

光 电 子 衍 射

黄 绮 唐 景 昌

(中国科学院物理研究所) (浙江大学物理系)

六十年代末,由于超高真空条件的获得,使低能电子衍射仪 (LEED) 逐渐发展成为实用的表面结构分析手段^[1]. 在理论上,几种 LEED 的动力学理论也相继出现^[2-4]. 利用 LEED 实验与理论计算的比较,可以决定长程有序表面结构,但对无序表面结构测定,LEED 则无能为力.

七十年代中期开始,人们着手寻找一种新的表面结构分析方法,这种方法以 LEED 为基础,又弥补了它的不足. LEED 的入射电子源是非相干源,如果用单色光激发表面层内原子,使之发射光电子,则这种光电子是相干电子源. 光电子在固体中的衍射过程与 LEED 一样,分析光电子的衍射谱而获得表面原子结构信息的方法称为光电子衍射 (photoelectron diffraction, 简称 PhD). 1974 年 A. Liebsch 指出^[5],从吸附原子的局域能级发射的光电子角分布,主要由吸附位置及键轨道对称性所决定,且可利用 LEED 的理论方法来描述末态的光电子. 与此同时,同步辐射已经广泛用作频率连续可调的单色光源,这为 PhD 技术提供了基本条件.

1978 年 D. Shirley 等人,利用同步辐射完成了第一个大能量范围的光电子衍射实验^[6]. 与此同时, S. Y. Tong 等人发表了 PhD 理论,成功地解释了 Shirley 等人的实验结果^[7],从而 PhD 被一致公认为一种新的表面结构分析方法.

本文介绍 PhD 的一般概念,实验方法以及基本理论,举例说明其运用范围和已经取得的成就及进展.

一、光电子衍射的一般概念

图 1 是 PhD 的示意图. 能量为 $h\nu$, 极角和方位角分别为 θ_p , ϕ_p 的光子入射到样品上,如吸附 Se 原子的 Ni(001) 晶面. 光子激发 Se 原子的结合能为 E_B 的电子,使之逸出,其出射极角和方位角分别为 θ_e 和 ϕ_e . 光电子动能为

$$E_k = h\nu - E_B. \quad (1)$$

有两种模式来研究光电子. 第一种模式显

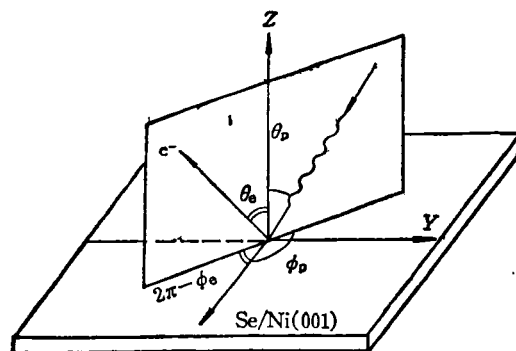


图 1 PhD 示意图

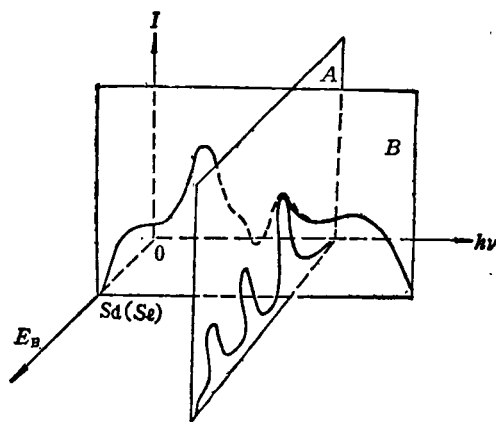


图 2 两种研究光电子谱的模式

示在图 2 中的 A 平面上。这种模式中光子能量固定, 测量不同动能 E_k 的光电子强度, 这就是通常的光电子谱。第二种模式显示在图 2 中的 B 平面上。测量某固定的光子能级(如 Se 3d) 所发射的光电子强度随入射光子能量的变化。根据 (1) 式, Se 3d 光电子能量随入射光子能量而变化, 因此这是一种具有 LEED 类型的 $I-V$ 曲线, 常称做 PhD 的强度-能量曲线。这是本文要讨论的光电子衍射。当出射光电子极角 $\theta_e = 0^\circ$ 时, 称为法向光电子衍射 (normal photoelectron Diffraction, 简称 NPD); 当 $\theta_e \neq 0$ 时, 称为斜发射光电子衍射 (off-normal photoelectron diffraction, 简称 ONPD)。

