

氧化物薄膜研制中的电子能谱技术*

郭沁林[†]

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

摘要 随着科学技术的不断发展,人们正在寻求更新的实用材料.金属氧化物,包括金属氧化物薄膜的各种实用材料,在工业界、信息产业界和能源开发等方面的应用前景,早已引起国内外学者的极大关注.例如,由于氧化物具有各种特殊的介电和光学性质,研究和开发基于氧化物薄膜的气敏材料非常热门.如何制备出有实用价值的各种薄膜材料,是科学家们一直关心和深入研究的课题.电子能谱技术在各种材料的基础研究和实际应用中起着重要的作用.本文以有序金属氧化物薄膜研制为例,简要评述了电子能谱技术(包括X射线光电子能谱(XPS),紫外光电子能谱(UPS),俄歇电子能谱(AES)和高分辨电子能量损失谱(HREELS)),以及低能电子衍射(LEED)等技术在氧化物薄膜材料制备和表征中的应用.

关键词 氧化物薄膜,薄膜材料,电子能谱,俄歇电子能谱,电子能量损失谱

Application of electron spectroscopy in the fabrication of thin oxide films

GUO Qin-Lin[†]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Various electron spectroscopy techniques are widely used both in basic research and in applied analysis of materials. Metal oxides including oxide films have attracted great interest due to their special physical and chemical properties for use in many areas including the information industry, energy sources, and so on. For instance, due to their special dielectric and optical properties oxide films are very important materials used in gas sensors. In this review I show some examples of applications of various types of electron spectroscopy, including X-ray photoelectron, Auger electron, ultraviolet photoelectron and high resolution electron energy loss spectroscopy, as well as low energy electron diffraction techniques in oxide film preparation and characterization.

Keywords oxide films, film materials, electron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, electron energy loss spectroscopy

1 引言

许多固体氧化物材料有着奇特的物理和化学性质,其应用范围极为广泛.例如,金属氧化物,包括金属氧化物薄膜材料就涉及到自然科学的众多领域,在磁学、超导、光学、传感器、表面磨擦与腐蚀、陶瓷、能源等方面都有应用.在电子工业中,氧化物中离子导体的性质使固态电池技术的利用和开发具有广阔的前景;在催化剂中,有些氧化物不仅能够作为活

体参与反应,并且能够作为载体起到催化作用.详细了解 and 深入认识各种材料的电子结构对基础理论研究及新材料的研制与开发均有重要意义.由于电子能谱技术能获得样品中的电子结构信息,在各种材料的基础研究和实际应用中起着重要作用.

* 国家自然科学基金(批准号:10574153)资助项目

2006-11-03 收到初稿,2006-12-28 收到修改稿

[†] Email: qlguo@aphy.iphy.ac.cn

电子能谱技术的探测源(或入射源)涉及 X 射线和电子,入射源与样品相互作用后,发射出电子,测量电子的动能就可以得到样品中的电子结构信息。在基础研究和实际应用中,由于大多数氧化物是电绝缘体,电子在样品表面的连续入射会造成表面负电荷的积累,使其表面产生荷电效应而不能正常测量到出射电子的能量,这就限制了此类仪器在研究中的实际应用,从而对深入了解氧化物的本质和不断研发出具有特殊功能性的材料形成阻碍。近年来,为了解决这一难题,各国的实验室逐步开展了在金属基底上研制超薄氧化物薄膜的工作^[1-4]。人们发现,当薄膜的厚度在 3—10 nm 时,薄膜不仅具有氧化物体相的性质,而且电子可以穿透薄膜至金属基底,从而消除了表面荷电。制备的氧化物薄膜大都属于有序或单晶薄膜,这对氧化物的微观几何结构及电子结构的详细研究非常有利。因为超薄纳米薄膜随膜厚的不同可能存在新的表面活性态,在表面化学反应和物理性能上有不同于氧化物体相结构的特殊性质,所以开展对纳米薄膜的研制工作尤为重要^[5-7]。

