

电子、X 光和固体的相互作用 (I)

吴自勤

(北京大学物理系)

近十多年来,随着透射电镜、扫描电镜、电子探针、俄歇电子谱仪、X 光电子谱仪等现代分析仪器的蓬勃发展,电子、X 光和固体的相互作用的研究获得了有力的推动,取得了新的进展,得到了更广泛的应用。

电子、X 光和固体的作用内容很广,本文要讨论的是上述分析仪器中经常出现的物理过程,主要是电子、X 光和固体中原子或集体运动(晶格振动、等离子振荡)之间的元散射过程,固体被激发以后的弛豫过程(X 光发射及俄歇电子发散等)。

一、原子的能级和固体的能带

为了下面讨论的需要,先介绍原子能级和固体能带的有关概念。

原子中电子的能级可以用相对论量子力学^[1]计算出来。类氢原子的能级值 E_{nj} 为

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

这里的 $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ 称作精细结构常数; m_e 是电子的质量和电荷; c 是光速; $2\pi\hbar$ 等于普朗克常数; Z 是核电荷数; n 是主量子数; j

是内量子数。

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

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

这里的 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^[2]

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, L₁, L₂, L₃, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅ 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 1,表 5 还列出了支壳层能容纳的电子数(等于 $2j + 1$)。

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、总角动量都是零,即相应的量子数 L, S, J 都是零。如果闭合壳层的一个电子被游离,闭合支壳层出现一个空穴,则带有一个空穴的支壳层的量子数 L, S, J 和

表 1 电子的支壳层和能级符号

能级符号	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
n, l, j	1, 0, 1/2 (1s _{1/2})	2, 0, 1/2 (2s _{1/2})	2, 1, 1/2 (2p _{1/2})	2, 1, 3/2 (2p _{3/2})	3, 0, 1/2 (3s _{1/2})	3, 1, 1/2 (3p _{1/2})	3, 1, 1/2 (3p _{3/2})	3, 2, 3/2 (3d _{3/2})	3, 2, 5/2 (3d _{5/2})
可容纳电子数	2	2	2	4	2	2	4	4	6
支壳层	1s	2s	2p		3s	3p		3d	

被游离的电子的量子数的绝对值相等。

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。这里用 $S, P, D, F \dots$ 表示支壳层的角量子数, L 为 $0, 1, 2, 3 \dots, 2s + 1$ 表示能量状态的重数, 由于出现一个空穴后 $s = \frac{1}{2}$, 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, 但它们表示的已经是出现了一个空穴的原子激发状态了。

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 $2s_1, 2p$ 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量子数是 $1/2$ 和 $-1/2$, $S = 1$ 说明二者的自旋量子数相同。右下角的 J 对前两项分别是 0 和 1 , 第三项则可以是 $2, 1$ 或 0 , 实际是三个能级。

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 1(a)]。以原子态表示时 [图 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

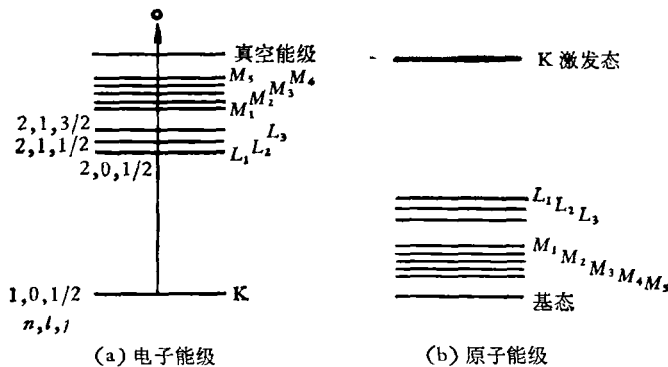


图 1 电子能级和原子能级

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同样表示。

对于不同状态原子或离子的能量, 近年来考虑了各种相对论效应和相关效应, 改进了

Hartree-Fock 方法, 由计算机得出的所有元素的 K 电子的结合能数值和实验值的偏差只有几个电子伏特^[3]。

大量原子结合成固体时, 原子能级转化为固体的能带。一般内层能带和原子能级有对应关系, 能带极窄, 实际上仍可作为原子能级来处理。价带则不同, 能带宽并经常重叠, 图 2 是 Cu 和 Ni 的 $3d$ 和 $4s$ 能带。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 2 上费密能级 E_f 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

