

同步辐射在光电子谱方面的应用

吴思诚

(北京大学物理系)

光电子谱实验的实质是将一单色光入射到样品上同时测量光发射电子的能量分布,由此获得样品内芯能级和价电子能量的信息。研究原子、分子、固体和表面的光电子谱已经是较为成熟的一种实验技术。光子能量小于 40eV 时,称为紫外光电子谱;光子能量大于 1keV 时,称为 X 射线光电子谱。同步辐射发现后,由于它的连续谱性质(能量由几个 eV 到几 keV),上述区分已不再十分清楚。本文主要介绍同步辐射用于光电子谱以后,在研究固体及其表面方面所取得的进展。

同步辐射由于具有波长可变、高度偏振和高强度等优点,使传统的光电子谱技术增加了许多新的功能。在数据采集方面,由于光源波长连续可变,在原有的电子能量分布曲线工作方式上(EDC 方式),又增添了恒定终态谱(CFS)和恒定初态谱(CIS)两种方式;通过改变入射光子能量,使探测到的光电子具有最小的逃逸深度(3—5 Å),从而可以增加测量的表面灵敏度,这样更适合于研究表面态和表面芯能级位移;通过调节入射光子能量,利用光电离截面的 Cooper 最小和共振光电发射等技术,研究合金、化合物以及界面处的复杂的价带结构;调节入射光能量,连续改变初态电子垂直于表面方向上动量的大小,可以直接测量能带的色散关系,而将群论应用于上述测量过程,可使人们对于结果的解释变得非常简单和容易^[1];光电发射与入射光的偏振性之间的关系还可以用来决定表面吸附分子的取向和化学键的方向;最后,同步辐射的时间结构也能用于光电发射实验,原则上讲,人们可以利用同步辐射光源的脉冲性质,把光电子谱这一实验技术用

于短寿命的瞬变产物的研究上。

对于固体表面和界面的研究兴趣在日益增长,这不只是由于人们对表面这样一个二维体系基础理论研究的需要,而且是由于它在微电子工业和化学工业等方面有重要的应用前景。尺寸较小的电子器件具有较大的表面与体积的比值,当器件的尺寸小到与电子的一些特征长度(如德拜屏蔽长度、电子扩散长度和德布罗意波长等)可以比拟时,界面现象将对电子器件的特性起决定作用。当器件尺寸小到亚微米量级时,上述尺寸效应将变得十分重要。在制备微结构时就要求我们对所发生的上述现象有一个清楚的了解。另外化学工业中的异相催化也要求我们对表面发生的化学反应的微观过程有一个透彻的了解。

一、价带电子态密度分布曲线 (角积分方式——AIPES)

光电子谱测量的是被研究对象吸收了一个光子之后所发射出的光电子的动能。当入射光子能量单一时,价带电子态密度分布曲线(EDC)中的峰反映了被研究体系的量子性质。角积分光电子谱(AIPES)就是测量 EDC 中峰的位置和强度,研究它与样品的物理和化学性质之间的关系。当研究对象是固体时,对应固体的价带区域得到的是一个宽的连续谱,它与价带的态密度分布曲线很相似。考虑到光激发过程中动量守恒这一选择定则,实验得到的曲线严格说来与初态和终态的联合态密度能量分布曲线更接近。但是人们通常认为当入射光子能量大于 35eV 时,实验谱线代表了被适当的

