

低能电子衍射

伍乃娟

(中国科学院物理研究所)

一、引言

1926—1927年, Davisson 和 Germer^[1] 通过电子束在 Ni, Pt 单晶表面的衍射现象证明了电子的波动性, 这也就是低能电子衍射(LEED)的初期工作。六十年代初期, 超真空技术实用化了。Germer 在长期脱离 LEED 工作后又返回该领域, 发展了后加速显示型 LEED, 加上 Bell 实验室的一系列研究工作, 使 LEED 研究进入新的发展时期。七十年代以来, 由于 LEED 与俄歇电子能谱分析(AES)结合和多散射理论的进展, LEED 已成为主要的表面结构研究工具。

近年来, LEED 沿着两条平行的路线发展。一些人继续研究清洁和吸附表面的有序结构, 它们随温度和覆盖度的变化, 报告二维晶胞的信息和形成条件。另一部分工作是仔细地对这些有序表面结构测量衍射束强度与电子能量、角度和温度的关系, 决定表面原子的位置、它们的距离和近邻之间的夹角。迄今已报道了1000多种有序表面结构和100多种表面结构的定量分析结果。

目前 LEED 的发展, 在实验方面主要集中于研制高相干或低束流电子枪和快速扫描记录分析系统, 并尽量与各种谱仪联合, 如与高分辨低能电子能量损失谱仪(HREELS)联合来研究有序-无序结构是其一例。理论学家一方面尽量使计算程序成为实验工作者确定表面原子的三维位置的常规方法, 另一方面, 正在发展新方法, 以使 LEED 能研究越来越复杂的表面结构。

二、实验设备

LEED (如未加说明, 本文均指弹性低能电子衍射, 即 ELEED) 主装置是由超高真空中的电子枪和分析器组成的。

现用的 LEED 分析器主要有三种形式。一种为后加速显示型, 如图1(a)所示, 分析器由2—4个球形栅网和一个荧光屏组成。G₁和G₄接地, G₂和G₃为抑制栅。荧光屏上加5—7kV正高压, 电子能量为5—500eV (为了进行 AES 测量, 能量常扩展到1kV)。低能电子入射到置于球心的样品表面上, 弹性电子越过栅网的抑制场, 再受高压加速打到荧光屏上, 产生可观察的亮斑, 称为 LEED 图象。改变入射电子能量, 根据布喇格条件, 衍射亮斑随之在荧光屏上移动, 且每个亮斑的衍射强度连续变化。可在观察窗外面用光度计、摄象采集系统或照相办法, 测量不同衍射束强度的 I-V 或 I-E (E 为电子能量) 曲线, 又称 LEED 强度谱, 进行 LEED 定量分析用。如测量每个亮斑的角分布, 可研究不完整表面的特性。LEED 分析器的另一种形式是在球形栅网前加法拉第杯, 测量背射电子强度。法拉第杯由机械或步进控制在各方位上移动。它的接收灵敏度高, 但操作不方便, 速度慢。第三种形式是将隧道倍增管阵列板和电阻板, 或其它形式的摄象增强接收系统装在超高真空室中, 直接测量衍射束强度。也可用示波器或投影荧光屏做外显示^[2]。图1(b)为其中一种结构示意图。这类系统常采用很小的人射束流 (~nA), 并进行快速测量。这有利于研究易受电子束破坏的表面, 但要求很好地屏蔽电磁场。

LEED 图象实际上是相干区图象的叠加。为了尽可能加大相干区,希望电子束的平行度好,能量分散小。在上述第一、二种形式的 LEED 系统中采用的低能电子枪,一般束流 I_p 为 $0.1-10\mu A$,束斑为 $1-0.2mm$,相干长度 $L \sim 100\text{ \AA}$ 。新发展的磁聚焦电子枪的相干长度可大于 1000 \AA 。