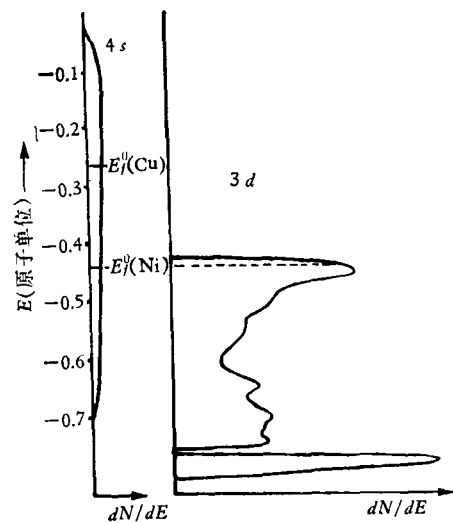


图 2 Cu 和 Ni 的价带

真空能级定为能量等于零, 也常常将费密能级定为能量等于零, 在引用内层电子的能级数值时必须注意到这一点。

二、电子束强度的衰减规律

1. 实验规律

电子束进入试样后受到散射, 入射方向上的电子束强度随进入试样的深度 z 而减小。如垂直入射到试样表面的电子束强度为 I_0 , z 处的强度为 $I(z)$, $z + dz$ 处的强度为 $I(z) - dI(z)$ (图 3), 实验得出

$$-dI(z)/I(z) = Qdz, \quad (3)$$

这里的 Q 称为电子的衰减系数 (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

$$Q = \sigma_a \frac{N_0 \rho}{A}, \quad (4)$$

这里 N_0 是阿伏伽德罗数; ρ 是试样的密度; A 是原子量; $N_0 \rho / A$ 就是单位体积内的原子数。 σ_a 称为原子的散射截面, 因为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(4)式代入(3)式积分后得到

$$I(z) = I_0 e^{-Qz} = I_0 e^{-\frac{\sigma_a N_0 \rho}{A} z} = I_0 e^{-\sigma' z}, \quad (5)$$

这里的 ρz 称为质量厚度, $\sigma' = \sigma_a N_0 / A$ 称为 Lenard 系数或质量衰减系数。

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

实验得出: σ' 和入射电子的加速电压 V_0 有图 4 的关系。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。

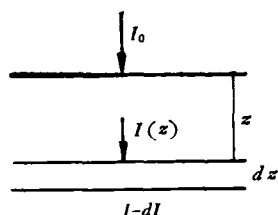


图 3 电子束的衰减

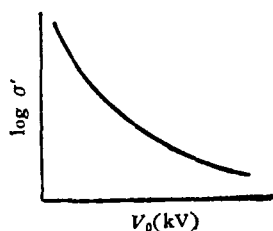


图 4 电子质量衰减系数和加速电压的关系

2. 弹性散射和非弹性散射

原子的散射截面由弹性散射截面和各种非弹性散射截面组成。

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的碰撞, 由于原子质量远远大于电子质量, 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。

非弹性散射既使电子改变运动方向, 又使它损失能量。主要的机制有^[4]:

(1) 单电子激发。入射电子和原子中电子碰撞, 使它激发到空能级或游离。

(2) 等离子激发。入射电子使固体中价电子产生集体振荡, 即引起等离子体振荡。

(3) 声子激发。入射电子使晶格振动加剧, 使声子(晶格振动的能量量子)增多。

(4) 韧致辐射。入射电子在核电势场中受到制动而减速, 损失的能量以 X 光光子的形式放出, 引起连续 X 光谱。

可以将弹性散射和各种非弹性散射看成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。

三、弹性散射截面

弹性散射截面 σ_e 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 $\sigma_e(Q)$ 的积分, 即

$$\sigma_e = \int \sigma_e(Q) dQ, \quad (6)$$

这里 $\sigma_e(Q) dQ$ 是散射到 dQ 立体角内的几率(图 5)。一般 $\sigma_e(Q)$ 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

$$\sigma_e = \int_0^\pi \sigma_e(2\theta) \cdot 2\pi \sin(2\theta) d(2\theta). \quad (7)$$

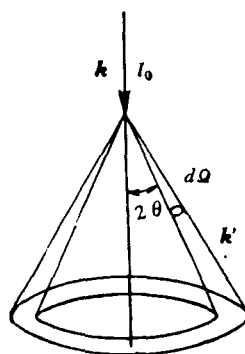


图 5 微分散射截面

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。当入射电子动能远远大于库仑势能 $U(\mathbf{r})$ 时(\mathbf{r} 是电子相对于核的位矢), 可以采取玻恩近似, 将 $U(\mathbf{r})$ 看作微

扰,将入射平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 看作零级近似波函数,将散射球面波 $f(\theta)(e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}/r)$ 看作波函数的微扰修正项,计算出微分散射截面为

$$\sigma_e(2\theta) = |f(\theta)|^2 = \left| -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) d\tau \right|^2, \quad (8)$$

