

超高分辨率光电子能谱仪和超导电子态的直接观察*

陈创天^{1, †} 刘丽娟¹ 许祖彦²

(1 中国科学院理化技术研究所 北京 100080)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 文章较系统地介绍了光电子能谱仪的基本原理和现有光电子能谱仪的问题. 在此基础上介绍了激光超高分辨率光电子能谱仪的优点, 它采用的是 Nd :YVO₄ 激光六次谐波输出作为激光光源. 最后给出了使用这台分辨率达 0.36meV 的超高分辨率光电子能谱仪, 在国际上首次直接观察到 CeRu₂ 化合物超导体在超导态时的电子聚集和超导能隙.

关键词 激光, 六次谐波, 光电子能谱仪

Ultrahigh-resolution photoemission spectrometer and direct observation of superconducting electrons

CHEN Chuang-Tian^{1, †} LIU Li-Juan¹ XU Zu-Yan²

(1 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract We review the basic principles and existing problems of the photoemission spectrometer (PES), and then describe an ultrahigh-resolution PES using the 6th harmonic generation of an Nd:YVO₄ laser as an optical source. With this new PES we successfully observed the superconducting electrons of CeRu₂ for the first time directly with a record high resolution of 0.36meV.

Keywords laser, 6th harmonic generation, photoemission spectrometer

1 引言

一般而言, 固体(特别是晶体)的宏观性质, 决定于两类结构因素, 其一就是原子实(由原子核及其内层电子所组成)在空间的周期性排列; 其二就是原子核外层的价电子所组成的能带结构, 特别是价带的最高能量面——我们统称为费米面(Fermi level, 一般简称为 E_F)——附近的电子态密度, 对固体的性质影响很大. 目前使用 X 射线衍射方法, 我们已经完全能够用实验方法来确定固体中每个原子实在空间的排列方式. 对于固体中的价电子结构, 也就是电子能带结构, 目前有两种实验方法进行测定,

其一是电子隧道谱(tunneling spectroscopy), 其二就是光电子能谱(photoemission spectroscopy, 简称 PES). 然而, 电子隧道谱更多表达的只是固体表面电子态的性质, 而我们知道, 由于种种原因, 例如表面氧化层、机械缺陷、尘埃等因素的干扰, 固体表面电子态往往和固体内部电子态是不同的. 而要制作一个理想的固体表面是非常困难的. 因此, 在目前, 能够真正测定固体体内电子态结构(或称固体内部电子态结构的), 主要依靠光电子能谱仪.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G19980614-01)、国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA311040)资助项目
2005-04-14 收到

† 通讯联系人. Email: cct@cl.cryo.ac.cn

光电子能谱仪的基本原理是由爱因斯坦在 1905 年所发表的《关于光的产生与转化的一个启发性观点》一文中给出的. 在这篇论文中, 爱因斯坦提出光子假说, 并明确地提出了光电效应定律, 也就是当一束波长一定的光束入射到固体中, 当光子的能量足够大时, 固体中的电子吸收一个光子能量后, 就可通过表面逃逸出来. 其基本原理是: 当固体中的价电子接受一个光子能量 ($h\omega$) 后, 假如光子的能量足够大, 则使价电子在接受一个光子能量后具有足够的动能, 可以使电子挣脱其在固体中的束缚能 (也就是位能), 从而使电子进入真空中 (假如实验是在真空中进行的). 假如我们能够进一步测定出进入真空中电子的动能, 则根据每个光子的能量, 我们就可以测定电子在固态中的束缚能. 根据现代固体量子理论, 固体中电子的束缚能由两部分所构成: 一部分就是电子在固体中的位能, 我们用 ε_F 表示; 另一部分是电子在挣脱固体表面时, 需要消耗额外的能量, 这部分能量我们称为功函数 (work function), 并用 W_s 表示, 因此根据现代固体量子理论, 爱因斯坦光电效应定律可表达为下面的方程:

$$h\omega = E_{\text{kin}} + W_s - \varepsilon_F, \quad (1)$$

其中 $h\omega$ 代表每个光子能量, $\omega = 2\pi\nu$ (ν 代表入射光的频率), E_{kin} 代表电子挣脱固体表面后剩余的动能, W_s 代表电子挣脱固体表面所作的功, ε_F 就是电子在固体能带中的位能, 也就是离固体费米表面的能量间距.

