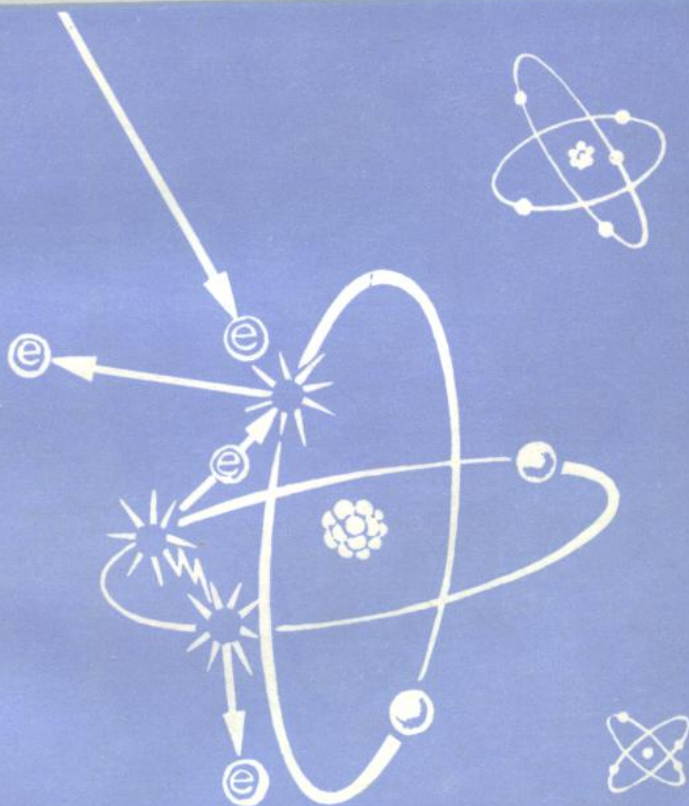


电子能谱学

周 清 编著



南开大学出版社

电 子 能 谱 学

周 清 编著

南开大学出版社

内容简介

本书系统地阐述电子能谱学的原理和实验方法,以及它们在表面分析中的应用。全书对能量分析器的工作原理、超高真空和清洁表面的获得、俄歇电子谱、低能电子衍射、光电子谱、低能离子散射谱和电子能量损失谱进行了较详尽的论述。本书实行理论与实践的统一,原理和实验方法并重,重点突出,简明易懂。本书可作电子、离子和真空物理专业、材料科学专业研究生和高年级本科生的教材;也适用于从事材料科学研究、表面分析和相关领域的工程技术人员工作中参考。

电子能谱学

周 清 编著

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

邮编 300071 电话 3508542

新华书店天津发行所发行

天津宝坻县印刷厂印刷

1995年11月第1版 1995年11月第1次印刷

开本 850×1168 1/32 印张:10.25 插页:2

字数:266千 印数:1-1000

ISBN 7-310-00838-3

O·90 定价:12.00元

5-462
28

前 言

电子能谱学(Electron Energy Spectroscopy)是近 20 年发展起来并走向成熟的一门科学。今天,它以严格的科学性、分析的精确性、方法的多样性和广泛的适应性称雄于世。它是研究原子、分子和固体材料的强有力的工具和手段。

所谓电子能谱学是以具有一定能量的粒子轰击特定的样品,研究从样品放射出来电子或者离子的能量分布和空间分布,从而了解样品的特征的一门科学。经过与入射粒子相互作用以后的样品,经历了某一种物理效应后放射出来的电子或者离子束带有样品的“信息”,从研究其能量和角分布中能把这种信息检测出来,对样品有关的内容就能详尽地了解。

电子能谱学的发展基础是物理学。电子能谱中所用的基本原理来源于物理学的重大发现和重要的物理效应。例如光电子的发现和定律的建立、俄歇电子的发现以及低能电子衍射的出现,都是物理学发展史上的里程碑,也是今天常用的光电子能谱、俄歇电子谱和低能电子衍射得以存在的基石。因此可以说,没有物理学的发展,也就没有电子能谱学的发展。

