

深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)

文/曹凝^{1*} 傅强² 包信和²

1 中国科学院计划财务局 北京 100864 2 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023

【关键词】科研装备,深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)

1 科学背景

光发射电子显微镜(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)是一种对表面结构、电子态、化学反应等表面物理化学性质进行原位、动态研究的新技术,在化学、物理、材料等研究领域有着重要的应用。其工作原理是以紫外光或X射线光来激发固体表面原子中的电子,采用电子光学系统记录光电子发射,并进行成像研究。

众所周知,许多表面的物理和化学过程都是发生在非常小的空间尺度上。例如,在多相催化中,催化剂尺寸通常在10 nm以下,只有这些纳米催化剂才表现出优异的催化性能;在研究表面量子尺寸效应中,所考察的量子点、量子线、量子阱、纳米团簇等体系的空间尺度也都在10 nm以内。而现有的PEEM激发光源为气体放电光源或者同步辐射光源,这些光源亮度较低,使得现有的PEEM空间分辨能力一般在20—50 nm,难以实现高空间分辨,大大限制了PEEM的广泛应用,因此亟需发展新一代高分辨PEEM仪器和技术。

深紫外相干光源是波长短于200 nm的相干光,与同步辐射光源相比它具有高能量分辨、高动量分辨、高光束流强度以及对材料的体效应敏感等优点,与普通的气体放电光源相比它的各项性能更是大大提高。正是由于深紫外激光光源的这些突出优势,在2007年设立的“深紫外固态激光光源前沿装备研制”项目中,开展了“深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)”的研制工作,由中科院大连化学物理所牵头承担。

该项目采用具有自主知识产权的高亮度、高能量并具有时间分辨的深紫外全固态激光光源,装配带有电子能量分析器的改进电子光学透镜系统,采用高灵敏和高速的记录成像系统,可把PEEM的空间分辨率提高到5—7 nm。另外,该项目进一步采用像差矫正器减小电子成像过程所带来的色差和球差,将分辨率提高到5 nm左右。利用这一高分辨PEEM技术可以实现对纳米体系的表面电子态成像并同时做微区谱学分析,能够在原位条件下观察纳米体系中的表面动力学过程,这对于揭示表面过程中的微观机制,深入理解表面科学中的一些本质问题意义重大,在许多研究领域将有着不可替代的作用。

* 中科院计划财务局副局长。E-mail:zbc@cashq.ac.cn
收稿日期:2011年10月17日

2 装置综述

该项目的主要任务是将具有我国自主知识产权的深紫外激光光源用于PEEM技术中,利用深紫外激光所独有的高能量和高强度光束,配合对PEEM的电子光学系统进行改进来提高PEEM的空间分辨率。

提高PEEM空间分辨率的关键之一是激发光源的强度。该项目首次将我国科学家自主研制的深紫外激光光源(DUV)应用于光发射电子显微镜(PEEM)的技术中,利用深紫外激光的高能量、高强度等特点获得了3.9 nm的空间分辨率,这是目前国际上报道的最高水平,同时实现了0.102 eV的能量分辨率。

PEEM的分辨率还与PEEM的电子透镜系统紧密相关。该项目在电子光路系统中引入能量分析器来提高电子的单色性,能够显著减小透镜的像差从而提高电镜的分辨率。能量分析器还可以用来做选区谱学分析。此外,PEEM中表面发射光电子有很大的角分布,较大的接受角会增加透镜的像差并降低PEEM的空间分辨率,因此,项目在电子光路系统中引入限角衬度光栏来减小接受角并提高空间分辨率。

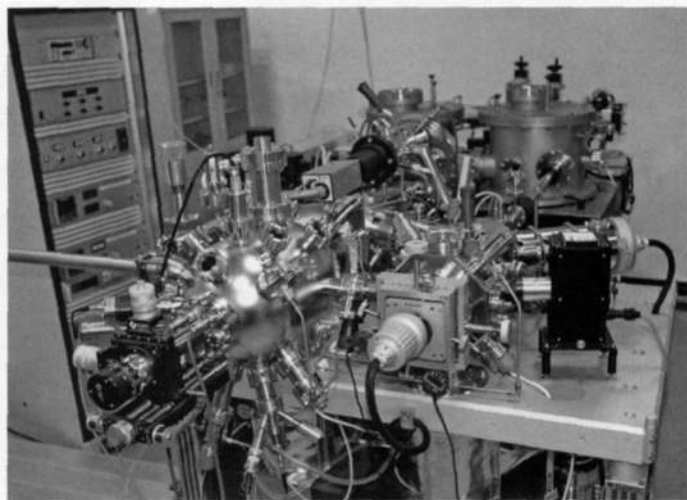
该项目的研制内容主要有改进和研制PEEM电子光学系统,连接深紫外激光光源与PEEM系统,以及调试、优化激光PEEM参数等。具体包括:

(1)搭建深紫外激光光源并成功地与PEEM系统对接。深紫外激光光源与PEEM系统为两个独立的系统。由于PEEM系统对机械振动的要求相当高,为了减少激光系统中的机械振动对PEEM空间分辨率的影响,采用了双平台分离模式。激光光源与PEEM分别放置在独立的光学平台上,每个平台可以单独进行上下以及水平面内位置的调整。同时两个光学平台之间采用软连接的方式

来进行机械振动的去耦合。这种连接方式可实现激光光源和PEEM两大系统能够进行相对独立的操作,并将两者之间的相互影响降到最低水平,保证了高分辨PEEM对机械振动的要求。

(2)深紫外激光与PEEM样品的准直。由于深紫外激光光束具有较小的光斑尺寸,约为1 mm,并且激光光源的出光口与PEEM样品之间的距离较长(1.6 m)。因此将激光束准确地入射到样品表面就需要将激光光束与样品非常精确地准直。大连化物所的研究人员创新地采用垂直入射的方式将激光照射到样品表面,通过激光光束与样品前的电子透镜光轴之间的准直来对激光束的方向和偏转进行有效地调节。这种准直方式既能方便快速地确定光束位置并保证激光束有效地入射样品表面,同时垂直入射也提高了辐照到样品表面上的激光光密度。

(3)深紫外激光光斑大小的调节。深紫外激光光源出光口处得到的光斑为大小1mm的近似平行光,为了调节激光入射到样品表面上的光密度,需要对激光束进行聚焦调节。装置中,在激光与PEEM系统之间建立了一套连接装置,在这个密封的连接装置中放置聚光透镜。为了能够在这个封闭体系之外对透镜的位置进行有效调节,利用了磁力作用原理。即在外部用磁铁滑块、在内部的透镜用软磁体固定,利用两者之间的磁力作用实



深紫外激光光发射电子显微镜局部

现对透镜的前后移动以及旋转等操作,有效地控制入射到样品表面上的激光光斑大小,大大提高了激光光密度,保证观察到足够强的PEEM信号。

(4)电子单色性的提高。采用深紫外激光作为激发光源,由于其能量为6.99 eV,从大多数的固体表面上激发出的光电子为1个谱带,能量宽度在2 eV左右,如果利用所有的表面发射的光电子成像会引起很强的色差效应并显著地降低PEEM的空间分辨率。为此,在电子光学系统中引入半球形的电子能量分析器,利用能量分析器并结合能量过滤光阑用于成像的光电子能量范围的精确限定,最小为0.18 eV。在这种条件下电镜成像的色差大大降低。另一方面,能量分析器还可以用作微区的化学分析,在选择表面成像的区域内利用能量分析器实现表面光电子发射谱研究,将表面成像研究和表面化学分析相结合。

(5)电子成像的像差校正。在所有的电子显微镜中,由于透镜磁场几何形状缺陷会造成球差和像散,而不同能量的电子经过电子透镜时受到不同的折射作用也会引起色差。球差和色差效应都会降低电镜的空间分辨率,因而需要进行像差校正。在设计PEEM的电子光学系统中首次引入像差矫

正器。利用一个镜面式的静电透镜,来降低电子透镜所产生的各种像差,同时还可以提高电子透过率。像差矫正器的引入将PEEM的分辨率从约8nm提高到约5nm。

该系统研制成功后,已应用于催化、材料、能源等领域的原位和动态观察,实现了在变温和气氛条件下的表面过程研究,在某些领域中显示了不可替代的作用。2011年5月,中科院计划财务局主持召开了“深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)的研制”项目验收会,验收委员会认为该系统达到了项目任务书中规定的技术指标,全面完成了预定的研制任务,一致同意通过验收。

