

软 X 射线发射谱及其应用

王 文 采

(北京大学物理系 100871)

20 世纪前期,人们即认识到 X 射线发射谱是研究固体电子结构的重要技术。它是由于电子从已填充能态向组成粒子(原子或离子)内层原子实能级的跃迁而产生,因此,反映了固体中的电子按能态的分布。然而,因为实验条件和理论研究的限制,发展很慢。60 年代光电子谱学的兴起,更在很大程度上减少了人们对这种研究方法的注意。近十几年来,X 射线发射谱学(XES),特别是软 X 射线发射谱学(SXES)获得了迅速发展,取得了不少重要的研究成果。这是与实验条件和理论工作的重大进展,此研究方法的一些独特优点及其多方面的应用价值密切相关的。

X 射线发射谱具有以下主要的优点。首先是元素的选择性,由于其与固体组成元素的内层原子实能级相关,故具有识别和研究多元系中与某种元素相关的特性。其次,利用共振非弹性 X 射线散射可以研究固体中同类元素但由于结构性占位不同,导致它们电子结构上不等价的有关特性。第三,软 X 射线发射谱反映固体中价带的电子结构,还可以用于研究化学键特性。第四,利用强 X 光源,通过控制入射角,进行固体表面不同深度电子结构的研究,此对表面、界面、薄膜、多层膜等多方面的研究均具有重要意义。第五,X 射线发射谱的信息来自光子而非电子,因而较少受外界条件如电场、磁场、气压等的影响,此为薄膜生长机理、工艺条件等的在位研究创造了有利条件,也是与光电子谱等谱学方法相比突出的优点。第六,同步辐射光源良好的偏振性,进行晶体各向异性的实验研究。上述只不过是 X 射线发射谱独具特性的主要方面。近年来,随着同步辐射和精密 X 射线发射谱仪的发展,使这些优势能充分实现,在凝聚态物理、表面科学、材料科学,特别是新材料研制等诸多方面广泛应用,发挥着越来越大的作用。

本文将对 X 射线发射谱的基本原理、实验装置,结合国外近年来的研究成果和进展,对其应用的主要方面进行概括的介绍。

一、基本原理

通常,人们熟悉的 X 射线发射谱主要是由于固体的组成粒子(原子或离子)内能级间的电子跃迁所产生。能级保留很强的原子特性,跃迁遵从偶极跃迁的选择定则。因而,谱线较窄,X 射线发射谱系较可见光等光谱系简单。例如, $2p \rightarrow 1s$ 电子跃迁,对应的 K-系 X 射线发射谱。

当电子跃迁在固体的价带和内层能级间进行时,相应的 X 射线发射谱即由价带中的电子按一定的选择定则向末填充的内层能级跃迁而产生。这样,一方面其可反映价带中已填充能态的电子分布,另一方面,固体中的内层空能态通常与一定的原子实相联系,是定域化的。这种跃迁产生的发射谱强度按能量的分布是价带中已填充态的电子分布被跃迁几率调制的结果。而跃迁几率由产生跃迁的两个电子态决定。所以,X 射线发射谱反映的价带电子分布常被称做电子分布在局域角动量对称性上的投影。这是 X 射线发射谱与光电子谱获得的固体价带电子分布的不同之处。两种方法结合,可以更充分地研究固体价带的电子结构。

产生 X 射线发射谱需要先有内层空能级,所以它实际上包含两个相继的过程:某一内层能态的电子被激发,产生空能态,继而,高能态的电子按选择定则跃迁至此空能态,同时辐射出 X 射线。因此,与 X 射线吸收谱及光电子谱不同,X 射线发射谱属于第二级光学过程,过程中包含两个独立的参数,入射 X 光子和出射 X 光子的能量。研究固体价带的 X 射线发射谱,很多处于软 X 射线波段,构成软 X 射线发射谱学。

测定 X 射线发射谱多采用同步辐射光源进行。这种辐射源可调谐的特性,能选择单色 X 射线,使选定的内层能态被激发,同时电子被激发到未填满能带能量最低的能态。这样产生的 X 射线发射谱称为共振 X 射线散射。但固体的电子能态间存在

