

固体表面的空电子态及其探测方法

王向东 王迅

(复旦大学表面物理实验室)

本文介绍了固体表面空电子态研究的一些重要进展。着重阐述了用反光电子谱、总电流谱和扫描隧道电流谱等实验手段对空态进行探测,并举例说明它们在空态研究中所得到的一些最新结果。

固体及其表面的原子结构和电子态是固体微观特性研究的主要方面。了解电子态是认识固体性质的基础。一般地说,可将电子态分为占有态(或称满态)和未占有态(或称空态)两类。长期以来,人们对电子态的研究主要是针对占有态。占有态无疑对固体的性质有决定性的影响。但是,人们也认识到不能忽视对空态的研究,因为空态对固体的特性也有极为重要的影响。事实上,固体中的任何不平衡过程,几乎都有空态参与。而对于表面来说,空态的重要性则更为突出,特别是那些在费米能级到真空能级之间的空表面态。它们对表面费米能级的钉扎,表面原子的再构和弛豫,表面隧道电流的产生以及原子或分子在表面的吸附等有直接的影响。总之,对固体中许多和电子态有关的现象的解释,必须考虑空态的影响。同样,一个完整的电子态理论,也必须包括对空态行为的描述。

对于空态的研究,过去一直未能找到象对占有态研究那样有效的实验手段。这种情况一直延续到70年代末,即反光电子谱^[1]出现的时候,局面才有了很大的变化。在这之后,又发明了扫描隧道显微镜,使得在实空间内探测电子态的分布成为可能。这些新技术的出现,使国际上对空态的研究呈现十分活跃的景象。

一、探测空态的实验方法

空态的探测方法有低能电子能量损失谱(EELS)、二次电子发射谱(SEE)、X光吸收谱(XAS)、部分产额谱(PYS)、出现电势谱(APS)、双光子光电谱(2PPES)、总电流谱(TCS)和反光电子谱(IPES)等。上述各种方法中,除IPES外,其他方法由于均涉及芯

态电子或价电子的激发,因而会产生空穴,而电子与空穴的相互作用往往使单电子能级发生很大的扰动,使探测到的空态并不严格等于激发前的空态能级;而且大多数方法只能测量态密度的分布而无法得到能带的色散。因此,实际上可以认为只有IPES才是最有效的空态探测方法。TCS由于其他方面的一些优点,也是一种很有应用价值的方法。此外,隧道电流谱(STM)是唯一在实空间内探测空态特别是空表面态分布的实验方法。下面着重介绍IPES, TCS和STM。

1. 反光电子谱(IPES)

IPES(全称为inverse photoemission spectroscopy)的物理实质就是光电子发射谱(PES)的时间反演过程^[1]。如图1所示,具有一定能量 E_i 和动量 k_i 的低能电子入射到样品表面后,产生轫致辐射,发射能量为 $h\nu$ 的光子,并落入费米面以上的空态中,探测所发射的光子便可获得有关空态的信息。IPES有两种基本的工作模式:(1)等色谱模式,如图2(a)所示,固定接收光子能量 $h\nu$ 而改变入射电子的能量 E_i ,测量光子强度随 E_i 的变化 $I_{ph}(E_i)$;(2)荧光谱模式,如图2(b)所示,固定入射电子能量 E_i ,测量不同能量光子的强度分布 $I_{ph}(h\nu)$ 。入射电子在激发光子的跃迁过程中保持动量和能量守恒,即

$$E_f = E_i - h\nu, \quad (1)$$

$$k_f = k_i - Q, \quad (2)$$

式中脚标 i 和 f 分别表示电子的初态和终态, Q 为光子动量,一般可忽略。由(1)式可将等色谱或荧光谱表示为光强随空态能量 E_f 的变化 $I_{ph}(E_f)$ 。可粗略地将电子初态看作自由电子,

而在一个不太大的末态能量范围内, 电子到空态的跃迁几率近似为常数. 这样, 发射光子的强度便正比于空态的密度, 于是由 IPES 测得的 $I_{\text{ph}}(E_f)$ 便可直接看作是空态的态密度, 空态密度的极大值对应 I_{ph} 中出现的峰.

