

同步辐射角积分光电子能谱实验 及数据的归一化和处理*

奎热西 吴自玉 钱海杰 买买提依明

苏润 刘凤琴 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 实验研究凝聚态物质及薄膜电子结构的方法中,光电子能谱实验方法是一个重要的手段之一.光电子能谱实验数据的获取并对其进行适当的数据处理是获得所研究物质电子结构方面的本征信息所必不可少的过程.本文讨论角积分条件的光电子能谱实验模式和在能量分布曲线模式下获得的同步光光电子能谱实验数据的进一步处理问题.

关键词 光电子能谱 同步光 数据处理

1 引言

凝聚态物质及新型材料结构研究中,光电子能谱实验方法研究电子结构是理解材料宏观特性所必不可少的手段之一^[1].当光子与物质作用时,部分电子(光电子)作为产物之一从材料表面逃逸.光电子能谱实验方法就其探测方式的不同可以分成角分辨光电子能谱和角积分光电子能谱两大类.角分辨光电子能谱多用于研究各向异性如有序膜或单晶样品表面电子结构,而角积分光电子能谱则可用于各向异性和各向同性体系电子结构的研究.角分辨光电子能谱实验中,对出射光电子的探测在非常小的立体角内进行,如小于 2° ,因此,角分辨光电子能谱实验中出射光电子的数目作为光子能量、出射电子动能和出射电子与样品平面法线方向之间的夹角等三个变量的函数进行测量.角积分光电子能谱实验则要求立体角尽可能的大,最好是接近 2π ,这样所探测的光电子数目只是作为光子能量和出射电子动能的函数进行记录,比角分辨光电子能谱实验少了一个变量.在本文中,首先对角积分光电子能谱实验条件下适应同步光源特性而发展起来的不同实验模式进行介绍.

对于同步光光电子能谱实验数据需要进行深入处理的重要性可以从以下几个方面

*中国科学院九五重点项目(KJ952-S1-418)和自然科学基金(10074063)资助

感受到. 从实验光源的角度考虑, 由于同步光的强度是时间的函数, 用同一个光子能量在电子束流强度不同的时间段采集同一个谱, 在其它所有实验条件均相同的情况下, 这两个谱一定不能重叠在一起. 当对某体系进行多实验模式的光电子能谱实验得到一系列在不同光子能量下的实验谱线, 并且希望对这些谱线进行比较并从中得出比较定量的相互可比的结果时, 首先面对的便是如何对这些数据进行归一的问题. 归一的内容可以包括对实验谱线中每一个点的采谱时间、每一个谱的叠加次数、电子束流强度、单色器的传输效率以及所研究体系特定能级的吸收系数等. 如果有两个光电子能谱能量分布曲线是在上述所有条件均不同的情况下采集到的, 在理论上就需要对所有条件归一以后所得到的谱线再进行背底的校正才有可比性. 在这些需要进行归一的条件中有些是可以在采谱过程中加以控制的, 如在每一个点的采谱时间、每一个谱的叠加次数和能量分析器的分辨率等.

2 角积分实验

基于同步光和常规光的光电子能谱可分为角积分光电子能谱和角分辨光电子能谱两大类. 然而相对于常规光来说, 同步光的能量可调, 因此存在许多不同于常规光源的实验模式. 由于这些实验模式内在的联系, 当充分利用这些不同的模式对特定的系统进行比较完整和全面的光电子能谱研究时, 有可能得到比较全面的知识和信息, 从而对其物理性质有更深入的认识. 下面首先对目前比较广泛应用的光电子能谱实验模式进行介绍, 对这些实验模式之间的相互关系进行讨论. 然后对一些实验数据的归一化过程进行探讨. 随着光源、光的传输条件和探测器技术的发展, 这些实验模式已经开始在角分辨光电子能谱实验中应用. 下边的介绍和讨论是基于北京同步辐射装置上目前具有的实验条件为前提的.