现代的电子能谱学已发展成为独立的、完整的科学技术学科。它是多种学科的综合体。从大处来说它溶合了物理学、电子学、计算机科学和化学。从小处来说,它是固体物理、真空电子学、物理化学和计算机数据、图像处理科学技术的交叉点。正是由于这个原因,它具有知识点多、理论性强又很实际的特点。

现在来分析一下电子能谱学是在什么条件下发展起来的?为什么现在发展如此迅速?我们知道电子能谱学的某些基础理论早在 90 年前就提出来了。比如说,光电子能谱的基础光电子发射定律早在 1905 年就由爱因斯坦完成并公布于世,但直到今天光电子能谱才得到充分的发展。这种时间的滞后效应在科学发展中总是存在着的,因为每一个新学科的发展总需一定的条件和技术基础为前提。就电子能谱学而言,今天能得到这样的发展,主要是由于下面的原因:第一是生产和科学技术发展的需要。本世纪 50 年代以前,人们在研究材料时,着眼点在于材料的内部,对材料内部的几何结构、电子态和能带结构进行了详尽的研究,积累了丰富的知识,对内部的几何的和电子的结构已有了较深的认识,很自然地把眼光从体内转到体外,也就是转到固体表面上来。同时,在 1947 年发明了晶体管以后,半导体已成为研究的热点。人们在研究中发现半导体材料的表面结构和电子态是影响半导体器件性能的主要因素,换句话说固体材料的表面问题已成为半导体器件发展中的重要问题。然而在这段时间内人们对表面认识处在空白或半空白的状态。认识表面、揭开表面的秘密成为科学家们的热门课题,一门新的学科——表面科学应运而生。要研究表面,像表面的结构、表面的电子态、表面吸附形态、表面的结合能、表面的功函数等等是研究的主要内容,对这些内容除了理论分析外,更重要的还要从实验上加以探索,一方面为验证理论的正确性,另一方面又要开拓视野,进行实验研究,以图有所发现。正是由于这种需要,电子能谱学有了蓬勃的发展。因为电子能谱学是研究表面、测量表面最直观最有效的方法。

同时由于其他学科的发展,使电子能谱学像小苗一样萌长成为

可能。

首先应该提到的是真空科学和技术的发展,在 60 年代以前,人们掌握的真空科学和技术只能获得 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 真空度,也就是说在高真空范围,在这个范围内,进行表面研究是非常困难的,有时甚至是不可能的。一个清洁的表面在 $1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 环境气氛下放置 1 秒钟,我们称之为 1L(Langmuir),一个清洁表面只要几个 L 就可在表面上吸附一层气体原子层,此时要进行真正的表面分析是不可能的,因为清洁表面保存的时间实在太短了。如果把真空度提高到 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{Pa}$,那么,清洁表面保存的时间就可提高到 $10^1 \sim 10^2$ 倍,就可以有足够的时间来研究一个真正的表面,使真正的表面分析成为可能。因此,超高真空技术(真空度以 $10^{-7} \sim 10^{-11} \text{Pa}$)的发展是能谱学发展的前提。从 60 年代以后,人们找到了新的获得真空的工作物质和方法,制造出了不少新的真空器件,使获得超高真空犹如闲庭散步。现在已能获得的真空度已达到 10^{-12}Pa 以上。

其次应该提到的是分析技术的发展。主要的是两种技术的发展:能量分析器和微电流探测技术的发展,提供了能谱分析上的保证。能谱分析技术最核心的部件是能量分析器,没有好的分析器,要搞能谱研究是句空话。60 年代以后分析器的研究发展很快,新的分析器不断出现,制造的精度也大大提高,使分析器的绝对分辨率提高到几个毫电子伏的水平,这就使能谱分析达到极高的境界。另外,微弱电子流的探测也很重要。在能谱分析中自由原子或材料表面通过各种物理效应发射的带电粒子强度是极其微弱的,甚至达到几个带电粒子的水平。没有高灵敏度的信号探测和放大技术,要实现能谱分析也是不可想象的。而现代发展起来的电子倍增系统和微弱电流锁相放大系统,极大地提高了检测的灵敏度,甚至达到了检测一个电子的水平。

第三个促进电子能谱学发展的技术是计算机科学和技术的发展。计算机是现代化技术的标志。它的发展直接推动了能谱技术的进步。现代的能谱测量技术普遍实现计算机化。计算机技术的采用