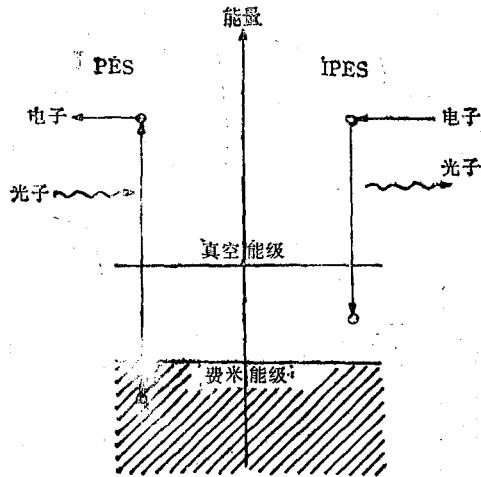


图1 PES 和 IPES 的原理对比示意图

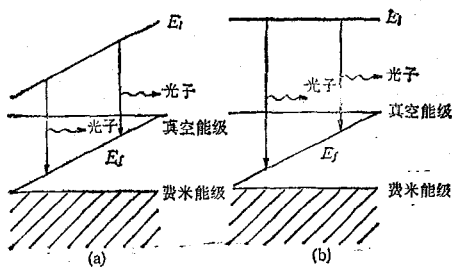


图2 IPES 探测方式示意图
(a) 等色谱模式; (b) 荧光谱模式

为得到空态的色散关系, 可改变电子的入射角 θ . 由于电子从真空中的初态跃迁到固体或表面的空态时, 受表面势垒的影响, (2)式的动量守恒条件不再成立. 但势垒只影响电子在垂直于表面方向上的动量 $\hbar k_{\perp}$, 而平行于表面的分量 $\hbar k_{\parallel}$ 仍是守恒的, 即 k_{\parallel} 是好量子数,

$$k_{e\parallel} = k_{i\parallel}. \quad (3)$$

在自由电子近似下, 由 $k_{i\parallel} = k_i \sin \theta$, 可得

$$k_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_i - \phi)}, \quad (4)$$

式中 ϕ 为样品功函数(因 E_i 一般由费米能级算

起), 因此

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_i - \phi)} \sin \theta. \quad (5)$$

可见改变 θ 即可改变 k_{\parallel} , 而从 IPES 谱线中确定了空态峰的能量, 便可得到 $E_f(k_{\parallel})$ 的色散关系. 这就是角分辨的反光电子谱(KRIPES). 和角分辨光电子能谱(ARPES)一样, 这里所给出的也是电子态的二维色散关系.

对于体的空态来说, E_f 随 k_{\perp} 也有色散. k_{\perp} 与 E_i 的关系必须考虑晶体内势 E_0 的影响. 在电子正入射时($k_{\parallel} = 0$),

$$E_i = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\perp} + G_{\perp})^2 + E_0, \quad (6)$$

式中 G_{\perp} 是垂直于表面方向的倒格矢. E_0 的数值可根据经验确定. 在不同的正入射电子能量 E_i 下测得一组 IPES 后, 根据(6)式便可得到色散关系 $E_f(k_{\perp})$.

从谱线中辨别体和表面的空态通常有两种方法: 一是在清洁表面上吸附气体, 在吸附前后的谱线中, 与体能带有关的部分不应产生明显的变化, 故从差谱中可得到表面态的贡献; 另一种方法是在正入射($\theta = 0$)时改变 E_i 测谱, 此时 $k_{\parallel} = 0$, 而 k_{\perp} 随 E_i 变化. 表面态是局域在二维平面内的, 它的峰位不应变化, 而体能带则可能随 k_{\perp} 发生色散.

对于铁磁性材料, 还必须考虑电子的自旋. 采用自旋偏振的电子源可以探测不同自旋方向的空态分布, 此即自旋偏振的反光电子谱(SPIPES). 它同样也可以有角分辨的功能.

IPES 谱线的理论计算模型最早由 Pendry^[2] 建立. 他从量子力学的最基本方程出发, 用一段式模型导出了 IPES 的理论谱线. Dose^[3] 等则利用 PES 中光电发射的三段式模型, 得到了 IPES 谱线和体能带的关系.