多重耦合相互作用, 内层电子被激发到的中间态及相继辐射跃迁的末态常常均不止一个, 因此, 发射谱的 X 光子能量与入射 X 光子能量相比, 存在两种情况: 二者相同时, 产生共振弹性 X 射线散射峰; 二者不等时, 则产生共振非弹性散射峰。两种情况下, 在发射 X 光子的同时, 固体中留下价激发的末态。当上述这些发射相应跃迁的两能态间能量差的差值与不同实空位中间态的寿命可比拟时, 各发射之间即可发生干涉。过程根据共振非弹性 X 射线散射的微扰理论处理, 相应的 X 射线发射谱强度分布遵从克拉默-海森伯散射公式:

$$I_{RIXS}(\omega', \omega) \propto$$

$$\sum_F \left| \sum_M \frac{\langle F | \vec{D} \cdot \vec{E}' | M \rangle \cdot \langle M | \vec{D} \cdot \vec{E} | G \rangle}{\hbar\omega - (E_M - E_G) + i\Gamma_M/2} \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega - \hbar\omega' + E_G - E_F)$$

式中, $|F\rangle$ 、 $|M\rangle$ 和 $|G\rangle$ 分别为具有能量 E_F 、 E_M 和 E_G 的末态、中间态和基态的总波函数。共振条件下, 中间态为实空位激发态, Γ_M 为中间态寿命。入射和出射 X 光子的能量分别为 $\hbar\omega$ 和 $\hbar\omega'$, 相应的电场矢量分别为 \vec{E} 和 \vec{E}' 。 $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数。求和分别对各相应的中间态和末态进行。绝对值的平方项表示由基态经中间态散射到某一末态的散射截面作为激发能的函数求和是对辐射跃迁的振幅进行。其过程中的跃迁矩阵元由于相应能态的多重性, 可以按吸收和发射矩阵元的乘积近似。电子跃迁达到某一末态的过程中, 能量损失等于末态与基态间的能量差, 因此, 只当其相应发射 X 光子的能量满足 $\hbar\omega' = \hbar\omega - (E_F - E_G)$ 时, 才对最终 X 射线发射谱的强度有贡献。

共振非弹性 X 射线散射存在一种特殊情况, 即上述不同跃迁的 X 射线发射之间的相干可以忽略, 或者仅存在惟一的实空位态, 这样, 过程即可按价电子向一个(或等效于一个)实空位态的跃迁处理, 无需考虑中间态的多重性问题。此时发射谱强度分布仅需考虑向单一的实空位态跃迁相应各末态的贡献, 各跃迁对应的 X 光子能量等于实空位中间态与该末态之间的能量差: $\hbar\omega' = E_M - E_F$ 。由此产生的 X 射线发射谱强度分布由费米-高登定则描述:

$$I_{XE}(\omega') \propto \sum_F (E_M - E_F)^3 |\langle F | \vec{D} \cdot \vec{E}' | M \rangle|^2 \cdot \delta(E_M - E_F - \hbar\omega')$$

式中求和对各末态进行。这种情况是共振非弹性 X 射线散射的特例, 称为共振激发 X 射线发射。

二、实验方法

X 射线发射谱, 特别是软 X 射线发射谱的测量, 要求强度大、可调谐的单色 X 射线源。通常采用同步辐射。这是因为软 X 波段及通常研究感兴趣的元素原子序数低, 荧光产额非常低。另外, 测定需用的高分辨光栅谱仪的接收角固有的小, 使发射的 X 光子仅有极小的部分被接收到。当研究表面上的单层时, 被激发的原子数密度非常低, 而且, 层中产生的实空位之大多数还将通过非辐射的形式衰减, 待测 X 射线发射谱的强度更低。所以, 为保证较强的待测信号, 入射的 X 射线的强度要尽量大。