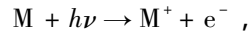
本文主要以氧化物薄膜的研究工作为例,介绍在超高真空条件下,用高熔点单晶金属做基底,制备厚度小于 10 nm 的有序氧化物薄膜,并用多种表面电子能谱分析方法(包括 X 射线光电子能谱(XPS),紫外光电子能谱(UPS),俄歇电子能谱(AES)和高分辨电子能量损失谱(HREELS)等方法)配合低能电子衍射法,对氧化物薄膜的电子结构和表面结构进行详细的原位研究。这些薄膜还能用做模型样品,进而可以拓展各种金属(如金、银、铜)和小分子(如水,一氧化碳)与氧化物薄膜间的相互作用研究。

2 各种电子能谱技术

电子能谱,顾名思义,就是测量电子能量的谱学技术^[8-10]。当具有一定能量的光或电子与物质相互作用后或将其处于某能级的电子激发,或导致入射电子能量的改变。测量这一电子的能量,就可以获得许多有用的电子结构信息。

原子由原子核及绕核运动的电子组成。电子在一定的轨道上运动,并具有确定的能量。当有足够大能量的入射光($h\nu$)或入射电子(E_p)激发原子或分子时,便可激发出原子中某个轨道上的电子,并使其获得一定的动能 E_k ,留下一个离子。例如,在 XPS

中,当一束有 $h\nu$ 能量的 X 射线照射到某一固体样品(M)上,可使其电离成 M^+ ,这一 X 射线的激发过程可表示为



e^- 被称为电子。若这个电子有足够的能量高于真空能级,就可以克服表面位垒,逸出体外而成为自由电子。根据光电子发射过程的能量守恒方程:

$$E_k = h\nu - E_B ,$$

式中 E_k 为某一光电子的动能, E_B 为结合能。这就是著名的爱因斯坦光电发射方程,它是光电子能谱分析的基础。采用费米能级(E_F)作为基准时,电子结合能与样品功函数无关,测得了样品的结合能,就可判断出被测元素。由于被测元素的结合能变化与其周围的化学环境有关,根据这一变化,可推测出该元素的化学结合状态和价态。XPS 通常用 Al 或 Mg 靶作为 X 射线源,用以激发元素的内壳层和价壳层电子。同步辐射源也常用于 XPS 的入射源。由于 X 射线不能聚焦,早期的 XPS 仪器空间分辨率较差。随着科学技术的飞速发展和仪器厂商对新技术的开发应用,近年来 XPS 的空间分辨率有很大的提高,可以到几个微米。用 XPS 可以对选定的某一元素进行图像扫描,即给出化学相,得到元素的空间分布情况。XPS 技术对样品的损伤很小,基本是无损分析。但是,在 X 射线的长时间照射下,可能引发元素的价态变化,在实际工作中应引起足够的重视。

UPS 是用紫外能量范围的光子激发样品的价壳层电子,分析样品外壳层轨道结构、能带结构、空态分布和表面态等信息的电子能谱。它和 XPS 都属于光电子能谱,因此基本工作原理相同。紫外光电子能谱的光源常采用 He、Ne 等气体在放电过程中产生的共振线,其中 He(I) λ 21.2 eV 和 He(II) λ 40.8 eV 最为常用。由于 UPS 中入射光的能量比 XPS 中常用的 Mg/Al X 射线能量低得多,所以,UPS 对固体表面的穿透深度比 XPS 浅,只适合用来获得电子在外层原子轨道的结合能。虽然 UPS 的空间分辨率不高,但 UPS 光源使用的共振线的自然线宽只有 0.01 eV,谱仪具有较高的分辨率,XPS 的分辨率则低得多。UPS 擅长于测量样品表面电子结构和表面键合以及样品的功函数变化,也被用于测量电子亲和势等重要参数。角分辨紫外光电子能谱(angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy,ARUPS)还用于测量晶体的能带结构,对价态和能带的研究非常有用。

AES 技术中主要涉及到俄歇(Auger)电子,这一电子由 P. Auger 在 1925 年的 X 射线实验中发

现^[11]。如上所述,样品由于X射线或电子的入射可以产生电离,在电离的过程中形成空穴,当另一个电子填充这个空穴时,多余的能量又可将另一个电子从原子中击出,这就是Auger电子。可见,Auger电子涉及到3个能级,其动能取决于元素的种类。AES技术可以用作元素鉴定,且迅速准确。在AES仪器中,有专用的电子入射源,也称电子枪,由于电子束斑可以聚焦,空间分辨率比XPS和UPS好得多,目前的AES谱仪空间分辨率可以达到几个纳米。和XPS一样,AES也可以给出元素的扫描图像,对了解元素在样品中的几何分布非常有用。将AES和Ar⁺离子刻蚀技术结合起来常用于样品的深度剖析。与XPS和UPS相比,AES中的入射电子带有较大的能量,会对表面带来一定的损伤。