2. 总电流谱(TCS)

TCS 测量的是恒定束流 J_0 的低能电子(相对于真空能级的能量约为 0—30 eV) 入射到样品表面后, 透入样品的电流 J_T 或它的一次、二次微商与入射电子的能量 E_i 之间的关系^[4]. 测量微商的目的是为了提

J_T 变化的因素很多,包括表面功函数和 Bragg 散射等。这里,我们感兴趣的是它和电子态之间的联系。对于许多材料(如半导体、层状材料等),带间跃迁是谱线结构的主要因素。即入射电子损失能量 ΔE 后,落入真空能级以下 E_2 处的导带,其空态密度为极大值,同时激发电子从价带密度极大处或从表面态跃迁至导带中真空能级以下的空态密度极大处。设跃迁能量为 ε , 由于跃迁能量守恒,故有

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \varepsilon. \quad (7)$$

Komolov^[4] 在假设 Bragg 散射可以忽略,以及跃迁时动量可以不守恒的条件下,得到了 TCS 信号的表达式。由公式和实验曲线的拟合可得电子态的联合状态密度。如果已知价带的态密度分布(例如通过 PES),就可解出导带态密度,至于表面态,则仍可通过吸附气体来识别。需要指出的是,这是一个比较简单的模型,其中的假设尚未被普遍接受,但它在许多情况下是适用的。虽然 TCS 也存在一些缺点,即空穴的干扰,而且在理论上也不够成熟,但它具有以下一些优点:

(1) 设备简单,不需专门的分析器,几乎可以在任何真空表面实验室中实现。

(2) 入射电子能量极低,因而对样品表面破坏极小,尤其适用于跟踪吸附和生长过程。

(3) 可以和 IPES 结合使用,两者之间几乎不存在干扰,因而可以同时进行。由于实验机理的不同,一些 IPES 谱中不能观察到的跃迁可以在 TCS 谱中得到,反之亦然。两者相互补充,这对于全面深入地研究空态的特性是十分有利的。

3. 扫描隧道电流谱

扫描隧道显微镜 (STM) 问世后,引起了全世界的普遍关注,并迅速在许多实验室中建立。它利用一个特殊的针尖沿样品表面进行二维扫描。样品和针尖的距离很小,约几个 Å,并可精密地调节控制。在样品和针尖之间加上偏压,则由于隧道效应而产生电流。记录下偏压为常数时针尖沿样品表面扫描时在垂直方向的变化,并以此作为表面形貌的真实反映。事实

上,这并不是在所有情况下都成立的,因为隧道电流的大小不仅取决于针尖到表面原子的距离(即形貌),还决定于表面的电子态。当样品相对于针尖为正偏压时,隧道电流是由针尖上占有态中的电子向样品空态转移所致,反之则为样品占有态中的电子向针尖空态转移所致。因此隧道电流也反映了电子态的结构。由于针尖的电子态在扫描过程中总是保持不变,因此从隧道电流谱中可以获得样品的电子态(包括空态和占有态)在表面分布的信息。为了将其和反映表面形貌的信息相分离,人们设计了许多在不同参量条件下测量隧道电流的方法。其中最为成功的是 Hamers 等^[5]提出的 CITS 方法(current imaging tunneling spectroscopy),即确定一偏压值 V_0 ,在此偏压下,隧道电流恒定时的表面形貌谱与某一表面原子排列的理论模型相符,再使针尖按此表面形貌谱的轨迹进行扫描,同时逐点测量不同偏压 V 时的隧道电流,比较不同偏压下的谱图变化,就可以在表面形貌影响最小的情况下研究电子态的特性^[5]。这一方法的关键在于设定正确的 V_0 值,而这又涉及到模型的正确性。由此可见,用隧道电流谱来研究电子态,在理论和实验上都还有许多工作要做,但它是很有吸引力的探测空态的一种新方法,而且对表面尤为灵敏。