软 X 射线谱的研究进展, 与同步辐射光源的可调谐性密切相关。通过控制入射 X 光子的能量, 一方面可以选择被研究对象一定能级间的跃迁, 特别是在中间态和末态存在多重态的情况下, 这种选定将更加有助于结果的分析与研究; 同时, 跃迁能态间的能量差与入射 X 光子能量相匹配, 可以避免发射谱上伴线的产生, 排除伴线对主发射谱的影响, 有利于价带电子结构的深入研究。

研究价带的电子结构需要测定发射谱的精细结构, 因此, 要求测量装置具有高的能量分辨率, 目前可达到的分辨率约为 100MeV。利用第三代同步辐射光源测定软 X 射线发射谱, 带有对单色线束再聚焦的高质量光学系统, 这是一个有效线束的关键特性。因为谱仪上掠入射光栅的接收立体角有限, 为充满整个接收角, 光源的尺度应为分辨率要求的入射狭缝的宽度。例如, 伯克利先进的光学系统主要包括以下部分: 射线通过控制线束水平发散度的狭缝射到一球面镜上, 该球面镜使束斑在单色器入射狭缝处产出光源缩小 15 倍的像, 而且通过压电晶体调节反射镜, 使射至单色器的通量达到最佳状态。

三、研究工作及方法的主要应用

软 X 射线发射谱学用于固体电子结构和化学键、表面科学以及新型材料的研制等方面, 近几年来获得了不少重要成果, 下面列举一些例子进行简要的介绍。

1 不同结构中同类元素的 X 射线发射谱

X 射线发射谱具有元素的选择特性, 可以对体系中指定的元素进行研究。对不同结构中同类元素 X 射线发射谱的研究表明, 它们的发射谱亦不同。金刚石、石墨以及碳化物(例如碳化硅)中碳的 K-系软 X 射线发射谱, 峰的能量位置及峰形都有很大差别。图 1 示出相应的实验结果。层状结构的石墨

与最近邻为四面体的金刚石, 价带电子结构差别很大, 构成两种典型。它们各自的 X 射线 K_{α} 发射谱代表着相应的电子结构。近年来, 一些碳化物由于具有一些优良特性和高技术应用前景, 受到人们的很大关注。例如, 超硬 β - C_3N_4 的研制。这种新型材料的高硬度、优异的弹性变形等特性吸引了众多研究者。采用气相淀积法制备的薄膜, 小晶粒浸没在非晶基体中。 CN_x 膜具有类富勒烯微结构, 结构中包含皱曲的层面, 面内和层面间的键合特性不同。测定其中碳 K_{α} 共振非弹性散射, 主带中心约在 276eV 处, 带有一个高能肩峰。肩峰对应 π - 类电子态的分布; 而主峰则来自 π - 和 σ - 电子态的跃迁, σ - 态占优势。因此, 碳 K_{α} 的软 X 射线发射谱的测定和分析, 给出膜的微结构及其中碳的两类键态分布的重要信息。此外, CN_x 膜中氮 K_{α} 共振软 X 射线发射谱的研究表明, 谱线形状与氮的键合状态密切相关, 并由膜的制备条件决定。 CN_x 膜的研制很多采用磁控溅射的方法, 淀积过程的很多参数, 如衬底温度等, 对膜的生长和性能影响很大。显然, SXES 的研究对研制高质量的 CN_x 膜具有重要的作用。