角积分光电子能谱测量遵从 $h\nu = E_k + E_b + \Phi$ 关系式, 其单位通常均用 eV 表示. 其中 $h\nu$ 为入射光子能量, E_k 为出射电子动能, E_b 为所测体系中处于某一能级电子的束缚能, Φ 则为用于进行光电子能谱测量的仪器功函数, 其值对于特定的设备是确定的, 一般来说不会随时间和测量过程而发生变化. 光电子能谱实验依据光子能量 $h\nu$ 的大小大致可以分为两个能区, 而所得到的谱则随光子能量的不同其名称也不同. 通常在常规 X 光源光子能量如在 Mg 靶 K_α 线 1253.6eV 和 Al K_α 线 1486.6eV 附近采集的光电子能谱叫 XPS (X-ray photoemission spectroscopy); 用 HeI 21.2eV 和 HeII 40.8eV 能量附近采集的光电子能谱叫 UPS (ultra-violet photoemission spectroscopy). 基于同步光能量 $h\nu$ 的连续可调特性, 光电子能谱 (photoemission spectroscopy, PES) 就其探测方式还可以细分为以下几种模式.

首先是能量分布曲线 (energy distribution curve, EDC) 模式, 在该模式中入射光子能量 $h\nu$ 固定, 探测的是电子数目 $N(E_k)$ 随出射电子动能 E_k 的变化. 在这一模式中, 当所用的光子能量 $h\nu$ 与常规 X 光源能量相近时, 所得到的 PES 谱与用常规光源进行 XPS 或 UPS 测量所得结果基本上是一样的, 即所探测到的光电子主要是通过直接过程产生的^[1], 所不同的是当进行同步光 PES 时, 所用的光子能量与进行 XPS 和 UPS 的光子能

量不是相等的时候，由于所测体系电子能级电离截面是入射光子能量的函数^[1]，同一个峰位所对应的出射电子数目 $N(E_k)$ 亦即谱峰强度是不同的。当光子能量调制到所测体系特定吸收边时，除了上述直接光电子发射过程以外还会出现增强的间接光电子发射过程^[2]，即类 Auger (Auger-like process) 过程。在吸收边附近由于直接过程与间接过程的叠加，相对于只发生直接过程，通常使某些谱峰强度发生显著的增强。因此，在 EDC 模式下把同步光能量调到吸收边所得到的 PES 叫做共振发射 (resonant photoemission spectroscopy, RPES) 光电子能谱。概括起来，在 EDC 模式下，除在同步光光子能量与常规光光子能量完全相同时获得完全相同的光电子能谱数据，在有别于常规光的能量下的 PES 谱尤其是在吸收边附近通过共振发射得到的 RPES 谱在常规光源条件下既不能得到也无法实现。

其次是恒定终态谱 (constant final-state spectroscopy, CFS) 模式。在 CFS 模式中探测的是体系导带初态电子结构信息，所得到的谱通常称为 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)。通过该模式可以探知所研究体系中特定元素某 Fermi 边附近空态密度的大小，即在此模式下如果处在束缚能值为 E_b 的电子跃迁到 Fermi 边附近空态上，在偶极跃迁选择定则允许的前提下，Fermi 边附近空态密度愈大则在 CFS 谱中探测到的 XAS 峰的强度愈大，跃迁到空态的电子寿命愈长则在 CFS 谱中探测到的 XAS 峰越窄。在该模式中出射电子动能 E_k 设定为某一个固定值作为探测阈值，如果有束缚能值 $E_b = h\nu - E_k - \Phi$ 的电子逃逸出来则被探测，因此 CFS 模式下实际上是在 $\Delta E = (h\nu)_2 - (h\nu)_1$ 能量范围内以 δE 为步长，对在 ΔE 能量范围内出现的具有束缚能值为 E_b 的所有能级进行扫描。因此，在步长为 δE 的每一个能量点所测到的电子强度代表了在该入射光子能量下发生直接和间接光电子发射所产生的所有电子数目之和。通常以 XAS 谱中各峰位为出发点进行共振发射 (on resonance and off resonance) RPES 谱的测量，即 CFS 模式与 EDC 模式中 RPES 谱测量需要协同进行。

最后是恒定初态谱 (constant initial-state photoemission, CIS) 模式。在 CIS 模式中探测的是体系终态效应，即在 EDC 模式中所测到的特定束缚能值的电子态密度的来源。通过该模式可以得到所研究体系中关于价带态密度来源的信息。在此模式下固定 E_b 束缚能值，对入射光子能量 $h\nu$ 与出射电子动能 E_k 进行同步扫描。该模式通常与 EDC 模式中 PES 谱测量协同进行。EDC 模式中 RPES 实验及 CFS 和 CIS 模式下的光电子能谱实验只能在同步光源条件下进行。

3 数据的归一化和处理

利用同步辐射光源进行光电子能谱实验时，由于存在比较多的可变因素如在每一点的采谱时间、每一个谱的叠加次数、储存环电子流强随时间的衰减以及在不同光子能量时光栅单色器传输效率的不同等，因此光电子能谱数据首先需要对实验条件进行归一。

