

Al 的能量吸收边缘和电子粒子数布居分析

田淑芬

樊锡君 于洛平

(山东师范大学现代教育技术研究所, 济南 250014) (山东师范大学物理系, 济南 250014)

J. S. BOW R. W. CARPENTER, S. H. LIN

(Center for Solid State Science, Arizona State University, Tempe, AZ85287, USA)

(1998 年 3 月 23 日收到; 1998 年 6 月 12 日收到修改稿)

给出了 Al 电子能量损失谱吸收边缘的理论解释、电子粒子数布居分析及不同散射分截面计算结果的比较. 能量吸收边缘被归一化为每原子每电子伏的散射截面. 对散射截面的贡献来自三个方面. 第一是来自应用推广的 Hückel 带模型得到的电子从内层向价层的跃迁; 第二是来自利用电子气模型得到的电离末态; 第三是来自激发原子附近的原子产生的外行平面波弹性反向散射. 理论计算结果与实验得到的电子能量损失谱符合较好.

PACC: 7300; 8100

1 引 言

电子能量损失谱学(ELS)是一种与分析电子光谱学相关的技术. 这种技术可用来进行元素分析和研究固体表面层中的能级. ELS 对于分析轻原子是一种特别有效的技术. 因而也是对分析较重元素更为有用的 X 射线荧光技术的一个补充. 借助高强度发射源的透射电子显微镜, 不难得到微小物体(如沉淀物粒子)的电子能量损失谱, 从而了解它们的成分和电子结构^[1,2]. 人们一直对内壳层电子吸收边缘感兴趣, 因为这些吸收谱包含关于元素和化合物的电子结构的信息. 若样品整个被照射的面积都是均匀的, 则它的构成是可以确定的.

Al 在许多工业和技术领域具有重要的应用, 因而引起人们的研究兴趣^[3,4]. Al 具有一个面心立方(fcc)结构($a = b = c = 0.405 \text{ nm}$)和 $Fm\bar{3}m$ 空间群对称性, 原子占据立方体的面心和顶角. 本文考虑了物质的电子结构和变换对称性, 从理论上解释了 Al 原子的电子能量损失谱 L 吸收边缘, 分析了 Al 原子的电子粒子数布居, 比较了不同散射分截面的计算结果.

本文从三个方面考虑近边吸收截面. 首先, 与 Leapman 等^[5]使用的方法不同, 我们通过考虑一个原子在均匀固体中的电离来解释近边电离区中的元素效应, 作为一级近似, 把这个原子的末态当作平面波. 这个区域从电离阈值开始并扩展到较高的能量损失区. 其次, 作为对我们以前解释近边区域的化学效应所用方法^[6]的改进, 本文使用含有晶体变换对称性的 LCAO 方法, 解释由于能带效应产生的吸收边缘展宽, 以便计算得到的边缘形状能够直接地与实验结果相比较. 最后, 我们使用近电离阈值区中的平面波电离态计算来自激发原子附近的原子产生的外行平面波弹性反向散射, 从而解释了附加的化学效应,

给出所谓的延展精细结构^[7,8],本文分别对平面波、价壳层以及反向散射平面波末态进行了计算,而后将计算结果与实验结果进行了比较。

2 实验方法与结果

实验样品为直径 3 mm 的电子透明的铝薄圆盘.首先用机械方法研磨直径为 3 mm 的铝圆盘到大约为 100 μm 的厚度,然后用氩离子磨研磨到电子透明.使用束会聚和选择面积的电子衍射、具有能量色散检测器的 X 荧光技术以及 ELS 来确定样品的结构和组成特征.用一个 Philips EM400ST 透射电子显微镜(TEM)与一个 Gatan 666 平行检测电子能量损失分光计相耦合.显微镜的场发射电子枪产生能量为 100 keV 的电子束,探测直径为 3 nm.显微镜使用衍射模,分光计的入口孔径接收半角为 10 mrad.用过聚焦聚光器透镜来调节空间探测位置,以在直接束的布喇格(Bragg)圆盘中造成一个影象.使用静电方法在开孔的闪烁器/PMT 检测器上搜集到色散值逐渐增加的电子能量损失谱,并储存在一个多道累积器中.调整分光计的出口缝宽到 1 eV 的色散能量宽度,以与累积器的每道相应的电子伏相匹配。