二、有关空态的一些实验结果

1. III-V 族化合物半导体的导带和表面态

对于 III-V 族化合物半导体,研究过 GaAs^[6], GaP^[7], InP^[8], InAs^[8] 和 InSb^[8] 等的 (110) 非极性表面。这里仅以 GaAs 为例来加以说明。图 3 是在正入射情况下,对于不同入射电子能量 E_i 得到的 GaAs(110) 1×1 非极性解理面的一组 IPES 荧光谱。图中短线所标的峰对应于入射电子到导带的跃迁。由于电子垂直入射时 $k_{\parallel} = 0$, 所以 E_i 的变化只引起 k_{\perp} 的变化[见(5),(6)式]。对于(110)表面, k_{\perp} 在晶体布里渊区中对应于 $(\xi, \xi, 0)$ 方向 $(-\infty < \xi < \infty)$ 。由于晶体中电子的波函数在平移倒格矢操作和晶体点群操作下具有不变性,故只须考虑

k_{\parallel} 在简约布里渊区的 Γ - Σ - $K(=U)$ - S - X 之间的能带色散关系即可(Γ, K, U, X 为简约布里渊区的特征对称点符号, Σ, S 为对称轴符号, 它们的意义可参阅固体物理教科书)。图 4(b) 为对谱线有贡献的入射电子初态在 $\Gamma\Sigma K SX$ 方向上的色散, 它们的倒格矢 G 分别为 $[000]$, $[\bar{1}11]$ 和 $[00\bar{2}]$, 而其他 G 值则予以忽略。 $E_0 = -$

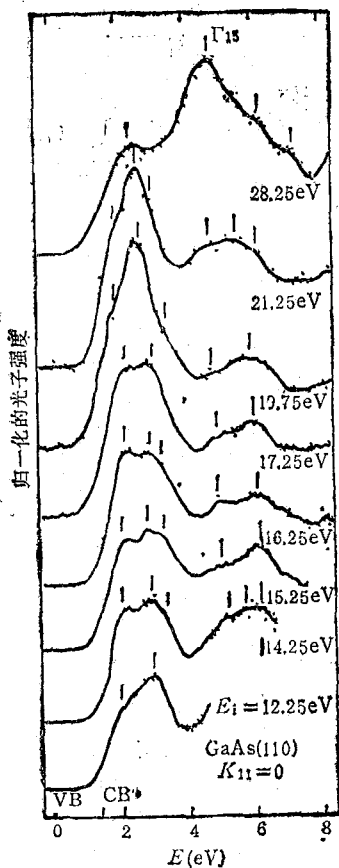


图3 垂直入射时 GaAs(110) 面的 IPES 谱 (E 的零点为费米能级, VB 和 CB 分别为价带顶和导带顶)

-9.8 eV, 是从 PES 实验得到的。图 4(a) 为根据图 3 和图 4(b) 得到的导带色散关系, 其中水平线 s.s. 为表面态位置。“·”表示图 3 中短线所指的峰所对应的 $G = [000]$ 的初态上的跃迁, “ Δ ”和“ \square ”则分别表示 $G = [\bar{1}11]$ 和 $[00\bar{2}]$ 初态的跃迁。

为了确定 GaAs(110) 表面空态, 测量了正入射时的清洁表面和吸氧后表面的 IPES 谱。从两者的差谱中可以看出, 在费米能级以上

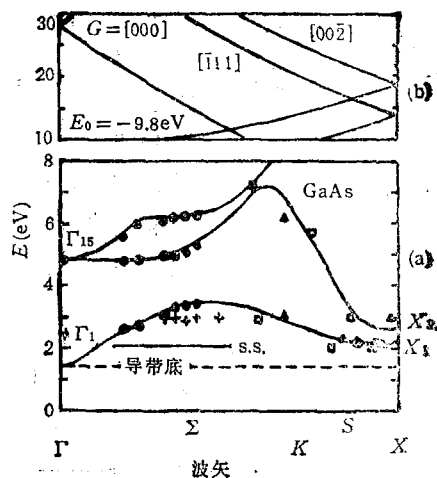


图4 能带色散图
(a) 导带沿 $\Gamma\Sigma K SX$ 方向的色散;
(b) 入射电子初态能带 (E 的零点为价带顶)

