

解说低能量/光电子显微镜 (LEEM/PEEM)

郭方准[†]

(中国科学院大连化学物理研究所 分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

摘要 文章介绍近年来倍受关注的低能量/光电子显微镜 (LEEM/PEEM) 的基本原理和应用. LEEM/PEEM 拥有成像、光电子能谱和衍射功能, 可对样品进行综合全面的分析. 通过一系列的应用实例, 特别是和同步辐射软 X 射线结合的成果, 展示该实验手段在表面科学和纳米技术方面的应用.

关键词 低能量电子显微镜, 光电子显微镜, 同步辐射, 电子衍射, 磁畴, 量子点

Low energy/ photoemission electron microscopy

GUO Fang-Zhun[†]

(State key laboratory of molecular reaction dynamics, Dalian institute of chemical physics, Chinese academy of sciences, Dalian 116023, China)

Abstract The rapidly developing field of low energy and photoemission electron microscopy (LEEM/PEEM) is reviewed. This technology combines microscopy, spectroscopy and diffraction in one system, which allows a comprehensive characterization of the specimen under study. The combination of LEEM/PEEM and soft X-rays in a synchrotron radiation facility is especially powerful for studies in surface science and nano-technology.

Keywords low energy electron microscope (LEEM), photoemission electron microscope (PEEM), synchrotron radiation, electron diffraction, magnetic domain, quantum dot

1 绪论

纳米科学技术是以制备、测量和操纵纳米尺度物质为主的新兴学科. 其中, 纳米结构物质的可控制备、自组装和功能化过程的动力学研究、纳米器件的制备和操纵、纳米催化反应的原位实时研究是重要内容. 对于纳米数量级物质的特性, 世界各国以电子显微镜为中心、集科研技术手段的精华来进行研究. 电子显微镜大体上可以分两种, 一种是扫描型, 比如扫描探针电子显微镜 (scan probe microscope, SPM); 另一种是投影型, 比如光电子显微镜 (photoemission electron microscope, PEEM). 光电子显微镜装备有电子枪照射系统之后, 可作为低能量电子显微镜 (low energy electron microscope, LEEM) 使

用^[1,2]. LEEM 和 PEEM 的成像系统完全相同, 所以经常被组合成一套 LEEM/PEEM 系统. LEEM/PEEM 在空间分辨率方面, 虽然不如 SPM, 但是可以进行微尺度领域的原位显微成像、衍射和光电子能谱研究, 获得的信息量远远超过其他电子显微镜. 由于 LEEM/PEEM 的空间分辨率可达几个纳米, 所以自然就成为对纳米数量级构造体进行综合研究的强有力手段.

作为 PEEM 的光电子激发光源, 最近几年同步辐射的 X 射线逐渐成为主流. 在 LEEM/PEEM 的高空间分辨率和多功能的基础上, 结合同步辐射 X 射线的高亮度、准直性、相干性、宽能量波段和偏振

2009-07-14 收到

[†] Email: guofz@dicp.ac.cn

性等特性,LEEM/PEEM 在基础和应用科研方面的优势更加明显. 欧美各国的重要研究所和同步辐射设施, 都将 LEEM/PEEM 列为最重要的科研手段而推进^[3-11]. 以邻国日本为例, 目前一共有 20 多台各种型号的 LEEM/PEEM.

2 LEEM/PEEM 的成像原理和系统构成

2.1 基本原理

LEEM/PEEM 最初由 Bauer 等人开发成功^[1,2]. LEEM/PEEM 通过物镜, 将样品表面放出或反射出来的电子收集起来, 经过一系列透镜(电磁透镜或静电透镜), 将电子投射到电子检测器上, 完成成像. LEEM/PEEM 是代表性的投影型电子显微镜, 成像过程中不需要进行电子或样品的位置扫描. 对 LEEM 来讲, 成像的强弱对比主要来源于两个方面: 一是表面构造的不同. 单晶体表面不同的结晶方位, 不同的单位构造等都会造成不同的电子衍射强度差, 从而产生成像中的强弱对比. 二是干涉效果的不同. 由于波粒二象性, 电子可以被看成波, 被表面反射的电子波在两种情况下会干涉(图 1): 一种是在表面原子面的台阶处, 干涉结果使台阶处产生强度差; 另一种是表面的薄膜在量子级别的干涉, 如果表面薄膜只有几个原子层, 被表面反射的电子波和被界面反射的电子波会发生干涉, 干涉的效果取决于入射电子的能量和薄膜的厚度, 从而产生图像中不同薄膜厚度的强弱对比.

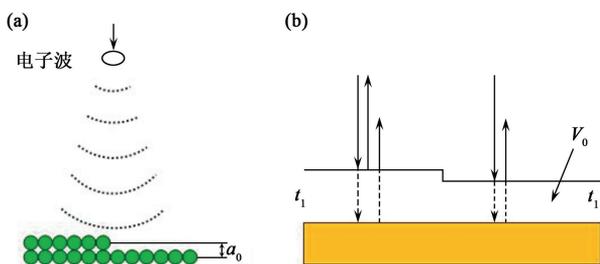


图 1 LEEM 成像中关于干涉效果的图示 (a) 表面原子面台阶处; (b) 表面薄膜产生的量子效果

作为 LEEM 使用时, 由于是低能量电子, 所以该设备拥有表面敏感和动态观察的特征, 对表面科学中的结晶成长过程、相变、吸收扩散和催化反应等研究可发挥长处.