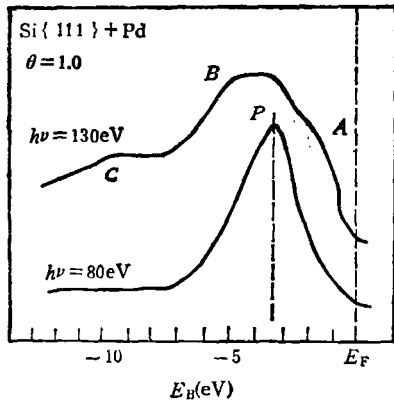


图1 Si{111}表面Pd的覆盖度为一个单层时的角积分光电子谱

跃迁矩阵元所调制的价带电子的态密度分布曲线。对于不同的原子轨道，光电离截面与入射光子能量之间的关系已经较清楚地被人们所认识，因此根据入射光子能量改变时合金和化合物价带 EDC 所发生的变化，可以用来确定谱中各峰所对应的原子轨道的起源。例如在图1中给出了室温时 Pd/Si{111} 界面处形成 Pd 的硅化物时测得的价带谱。当 $h\nu = 80\text{eV}$ 时，Pd 的 4d 电子的光电离截面非常大，在价带谱中占主导地位（峰 P）。当 $h\nu = 130\text{eV}$ 时，Pd 的 4d 电子处于库珀最小的位置，这时的谱突出的是 Si 中电子的贡献，图1中靠近 E_F 处的结构 A 来自 Si 的 3p 电子和 Pd 的 4d 电子之间所形成的反键态。略低于极大值处的区域 B 相应于 Si 的 3p 电子和 Pd 的 4d 电子之间所形成的成键态。峰 C 则来自不成键的 Si 的 3s 电子的贡献。Braicovich^[2] 正是分析了当 Pd 的 4d 电子的光电离截面为 Cooper 最小时，对应不同 Pd 的覆盖度时所测得的价带谱的差别，得出了在 Pd/Si 界面处存在着特征的界面态的信息。我们最近的低能电子衍射的工作^[3]也证实了在 Pd/Si{111} 界面上有特征的界面相存在。

二、能带结构的测绘(角分辨方式——ARPES)

近年来光电子谱最引人注目的进展之一就

是利用角分辨光电子谱技术直接由实验来测定固体的能带结构 $E(\mathbf{K})$ 。能带结构与晶体的光学、磁学、电子输运等性质密切相关。能带结构的理论计算已经有几十年的历史，但是在角分辨光电子谱发展之前人们一直无法对它直接进行测量。在角分辨光电子谱中，人们直接测定出射光电子的能量 E 和动量 \mathbf{K} 。由于入射光子的能量 $h\nu$ 和动量 \mathbf{q} 是已知的，根据守恒定律我们就可以决定出射前初态电子能量和动量（虽然在光电发射过程中沿着平行表面方向上的动量是守恒的，但沿着表面法线方向上的动量并不守恒，人们已经发展了一系列的方法来克服上述困难^[4]）。总体上看，对金属（如 Cu）和半导体（如 Ge）从角分辨光电子谱测得的能带色散关系 $E(\mathbf{K})$ 与基于第一性原理的单电子能带计算结果是很一致的。因此上述测量结果能使人们对已经有所了解的那些固体的能带结构作进一步的修正，而对于那些尚不很了解的固体的能带结构，也能通过它对所包含的一些未知因素作进一步的研究。事实上由于上述测量方法已经取得了很大的成绩，人们现在已经把

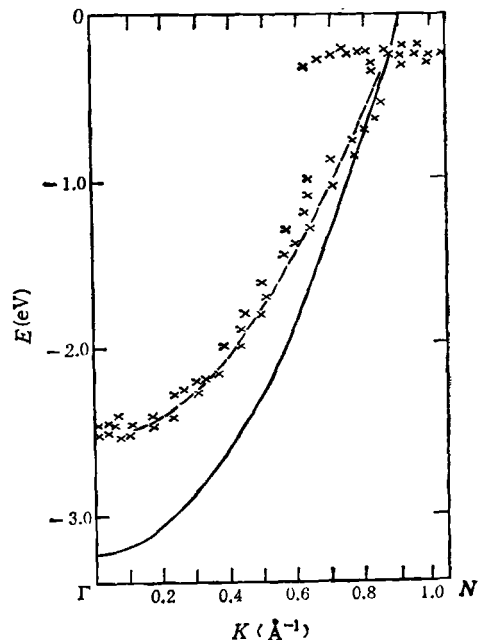


图2 实验测得沿 Γ -N 方向上 Na 能带的色散关系(终态假设是自由电子近似)
 ----- 有效质量 $m^* = 1.28m_e$;
 ———— 自由电子近似 $m^* = m$ 。