以下以较简单的一种情形为例来说明对实验谱线归一化的重要性。图 1 为光子能量 $h\nu$ 为 82eV 时得到的 Cu_2S 纳米杆的 PES 谱，横坐标为结合能，纵坐标为谱线强度总计数。由于实验过程中的不明原因造成采谱过程的中断，为使统计误差引入的涨落最小，

同一个光电子能谱在同一个光子能量 $h\nu$ 下不同时间段里边采集了两次, 即谱线 a 和谱线 b, 而谱线 c 为谱线 a 与 b 之和. 在这里把 a 与 b 之和 c 一同给出的主要目的在于, 希望检查对 a 和 b 分别进行归一化和对 c 进行采集次数之和的归一化是否能得到相互自洽的图谱. 图 1 中原始的图谱 a, b, c 显示其振幅存在显著的差异. 一般来说, 同一个样品在同一个能量下应该给出相同振幅的谱, 如果振幅具有不可比性, 一定是由于实验条件的不同所致. 在采集这些 PES 谱线时, 除扫描次数的不同和储存环中电子流强随时间的衰减外, 其余所有条件均保持不变. 谱线 a 扫描次数为 13 次, 谱线 b 为 17 次, 而谱线 c 为 $(13+17)30$ 次; 在采集 a 和 b 过程中储存环电子流强从 78mA 到 77.6mA, 而 a 和 b 谱之和 c 的流强取其平均值为 77.83mA. 将图 1 中 a, b 和 c 分别对其扫描次数和对应的电子流强进行归一化, 得到 3 个完全重叠在一起的谱图.

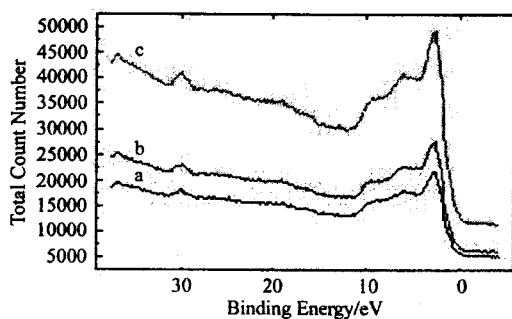


图 1 在 82eV 时测得的 Cu_2S 纳米杆的 PES 原始谱图

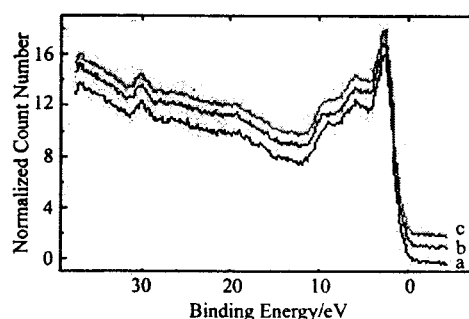


图 2 对于图 1 中 a, b, c 进行归一化以后得到的谱图

为了观看的方便, 在图 2 中将 b 和 c 分别向上平移了 1 个和 2 个单位, 使 3 个重叠在一起的谱线分开. 这一归一化的重要性在于, 当用多个光子能量在同一个束缚能区域内进行共振激发研究时, 只有在对实验条件进行归一化的基础上才可以得出与激发光子能量相关的信息. 采集数据过程中, 对于不同的谱线使用不同的采集时间时, 则应进一步考虑对于总计数时间的归一化.

在进行完上述归一化后, 如果所采集的谱为不同光子能量下得到的系列谱, 此时还应考虑对光栅单色器的传输效率进行归一化. 这是因为, 即使在储存环流强保持不变的前提下, 光栅单色器具有自身的光子传输能谱特性. 不同光子能量时其传输效率并不是一个常量. 因此, 有必要将谱线对光栅单色器相应能量点的传输效率数值进行归一化处理. 图 2 中的谱线均为同一个能量, 因此这种处理对于一个能量点没有什么意义.