这里的 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, \mathbf{k}, \mathbf{k}' 分别是入射电子和散射电子的波矢. 弹性散射时, $k = k'$, $q = 2k \sin \theta$. $U(\mathbf{r})$ 可以从核电荷和电子云密度算出. 最后得到

$$\sigma_e(2\theta) = |f(\theta)|^2 = \left[\frac{m e^2}{2\hbar} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_v) \right]^2. \quad (9)$$

将 m, e 和普朗克常数 \hbar 的值代入后,得到

$$f(\theta) = 2.38 \times 10^{-10} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_v), \quad (10)$$

这里 λ 是入射电子的波长, f_v 是原子对 X 射线的散射因子(无量纲), $f(\theta)$ 被称作电子的散射振幅(具有长度的量纲). 在 $(\sin \theta/\lambda)$ 为 $0.2 - 1 \text{ \AA}^{-1}$ 的范围(电镜应用范围)内, $f(\theta)$ 比 X 射线散射振幅 $\left(\frac{e^2}{m c^2} f_v = 2.82 \times 10^{-13} f_v \right)$ 大 $10^4 - 10^5$ 倍. 这就是说原子对电子的散射几率比对 X 光的散射几率大 $10^6 - 10^8$ 倍.

不同原子的电子弹性散射振幅见图 6, θ 较小时约为 $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}$, θ 较大时迅速下降.

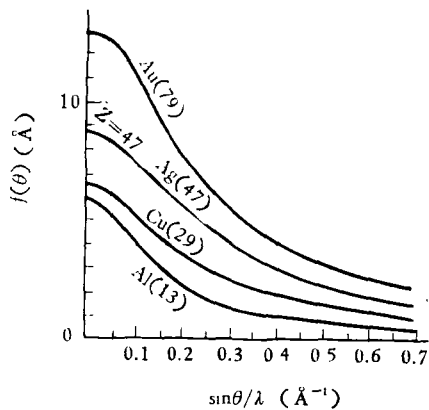


图 6 不同原子的电子弹性散射振幅

四、非弹性散射截面

原子对电子的非弹性散射截面 σ_{inc} 和微分

物理

非弹性散射截面 $\sigma(\Omega, E_f)$ 之间的关系为

$$\sigma_{inc} = \iint \sigma(\Omega, E_f) d\Omega dE_f, \quad (11)$$

这里的 E_f 是散射电子的终态能量, $\sigma(\Omega, E_f)$ 是散射到 Ω 处单位立体角内、能量减为 E_f 的几率. 在轴对称情形,微分散射截面可写成 $\sigma(2\theta, E_f)$. 非弹性散射有不同的机制,下面分别讨论.

1. 单电子激发

入射电子使固体中价电子激发到费密能级以上或游离时损失的能量较小,使内层电子激发或游离时损失的能量相当大,一般至少要等于内层电子的结合能(等于费密能和内层能级之差). 价电子激发的几率远远大于内层电子的激发几率. 扫描电镜中的二次电子绝大部分来自价电子激发,而标志 X 光和俄歇电子则来自内层电子激发后的弛豫过程.

(1) 价电子激发

对于几十个 keV 能量的入射电子和价电子的碰撞,可以采用经典的方法^[5]. 因入射电子速度 v 远远超过价电子速度,散射过程中可以将价电子看作是静止的,在碰撞参量不太小时可将入射电子路径近似看成直线(图 7). 这样两个电子之间的库仑力 f 为

$$f = \frac{e^2}{r^2} = \frac{e^2}{(b^2 + v^2 t^2)},$$

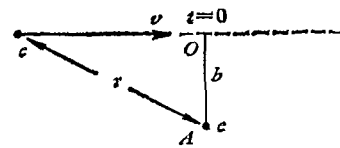


图 7 高速入射电子和价电子的碰撞

这里 b 是入射电子路径至价电子的距离 OA . 即所谓碰撞参量. 在 O 处时间 $t = 0$. 显然力在 AO 方向的分量 f_y 为

$$f_y = \frac{b e^2}{r^3} = \frac{b e^2}{(b^2 + v^2 t^2)^{3/2}}.$$

价电子在碰撞后的动量改变 ΔP 为

$$\Delta P = \int_{-\infty}^{\infty} f_y dt = \frac{2 e^2}{b v}. \quad (12)$$

相应的能量增加 δE 近似为

$$\delta E \doteq \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{2e^4}{b^2 m v^2} = \frac{e^4}{b^2 E}. \quad (13)$$

入射电子损失的能量也是 δE . 由(13)式可见, b 愈小, 入射电子损失的能量愈大, 入射电子能量 E 愈大, 损失的能量愈小.