HREELS在单晶固体的表面物理和表面化学研究中是一种重要实验方法。当电子在固体表面散射时,除弹性散射外,还有非弹性散射,如果入射的电子具有能量 E_p ,经非弹性散射后的能量为 E_L ,则该电子的能量损失就是 $E_p - E_L$ 。这是特征能量损失过程,包括内层电子的激发、价电子的单电子激发、等离子体损失、扩展损失精细结构和振动激发等。在价电子的单激发过程中,又有带内和带间跃迁引起的电子能量损失。如果将入射电子的能量控制在2—10 eV,可激发样品表面的声子和吸附物的振动,这就是HREELS。说其高分辨,是相对一般的EELS而言。在HREELS中,通常所研究的能量损失谱范围在0—500 meV,其结果可以和红外及拉曼光谱对比。HREELS仪器的分辨率较低,目前仪器的最好分辨率大约在0.5—1 meV。

电子能谱所探测的样品深度受电子的逃逸深度限制,一般在几个原子层,属表面分析方法。由于电子能谱中所测的电子动能在毫电子伏特(meV)到电子伏特(eV)范围,电子从样品到达探测器之间不能与任何物质相互作用,这就需要高真空或超高真空系统^[12],在实际工作中,真空一般在 10^{-8} — 10^{-11} mbar范围。

3 电子能谱在氧化物薄膜研制中的应用

3.1 有序三氧化二铝(Al_2O_3)薄膜^[13-18]

在超高真空条件下,用单晶Mo做衬底,在(110)晶面上制备了 Al_2O_3 薄膜,并用XPS做了原

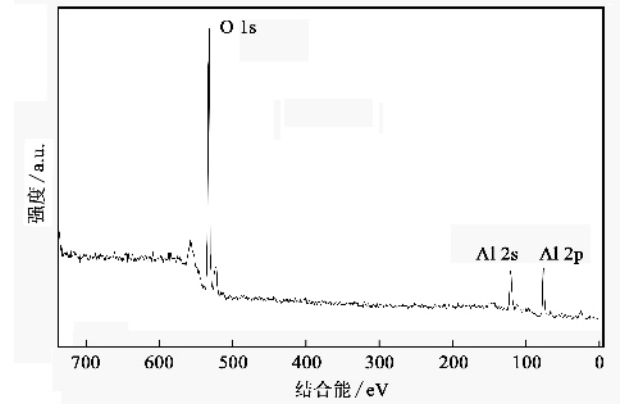


图1 Al_2O_3 薄膜的XPS宽扫描谱图

位表征。图1是用XPS测量到的宽扫描谱图,横坐标是电子的结合能(BE),纵坐标是强度。从图中可以看到在不同的结合能处有光电子谱峰,以结合能从低到高的顺序,它们分别来自Al 2p, Al 2s, O 1s电子。所测得的Al 2p的结合能值与文献报道的纯 Al_2O_3 完全一致,由此可以确定所制备的薄膜是具有化学计量比的 Al_2O_3 。为了进一步了解 Al_2O_3 薄膜的表面结构,在实验中用低能电子衍射法(LEED)对样品进行了原位观测。在进一步讨论之前,先对LEED做一简单介绍。

LEED的工作原理来自电子衍射现象。当一束单一能量的低能电子(常用20—300 eV)与晶体表面相互作用时,由于这一电子的德布罗意波长与固体的晶格常数相近,在表面就会产生二维“原子光栅”散射。当弹性散射的电子满足布拉格反射条件时,衍射增强,在实验上就可观测到低能电子衍射斑点构成的图像,即LEED图像。LEED给出的是表面层二维结构信息,它对了解表面晶格的二维对称性非常有用。用LEED还能测得各衍射斑点强度随电子能量的变化,即 $I-V$ 曲线。通过和理论计算相比较,可以推测出表面可能存在的结构。图2给出 Al_2O_3 薄膜的LEED图,其衍射斑点呈六方对称。在