三、表面有序二维结构的研究

1. 表面二维周期结构和命名法

LEED 研究的表面几乎都具有平行于表面的二维对称性。如果表面所显示的二维晶胞不同于由单晶截断所预期的晶胞结构(下称原晶胞结构),就称为超晶格。表面结构的名称是相对于原晶胞结构而确定的,在伍德(Wood)命名法^[4]中采用以下表示:

$$H(hkl)-(m \times n)R\alpha^0-A, \quad (1)$$

式中 $H(hkl)$ 表示衬底材料及其晶面,第二个符号表示超晶格晶胞基矢的长度分别为原晶胞的 m 和 n 倍, $R\alpha^0$ 表示晶胞相对于原晶胞转 α 度, A 表示吸附剂的化学成分。有心的二维结构写作 $C(m \times n)R\alpha^0$ 。有序台阶表面可通过平台的宽度和取向来表示。

2. 低能电子衍射图象

由于电子枪和检测器离样品很远,可将单能电子入射波和弹性散射波看成平面波。仅根据清洁完整有序表面的二维平移对称性就可由薛定谔方程得出在晶体外面的散射波为

$$\begin{aligned} \psi_s(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{g}} \beta_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{K}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r}), \\ \mathbf{K}_{\mathbf{g}} &= [\mathbf{k}_{0x} + \mathbf{g}_x, \mathbf{k}_{0y} + \mathbf{g}_y, \\ &\quad -(2E - |\mathbf{k}_{011} + \mathbf{g}|^2)^{1/2}], \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\beta_{\mathbf{g}}$ 是常数, \mathbf{k}_0 和 $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}$ 分别为入射和反射波矢,见图 2(b)。 \mathbf{k}_{011} 是平行于表面的 \mathbf{k}_0 分量,垂直入射时, $\mathbf{k}_{011} = 0$ 。 \mathbf{g} 为倒格矢,它满足:

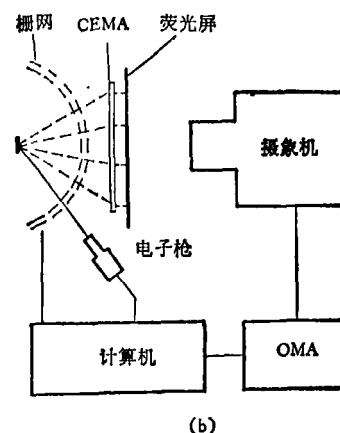


图 1 低能电子衍射装置示意图

(a) 后加速显示型 LEED; (b) 采用通道电子倍增器阵列的 LEED 系统。由光学多道分析器将视频信号数字化,并由计算机控制整个测试系统

$$\begin{aligned} \mathbf{g} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi; \\ \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi. \end{aligned} \quad (3)$$

此式即为衍射的劳厄条件,式中 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 为正格子基矢。因此,不管详细的散射机制如何,衍射波场具有一系列间断束的形式,每个束的动量对应于不同的 $(\mathbf{k}_{011} + \mathbf{g})$ 值,束的方向由 $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}$ 决定。 $|\mathbf{k}_{011} + \mathbf{g}|^2 \geq 2E$ 时,波在表面外几个原子单位距离就衰减到零了,不会出现在荧光屏上。电子能量越高,荧光屏上的衍射亮斑越多。对于给定的 \mathbf{k}_{011} 和 E 值, \mathbf{g} 决定了衍射图象,如图 2(b) 所示。可采用厄瓦尔德球直观地确定衍射方向。作一矢量 \mathbf{CO} , 令长度等于 $1/\lambda$, 其方向为入射电子波方向。以 C 为中心作一球面,称为厄瓦尔德球。将晶体置于中心 C , 以 \mathbf{CO} 的终点 O 当作二维倒格子的原点(二维倒格子平面与正晶格平面平行),通过二维倒格子的各点作垂线(常称为倒易杆)垂直于晶体表面,与厄瓦尔德球相交,由图 2(c) 知,中心与交点的连线方向为衍射方向。如表面具台阶结构,作倒易杆垂直于平台,如图 3(b)。若把荧光屏做成球面形,置样品于球心,衍射图象就给出倒格子的直接象。由于 $\mathbf{g} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B}$ (\mathbf{A} 和 \mathbf{B} 为倒格子基矢),衍射斑被称为 (h, k) 束,如图 2(a) 和 (c) 中标注。二维超晶格的倒格子晶胞比原倒格子晶胞小,因而会在 LEED 图象中引起附加的“分数”亮斑。