量子力学方法^[5] 考虑到入射电子会排斥金属内的自由电子, 在它周围产生局部正电荷区, 从而屏蔽了它和自由电子的库仑势, 因此采用短程的屏蔽库仑势:

$$V(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} e^{-k_c |\mathbf{R} - \mathbf{r}|},$$

这里 $\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}$ 分别是入射电子和自由电子的位矢, $1/k_c$ 称作屏蔽半径, 一般是几个 \AA . 入射电子在绝缘体和半导体中引起极化, 采用的库仑势是

$$V(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \cdot \frac{1}{\epsilon},$$

这里 ϵ 是有效介电常数.

计算得出, 波矢为 \mathbf{K} 的入射电子平面波散射到 \mathbf{K}' (相应地价电子的波矢由 \mathbf{k} 变为 \mathbf{k}') 的几率(相当于微分散射截面)为

$$P(\mathbf{K}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}', \mathbf{k}') = \frac{4m^2 e^4}{\hbar^2 (q^2 + k_c^2)^2} \cdot \frac{K'}{K} |I|^2, \text{(金属)} \quad (14)$$

或

$$P(\mathbf{K}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}', \mathbf{k}') = \frac{4m^2 e^4}{\hbar^2 \epsilon^2 q^4} \cdot \frac{K'}{K} |I|^2. \text{(绝缘体, 半导体)} \quad (15)$$

这里的 I 是

$$I = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (16)$$

这里 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, $\phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ 是散射前、后价电子的布洛赫波函数, 入射电子散射前、后都是平面波, 其波矢差 $\mathbf{K} - \mathbf{K}' = \mathbf{q}$. 如果 K' 接近 K , q 近似等于 $2K \sin \theta$. 从(14), (15)式可知, 当散射角 2θ 增大时, q 也增大, 散射几率则迅速减小. 因此, 价电子激发使入射电子显著改变方向的几率不大.

(2) 内层电子激发

可以用经典方法处理内层电子激发, 但误

差较大, 一般采用量子力学方法. 由于入射电子与内层电子作用距离必须很短, 不需考虑屏蔽作用, 相互作用就是库仑势:

$$V(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}$$

计算得出的从初态 (\mathbf{K}, i) 散射到终态 (\mathbf{K}, f) 的几率是

$$P(\mathbf{K}, i \rightarrow \mathbf{K}', f) = \frac{4m^2 e^4}{\hbar^4 q^4} \frac{K'}{K} |I'|^2, \quad (17)$$

这里 I' 是

$$I' = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_f^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (18)$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ 和 $\phi_f(\mathbf{r})$ 是内层电子的初态和终态(激发态或游离态)波函数, $\phi_i(\mathbf{r})$ 可以采用有效核电荷 $Z_{\text{eff}}e = (Z - \sigma^*)e$ 的类氢原子波函数, 对所有可能的终态积分就得到内层电子的游离截面为^[6]

$$\sigma_j = \frac{\pi e^4 Z_j b_j}{E E_j} \log \left(\frac{1.2 E}{E_j} \right), \quad (19)$$

这里 j 指 K, L_1, L_2, L_3, \dots , Z_j 是各该能级上的电子数, E_j 是游离能, b_j 分别是 0.35 ($j = K$ 时) 和 0.25 ($j = L_1, L_2, L_3$ 时). 对 Ni 计算得到的结果在图 8 中用点线表示, 在 30 keV 内和实验结果(用 * 表示)符合得很好, 能量再增高时, 理论值明显偏小. 用相对论量子力学计算得到的结果^[7] 在图 8 中用虚线表示, 在能量高时和实验结果相符.

总游离截面 σ , 是各支壳层游离截面之和, 可写成

$$\sigma = \sigma_K + \sigma_{L_1} + \sigma_{L_2} + \sigma_{L_3} + \sigma_{M_1} + \dots = \Sigma \sigma_j. \quad (20)$$

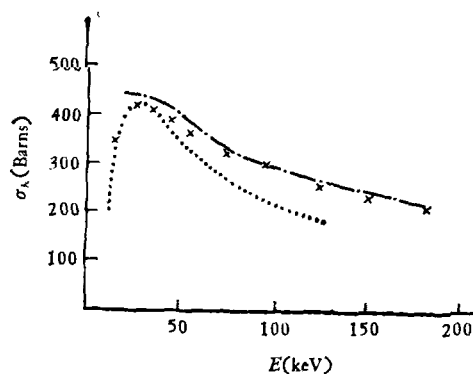


图 8 Ni 的 K 层电子的游离截面

表2 一些金属离子的总游离截面和自由程

金属离子	Na ⁺		Cu ⁺		Rb ⁺		Ag ⁺	
$E_0(\text{keV})$	10	100	10	100	10	100	10	100
$\sigma_t(10^{-19}\text{cm}^2)$	4.4	0.63	32	4	30	4	66	9.4
$Q_t(10^4/\text{cm})$	1.1	0.16	27	3.4	33	4.4	39.5	5.6
$l_t(\text{\AA})$	9100	63000	370	2900	300	2300	250	1800