由于入射到固体中光子的能量和电子在逃逸出固体表面后的剩余动能均可以精确测定, 而电子逃逸出某一固体表面所作的功 W_s 也可以通过实验测出的. 因此从 (1) 式我们就可以计算出被光子打出固体表面的电子原来所处的位能 ε_F .

光电子能谱仪就是专门测量在入射光波每个光子能量已知的情况下, 测定因吸收一个光子能量后, 逃逸出固体表面的电子动能以及同一能量水平逃逸电子的个数. 然后根据 (1) 式就可计算出, 某一个固体在费米面以下电子态的密度分布, 图 1 示出了光电子能谱仪测量固体中费米面以下的电子态密度的示意图.

2 光电子能谱仪

光电子能谱仪, 主要由两部分所构成, 一部分是电子能量 (进一步可测定动能) 的分析仪, 这必须在高真空中进行; 另一部分就是光源. 目前光电子能谱

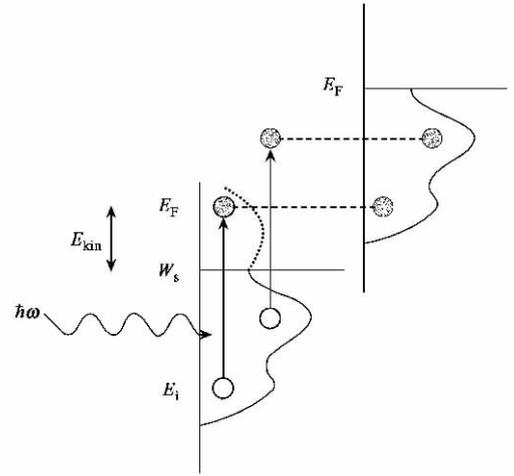


图 1 光电子能谱仪测量固体中费米面以下的电子态密度示意图

仪中电子能谱分析仪和相应的探测设备已经发展得比较完善. 因此, 光电子能谱仪性能 (特别是能量分辨率) 的提高, 主要决定于光源.

目前在市场上可买到的最新光电子能谱仪, 例如由瑞典 Gammatdata Scienta 公司所提供的 Scienta SES 2002 型能谱仪是 He 灯的 $I\alpha$ 线作为光源, 每个光子的能量 $h\omega = 21.218\text{eV}$, 其能量分辨率为 1.2meV . 使用这一光源测量固体中的电子态密度, 特别是固体费米面附近的电子态密度时, 存在两个突出的问题:

(1) 当光子的能量在 $20\text{--}50\text{eV}$ 时, 根据计算, 当固体中的价电子接受一个光子能量后, 其在固体内的逃逸深度 (escape depth) 仅为 $5\text{--}10\text{\AA}$. 这意味着光电子能谱仪探测的只是材料表面层的电子结构. 正如前面所述, 材料的表面电子结构和体电子结构可能是不相同的. 而对于材料性质研究而言, 人们更关心的是它们的体性质. 目前解决该问题的一种可能途径是增加光子的能量, 例如当我们使用同步辐射光源, 每个光子的能量可增加到 1000eV , 此时光电子逃逸深度可增加到 20\AA 左右, 但此时每个光子的能量分辨率变差, 只有 100meV , 这是不适合研究材料体态电子性质 (或称为本征电子性质) 的.