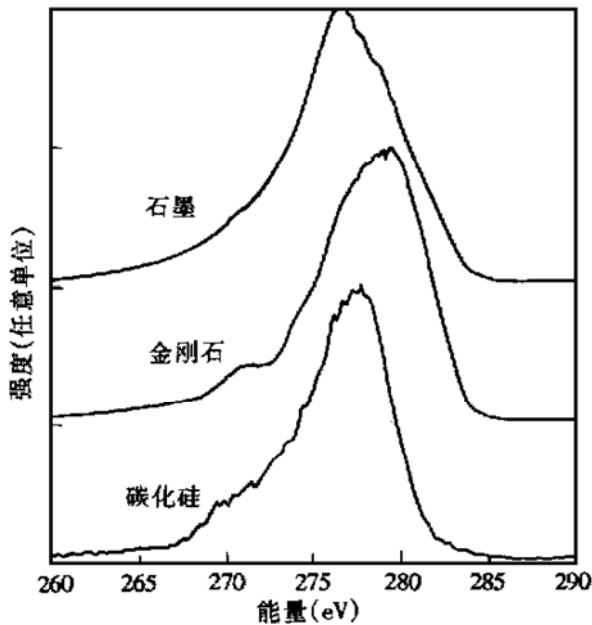


图1 金刚石、石墨及碳化硅中 CK_{α} SXES

2 固体中同类元素结构占位不同, 电子结构的研究

固体中同类元素不同的结构占位对性能影响的研究, 是固体物理、材料科学中深层次的问题, 对改进材料性能、研制新材料也很重要。X 射线发射谱的元素选择性以及元素结构占位的选择性, 使其成

为此方面研究的重要手段。CuS 中 S 的 L- 系 SXES 的研究发现, 用光子能量不同的 X 射线入射, 162.5eV 和 163.5eV, 获得的 SXES 差别很大。前者谱较窄, 强度极大的峰位向低能方向移动约 2eV。因为, 此时仅结构中不配对的单个 S 原子被激发。而采用能量 163.5eV 的 X 射线测量时, 结构中的单个 S 原子及成对的双 S 原子均被激发。SXES 的不同, 反映了 S 在 CuS 结构中的不同占位情况。

氧化物高温超导体的超导机理是近年来人们关注和研究的热点。具有层状钙钛矿结构的 Sr_2RuO_4 中 Ru 的 N- 系 ($4d \rightarrow 4p$) 以及 OK_{α} ($2p \rightarrow 1s$) SXES 的研究, 目的即是通过氧在结构中的不同占位, 探索氧化物高温超导体的超导机理。 Sr_2RuO_4 是不含 Cu 且没有任何掺杂的高温超导体, 具有增强的泡利顺磁性。 OK_{α} SXES 测定 p 对称性的价带电子态。当采用 X 光子能量在 529eV 到 534eV 范围内的不同 X 射线入射, 测定该发射谱时, 获得的 OK_{α} SXES 谱也完全不同, 如图 2 所示。 OK_{α} SXES 对入射 X 射线能量的高敏感性, 体现了材料结构中面上 [O (1)] 和面外顶角上 [O (2)] 氧位 2p 电子态密度分布 (DOS) 的不同。用能量 529.2eV 的 X 光子入射获得的发射谱, 主要测定面上 O (1) 的 DOS, 具有两个明显突起的宽峰。而对应光子能量 534.2eV 的 X 射线入射所测定的 OK_{α} SXES, 则主要来自

