§ 2.6 电子衍射	22
§ 2.7 信息及其产生过程	23
§ 2.8 电子束的其他效应	27
§ 2.9 小结	28
思考与练习	29
参考资料	29

第三章 电子显微镜

* § 3.1 电子光学基础	30
§ 3.2 真空及真空系统	35
§ 3.3 透射电镜(TEM)	37
§ 3.4 扫描电镜(SEM)	43
§ 3.5 电子探针 X 射线显微分析	47
思考与练习	50
参考资料	51

第四章 俄歇电子能谱(AES)

§ 4.1 概述	52
* § 4.2 能量分析器	53
§ 4.3 探测器	60
* § 4.4 锁相放大器	62
§ 4.5 俄歇信息的检测	68
§ 4.6 俄歇仪的主要性能指标	70
§ 4.7 俄歇能谱的分析技术	70
§ 4.8 应用	74
思考与练习	76
参考资料	77

第五章 以光子为探束的分析技术

§ 5.1 概述	78
§ 5.2 光电发射与光电截面	79
* § 5.3 X 射线光电子能谱仪(XPS)	82
§ 5.4 X 射线光电子能谱中的分析技术	89
§ 5.5 X 射线光电子能谱的应用	91
§ 5.6 紫外光电子能谱(UPS)	96
§ 5.7 红外吸收谱(IRAS)	97
思考与练习	106
参考资料	106

第六章 以离子为探束的分析技术

§ 6.1 离子与固体表面相互作用的基本概念	107
§ 6.2 溅射	110
§ 6.3 次级离子发射	114
§ 6.4 以离子为探束的分析技术及其特点	120
* § 6.5 离子枪与质量分析器	121
§ 6.6 低能离子散射谱(ISS)	129
§ 6.7 高能离子散射谱(HEISS)(卢瑟福背散射谱)	135
§ 6.8 次级离子质谱(SIMS)	139
思考与练习	146
参考资料	146

第七章 晶体结构与 X 射线衍射分析

§ 7.1 晶体结构的基本知识	147
§ 7.2 晶体对 X 射线的衍射	153
§ 7.3 X 射线衍射分析	159
思考与练习	165
参考资料	166

第八章 低能电子衍射(LEED)

§ 8.1 二维结晶学的基本概念	167
§ 8.2 低能电子衍射	172
§ 8.3 低能电子衍射图	173
* § 8.4 低能电子衍射谱	178
思考与练习	179
参考资料	180

第九章 磁共振波谱(MRS)

§ 9.1 自旋与磁矩	181
§ 9.2 磁共振原理	186
§ 9.3 磁共振谱线特性	188
§ 9.4 波谱仪及其应用	190

思考与练习.....	192
参考资料.....	192
附录 I 常用微分析技术性能.....	193
附录 I 常用微分析技术中英文名称及缩写.....	197

第一章 绪 论

§ 1.1 概 述

材料有一个非常广阔的领域,种类繁多,形态各异。但总起来说,它是一种基础产品,是各工业部门的支柱。材料及材料科学的水平,直接反映了一个国家和地区的科学技术状况,制约着科学技术的发展与进步,所以它们日益受到各方面的关注与重视。当前,材料领域中具有某种新性能的新材料,改进原有材料性能的新成就不断涌现,加速着生产的发展与技术的进步。

不同的材料各有其性能和特点,而性能又与其组成、结构密切相关,所以了解和研究材料的性能、结构与组成,不论从生产材料,还是从了解或使用材料以至制造产品方面讲,都是十分重要的。因之自材料科学诞生时起,材料的分析手段也就随之产生了。已经有许多种很成熟的常规的理化分析手段,如各种定性定量的化学分析、光谱分析、金相显微分析和热、电、机械等物理性能的测试,仍在普遍采用,各自完成相应的功能。但是,从本世纪 50 年代起,随着超高真空技术和电子技术的突飞猛进,诞生与发展了一大批大型的精密而复杂的分析技术。它是现代科学技术进步的产物,又反过来促进科学技术的前进。

现代分析技术与常规方法的不同表现在:

(1) 常规方法多半仅给出材料的宏观特性,如抗张强度、电阻率等,并不涉及材料的微观结构。常规的光学显微镜受所用光线的干涉与衍射效应等限制,其分辨率极限仅约达 $2\,000\text{Å}$,而现代大型扫描电镜可分辨几个埃,已进入原子尺度;场离子显微镜则可直接观察原子的情况。

(2) 各种化学分析方法分析材料的组成时,所反映的是被分析材料总体的结构,而俄歇分析反映的则是材料最外层数埃范围内的所谓表面或近表面区的情况。

(3) 金相分析或光谱分析等,一般都属于破坏性分析,而磁共振波谱技术对样品是非破坏性的;次级离子质谱法对材料表面的破坏是可控的,轻的只破坏约 1% 原子单层,影响很小。大多数现代分析技术都是非破坏性的。

显然,从上述对比可看出,现代分析技术是以微观的、表面的、非破坏性方法为其特征的。表面涉及到微观和微区,为此我们在这里强调了一个“微”字。当然,这种微分析方法与常规方法之间并不能截然分开,也无明确界限,只是以此来限定我们分析讨论的范围。

分析方法作为一种手段,只要满足它的使用要求,原则上对各种材料都是适用的,不受材料种类或使用部门的限制,这是共性问题。但材料的使用与分析都涉及到人,人有一定知识面及工作范围,而且不同的使用场合,对材料分析的要求与分析重点也不一样,也就是说具体使用时还有个性问题。根据我们所从事的专业,在本书的有关内容中,都是以电子材料特别是半导体材料为主来考虑的。当然,这并不排斥微分析技术在其他材料领域中的应用。

§ 1.2 表面及其特点

在微分析技术中,许多方法都涉及到材料的表面情况,所以对表面情况的有关问题先加以说明显然是必要的。

一、表面

表面就是固体或液体与真空的分界面。事实上,绝对的真空是难以获得的,通常总有一定的气氛,这样,表面便成了固体或液体与气体的界面。从物理化学角度讲,两个相的交界都是界面。可见界面的含义很广,可以是固—固、固—液、固—气、液—气界面等。表面只是界面的一种特例。这里我们笼统地把固相或液相与气相(不同真空条件下)的界面均当作表面,固—固(液)之间的分界面仍然称为界面。表面是研究界面的基础。

表面有多厚?不同时期、不同学科,有着不同的理解,目前还缺乏明确统一的定义。在机械加工中,表面厚度可达 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$;在经典化学中,表面涉及厚度达 $1000\text{ }\text{\AA}$;在有关表面物理领域中,表面由表面相定义,是固(液)体边界上由不同于固体内部结构成分和性质的那些原子层所组成,其厚度约为数 $\text{\AA}$ 至 $20\sim 30\text{ }\text{\AA}$,只涉及1至数原子单层。我们这里对表面的厚度理解得较宽一些,从真正表面的几个 $\text{\AA}\sim 30\text{ }\text{\AA}$ 到所谓表区约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 量级。

无论表面有多厚,表面总是存在的。人们日益认识到,表面对材料的物理、化学性质,以及在许多物理的化学的过程中,均起着重要作用。例如,化工中的催化、材料的电子发射、粉末冶金中的烧结、半导体器件的性能,都与其表面(界面)的行为和性能关系极其密切。对表面的认识与了解,将帮助我们进一步地了解问题的本质,使产品质量稳定,性能提高。例如,电子管中钨灯丝脆断的原因,长期以来总认为是微量氧所引起的,后来通过用俄歇谱仪对脆断面进行分析,发现在断面两侧异常地富集了磷,证明是磷在晶界的偏析造成的。又如,半导体材料的抛光硅片,采用离子探针等探测法便可以确定最佳清洗方法。特别是在当前超大规模集成电路中,在不到 1 cm^2 的芯片上要集成数百万个晶体管,器件尺寸处在微米量级或更小,表面(界面)所占比重更大;器件性能的改进、集成度的提高,与表面科学的进展更是密切相关。所以材料的表面分析与研究是十分必要的,以微分析为特点的现代分析技术显得十分重要。