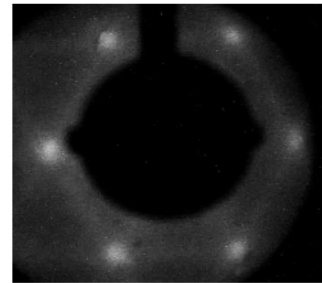


图2 Al_2O_3 薄膜的LEED图

Al_2O_3 样品中,只有 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 沿(0001)晶面的方向和 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 沿(111)方向才可能有六方对称性,所以,以上制备的 Al_2O_3 薄膜有可能是 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)和 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (111)二者中之一.在薄膜的制备过程中,不同的制备方法对薄膜的化学组成和晶面取向起关键作用,最后的结构还需借助其他手段,如利用 X 射线衍射法(XRD)对样品进行必要的分析.从图 2 的 LEED 图可以看出,其衍射斑点并非完美,但至少证明它是一种长程有序的 Al_2O_3 薄膜.

3.2 有序氧化钛薄膜

氧化钛以多种价态和结构存在,其中的二氧化钛是非常重要的氧化物材料,被广泛应用于染料、催化、气敏材料、电子器件等领域.在超高真空条件下,用不同的制备方法在单晶 $\text{Mo}(110)$ 衬底上成功地制备出了两种有序氧化钛薄膜^[19].用 LEED 观测到了两种不同的衍射图,其示意图见图 3.图 3(a)的衍射图具有长方对称性,而图 3(b)的是六方对称结构.为了确定以上两种结构的化学组成,用 XPS 对各自的样品做了详细分析,它们的 Ti 2p 芯电子的结合能测量结果分别在图 4 中给出.图 4(a)的结果来自表面有长方对称性的样品,而图 4(b)来自表面有六方对称的样品.可以明显看出,它们的结合能和谱峰的形状因各自化学价态及电子结构的不同而异.图 4(a)中的 Ti 2p_{3/2} 的结合能值是 459.1 eV,而图 4(b)中的结合能值是 458.2 eV.与标准样品的谱图对比后,可以断定呈现长方对称结构的表面是 TiO_2 ,而另一个是 Ti_2O_3 .但是, TiO_2 又有图 5 示出的两种常见结构.一种是金红石结构,一种是锐钛矿型的结构.从图 5 中的两种晶格结构可以看出,它们的(110)和(100)均可给出如图 3(a)所示的(1×1)长方对称的衍射图.具有金红石结构的 TiO_2 晶格常数 $a_0 = 0.459 \text{ nm}$, $c_0 = 0.296 \text{ nm}$,而具有锐钛矿型结构的 TiO_2 的晶格常数 $a_0 = 0.379 \text{ nm}$, $c_0 = 0.951 \text{ nm}$.从图 3(a)的衍射图中可以求出所制备的薄膜的 $a_0/c_0 = 1.6$,与具有金红石结构的 $\text{TiO}_2(100)$ 面的理论值(1.55)非常接近,故制备的 TiO_2 是金红石的(100)面.可见,在此类研究中,LEED 在表面结构的测定方面起了关键作用.用 XPS 可以确定未知样品的化学组成,但因分辨率所限,无法确定它们的表面几何结构.结合扫描隧道微探针的方法,还可以对薄膜表面的几何形貌进行详细的研究^[20].