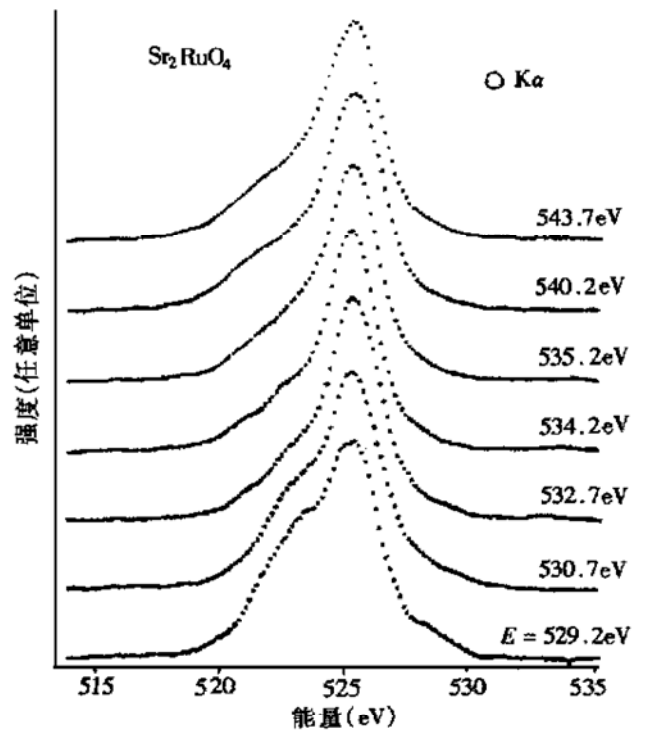


图2 不同能量的 X 射线入射时测定的 Sr_2RuO_4 中 OK_{α} SXES

O (2) 顶角位电子态密度的贡献。该发射谱峰更明锐, 仅有一个主峰和较弱的肩峰。此外, Ru N- 系发射谱, 在光子能量为 200eV 的 X 射线入射时测定的 SXES 上的强峰, 与 529.2eV 的 X 射线激发的 OK_{α} SXES 上的亚带峰位十分接近, 表明 Ru 4d- 态大部分与面上 O (1) 杂化。这些实验结果均与能带结构的计算相吻合。

3 过渡元素和稀土元素 d 和 f 带的电子结构

过渡和稀土元素, 特别是它们的化合物, 常常具有一些优良的特性。这些特性往往与它们未填满的 d 或 f 能带有关, 一直是凝聚态物理研究中的重要课题。SXES 的相关研究工作亦较多。

通过共振非弹性 X 射线散射研究了 Y, Gd 氧化物的电子自旋转变。稀土元素的电子由于势场中心项高度定域, 键能约为 9eV。当一个 4d 电子被激发到 4f 态时, 该 4d 空穴与未填满的 4f 带的强相互作用, 常常导致稀土离子电子能态的多重结构。例如, $(Y, Gd)_2O_3$ 中, Gd^{3+} 与 O^{2-} 形成离子键, 其较外层的电子组态半满的 $4f^7$ 形成基态能级 $^8S_{7/2}$, 这种基态的电子分布是球对称的, 非常稳定。与 f^6 和 f^8 电子组态相比, 更少受晶体场的影响。 $(Y, Gd)_2O_3$ 中 Gd^{3+} 的电子 $4d \rightarrow 4f$ 激发可以由 8 重基态 $^8S_{7/2}$ 激发到中间态, 再衰减至 6 重对称的末态 (6P_1 , 6D_1 和 6G_1)。为产生最后的跃迁, 8 重对称的基态转变为 6 重对称的末态是由于电子自旋的反向实现的。Gd 的 N- 系 SXES 已观测到这种变化。

稀土化物中的固态杂化作用 SXES 亦进行了很多研究。例如, 钒化物 V_2O_3 、 $SrVO_3$ 、 VO_2 、 V_2O_5 等的研究, 这些化物中包含 $3d^2$ 、 $3d^1$ 或者没有 $3d^0$ 电子。 VO_2 的价带主要由 O 2p 和 V 3d 构成, VL- 和 OK_{α} 发射谱即可研究其价带的电子结构, 并且通过与光电子谱比较发现: VO_2 的光电子谱有两个主带, 较高键能处以 O2p 组分为主, 包括两个结构; 而 V 3d 的组分恰好位于费米能级之下。SXES 谱: O 的 K_{α} 峰位处在光电子谱 O 2p 带的较低键能处, 而 V 的 L- 系发射谱峰则与 O 2p 带较高键能处相合。V 的 3d 带处于费米能级的位置, 且具有 O 2p 的组分。这些实验结果表明, O 2p 与 V 3d 能带间是很强杂化的。

Sc, Ti, V 氧化物 SXES 的研究还揭示出过渡金属及稀土元素的化合物中经常存在的电荷传输现象。即使对于金属离子为正规的 d^0 体系, 基态常常由 d^0 和电荷传输态 d^1L 之间的杂化构成。L 表示