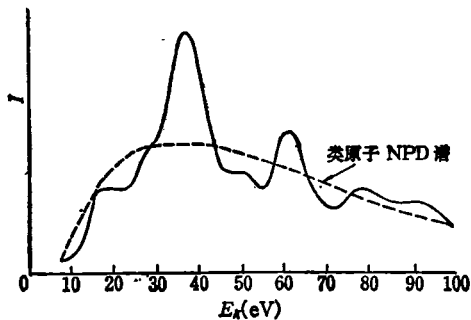


图 3 $C(2 \times 2)$ Na/Ni(001) 系统的 NPD 谱 ($\theta_e = 0^\circ$; $\phi_e = 0^\circ$)

光电子衍射谱的主要特征可以从图 3 中 Na/Ni(001) 的 Na(2p) 光电子的 NPD 谱(实线)与 Na 原子 2p 轨道的光电子的 NPD(虚线)比较得出: Na/Ni(001) 的 NPD 谱显现出强烈的振荡特性, 这是晶体对光电子的衍射效应。为说明这点, 在图 4 中形象地画出了具有

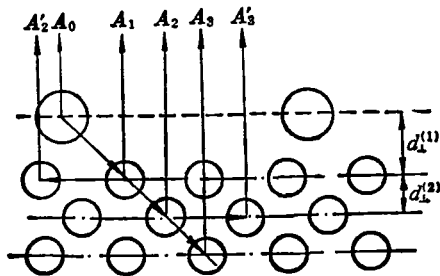


图 4 光电子在晶体中的散射示意图

代表性的各种类型的散射路径。设某吸附原子受光激发后, 以球面波的形式发射光电子, 其中一部分直接向上发射, 到达真空中, 振幅为 A_0 ; 向下发射的光电子, 经过一次散射, 一部分以背散射的形式进入真空, 振幅为 A_1 , 余下部分继续向前散射, 直到发生第二次背散射……, 这种过程原则上是无穷尽的, 称为电子在晶体中的多次相干散射, 其总振幅为

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (2)$$

显然 A_1 与 A_0 之间的相位差与电子动能 E_k 及层间 $d_1^{(1)}$ 有关; A_2 与 A_0 的相位差与 E_k 及 $(d_1^{(1)} + d_2^{(2)})$ 有关; 以此类推, 可以得出总的光电子振幅与 E_k 及各个 $d_i^{(i)}$ 的关系。因此, 当 E_k 连续变化时, A 显现强烈的振荡特性(如图 3 所示), 这就是 NPD 谱的直观解释。由此可见, 在晶体中受到多次散射的光电子, 携带了丰富的晶体结构信息。光电子能量在几千电子伏特以下, 它在晶体中的平均自由程只有几十埃, 这使 PhD 成为表面结构分析的有用方法。

二、实验方法

如前面所述, 光电子衍射实验是以同步辐射源和角分辨光电子谱技术为基础的。

为了满足实验的灵活性, 我们必须能够改变光子相对于样品的偏振方向和坡印庭矢量的方向以及电子发射方向与样品法线的关系。如果样品是单晶, 还需改变晶轴的取向。由图 1 可知, 光束矢量取向可由沿两个正交轴旋转晶体来控制; 电子发射方向的选择由旋转在真空室内能量分析器的空间取向来实现。按照一般角分辨光电子谱实验的通例, 在其系统上都附有其它表面分析仪器, 如俄歇电子能谱 (AES) 和低能电子衍射 (LEED) 等。

在一般实验室难于开展这一研究的主要困难是同步辐射源的问题。对于光电子衍射, 光子能量范围是从真空紫外到软 X 射线, 连续可调。因此, 单色器的选择是关键。目前用于光电子衍射的一种单色器是称为 Grasshopper 型的, 其光谱区为 32—1500eV。谱区很宽, 但其能

量分辨为 $\Delta E = 1.8 \times 10^{-2} E^2/n$, 当光栅条数一定时, 分辨将随能量的增加而迅速下降, 因而还不能完全满足实验要求. 在美国若干同步辐射实验室已经有了新的设计.

