

用于研究原子、分子和凝聚态物质的电子能谱术¹⁾

(荣获 1981 年诺贝尔奖金物理学奖时的演说)

Kai Siegbahn

(*Institute of Physics, University of Uppsala, Sweden*)



K. 西格巴恩

我在 1944 年发表的论文中,介绍过在放射衰变中用两种不同的方法研究 β 衰变和内转换所做过的一些工作。其一是基于在均匀磁场中电子的半圆聚焦,另一种方法则是用了一个大的磁透镜。第一种方法能够提供良好的分辨率,但强度低,而另一种方法恰恰相反。之后,我曾一度期望把两种方法的优点能够组合在一台仪器上。这种想法是试图使上述的均匀磁场具有合适的形式,能在两个方向上聚焦,而不只是半圆的单向聚焦。大家知道,在电子感应加

速器中,电子在径向和轴向两个方向做振荡运动。为了让两种振荡的周期角相等, Nils Svartholm 和我找到了一个提供真实的电子光学像所要求的磁场形式的简单条件。这就是我们建立的双向聚焦或双聚焦原理。由此证明,这种场沿径向随 $1/\sqrt{R}$ 减小,而且,双聚焦出现在 $\pi \cdot \sqrt{2} \sim 255^\circ$ 之后。我们设计了一个简单的蘑菇状磁体,磁体圆形极的顶部是机加工的,经验证符合聚焦条件。把沉积了 ThB 的金属丝网置于极的间隙位置,以适当的角度安放照像底版,磁力线开始把 ThB 的强 F 线聚焦在底版上。第一次试验已经提供了许多满意的结果。金属网的水平和竖直栅格都清楚地底片上成了像。新聚焦方法的更详细的理论完成了。并且,还设计组装了一台 $R = 50 \text{ cm}$ 的大仪器。与均匀场形式比较,由于沿径向减小的场形式,色散增加了两倍。对于适当小的立体角,由于全部电子都返回到焦点处的场的对称面上,增加仪器的曲率半径不会造成强度的损失。那么,就可以设计具有高强度和进一步提高了分辨本领的很大色散的仪器,用来记录放射源的 β 谱和内转换谱。磁双聚焦适用于在放射衰变中通常出现的那些能量相当高的电子(50keV—2MeV)。并且,靠磁铁极的形状能够容易地达到要求的场的形式。在我的实验室以及许多其他的核物理实验室里,双聚焦谱仪常常用于高分辨的工作。后来, R. Hofstadter 在高能电子

1) © The Nobel Foundation 1982.

由核和核子散射的著名工作中也使用了这种聚焦形式。

在四十年代末,五十年代和六十年代初期,我更多地投入了核谱学的工作。在核物理学中,这是一个特别有意义和富有成果的时代,因为,用集体性质作补充的核的壳层模型在那以后发展起来了,此模型在很大程度上是在核衰变研究中得到的实验资料基础上发现的。全面地研究过核蜕变的方式,并且确定了跃迁强度和多极特性以及各种能级的自旋和宇称。这时期,宇称不守恒的发现增加了对这一领域的普遍兴趣,也广泛地研究了最初在费米理论中出现过的 β 衰变中相互作用的形式。因此,我自己和我的学生们的研究工作中的一大部分涉及了放射性衰变的核谱学。1955年,我著有《 β 和 γ 射线谱学》一书。1965年,通过《 α , β 和 γ 射线谱》一书我把自己的经历归结为一个核谱学者。在这一本对核谱学进行广泛评述的著作中,我有可能汇集了多达77名合著者。他们都有显著的地位,并在许多方面是这些领域的倡导者。虽然,在那一时期我本人的科学活动几乎全部转向新的领域,也就是本文的课题,但作为《在物理学研究中的核仪器和方法》(NIM)杂志从1957年创刊以来的编辑,我仍然保持了对核物理学原来就有的浓厚兴趣。

现在,我谈谈1950年前、后的情况。那时,我的同事和我已经花了一段时间用我们的大色散双聚焦仪器和其它方法,如高透过率的磁透镜谱仪和符合技术,探索高分辨领域。然而,我发现,我的实验工作常常被迫停止,以等待放射性样品,原因是反复无常的回旋加速器。后来我想到,应该试用比回旋加速器更容易掌握的代用品来模拟放射性辐射。我发现,准确地研究放射源的 γ 辐射的一个很简便的方法是用一个 γ 射线-电子转换器,即用薄铝箔罩住放射源,用谱仪记录铝箔上产生的光电子。这时我想到,为了以可能的最高精度测量结合能,我不应该用X射线管从普通的材料中去发射光电子。在我的核物理工作中,必须把这种结合能附加到放射性源的内转换线的能量值上,以得

到核跃迁的能量。我研究过在这方面已经做过的工作,我终于得出一个含糊的印象。如果利用在核谱学中我用过的外光电效应及我的高分辨仪器的经验,可能会在这方面迈出有意义的一大步。以前的研究工作已经证实,原子中的电子是按壳层分组的,并通过在照片上测量各种电子分布,并延伸至模糊区的高能端,可以导出结合能的近似值。另外,由于观察到的电子分布没有线结构,所以与原子的性质没有对应关系。所达到的精度和实际信息就远不如用X射线发射和吸收谱获得的结果好。我意识到,用于原子和固体的电子能谱永远不能与X射线发射和吸收谱相比,除非仪器能达非常高的分辨率,即以等于或接近于固有的原子能级本身的线宽获得真正界限分明的电子线。