这里外层价电子的游离截面所占比重极大,可达90%左右,愈是内层的电子,游离截面愈小。K系X光光子数和俄歇电子数比二次电子数约小三个数量级,主要原因就在这里。

K层电子游离几率虽然很小,但由此引起的入射电子能量损失达~10keV,因此在入射电子的能量损失中占有一定份量。内层电子游离可以引起入射电子的大角度散射,但是由于几率很小,因此单电子激发总起来看仍不会引起较多的大角度散射。

由原子的总游离截面 σ_t 可以计算出相应的衰减系数 Q_t 和自由程 l_t 。表2给出一些金属离子的上述数值(理论值)^[8],由表可见,总游离截面随原子序数增大而增大,随入射电子能量 E_0 的增加而减小

平均游离能 J 定义为

$$J = \frac{\sum \sigma_j E_j}{\sigma_t}$$

粗略的理论估计值 $J \sim 13 \text{ ZeV}$,比较准确的经验规律为(见图9)

$$J/Z = 14(1 - e^{0.1Z}) + 75.5/Z^{2/3} - Z/(100 + Z)$$

$Z > 22$ 时, $J \sim 13Z$ 。

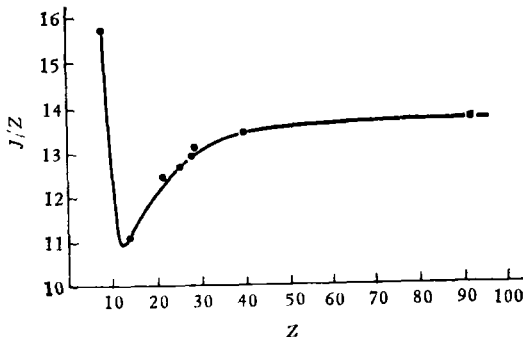


图9 各元素的平均游离能

2. 等离子(plasmon)激发

晶体是由带正电的原子实和价电子云组成的电中性体系,就这一点说它和等离子体类似。金属中价电子可以自由运动,半导体和绝缘体中价电子容易位移(极化),因此入射电子的长程库仑作用在一定场合会引起前一节提到的屏蔽作用,在另外的场合会引起价电子的集体振荡。如果入射电子经过晶体时,在其路径近旁较大范围内排斥价电子,从而产生带正电的区域,而在较远处则出现带负电的区域。它们之间的库仑作用然后又使负电区多余价电子向正电区运动,运动过头后正电区变为负电区而负电区则变为正电区,这样就进而引起价电子的集体振荡。

用最简单的一维图象采用经典方法可以得到等离子振荡的特征频率^[9]。如图10所示在入射电子路径二侧 2δ 区域内出现正电区,在晶体二边出现厚为 δ 的负电区。可以认为正、负电区的电荷密度分别为 $+ne$ 和 $-ne$ (n 是单位体积的价电子数)。它们之间的电场强度为 $4\pi ne\delta$,作用在单位面积负电荷区内全部价电子上的力为 $-4\pi n^2 e^2 \delta^2$,这部分价电子的质量为 $n\delta m$,它们的加速度为 $d^2\delta/dt^2$,根据牛顿定律得出

$$n\delta m \frac{d^2\delta}{dt^2} = -4\pi n^2 e^2 \delta^2,$$

即

$$\frac{d^2\delta}{dt^2} = -\frac{4\pi n e^2}{m} \delta. \quad (21)$$

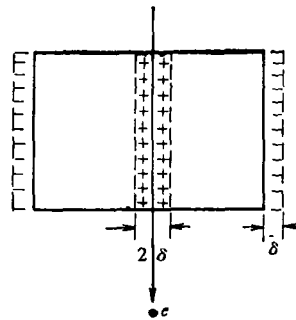


图10 入射电子引起价电子集体振荡

解出振荡的角频率 $\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2}$ 。等离子振荡的能量也是量子化的,能量量子(等离

子)就是 $\hbar\omega_p$ 。一般金属中 $n \sim 10^{23}$, $\omega_p = 10^{17}$ /秒, $\hbar\omega_p \sim 10$ eV。这个能量相当大,不能通过热运动激发。入射电子可以激发等离子,激发后损失的能量就是 $\hbar\omega_p$ 。可以通过测定入射电子透过薄膜试样后的等离子损失谱来测定试样的 $\hbar\omega_p$ 值。下列材料的 $\hbar\omega_p$ 值是