(2) 光电子能谱仪的能量分辨率. 大家都知道, 固体的物理性质通常是由费米面附近、能量在几个 kT (k 为玻尔兹曼常数, T 为温度) 范围内的价带电子所决定, 例如在低温下, 假定 $T = 10\text{K}$, 由于 kT 的对应能量小于 1meV , 这意味着, 为了探测材料的本征电子结构, 实验仪器的能量分辨率必须接近甚至

优于 1meV . 特别对于超导材料的研究,更是如此. 例如按照低温超导体的 BCS 理论^[1], 当一个超导体在超导态时, 电子必须在费米能级附近形成库珀电子对, 从而在费米能级以下形成一个超导能隙, 此能隙少于 1meV . 由于过去的光电子能谱仪能量分辨率均大于 1meV , 因此科学家们一直未能直接观察到库珀电子对的聚集态, 也就是超导能隙. 20 世纪 80 年代以来发现的高 T_c 化合物超导体, 其超导机制和金属超导体有很大的不同, 化合物超导体有超导能隙, 而且可能还存在能隙的各向异性特点, 然而所有这些现象的观察均要求光电子能谱仪的分辨率优于 1.0meV . 因此世界各国的科学家为此做出了很大努力, 但到目前为止均未成功.

要解决上述问题, 关键是要解决光源问题. 首先, 我们必须要求这一光源至少是深紫外相干光源, 因为根据 (1) 式, 电子挣脱固体表面所作的功一般在 $3.5\text{—}4.0\text{eV}$ 左右, 再加上固体中价带电子的位能, 对多数化合物超导体而言, 此位能约在 $2.5\text{—}4.0\text{eV}$ 左右. 因此, 入射到固体中的每个光子能量至少在 7.0eV 左右, 才能使电子逃逸出固体表面, 并被我们的能谱分析仪测量出.

其次, 按照固体内电子逃逸深度的计算公式, 当光子的能量在 $7.0\text{—}8.0\text{eV}$ (相当于光子的波长在 $177.3\text{—}155\text{nm}$) 时, 电子的逃逸深度可达到 200Å . 因此, 在这一光子能量下, 电子接受一个光子能量后, 就可在固体表面以下 200Å 深度范围内逃逸出固体表面, 因此, 此时的电子特性 (包括能量、动量) 就代表固体内部的电子特性, 也就是电子的本征特性.

最后, 我们必须要求这一光源具有很好的相干性. 因为根据公式 $\Delta\nu = c(\Delta\lambda/\lambda^2) \rightarrow \hbar\Delta\omega = 2\pi c(\Delta\lambda/\lambda^2)$, 每个光子的能量精度和光束的线宽 $\Delta\lambda$ 成正比, 而和波长平方成反比. 因此, 对一光波, 其波长越长, 在相同线宽条件下, 每个光子能量精确度就越高. 但是正如前面所述, 由于光电子能谱仪的光子能量不应低于 7.0eV , 因此, 所使用光源的波长应在真空紫外区, 也就是应短于 180nm , 否则过小的光子能量很难使固体中的价电子逃逸出固体的表面. 为了进一步提高每个光子的能量精度, 还必须要求光波的线宽 $\Delta\lambda$ 非常狭窄, 例如, 为了使每个光子的能量精确度优于 1.0meV , 就必须要求光波的线宽小于 0.1Å , 显然这只有相干光才能做到. 因此, 如何获得每个光子的能量在 $7.0\text{—}8.0\text{eV}$ 左右, 而相干光波的线宽小于 0.1Å 的新型光源, 就成为建造新

一代超高分辨率能谱仪的关键部件.

3 新型深紫外激光光源

从 2002 年开始, 中-日双方科学家就着手解决为建造超高分辨率能谱仪所需要的激光光源问题. 在这一合作中, 我们提供了一种新型的紫外非线性光学晶体 KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) 和使用此晶体的棱镜耦合技术.