我仔细地考虑过这些问题,并开始设计一台新仪器。这台新仪器应当满足我所关心的低电子能量(即比放射性的工作中小10—100倍的能量)时对分辨率的最高要求。我记得,在1950年初,我停止实验工作几天,设法对期望的强度进行一次全面的计算,我设计了一台无铁的 $R = 30\text{cm}$ 的双聚焦谱仪。在这台仪器中我能够测量的电流精度优于 $1/10^4$ 。这台仪器用一个大的,有三部分组成的亥姆霍兹线圈环绕,这样可以整个谱仪范围内的地磁场减小到低于 $1/10^3$ 。如果我有一只在 5keV 范围的 K_{α} 辐射的X射线管,我就能用几分之一电子伏特的精度测量发射的光电子。我觉得,在原子物理学中,这就足够了。倘若能够实现我想达到的分辨率,我也想观察化学上有兴趣的现象。然而,这后一方面的想法在当时显然是很肤浅的,注意力是集中在合金等材料中原子能级的位移上。在计算预期的光电子线的强度时,我从头开始,也就是对X射线管的 $\text{mA}\cdot\text{s}$ 的某一数值,我利用已有的资料计算 K_{α} X射线光电子的数目,然后考虑X射线管和电子谱仪中所有的立体角,并做了一些从固体表面最外层发射电子的有效光电子横截面的假设。这样一些电子可以认为不会经受很大的能量损失,也是很有用的。因为我的谱仪正是基于这些电子而建

造。回顾起来,由于电子能谱仪的发展,后来演变到表面能谱仪。所以说,我在最后阶段的考虑肯定具有一些意义。我当时猜测,现在称之为电子“逃逸深度”的量应该小于光波长而大于几个原子层。这样,我在计算中对此量的取值为 100 \AA 。后来的研究证实,这一假设是不错的。对金属而言,数值显得偏低,对有机多层物,恰好是 100 \AA 。正如放在双聚焦谱仪的焦平面上的盖革-弥勒计数器所记录的那样,我总算在自己的仪器的照像线上达到了估计的每分钟几千个电子的计数率。后来,我满意地发现,这个计算与实际符合得相当好。说实在的,我花了几年的时间才迈出了这一步。

我必须组装和检验的仪器在当时还是非常复杂的,最终达到的分辨率已经证明足够高,甚至能记录内转换线的固有宽度。这是 1954 年的工作。1956 年,我与合作者 Kay Edvarson 发表了一篇题为“在 $1:10^5$ 精度范围内的 β 射线谱”的文章,报道了这一阶段的工作。可是,下一步我必须克服在处理由 X 射线激发的低能电子并用盖革-弥勒计数器记录它们时遇到的许多困难。这种计数器有一个很薄的窗口,气体通过窗口连续地扩散,并由一个气体自动导入装置来补偿。起初,我并没有意识到为了记录可分辨的线结构,处理固体表面时必须谨慎小心。

经过对仪器做了进一步的检验,考虑到有限核尺寸对某些核转换线的影响,我的两位新同事 Carl Nordling 和 Evelyn Sokolowski 和我终于转入了原子物理学,并记录了我们的最初的光电子谱。这些谱线非常尖锐并具有预期的强度。这些电子线确实具备我在最初的目标中提出的全部性质。这些线是对称的,界限分明,并

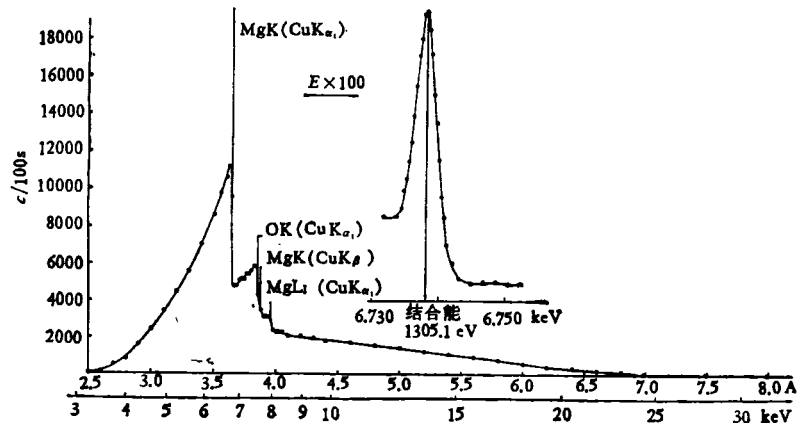


图 1 用 Cu 的 X 射线从氧化镁得到的电子能谱

在与镁和氧原子能级对应的位置看到了边,从每条边可以分辨出一条非常尖锐的电子线。插图中用放大 100 倍的能量标度画出这条电子线的有限宽度

且能通过所用 X 射线的线宽和所研究元素的原子能级宽度导出它们的线宽。当然要加上由于仪器分辨率造成的一个小的附加展宽。图 1 是早期记录的 MgO 谱,电子线峰的准确位置能用相当高的精度测量。我们能够有把握地进一步发展用于研究原子的电子能谱仪。

图 2 表明自 1925 年由 Robinson 完成的金箔发射的光电子的早期记录到 1957 年介绍电子线谱期间我们经历过的阶段。Robinson 谱中的点线应该相应于此图右边所画的我们的自旋双重线 $N_{VI}N_{VII}$ 。在我们的谱中,两条清晰可辨的线之间的距离对应于 Robinson 谱的约 0.1mm 标度。此谱之下黑色的部分已经放大,以表明在我们的谱中的相应部分。这些谱是在我们工作的后期取得的。在这个放大的谱中,也放入了进一步放大的 $N_{VI}N_{VII}$ 双重线图。现在,自旋-轨道双重线两线之间的距离相应于 Robinson 照像记录中 600 倍的放大率。

在图中,中间的谱线与下面的谱线的比较进一步显示了电子能谱仪具有很高的表面灵敏度。两个谱之间的差别是由于一个手指的轻轻接触造成的。起初,这样高的灵敏度曾带来过麻烦。后来,当电子能谱仪用于研究表面能谱的时候,才证明了这是电子能谱仪的许多重大的价值之一。