使能谱技术走上一个新的台阶。测量的灵敏度大大提高,数据的采集、处理、分析完全实现了自动化。

现在最常用的电子能谱有以下几种:A. 俄歇电子谱——Auger Electron spectra,简写成 AES;B. 低能电子衍射——Low Energy Electron Diffraction,简称为 LEED。若在常规的低能衍射中用自旋极化电子束代替一般的低能电子束,则实现自旋极化低能电子衍射——Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction,简称为 SPLEED;C. 光电子谱——Photo-Electron Spectron,简称为 PES。光电子谱中又分为 X 射线光电子谱——X-rays Photoelectron Spectra,简称为 XPS。由于历史原因,该光电子谱常用于化学分析,又称为化学分析电子谱——Electron Spectra for Chemical Analyses,简称为 ESCA;真空紫外光电子谱——Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectra,简称为 UPS;同步辐射光电子谱——Synchrotron Radiation Photoelectron Spectra,简称为 SRPES;激光光电子谱——Laser Photoelectron Spectra,简称为 LPS。D. 离子散射谱——Ion Scattering Spectra,简称为 ISS;E. 电子能量损失谱——Electron Energy Loss Spectra,简称为 EELS。本书在介绍上述能谱时,考虑到二次离子质谱——Secondary Ion Mass Spectra(简称为 SIMS)经常使用,并与 ISS 连在一起,故把它们放在同一章里加以介绍。

本书是在“电子能谱学”讲义的基础上修改、补充编著而成的,该讲义用于研究生课教学多年,积累了比较丰富的经验,对于本书的写成起到了促进作用。在本书编写时,特别注意它的科学性、先进性和实践性。在理论与实践的结合上也下了不少的功夫。

本书是电子能谱学领域基础教材,它不仅能用于研究生教学,也适用于本科高年级的学生以及从事材料分析研究的人员阅读。

本书在编著出版过程中王家骅教授对书的编排进行了指导,并对书稿在文字上进行具体的修改,在此表示衷心感谢!

目 录

前言

第一章 能量分析器及微电子流探测	(1)
1.1 能量分析器的一般描述	(2)
1.1.1 折射场能量分析器的结构	(2)
1.1.2 能量分析器参数的基本定义	(2)
1.2 平行板能量分析器	(5)
1.2.1 平行板能量分析器的结构	(5)
1.2.2 平行板分析器空间电子运动方程及其解	(6)
1.2.3 平行板能量分析器的特性	(8)
1.2.4 平行板型能量分析器的改进	(12)
1.3 圆筒镜能量分析器	(15)
1.3.1 圆筒镜能量分析器的结构	(15)
1.3.2 圆筒镜能量分析器电子运动方程及其解	(15)
1.3.3 分析器的角聚焦和通过能量公式	(18)

1.3.4	圆筒镜能量分析器的分辨率	(21)
1.3.5	圆筒镜能量分析器的改进	(21)
1.4	球面电极型能量分析器	(24)
1.4.1	球面电极型能量分析器的结构	(24)
1.4.2	分析器中电子运动方程及其解	(25)
1.4.3	分析器的聚焦条件	(27)
1.4.4	球面电极能量分析器的分辨率	(29)
1.4.5	分析器的实际应用	(32)
1.5	圆筒电极型能量分析器	(33)
1.5.1	圆筒电极型能量分析器的结构	(33)
1.5.2	分析器中电子运动方程及其解	(34)
1.5.3	分析器的角聚焦条件和分辨率	(36)
1.6	四极场能量分析器	(38)
1.6.1	四极场的结构	(39)
1.6.2	电子运动方程及其解	(40)
1.6.3	电子入射点(x_0, y_0)的确定	(42)
1.6.4	四极场能量分析器能量离散度和分辨率	(42)
1.7	减速场能量分析系统	(45)
1.7.1	分析器结构及工作原理	(45)
1.7.2	分析器的分辨率	(47)
1.7.3	完善的三栅或四栅减速场分析器	(48)
1.7.4	减速场分析器与静电折射式分析器的比较	(50)
1.8	静电-磁正交场能量分析器	(51)
1.8.1	正交场结构和工作原理	(51)
1.8.2	正交场电子聚焦的焦点位置	(54)
1.8.3	正交场分析器的应用	(55)
1.9	微弱电子流的检测	(55)
1.9.1	微弱电子流检测的重要性	(55)

