

3d 金属电离损失谱研究

张强基 陈乃群 华中一

复旦大学现代物理研究所, 上海, 200433;

中国科学院北京真空物理开放研究实验室, 北京, 100080

1990年10月3日收到

本文利用俄歇电子谱仪对 Ti, Cr, Ni, Cu 等 3d 金属的电离损失谱作研究, 得到它们的空态密度的一些性质: 空态密度的最大值位置、空态密度最大值的相对数值和空态密度的宽度。所得结果与理论模型一致。另外, 从电离损失谱获得的束缚能值和自旋-轨道分裂值与用 XPS 所获结果符合良好。电离损失谱是一种研究空态密度的有效方法。

PACC: 7300; 7100

一、引 言

固体样品的电子态密度是最主要的表面性质之一, 它从本质上决定了材料的各种性质。另外, 态密度分布从理论和实验两个方面都可以较直接地得到, 有利于理论模型的实验验证。目前已有的各种研究电子态的方法中, 研究费密能级以上的空态密度的方法有紫外光电子谱 (UPS)、恒定初态谱 (CIS)、出现电势谱 (APS) 和反光电子谱 (IPES) 等。但相对而言, 不如研究占有态的方法如: X 射线光电子谱 (XPS), UPS 等普遍和成熟。因此发展更多的测量空态密度的方法将是有意义的。另外, 考虑到俄歇电子谱仪已是最广泛使用的表面仪器之一, 若能在该谱仪上同时实现空态密度的测量, 则不但扩展了俄歇电子谱仪的功能, 又原则上实现了同时、原位、高空间分辨率测量等多种表面信息的目的。电离损失谱 (ILS) 正是符合上述要求的一种谱仪。

电离损失谱的基本原理如下^[1]:

当具有一定能量 E_0 的电子束入射到样品时, 部分电子将与样品作用并使后者的某一芯能级的电子激发至费密能级以上的空态。在此过程中, 入射电子的能量将受到损失, 其最小损失能量值即对应于芯能级上的电子跃迁到最低的未占有态所需的能量, 即束缚能 E_b 。在能量损失谱中, 对应于这个最小的损失能量就存在一个损失边。如果入射电子经能量损失后, 仍有较大能量以致可以看作为自由电子, 同时假定芯能级是没有宽度的, 并且在某一小的能量范围内跃迁矩阵元的变化可以忽略, 则损失能量为 E 的电子数 $N(E)$ 就与费密能级以上的空态密度成正比。损失函数直接反映费密能级以上的空带的形状, 从而获得空态密度的信息。

ILS 可以测量结合能 E_b , 因而可以作为组分鉴定。它可以提供未占有电子态的信

息,因而对化学状态的变化是灵敏的。它是一种表面灵敏的测量方法,并且谱线简单。它用电子作为激发源,因此可以有很高的空间分辨率。因此,综上所述,ILS 是一种值得发展的表面分析技术。Leapman 等人^[2]曾利用透射电子显微镜对金属作 ILS 研究。但是对于入射电子能量较低,反映表面性质的 ILS 还未见系统的研究。

本文将对 3d 金属 Ti, Cr, Ni, Cu 的空态密度作一研究。

二、实 验

被分析的样品 Ti, Cr, Ni 和 Cu 均为多晶材料。首先以金相砂纸抛光,经丙酮、酒精和去离子水依次清洗后烘干,送入分析室内。表面分析均在扫描俄歇微样针 PHI-590 上进行,其极限真空度为 6×10^{-8} Pa。在测谱前先以 Ar^+ 离子溅射清洗,直至表面无碳、氧及其它杂质为止。上述 4 种金属的 ILS 测量,除入射电子束能量要根据不同样品进行选择,以使能量损失谱位于合适的能量范围外,其余的测试条件均保持相同:筒镜分析器的分辨率置于 0.6%,锁相放大器的调制电压为 $3V_{p-p}$,锁相放大器的放大倍数和电子倍增器电压均采用相同值。入射电子束流为 $1\mu\text{A}$ 左右。以微分形式 $dN(E)/dE$ 测量样品的 L_2 和 L_3 的损失峰。

将计算机记录测得的微分形式损失峰,再依次进行如下数据处理:能量坐标的转换,将电子的动能值转换为损失能量值;进行归一化处理;曲线平滑,背景拟合和扣除,积分。最终将获得直接反映空态密度的信息的、积分形式的能量损失谱 $N(E)$ 。原始数据由计算机自动采集,然后通过自编的软件转化为数据文件。利用上述程序就可直接在线计算机内调用这些数据文件进行处理,并由图形终端输出谱图。