1957 年,我们发表过一些介绍我们的初步

结果的文章, 这些文章实际上提出了进一步发展的巨大潜力. 我们也获得了金属及其氧化物以及俄歇电子线化学位移的初步证据. 但我认为, 在我们取得足以使我们能解决分子问题的大量知识之前, 我们应该首先改进我们的技术并研究纯属于原子的问题. 与以前的方法, 特别是X射线吸收谱相比, 我们用大为提高了的精度, 系统地测量了许多元素原子的结合能. 我们意外地发现, 以前所知道的不同壳层和元素的电子结合能可能是多么的不精确. 我们做了所谓修正的莫塞莱图. 由于受到了化学态的测不准所引起的干扰, 所以曾试图只有金属, 或者至少是我们系统地研究过的那些元素的类似化合物. 我们也尽力研究了俄歇电子线, 在我们的谱中, 这些线与我们的光电子线具有同样改善了的分辨率. 作为研究的结果之一, 我们能够观察到 $Z = 40$ 附近的一组元素的全部九条线, 这正是中间耦合理论预言的九条线, 而纯 $j-j$ 耦合中观察到六条线. 总的说来, 我们在这种谱中, 既看到了光电子线也同时发现了俄歇电子线. 因此, 我们后来避免对这种谱作任何标记, 这些标记会给人以假象, 即只存在两类电子线中的一种. 除了X射线模式的激发之外, 用电子激发也能产生俄歇电子线. 上述的许多关于原子能级的基本工作, 在 E. Sokolowski, C. Nordling, P. Bergvall, O. Hörnfeldt, S. Hagström 和 A. Fahlman 的论文中描述过.

在对原子物理学方面的电子能谱问题进行了几年的研究之后, 紧接着就系统地进行了化学结合的研究. 这方面的工作是与合作者 Stig Hagström 及 Carl Nordling 一起完成的. 就在那时, 发现了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 提供的硫的两条界限分明的K光电子线. 这就证明了两种不同键合的硫原子在分子中可以被分开. 按照经典化学, 它们分别处在 2-价态和 6+价态. 比起我们以前做过的铜-氧化铜的情形来, 这一情况更明显, 因为对于两个硫原子的参考能级可以追溯到同一个分子. S. E. Karlsson, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, U. Gelius 和 B. Lindberg 的论文中介绍了用 ESCA

物理

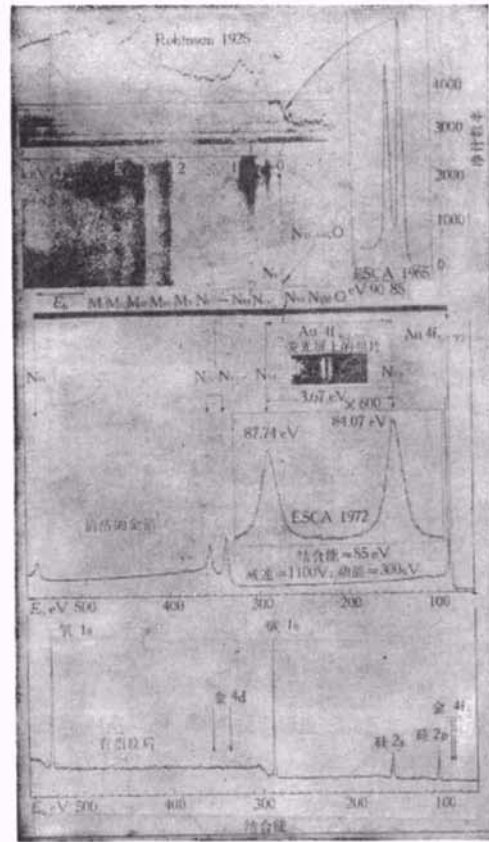


图2 金的电子能谱

- 上左: Robinson 1925 年记录的谱;
- 上右: 1965 年以前, 在乌普萨拉用未单色化的 MgK_α 激发记录到的 ESCA 谱. 在这些谱中, N_{VI} , N_{VII} 能级是两条完全分开的线. 相反, 在 Robinson 的光度计记录的谱中, N_{VI} , N_{VII} 和氧能级作为一个峰出现. 并且, 在照像底版上几乎看不清楚;
- 中: 1972 年在乌普萨拉用单色的 AlK_α 激发记录的 ESCA 谱, 此谱的放大率是 Robinson 谱的 600 倍;
- 下: 表面上带指纹的金箔的 ESCA 谱, 电子线完全取决于指纹, 而金线却未看到

系统地研究化学键方面的工作.

图 3 表明乙基三氟醋酸盐的化学位移 $\text{Cl}1s$ 谱. 图 4 表明了化学位移效应如何用来鉴别在聚合物中以分支链连结在一起的团. 这些线的强度相应于两种氟橡胶聚合物中的不同分支.

在解释电子能谱的时候, 首先把光电子发射过程中的电子结构看作是“冻结”的, 从这样的近似出发, 测量到的电子结合能可以用轨道的哈特里-福克能量本征值辨别. 其次, 人们忽略了电子发射后留下的电子结构要弛豫到一个新的空态的事实. 这样的弛豫能量是决不可忽

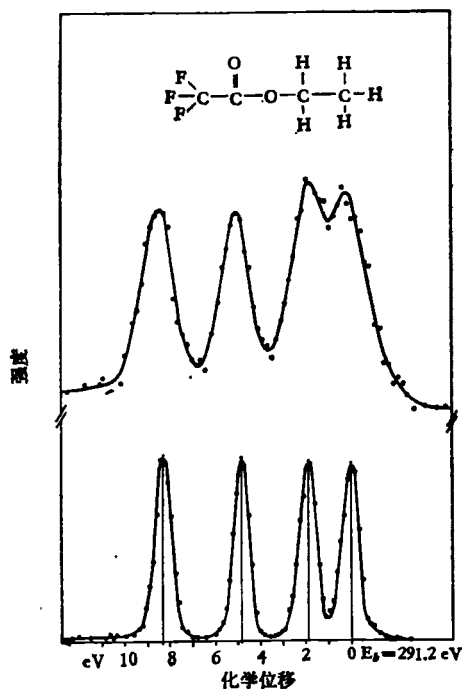


图3 在乙基三氟醋酸盐中 Clr 的 ESCA 位移上谱中的 X 射线未单色化,下谱是单色的 X 射线

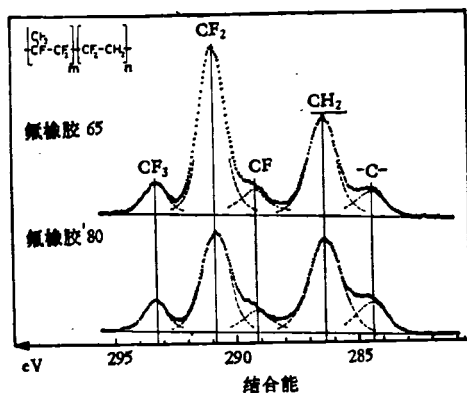


图4 氟橡胶 65 和 80 聚合物的 ESCA 谱

略的,并且相关的结合能的精确计算必须以基态和空态能量差的形式包含这两种能量。在这样的处理中,相对论效应对内壳层离化和重元素是非常重要的 (I. Lindgren)。最近已经想出了一些方法,通过跃迁算子来描述光电子发射,这种跃迁算子适当地考虑了弛豫过程。各种理论模型从最初阶段就补充了计算程序。