对于归一化后的图 2 中谱线进行讨论时, 当涉及到同一个 PES 谱中不同峰的相对强度时还会遇到对它们本身背底校正的问题. 按照上述方法对于实验条件进行归一化并不能消除背底对谱线的贡献. 背底的扣除对于讨论同一个谱线中同一个峰的相对强度在不同能量下的变化至关重要. 从测量得到的包含背底的谱线中推导出“原始”谱线, 通常有多种手段用于确定和扣除 PES 背底. 其中 Shirley 背底校正方法^[4]和 Tougaard 背底校正方法^[5]属于依据实验谱线进行计算得到背底并利用该背底加以校正的方法. 在 Shirley 背底计算方法中作为一级近似, 假设电子散射函数为常量; 而 Tougaard 在对大量的 d

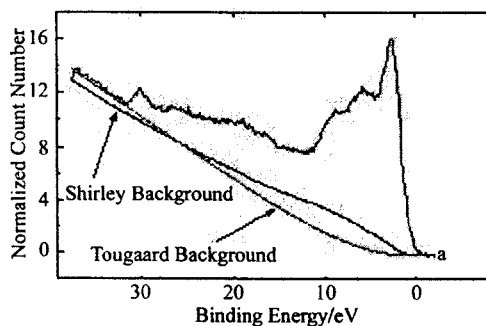


图3 对于图2中谱线a进行拟合得到的 Shirley 背底和 Tougaard 背底

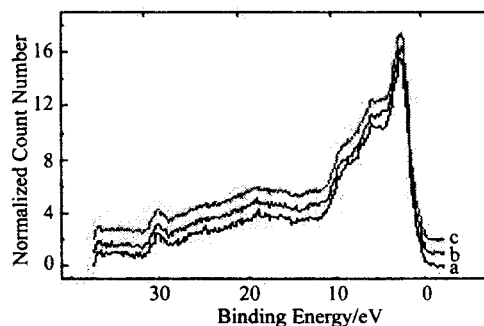


图4 从图2归一化后的谱线a, b, c扣除每个谱线相应于图3的 Shirley 背底并相应进行了平移

轨道金属和稀有金属的能量损失谱进行研究的基础上, 提出了“万能”的电子散射函数形式. 在图3中给出的是对实验条件归一化过的同一个谱线的 Shirley 背底和 Tougaard 背底. 图4中谱线则是从图2谱线扣除各自相应的 Shirley 背底以后得到. 扣除 PES 背底的最好手段是直接测量电子能量损失函数, 即通过相当于光子能量的入射电子进行电子能量损失谱(EELS)实验便可得到该损失函数. 将此能量损失谱作为背底扣除可以得到更为真实的“原始谱”. 在一般情况下很难在同一个实验室既有光电子能谱仪又有电子能量损失谱仪. 因此, 通常多用 Shirley 背底或 Tougaard 背底对测得的谱线进行校正.

上述的归一化只是牵涉到了采集 PES 过程的实验条件和实验谱线的背底问题. 不同能量下采集的 PES 谱线处理到图4中所示谱线这一步时, 还不能对不同能量下的同一个峰进行直接比较, 这是因为谱线中的谱峰强度是入射光子能量的函数^[5]. 这就牵涉到进一步对轨道电离截面归一化的问题. 要对轨道电离截面归一化, 需要对谱线中的谱峰来源予以明确的指认, 或通过电离截面随光子能量的变化趋势与谱峰强度随入射光子能量的变化的比较对谱峰的来源予以确认^[6].

对于体相材料而言, 通过以上讨论的实验数据对实验条件的归一化和扣背底过程, 基本上应能得到所研究体系的电子结构方面的本征信息. 在一些情况下所研究的对象为薄膜体系. 薄膜的制备和获取的方法各有不同. 当通过将溶液滴到衬底表面的方法制备薄膜时, 在大多数情况下薄膜的均匀程度以及厚度难以控制. 此时得到的 PES 谱很难保证没有衬底的贡献. 此时需要考虑从所得到的信息中剔除衬底的贡献.

剔除衬底的贡献一般通过测两套谱的办法进行, 即对所研究样品测量一套数据, 然后对干净的、物理状态和实验条件与所测样品相同的衬底进行相应能量下的测量. 图5中谱线A为在167eV光子能量下得到的体相CeO₂在Ta衬底上的PES谱. 束缚能为26.9eV和28.7eV的两个强峰即为Ta衬底的4f_{7/2}和4f_{5/2}峰. 谱线B为干净Ta衬底在相应能量时的PES谱. 图5中的两个谱线是通过Ta 4f_{7/2}峰最高点归一化而得到的. 从归一化后的相对强度比可以看出, 从Fermi边到束缚能18eV范围内, Ta衬底对所测体系价带的贡献还是比较小. 为了说明从图5谱线A中扣除一定比例的B后所得到的谱线可以作为“原始”的本征谱, 在图6中给出了两个谱线. 图6中谱线A即为Al衬底上比