LEEM/PEEM 作为光电子显微镜使用时, 通过利用紫外光或 X 射线照射产生的光电子而成像, 这时的 PEEM 我们分别称之为 UV-PEEM 和 XPEEM. 近年来, 利用深紫外激光的 PEEM 成像也正在发展中.

UV-PEEM 可获得表面局部领域的功函数对比和元素分布的信息. XPEEM 利用二次电子或光电子成像, 二次电子的放出强度和光吸收强度成正比, 所以 PEEM 成像的强度也和光的吸收强度成正比. 如果将 X 射线的能量调至某一元素的吸收端, 则可实现元素选择成像. 特别是 XPEEM 安装了电子能量分析器后, 则拥有获得光电子能谱的功能, 可进行微尺度领域的化学状态分析和磁畴分析等. 一般情况下的分光显微手法, 选择使用能量范围在 20—50eV 的光电子来成像, 这样是为了保证较高的电子透过率. 对于利用磁二色性(XMCD)成像时, 通过采用被一次光电子激发而产生的二次电子成像更加有利.

从固体表面放出或被反射出来的低能量电子, 需要经过物镜被加速到高能, 然后被投影成像. 样品电位 -20kV, 物镜接地是零电位, 成像电子在离开样品后被物镜加速. 样品和物镜之间的标准距离是 2mm, 电场强度是 10kV/mm, 假设离开样品时电子的初始能量是 10eV, 电子能量分析器的能量分辨率是 0.1eV, 则理论上可达到的最高分辨率是 3nm. 和其他的高能量电子显微镜不同, 由于 LEEM 的成像电子初期能量很低, 所以在被物镜收集成像的过程中会伴有很大的象差. 限制空间分辨率的象差主要有球差、色差和衍射象差. 缩小焦点面的衬度光阑后, 可以减少球差和色差, 但是这个光阑如果过于小, 则使得电子的衍射象差迅速变大, 从而影响整体的空间分辨率. 光阑和各种象差之间的关系见图 2, 横轴的单位是成像电子收集的角度, 由焦点面衬度光阑来控制. 所以为了实现合理的空间分辨率, 不能盲目地缩小小光阑的尺寸, 而是应该合理地搭配使用.

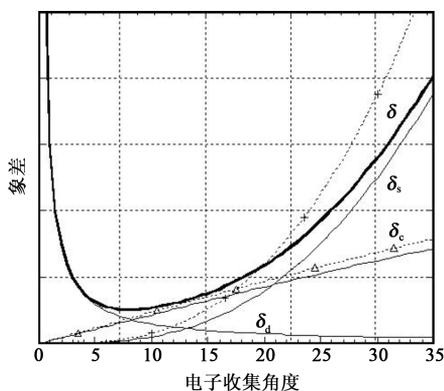


图 2 使用不同的衬度光阑时对球差(δ_s), 色差(δ_c)和衍射象差(δ_d)的影响. 横轴是由衬度光阑决定的电子收集角度

关于 PEEM 的能量分辨率, 最终由系统自身的能量分辨率和照射光源的能量分辨率来综合决定.

2.2 透镜系统

以德国 Elmitec 公司的 LEEM-III 为例,介绍 LEEM/PEEM 的透镜系统(图 3)。

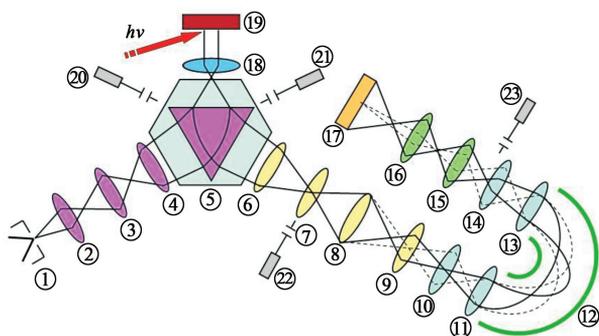


图 3 LEEM-III 的透镜构造。①电子枪;②聚焦电磁透镜 1;③聚焦电磁透镜 2;④聚焦电磁透镜 3;⑤电子束分离器;⑥传送电磁透镜;⑦场电磁透镜;⑧中间电磁透镜;⑨投影电磁透镜 1;⑩减速透镜;⑪成像透镜 1;⑫电子能量分析器;⑬成像透镜 2;⑭加速透镜;⑮投影电磁透镜 2;⑯投影电磁透镜 3;⑰MCP 和荧光屏;⑱物镜;⑲样品;⑳入射电子照射光阑(illumination aperture);㉑视野选区光阑(selected area aperture);㉒衬度光阑(contrast aperture);㉓能量分析器狭缝(实线是成像模式,点线是电子衍射模式)

该系统由以下部分组成:

(1)电子枪和三个电子聚焦透镜组成的电子照射系统(①—④);

(2)将照射电子偏转 60° , 并完成聚焦的电子束分离器⑤;

(3)物镜⑱;

(4)样品(-20keV 电位)⑲;

(5)成像透镜,包括电子传送透镜,场透镜和中间透镜(⑥—⑧);