对于自由分子的化学位移,仅考虑基态的性质通常就足够精确了,这是由于弛豫能随一

系列类似的电子体系的变化不明显。这可以把弛豫能分为两部分来说明,其一与离化时原子的收缩有关,其二是分子其余部分的电荷“流动”的影响。对某一特定的元素,原子部分的贡献极接近常数,是弛豫能的主要组成部分。“流动”的影响对于类似结构的自由分子一般来说变化不明显,这样就导致了恒定的弛豫能。但是,存在几种场合,“流动”的影响可以明显地从一种状态变到另一种状态,吸附在金属表面的分子就是一个例子。在这种情况下,金属衬底的传导电子的流动会影响内壳层空位的弛豫,这可使弛豫能增加几个电子伏。另一些情况是纯金属和合金,这时,传导电子屏蔽了空位。上述内容包含在 N. Martensson 和 R. Nyholm 的论文中。

鉴于化学位移效应为化学提供了重要的应用,以及当时我们已经发现电子能谱仪能够对周期表中的全部元素进行分析的事实,我们把 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (用于化学分析的电子能谱仪) 缩写为 ESCA。如果有人特别地对金属或合金的导带 (图 5), 或一般固体材料中的价电子结构, 或自由分子感兴趣, 可以给出更详细的解释。在内壳层电子谱和价电子谱之间存在着一个有用的区别 (图 6)。显然, 进一步分类的基础是由于光电子线和俄歇电子线的不同起源。已如前述, 在 ESCA 中总出现这两种线。紧接着, 我们在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 中确定了与俄歇电子线相对应的化学位移效应。进一步的研究已经表明, 这两种位移效应是互相补充的, 两种位移的结合使我们看到光电离过程中弛豫的机制。图 7 是清洁的金属 Mg 的俄歇电子谱以及当 Mg 部分地或最终地全部氧化成 MgO 时的俄歇电子谱。

除了从足以完全表征各种元素特征的不同壳层来的普通内壳层电子线和俄歇电子线以外, 电子能谱还包含另外一些特点。在低能一侧, 位于紧靠 ($\sim 10\text{eV}$) 主内壳层电子线的一些卫星线常常以 10% 的主线强度出现。图 8 给出气态 Hg 的电子谱, 插入部分是 $\text{N}_{\text{VI}}\text{N}_{\text{VII}}$ 线的卫星线。我们最早是在某些化合物状态的钾

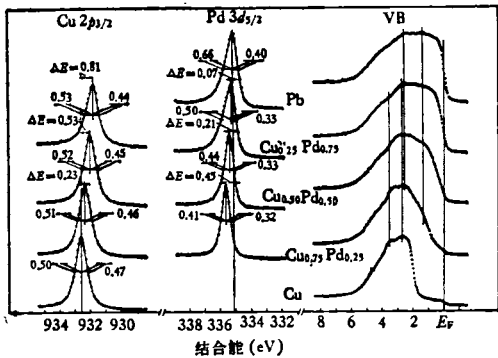


图5 一些 Cu_xPd_{1-x} 合金并包括两种纯金属的内壳层和价电子谱(用单色的 AlK α 辐射激发)

随着 Cu 含量的增加结合能有正的化学位移, 峰的不对称是由于内壳层离化时在费米边上软电子-空穴对的产生引起的。因此, 不对称性的大小与费米能级处(局域)的态密度有关。当 Cu 含量增加时, 看到的 Pd 线变得更加对称了(Pd 局域态密度减小)

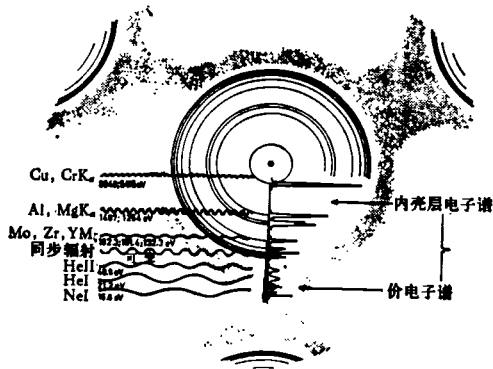


图6 用不同的光子源可以影响的结合能范围

实线环: 局域化的原子型轨道;
阴影区: 多少有点非局域化的分子轨道

的 KLL 俄歇电子谱中看到了强的卫星线。已经发现, 卫星线通常出现在内壳层电子线附近, 而它们的强度仅在少数情况下, 例如聚硝基苯胺过渡族金属化合物和吸附在表面的各种分子能与主线相比。由于我们可以设想这些电子是从激发态发射的, 故称这些卫星线为“甩出”线(shake-up)。

像 O_2 或 NO 这样的分子包含未配对的电子, 因而具有顺磁性, 许多种固体材料具有类似的性质。在这种情形下, 内壳层电子谱表现出所谓的自旋分裂、多重谱线分裂或交换分裂的典型特征。当我们把空气引入 ESCA 仪器(图