与金属离子配位的氧离子给出电子的 2p 态。

4 表面吸附及化学键

SXES 对多种表面吸附系统的研究, 深入探讨了有关的机理。例如, 简单原子的化学吸附, C, N, O 吸附在 Cu(100) 和 Ni(100) 表面是典型强化学吸附体系, 吸附能与金属原子间结合能同数量级。Cu(100) 上 N 的 K_{α} SXES 在高于和低于 Cu 的 d 带能量处均有一个明锐的峰, 分别对应吸附体 N 的 2p 能级和 Cu 3d 带间的反键态和键态。而 Ni(100) 上吸附 N 的 K_{α} SXES 仅在高键能处观测到一个强峰, 对应已填充的键态; 其 K- 系 X 射线吸收谱上观测到高于费米能级处的吸收峰。这些结果说明, 在 N 对 Cu 和 Ni 的表面吸附系统中, 由 Cu 到 Ni 反键态由低于变到高于费米能级。由于金属的 3d 能带与吸附原子 2p 能级间的相互作用, 形成键态和反键态, 它们的能量分别低于和高于金属的 3d 能带。同时, 反键态的填充情况对吸附能将产生很大影响。如果反键态被填充, 净键合作用将被抵消, 导致泡利排斥。N 在 Cu(100) 上的吸附体系, 费米能级高于 3d 带 2eV, 反键态被填充; Ni(100) 面上 N 的吸附, 费米能级恰位于 3d 带顶, 反键态未被填充。因此, Cu(100) 面上 N 的吸附不是来自 3d 带与 N 的 2p 电子间的相互作用, 其键合效应源于 4sp 相互作用。显示出贵金属 Cu 与过渡金属 Ni 与吸附原子 N 之间键合的不同。

又如, CO 和 N_2 在过渡金属表面的吸附是了解分子吸附的典型, 有关机理已讨论多年。多数模型将分子处理为一个单元, 仅考虑分子轨道和金属的相互作用。SXES 的测定和分析表明, Ni 和 Cu 上吸附的 N_2 和 CO 的电子结构为金属表面吸附体价态的重新杂化。在 π - 系统中, N_2 和 CO 均观测到相应的特征复合轨道结构, 仅因包含原子的负电性不同, 其结构稍有调制。吸附体的电子结构是完全重新杂化的结果, 但是, 总吸附能以及分子- 金属键均很弱。此可以从能量的角度加以解释: π - 相互作用使吸附体- 衬底复合物稳定, 而 σ - 相互作用则使这种复合物不稳定, 吸引的 π - 相互作用被排斥的 σ - 相互作用所抵消, 导致弱的总吸附能。

储氢材料是一种重要的功能材料, 碳纳米管亦可望在此方面获得应用。由碳纳米管形成的氢化物引起了很大的注意。具有富勒烯结构的氢化物中 $C_{60}H_{36}$ 的分子结构和电子结构已被多种方法研究过, 指出其存在不同对称性的同素异构物。碳 K 系

SXES 及 X 射线吸收谱的研究并与能带结构的理论计算配合, 不仅给出其分子结构, 而且揭示出: 分子的 σ - 和 π - 键分别由碳原子的 sp^2 和 sp^3 态构成, 同时碳原子 sp^2 和 sp^3 态形成的未填充的分子轨道间存在很强的杂化。这些结果对深入了解和改进碳纳米管的储氢性能均有一定的价值。

5 多层系统的深度探测

对多层膜系统, 不同膜及其界面的研究非常重要。SXES 可以给出元素成分及化学键信息, 探测深度可达几百 nm。在一定条件下, 亦可获得相当的表面敏感度。此决定于两个因素: 激发深度及输出信息载体的逃逸深度。对不同的测量要求, 仅此两个因素之一更为重要。表面研究, 需要降低其下面块体的信息。X 射线的吸收及探测几何均对表面探测产生影响。但 X 射线的吸收仅与被测材料及射线能量(波长)有关, 探测几何则影响试样被测的信息深度。通常, 探测的出射角较大, 试样中被测的 X 射线发射谱主要由激发深度决定。然而, 在掠射角入射和出射时, 吸收和折射对探测 X 射线发射谱的影响很大。小角度时, XES 的测定随角度的变化大。通过控制入射 α 射线与表面的角度及 XES 的出射角, 可以测定试样表面不同深度的 XES, 从而获得该处成分及化学键等有关信息。这些, 对深入研究多层膜的性能, 最佳工艺条件的确定都是十分重要的。