很大的注意力集中于那些与单电子能带理论所预料的结果不一致的场合。最近 Jensen 和 Plummer 发表了碱金属 Na{110} 表面的角分辨光电子谱的工作^[5]。他们的实验结果(图 2)与自由电子近似能带理论之间存在着两处明显的不同。第一,实验测得的价带宽度为 2.5eV,而理论预料应为 3.2eV。能带结构计算表明,晶格对上述价带宽度只有非常小的影响。而多体计算认为考虑了电子的自能修正(即单电子交换-相关势)只能使上述能带变狭 0.2—0.3eV,这比实验上观察到的变狭 0.7eV 要小得多。类似的现象在其他 sp 能带金属 Al 和 Be 中也观察到。第二,在靠近费米能级处观察到能带存在严重的畸变。Overhauser 早就预言^[6],Na 薄膜表面由于在垂直于表面的方向上存在有电荷密度波,使电子结构发生严重畸变。单电子势场与上述畸变结合在一起,使之刚好在费米能级的上部产生了能隙,这个能隙迫使低于 E_F 处的能带在接近 E_F 时变平坦。

另一个众所周知的情形是金属 Ni,角分辨光电子谱观察到 Ni 的 d 带宽度和自旋-轨道分裂的大小比由单电子能带理论预料的值要小。这个差别来源于在 Ni 的 3d 带中存在着由强的空穴-空穴相关作用所导致的对于电子自能的修正^[7]。

在铁磁材料中,实际上存在两组能带结构。一组对应于自旋取向向上的多数态电子,另一组对应于自旋取向向下的少数态电子。为了确切地证实上述看法,希望能在实验上区别上述两种自旋不同取向的电子。Mott 散射分析器(即自旋极化角分辨光电子谱)能实现上述目标。Kisker 等人^[8]已经利用同步辐射在 Fe{100} 表面上进行了上述测量,图 3 给出了他们的测量结果。对于上述不同取向的两个电子自旋体系,它们的谱线存在很大的不同。当温度升高接近居里点 T_c 时,两条谱线的结构渐趋模糊,虽然两条曲线下的面积渐趋相等,但是标志磁交换分裂大小的峰 $\Gamma_{25'}$ 和 Γ_{25} 之间的能量差并没有多大的减小。这一实验结果表明,任何要求磁交换分裂随温度升高而减小的磁化理论模型

物理

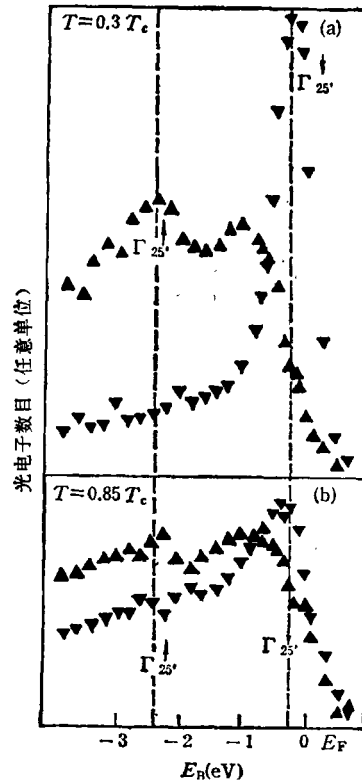


图 3 Fe{100} 表面的自旋极化光电子谱

▲ 对应自旋向上取向的电子, ▼ 对应自旋向下取向的电子; T_c 为居里温度;

(a) $T = 0.3T_c$; (b) $T = 0.85T_c$ 。

都是不适用的。光电子谱实验结果支持那些在高于居里温度以上仍然存在局域磁化区域的理论模型。本实验中由于要利用 Mott 散射器来区别电子的自旋取向,它的信号强度比一般角分辨光电子谱实验要减弱 10^4 倍。因此通过同步辐射电子储存环中引入 undulator 和 wiggler 波荡器等磁体,能大大增强光源的亮度,必将对自旋极化光电子谱的发展起重要作用。

三、共振光电发射

几年前,Guillot 等人^[9]报道,当改变光子能量使之通过 Ni 的 3p 芯能级阈值时,Ni 的 E_F 以下 6eV 处的卫星峰的强度显示出很强的共振增强现象(图 4)。上述共振现象可用 Ni 原子由受激的准不连续原子组态 ($3p^5 3d^{10} 4s$),通