(6)电子能量分析器(⑩—⑭);

(7)投影系统,包括三个投影透镜(⑨,⑮,⑯);

(8)电子检测(⑰)。

所有的透镜前方都有修正电子轨道的偏转透镜(deflector),在图中没有标示出来。入射电子和成像电子的能量通过调节样品和透镜系统的电位差来变换,所以样品也是透镜的一部分。除了物镜接地之外,整个透镜系统(包括样品)都浮在 -20keV 的高压之下。电子能量分析器采用静电型透镜,其他部分的透镜都是电磁透镜,即通过改变线圈的电流来决定焦距。电子的能量只有在物镜和样品之间的小范围内(2mm)是低能量,在电磁透镜部分都是高能量(20keV),在电子能量分析器入口处,高能电子被减速到 1keV 的能量,经过电子能量分析器之后,重新被加速到 20keV 而成像。该系统使用多种光阑,代

表的有入射电子照射光阑,视野选区光阑和焦点面衬度光阑。入射电子照射光阑安装在入射电子系统中,用来约束入射电子束的大小,可选择很细的电子束。视野选区光阑安装在电子分离器中的成像面上,可用来选择被分析的区域。焦点面衬度光阑被安装在场透镜之中,可用来选择电子衍射斑点,以实现明暗视野的图像,同时也约束成像电子的分散角,来实现更高的空间分辨率。每种用途的光阑都备有不同尺寸的孔径,可根据需要而选择使用。半球性电子能量分析器的出口处有一个狭缝,可选择能量范围在 0.15eV 的光电子来成像。这样不仅减少了色差,也实现了对元素特定内层电子的选择。

2.3 各种工作模式

LEEM/PEEM 主要有成像,衍射和光电子能谱模式。各种模式之间的转换,只要通过改变中间透镜或者一个投影透镜的焦距即可完成。改变中间透镜的电流,可转换成成像和衍射模式,改变一个投影透镜的电流,可完成成像和光电子能谱模式的转换。对于不同的模式,需要活用不同的光阑。

作为 LEEM 使用的时候,从电子照射系统发射过来的入射电子束,经过电子束分离器被偏转 60° , 经过物镜后,在到达样品的 2mm 范围内被迅速从 20keV 的高能量减速到几个 eV 。被减速后的低能量电子和样品相互作用,经过弹性散射后,从样品表面被反射出来,然后重新被物镜加速到 20keV 。低能量电子只是在物镜和样品之间的小范围内存在。重新被物镜加速后的电子被电子束分离器偏转到反方向的成像透镜系统。成像电子经过成像透镜系统,电子能量分析器和投影系统后照射到荧光屏上,然后被 CCD 相机记录下来。作为 PEEM 使用时,紫外光源或 X 射线照射样品后产生光电子或二次电子,物镜收集这些光电子或二次电子而成像。LEEM 和 PEEM 模式的成像和投影系统中的电磁透镜参数完全一样。

被样品表面弹性散射后的电子在物镜的后方聚集面上形成低能量电子衍射斑点(low energy electron diffraction, LEED)。从成像功能转换到衍射功能的时候,只需将中间透镜的电流改变,更换聚集面和成像面,使 LEED 图像最终被投影到荧光屏上。LEED 图像经过电子束分离器 and 传送透镜后,被传到场透镜位置。位于场透镜中的衬度光阑可用来选择电子衍射斑点。如果选择(00)电子衍射斑点的电子束成像,则可获得明视野图像。如果选择其他衍射斑点的电子束成像,则可获得暗视野图像。通过使

用视野选区光阑,可获得微尺度区域的 LEED 图像.物镜的放大率是 22.3 倍,如果使用 $10\mu\text{m}$ 的光阑,则可实现对样品上 448nm 微尺度区域的分析.如果在衍射模式的透镜参数下利用光电子成像,则可获得光电子或价电子角度分布的结果,从而获得微尺度领域价电子能量带的立体分布.

镜面电子成像 (mirror electron microscope, MEM) 是 LEEM 的辅助功能之一.如果样品的电位比电子枪的电位还低,则入射电子将无法进入样品表面而直接被反射回去成像. MEM 的成像不需要衍射或干涉效果,所反映的信息是样品表面凹凸不平引起的电场分布差. MEM 不需要像 LEED 和 LEEM 那样进行表面净化处理.

光电子能谱功能是通过调整电子能量分析器后面的一个投影透镜,将经过电子能量分析器后的电子能量分散结果投影到荧光屏上.沿着能量分散的方向积分,则可直接获得光电子能谱,一次性获得的光电子能谱大概在 15eV 的范围内.通过使用视野选区光阑,可直接获得数百个纳米范围的光电子能谱.

对于 LEEM 或 LEED 成像,因为使用电子束照射样品,用来成像的电子强度和信噪比 S/N 也高,可每 0.01 秒即获得一张图像,从而实现表面变化的动态观察.利用光电子成像时,由于光电子的强度较弱,短时间内经常不能获得足够的清晰度,需要经过几秒或更长的累积时间.

综上所述,LEEM/PEEM 可以根据实验需要,选择 LEEM、LEED 和 PEEM 功能.同时,也可以活用辅助性的 MEM,局部区域的光电子衍射 (PED) 和价电子角分布 (VPEAD) 实验.以上各种功能灵活运用后,可实现微尺度领域的原子构造和电子状态的观测.