1.9.2	孔道电子倍增器(channeltron)的结构和 工作原理	(55)
1.9.3	微孔道板(Micro-Channel Plate)的结构和 工作原理	(57)
第二章	超高真空和清洁表面的获得	(59)
2.1	超高真空的获得	(59)
2.1.1	引言	(59)
2.1.2	输运泵	(60)
2.1.3	吸附泵	(65)
2.2	超高真空的测量	(76)
2.2.1	高真空系统总压强的测量	(76)
2.2.2	超高真空系统总压强的测量	(77)
2.2.3	极高真空度的测量	(78)
2.3	真空系统残余气体分析	(79)
2.3.1	真空系统残余气体分析的重要性	(79)
2.3.2	四极场质谱分析器的结构	(80)
2.3.3	带电粒子在四极场中的运动方程	(83)
2.3.4	Mathieu 方程的解及稳定区	(84)
2.3.5	Mathieu 方程解稳定区在四极质谱中的应用	(87)
2.3.6	四极质谱分辨率的讨论	(89)
2.3.7	离子倍增探测系统	(90)
2.4	固体清洁表面的获得	(91)
2.4.1	引言	(91)
2.4.2	样品进入真空系统前的化学处理	(91)
2.4.3	热处理技术	(92)
2.4.4	气体-固体表面反应	(95)
2.4.5	离子溅射清洁表面	(96)

2.4.6	电子受激解吸和光子脱附获得清洁表面	(97)
2.4.7	在超高真空中剥离获得清洁表面	(99)

第三章 俄歇电子谱(AES)..... (101)

3.1	俄歇电子的发现及发射过程	(101)
3.1.1	俄歇(Auger)电子的发现	(101)
3.1.2	俄歇(Auger)电子的发射过程	(101)
3.1.3	俄歇(Auger)过程能量的传输	(102)
3.1.4	俄歇(Auger)跃迁的定义	(105)
3.2	俄歇电子谱线的表示及分类	(106)
3.2.1	俄歇电子谱线的表示方法	(106)
3.2.2	KL_pL_k 谱系谱线的区分	(107)
3.3	俄歇电子的动能	(121)
3.3.1	俄歇电子的能量表示法	(121)
3.3.2	俄歇电子能量的理论计算	(122)
3.4	俄歇电子在固体中的发射及其强度	(126)
3.4.1	俄歇电子在自由原子和固体中发射的差别	(126)
3.4.2	俄歇电子的强度	(129)
3.5	俄歇电子能谱实验方法及其在表面研究中的应用	(134)
3.5.1	引言	(134)
3.5.2	减速场分析法	(135)
3.5.3	静电折射场能量分析器法	(139)
3.5.4	俄歇电子谱的应用	(140)

第四章 低能电子衍射(LEED)..... (144)

4.1	引言	(144)
4.1.1	什么是低能电子衍射	(145)

4.1.2	低能电子衍射(LEED)遵守的定律	(146)
4.1.3	低能电子衍射图样举例	(146)
4.2	晶体表面晶格和倒易结构	(148)
4.2.1	二维晶体表面布喇菲(Bravais)晶格	(148)
4.2.2	晶体表面的倒易晶格	(149)
4.2.3	倒易空间的倒易矢量及其性质	(150)
4.3	低能电子表面的衍射图样	(152)
4.3.1	低能衍射的数学描述	(152)
4.3.2	低能衍射波矢量的表示形式	(155)
4.3.3	低能衍射波矢量的性质	(157)
4.3.4	衍射斑点的表示方法	(158)
4.3.5	爱华尔德法确定衍射斑	(159)
4.3.6	低能衍射斑点的强度	(161)
4.4	低能电子表面衍射的运动学理论	(162)
4.4.1	引言	(162)
4.4.2	晶体表面区的势垒模型	(163)
4.4.3	低能电子的表面衍射及其衍射强度	(168)
4.5	低能电子表面衍射实验方法	(178)
4.5.1	低能衍射基本装置	(178)
4.5.2	低能衍射实验对电子枪的要求	(178)
4.5.3	低能电子枪中漂移管的设计	(182)
4.5.4	低能衍射的实验方法	(185)
4.6	低能衍射在表面结构分析中的应用	(187)
4.6.1	清洁表面的特点	(187)
4.6.2	表面晶格的描述方法	(188)
4.6.3	倒易空间表面晶格的描述方法及其与 衍射斑的关系	(190)
4.6.4	低能衍射在表面结构分析中的应用	(192)
4.6.5	电子衍射在分子束外延生长中的应用	(193)