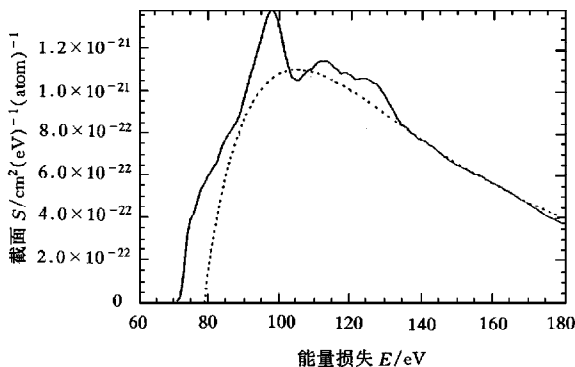


图1 AlL 背景去除的吸收截面 实线为试验结果;点线是理论计算得到的原子平面波电离截面

图 1 表明了从实验得到的样品的背景剥离的 AlL 吸收边缘(实线).这个边缘已被归一化为每原子每电子伏的散射截面.在边缘建立以上几百电子伏的电离区中,固态和化学效应都是不强的. L_1 边缘与强的三重简并的 $L_{2,3}$ 边缘的重叠使得对 L_1 边缘进行研究是非常困难的.因而在下面的分析中,忽略了 L_1 边缘。

3 理论计算

我们使用波恩(Born)近似来计算 ELS 所对应的非弹性散射截面^[9-12],对电子能量损失谱(ELS)给出理论解释.对封闭壳层初始态的情况,在一阶波恩近似适用的范围内可利用单电子跃迁模型将多电子矩阵元简化为单电子矩阵元^[12].某一方向能量损失为 E 的快电子微分散射截面由下式给出^[12]:

$$\frac{d^2 \sigma(E, \omega)}{dE d\omega} = \frac{8 q_f}{a_0^2 q_i q^4} \sum_i p_i \int dE_f D(E_f) |\langle \Psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \Psi_i(\mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i), \quad (1)$$

其中 Ψ_i (Ψ_f) 表示能量为 E_i (E_f) 的初态(末态)单电子波函数, $D(E_f)$ 是末态的密度; p_i 项是被占据初态的概率; q_i (q_f) 表示初始的(散射的)波矢.(1)式对分光计收集孔径所对的

立体角和单位能量损失积分便得到分截面 $\sigma(E)$. 在满足薄靶和运动学衍射条件且 $\sigma(E) \omega n_0 \ll 1$ 时, 原子内壳层能量损失强度可通过 $I(E) = I_0 n_0 \sigma(E) \omega n_0$ 与 $\sigma(E)$ 相联系. 其中 I_0 表示总的入射强度, ω 是靶的厚度, n_0 表示散射中心的数密度.

首先考虑电子从内层跃迁到电离末态的截面计算. 作为一级近似, 把从固体电离原子中逐出的电子的末态当作一个平面波, 每单位能量的归一化波函数为

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \left(\frac{a_0 m^*}{\hbar^2 V} \right)^{1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (2)$$

其中 $k = \sqrt{2m^* E_i / \hbar^2}$, E_i 和 m^* 分别是逐出电子的波矢量、末态能量和有效质量^[13], V 为固体的体积. 把固体中一个给定方向的末态密度作为电子气体的末态密度^[14]. 初始内壳层态为类氢原子轨道, 此轨道具有由 Slater 屏蔽法则确定的有效核电荷 Z^* ^[15,16] 和通常的量子数 n, l, m .

可得到 Al $L_{2,3}$ 的微分截面为

$$\frac{d^2 \sigma_{PL}(E, \omega)}{dE d\omega} = \frac{8(m^*)^2 e^2 q_i}{5\pi \hbar^4 a_0^2 q_i q^5} \left(\frac{z^*}{a_0} \right)^7 \left(\frac{(k-q)^2}{\beta_-^5} - \frac{(k+q)^2}{\beta_+^5} + \frac{1}{4\beta_-^4} - \frac{1}{4\beta_+^4} \right), \quad (3)$$

其中

$$\beta_{\pm} = [Z^*/(na)]^2 + [k \pm q]^2.$$

三个参数 m^* , Z^* 和 E_i 的值按“最好符合”步骤^[17]有秩序地改变. E_i 是从实验选取的初始态能量, 而 $-E_i$ 是对应于电离阈值的能量损失. 理论计算得到的 Al 原子平面波电离 $L_{2,3}$ 分截面用点线表明在图 1 中, m^*/m , Z^* 和 E_i 的值分别取 0.085, 9.25 和 -79 eV.

现在计算反向散射对电离截面的贡献.