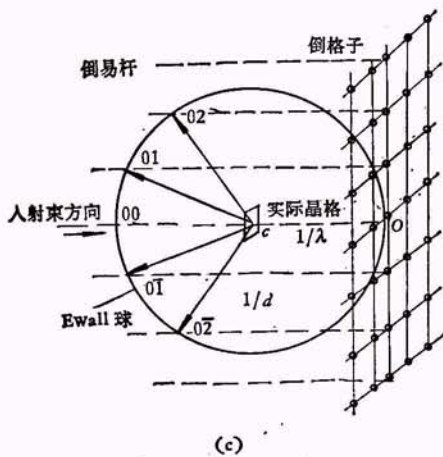
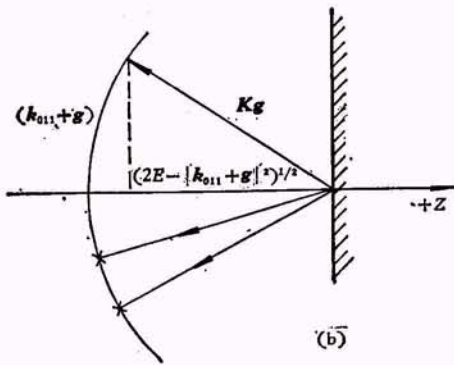
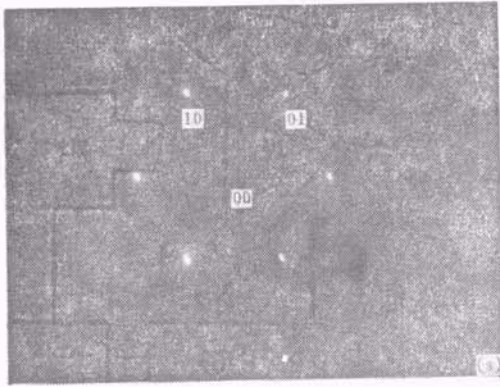


图2 衍射束和 LEED 图象的显示关系

- (a) Pt(111) 的 LEED 照片(00)束被样品遮挡;
- (b) $(k_{011} + g)$ 和 E 决定衍射束;
- (c) 电子束垂直入射时由厄瓦尔德球和二维倒晶格确定衍射图的方法

3. 由 LEED 图象研究二维结构

一般情形下,如实验上测定了上述衍射图样,就可以按一般X衍射分析方法导出表面二维超格子晶胞的大小、形状和相对衬底的取向。但对于大网格和非完整表面,还需仔细考虑其

它因素。

在重构表面和不同的衬底——原子或分子吸附系统中,几乎各种可设想的简单超晶格结构都观察到了^[5,6]。吸附剂密度通常与超晶格之间有简单的关系。例如每四个表面 Ni 原子有一个氧原子时(1/4单层),出现(2 × 2)衍射图。氧的密度增加一倍时为 C(2 × 2) 结构。虽然不能由所观察的 LEED 图象预言精确的衬底-吸附剂的键长和键角,但从 O—O 之间的距离,有序结构出现的条件如有序至无序的相变温度的测量中,可以对衬底与吸附剂之间以及吸附剂与吸附剂之间的作用力提供有用的知识。

四、低能电子衍射的运动学理论及其应用

1. 运动学理论

为了确定表面原子的三维位置,表面区域各层之间的距离和相邻原子的键角等需要多于二维的信息,这就要研究衍射斑的形状(角分布)和 LEED 强度谱,进行相应的理论分析。表面结晶学的理论方法有运动学理论和动力学理论。运动学理论的基础是假设离子芯的散射很弱,只有一小部分电子在表面中受到一次散射,二次散射可忽略。故该理论又被称为“一级微扰”或“单散射”理论(考虑多散射的理论称为动力学理论,或多散射理论)。尽管这个模型过于简化,它仍然有助于定性地了解电子衍射实验中的许多特点。