四、表面态

当引入一个表面来终止三维周期性晶格时，将导致固体内特别是表面区域的电子波函数发生变化。由于表面的存在，原来在固体内存在的“行波” Bloch 波必须组合成“驻波”，以满足在界面处与真空中的波函数相匹配。这些“驻波”在表面处将与体内有不同的振幅，因此在表面处的电子局域态密度将与体内不同。在表面处还存在一些完全新的状态，称为表面态。由于表面是一个二维体系，对表面态来说，电子垂直于表面的动量 K_{\perp} 不再是一个好量子数。所以色散关系 $E(\mathbf{K}_{\parallel})$ 给与表面态以完全充分的描述。对于表面态来说，它的能量 E 和动量 \mathbf{K}_{\parallel} 必须落在体带结构在表面布里渊区上的投影所得到的禁带中，它的波函数以指数规律向体内衰减。此外，表面共振态指的是在表面处的这样一些状态，它能与体带态相混合。

用光电子谱研究表面和界面是当前特别活跃的研究领域之一。由于同步辐射很容易改变入射光子的能量以改变光电子的逃逸深度，大大提高了对表面态的探测灵敏度。表面和界面处电子结构性质的研究，不仅代表了当前基础研究的一个前沿领域，而且在技术应用领域中，它对真正了解催化和腐蚀的微观机制，以及半导体表面和界面处的电子态对于半导体器件性能的影响都是非常重要的。

五、表面芯能级位移

固体中原子芯能级的束缚能取决于原子的化学环境。利用同步辐射调节入射光的能量，使探测电子的逃逸深度接近最小值 (3—5 Å)，可以大大提高探测的表面灵敏度。在清洁的和存在吸附物的表面上，原子的芯能级移动可以观察得非常清楚。一般说来，原子芯能级位移可以看成是电子组态、化学位移和终态弛豫三者贡献之和。在对 5d 系列金属进行的一系列实验中，观察到表面处原子的 4f 能级的束缚能与体

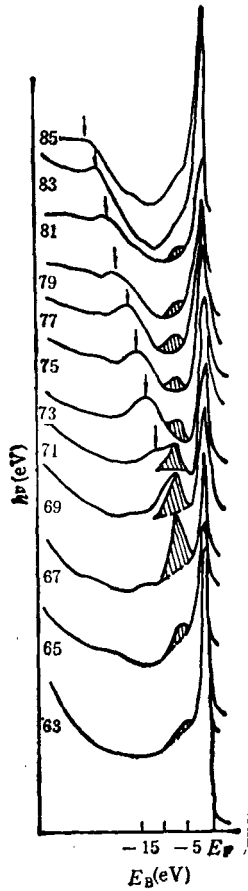


图 4

来自 Ni{110} 表面的共振光电发射谱箭头给出 Ni MVV 峰的位置，阴影部分是 6eV 卫星峰的面积

过自电离方式向 3d 壳层具有两个空位的连续终态的退激来解释。Iwan 等人在 Cu 的 3p 芯能级的阈值处也观察到类似现象。这样一种只有利用同步辐射才能观察到的共振光电发射现象引起了人们极大的兴趣。Allan 等人^[10]利用共振光电发射来确定 Ce 化合物的价带谱中 Ce 4f 能级的位置和宽度，以探求形成重费米子的机制。Kobayashi 等人报道，在典型的具有较宽价带的材料 Si 中也观察到共振光电发射现象。分析表明，在 Si 的 2p 芯能级激发阈值处，存在有局域化的芯态激子的退激现象。最近吴思诚等人^[11]在 Ni₃Al 表面第一次利用共振光电发射现象来研究表面吸附原子的位置。

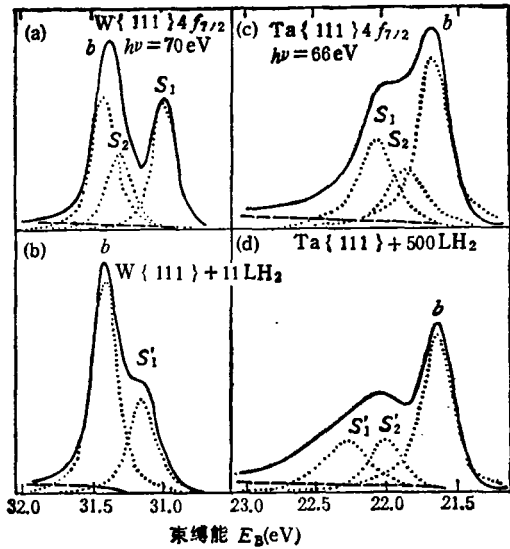


图5 清洁的和有氢覆盖的 W{111} 和 Ta{111} 表面 $4f_{7/2}$ 芯能级的光电子谱 (b 峰来自体内的贡献; S_1, S_1' 和 S_2, S_2' 峰分别来自表面第一层和第二层原子的贡献)