2 eV 处存在很强的表面空态。人们认为这是由 Ga 原子的表面悬挂键所产生的。改变电子的入射角进行测量, 结果表明这一空态在表面布里渊区的 $\Gamma X'$ 方向色散很小, 而在与之垂直的 ΓX 方向色散却较明显。

2. Si(111) 7×7 表面的空态

Si(111) 7×7 表面是大原胞再构的典型例子, 弄清它的原子和电子态结构对表面物理的发展具有特殊的意义, 因此二十多年来, 一直受到人们的关注。

对于 Si(111) 7×7 的表面原子结构, 几乎所有的实验事实都支持 Takayanagi 提出的配对-增原子-层错(即 DAS)模型。在这一模型中, 7×7 平行四边形原胞被短的对角线分割为二个等边三角形区域, 一个区域中原子排列无层错, 另一区域中原子为层错排列。在平行四边形四个角上因缺少最上层原子而形成一个个深的角空位。在每个三角形区域中, 在铺满的表面层之上有六个外加原子, 称为增原子[图 5(c)], 它们都与下面第一层中的三个原子成键, 因而每个增原子有一未饱和的悬挂键。在第一层原子中, 除了与增原子成键的 18 个原子外, 还剩下三个未成键的原子[称为剩原子, 见图 5(d)], 它们具有悬挂键。图 5(a)和 5(b) 分别

为 DAS 模型沿(101)晶向的侧视图和顶视图。

在 PES^[9], IPES^[10] 和扫描隧道谱的电导-电压测量^[5]中, 得到的一些表面态峰的位置是在偏压-1.7, -0.8, -0.35, +0.5和+1.3 V处。前面三个峰在 E_F 以下, 对应的是占有表面态, 后两个峰在 E_F 以上, 为空表面态。而用 CITS^[11] 可以直观地确定这些表面态所对应的是这些表面原子的哪些键, 其方法是在上述这些电压值的上下, 测量其隧道电流的空间分布(即扫描象), 然后得出这二者的差象。由于在这一小的偏压范围内原子结构对扫描象的贡

献是相同的, 所以差象所反映的就是电子态的贡献, 在扫描象中隧道电流最大处就是这一特定电子态在表面上的位置。在图 5(e),(f), (g) 中给出了 CITS 的差象结果, 可定出占有表面态的位置。很明显在 -0.35V 处的表面态位于增原子处, 它实际上对应于增原子的悬挂键。-0.8 V 处的占有表面态则对应于剩原子的悬挂键, -1.7 V 处的占有态位于增原子和角空位的周围, 在这些地方, Si-Si 背向键暴露于真空中。对于空表面态也是用类似的 CITS 差象来辨识。得到 +0.5 V 处的空态也对应于增原子的悬挂键, 而另一空态则位于增原子之间的区域, 而且对于层错与非层错区域它们的能量位置不同, 前者为 +1.4 V, 后者为 +1.2 V, 因而这一空态被认为是与存在层错有关。

3. 石墨的导带结构

石墨作为一种典型的层状材料, 不论在理论上还是在实验上都引起了人们极大的兴趣。它的层内原子的结合为 sp^2 杂化, 层间则为较弱的 p_z 电子成键。这种特殊的结合方式使得石墨的各种性质呈现高度的空间各向异性。 sp^2 和 p_z 分别产生的成键 σ 态和 π 态构成价带, 相应的反键 σ 和 π 态构成导带。采用 ARPES, 使我们对占有态即价带的结构已经有了比较完整的了解, 但对导带却了解甚微, 且大多集中于态密度分布方面^[12]。最近, Schäfer 等^[13]将角分辨的 IPES 和 TCS 相结合, 研究了高取向的热解石墨 (HOPG) 的导带结构。实验测量的是在不同的入射角下的一组 IPES 和一组 TCS, 辨识出谱中的各个峰所对应的跃迁后, 便可以从这些谱中导出 σ 和 π 导带的色散关系 $E(k_{||})$ 。