物理

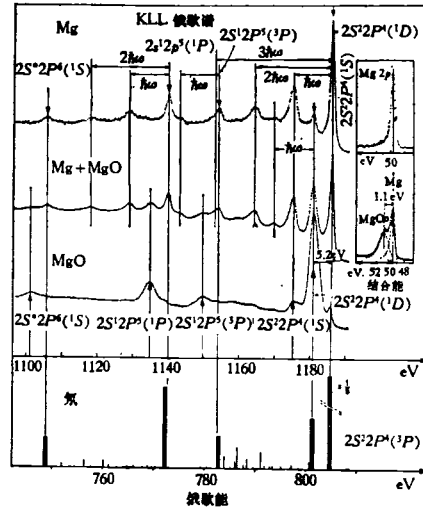


图7 在 ESCA 中获得的不同氧化程度的 MgKLL 俄歇电子谱

上面的谱是从清洁的金属表面得到的; 下面的谱是从氧化的金属得到的(只带有金属的痕迹); 中间的谱是从居间氧化物得到的, 看到了体等离子激元线。为了比较, 最下面给出了 NeKLL 俄歇电子线的位置。这是在 ESCA 仪器中用电子束激发时记录的谱

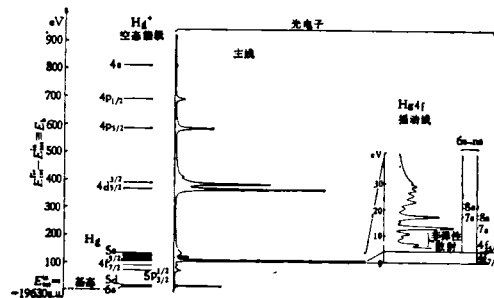


图8 Hg 原子的空态能级体系与观察到的光电子谱之间的关系

此图说明, 主线是与一个原子轨道(单电子模型)已从中性基态移动了的离子态联系起来的, 紧靠 4f 线的能量区域已经放大(最右边), 这就表明, 观察到的附加卫星线(甩出线)是由 4f 空基态以上的激发 ($6s \rightarrow ns$) 造成的(注意: 4f 线的强度已经截短并落在图的标度之内)

9)的气室时, 首先在 O 中观察到这种现象。 O_2 的 $1s$ 线分裂, 其强度比为 2:1。这种自旋分裂是由于剩下的 $1s$ 电子与造成这种气体的顺磁性的 $\pi_g 2p$ 轨道中的两个未配对电子之间的交换相互作用引起的。合成的自旋或者是 $1/2$, 或者是 $3/2$ 。能够计算出相应的静电交换能, 并与测量到的 $1.11eV$ 的分裂相当一致。除了氧和

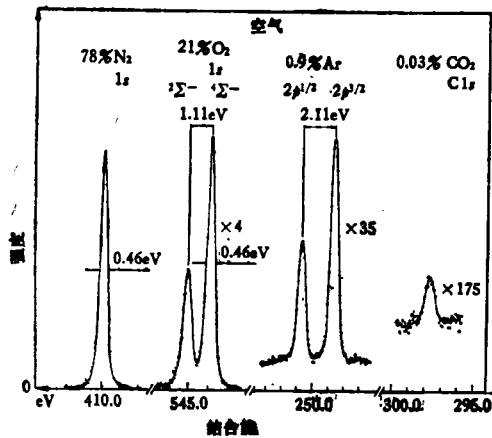


图9 空气的电子能谱

由于“自旋”分裂或“多重谱线”分裂， $O1s$ 分裂成两个分量，这是用单色的 AlK_{α} ($\Delta h\nu = 0.2eV$) 辐射激发的

氮之外，也能看到氩和二氧化碳，尽管这些气体在空气中的含量并不高。对这些数据的统计处理甚至显示出氦的存在 (0.001%)。

这种谱的一些其它特点出现在价电子区域，即结合能从 0 延伸到比如说 50eV 范围。在整个这一区域中，我们最初的研究涉及到象碱卤化物那样的离子晶体。

在后来对 NaCl 单晶的研究中，我们发现了 ESCA 衍射现象。我们研究过从 $NaKLL(^1D_2)$ 跃迁发射的俄歇电子和从 $Na1s$, $Na2s$, $Cl2p_{3/2}$ 和 $Cl3p$ 能级发射的光电子的角分布。其中， $Cl3p$ 能级是晶体的最外层的价轨道。曾用 AlK_{α} 和 MgK_{α} 作为激发源。相对于电子的发射方向，可以在外面使晶体处于不同的方位，而发射电子的方向又受到 ESCA 仪器狭缝系统的限制。为了比较，也从多晶样品上记录了角分布。在各种情形下，都发现了典型的衍射图样。在多晶样品的对照实验中不存在这样的衍射图样。图 10 给出两种记录到的衍射图样。后来对其它单晶的测量也证明与上述的研究是一致的。

最近，ESCA 衍射已经用于表面研究，可提供吸附在单晶上的分子几何结构方面的重要信息。这方面的工作尚处在发展过程中，会为表面科学开拓一个美好的前景。

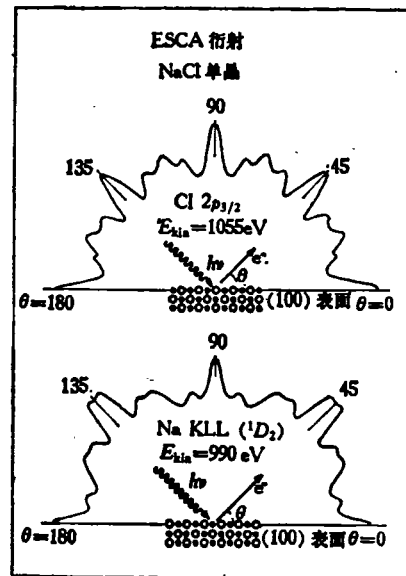


图10 NaCl 单晶的 $Cl2p_{3/2}$ 光电子 (MgK_{α}) 和 $NaKLL(^1D_2)$ 俄歇电子的角分布

在 X 射线衍射中，有一束入射光波和一束出射的衍射光波(在电子衍射中，是一束入射的电子波和一束出射的衍射电子波。在 ESCA 衍射中，是一束入射的光波和一束具有不同能量的出射衍射电子波。这是三种明显不同的物理现象，显然要求使用不同的实验仪器观察和不同的理论方法计算。利用为更适于此目的而研制的仪器，外加更强的 X 射线源和同步辐射源，可以继续进行深入一步的发展工作。