KBBF 晶体是我们研究组在中国科学院福建物质结构研究所时发现的一种新的可用于深紫外谐波光输出的非线性光学晶体^[2], 图 2 显示出此晶体可用直接倍频方法输出波长短于 170.0nm (相当于每个光子的能量为 7.29eV) 的相干光. 图 3 是此晶体的块状单晶样品. 由于此晶体层状习性严重, 目前晶体的厚度还未超过 2mm , 因此, 还不能对此晶体按照一定的方向进行切割. 为此, 我们提出了一种使用此晶体的棱镜耦合技术, 其原理如图 4 所示. 我们使用由 CaF_2 组成的两块棱镜并把 KBBF 晶体夹在中间, 利用 CaF_2 和 KBBF 晶体的超光滑表面 (其表面粗糙小于 0.19nm) 实现光学接触, 同时由于 CaF_2 的折射率和 KBBF 晶体 o 光的折射率非常接近, 于是当一束激光垂直入射到前棱镜后, 光束就能未经任何折、反射而直接通过 KBBF, 并从后棱镜出射. 激光束在通过 KBBF 晶体时, 在晶体中, 激光束与晶片法线方向 (即晶体的 z 轴) 之间的夹角 θ 就等于入射前棱镜的顶角. 因此, 假如我们要实现某一激光波长的倍频 ($\lambda_\omega \rightarrow \lambda_{2\omega} = \lambda/2$), 只要前棱镜的顶角等于 KBBF 晶体为实现从 $\lambda_\omega \rightarrow \lambda_{2\omega}$ 变换的相位匹配角 θ_{pm} , 则当波长为 λ_ω 的激光束通过 KBBF 晶体时, 部分基波光的能量就会转换为倍频光 (即 $\lambda_{2\omega}$), 并通过后面棱镜出射, 由于后棱镜可作为色散棱镜使用, 因此可实现基波光和倍频光的自动分开. 采用这一技术, 我们在国际上首次用直接倍频方法实现了波长短于 200nm 的谐波光输出^[3]. 利用同一晶体和技术, 我们和东京大学物性研究所 Watanabe 教授领导的研究组合作, 使用他们提供的 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 激光三倍频 ($\lambda_{3\omega} = 355\text{nm}$) 系统, 在国际上首次实现了 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 激光的六倍频谐波光输出 $\lambda_{6\omega} = \lambda_{3\omega}/2 = 177.3\text{nm}$, 并获得了 3.5mW 平均功率^[4] (见图 5), 图 6 示出了在这一实验中所使用的光接触棱镜耦合器件, 而图 7 示出了产生 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 激光的六倍频的实验装置.