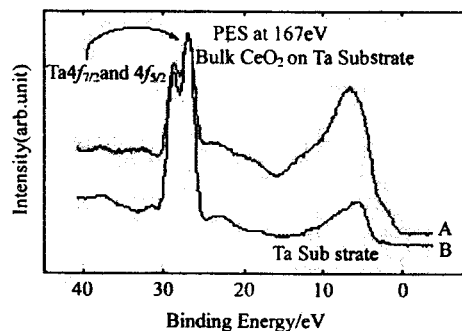


图 5

A 为滴在 Ta 衬底上的 CeO_2 在 167eV 测得 PES 谱;
B 为在相同能量下得到的干净 Ta 衬底 PES 谱.

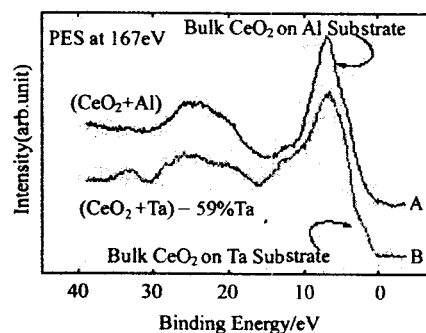


图 6

谱 A 为 Al 衬底上足够厚的 CeO_2 PES 谱, 没有对 Al 衬底的贡献进行校正; 谱 B 为从 Ta 衬底上的 CeO_2 PES 谱扣除了 59% Ta 衬底的贡献后得到.

较厚的 CeO_2 在 167eV 时的 PES 谱, 通过与 Al 衬底 PES 谱比较发现衬底对该谱的贡献非常小. 谱线 B 是通过从图 5 中谱线 A 扣除 59% 的 B 而得到的. 通过比较图 6 中 A 和 B 可以发现两个谱非常相近. 这说明衬底的贡献在样品信号中产生明显可辨的峰位时, 按一定的比例将衬底信号从样品信号中扣除是完全可行的. 在图 6 所示谱线的基础上, 可以继续按上述的方法对数据进行进一步的处理.

4 结束语

在本文中从实验方法和数据处理两个方面对光电子能谱角积分实验方法和数据的进一步归一化及处理进行了讨论. 从实验方法的角度看, 利用同步光进行的 EDC, CIS 和 CFS 等模式均有内在的联系, 是相互关联的. 在实验数据的处理方面, 重点讨论了 PES 谱的归一化和进一步处理问题. 在光电子能谱实验中影响获取样品本征信息的因素很多. 就其来源, 绝大多数属于实验条件的因素, 极少数属于所研究体系本征特性与实验条件相关联的因素. 实验数据的归一化及处理深度可以依据所探讨问题的需要程度而定.

参考文献(References)

- 1 Stefan Hüfner. Photoelectron Spectroscopy. 2nd Edition. Germany: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996. 11—16
- 2 Mishra S R, Cummins T R, Waddill G D et al. Phys. Rev. Lett., 1998, 81(6):1306—1309
- 3 Yeh J J, Lindau I. At. Data and Nucl. Data Tables, 1985, 32(1):1—155
- 4 Shirley D A. Phys. Rev., 1972, B5:4709—4711
- 5 Tougaard S. Surface and Interface Analysis, 1988, 11:453
- 6 Ibrahim Kurash, LIU Feng-Qin, QIAN Hai-Jie et al. Mater. Sci. Eng., 2000, B76:14—17

Synchrotron Radiation Based Angle Integrated Photoemission Experiments and Data Treatments*

Kurash Ibrahim WU Zi-Yu QIAN Hai-Jie Abbas M.I. SU Run

LIU Feng-Qin XIAN Ding-Chang

(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Photoemission spectroscopic experiment is one of most important method amongst the experimental methods used to study electronic structures of condensed matter as well as thin films. Data acquisition and proper treatment of the photoemission experimental data are indispensable processes to draw intrinsic information of the electronic structure of the target matter. In this paper we discuss the experimental modes under angle integrated photoemission condition and the problem for further data treatment obtained under energy distribution curve mode using synchrotron radiation photoemission spectroscopy.

Key words photoemission spectroscopy, synchrotron radiation, data treatment

* Supported by Major Subject of The Chinese Academy of Sciences(KJ952-S1-418) and NSFC(10074063)