设平面中在 a 方向有 M_1 排晶胞,在 b 方向有 M_2 排晶胞,每个晶胞中有 N 个原子。二维晶格中第 m 个晶胞的原点位于 $m_1 a + m_2 b$,此晶胞中第 n 个原子相对于晶胞原点的位置为 r_n 。像 X 衍射分析一样,考虑不同原子散射波的相位,整个二维晶格总散射波强度为

$$I(K) = A^2 F^2 \frac{\sin^2 [(1/2)M_1 K \cdot a]}{\sin^2 [(1/2)K \cdot a]} \cdot \frac{\sin^2 [(1/2)M_2 K \cdot b]}{\sin^2 [(1/2)K \cdot b]} = A^2 F^2 S(K), \quad (4)$$

式中散射矢量 $K = K_g - k_0$, $S(K)$ 为干涉

函数,它的最大值发生在 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}$ 和 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}$ 均为 2π 的整数倍时,也即满足(3)式的二维劳厄条件。此时衍射斑点应为最亮。而

$$F = \sum_{n=0}^{N-1} f_n \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (5)$$

为晶胞的结构因子, f_n 是第 n 个原子的散射因子。 F 能影响衍射亮斑的强弱,甚至会使一些亮斑不出现。实验发现,改变入射电子能量对衍射斑亮度有很强的调制作用,这表明低能电子衍射不是一个纯二维问题。然而,由于垂直于表面方向晶胞数 M , 很小,不足以确立第三劳厄条件,一般将晶格仍看作是二维的,而每个晶胞是三维的,晶胞的高度相当于电子的穿透深度。

2. LEED 运动学理论在表面结构研究中的应用

除了固体氩(100)面^[1]等个别情形外,LEED 运动学理论通常不能解释所测量的 LEED $I-V$ 强度谱。已做出许多理论来修正或改进运动学理论,如用量子力学方法计算电子波与晶格势场的作用,求出散射因子 f_n , 或采用平均还原法^[9]将若干实验曲线与理论结合起来“过滤”掉多散射因素,或做 $I-V$ 曲线的傅里叶变换^[9]及退卷积,以消去运动学中的结构因子,……。这些改进办法曾成功地处理了一些最简单的表面结构,但还不能处理较复杂的问题。

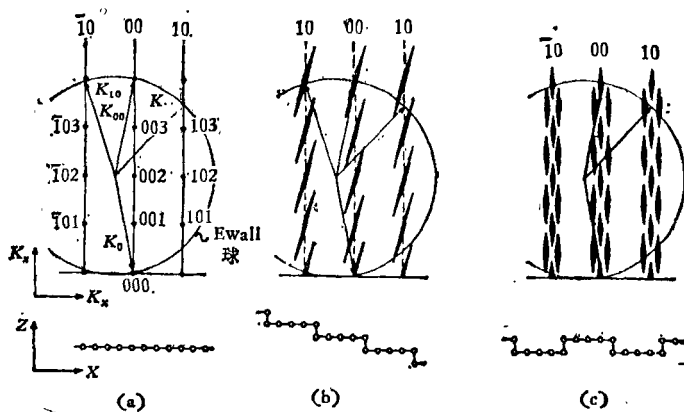


图3 平滑表面和两种台阶表面的倒空间和厄瓦尔德球(k_0 表示入射波矢, k_{00} , k_{10} 和 k_{10} 为衍射束波矢)

(a) 平滑平面; (b) 单调规则台阶表面; (c) 双层规则台阶表面

物理

LEED 运动学理论主要用于大网格^[10]和表面缺陷结构特性^[11],以及表面热动力学和运动学^[12]的研究。

表面缺陷对表面上的吸附、催化反应、外延生长和器件原理等有重要影响。一些缺陷,如填隙、空位和替代原子等点缺陷,及部分孪晶和多面体等是体缺陷在表面上的反映。另一些缺陷,如表面上的原子链、畴和岛等是表面特征缺陷。点缺陷的主要影响是增强了本底,其它缺陷会使衍射亮斑拉长或分裂,也可能形成衍射环。考虑到这些缺陷通常涉及几层原子平面,且衍射亮斑宽度与原子团的平均距离成反比,因此需要研究衍射斑亮度的角分布和强度特性。例如图3表示一些台阶表面的倒空间和厄瓦尔德球。由亮斑随能量的变化可推出台阶的高度、取向和分布状况。