三、理 论

考虑电磁辐射与晶体的相互作用系统, 其总哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}) + e\phi, \quad (3)$$

其中 \mathbf{p} 为电子动量, $V(\mathbf{r})$ 是晶体势, \mathbf{A} 和 ϕ 分别为电磁辐射的矢势和标势. 利用洛伦兹规范, 令 $\phi = 0$, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, 再忽略 $\left(\frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2$ 项, 可得

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}, \quad (4)$$

记为

$$H = H_0 + H_1, \quad (5)$$

$$H_0 = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}), \quad (6)$$

$$H_1 = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (7)$$

解系统的薛定谔方程

$$H\psi = E\psi, \quad (8)$$

引用晶体中的单电子格林函数, 接收器中位矢为 \mathbf{R} 的光电子的总波函数可写为

$$\psi(\mathbf{R}) = \int G(\mathbf{R} - \mathbf{r}) H_1 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9)$$

其中 $\psi_i(\mathbf{r})$ 是晶体中电子的初态波函数, H_1 是相互作用哈密顿量, H_1 对 $\psi_i(\mathbf{r})$ 作用的结果激发出光电子. 单电子格林函数 $G_0(\mathbf{R} - \mathbf{r})$ 描述晶体中位于 \mathbf{r} 处的光电子, 传播到位于 \mathbf{R} 处的接收器的过程, 这个过程包括所有可能的散射路程. 参考 LEED 的理论方法^[3], 用自由电子的传播子 G_0 和描述散射过程的 T 算符表示 $G(\mathbf{R} - \mathbf{r})$,

$$G = G_0 + G_0 T G_0, \quad (10)$$

其中

$$G_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

$$\times \int d^3K \frac{e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}}{E - \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - \Sigma(E)}, \quad (11)$$

$\Sigma = \Sigma(E)$ 是固体中电子的自能, 单电子格林函数 G 又满足如下的 Dyson 方程:

$$G = G_0 + G_0 V G, \quad (12)$$

其中 $V = V(\mathbf{r})$ 是晶体势. 由 (10) 式和 (12) 式, 求得 T 算符与势场 V 之间的关系:

$$T = V + V G_0 V + V G_0 V G_0 V + \dots, \quad (13)$$

晶体势可表示为

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}, \quad (14)$$

式中 α 表示晶体中的各个原子的位置, (14) 式表示整个晶体势等于各原子势 v_{α} 之和. 由 (13) 式和 (14) 式, 可以用原子势来表示原子散射算符:

$$t_{\alpha} = v_{\alpha} + v_{\alpha} G_0 v_{\alpha} + v_{\alpha} G_0 v_{\alpha} G_0 v_{\alpha} + \dots, \quad (15)$$

于是整个晶体的 T 算符可表示为

$$T = \sum_{\alpha} t_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} t_{\alpha'} G_0 t_{\alpha} + \dots, \quad (16)$$

出射光电子的总波函数 $\psi(\mathbf{R})$ 可用原子散射算符 t_{α} 和自由电子传播子 G_0 来表示,

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{R}) = & \int d^3r G_0(\mathbf{R} - \mathbf{r}) H_1 \psi_i(\mathbf{r}) \\ & + \sum_{\alpha} \iint d^3r d^3r_1 G_0(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) t_{\alpha}(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) H_1 \psi_i(\mathbf{r}) + \dots. \end{aligned} \quad (17)$$

(17) 式中各项物理意义是: 第一项是光子在晶体中 \mathbf{r} 处激发光电子, 然后直接传播到 \mathbf{R} 处, $H_1 \psi_i(\mathbf{r})$ 代表激发态, $G_0(\mathbf{R} - \mathbf{r})$ 是传播子. 第二项表示光电子通过 $G_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})$ 从 \mathbf{r} 传播

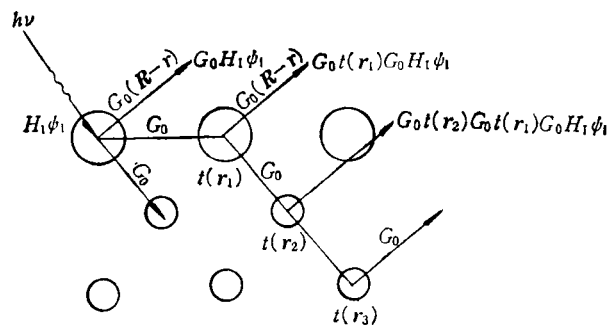


图 5 包括在光电子总波函数中的各个过程

到 r_1 处,接着被原子散射[由 $t_o(r_1)$ 表示],再通过 $G_o(R - r_1)$ 从 r_1 传播到 R ,这一项称为单次散射项。后面还有各种多次散射项。通常将 LEED 用来计算 PhD 的散射过程,这是因为 PhD 的过程可分为两阶段: 第一阶段是光子激发原子,产生光电子;第二阶段是光电子在晶体中的 LEED 过程。图 5 形象地描绘了整个过程,关于详细的理论推导,请参阅文献[7]。