电离平面波弹性反向散射离开激发原子周围的原子产生如下电离末态^[18]:

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \left(\frac{a_0 m^*}{\hbar^2 V} \right)^{1/2} \left[\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_s q_s \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}) + \dots \right], \quad (4)$$

其中 q_s 是单散射波(或最初的散射波)系数, $\mathbf{k}_s$ 是在 $-\mathbf{r}_s$ 方向大小为 k 的反向散射波的波矢量. 来自原子 s 的弹性反向散射振幅为

$$f_s(\pi - \theta_s) = \frac{2Z_s}{a_0} [a_s^2 + 2k^2(1 + \cos \theta_s)]^{-1}, \quad (5)$$

其中 θ_s 是 $\mathbf{k}$ 与原子 s 的位置矢量 $\mathbf{r}_s$ 之间的夹角, 参数 a_s 和 Z_s 可由 X 射线的原子散射振幅得到^[18]. 由 $f_s(\pi - \theta_s)$ 可求出 q_s , 再利用(4)式得到 $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, 从而导出反向散射波和外行平面波相互作用产生的 $L_{2,3}$ 微分截面为

$$\frac{d^2 \sigma_{BL}(E, \omega)}{dE d\omega} = \frac{(m^*)^2 e^2 2^5 q_i}{\hbar^4 \pi a_0^2 q_i q^4} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^7 \sum_s \frac{\exp(-2\mu r_s)}{r_s [(a_0/2 Z_s)(a_s^2 + 2k^2)]} G, \quad (6)$$

其中

$$G = \|\mathbf{k}_s - \mathbf{q}\|^2 S + (q^2 - k_s^2 - \|\mathbf{k}_s - \mathbf{q}\|^2) S^2 \{[(A + q^2 + k^2)(A + \|\mathbf{k}_s - \mathbf{q}\|^2)]^{-3}. \quad (7)$$

在以上表达式中

$$A = (Z^*/2a_0)^2, S = \sin(2kr_s)/kr_s.$$

反向散射波之间的相互作用比反向散射波与外行平面波之间的相互作用小得多,所以本文未考虑它对微分截面的贡献.把计算得到的 σ_{BL} 与电离平面波末态分截面 σ_{PL} 相加,得到电离截面,并用短线曲线表示在图 3 中.在 σ_{BL} 的计算中所使用的参量 a_s , Z_s 和 μ 的值分别是 22.368 nm^{-1} , 8.0753 和 3.5 nm^{-1} .比较在图 1 与图 3 中计算得到的电离截面可以看出,反向散射平面波对于电离截面的影响一般地说是小的,而仅仅在靠近电离阈值的电离区内相对而言是较大的.

最后,我们使用推广的 Hückel 方法考虑来自价壳层分子轨道的贡献.

在紧束缚近似中,第 a 个单电子价壳层晶体轨道可以表示为以下形式:

$$\Psi_a(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum_A \sum_{j_A=1} c_{j_A, a} b_{j_A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}), \quad (8)$$

其中

$$b_{j_A}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp[i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_A)] \phi_{j_A}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_A) \quad (9)$$

是 Bloch 函数^[16,19].在(9)式中, ϕ_{j_A} 为 Slater 类型的原子轨道, $\mathbf{r}_j$ ($\mathbf{r}_A$) 是从晶体的原点(第 j 个单位晶胞)指向第 j 个单位晶胞(第 A 个原子轨道的中心),求和是对 N 个单位晶胞进行.在(8)式中, A 取遍实空间单位晶胞中的所有原子, j_A 则取遍原子 A 的价壳层原子轨道 ϕ_{j_A} .使用四面体方法(tetrahedral method)^[20]从数值上确定 Bloch 波矢 $\mathbf{K}$,并用它去填充倒格子空间中的不可约劈(irreducible wedge),按照对称性操作产生布里渊区^[16].应用推广的 Hückel 理论^[21,22]和价壳层原子轨道电离势,将 Bloch 波相互作用参量化.