二、表面的特点

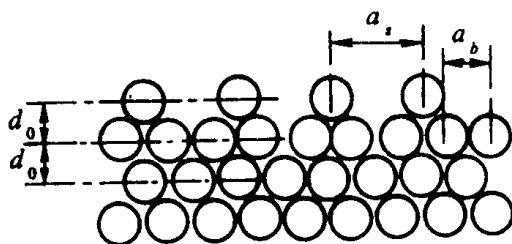
表面既没有统一的厚度,因此也就不可能有明确的体内—表面分界,不论其组成还是结构总是逐渐过渡的。从本质上讲,就目前水平来说,表面与体内的不同有两方面:

1. 结构不同

具体有3种情况:

(1) 重构。指表面原子的晶格结构周期性,在水平方向上不同于体内,在垂直方向上与体内相同。如图1-1所示,图中, d_0 是体内平行该表面的层间距离, a_0 是体内晶格间距, a_s 是表面晶格间距,且有 $a_s > a_0$ 。同一种材料的不同晶面或相同晶面,经不同热处理后,可以出现不同的重构结构。例如 $\text{Si}([111])$ 晶面由于处理不同,可能出现亚稳态的 2×1 和稳定的 7×7 重构表面。

(3) 阶梯表面。指表面不是同一平面，而是由有规则或无规则的阶梯状表面所组成的（参看图 8—6）。台阶平面是一种晶面，立面又是另一种晶面，二者之间则由第三种晶面构成。图中表示的是比较简单的规则阶梯表面，实际情况还要复杂些：三种情况可能同时存在，甚至出现弯折角等。这种与体内的纯结构差异就足以显著改变材料的许多理化性质，如催化、电子密度、吸附、晶格振动、光学特性、物质迁移和扩散等。

图 1-1 重构表面示意图 (假设 $a_r > a_s$)

结构变化的原因是：由于原来晶体中的三维周期性结构在远离表面的方向中断，表面层原子所受的力不再平衡，为使能量处于最低状态而引起原子的位移。用量子力学理论可以进行分析，这在固体物理中已有讲述。

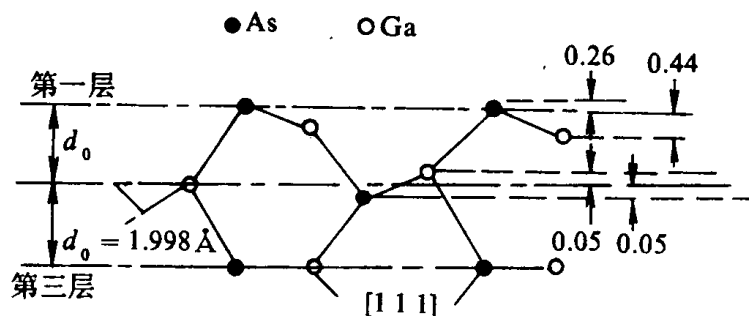


图 1-2 GaAs ($[1\ 1\ 0]$) 的弛豫表面 (d_0 单位为 Å)

2. 成分不同

(1) 偏析。指两种以上元素组成的固体，其表面元素的成分比或化学计量比与体内的不同。往往是某种元素多于体内正常量，这也叫“富集”。多晶体中的晶界富集更是常见。

(2) 吸附。指表面吸附外来的异质元素。视激活能的高低，又可分为化学吸附和物理吸附二类。非绝对真空中固体表面吸附气体，就是一个明显的例证。

实际表面可能同时兼有组成和结构两方面与体内的偏差,使得表面理化性质更为复杂、更为多样。

§ 1.3 微分析的目的与分类

一、微分析的目的

对材料加以微分析的目的,是为获取某些信息,以解决某种问题。这些信息有:

(1) 表面形貌与缺陷。这方面包括形状、大小、凸起、短路、断裂、污染、彩色以及位置变化等,这基本上仍属宏观性质。

(2) 表面组成。表面有些什么元素,相对含量如何,其二维分布以及三维的纵向深度、剖面分布情况等。

(3) 表面微观结构。表面的原子排列,晶格结构,表面原子的迁移和扩散,以及吸附原子的排列和配置等。

(4) 元素的化学状态。表面(界面)原子的电子状态,键合情况,表(界)面反应等。

二、微分析的种类

常规的化学光谱分析是将材料置于火焰或放电中,令其原子激发而发光,再利用棱镜分光将其谱按波长展开,由测得的波长来确定被分析的材料是些什么元素及其含量大小。金相显微镜的工作机理是:利用各晶粒的不同取向对入射光的反射强弱和方位不同,聚焦成图像后看到晶粒的形貌与大小。所以分析技术总是利用某种手段或射束,使与被分析材料相互作用,改变或释放出带有该材料特征信息的次级粒子或射束,通过检测这些次级粒子或射束,就可获取有关材料的特定信息。微分析技术从本质上说也是这样,分析手段或入射束(探束)可以是热辐射、电磁场、光束、带电粒子甚至中性束。探测的次级粒子流也可以是带电粒子、光束、振动波等。按照这种方法,微分析方法中比较重要的种类如表 1-1 所示。

表 1-1 微分析方法的分类

检测束	探 束			
	电 子	离 子	光 子	电 场
电子	电子显微镜 俄歇电子能谱 特征能量损失谱 低(高)能电子衍射	离子中和谱 俄歇电子能谱	X 射线光电子能谱 紫外光电子能谱	场电子发射显微镜
离子	电子诱导脱附	离子散射谱 次级离子质谱 卢瑟福背散射谱 离子探针	激光探针	场离子发射显微镜
光子	出现电势谱 电子探针		椭偏仪 X 射线衍射分析 X 射线荧光分析 红外吸收谱 磁共振波谱 ^①	

① 严格地说,探束与检测束都应是电磁场,但光也是一种电磁波,所以我们把它列入这一类。

微分析技术是现代科学技术的产物，本身仍在不断地发生、发展与完善中。目前应用比较普遍且比较重要的有各种电镜、俄歇谱、光电子能谱、次级离子质谱等。X 射线及电子衍射也有应用。场离子显微镜等则尚处于实验室阶段。本书主要讨论前几种方法，对基本原理、主要部件、性能特点以及有关应用作必要的阐述，至于各具体方法和细节可参考有关书刊及手册。

三、微分析与真空技术

微分析与真空技术密切相关，因为大部分分析手段是在真空特别是在超高真空技术发展的基础上建立与成长起来的。考察其原因，则为：

(1) 探测束或检测束采用的多为电子或离子，而且一般 X 射线的产生也涉及高能电子束。带电粒子的产生与运动要求有一定的真空条件，这就要求分析室处于一定的真空度下，使真空成为分析方法的先决条件。

(2) 样品表面要保持清洁，需要有足够的真空度以防止污染。由气体分子运动论推知，室温下在 10^{-4} Pa 压强下，每秒与每平方厘米的表面碰撞的分子数约为 3×10^{14} 个；每平方厘米的表面形成一个单原子层的吸附位置约为 10^{15} 个；假定粘附几率为 1，表面形成一个单原子层所需时间约为 3 s。即数秒钟内试样表面已被气体所吸附，改变了表面的性质、状态与组成，这显然是不能允许的。分析采样一次一般总需数分钟时间，为了将表面变化控制在 1% 以内，分析室压强就应低于 10^{-7} Pa。

所以，一般分析仪器中均带有必要的真空获得与测量装置，各种真空机组大都采用无油系统，目的是防止油蒸气对样品的污染。

需要在真空条件进行分析，这是大多数微分析技术的一个特点；因在某些情况下很不方便，这又是一个缺点。所以寻求与发展一些能在气体或液体介质中进行分析的手段，这也是微分析技术发展的一个方向。

第二章 电子与固体的相互作用

如前所述,利用某种粒子(波)或能量射向试样,在和其表面原子或晶格相互作用之下,调制探束或激发出带有试样信息的次级粒子,通过检测带有特征信息的粒子或束,就可获得试样有关的结构、组成和状态的信息。因此,探束和固体的相互作用成为微分析技术的物理基础,需要首先讨论。射束在样品中的行径如何?发生些什么作用?产生哪些次级粒子?带有什么样的信息?信息逸出深度多大?可用来解决什么问题?这些显然都是我们所关心的,因为它们有助于我们正确理解与修正分析的结果。相互作用的内容很广,我们仅限于讨论与微分析有关的部分。本章只讨论电子束和固体的相互作用,光子和离子的问题留待以后章节讨论。