3 应用实例

利用 LEEM 和 LEED,可以对表面变化和低维构造 (量子阱,量子点) 的成长进行综合分析^[12,13].本次解说的实验应用例中着重介绍利用同步辐射的研究.同步辐射提供的软 X 射线,可通过各种聚光镜来实现聚集,同时使用不等间距衍射单色器 (VLSPGM) 来获得稳定的单一能量 X 射线,代表性的光量通常在 10^{11} photons/s 以上.利用同步辐射进行显微分析,将同步辐射 X 射线技术和实空间成像两大特征结合起来,为科研领域提供了显微分光

即空间和能量的同步分析的手段,对纳米级别材料的综合研究起到了不可替代的作用.下面介绍利用 XPEEM 进行的几个代表性实验.

3.1 纳米领域的 X 射线吸收能谱 (nano-XANES)

利用同步辐射和 LEEM/PEEM 的多功能特性,比较简单的用途是获得纳米领域的 X 射线吸收能谱.下面以 Fe 的氧化膜为例,介绍成像、衍射和纳米领域的 X 射线吸收能谱的研究.样品采用 Fe 的单晶体,首先将 Fe 在氧气环境中经高温加热后产生氧化膜,氧化膜经高温退火后会形成表面构造.图 4(a) 是经 1048K 退火后的视野 $10\mu\text{m}$ 的 MEM 图像,插入 $20\mu\text{m}$ 的视野选区光阑后,将功能转换到 LEED 功能,即可获得约 900nm 特定领域的 LEED 图像 (图 4(b)). 经过分析可知,在 1048K 退火后的 Fe 氧化物表面拥有的构造是 $c\sqrt{2} \times 5\sqrt{2} R45^\circ$. 图 4(c) 是某一特定领域的吸收光谱 (XANES) 对退火温度的依存关系.获得微尺度领域的 XANES 只需要将入射 X 射线在包含 Fe 的 L 吸收端的能量范围内扫描,将各 X 射线能量对应的微尺度领域强度记录后即可.

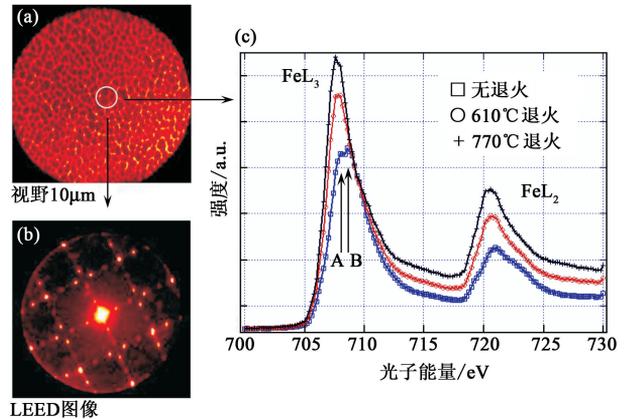


图 4 Fe 氧化膜的 (a) MEM 图像; (b) 微尺度领域的 LEED 图像; (c) Nano-XANES 的温度依存性

通过 XANES 获得的 Fe 的 L 吸收光谱和 Fe 氧化膜的变化直接相关联.没有经过退火处理的时候,Fe 的 L_3 吸收端有两个峰值,分别用箭头 A 和 B 标示.这种情况下 Fe 的各种氧化状态混合存在.混合状态的 Fe 分别是 Fe^{3+} 正四面体、正八面体和 Fe^{2+} 成分.所以,观测到的 XANES 是不同状态的重叠. A 成分是 Fe^{2+} , B 成分和 Fe^{3+} 相对应.经过 883K 或更高温的退火处理后, Fe^{3+} 的成分消失, Fe^{2+} 的成分增加.由于利用 LEEM/PEEM 可以对同一个特定微尺度领域 (数百个纳米) 进行 MEM, LEED 和 XANES 的综合分析,和通常的 X 射线吸

收能谱相比,拥有更可靠和精确的实验结果。

Kotani 等利用 LEEM/PEEM 进行纳米领域的 X 射线吸收能谱和光电子能谱实验,成功地获得了强磁体 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 纳米数量级薄膜中,Co 元素在不同厚度时的电子状态^[14]。

3.2 对磁性体磁畴的观察(XMCD/XMLD)

计算机硬盘的存储量在迅速提高,每个单位记录的尺寸已经进入纳米量级.进入纳米量级的磁性体,其磁性和通常物体的磁性不同,受热影响较大,而且受形状的影响.纳米量级的磁性体研究对科研和产业应用都十分重要.利用同步辐射 X 射线的偏光特性和 XPEEM 的组合进行磁畴观察是当前科研的热门之一.利用同步辐射产生的圆偏光或线偏光,可分别对强磁体进行圆二色性(magnetic circular dichroism, MCD)和对反强磁体进行线二色性(magnetic linear dichroism, MLD)实验,从而直接观察磁畴^[15].磁圆二色性是物质被圆偏光照射时,内层电子向不同自旋分裂的非占有状态迁移的几率不同.根据磁化方向和圆偏光方向的相对关系,放出的光电子强度会不同.这种迁移几率的偏光依存性可以在强磁性物质的吸收端前后得以观察.过渡元素的 $L_{2,3}$ 吸收端上可以观测到很强的 MCD 信号.根据磁力综合法则,每个像素的自旋和轨道磁矩的大小都可以分别得出.对 XPEEM 图像的各个像素运用磁力综合法则,自旋磁矩和轨道磁矩的空间标示将变得可能.这对于磁化异方性等轨道磁矩起重要作用的现象理解起到很大的作用^[16,17]。