为了研究气体和液体的蒸气，我们首先引进了冷冻技术，把气体凝聚在样品盘上。用这种方法，我们获得了固化苯的价轨道或分子轨道谱。接着我们发现，只要在仪器中引入差分泵也同样能研究气相物质。丙酮是我们最早用这种方法对气体，即自由分子进行研究的对象。丙酮给出两条明显分离的 $Cl1s$ 内壳层电子线，一条是酮基碳；一条是甲基碳。它们的强度比为 1:2。

因为固体、表面、气体和液体的蒸气都是适用于电子能谱仪的样品，由此提出了一个问题，是否电子能谱仪也能研究液体。结论是完全可能的。我们实验室已经发展了几种满意的方法。H. Siegbahn, L. Asplund 和 P. Kelfve 的

论文中描述了早期的一些方法和应用。在图11中,示出的是最近发展起来的一种新的、更方便的布局 (H. Siegbahn). 一个小轮可在装液体

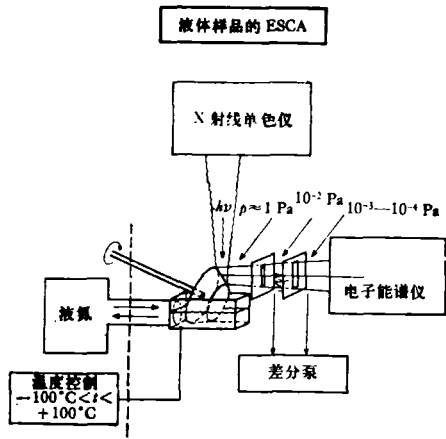


图 11 液体样品布局的示意图

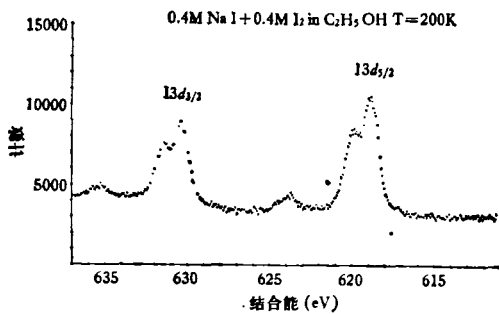


图 12 在 $T = 200\text{K}$ 获得的溶解在乙醇中的 NaI (0.4M) + I_2 (0.4M) 的 $13d$ 谱

各个自旋-轨道分量的双重线是由于 I_3^+ 离子的中心原子(较低的峰)和外部原子(较高的峰)的离化造成的,在每个自旋-轨道分量的高结合能一侧的额外的峰由“甩出”结构解释

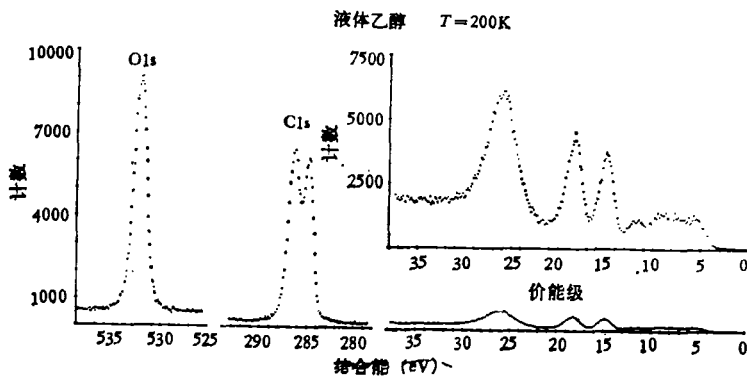


图 13 在 $T = 200\text{K}$ 获得的液体乙醇的 ESCA 谱

的样品盒里转动,有一条缝透过激发辐射,如用于激发的X辐射.从连续沾湿的小轮上发射的电子通过一个狭缝离开样品盒,差分泵减小了此缝处的气压.使样品冷却能大大增加所能研究的液体的种类.图12表示碘和碘化钠溶解在作溶剂的乙醇中的部分新近取得的谱.在这些谱中,人们观察到清晰可辨的 $13d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的自旋-轨道双重线.这些电子线中的每一条化学分裂为 $\sim 1:2$ 的比例,其解释如下:在溶液中已经形成 I_3^+ ,位于中心的碘有最高的结合能.当把甩出的卫星线归因于位于外部的两个碘原子时,就获得了 $1:2$ 的正确强度比.这个结果与我们在其它电子谱的类似组态中得到的结果一致.图13表示液体乙醇本身的谱.在这个图上,人们看到氧 $1s$ 内壳层电子线,化学分裂的碳 $1s$ 线和价电子谱.液体领域目前正处在迅速发展阶段.

如果使用紫外光,特别是用 21eV 的He共振辐射激发,对于自由分子的价(轨道)区域,能够达到更高的分辨率.这方面的开发工作是由D. W. Turner, W. C. Price和他们的合作者在英国完成的.用W. E. Spicer及其合作者在美国完成的用超高真空的相应方法可以研究金属的导带.

为了用真空紫外辐射,也用电子激发气相的电子能谱,六十年代初期,我的实验室设计了一台大的静电扇形聚焦的仪器.因此获得了高分辨的价电子谱,而且能用使自电离谱出现振动结构的分辨率来研究稀有气体和有机分子的俄歇电子谱和自电离谱.通过使用由我们自己实验室研制的真空紫外偏振器产生的偏振辐射开始了角分布的研究.在T. Bergmark, L. Karlsson, R. Jadrny和L. Mattsson的论文中谈到了上述的大部分工作.最近发表的一些文章中进一步研究了俄歇电子谱.