§ 2.1 原子能级和固体的能带

原子系由原子核和绕核运动的外层电子所组成。原子核带正电,电子带负电,它在核的库仑场作用下具有一定的能量。按照量子力学的理论,其能量状态可用几个量子数来表征。这些量子数为 n 、 l 、 m_l 、 m_s 。

n 是主量子数,决定电子总能量。

l 是角量子数,它与轨道角动量 P 的关系为

$$|P| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (2-1)$$

式中 $\hbar$ 为普朗克常数 h 除以 2π 。对于一个给定的 n 值, l 的值只能取 0 到 $n-1$ 的整数,即

$$\left. \begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ \text{符号} &= s, p, d, f, \dots \end{aligned} \right\} \quad (2-2)$$

由于历史的原因,量子数 l 经常用字母符号表示如上。在 $n=3$ 时, $l=0, 1$ 和 2 ; 相应地,电子的这些状态分别叫做 $3s$ 态、 $3p$ 态和 $3d$ 态; 根据式 (2-1), 相应的 $|P|$ 值分别为 0 、 $\sqrt{2}\hbar$ 和 $\sqrt{6}\hbar$ 。因为 n 值相同, 三种状态具有相同的能量 E , 但角动量值不同。总能量相同而其他方面不同的状态称为简并态。

轨道角动量矢量 P 沿某一方向(如 z 轴)的分量值只能取 $\hbar$ 的整倍数, 即

$$P_z = m_l \hbar \quad (2-3)$$

式中 m_l 是角分量量子数。 l 值给定时, m_l 的取值为

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, 0, \dots, -l \quad (2-4)$$

s 是自旋量子数, 自旋角动量 P_s 的量值为

$$|P_s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{1}{2} \sqrt{3} \hbar \quad (2-5)$$

在磁场中, 电子自旋是空间量子化的。因此自旋角动量在磁场方向上的分量值为

$$P_{sz} = m_s \hbar \quad (2-6)$$

式中 m_s 为自旋磁量子数, 它有两个可能值 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。

当自旋—轨道相互作用耦合时，电子总角动量 $|P_j|$ 需用新的量子数 j 及 m_j 来代替无相互作用时的两个量子数 m_l 和 m_s 。

j 是总角动量量子数，它与 $|P_j|$ 有关系式：

$$|P_j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad (2-7)$$

式中 j 只能取两个值，即 $l+s$ 和 $l-s$ ； l ， s 的意义同前。

m_j 是磁量子数，它决定 P_j 的 z 分量 P_{jz} 的可能量值为

$$P_{jz} = m_j \hbar \quad (2-8)$$

式中

$$m_j = j, j-1, \dots, 0, \dots, -j$$

当原子内每个电子的各量子数为已知时，原子的电子组态就决定了。人们用一个简单的惯例来表示电子组态。如氦原子处于基态时，电子的 $n=1$ ， $l=0$ ，它们的组态就可用 $1s^2$ 表示。前面的数字表示 n 值，小写字母 s 表示各个电子的角量子数，右上角数字表明具有给定 n 和 l 值的电子数。

孤立原子中电子的能级可以根据相对论量子力学计算出来。类氢原子的能级值 E_{nj} 为

$$E_{nj} = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (2-9)$$

式中， $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ ，称作精细结构常数，这里的 c 为光速； m 为电子质量； e 为电子电荷； Z 为核电荷数。

在多电子原子中，外壳层电子受到内壳层电子的屏蔽，即使最内层的 K 壳层电子也受到同壳层和“贯穿”进去的外壳层电子的屏蔽。受到屏蔽后的库仑势可以用 $(Z - \sigma^*)e/r$ 表示，相应地

$$E_{nj} = -\frac{me^4 (Z - \sigma^*)^2}{2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma^*)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (2-10)$$

式中 σ^* 称为屏蔽系数，与主量子数 n 、角量子数 l 有关，其近似的经验数值为

支壳层	1s	2s	2p	3s	3p	3d
σ^*	0.3	3	4	8.5	10	13

由此可见，电子能级和 n 、 l 、 j 有关。在 X 光物理中，经常以 K 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 等符号表示具有不同 n 、 l 、 j 的电子的状态，其对应关系见表 2-1。表中还列出了支壳层能容纳的电子数（等于 $2j+1$ ）。