第五章 光电子谱(PES)	(198)
5.1 光电发射	(198)
5.1.1 引言	(198)
5.1.2 光与物质的作用	(200)
5.1.3 光电子谱线的特点及表示法	(203)
5.2 光电发射的基本理论	(205)
5.2.1 光电子发射的三步理论	(205)
5.2.2 光电子发射的几率函数	(207)
5.2.3 偶极发射和表面发射	(209)
5.3 光电发射光电子强度的角分布和角分辨光电子谱	(213)
5.3.1 研究光电子强度角分布的重要性	(213)
5.3.2 自由原子的光电发射时的角分布	(213)
5.3.3 表面光电发射的角分布	(214)
5.3.4 角分辨的光电子谱(ARPES)	(216)
5.4 自旋极化光电子的发射与表面分析	(218)
5.4.1 自旋极化电子的概念和描述方法	(218)
5.4.2 自旋极化光电子的发现	(221)
5.4.3 自旋极化光电子发射原理	(222)
5.4.4 自旋极化光电子在表面分析中的独特功能	(224)
5.5 光电子能谱的实验技术	(226)
5.5.1 光源的选择问题	(226)
5.5.2 实验装置系统	(229)
5.5.3 光电子谱的能量校准	(231)
5.6 光电子谱在分析中的应用	(233)
5.6.1 光电子谱的特点	(233)
5.6.2 光电子能谱的用途	(235)

5.7 原子的电离电位	(238)
-------------------	-------

第六章 低能离子束散射谱(ISS)和二次离子质谱(SIMS)

.....	(246)
6.1 引言	(246)
6.2 低能离子表面散射谱(ISS)	(248)
6.2.1 低能离子表面散射的基本原理	(248)
6.2.2 低能离子散射公式讨论	(252)
6.3 离子束表面散射的微分截面	(255)
6.3.1 表面散射微分截面的定义	(255)
6.3.2 微分散射截面的坐标系统变换	(256)
6.4 表面分析离子源和离子束传输	(259)
6.4.1 引言	(259)
6.4.2 高频离子源(rf 离子源)	(260)
6.4.3 热阴极放电离子束源	(260)
6.4.4 电子轰击离子源(B-A 规)	(261)
6.4.5 离子束的传输	(262)
6.5 离子表面散射实验及其应用	(270)
6.5.1 离子表面散射实验装置	(270)
6.5.2 低能离子表面散射束的能量分析及谱线	(273)
6.5.3 低能离子表面散射的应用	(274)
6.6 二次离子质谱	(275)
6.6.1 表面二次离子的产生机理	(275)
6.6.2 绝对二次离子的产额	(277)
6.7 静态二次离子分析方法	(279)
6.8 二次离子质谱的实验方法及其应用	(281)
6.8.1 实验装置	(281)
6.8.2 二次离子的收集系统	(281)
6.8.3 二次离子谱的应用	(283)