这一全固态相干光源比 He 灯光源有三个显著

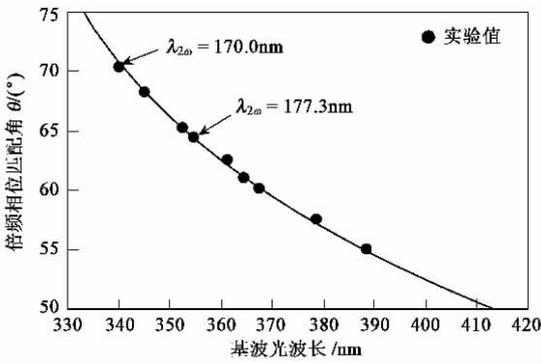


图2 KBBF 直接倍频输出波长可短于 170.0nm

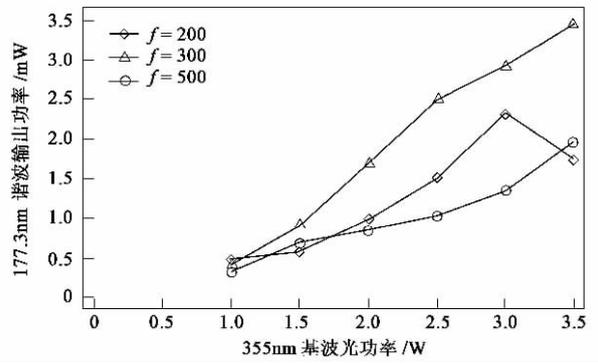


图5 KBBF 六倍频谐波光平均功率输出

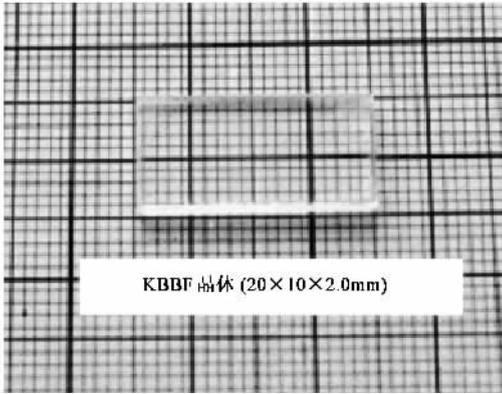


图3 KBBF 单晶样品

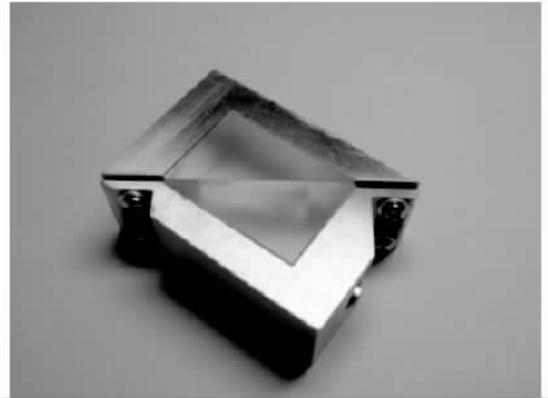


图6 KBBF 棱镜耦合器件

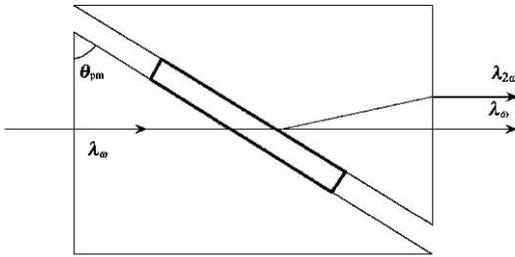


图4 KBBF 棱镜耦合技术原理

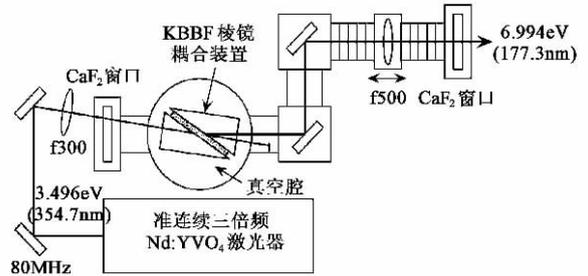


图7 KBBF 六倍频的实验装置

优点 (1) 此光源每个光子的能量接近 7.0eV (6.994eV) 因此使固体中电子的逃逸深度能达到 200\AA (2) 谐波光的光子能量精确度达到 0.26meV , 从而保证了整个光电子能谱仪的分辨率达到 0.36meV (见图 8) (3) 由于六倍频光源是一种单横模, 因此, 此激光束能聚焦到 $100\mu\text{m}$ 直径的区域, 其光子流密度可达到 $10^{15}/\text{s}$, 而使用 He 灯的 $\text{I}\alpha$ 线光源, 一般的光子流密度只能达到 $10^{12}/\text{s}$, 从而大大提高了测量的灵敏度。

由于我们所得到的 Nd:YVO₄ 激光的六倍频谐波光光源有上述优点, 这就为建造超高分辨率光电

子能谱仪准备了最重要的光源条件。

4 超高分辨率光电子能谱仪的建造

在建造这一台光电子能谱仪的过程中, 东京大学 Shin 教授研究组进一步和瑞典 Scienta 公司合作, 使用该公司的半球光电子能谱分析仪和相应的探测设备, 在东京大学物性研究所建造了首台超高分辨率激光光电子能谱仪(图 9), 使用这台能谱仪, 并通过测量金子在 2.9K 温度下的费米表面能量谱