图 5 是利用圆偏光 X 射线和 PEEM 获得的 Fe(001) 表面磁畴分布,视野 $10\mu\text{m}$.首先扫描 X 射线能量获得 Fe 的吸收光谱,确定 Fe 的 L 吸收端后,将 X 射线的能量固定在此吸收端处保持不变.先利用左圆偏光 X 射线获得一张 XPEEM 图像,然后将 X 射线切换到右圆偏光再获得一张 XPEEM 图像.XPEEM 成像用电子采用二次电子.将两张 XPEEM 图像相除或相减,即获得清晰的强磁场磁畴.每张 XPEEM 图像获得需要的时间只有 0.5s. X 射线的照射方向在左侧用箭头标示.XPEEM 图像中的强弱对比来源于不同磁畴的磁化方向差异.当磁化方向和圆偏光的电场矢量方向相同时,强度较强;当磁化方向和圆偏光的电场矢量方向相反时,强度较弱.在强弱区域的交界面,有中间强度的窄小区域,这是磁壁.在磁壁内,磁化方向逐步逆转,以保持磁畴构造稳定^[4]。

利用直线偏光和 XPEEM 进行磁线二色性

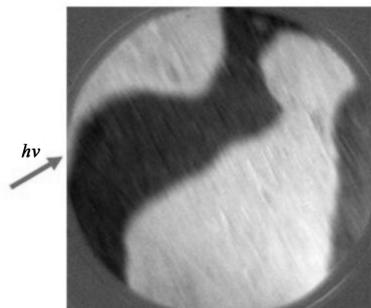


图 5 利用 XMCD 实验获得的 Fe(001) 表面磁畴分布,视野 $10\mu\text{m}$

(XMLD)实验,可以观察反强磁体的磁畴.线偏光的电场矢量和磁化方向垂直或平行时,X 射线吸收会产生差异,在 XPEEM 图像中会有强弱对比.近年来,对于巨大磁阻和自旋阀门,反强磁性体都发挥很大的作用,反强磁性体的应用倍受重视.但是,如果使用通常的手法,反强磁性体邻近原子间的磁矩互相抵消,磁畴的观察非常困难.利用同步辐射的线偏光和 XPEEM 实现的 XMLD 对反强磁体的研究越来越发挥重要作用。

利用同步辐射的直线偏光和 XPEEM,对反强磁体 NiO(001)的磁畴观察结果如图 6 所示.吸收能谱中 L_2 吸收端有两个峰值,分别标示为 A 和 B.将入射 X 射线的能量固定在这两个峰值位置,分别获取一枚图像,将这两个图像相互除算之后,即可获得反强磁体的磁畴.图像中的明暗部分分别代表不同的磁畴.NiO 的晶体构造在 Neer 温度以下由于反磁性使得晶体构造发生微小歪曲,从最初的立方构造变为菱面构造.这种晶体构造的变化产生四个变形的 T-磁畴.同时,在每个 T-磁畴内,都有三个磁化容易方向,又分别形成三个自旋磁畴^[18-20].如此清晰地获得反强磁体的磁畴信息,可见线偏光和 XPEEM 在研究磁性体方面的威力。

3.3 纳米领域光电子能谱(Nano-XPS)

下面介绍一下微尺度领域的光电子能谱实验.一般情况下为了获得光电子能谱,需要扫描光电子的动能,连续获得几十枚和光电子动能相对应的 XPEEM 图像.从获取的 XPEEM 图像中,提取微尺度领域(可做到 20nm)的光电子强度,光电子强度和光电子动能的对应关系就是光电子能谱.图 7 是利用 XPEEM 对量子点 $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ 进行的综合性分析^[20].在基板 GaAs 上成长 $In_xGa_{1-x}As$ 是典型的 S-K 模式.S-K 模式是在蒸发物质成长的初始阶段,薄膜按层状成长,当层状成长达到一定厚度时,二维层状成长停止,三维的岛状成长开始。