内相比有明显的不同。图5给出了清洁的和有氢吸附的 W{111} 和 Ta{111} 表面处原子的 $4f_{7/2}$ 芯能级的光电子谱图。对于清洁的表面，很容易辨认出来自表面第一层和第二层原子的 $4f$ 芯能级的峰 S_1 和 S_2 。对于 W{111} 表面，表面原子芯能级的峰位相对于体峰来说，向较低的束缚能方向移动；而对于 Ta{111} 表面，则向较高的束缚能方向移动。由于探测的表面灵敏度很高，表面与体能级在位置上存在的差别，使之对于表面原子的贡献的辨认变得非常直接了当。上述表面芯能级位移的大小与表面处原子配位数的平方根值有关，因此对于重构的表面，表面芯能级位移的测定能给出表面结构的信息^[12]。两个半经验的模型^[13,14]曾被用来解释上述表面芯能级位移与原子配位数之间的关系，以及为什么对于 Ta 和 W 观察到的表面芯能级位移的符号是相反的。Critin 和 Wertheim^[15] 对于各种金属中所观察到的表面芯能级位移的现象，参考了建立在热力学^[16]和能带结构^[17]基础上的各种模型，提出了一个统一的理论解释。他们认为，对于所观察到的表面芯能级位移主要来自初态的影响，并预言对于任

物理

何金属如果要在实验上观察到表面芯能级位移，表面与体内价带态密度曲线的重心必然存在着相应的移动。Eberhardt 等人^[16]报道，在 $Cu_3Au\{100\}$ 表面处 Au 原子的 $4f$ 电子芯能级相对于体内存在 $-0.4eV$ 的位移，但是对于 Au5d 价电子轨道体内与表面处的能量位置则基本相同。这样一个实验现象是与上述理论相矛盾的。Eberhardt 等人把所观察到的现象归因于表面与体内的 s-d 再杂化存在差别，这表明为了了解与表面芯能级位移有关的各种效应，要求对于表面处包括芯能级在内的电子结构进行统一的计算。

图5中的(c)和(d)给出了吸附物氢对于表面芯能级的影响。吸附氢以后对应于表面原子芯能级的峰 S_1 和 S_2 分别向高束缚能方向移动了 $0.2eV$ 。这样一个由氢吸附所导致的表面芯能级位置的移动，可以解释为存在着电子从金属表面原子向氢上的转移。不难想象，具有化学活性的吸附物将引起衬底的表面原子发生较大的芯能级移动。而这样一个位移的大小可用于鉴别化学吸附的状态。显然，吸附物本身原子的芯能级位移也将对表面处的化学环境非常敏感。

六、吸收边谱仪(X射线吸收边近边的精细结构——NEXAFS)

人们可以利用两种类型的谱仪来探测芯能级或较深的束缚态。一是光电子谱仪，它是固定入射光子能量测量光电子的能量分布，由此可决定芯能级的束缚能。另一个是吸收边谱仪(NEXAFS)，这时入射光子能量改变而探测的电子能量保持不变。用它可研究价带中的非占有态。上述谱线中靠近吸收边附近的结构相应于电子由芯能级至价带空态之间的光跃迁。由此可得到非占有态态密度分布的信息。此跃迁遵从偶极选择定则，人们可以观察到由 s 芯态到 p 态价能级之间以及 p 芯态到 s 态或 d 态价能级之间的跃迁，因此芯能级的吸收边谱可以用来判断非占有态态密度分布曲线中各个峰所

相应的原子轨道的起源。实验中吸收系数的测量是通过测定光吸收后产生的芯态空穴退激时发出的二次电子或俄歇电子的数目来确定的,通过适当选择收集电子动能的大小,可使上述测量变成对体内敏感或者对表面敏感。