Be Mg Al Ge 石墨 Si MgO MoS₂
 $\hbar\omega_p$ (eV) 19.0 10.5 15.0 16.5 7.5 17 10.5 20

等离子振荡是电子浓度涨落(超出平均浓度为正电区、低于平均浓度为负电区)引起的振荡。一般情形下电子浓度 $\rho(\mathbf{r})$ 可写成傅里叶展开式

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (22)$$

$\rho_{\mathbf{k}}$ 是波矢为 \mathbf{k} 的电子浓度涨落分量。 \mathbf{k} 很小,即波长很大时,量子力学方法^[10]给出

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = -\frac{4\pi n e^2}{m} \rho_{\mathbf{k}}, \quad (23)$$

也得出 $\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m}\right)^{1/2}$ 。等离子体的动量是 $\hbar\mathbf{k}$, 能量是 $\hbar\omega_p$ 。这里的 $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, 等离子振荡的波长一般大于 1000 \AA 。入射电子激发等离子后既损失能量 $\hbar\omega_p$, 又改变动量 $-\hbar\mathbf{k}$, 由于入射电子波长小于 1 \AA (几十个 keV 时), 波矢很大, 即动量很大, 而动量改变很小, 因此散射角也很小。

表 3 给出了铝的等离子激发截面 σ_p 和相应的衰减系数 Q_p 和自由程 l_p 的值。由表可见自由程随入射电子能量 E_0 的增大而迅速增大, 在 E_0 为 100 keV 时自由程为 1600 \AA , 一般电镜观察的铝膜厚 $0.1-1 \mu\text{m}$, 电子透射过程有一

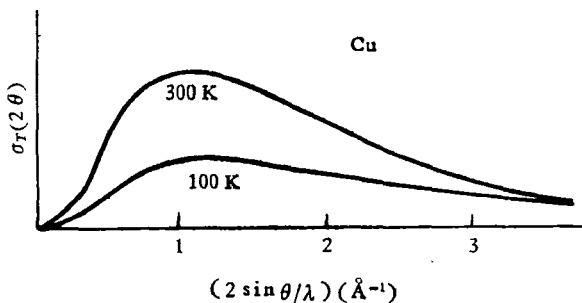


图 11 声子激发微分散射截面

表 3 铝的等离子激发截面和自由程

E_0 (keV)	1	5	10	50	100
$\sigma_p(10^{-18}\text{cm}^2)$	49	14	7.7	1.9	1.06
$Q_p(10^3/\text{cm})$	29	8	4.5	1.1	0.625
$l_p(\text{\AA})$	36	130	220	910	1600

次到几次激发等离子体的机会, 因此透射电子的能量损失谱上出现 $\hbar\omega_p$ 的一倍到几倍的几个峰。

表面价电子也可以在入射电子作用下产生表面等离子振荡。表面等离子体的能量约为体等离子体的 $1/\sqrt{2}$ 倍。例如镁和铝的体等离子体分别是 10.6 eV 和 15.3 eV , 它们的表面等离子体分别是 7.1 eV 和 10.3 eV 。透射电子的能量损失谱中会出现表面等离子体损失峰, 一般这种峰的低强度, 并且和表面状态关系密切, 少量的氧化就可以使峰显著降低以至消失。

3. 声子激发

晶格振动的能量也是量子化的, 它的能量量子称为声子, 等于 $\hbar\omega$ (ω 是晶格振动的角频率)。它的最大值约为 0.03 eV , 这个值很小, 热运动很容易激发声子, 在常温下固体中声子很多。声子的动量是 $\hbar\mathbf{k}$ ($|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ 晶格振动波长), 由于晶格振动的波长可以小到几个 \AA , 比等离子体振荡波长小两、三个数量级, 因此声子的动量可以相当大。

入射电子和晶格(由带正电的原子实组成)的作用可以看作是电子激发声子或吸收声子的碰撞过程, 碰撞后入射电子的能量改变甚微, 但动量改变可以相当大, 即可以发生大角度的散射。