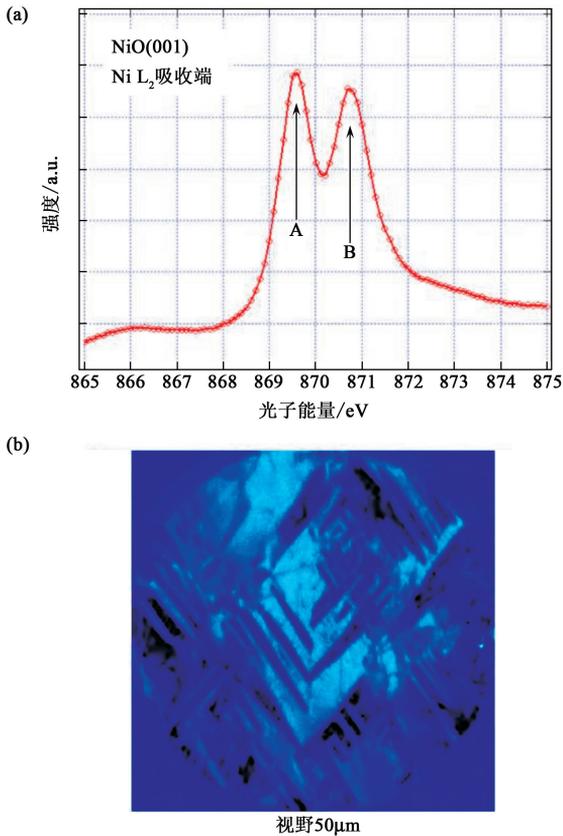


图6 (a)利用线偏光和LEEM/PEEM获得的反强磁体NiO(100)的X射线吸收能谱;(b)在Ni的L₂吸收端上获得的反强磁体磁畴图像

S-K模式是量子点形成的代表性方法。In_xGa_{1-x}As/GaAs作为代表性的半导体量子点，其成长方式被各种实验手段综合分析。但是针对某一个量子点的元素分布和化学状态分析，实验手段有限。由于XPEEM拥有空间和能量分辨的功能，得以对In_xGa_{1-x}As/GaAs量子点进行全分析。图7(a)是选择了In4d光电子而获得的XPEEM图像，使用的X射线能量是99eV，图中的亮点是In_xGa_{1-x}As量子点，强度比较高说明In的含量高。经过对光电子动能扫描后，可获得一系列相应的XPEEM图像。针对图7(a)中圆圈内的量子点和量子点周边，收集其25nm×25nm微尺度领域强度变化和动能的相应关系后，即可获得如图7(b)所示的微尺度领域光电子能谱。这是首次针对某一个特定量子点进行的光电子能谱实验。图7(b)中所示的两个能谱，其中实线和虚线分别代表量子点和周边领域的结果。峰值分别代表In4d和Ga3d能级。量子点中的In含量丰富，其结果显而易见。这种对特定光电子进行选择而成像的功能在表面催化反应的研究中也发挥重大作用

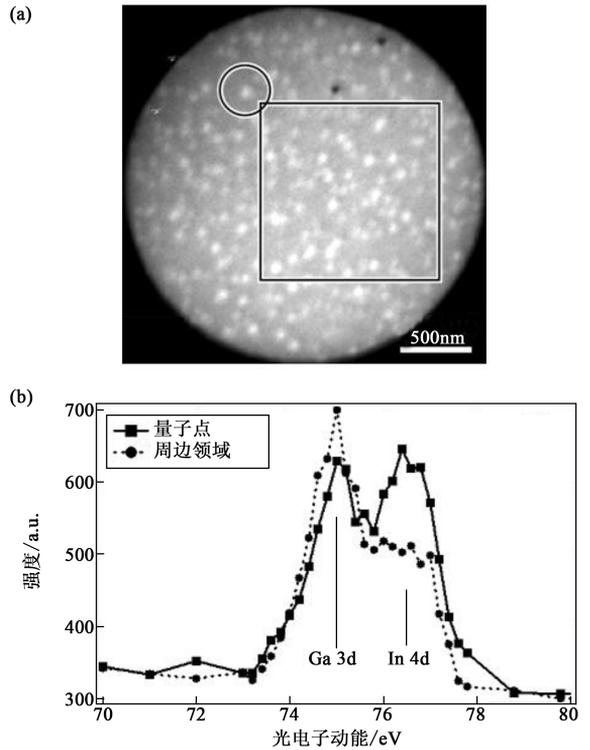


图7 (a)选择In4d光电子获得的XPEEM图像,X射线能量是99eV;(b)对(a)中圈内的特定量子点和周围领域进行电子动能扫描后获得的局部领域光电子能谱^[22]

用^[21]。

对光电子动能进行扫描的方式由于保存了不同光电子能量的XPEEM图像，可任意获得特定领域的光电子能谱。但缺点是比较花费时间，因为需要光电子能量的扫描和对应XPEEM图像的储存。

LEEM/PEEM的另一个功能是光电子能谱(电子能量分散)功能。这种功能将电子能量分析器出口的电子能量分散结果直接投影成像。如果沿能量分散的方向积分，则不经过电子能量的扫描，可在短时间内直接获得某一特定领域的光电子能谱。如果改变样品的电位，则能量分散结果沿能量的方向移动，各种相应的光电子峰值会出现。样品的电位变化从-5V到1000V，通过能量分散功能获得的光电子能谱，其能量分辨率在0.15eV左右。

作为利用光电子能谱模式进行Nano-XPS实验的例子，这里介绍在Si(111)清洁表面上蒸发In而形成三维岛之后的微尺度领域化学状态分析。In岛的形成也是典型的S-K模式成长。图8(a)是XPEEM图像，视野50μm，使用的X射线能量是500eV，成像电子是二次电子，图中清晰可见In的岛。我们将20μm大小的视野选区光阑调到In岛上，将LEEM/PEEM切换到电子能量分散模式上，

即可获得图 8(b)所示的特定 900nm 领域的光电子能量分散图像. 沿着电子能量分散的方向积分后获得的局部领域光电子能谱如图 8(c)所示. 这种光电子能谱获得方式不需电子动能的扫描, 可一次性地获得能量范围在 15eV 左右的光电子能谱. 在光电子能谱上, 可以清楚地看到 In 的 $3d^{5/2}$ 和 $3d^{3/2}$ 的峰值. 利用视野选区光阑, 可对不同微尺度领域进行光电子能谱分析, 从而可对不同厚度薄膜或岛的电子状态进行有选择性的分析.