从以上几个典型例子可以看到, 通过反光电子谱、总电流谱和扫描隧道电流谱等这些新的实验手段, 使人们对空态的了解已经从过去只能确定几个能量位置, 发展到可以相当细致地确定其整个态密度、色散关系以及与表面原子结构的关系等, 并进而同理论模型与计算结果相比较。虽然目前研究过的

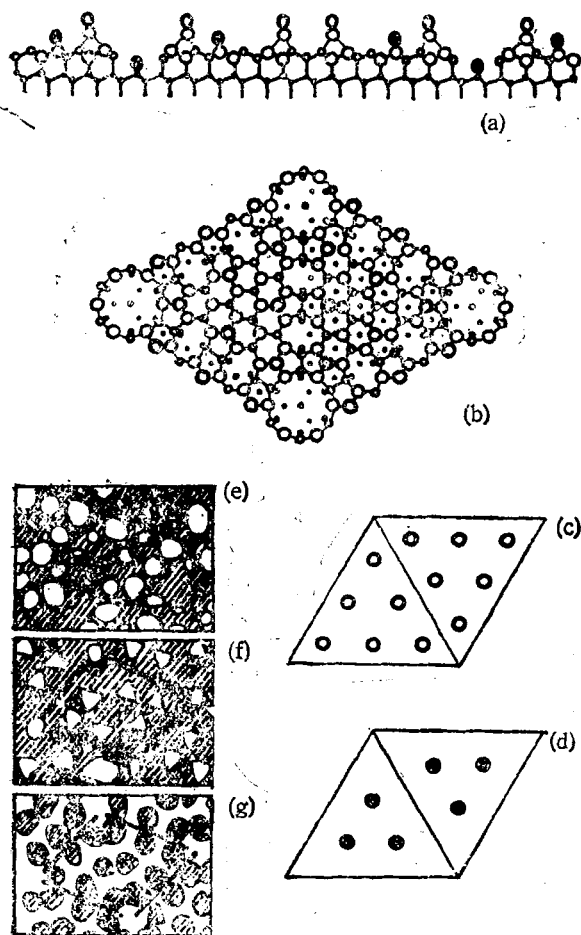


图5 Si(111)7×7 表面的 DAS 模型和电子态 (a) DAS 模型侧视图, 圆圈为增原子, 圆点为剩原子; (b) 顶视图, 圆点或圆圈越大表示越接近表面, 粗线大圆圈为增原子; (c) 和 (d) 分别为增原子和剩原子在原胞中的排列情况; (e), (f) 和 (g) 分别为偏压-0.35, -0.8 和 -1.7 V 两侧的 CITS 差象, 亮区为电流增大处

体系还比较有限,但它的发展前景无疑是十分广阔的。

[1] F. J. Himpfel and T. Fauster, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(1984), 815.
 [2] J. B. Pendry, *J. Phys. C*, 14(1981), 1381.
 [3] V. Dose, *Prog. Surf. Sci.*, 13(1983), 225.
 [4] P. J. Möller and M. H. Mohamed, *Vacuum*, 35(1985), 29.
 [5] R. J. Hamers, et al., *Phys. Rev. Letters*, 56(1986), 18.

[6] D. Straub, et al., *Phys. Rev.*, B32(1985), 5237.
 [7] D. Straub, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(1985), 1484.
 [8] D. Straub and F. J. Himpfel, *Phys. Rev.*, B35(1987), 5563.
 [9] F. J. Himpfel, et al., *Phys. Rev.*, B24(1981), 1120.
 [10] T. Fauster and F. J. Himpfel, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1(1983), 1111.
 [11] R. J. Hamers, et al., *Surf. Sci.*, 8(1987), 346.
 [12] P. J. Möller and M. H. Mohamed, *J. Phys. C*, 15(1982), 6457.
 [13] I. Schäfer, et al., *Phys. Rev.*, B35(1987), 7663.