五、低能电子衍射的动力学理论

为确定原子的三维平衡位置,需要研究 LEED 强度谱。由于多散射的结果,LEED $I-V$ 谱远比运动学理论预言的情形要复杂。低能电子的多散射不是一个小量,在理论上不易表示。现在有若干理论方法,它们包括:准动力学理论(层间多散射,层内单散射);^[13]叠代动力学理论[如重整化前向散射法(即 RFS 法)^[14]和逆散射微扰法(即 RSP 法)^[15]];完全动力学理论^[14](如 Beeby 矩阵逆法、双层法和布洛赫波法);自旋极化的 LEED 理论^[16](包括与自旋有关的效应);无序表面的 LEED 理论^[17]。上述理论依顺序逐渐复杂,精度也逐步提高,但每种方法都有一定限制,需要根据可靠性、收敛速度和计算能力进行选择。

实用多散射理论^[14,18]中将晶体表面看作是平行于表面的原子层的堆积,并选择 muffin-tin 位势近似。衍射波强度的计算一般分为三步:先考虑由一个个原子的

物理

散射,再计算单个原子层的散射和原子层之间的多散射。

1. 原子的散射和相移

在球形对称的原子情形,通过对入射电子遇到一个孤立 muffin-tin 球时所满足的薛定谔方程的积分来求出一组相移 δ_l 。用它们描述原子的散射特性,也即用嵌在常位势中的、具有特性 δ_l 的点散射体有效地代替了原子,从而在 LEED 理论中不再显含原子的波函数和位势函数。这是一个多体问题,位势包括静电势,电子-原子相互作用的交换关联效应和相邻原子的影响。由于原子对低能电子的散射截面大,不能采用玻恩近似,而要由第一原理得出。通常分开来计算 δ_l ,并作为初始数据输入。

2. 单原子层的多散射

低能电子波入射到多于一个原子的平面上时,遇到的主要问题是由一个离子芯散射的电子波可能再被散射,……。已有几种办法处理这种多散射效应。Pendry 修正的 Beeby 方法是假设一个原子散射的波正比于入射波和来自其它离子芯的散射波振幅,并进行自洽运算从而对多散射精确求和,以产生原子层的散射矩阵。结果给出通过单原子层的衍射波振幅为

$$V_{g'}^+ = \sum_g (I_{g'g} + M_{g'g}^{++})U_g^+ + M_{g'g}^{+-}U_g^-, \quad (6)$$

$$V_{g'}^- = \sum_g M_{g'g}^{-+}U_g^+ + U_g^- + (I_{g'g} + M_{g'g}^{--})U_g^-,$$

式中 U_g 为入射平面波振幅, I 为单位矩阵,表示电子未经散射而直接通过原子层的部分。 M^{++} 和 M^{--} 为透射矩阵, M^{+-} 和 M^{-+} 为反射矩阵,见图4。例如,对于布拉维格子单层, $T = 0K$ 时,它们为

$$M_{g'g}^{\pm\pm} = \frac{8\pi^2 i}{|K_g^\pm| A K_{g'z}^{\pm/2}} \sum_{l'm'k'} \exp(iK_g^\pm \cdot r_k - iK_{g'}^\pm \cdot r_{k'}) \times [i^l (-1)^m Y_{l-m}(Q(K_g^\pm))] (1-X)_{lmk,l'm'k'}^{-1} \times [i^{-l'} Y_{l'm'}(Q(K_{g'}^\pm))] \exp[i\delta_{l'}(k')] \times \sin[\delta_{l'}(k')], \quad (7)$$