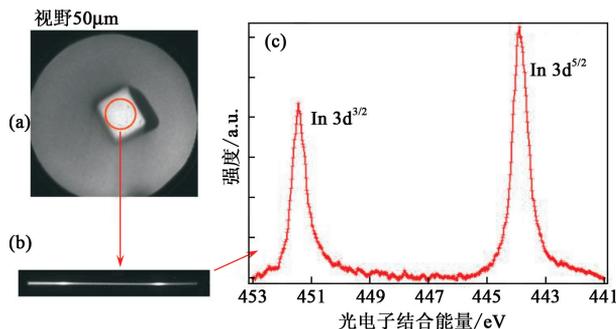


图 8 (a) 在 Si(111) 清洁表面上蒸发 In 而形成岛的 XPEEM 图像; (b) 岛上特定领域的能量分散图像; (c) 从能量分散图像中获取的光电子能谱

成像功能和能量分散功能的切换, 只需改变一个电磁透镜的参数, 可以通过计算机自动控制. 利用这一特点, 我们也成功地实现了对 HfO_2 薄膜在退火过程中的表面变化和化学状态变化的动态实时监测^[23].

3.4 光电子角分布实验 (photoemission electron angular distribution)

研究物质的电子能带构造对物质特性的理解十分重要. 光电子角分辨是研究费米能级以下被占有状态能带构造的重要方式之一. 相比之下, 研究非占有状态能带构造的手法比较有限而且困难, 能一次性完成非占有状态二维能带构造的手段更被期待. 这一期待被 XPEEM 予以实现.

我们在实验中制备了石墨烯 (Graphene, 也叫二维碳原子片). 样品的制备方式是对 6H-SiC (0001) 进行超高真空退火处理 (1300—1500°C), 这样就会在表面外延成长出来石墨烯. 石墨烯和碳球 (C60), 碳纳米管 (Carbon nano-tube) 一样, 都是单一 C 元素的特殊排列, 拥有新奇的电子特性, 作为未来的电子材料备受瞩目.

图 9 是在 400eV 的 X 射线照射下, 利用 XPEEM 的衍射模式而获得的不同能量二次电子的角分布结果. 石墨烯厚度为两层, 二次电子的能量 (a) — (d) 依次为 10, 20, 30 和 40eV. 实验结果显示,

二次电子的能量在远远高于真空能级的基础上, 仍保持 6 重对称构造, 其构造随能量的改变而变化. 采用二维自由电子模型计算的能级分布断面图和实验结果有很好的—致. 这说明, 在高出真空能级几十个电子伏的状态下, 电子仍受到石墨烯的束缚^[24].

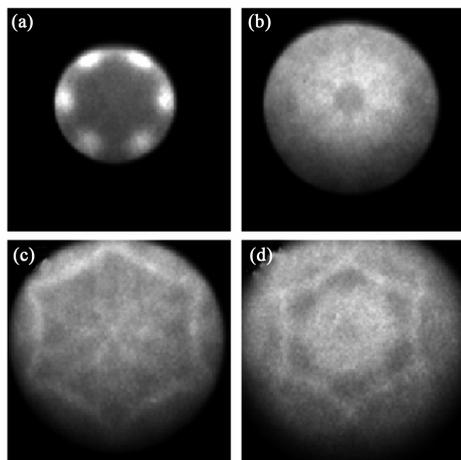


图 9 石墨烯的二次电子角分布实验结果. 照射 X 射线的能量是 400eV, (a) — (d) 中二次电子的能量分别是 10, 20, 30 和 40eV^[24, 25]

二次电子的放出, 大致有两个过程. 其一, 石墨烯的电子被光激发到非占有态, 然后被释放到真空中. 这种情况的二次电子角分布受石墨烯的束缚, 体现非占有状态的能级构造. 其二, SiC 的电子被光激发到非占有状态, 然后穿过石墨烯而被释放到真空中. 这种情况下, 石墨烯的非占有状态会促进电子的穿越. 这些非占有状态可被看成是量子阱状态, 量子阱状态的出现也使得二次电子受石墨烯的束缚.

这一实验例子展示了 XPEEM 在微尺度领域的角分辨光电子能谱 (Nano-ARPES) 的应用, 特别是能直接获得非占有状态的电子能量带立体构造, 受到学术界的关注.

4 国内在 LEEM/PEEM 应用方面的现状和未来展望

通过以上实例, 可知 LEEM/PEEM 拥有纳米级别的空间分辨率, 可对特定的微尺度领域进行成像、衍射和光电子能谱的综合分析. 该实验手段可获得的信息远远超过任何其他电子显微镜, 因此倍受关注. 中国虽然在 LEEM/PEEM 的应用方面晚于欧美日等国家, 但后来者居上, 我们有条件引入世界最高性能的 LEEM/PEEM. 目前, 中国科学院大连化学物理研究所已经引

入两台德国 Elmitec 公司的相关设备,一台是先进的 ACLEEM(球差校正低能量电子显微镜),另一台是相对小型且容易操作的 LEEM-IV,今年内都会按计划启动.这样性能高低和操作难易的搭配,有利于科研展开和普及,对国内表面科学和催化反应等领域的发展必将起到极大的促进作用.