声子激发微分散射截面 $\sigma_T(2\theta)$ 随 2θ 的增加而减小^[11] (图 11), 但比等离子体激发、单电子激发减小得慢。 $\sigma_T(2\theta)$ 可近似写成^[8]

$$\sigma_T(2\theta) = |f(\theta)|^2 (1 - e^{-2M}) \quad (24)$$

这里的 M 为

$$M = 8\pi^2 \bar{u}_r^2 \frac{\sin^2 \theta_B}{\lambda^2} \quad (25)$$

被称为 Debye-Waller 因子, θ_B 是布喇格角, \bar{u}_r^2 是

垂直于晶面方向上原子平方位移的平均值,随温度升高而增大。这种声子激发引起的电子非弹性散射被称为热漫散散射,它使电子衍射峰降低到 e^{-2M} 倍。

4. 韧致辐射——连续 X 光谱的产生

高速入射电子可以运动到原子核附近,受到库仑势的作用发生大角度弹性散射、即经典的卢瑟福散射(也可用前述玻恩近似法处理)。但入射电子也可以被核电势制动而减速,成为一种非弹性散射。入射电子能量小于 100 keV 时,它在非弹性散射中不占重要地位,但由此产生的连续 X 光谱却有其重要性。

用经典电磁学并用量子概念对连续谱频率

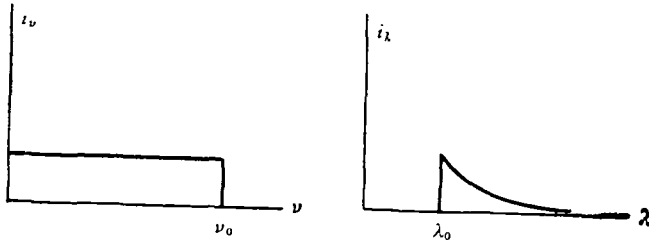


图 12 极薄靶连续 X 光谱强度按频率和波长的分布

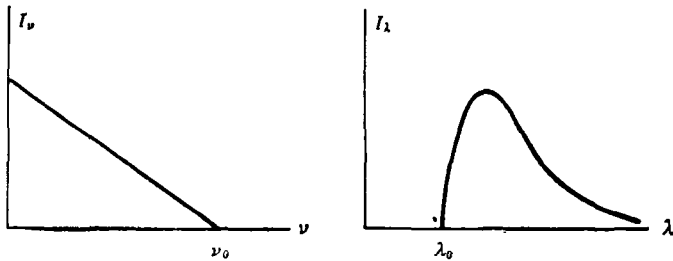


图 13 厚靶连续 X 光谱强度按频率和波长的分布

上限加以限制后得出^[12]极薄靶韧致辐射的强度分布为

$$i_\nu d\nu = \frac{B32\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{Z^2 e^6}{c^4 m^2 \nu^2} d\nu$$

$$= A \frac{Z^2}{E} d\nu, \quad (\nu < \nu_0) \quad (26)$$

这里 B 是和入射电子数有关的常数, ν , E 是入射电子的速度和能量, $h\nu_0 = E = \frac{1}{2} m\nu^2$, ν 是 X 光频率。

将强度按频率分布改为按波长分布,即令
物理

$i_\nu d\nu = -i_\lambda d\lambda$, 由于光速 $c = \nu\lambda$, $d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$, 得到

$$i_\lambda d\lambda = i_\nu \frac{c}{\lambda^2} d\lambda = A \frac{Z^2}{E} \frac{c}{\lambda^2} d\lambda.$$

$$(\lambda < \lambda_0, \lambda_0 = c/\nu_0) \quad (27)$$

这两种分布见图 12。

将厚靶看成由 dx 厚的极薄靶组成,利用惠丁顿公式 $\frac{dE}{dx} = -A'Z/E$ (A' 常数),忽略 X 光的吸收,得到频率为 ν 的 X 光强度 I_ν 为

$$I_\nu = \int_0^{x_0} i_\nu dx = \int_{E_0}^{E_\nu} \frac{AZ^2}{E} \left(-\frac{E}{A'Z} \right) dE$$

$$= k'Z(E_0 - E_\nu) = k'Z(E_0 - h\nu) \quad (28)$$

这里 E_0 是入射电子在靶表面 ($x = 0$) 的能量, $x = x_0$ 处能量已降到 $E_\nu = h\nu$, 只能产生能量小于 $h\nu$ 的光子,因此积分到此为止, $k' = A/A'$ 是常数。

强度按波长的分布公式是

$$I_\lambda = k'' \frac{Z}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (29)$$

这里 k'' 是常数。图 13 是 X 光强度按频率和波长的分布。

(28) 式称为 Kramers 公式,和实验符合较好,最近被用在电子探针 X 光能谱定量分析中以扣除标志 X 光的背底。由于原来公式中的强度是每秒发出的 X 光能量,而现代技术中已用多道分析器计量每秒发出的光子数,因此(28)式改为

$$I_\nu = k'(E_0 - E_\nu)/E_\nu$$

$$= k'(E_0 - h\nu)/h\nu. \quad (30)$$

5. 各种散射机制的比较

对于几十个 keV 的入射电子,将超轻元素除外,各种散射机制的比较大体见表 3。由表 3 可见,弹性散射自由程短,散射角较大,入射电子运动方向的改变主要由它决定。单电子激发的自由程较短,引起的能量损失 ΔE 相当大,入射电子的能量减小主要由它决定。