过渡金属硅化物在集成电路中可用作连线、栅极及电极等材料, 而 $MnSi_{1.7}$ 具有半导体性质可在硅基红外探测器等方面获得应用, 因而, 过渡金属——硅体系引起人们很大的研究兴趣。例如, Si 衬底上淀积厚度约 30nm Mn 膜的研究。对该系统在惰性气体中经一定温度和时间的热处理和未经热处理的试样, 利用不同角度下入射的 X 射线, 测定了 Si 的 $L_{2,3}$ 发射谱。由此获得了该系统距离表面不同深度处的结构和电子态的信息。结果发现, 未经热处理的试样仅可探测到衬底硅单晶的存在; 而热处理后, 通过固相反应, 则在膜的不同深度由表面向下依次形成 Mn/Mn-Si/MnSi_{1.7}/Si 的结构。这个例子表明, SXES 是对多层膜系统进行不同深度探测和研究的有力手段。

6 薄膜在位和实时的表征

对薄膜技术中的气相淀积过程、实际情况下的表面反应等, 进行在位、实时的研究, 实践和理论上都有很大意义。SXES 可以在膜的生长条件下研究其成分、化学态、厚度等的变化。外界条件, 如宽的温度范围、气压、电磁场等, 对薄膜制备、表面反应是很重要

的条件, 但对 XES 的影响很小。这是 XES 优于其他谱学研究方法进行在位、实时研究的最可贵之处。

为研究金刚石膜的生长, XES 谱仪已附加在热丝法生长金刚石的反应室中。通常, 气相生长金刚石膜控制在石墨为热力学稳定相区, 金刚石成为稳定相需要过量的氢。多种制备技术都是基于激活氢碳化合物, 但其生长机理很多方面尚待研究。例如, 曾研究了金刚石在 Ni 和 Si 衬底上的生长。前者是惟一的轻晶格失配体系, 金刚石可在 Ni 上异质生长。同时也观测到良好有序的石墨与金刚石共生以及无序石墨的生成。由于金刚石与石墨的 CK_{α} -SXES 差别很大, 对金刚石含量不同的膜 CK_{α} 发射谱的分析, 可以利用参考试样谱的线性组合进行拟合, 即能估算出金刚石的含量。分析表明, Ni 衬底加热前, 其上有大量的碳和氧, 衬底加热到淀积温度时, 它们均可几乎完全清除。通 30 毛的氢并保持热丝温度高于 2000 °C, 清洁的 Ni 表面上无可探测的杂质存在。生成的金刚石膜中的石墨, 是淀积过程后金刚石膜从衬底剥离冷却时形成的。SXES 对 Ni 衬底上生长的金刚石膜中石墨形成机理的这种分析, 亦得到 X 射线衍射、扫描电镜及拉曼散射等实验结果的证实。在 Si 衬底上生长金刚石时, 则仅有一薄层 SiC 及其上生长的金刚石膜, 未探测到石墨的存在。

溅射和反应溅射是淀积多种材料常用的方法。在位、实时的 XES 能够给出膜成分作为过程各种参数间的关系, 并对描述溅射的模型进行检验。建立模型时须基于淀积过程中对总的系统进行考虑, 包括靶的剥蚀、气体注入、反应室壁的淀积、整个淀积表面上反应气体的吸附等。据此, 建立一系列平衡方程。通过解这些关系, 获得过程的不同参数对所研究的溅射过程的影响。如铬的氮化物的反应溅射。由于存在两种晶相 Cr_2N 和 CrN , 随着氮流量的分压增大, 溅射膜将由纯 Cr、 Cr_2N 到 CrN 变化。3 种膜中 Cr 的 L -系发射谱差别很大, 用 SXES 即可监控膜的生长。

此外, 利用同步辐射光源的良好偏振性, SXES 还可以进行单晶和薄膜各向异性的研究。这里不再赘述。

软 X 射线发射谱是一种正在迅速发展的谱分析方法。随着实验技术及理论工作的不断发展, 其在凝聚态物理、表面科学及材料科学等多种学科的发展中必将发挥越来越大的作用。