3 组织与管理

根据《国家重大科研装备研制项目管理办法(试行)》要求,“深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)”项目实行研究所法定代表人负责制,研究所成立项目工作管理组负责管理及协助监督本项目的实施工作。

大连化物所成立以所长任组长的项目管理工作组,成员包括“深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)”项目负责人、研究所科技处、综合管理处、人事处、财务处、质量与保密处等部门负责人。项目管理工作组代表研究所对项目进行组织管理,包括项目

计划的审定、项目组人员的组织管理、项目财政的预算和决算;负责项目中各参与协作单位间的协调,统筹研究所内相关部门的合作及有关资源的调配适用;为项目的经费管理、档案图纸管理、知识产权管理等提供保障条件;监督检查项目实施过程,指导和督促项目负责人履行职责,保证项目目标按时完成;协助项目监理对项目过程进行监督。

“深紫外激光光发射电子显微



深紫外激光光发射电子显微镜(全部)

镜(PEEM)”项目负责人负责安排项目进度以及年度考核指标,并为此制定详细的工作计划,同时建立项目执行工作组、技术工作组来组织该项目的实施。项目执行工作组根据项目实施方案所确定的科学目标和技术指标来组织实施项目的各项工作,具体负责系统各部分的设计和研制,项目进度的控制,项目经费的使用。技术工作组负责项目技术方案的论证、审核,决定深紫外激光PEEM的应用研究方向、研究计划和方向性课题的选择,组织协调基于PEEM的研究计划。

“深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)”项目在工作程序上严格按质量管理体系进行管理。在项目执行过程中,项目负责人严格执行任务节点计划,项目执行工作组每半个月召开一次会议,讨论项目进展及研制过程中所遇到的技术、组织、财务等问题。项目管理工作组每月召开一次会议,听取项目进展的汇报,对项目执行工作组的工作提供指导并帮助解决项目执行中所遇到的问题。项目技术工作组每季度召开一次会议,对项目工作组的工作提供技术咨询和指导。

4 应用与发展展望

深紫外激光PEEM作为一种新研制的具有独特的原位动态实时表征功能的表面分析仪器,在表面科学、多相催化等研究领域有着重要的应用。高分辨的深紫外激光PEEM在研究纳米尺度上的表面反应动力学过程将发挥重要作用;多相催化大多涉及纳米催化过程,高分辨PEEM可以实现原位实时观察纳米催化剂表面上的反应动力学过程以及纳米催化剂在反应条件下的动态变化过程,这将揭示多相催化中的纳米尺寸效应,澄清在催化科学中许多悬而未决的问题。深紫外波段的光子能量可以达到7.0 eV,这样高的能量能够从几

乎所有的金属表面以及许多介电材料表面上激发出光电子,因此深紫外激光PEEM所研究的对象将不仅仅局限于金属表面。事实上,在多相催化体系中金属催化剂多是担载到一些介电材料表面,例如半导体氧化物上,深紫外激光PEEM将能够研究这些担载型金属催化剂的表面反应过程,解决表面催化研究中常提到的“材料鸿沟”问题。

深紫外激光光源将来能够做到改变光的偏振性,一些分子(例如手性分子)只选择性吸收具有特定偏振方向的光子,通过调变激发光的偏振性,可以对表面手性分子选择性成像,这在表面分析中将会是原创性工作。另一方面偏振的激光光源还可以开展表面磁学研究,不同磁畴结构在PEEM成像上有很大的衬度差别,因此可以用来动态监测表面磁结构的变化。

另外,在研制的深紫外激光PEEM系统上将装备一些常规的样品处理和制备技术,包括离子枪、可加热样品台、分子束外延技术、进样室、质谱仪、表面电子能谱仪等,这样一套系统将能够满足不同用户开展独立的PEEM研究工作。

研制成功的深紫外激光PEEM将作为大连化物所催化基础国家重点实验室的大型仪器对外开放,对国内科研单位、高等院校提供免费服务。此外实验室还采用多种方式进行合作研究,所外研究人员和重点实验室研究人员可就双方感兴趣的研究方向在一些大型仪器上共同开展研究。总之,建成后的深紫外激光PEEM将纳入国家重点实验室开放仪器管理体系,确保此套设备成为向社会开放的公共科学设施,形成适宜开展多学科交叉研究的实验平台,为大幅度提升我国在相关领域的自主创新能力做出贡献。