表 2-1 电子的支壳层和能级符号

能级符号	n, l, j	可容纳电子数	支壳层
K	1, 0, 1/2 ($1s_{1/2}$)	2	1s
L_1	2, 0, 1/2 ($2s_{1/2}$)	2	2s
L_2	2, 1, 1/2 ($2p_{1/2}$)	2	2p
L_3	2, 1, 3/2 ($2p_{3/2}$)	4	2p
M_1	3, 0, 1/2 ($3s_{1/2}$)	2	3s
M_2	3, 1, 1/2 ($3p_{1/2}$)	2	3p
M_3	3, 1, 3/2 ($3p_{3/2}$)	4	3p
M_4	3, 2, 3/2 ($3d_{3/2}$)	4	3d
M_5	3, 2, 5/2 ($3d_{5/2}$)	6	3d

具有单个电子的原子，其能量状态和该电子相同，也可以用相应的量子数表示。为了区分表示的是电子状态还是原子状态，人们习惯上用小写字母 l, s, j 表示电子的状态，用大写字母 L, S, J 表示原子的状态。有两个电子时，原子的总自旋量子数 $S = s_1 + s_2 = 1$ （自旋平行）或 $S = s_1 - s_2 = 0$ （自旋反平行）。

可以证明：任一闭合的支壳层（所有状态均有电子，以 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}$ 表示）的轨道角动量、自旋角动量、总角动量都为 0，即相应的量子数 L, S, J 都为 0。如果闭合支壳层的一个电子被游离，闭合支壳层出现一个空穴，则带有这个空穴的原子的量子数 L, S, J 和被游离电子的量子数绝对值相等。

可以用 $n^{2S+1}L_J$ （如 $1^2S_{1/2}, 2^2S_{1/2}, 2^2P_{1/2}, 2^2P_{3/2}$ 等）表示支壳层出现一个空穴的原子状态。 $2S+1$ 表示能量状态的重数，由于出现一个空穴后 $S=1/2$ ，所以左上角的 $2S+1$ 都等于 2。 K, L_1, L_2, L_3 等标记仍可采用，但它们的含义却表示的是出现了一个空穴的原子激发状态。

俄歇电子发射后可以在一个主壳层（例如 L 壳层）内出现两个空穴，这时原子状态可表示为 $(2s)^{-2}1S_0, (2s)^{-1}(2p)^{-1}1P_1, (2s)^{-1}(2p)^{-1}3P_{2,1,0}$ 等。它们分别说明两个 $2s$ 电子或 $2s, 2p$ 电子各一个被游离， L 分别为 0、1、1； $2S+1$ 分别为 1、1、3（由此可见 S 分别为 0、0、1）。 $S=0$ 说明被游离的两个电子自旋磁量子数是 $1/2$ 和 $-1/2$ ； $S=1$ 说明二者的自旋磁量子数相同。右下角标的 J ，对前二项分别是 0 和 1，第三项则可以是 2、1 或 0，实际上是 3 个能级。

对于内壳层出现空穴的状态有两种图示方法。以电子态表示时，可以在电子能级上用带箭头的直线表示该电子已被游离（图 2-1 (a)）。以原子态表示时（图 2-1 (b)）， K, L_1, L_2, L_3 等分别表示 K, L_1, L_2, L_3 电子被游离后原子处于激发状态时的能量值。后一种图示法常被称为 X 光能级图。俄歇电子发射后的原子能级也可以用同样方法表示。