解关于每一个 Bloch 波矢量的本征值方程,得到晶态能量 $\{E_a\}$ 和相应的波函数.对所有晶态求和并对所有布里渊区积分给出态密度为

$$D(E_f) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_a \int \delta[(E_f - E_a(\mathbf{K}))] d\mathbf{K}, \quad (10)$$

其中 V 是一个单位晶胞的体积.分别对占有态和非占有态计算 $D(E_f)$ 得到 Fermi 能量 E_F .类似的计算给出 j_A 态的电荷投影密度为

$$\rho_{j_A}(E_f) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_a \int |C_{j_A}(\mathbf{K})|^2 \delta[(E_f - E_a(\mathbf{K}))] d\mathbf{K}. \quad (11)$$

由(10)和(11)式可得到关于 Al 原子的电子粒子数布居.这些结果是晶体能量的一个函数,这个能量的零点近似地对应于电离阈值 $-E_i$, 对于 Al 2p 态,取 $E_i = -82 \text{ eV}$.使用(11)和(12)式(见后)的结果并考虑位于 Fermi 能级以上的跃迁,可以直接解释近边吸收.图 2 表明 Al 原子的电子粒子数布居情况.

在图 2(a)中点线和实线分别表明占有态和非占有态的数目.这些是分别单独计算的.计算中使用的 Fermi 能级为 -9 eV .图 3(a)中的短线曲线表明了每个态的原子的电荷密度.占有(非占有)态的意思是当晶体能量比 Fermi 能级低时是被占有(非占有)的态.为了使在一个单位晶胞中的所有原子态的总密度极大值为 1,必须乘以一个数值为 0.13 的因子. ρ^{Al} 表示一个 Al 原子的 3s, 3p 和 3d 态的总密度. ρ^{Pt} 表示一个单位晶胞中的 4 个 Al 原子的总密度.图 3(b)和(c)表明了 Al 原子在 3s, 3p 和 3d 各态的电子粒子数布居情况.其中, $\rho_x / \rho^{\text{Al}}$ 是 Al 原子处在 X 态的密度 ρ_x 与 Al 原子处在各态的总密度 ρ^{Al} 之比.能清楚

地看到,在能量上,Al 的 3 d 轨道大部分是与 3 s 轨道不相交的,在能量接近大约 -3 eV (对应于 AlL 边缘中的峰建立)的区域,3 d 占有态是总的占有的最主要部分.所以,3 d 占

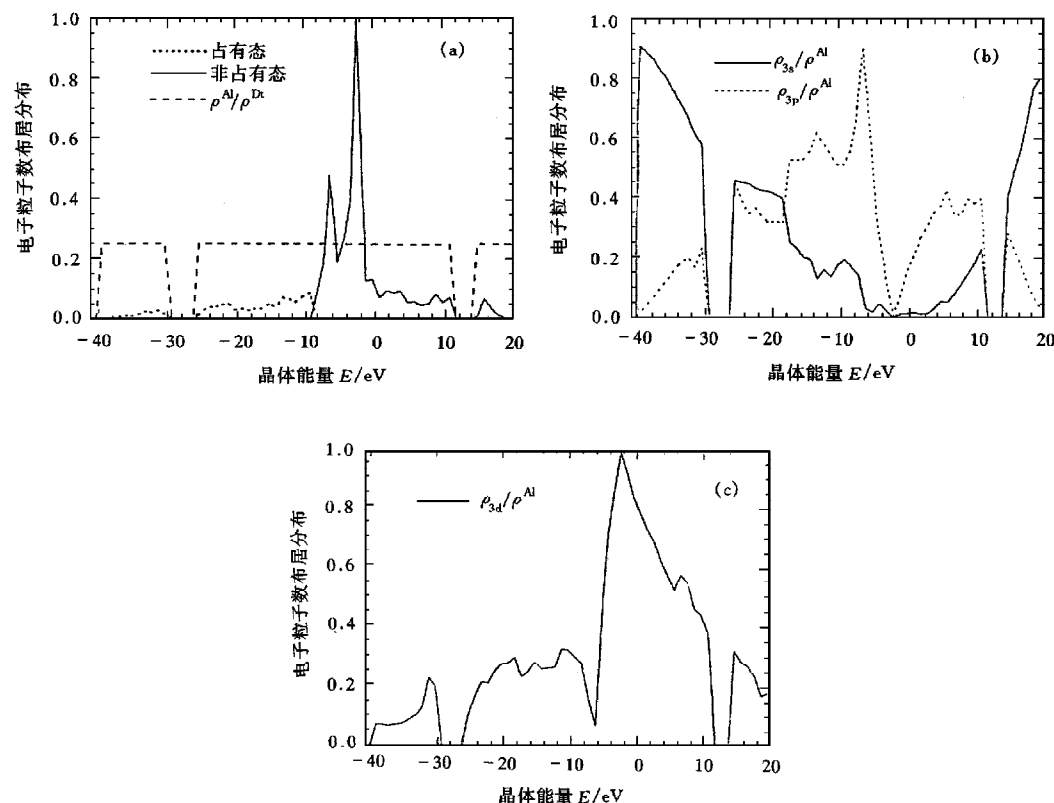


图 2 (a)一(c)表明计算得到的 Al 原子的电子粒子数布居作为相对于(近似地)真空的晶体能量的函数曲线

有态支配着接近边缘建立的 AlL 截面(见图 4). 解关于每一个 Bloch 波矢量的本征值方程得到的波函数和态密度被用来计算从内层到价层的跃迁截面. 使用单中心积分、随机相和偶极近似, 得到微分截面