不同元素对弹性散射和非弹性散射有不同

表3 各种散射机制的比较

	弹性散射	单电子激发	等离子激发	声子激发	韧致辐射
$\Delta E(\text{eV})$	0	$\sim 13Z$	~ 10	~ 0.03	$0-E_0^*$
角分布	较大	较小	很小	较大	较大
自由程(\AA)	~ 100	几百	几百	—	较大

* E_0 为入射电子能量。

的影响。表4^[13]给出了超轻元素(C)、轻元素(Al)和重元素(Au)的弹性散射自由程 l_e 、非弹性散射自由程 l_i 和总散射自由程 l_t (由于散

射截面 $\sigma_a = \sigma_e + \sigma_{inc}$, $\frac{1}{l_t} = \frac{1}{l_e} + \frac{1}{l_i}$)。表中 E_0 是入射电子能量。由表可见超轻元素的 $l_i < l_e$, 即非弹性散射截面大于弹性散射截面, 与较重元素的情况相反。

表4 不同元素的弹性和非弹性散射自由程

元素	C(6)		Al(13)		Au(79)	
	$E_0(\text{keV})$	$l_e(\text{\AA})$	$l_e(\text{\AA})$	$l_e(\text{\AA})$	$l_e(\text{\AA})$	$l_e(\text{\AA})$
$E_0(\text{keV})$	20	100	20	100	20	100
$l_e(\text{\AA})$	323	1314	163	658	15	59
$l_i(\text{\AA})$	223	775	263	985	182	629
$l_t(\text{\AA})$	132	488	100	395	14	54

以上讨论不适用于 $E_0 = 1 \text{ keV}$ 以下的低能入射电子。这时非弹性散射中等离子激发成为主要机制, 而单电子激发成为次要因素。近来的一些实验得到的 l_i-E_0 曲线见图14^[14]。在 $2000-100 \text{ eV}$ 范围内 $l_i \propto E_0^{1/2}$ 。但 E_0 继续降至 $10-20 \text{ eV}$ 时, l_i 反而迅速上升。 E_0 降到等离子特征能量以下, 等离子激发不再发生, 这时价电子激发成为主要的非弹性散射机制^[15]。

低能电子的非弹性散射自由程约为 10 \AA , 比几十个 keV 的入射电子的非弹性散射自由程小得多。俄歇电子、X光电子都是低能电子, 能

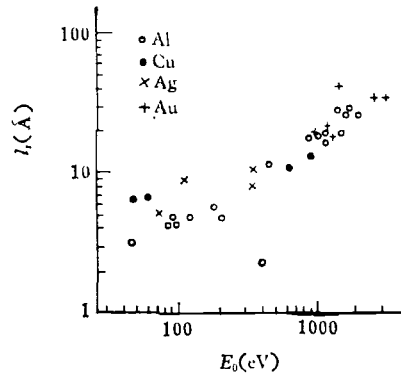


图14 低能电子的非弹性散射自由程

保持它们的特征能量的信息来自 10 \AA 的表层, 是表面分析的有力工具。

参考文献

- [1] 周世勋, 量子力学, (1961), § 48-56.
- [2] A. A. Соколов и др., Квантовая Механика, (1962), § 26.
- [3] F. P. Larkins, Atomic Inner-Shell Processes, I (1975), 377.
- [4] P. B. Hirsch et al., Electron Microscopy of Thin Crystals. (1965), § 18.
- [5] 德克尔, 固体物理, (1957), 第17章.
- [6] N. F. Mott and H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, (1949), 243; 252. (中译本 268, 278页).
- [7] D. H. Madison et al., Atomic Inner-Shell Processes. I(1975), 1.
- [8] R. D. Heidenreich, Fundamentals of TEM, (1964), 第6章, 第8章.
- [9] C. Kittell, Introduction to Solid State Physics, (1976), 292.
- [10] D. Pines, Elementary Excitations in Solids, (1963), 95.
- [11] C. R. Hall et al., Proc. Roy. Soc., A286(1965), 158.
- [12] М. А. Блохин, Физика Рентгеновских Лучей, (1953) гл. 2, 4.
- [13] D. L. Misell, SEM/1973, 225.
- [14] C. J. Powell, Surface Sci., 44(1974), 29.
- [15] R. H. Ritchie et al., Adv. Rad. Biology, 3(1969), 1.