分段压缩平面共腔条形半导体激光器

分段压缩平面共腔条形激光器是为了适应日益增长的信息时代的需要,使器件具有低阈值、良好的线性输出和大功率单模工作等优良特性而研制的一种新结构半导体双异质结激光器。在本发明成功之前,国外已经研制出许多种结构类型的半导体双异质结激光器。从平行 p-n 结的侧向导引机制上分,该激光器大体可以分为增益导引和内建实折射率导引激光器两大类。早期研制的大多数是增益导引激光器。这类结构激光器的特点是有源区是平的、无厚度变化的。其优点是:工艺简单,空间侧向模式的选择性较好,易实现基侧向横模振荡;缺点是:缺少一个稳定的侧向模式导引机制,侧向模式稳定性不好,光场易侧向稳动,产生光功率-电流曲线的扭曲现象,这对光纤通信、信息处理等实际应用是一个极大的障碍。为了克服光功率-电流曲线扭曲现象,后来人们又研制了许多种具有内建实折射率导引机制的激光器结构。这些结构大多数是在非平面衬底上进行液相外延制成的,使有源区厚度侧向产生变化,有效折射率随之变化,从而形成波导结构。这种结构的激光器的优点是:侧向模式的稳定性好,有良好线性的光功率-电流曲线。但是,这些激光器大多波导机制太强,空间模式的选择性不好,易

产生高阶侧向横模振荡,对实际应用也是不利的。

为了在不增加工艺难度、不提高阈值的情况下研制光功率-电流既具有良好的线性关系,又能保持较大功率的基模振荡的特性优良的激光器,我们提出了将上述两大类器件结构沿着光的传播方向做在一个谐振腔内,使其波导特性互相补充的设计思想。图 1 所示的分段压缩平面共腔条形激光器就是根据这一思想设计的。这种激光器的谐振腔分成两段,一段是美国 RCA 公司发明的压缩形 (CDH) 结构,另一段是早期研制的氧化物条形结构。压缩形结构是一种折射率导引结构,这段结构的存在可以使光场侧向稳定。氧化物条形结构是一种增益导引结构,这段结构的存在可以提高基模和高阶模的增益差,改善器件空间模式的选择性,增大保持基模振荡的功率范围。由图 1 可以看出,这种结构在工艺上不会增加任何难度,可以完全利用压缩形 (CDH) 工艺,只是将衬底原来腐蚀成通长的双沟槽改为腐蚀成分段的双沟槽。这样,在不提高器件阈值、不增加工艺难度的条件下,较好地解决了半导体双异质结激光器侧向模式的选择性和稳定性两大问题。同时,由于两区段内反射干涉作用,器件还有一定的纵模-温度锁定效应。

上述结构的器件的单模工作和线性输出范围已扩大到 15—20 mW,光谱在一定温度范围有锁定效应。通过合理选择器件结构参数,还降低了阈值电流(最低为 29 mA 或 30 mA,一般为 40—60 mA)。该种激光器和美国 RCA 公司当时报道的单纯脊形波导压缩形 (CDH) 激光器最好水平相比,无论是阈值还是模式特性,都大有改进。

该激光器工艺简单,易于实用,可批量生产。它适用于光纤通讯、激光视频唱盘、激光印刷以及传感计测等信息处理的广阔领域。重庆光电技术研究所已能批量生产该器件。这就把我国半导体激光器(0.85 μm 波长)的生产从早期的质子轰击结构推进到性能优良的较高级的结构,并能部分地满足国内的需要。

(吉林大学电子科学系 杜国同 高鼎三
重庆光电技术研究所 杨德林)

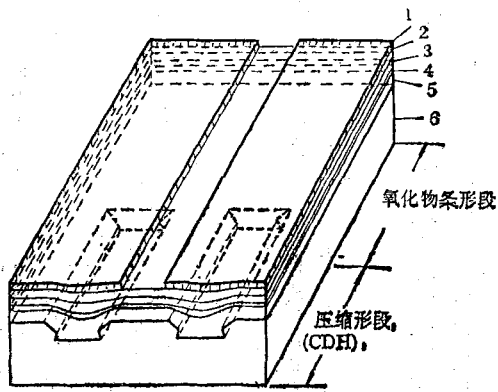


图 1 分段压缩平面共腔条形激光器结构图

1—SiO₂ 层; 2—p-GaAs; 3—p-Al_xGa_{1-x}As;
 4—GaAs 有源区; 5—n-Al_xGa_{1-x}As; 6—n-GaAs 衬底