对于表面化学吸附的分子,当光子能量变化通过 C, N, O 等原子 1s 电子的激发阈值时,通过分子内的共振能观察到非常强的近边效应。Stöhr 等人^[17]在化学吸附分子的 NEXAFS 中观察到了上述分子内的共振现象,并利用它来决定表面吸附分子的取向、成键状况和键长,对于具有 π 键的分子,当入射光子把 1s 电子激发到反键 π^* 轨道,在 NEXAFS 中将出现一个强的共振峰,此峰当入射光的电矢量 E 与 π 键轨道方向平行时共振最强,与 π 共振相反,当上述电矢量 E 与分子内相邻原子之间 σ 键轨道平行时, σ 共振将变得最强,这样一个 σ 共振在所有分子中都存在。由于上述共振效应起源于受激 1s 光电子在原子间所发生的共振散射,与 EXAFS 相似,它的能量位置直接与分子内的键长相联系。这样一个能研究表面处吸附的有机分子的原子和电子结构的新的实验方法,在有机化学和生物化学方面正在日益受到人们的注意。

以同步辐射为光源的光电子谱是一个范围非常广而且发展非常快的领域。即使当我们把研究对象局限于凝聚态材料表面,由于人们所感兴趣的信息种类的不同(如价带电子结构、芯能级化学位移,表面原子结构等),还产生了一

些很有特色的谱仪测量技术,如用于化学位移分析用的高分辨芯能级谱仪^[18],决定表面原子几何结构的光电子衍射^[19],研究超晶格和表面相变的高动量分辨的 ARPES^[20]等。由于篇幅有限,不能一一述及。

文中介绍的有关本文作者的工作是在国家自然科学基金的资助下完成的,特此表示感谢。

- [1] W. Eberhardt and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B*, **21** (1980), 5572; *Phys. Rev. B*, **23**(1980), 5650.
- [2] L. Braicovich, *Surf. Sci.*, **132**(1983), 315.
- [3] W. S. Yang et al., *Phys. Rev. B*, **33**(1985), 919.
- [4] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Adv. Chem. Phys.*, **49**(1982), 533.
- [5] E. Jensen and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 1912.
- [6] A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.*, **13**(1964), 190; *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1916.
- [7] A. Liebsch, *Phys. Rev. B*, **23**(1981), 5203.
- [8] E. Kisker et al., *Phys. Rev. B*, **31**(1985), 329.
- [9] C. Guillot et al., *Phys. Rev. Lett.*, **39**(1977), 1632.
- [10] J. W. Allan et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 1100.
- [11] S. C. Wu et al., *Europhysics Letters* 1-12(1986), 655.
- [12] P. Heimann et al., *Solid State Commun.*, **38**(1981), 595.
- [13] B. Johansson and N. Martensson, *Phys. Rev. B*, **21** (1980), 4427.
- [14] M. C. Desjongueres et al., *Solid State Commun.*, **34** (1980), 807.
- [15] P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B*, **27** (1983), 3179.
- [16] W. Eberhardt et al., *Phys. Rev. B*, **31**(1985), 8285.
- [17] J. Stöhr et al., *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2414.
- [18] T. K. Sham et al., National Synchrotron Light Source Annual Report, Brookhaven National Laboratory, (1985), 118.
- [19] F. R. McFeely et al., *Phys. Rev. B*, **30**(1984), 764.
- [20] H. H. Farrell et al., *Surf. Sci.*, **102**(1981), 527.

《高压物理学报》已于 1987 年 9 月创刊

由中国物理学会高压物理专业委员会建议,由西南流体物理研究所承办的《高压物理学报》已于 1987 年 9 月创刊,暂定为季刊。该刊是高压物理学领域内的高级学术性刊物,其宗旨是反映并刊登该学科领域中国内外科研和技术成果,以促进国内外学术交流,促进我国从事高压物理专业研究的中青年科技人材的成长,推动我国高压物理学科研究工作的发展。

该刊主要发表高压物理领域中国内外最新研究成果、新技术、新材料、新工艺,并报道有关学术和会议的动态。刊登内容为:动态、静态高压技术和测试技术;人造金刚石等超硬材料和其它高压合成新材料;高温、

高压下材料的力学、光学、电学、热学和磁学等特性;高温、高压下物质的相变和物态方程;高压下物质的相图和结构分析,以及该领域中国内外重要的科技动态。

《高压物理学报》的读者对象为从事动态高压、静态高压、高温高压科学、高压高温合成新材料和物质结构研究的科研人员、工程技术人员、研究生以及大专院校师生等。读者对象中除了主要从事高压物理专业外,还包括从事其他相邻专业(如爆炸力学、地球物理、天体物理、材料科学等)的读者,他们也可从中获得有益的科技信息。

(沈主同)