3.3 有序 ZnO 薄膜

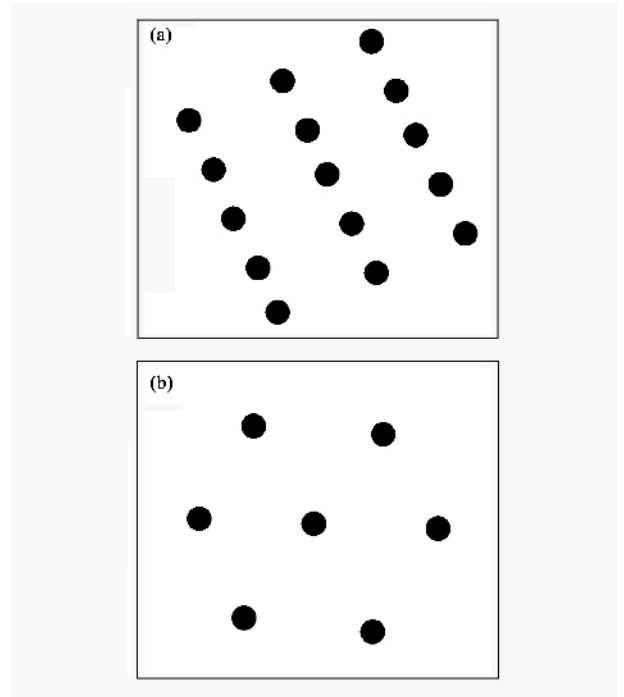


图 3 两种氧化钛薄膜的 LEED 示意图

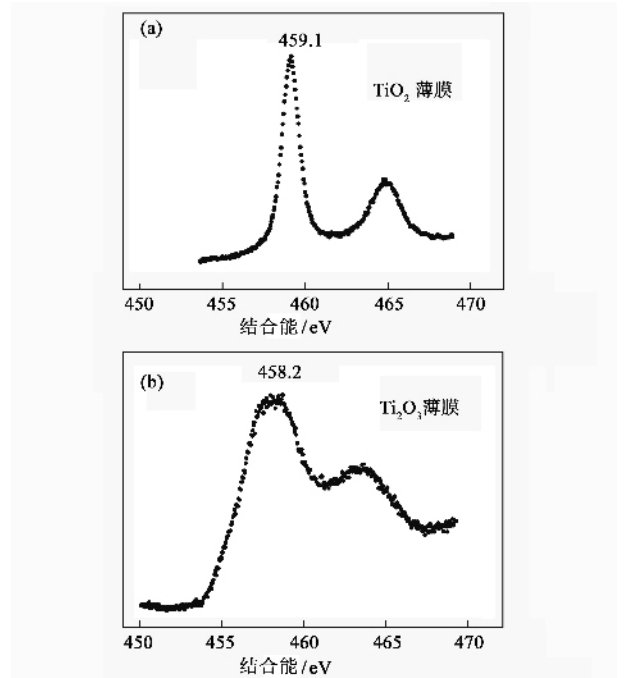


图 4 不同氧化钛薄膜的 XPS Ti 2p 谱图 (a)LEED 具有长方对称图案 (b)LEED 具有六方对称结构

ZnO 是半导体材料当中的热门研究课题.我们在超高真空中制备了有序 ZnO 薄膜,并用 AES 技术原位测量了薄膜的表面组成,结果在图 6 中给出.在动能约 530 eV 的谱峰由氧(O)的 Auger 电子引起,从 800 eV 到 1000 eV 区间的一组峰来自锌(Zn)的 Auger 跃迁.根据它们的峰强度比,计算出的表面 Zn

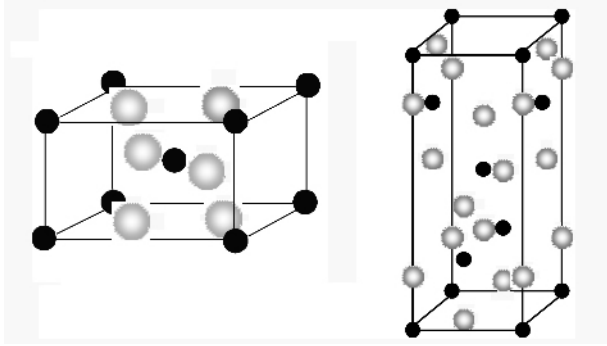


图5 TiO₂ 的不同晶体结构 (a)金红石型 (b)锐钛矿型

和 O 的原子比和纯的 ZnO 样品一致,说明所制备的薄膜就是 ZnO. 在这一表面,观测到了六方对称的 LEED 图案(图 7),可以确定 ZnO 薄膜的表面沿 ZnO(0001)晶面生长. 为了进一步证明这一结论,对样品做了 HREELS 的测量,结果见图 8. 图中的横坐标是电子损失的能量,纵坐标是谱峰的强度. 在图 8 中,将入射电子($E_p = 5 \text{ eV}$)的弹性峰作为零点,则 68 meV 处的损失峰是 ZnO(0001)表面薄膜的一阶声子峰,它的多重峰在 136、204 和 272 meV 处出现. 这和单晶 ZnO(0001)的 HREELS 结果非常一致. 从 HREELS 图中可以看到,在约 50 meV 的地方有一弱的峰,说明所制备的 ZnO 薄膜可能有部分表面缺陷,但基本上可以与单晶 ZnO 相媲美. HREELS 仪器还可以用 10—200 eV 能量的电子束作为入射电子,对样品进行从零到十几个 eV 范围的能量损失测量,研究表面的等离子损失谱,获取样品中更多的电子结构信息.