三、结果与讨论

Ti, Cr, Ni 和 Cu 的能量损失谱分别示于图 1(a), (b), (c), (d)。每个图的上、下部分别为微分型和积分型的能量损失谱。

从简单的能带模型出发,可以认为 Ti, Cr, Ni, Cu 等 3d 金属具有相同的能带结构,而电子填充状态则决定了费密能级的位置。从 Ti 到 Ni,由于 3d 电子数少于 10,因此 3d 带都是不满的。但相对来说 Ti 的 3d 带充填最少, Cr 次之,而 Ni 最多,这三种元素的费密能级均位于 3d 带中。Cu 则具有填满的 3d 带,因此 Cu 的费密能级已经处在 3d 带之上的平坦而扩展的 4s 带中。

由于 3d 金属(除 Cu 外)的费密能级位于状态密度很大的 3d 带中,因此费密能级附近的态密度变化是十分陡峭的。实验中测得的损失边对应于 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 芯能级电子跃迁至费密能级所需的能量(即结合能),理论上其形状应为一阶跃函数,但由于各种增宽效应,损失边呈现为具有一定宽度的上升沿。图 1 中的各微分谱的下冲的极小值位置对应于积分谱中上升沿斜率最大之处,因此可将此处认为与费密能级相对应,即结合能数值就是微分谱中的下冲极小值处的能量损失值。同样,可用微分谱中的 L_2 和 L_3 的下冲极小值之差以确定自旋-轨道分裂的能量值。由图 1 可知 Ti, Cr, Ni, Cu 的自旋-轨道分裂值

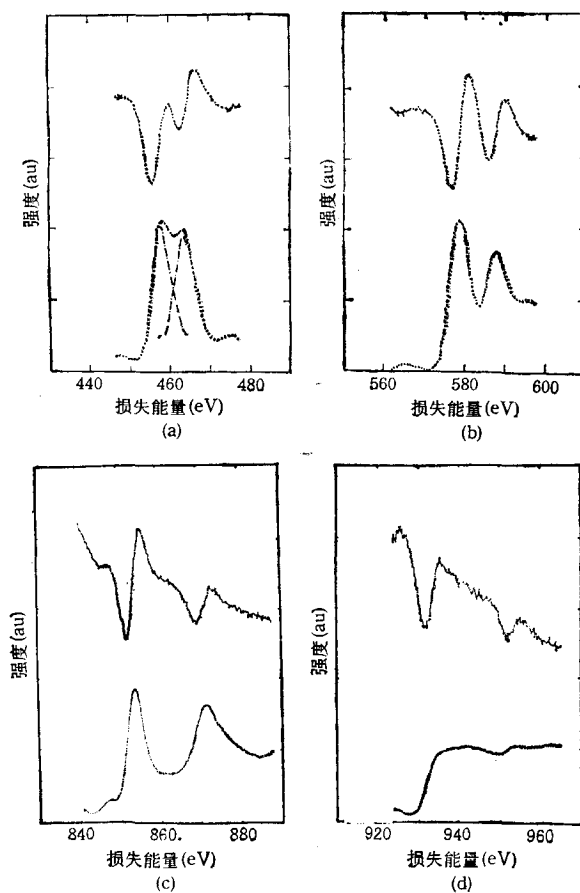


图 1 能量损失谱 每个图上方曲线为微分型，
而下方曲线为经数据处理后的积分型曲线

依次递增。

损失峰的形状将给出空态密度的特征。其最大值对应于空态密度最大之处，其所处的能量位置(以费密能级为基准)可以从图 1 中得到。由于 Ti 的自旋-轨道分裂的能量间距小(见图 1(a))，所测量的 L_2 和 L_3 损失边过分靠近而不能分开，但利用解叠技术，仍能获得 L_2 和 L_3 损失峰的各自峰形，并从中得到空态密度的最大值位于费密能级以上 2.4eV 处。对 Cr、Ni，空态密度最大值分别位于费密能级以上的 2.4eV 和 2.0eV 处。

对 Ti，Cr，Ni 三种元素，从微分谱来看，损失峰不仅有下冲，而且有明显的上冲。对应积分谱则表现为“峰形结构”，即费密能级以上具有一个最大值。但对 Cu 而言，微分谱只呈现下冲而无明显上冲，积分谱呈“台阶形结构”即费密能级以上的状态密度不存在一个最大值。这是由于 Cu 的 3d 带已充满，费密能级位于平坦的 4s 带上的缘故。这是 Cu 和 Ti，Cr，Ni 等 3d 带未满的金属的区别之处。