第七章 电子能量损失谱(EELS)	(285)
7.1 电子能量损失谱的定义	(285)
7.2 体及表面等离子体振荡及等离子体激元	(287)
7.2.1 体等离子体激元损失	(287)
7.2.2 表面等离子体激元损失	(288)
7.3 电子能量损失谱电介质极化理论	(289)
7.3.1 固体等离子体电介质极化的概念	(289)
7.3.2 电子能量损失量值计算	(291)
7.4 薄膜表面等离子体振荡的耦合	(293)
7.5 表面等离子体损失谱的其他特性	(295)
7.5.1 表面等离子体能量损失的谱线强度与 晶体的厚度	(295)
7.5.2 散射角效应	(296)
7.5.3 介质覆盖产生的位移	(297)
7.6 表面声子振动	(298)
7.6.1 一维有界双原子晶格振动谱	(298)
7.6.2 周期边界和自由边界时的振动	(301)
7.7 电子能量损失谱实验研究	(305)
7.7.1 透射式电子能量损失谱测定法	(305)
7.7.2 背散射式电子能量损失谱测定	(308)
7.7.3 高分辨率电子能量损失谱和表面振动研究	(310)

第一章 能量分析器及微电子流探测

为了了解一个物质表面的结构、组分、表面吸附的状态以及表面的电子能态,或者研究一个自由原子的能级结构,通常利用具有一定能量的粒子束诸如电子束、光子束、离子束、原子束、分子束等与物质表面或自由原子碰撞。正是由于这些碰撞作用,或是改变了原先入射粒子的运动状态,或是产生新的粒子(如电子、离子、光子等),不管是前者还是后者,都与物质表面或自由原子有关。因此,对这些粒子或者其状态进行分析,就能够得到物质表面或自由原子的有关的信息。这种分析一般分为两类:1. 研究原先入射的粒子,比如研究弹性电子的衍射谱及非弹性电子的能量损失谱、研究低能离子表面散射谱等;2. 研究新生成的粒子,比如测量俄歇电子能量谱、光电子能量谱、二次离子质量谱和辐射光子能谱等。

要实现质谱分析,就需要质谱仪,而要实现能量分析,就需要能量分析器。本章拟就能量分析器从原理到装置作较详细的描写,而对质谱分析仪将放在有关章节中叙述。

所谓能量分析,就是把由不同能量带电粒子所组成的粒子束,按其能量的大小,把它们区别开来,并测出其强度与对应的能量关系的曲线,即所谓“能量谱”。

当前一般使用的能量分析器有四种:(1)静电或磁的折射能量分析器,称“带通”能量分析器;(2)减速场能量分析器,又称“高通”能量分析器;(3)飞行时间能量分析器;(4)共振碰撞能量分析器。对于表面分析而言,这四种分析中适用的只有前两种。因为后两种要求一定的特殊条件,而在表面分析中是无法满足的。比如,就第三种方法而论,要在带电粒子的速度(即能量)很低的情况下,才能有较高的精

度。事实上,从表面出来的带电粒子速度不一定是很小的,而且有较大的变化范围;第四种分析器要求较低的真空度,而表面分析实际上是在超高真空下进行,这种分析器所需要的真空度显然无法满足。对于自由原子产生的带电粒子(离子或电子),第三种方法是可用的。

1.1 能量分析器的一般描述

1.1.1 折射场能量分析器的结构

一个折射场型能量分析器的几何特点可用下图来描写(见图 1-1)。折射场的入口和出口处分别加有狭缝,其宽度以 w 来表示。以 OO' 表示场的中心半径。带电粒子的入射点在入口狭缝的中心。 α 角为入射束与中心半径 OO' 的夹角, E_0 为能量分析器的能量设置“标度”, E 为入射粒子的能量。 x_1 、 x_2 表示以中心半径 OO' 为原点的坐标轴。

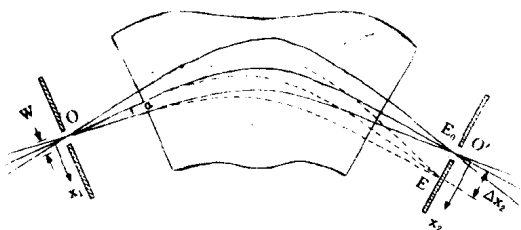


图 1-1 静电折射场分析器结构

1.1.2 能量分析器参数的基本定义

电子束以正确的角度入射,且以正确的轨道通过能量分析器,在图 1-1 上表示的是 $x_1 = x_2 = 0$; $\alpha = 0$, $E = E_0$ 。也就是说,此时能量分析器设置的能量“标度”正好等于电子束的能量,我们称此能量为“通过能量”。如果电子束入射的角度和位置都偏离理想值,并且其能量