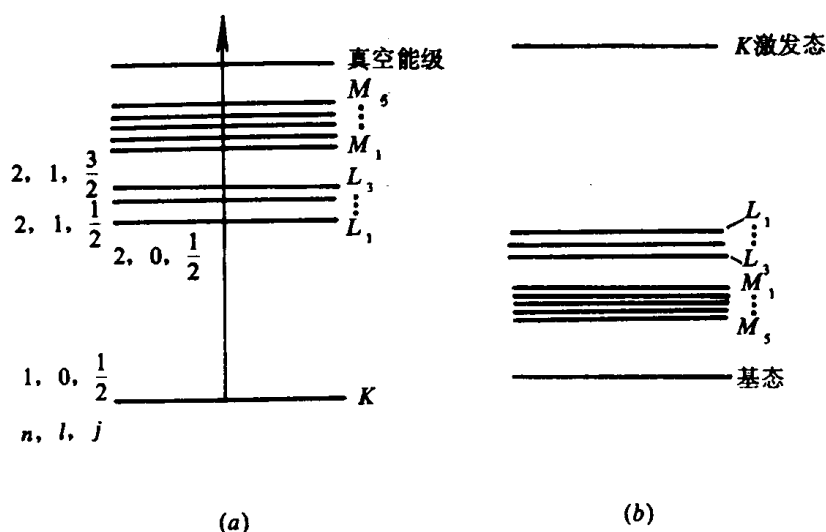


图 2-1 电子能级和原子能级

(a) 电子能级；(b) 原子能级

大量原子结合成固体时，原子能级转化为固体的能带。内层能带一般和原子能级有对

应关系。能带极窄，实际上仍可作为能级来处理。价带则不同，能带较宽并经常重叠。图 2-2 是铜(Cu)和镍(Ni)的 3d 和 4s 能带(图 2-2)中,纵轴为原子单位制,也叫 Hartree 单位制;长度单位用 $a_0 = \hbar/me^2$;质量单位是电子质量;电荷单位是质子电荷;角动量单位是 $\hbar$;能量单位是 e^2/a_0 。真空能级表示电子刚能离开晶体表面进入真空的能量值。真空能级和图上费米能级 E_f^0 之差称为功函数 φ 。一般材料的功函数是几个电子伏特。文献中常将真空能级定为能量等于 0,也常将费米能级定为能量等于 0,在引用内层电子的能级数值时必须注意到这一点。

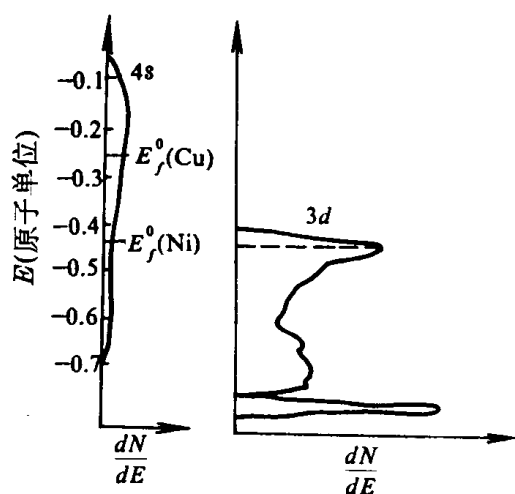


图 2-2 Cu 和 Ni 的价带

§ 2.2 电子束强度的衰减规律

电子束进入试样后受到原子的散射,入射方向上的电子束强度随进入试样的深度 z 增加而减小。如垂直入射到试样表面的电子束强度为 I_0 , z 处强度为 $I(z)$, $z + dz$ 处的强度为 $I(z) - dI(z)$ (见图 2-3)。

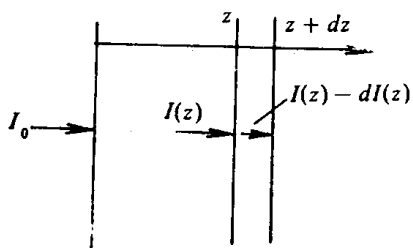


图 2-3 电子的衰减

实验得出:

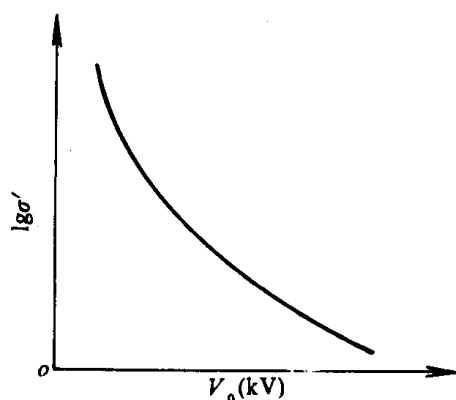


图 2-4 电子质量衰减系数和加速电压的关系

$$-\frac{dI(z)}{I(z)} = Qdz \quad (2-11)$$

式中 Q 为电子的衰减系数(量纲是长度的倒数),是单位厚度试样中全部原子引起的电子散射的总效果。在纯元素试样中 Q 可写为

$$Q = \sigma_a \frac{N_0 \rho}{A} \quad (2-12)$$

式中, N_0 为阿伏伽德罗数; ρ 为试样的密度; A 为原子量; $N_0 \rho / A$ 就是单位体积内的原子数; σ_a 为原子的散射截面, 它的量纲是面积的量纲, 表示一个原子使入射电子散射的几率。将

式(2-12)代入到式(2-11)积分后,得

$$I(z) = I_0 e^{-Qz} = I_0 e^{-\frac{\sigma_s N_0}{A} z} = I_0 e^{-\sigma' \rho z} \quad (2-13)$$

式中, ρz 为质量厚度; $\sigma' = \sigma_s N_0 / A$ 为质量衰减系数。

z 等于 Q^{-1} 时, $I(z)$ 降为 I_0 的 $1/e$, 此时的厚度 $l_s (=Q^{-1})$ 定义为电子散射的平均自由程。

实验得到 σ' 和入射电子的加速电压 V_0 有关, 如图 2-4 所示。入射电子能量愈大, σ' 愈小, 愈不容易被散射。此外, 原子序数 Z 愈大, σ' 愈大。

*§ 2.3 散射截面

电子受到原子的散射可分为弹性散射和非弹性散射两大类。电子受到核和核外电子云的势场的散射, 相当于电子和整个原子碰撞。由于原子质量远大于电子质量, 电子散射后只改变方向而不损失能量, 这种散射称为弹性散射。即使电子改变运动方向, 又使它损失能量的散射称为非弹性散射。

可以将各种散射看作相互独立的随机过程, 原子的散射截面就是弹性散射截面和各种非弹性散射截面之和。

微观粒子之间的作用过去因将粒子视作质点而称之为碰撞。目前侧重于从波动角度讨论, 所以均称为散射。计算散射截面时要涉及到许多量子力学的问题, 因而计算比较困难和复杂, 我们这里只作简要介绍。

一、弹性散射截面

弹性散射截面 σ_s 是入射电子弹性散射到任意方向的几率, 它是微分弹性散射截面 $\sigma_s(\Omega)$ 的积分, 即

$$\sigma_s = \int \sigma_s(\Omega) d\Omega \quad (2-14)$$

式中 $\sigma_s(\Omega) d\Omega$ 为散射到 $d\Omega$ 立体角内的几率(图 2-5)。一般 $\sigma_s(\Omega)$ 相对入射方向具有轴对称性质, 它仅和散射角 2θ 有关。于是上式可写为

$$\sigma_s = \int_0^\pi \sigma_s(2\theta) \cdot 2\pi \sin 2\theta d(2\theta) \quad (2-15)$$

电子的弹性散射是它和原子(核和核外电子云)的库仑势作用的结果。当入射电子动能远大于库仑势能 $U(r)$ 时(r 是电子相对于核的位矢), 可以采取玻恩近似, 将 $U(r)$ 看作微扰, 而入射平面波 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 看作零级近似波函数, 散射球面波 $f(\theta)(e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}/r)$ 看作波函数的微扰修正项, 进行计算, 最后得到

$$\sigma_s(2\theta) = |f(\theta)|^2 = \left[\frac{me^2}{2\hbar^2} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 (Z - f_s) \right]^2 \quad (2-16)$$

(详细推导可参看有关量子力学书籍)。将 m 、 e 和普朗克常数 h 的值代入后, 得到

$$f(\theta) = 2.38 \times 10^{-10} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 (Z - f_s) \text{ (cm)} \quad (2-17)$$

式中, λ 为入射电子的波长, 以 $\text{\AA}$ 表示; f_s 为原子对 X 射线的散射因子(无量纲); Z 是原子序数; $f(\theta)$ 被称作电子的散射振幅(具有长度的量纲, 不同原子的 $f(\theta)$ 值已有表可查)。某