$$\frac{d^2 \sigma_V(E, \omega)}{dE d\omega} = \sum_{i_A} \sum_{j_A} \rho_{j_A}(E + E_{j_A}) \frac{8 q_f}{a_0^2 q_i q} |\langle \phi_{j_A} | \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \phi_{i_A} \rangle|^2. \quad (12)$$

从方程(12)计算得到的价壳层截面与离化截面相加, 得到总截面. 本文计算 σ_V 时所使用的有效核电荷 Z^* ^[23] 和价轨道离化势(VIOP) I ^[24] 的值见表 1^[23-25].

图 3 表明 Al 原子的 L 边缘精细结构的理论计算结果与实验结果的比较. 图 3 中, 实线表示实验给出的截面, 短线为计算给出的电离截面, 它是原子平面波和反向散射贡献的总和. 点线表明理论计算结果, 它是价壳层截面和电离截面的总和. 计算得到的截面按以下方式标度以符合实验给出的结果: 价壳层截面乘以 0.61, 反向散射对电离截面的贡献乘以 0.5. 这些值给出计算结果的一个估计.

很明显, 电离截面是总截面中最大的一部分, 但它并不对建立边缘峰作出贡献. 价壳

层分截面决定边峰建立,并对靠近电离阈值的电离区作出贡献.由理论模型给出的电子粒子数布居分析和跃迁截面可以直接解释近边结构.对Al L吸收边缘来说,价壳层截面是

表 1					
	$-I/\text{eV}$	Z^*		$-I/\text{eV}$	Z^*
4p	-1.90	1.480	3p	-5.713	4.0656
4s	-2.832	1.480	3s	-10.706	4.1172
3d	-2.10	2.700	2p	-82.00	8.963

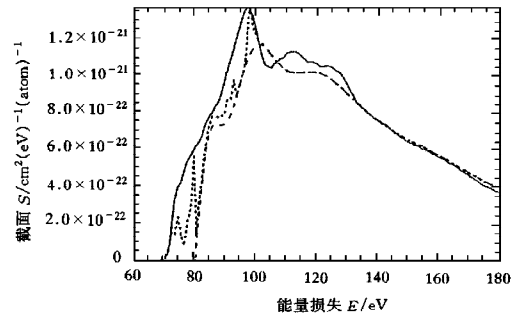


图 3 理论计算结果与实验结果的比较

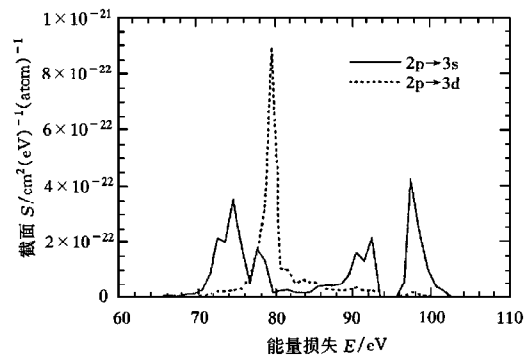


图 4 不同分截面的比较 实线和点线分别表示 Al 原子 2p→3s 和 2p→3d 的分截面

2p→3s 和 2p→3d 分截面的总和.从图 4 可以看出,对价壳层截面的主要贡献来自 2p→3s 的截面,但在接近边缘建立处,2p→3d 的截面起主要作用.

4 讨 论

我们在考虑电子从内层到电离末态的截面时所使用的平面波末态模型忽略了固体哈密顿量中的有效单电子势.现在对此进行简单的讨论.在固态理论中,对于具有内层空穴杂质的固体,其单电子有效质量哈密顿量可写为^[13]

$$H = -(\hbar^2/2m^*)\nabla^2 - Z^*e^2/\epsilon r,$$

其中 ϵ 是介电常量, 在固体中的数值为 5—10, 它减少了势的数值. m^* 是逐出电子的有效质量, $m^*/m \approx 0.1$, 电子动能因 m^* 而增大. 所以, 我们在一级近似下忽略了有效势.