式中 A 为二维晶胞面积, l 和 m 为角动量量子数, Q 和 k 分别为散射矢量 K_g 的角坐标和大

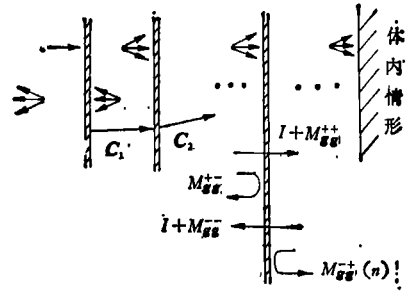


图4 原子层之间的波场分解为前向和背向传输束 $a_{\vec{r}}$ 。在头几层之后原子层变为典型的体层。 $I + M^{++}$ 和 $I + M^{--}$ 为单层的透射矩阵, M^{+-} 和 M^{-+} 为相应层的反射矩阵

小, X 是与 δ_l 和原子位置有关的矩阵。

对于非布拉维二维晶胞的层结构、靠得很近的不共平面原子层和吸附层等问题,需要采用组合空间法等来计算 $M^{\pm\pm}$ 。

3. 层间多散射

这里简述布洛赫方法。假设原子层之间的电子-固体相互作用势为常数,层间的 LEED 可用一组平面波来表示(每个衍射束相应于一束平面波)。平面波被每个原子层散射若干次,单层的散射特性已由(7)式确定。在深入表面几层的衬底中,原子层排列具有垂直于表面的周期性,可应用布洛赫理论和已发展的能带计算方法决定电子的本征函数,然后通过表面区域的几个原子层,与表面外条件(一个入射束和一组反射束)匹配,以得出反射束的强度。

一个简单的情形是,如果表面势垒没有平行于表面的结构,当入射波振幅为 a_0^+ 时,可用未知的 R 矩阵表示反射波振幅 a_0^- :

$$a_0^- = \{Q^{III}(1) + Q^{IV}(1)[1 - R(1)Q^{II}(1)]^{-1} \times R(1)Q^I(1)\} a_0^+, \quad (8)$$

$$R(0) = \{Q^{III}(1) + Q^{IV}(1)[1 - R(1)Q^{II}(1)]^{-1} \times R(1)Q^I(1)\}, \quad (9)$$

式中

$$Q_{g'g}^{I,g}(n) = [I + M^{++}(n)]_{g'g} \times \exp\left[i\left(K_g^+ \cdot \frac{1}{2} C_{n-1} + K_{g'}^+ \cdot \frac{1}{2} C_n\right)\right],$$

$$Q_{g'g}^{II,g}(n) = M_{g'g}^{+-}(n)$$

$$\begin{aligned} & \times \exp \left[i \left(-\mathbf{K}_{\sigma}^{-} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}_n + \mathbf{K}_{\sigma'}^{+} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}_n \right) \right], \\ Q_{\sigma'\sigma}^{II}(n) &= M_{\sigma'\sigma}^{-}(n) \\ & \times \exp \left[i \left(-\mathbf{K}_{\sigma'}^{-} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}_{n-1} + \mathbf{K}_{\sigma}^{+} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}_{n-1} \right) \right], \\ Q_{\sigma'\sigma}^{IV}(n) &= [I + M^{-}(n)]_{\sigma'\sigma} \\ & \times \exp \left[i \left(-\mathbf{K}_{\sigma}^{-} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}_n - \mathbf{K}_{\sigma'}^{-} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}_{n-1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

在(8)式的括号中, 第一项为第一层的直接反射, 第二项是由第一层的透射和随后在第一层和晶体其它部分之间的多散射给出的. 同样可以用 $R(2)$ 和 $Q(2)$ 表示 $R(1) \cdots$, 在体内则可利用已知的布洛赫波 $b_{\sigma\mathbf{k}}(\mathbf{k})$ 给出 $R(\text{体})$,

$$R_{\sigma'\sigma}(\text{理想体}) = \sum_{\mathbf{k}} b_{\sigma\mathbf{k}}^{+}(\mathbf{k})(B^{-1})_{\mathbf{k}\sigma'} \quad (11)$$

其中 σ 表示体情形, \mathbf{k} 表示 n 个 Bloch 波, $B_{\sigma\mathbf{k}} = b_{\sigma\mathbf{k}}^{+}(\mathbf{k})$. 事实上, 在一二个单原子层下面就很接近于理想的体结构了. 因此, 可采用已知的 $R(\text{体})$ 逐层导出 $R(n)$ 和 a_n , 最后得到反射束强度 $I \propto |a_0^{-1}|^2$.