激发源曾一度限制在要么使用软X射线区,要么使用紫

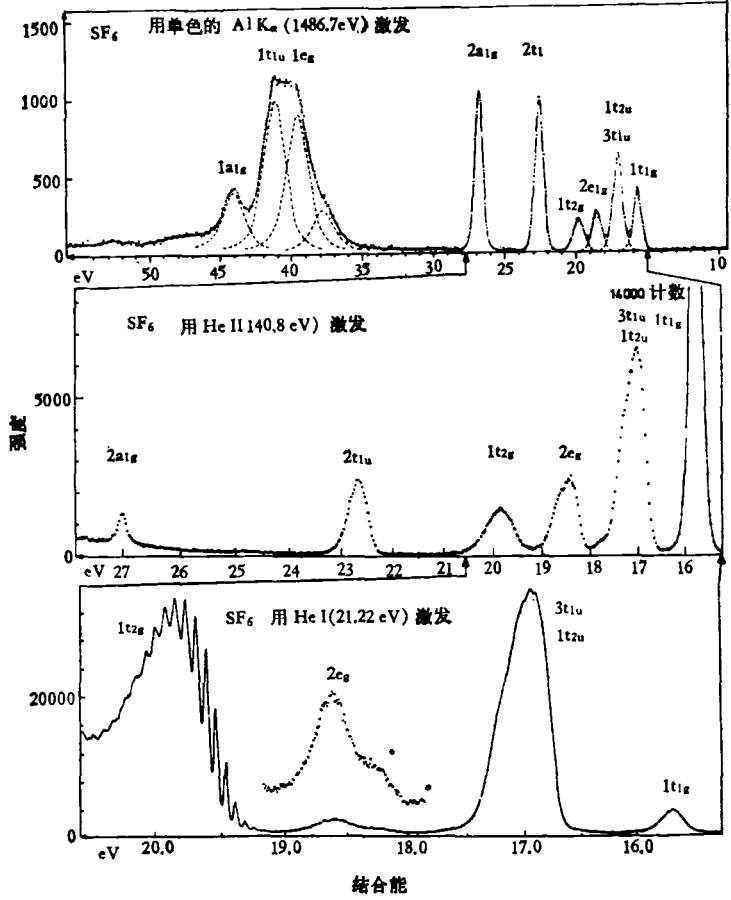


图 14 用不同的光子能量(AlK_{α} , $HeII$ 和 HeI)辐射激发的 SF_6 分子的价电子谱
 此图说明了不同激发源的互补性质, AlK_{α} 激发的谱能记录整个价区域(包括最内层的轨道),此区域用较低能量的光子是不可能激发的,用 He 共振辐射激发的谱的较高的分辨率使我们能研究每个外电子带的细节,也要注意这些带的相对强度随光电子能量的明显变化,这可以作为确定这些谱的一种辅助手段

外辐射。二者之间有一个从 $\sim 50eV$ ($HeII$) 到 $1250 eV$ (MgK_{α}) 的间隙。图 14 表示用 $He I$, $He II$ 和 AlK_{α} 激发的 SF_6 的价电子谱。后来,附加了一些中间的 X 射线,比如在 $132eV$ 的 $Y M\zeta$ 。但是,主要的发展步骤是在七十年代引进的可变同步辐射,它部分地填补了上述的间隙。因此,不容易再保持以前激发电子的 X 射线和紫外光之间的鲜明的界限,除非有人对于自己所激发的谱需要强调这种特殊的方法。这对许多研究工作者来说并非不重要,然而,只用一种或另一种方法或者两种方法的结合,都能完成出色的工作。

1967 年,我们已经全面地研究了谱仪的大

部分基本特点,设计了几台新谱仪(包括静电双聚焦谱仪),并在软 X 射线和紫外区研制了新的辐射源,做了离化时电子弛豫过程的理论研究,并把这种谱仪用到各种不同的研究领域。然后,我们决定做出比我们以前做过的仪器更合适更完善的新仪器。那年年底,我们发表了名为《ESCA——利用电子能谱研究原子、分子和固体结构》一书。两年后,我们发表了另一本书,这次取名为《用于研究自由分子的 ESCA》。那时,有几家仪器公司开始发展商品仪器。1968 年,我利用实验室的休假机会,在帕洛阿尔托参加了 Hewlett-Packard 公司发展工作的一部分。我在劳伦斯伯克利实验室度过了那一年,我们

已经与这个实验室在核谱学以及后来的 ESCA 中进行了长期的合作。Hewlett-Packard 仪器的设计包括由三个球形弯曲石英晶体组成的 AlK_α 辐射单色仪和一个使这几块晶体的色散与电子谱仪匹配的减速静电透镜系统。

1958 年，我的实验室在毫无联系的另一项工作中，也就是在使 X 射线入射到乳液和具有生物学用途的其它粒子的小角散射中，发现了具有双聚焦性质的球形弯曲石英晶体单色仪。

已经证明，在 X 射线单色仪及电子分析器中的双聚焦组合对 ESCA 的进一步发展是重要的。其它一些重要的技术改进包括快速转动的水冷阴极的引入 (U. Gelius)，使用电子通道板的多探测器系统和仪器的电子计算机化 (E. Basilier)。

1972 年，我的合作者 Ulrik Gelius 和我制作了一台包含全部这些部件的新仪器，这是专门为研究气体而设计的。利用这台仪器改善了的分辨率，能够分辨一些新结构。其主要价值之一是发现了内壳层电子线的振动精细结构。图 15 示出 CH₄ 中 Cls 线的轮廓。结果是当中心碳原子的 1s 能级出现光离化时，对称振动使这条线能够分解成三个组分。当光电子离开甲烷分子时，甲烷分子的收缩约为 0.05 Å。这个离子的新的势能曲线的极小值也跟着位移相应的量。然后，伴随出现的弗兰克-康登跃迁会导致看得见的光电子线的振动精细结构，它具有弗兰克-康登因子给出的强度。这一结果可与我的实验室同时发现的软 X 射线发射线的振动精细结构联系起来。在 L. O. Werme, J. Nordgren 和 H. Agren 的论文中，详细地描述了这一进展。综上所述，这些结果表明，当这些分子发射 X 射线时，初态和末态都有振动。

上面介绍的与 U. Gelius 合作设计的高分辨率仪器当时是计划作为新一代先进仪器的样机，新仪器现在已经在乌普萨拉为电子能谱学新建的实验室中建成了。这些设备刚刚建成，按顺序，这是从 1954 年以