本文所用模型的一个重要结果是表明了延展精细结构(extended fine structure)对近离化域值的截面有明显的影响. 为了得到更好的与实验符合的理论结果, 关于延展精细结构的弹性反向散射平面波模型应当修改以包括相移和附加的 k 相关振幅因子^[26].

总之, 本文应用推广的 Hückel 分子轨道理论和某些半经验模型计算了 Al 的近边精细结构, 给出了 Al 原子的电子粒子数布居分析及不同散射分截面计算结果的比较. 理论计算结果与实验得到的 Al 单相区电子能量损失谱符合较好. 这个事实清楚地表明本文使用的理论方法是正确的.

- [1] W. M. Skiff, H. L. Tsai and R. W. Carpenter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **59**(1986), 241.
- [2] J. Silcox, in: *Introduction to analytical Electron Microscopy*, edited by J. I. Hren, J. I. Coldstain and D. C. Joy (Plenum, New York, 1986), p. 295.
- [3] I. V. Makavchik, V. I. Shimakov and V. S. Demidenko, *Phys. Solid State*, **37**(1995), 810.
- [4] M. L. Sharp, *Behavior and Design of Aluminum Structures* (McGraw-Hill, New York, 1993).
- [5] R. D. Leapman, P. Reg and D. F. Mayers, *J. Phys.*, **72**(1980), 1232.
- [6] W. M. Skiff, R. W. Carpenter and S. H. Lin, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 3463.
- [7] R. Croning, *Z. Phys.*, **75**(1932), 468.
- [8] T. Shiraiwa, T. Ishimura and M. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**(1958), 847.
- [9] H. A. Bather, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **5**(1930), 325.
- [10] H. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (3rd), edited by W. Marshall and D. H. Wilkinson (Clarendon, Oxford, 1965).
- [11] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.*, **43**(1971), 297.
- [12] S. H. Lin, *Proc. Roy. Soc. London*, **A335**(1973), 51.
- [13] J. Callaway, *Energy Band Theory* (Academic Press, New York, 1964).
- [14] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser and E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules* (Academic Press, New York, 1984).
- [15] H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (Wiley, New York, 1944).
- [16] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**(1930), 57.
- [17] W. M. Skiff, R. W. Carpent and S. H. Lin, *J Appl Phys.*, **62**(1987), 2439.
- [18] P. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, (2nd ed.) (Krieger, New York, 1977).
- [19] F. Bloch, *Z. Phys.*, **52**(1928), 555.
- [20] O. Jepson and O. K. Anderson, *Solid State Commun.*, **9**(1971), 1763.
- [21] M. Wofsborg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**(1952), 837.
- [22] R. Holfmann, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 1397.
- [23] E. Clementi and D. L. Raimandi, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2686.
- [24] H. Basch, A. Viste, and H. B. Gray, *Theor. Chim. Acta*, **3**(1965), 458.
- [25] P. Pyykko and L. L. Lohr, *Inorg. Chem.*, **20**(1981), 1950; and the Supplementary Materials of the Paper.
- [26] D. E. Sayer, F. W. Lyte and E. A. Stern, in *Advances in X-Ray Analysis*, edited by B. L. Henke, J. B. Newkirk and G. R. Mallet (Plenum, New York, 1970), Vol 13, p. 248.

ANALYSIS ON ENERGY ABSORPTION EDGE AND ELECTRON POPULATIONS OF Al

TIAN SHU-FEN

(*Institute of Modern Education Technology, Shandong Normal University, Jinan 250014*)

FAN XI-JUN YU LUO-PING

(*Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014*)

J. S. BOW R. W. CARPENTER S. H. LIN

(*Center for Solid State Science, Arizona State University, Tempe, AZ 85287, USA*)

(Received 23 March 1998; revised manuscript received 12 June 1998)

ABSTRACT

A theoretical explanation for L core-shell absorption edge of electron energy loss spectrum of Al, an analysis of the electronic populations and a comparison between different partial cross sections are given. The edge was first normalized to the same atomic ionization cross section (per atom per electronvolt). The contributions for the cross section come from three respects; the first one is the electronic transitions from the core-shell to valence-shell calculated by extended Hückel band model, the second one is the final ionization state obtained by electron gas model, the third comes from the elastic backscattering of outgoing waves by the atoms that neighbor the excited atom. The agreement between the calculation result and the experimental result is good.

PACC: 7300; 8100