四、利用 PhD 研究固体表面结构

1. 利用 NPD 决定吸附系统的结构

1978 年, D. Shirley 等人完成了系统 $P(2 \times 2)$ Se-Ni(001) 的 NPD 强度测量^[8]; 1979 年, S. Y. Tong 等人对此实验作了理论分析^[9]。理论和实验比较说明,在假设的顶位、桥位及四度穴位中,以 $d_{\perp}^{\text{Se-Ni}} = 1.55 \text{ \AA}$ 的四度穴位最符合实际情况,而且与 LEED 结果^[10] 完全一致(见图 6)。

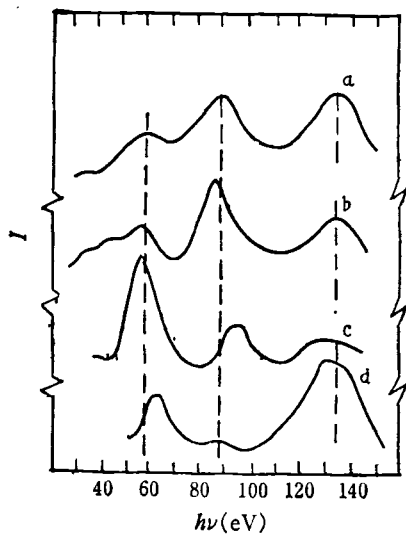


图 6 $P(2 \times 2)$ Se-Ni(001) 的 NPD 实验及理论曲线的比较
a 为实验 NPD; b 为计算 NPD; c 为 LEED(00) 束;
d 为 LEED(01) 束

近年来,利用此方法已经研究了若干吸附系统,重要的进展之一是,运用 NPD 处理无序吸附系统和共吸附系统。这是 NPD 能否与 LEED 及 SEXAFS (表面扩展吸收精细结构) 等技术竞争,而且具有生命力的重要方面。

1982 年,在黄绮等的研究工作中^[11],包括了对无序吸附 Se-Ni(111) 系统的研究。在覆盖度较小 ($\theta \leq 0.25$) 的情况下,吸附原子间相互作用微弱,无序吸附原子可以与退火后的 $P(2 \times 2)$ 结构具有相同的吸附位。利用 NPD 可做无序系统的研究的物理实质(可从下节中得到说明)。

2. 利用方位角描绘 (ϕ -plot) 决定吸附分子取向及吸附位

如果固定入射光的能量及取向,只改变光电子的接收方位角,则可以得到具有某种对称性的光电子强度随 ϕ 角的变化图谱。这种实验可以不用同步辐射源,可在一般实验室内实现。

研究 $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的系统^[12] 所得到的最有价值的结果是:由于光电子在层内和层间散射各异,方位角发射的各向异性表现在它对碘原子在 $\text{Ag}(111)$ 面上的吸附位的极大的灵敏度上,它可用以区别在 fcc 型晶体(111)面上的两种三度吸附穴位(即所谓的 vacancy blow 的三度穴位),理论吸附距

$$d_{\perp} = 2.339 \text{ \AA}$$

与实验符合最好,这是在 LEED 实验中还做不到的,见图 7。

在 $\text{NH}_3\text{-Ni}(111)$ 系统中^[13],光电子衍射

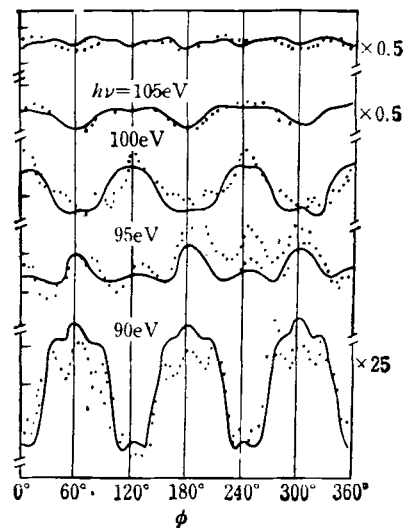


图 7 $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ I 三度吸附位,
 $d_{\perp} = 2.339 \text{ \AA}$ 的理论(实线)与实验的比较

的 ϕ -plot 实验证明, 当 $\theta \leq 0.3$ 时, NH_3 层内的长程有序吸附对多重散射贡献较小, 虽然 NH_3 的 $1c$ 轨道具有各向异性, 但 ϕ -plot 的各向异性主要来源于 $1c$ 轨道发射的直接相干及在 NH_3 层内的终态散射, 用 ϕ -plot 确定了 NH_3 在 $\text{Ni}(111)$ 上 H-N 键的取向。