从 ILS 可以获知的第二个关于态密度的特征是最大值处的未占有态的状态密度大小。它可从损失峰的强度得到。测量损失峰强度首先要对入射电子束流进行归一化处理。强度被定义为积分谱中峰值大小。从 Ti 到 Ni， L_3 的损失峰强度依次递减，即最大

值处的未占有态的状态密度依次递减(见表 1)。

表 1 ILS 实验数据

金属	自旋-轨道分裂 (eV)		2p _{3/2} 束缚能 (eV)		*最大空态密度位置(eV)	L _{2,3} 微分型损失峰宽(eV)	L _{2,3} 积分型损失峰强度(相对值)
	ILS	XPS	ILS	XPS			
Ti	6.5	6.1	455.4	454.9	2.4	>4.0	8.7
Cr	9.3	9.3	576.2	576.0	2.4	4.6	5.3
Ni	17.5	17.3	851.6	854.0	2.0	3.3	2.4
Cu	20.0	19.8	932.2	932.8	—	—	—

* 能量位置以费密能级为基准。

从 ILS 可以获得的第三个关于状态密度的特征是其空态密度的能量宽度,它由损失峰的宽度所反映。损失峰的峰宽可以定义为微分谱的下冲(对应于费密能级)和上冲(对应空态密度为零)之能量间隔值。对 Cr 和 Ni, 由 L_{2,3} 峰测得的峰宽分别为 4.6eV 和 3.3 eV。对 Ti, 由于 L₂ 和 L₃ 峰有部分重叠, 使测量发生困难。但可以估计其峰宽大于 4eV。对 Cu, 则无峰宽可言。Ti, Cr, Ni 和 Cu 元素的损失峰峰宽大致依次递减, 这反映了 3d 金属费密能级以上 3d 带的未占有部分递减, 即 3d 电子的填充水平的递增。而 4s 带仅作为平坦的背景。

表 1 归纳了上述各种金属的 ILS 测得的实验值, 其中包括自旋-轨道分裂值, 2p_{3/2} 能级的束缚能值 (E_b), 最大未占有状态密度的能量位置 (MDOS), 及其相对强度。

表 1 中给出的由 ILS 得到的结合能和自旋-轨道分裂值均与由 XPS^[4] 得到的值符合良好。这说明 ILS 法中利用微分谱的下冲值确定损失边是可行的, 其定义合理、明确, 易于在不同表面状态或不同的样品间进行比较。从损失峰的峰形得到 3d 金属空带结构的初步信息。空带的宽窄变化与简单的能带模型定性相符。但是测得数值比理论计算值为大, 如理论计算值对 Ti 和 Cr, 其空态宽度分别为 2.9eV 和 2.6eV^[2]。这可能是各种加宽效应所致。材料本身的加宽效应主要来自芯能级空位和激发态寿命引起的增宽。如对于 3d 金属的 L_{2,3} 壳层, 退激发通道主要为俄歇过程, 这种加宽大约在 1eV 以内^[3]。另外, 仪器的响应函数引起的加宽也是一个重要因素。

[1] J. Kirschner, in «Electron Spectroscopy for Surface Analysis», Springer, New York, (1977), p. 71.

[2] R. D. Leapman, L. A. Grunes and P. L. Fejes, *Phys. Rev.*, B26(1982), 614.

[3] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8(1979), 307.

[4] L. Ley and M. Cardona, ed., *Photoemission in Solid*, Springer, New York, (1979).

INVESTIGATION OF 3d TRANSITION METALS BY IONIZATION LOSS SPECTROSCOPY

ZHANG QIANG-JI CHEN NAI-QUN HUA ZHONG-YI

Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai, 200433;

Laboratory of Beijing Vacuum Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 3 October 1990)

ABSTRACT

A simple method has been developed in our laboratory, namely, Ionization Loss Spectroscopy (ILS) for unoccupied DOS measurement which can be performed with existing Auger electron spectroscopy apparatus.

The results of spin-orbit splitting and binding energy obtained by ILS are in excellent agreement with that of ESCA. The ILS spectra of 3d transition metals, Ti, Cr, Ni, Cu have been measured. The typical integral spectra exhibit a peak-like shape with different intensity and width which reflects the width of the unoccupied DOS. Since the unoccupied 3d DOS of Cu is zero, the ILS spectrum of Cu measured is shown by a step-like structure resulting from the flat, narrow 4s DOS.

PACC: 7300; 7100