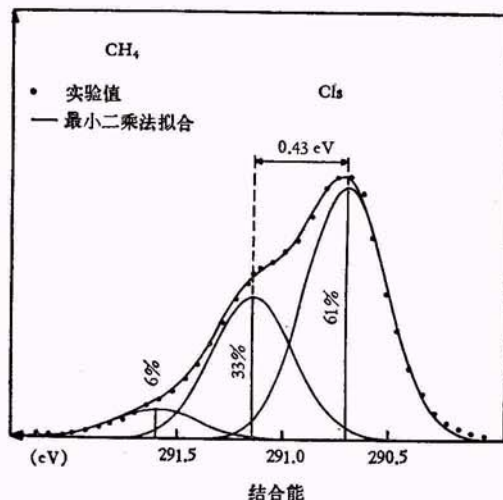


图 15 CH₄ 中 Cls 内壳层电子线的振动结构
此线的结构可以定量地解释为内壳层电子发射时平衡距离收缩的结果

来我的实验室的第六代仪器。两台这样的新仪器是为研究分子设计的，第三台是为研究表面设计的。球形静电分析器 ($R = 36\text{cm}$) 是 B. Wannberg 用静电透镜系统提供的。在这台仪

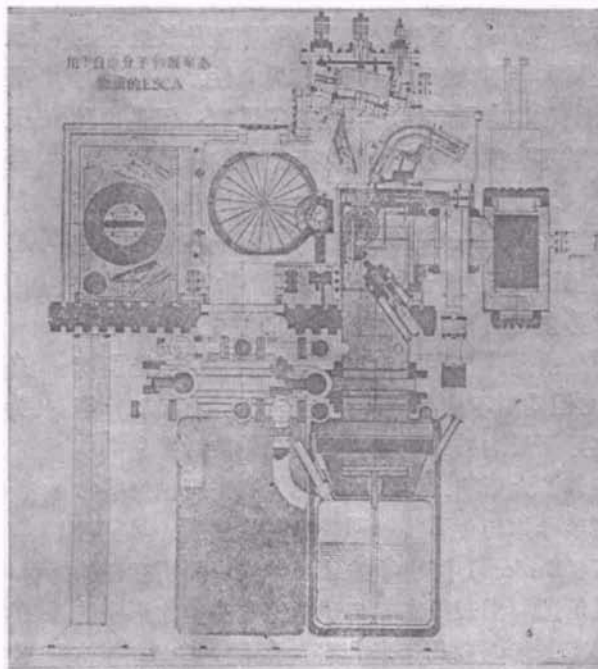


图 16 用于研究自由分子和凝聚态物质的新 ESCA 仪器的侧视图
此仪器适用于超高真空系统，并包括四种不同的激发模式(单色的 AlK_α、单色及偏振的紫外光、电子轰击、单色的电子轰击)

器中包含的激发模式有：在 1486.6 eV 的单色的 AlK_α 辐射 ($\Delta h\nu = 0.2\text{eV}$)，由光栅提供的在 10eV—~50eV 之间选择紫外线的光源，能量均匀性小于 10meV 的可变能量的电子单色仪和一个用于激发俄歇电子的，能量也是可变的附加电子枪(图 16)。在角分布的研究中可以交替使用的一个可变波长的紫外光偏振器。

我在前面作的简单叙述涉及到电子能谱仪的发展中我的实验室所做过的工作。在七十年

代已经写出了有关电子能谱仪的几篇评述和书籍，为了得到全面的了解，读者尚需查阅这些文献。我自己实验室的 Hans Siegbahn 和 Leif Karlsson 刚刚完成了两本新书，这两本书主要包括电子能谱 1970 年以后的发展情况以及现在的实验和理论状况。

(参考文献略)

(吴述尧译，聂玉昕、林彰达校)

目前金属-半导体肖特基势垒形成机理的新进展

陈克铭

(中国科学院半导体研究所)

一、引言

关于金属-半导体接触问题，在一百多年前布朗 (Braun) 首先发现硫化铜和硫化铁之类的金属和半导体接触时的单向导电性。虽然当时人们对单向导电性的机理并不了解，但是这种接触还是很快地广泛用作无线电的探测器。

为了说明这个单向导电性的机理，1938 年肖特基 (Schottky) 和莫特 (Mott) 各自独立地提出过关于电子通过正常的漂移和扩散过程越过势垒的问题。按两位学者的模型，势垒的出现是由金属和半导体之间的功函数之差引起的。但是对不少半导体特别是 Ge, Si, GaAs 等实际测量的结果表明，金属功函数对势垒高度没有多大影响。这样就迫使人们去探讨这些常用半导体与金属接触形成势垒的根源。早期巴丁 (Bardeen) 提出了关于半导体表面所存在的塔姆(固有)表面态参与了肖特基势垒的形成的观点。然而近年来的实验表明，GaAs 等的 (110)解理面的禁带中不存在固有表面态，肖特基势垒却照样形成。这说明固有表面态或界面态不是肖特基势垒形成(或费米能级钉住)的最

根本原因。

近两三年来，在超高真空下金属按亚原子层或单个原子层覆盖到半导体表面的过程中，利用同步电子加速器的软 X 光辐射研究界面微观结构的光电子谱表明^[1]，在有固有表面态的硅片上只要覆盖上 III 族金属一个原子层，和无固有表面态的许多 III-V 族化合物片上只覆盖 III 族金属亚原子层时，费米能级钉住化已完成。因此，目前较普遍认为金属覆盖造成晶格缺陷，它们起钉住费米能级的作用。这是当前金属-半导体接触研究中比较核心的问题。

本文除简要地叙述肖特基和巴丁的形成势垒物理模型外，重点地讨论金属-半导体肖特基势垒形成的统一缺陷物理模型。

二、肖特基的势垒物理模型

肖特基认为半导体与金属的交界是均匀的，这样在整个耗尽区内非补偿的离化施主的空间电荷也是均匀分布的，所以电场强度随离开耗尽区边缘的距离线性地增加，而静电势随距离的平方增加。所得到的抛物线型势垒称为肖特基势垒。