可见, 利用 ϕ -plot 可以进行若干吸附对称性和吸附位的分析, 但用于确定 d_{\perp} 的精度较差。

3. 利用 ONPD 研究吸附系统的结构

1982 年, 唐景昌等人对 ONPD 做了系统研究^[4], 对 $\text{C}(2 \times 2)\text{Se-Ni}(001)$ 系统研究证明, NPD 的结论即 $d_{\perp} = 1.55 \text{ \AA}$ 的四度穴位是正确的, 否定了 LEED 的 $d_{\perp} = 1.45 \text{ \AA}$ 的结果。

ONPD 可以作为光电子衍射分析的自验手段。例如, 在 NPD 情况, 有时会出现几个理论模型之间的偶然重合: $\text{C}(2 \times 2)\text{Se-Ni}(001)$ 的四度穴位 ($d_{\perp} = 1.55 \text{ \AA}$) 与顶位 ($d_{\perp} = 2.34 \text{ \AA}$) 的计算曲线非常相似, 我们不能断定哪种模型是正确的, 但计算了 $\theta = 15^\circ$ 的两种模型, 发现在 $E_k = 8.8 \text{ eV}$ 处, 顶位曲线分裂成两个峰, 与实验结果不符, 从而否定了顶位模型。

应指出的是, ONPD 破坏了系统的对称性, $I-V$ 曲线的振幅随 θ 增大而降低, 因此实验工作有一定困难, 理论计算精度也降低, 一般认为 θ 不宜大于 15° 。

4. NPD 谱的傅里叶变换

前面讲的 PhD 方法都是属于表面结构的“间接分析方法”。在决定表面结构时, 理论上假定一系列模型, 计算时多次改变参数 d_{\perp} , 与实验结果比较, 从而求得正确的结构。1981 年, Shirley 等和 Tong 等人尝试对 NPD 谱直接进行傅里叶变换, 根据傅里叶变换峰位, 直接定出表面结构常数。此方法仍在研究之中。

五、PhD 与 LEED、SEXAFS 的比较

1. PhD 与 LEED 相比较

两者的共同点是均为研究电子与晶体表面、吸附层之间的多次散射, 获得结构信息。两者的差别在于: LEED 的电子波是单色平面

波, 相位无关, 而 PhD 的电子波是由光电子发射产生的球面波, 相位相干。两者互为时间反演过程, 可将 PhD 的终态看作若干 LEED 束的相干叠加, 即进行部分角平均, 从而减少了多次散射的影响, 因而有可能用简单的傅里叶变换做理论处理。此外, 在 PhD 实验中给出局域在特定原子类别的光发射的原子结构信息, 因此可以用于处理无序或短程有序系统。

2. PhD 与 SEXAFS 相比较

两者的共同点是具有相同的单色球面波, 相位相干, 局域于特定原子类别。两者的差别在于: SEXAFS 的终态干涉发生在被激发原子上, 谱结构决定于相移, 相移和 θ 无关。由于被激发原子附近势的不确定性, 给 SEXAFS 分析带来困难。PhD 的相干过程产生在直接发射和散射波之间, 由于直接发射及散射波均经受相同的中心原子位移, 相移与 θ 有关。因此人们称 SEXAFS 是角积分技术, 而 PhD 是角微分技术。

由以上分析可以看出, 在表面结构分析方面, PhD 兼有 LEED 和 SEXAFS 的某些优点, 应引起重视。

参 考 文 献

- [1] F. Jona, *Surface Science*, **68** (1977), 204.
- [2] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London, (1974).
- [3] S. Y. Tong, *Prog. Surf. Sci.*, **7** (1975), 1.
- [4] M. A. Van Hove et al., *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [5] A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.*, **32** (1974), 1203.
- [6] S. D. Kevan et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41** (1978), 1565.
- [7] C. H. Li et al., *Phys. Rev. B*, **17** (1978), 3128.
- [8] S. D. Kevan et al., *Phys. Rev. B*, **20** (1979), 4133.
- [9] C. H. Li et al., *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979), 536.
- [10] M. A. Van Hove et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975), 231.
- [11] Y. Huang et al., *Phys. Rev. B*, **26**, (1982), 1812; **26**, (1982), 7076.
- [12] W. M. Kang et al., *Solid State Comm.*, **36**, (1980), 149.
- [13] W. K. Kang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981), 931.
- [14] S. Y. Tong et al., *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 3181.
- [15] D. H. Rosenblatt et al., *Phys. Rev. B*, **25** (1982), 6526.