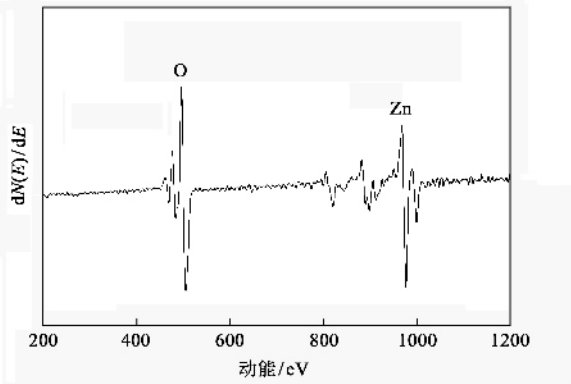


图6 ZnO 薄膜的 AES 谱图

3.4 UPS 的应用实例——水在 MgO(100)薄膜表面的吸附^[21-23]

水(H₂O)在固体氧化物表面的吸附和脱附工作非常重要,先进国家对水的研究工作极为重视. 如果能找到解离 H₂O 的廉价、简便方法,将 H₂O 解离为

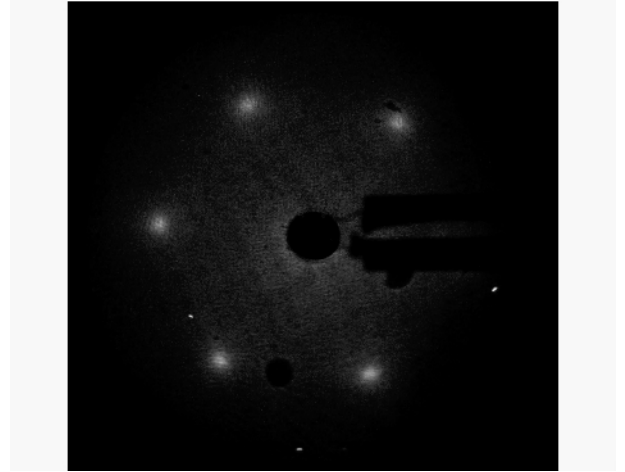


图7 ZnO 薄膜的 LEED 图

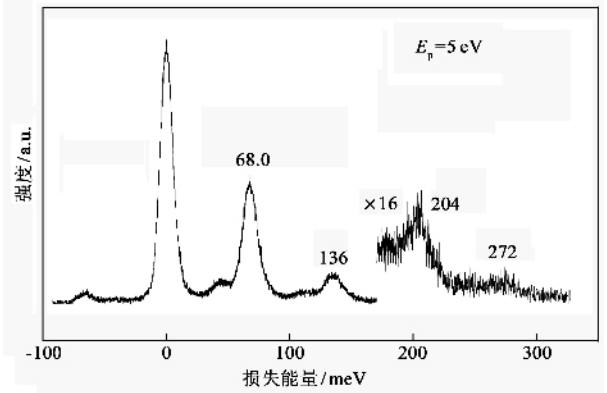


图8 ZnO 薄膜的 HREELS 图

H⁺和 OH⁻,进而用以制 H₂,其意义不言自明. 我们在超高真空条件下制备出了有序氧化镁(MgO(100))薄膜,对水在 MgO(100)薄膜表面的吸附和脱附做了初步探索,并用 HREELS、UPS 方法做了进