4. 表面结晶学的发展

表面结构中的原子位置是通过将 LEED 实验 $I-V$ 曲线(不同束、不同角度)与各种结构模型的动力学计算结果对比后得出的. 例如清洁石墨中碳原子层是 ABAB \cdots 堆积的, 图 5 表示 LEED (10) 束在最表层纵向弛豫或横向位移时的强度谱计算结果, 与实验 $I-V$ 谱比较表明, 石墨(0001)表面结构保持体终端, 只有第一

背键收缩了 0.05 \AA ^[19].

现在 LEED 动力学计算的能力已扩大到可对每个二维晶胞有 6 个原子, 有时每个晶胞有 10 个原子的表面系统进行计算, 它们包括清洁表面弛豫或重构, 表面吸附及吸入, 表面起皱等结构. 确定表面原子三维坐标的精度一般不低于 0.03 \AA , 个别情形可达 0.01 \AA .

六、结束语

LEED 对表面结构研究的进展表明, 为了进行完整的说明, 整个倒空间, 即在不同能量下所有亮斑的分布、强度、形状和亮斑之间的本底状态, 都应已知, 并加以利用. 亮斑的分裂总是由超结构的变化引起, 它反比于某种原子组合的平均距离. 斑点的形状或其半宽度反映了相干范围, 给出有关规则原子排列的平均尺寸的信息. 本底强度则与点缺陷有关. 事实上, 表面的非弹性散射过程也会在本底中引起特征结构, 这属于 ILEED 范围^[20], 本文不作讨论. 最后, 有关亮斑的强度、形状和本底与电压的关系的研究大大增加了 LEED 研究的定量程度. 动力学或多散射理论是表面结晶学发展的基础. 然而, 对于大晶胞和非完整表面结构(特别是表面特有的缺陷), 运动学理论、修正运动学理论和准动力学理论起着重要作用. 此外, 自旋极化 LEED (即 PLEED) 在研究自旋-轨道效应和磁表面结构方面已取得相当大的进展.

参 考 文 献

- [1] C. J. Davisson et al., *Nature*, **119** (1927), 558; *Phys. Rev.*, **30** (1927), 705.
- [2] E. Lang et al., *Appl. Phys.*, **19** (1979), 287; P. C. Stair, *Rev. Sci. Instrum.*, **51** (1980), 132.
- [3] J. A. Strozier, Jr. et al., in "Surface Physics of Materials", Ed. J. M. Blakeley, New York, Academic Press, (1975).
- [4] E. A. Wood, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 1306.
- [5] 蒋平、董树忠、王迅, *真空科学与技术*, **1**(1983), 42.
- [6] G. A. Somorjai et al., *Structure and Bonding*, Vol. 38, Ed. J. D. Dunitz et al., Springer, Berlin, New York, (1979).

(下转第 608 页)

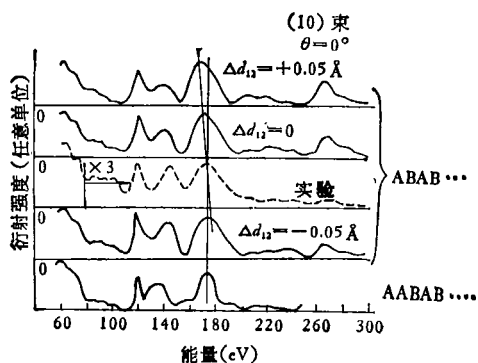


图 5 法向入射时 $C(0001)$ 表面(10)束的 LEED 强度谱. 虚线由实验测量, 实线为理论结果. Δd_{12} 表示顶层间距的变化