在同步辐射应用方面,中国科学院计划在上海光源建设的紫外—软 X 射线束线,将提供光子能量在 20—2000eV,拥有圆偏光和线偏光,最大光量 10^{12} photons/s 的光源.将建设的两个实验站分别为超高分辨率光电子角分辨能谱(ARPES)和光电子显微镜(XPEEM).该束线提供的光能量范围,涵盖轻元素,比如 C,N,O 的 K 吸收端,3d 过渡元素的 L 吸收端和 4f 金属的 M 吸收端.利用 X 射线和 PEEM,代表性的研究对象主要有:磁性记忆材料,磁性薄膜,自旋电子器件,量子构造体,薄膜,催化反应,固体表面和界面等.将来,利用同步辐射的脉冲特性,可发展快时间分辨谱学技术,研究材料的电子传递、能量转移、自旋翻转等动力学的理论和方法.

致谢 这个解说中使用的实验结果主要是作者在日本同步辐射 SPring-8 工作期间获得的,感谢 SPring-8 的小林启介老师和各位同事.回国后,感谢中国科学院大连化学物理研究所杨学明研究员给予作者在科研各方面的大力支持.感谢中国科学院物理研究所丁洪研究员在上海光源建设 LEEM/PEEM 实验站方面做出的巨大贡献.在此文章准备过程中,作者和中国科学院大连化学物理研究所包信和院士,付强研究员,复旦大学吴义政教授等进行了有益的讨论.中国科学院大连化学物理研究所的孙巨龙副研究员和金艳玲助研对本文进行了校正,在此一并致谢.

参考文献

[1] Bauer E. Rep. Prog. Phys., 1994, 57: 895

- [2] Bauer E. J. Phys.: Condens. Matter., 2001, 13: 11391
- [3] Guo F Z, Wakita T, Shimizu H *et al.* J. Phys.: Condens. Matter., 2005, 17: 1363
- [4] Guo F Z, Muro M, Matsushita M *et al.* Rev. Sci. Instrument, 2007, 78: 066107
- [5] Stöhr J, Padmore H A, Anders S *et al.* Surf. Rev. Lett., 1998, 5: 1297
- [6] Stöhr J, Wu Y, Hermsmeier B D *et al.* Science, 1993, 259: 658
- [7] Spanke D, Solinus V, Knabben D *et al.* Phys. Rev. B, 1998, 83: 5201
- [8] Schmidt T, Heun S, Slezak J *et al.* Surf. Rev. Lett., 1998, 5: 1287
- [9] <http://sls.web.psi.ch/view.php/beamlines/sim/primers/PEEM/index.html>
- [10] <http://www.diamond.ac.uk/Beamlines/Beamlineplan/I06/PEEM.htm>
- [11] <http://www.src.wisc.edu/newslibrary/newsletter/2003/March03.html>
- [12] Schmidt T, Clausen T, Flege J I *et al.* New Journal of Physics, 2007, 9: 392
- [13] Clausen T, Schmidt T, Flege J I *et al.* Appl. Surf. Sci., 2006, 252: 5321
- [14] Kotani Y, Taniuchi T, Osada M *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 093112
- [15] Nolting F, Scholl A, Stöhr J *et al.* Nature, 2000, 405: 767
- [16] Guo F Z, Sun H L, Okuda T *et al.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 2007, 156—158: 482
- [17] Yamamoto S, Yonemura M, Wakita T *et al.* Materials Transactions, 2008, 49: 2354
- [18] Ohldag H, Scholl A, Nolting F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 2878
- [19] Stöhr J, Scholl A, Regan T J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 1862
- [20] 郭方准,小林启介,木下豊彦.日本表面科学,2005,26(8):460 [Guo F Z *et al.*, Journal of the Surface Science Society of Japan, 2005, 26(8): 460 (in Japanese)]
- [21] Biasiol G, Heun S, Golinelli G *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 223106
- [22] Locatelli A, Aballe L, Montes T O *et al.* Surf. Sci., 2007, 601: 4663
- [23] Yashuhara R, Taniuchi T, Kumugashira H *et al.* Appl. Surf. Sci., 2008, 254: 4757
- [24] Hibino H, Kageshima H, Guo F Z *et al.* Appl. Surf. Sci., 2008, 254: 796
- [25] Hibino H, Kageshima H, Kotsugi M *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 125437

· 封面故事 ·

液体分子总是在不停地运动着.这种动态平衡分子运动是自然界里多姿多彩生命现象的基础.没有这样的运动,盐就不能溶在水里,没有这样的运动,核酸分子就不能解离和复制,生命自然就不复存在.那么,这些液体分子是怎么运动的?是否可以被直接观测到?这些问题在很大程度上可以用二维红外技术来回答.图中峰的形成是由苯酚分子在苯和四氯化碳之间的跳动产生的.可以形象地说,每一次分子运动便产生这么一张图.这张图随时间的变化就直接反映了分子运动是如何进行的.更详细的介绍见本期评述“二维红外光谱”.