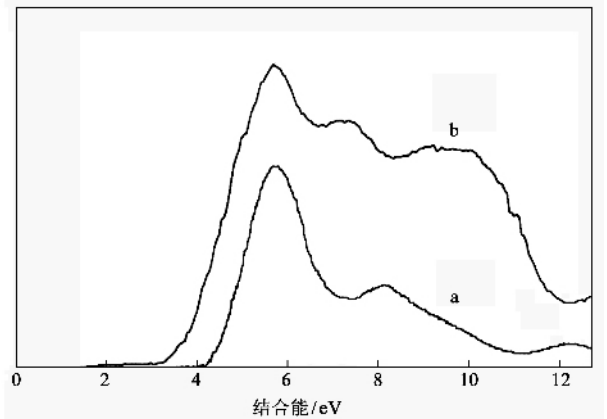


图9 H₂O 在 MgO(100)薄膜表面的 UPS (a)MgO (b)极少量的水吸附在表面

一步研究. 图 9 给出了 UPS 的价带谱. 图中曲线 *a* 来自清洁的 MgO(100) 薄膜表面. 当极少量的水在 100 K 条件下被吸附在 MgO 薄膜表面时, 7.2 和 10.0 eV 处出现了新的峰(图 9 中的曲线 *b*). 研究发现, 这两个峰位随着表面水含量的增加而移动. 在 100 K 低温下, 最初吸附在 MgO 表面的水可以被解离成 OH 和 H. 以上结果用 HREELS 做了验证, 在 MgO(100) 薄膜表面探测到了 OH 基团, 进一步证明 H₂O 在 MgO 薄膜(100) 表面确有解离. 本实验所得到的结果与理论预测相符. 进一步的研究仍在进行之中.

4 结束语

电子能谱分析技术可以给出样品的元素种类、化学组成以及有关的电子结构重要信息, 在薄膜的制备和表征中起着重要的作用. 在实际应用中, 运用多种能谱技术对未知样品的综合分析和研究尤为重要. 目前的电子能谱仪在空间分辨率上还较低, 若配合结构和表面形貌分析方法, 如 XRD、各种电镜和扫描隧道微探针分析法, 就可以对样品进行全面的了解和探究, 为新材料的研制提供有用的信息和有价值实验数据.

参考文献

- [1] Freund H J. Surface Science, 2002, 500 : 271
 [2] Chambers S A. Surface Science Reports, 2000, 39 : 105
 [3] Franchy R. Surface Science Reports, 2000, 38 : 195
 [4] Henry C R. Surface Science Reports, 1998, 31 : 231
 [5] Waddill G D, Ozturk O. Surface Science, 2005, 575 : 35
 [6] Ahn C H, Rabe K M, Triscone J - M. Science, 2004, 303 : 488
 [7] Giordano L, Goniakowski J, Pacchioni G. Physical Review B, 2003, 67 : 045410

- [8] 陆家和, 陈长彦. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1987 [Lu J H, Chen C Y. Surface Analysis Techniques. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1987 (in Chinese)]
 [9] Briggs D. Handbook of X - Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. Heyden & Son Ltd. 1977 [中译本为: Briggs D (桂琳琳等译). X 射线与紫外光电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1984]
 [10] Briggs D, Seah M P. Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Salle + Sauerländer, 1990
 [11] Auger P. J. Phys. Radium, 1925, 6 : 205
 [12] Wutz M, Adam H, Walcher W. Theory and Practice of Vacuum Technology. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1989
 [13] Guo Q, Wang E G. Science and Technology of Advanced Materials, 2005, 6 : 795
 [14] Chusuei C C, Lai X, Luo K *et al.* Thin Films: Preparation, characterization, Applications. Soriaga, Stickney, Botomley and Kim, Kluwer Ac/Plenum Publ., NY, 2002, 253 - 264
 [15] Guo Q, Luo K, Davis K A *et al.* Surface and Interface Analysis, 2001, 32 : 161
 [16] Guo Q, Goodman D W. Chinese Physics, 2001, 10 (Supplement): S80
 [17] Lai X, Chusuei C C, Luo K *et al.* Chem. Phys. Lett., 2000, 330 : 226
 [18] Cai Y, Bradshaw A M, Guo Q *et al.* Surf. Sci. Lett., 1998, 399 : L357
 [19] Guo Q, Oh W S, Goodman D W. Surface Sci., 1999, 437 : 49
 [20] Lai X, Guo Q, Min B K *et al.* Surface Sci., 2001, 487 : 1
 [21] Zheng K, Yu Y, Guo Q *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2005, 17 : 3073
 [22] Xu F, Guo Q, Moller P J. J. Phys. Chem. B, 2005, 109 : 9517
 [23] Yu Y, Guo Q, Liu S, *et al.* Physical Review B, 2003, 68 : 115414

封面说明

封面图为 20 个蛋白主链轨迹的彩色丝带图. 红色对应的残基的序列保守性高, 蓝色的低(低于阈值). 序列保守性高的残基成为蛋白质折叠的成核位点的几率高. 详细论述请见本期第 272 页.

(中国科学院物理研究所 江凡)