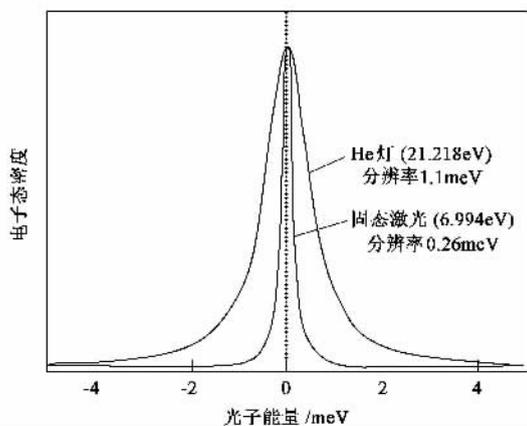


图8 177.3nm 固态激光和 He 灯 $I\alpha$ 线 (58.4nm) 线宽的比较

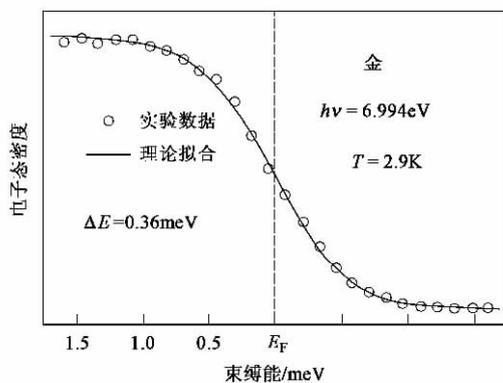


图10 Au 在 2.9K 温度下的费米表面能量谱(理论与实验作比较)

并进一步和金子费米面附近的 Fermi - Dirac (F - D) 函数的理论曲线进行比较(图 10), 可实际测得此台光电子能谱仪的分辨率为 0.36meV. 这是到目前为止所有光电子能谱仪中, 分辨率最高的一台. 同时, 通过具体实验证明, 这台能谱仪所测得的电子态密度是本征电子密度, 和固体表面无关. 因此, 这台超高分辨率激光光电子能谱仪的建造成功, 就为直接观察超导体在超导态时, 在费米能级附近库珀电子对的聚集和超导能隙的形成提供了条件.

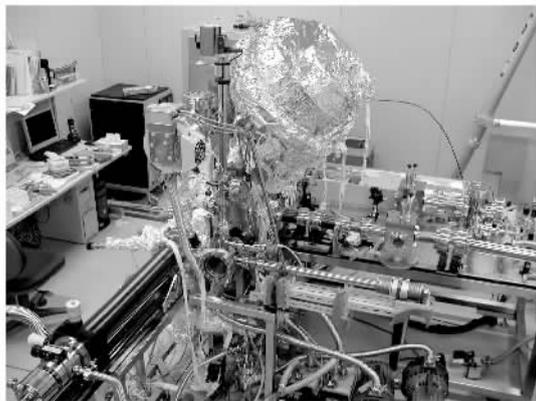


图9 超高分辨率激光光电子能谱仪

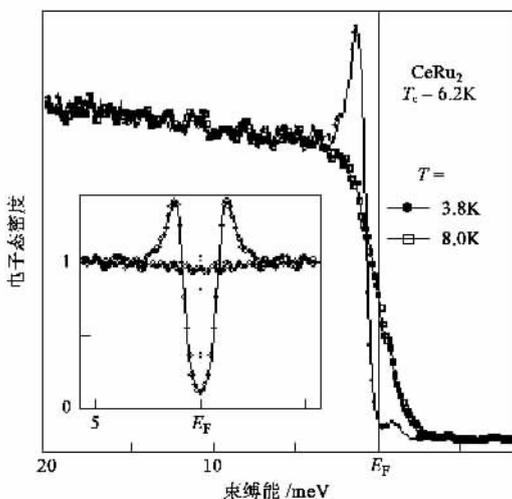


图11 $CeRu_2$ 单晶在 8.0K (正常态) 和 3.8K (超导态) 时, 在费米能级附近的电子态密度分布, 插图是 $CeRu_2$ 单晶从正常态到超导态时, 形成的对称能隙图

5 超导电子态的直接观察^[5]

我们首先用 $CeRu_2$ 化合物超导体作为此台光电子能谱仪的第一个测试样品, 其主要原因是, 由 f 电子所构成的 $CeRu_2$ 超导电子态, 其超导能隙低于 1meV, 因此, 以前的光电子能谱仪测不出 $CeRu_2$ 在超导态时形成的超导能隙. 图 11 显示出 $CeRu_2$ 单晶在 8.0K (正常态) 和 3.8K (超导态) 时, 在费米能级附近的电子态密度分布的变化. 这一能谱的分辨率

为 0.52meV. 从图 10 中我们清楚地看出, 当样品的温度从 8.0K 下降到 3.8K 时, 在费米面能级以下, 出现了一个很尖锐的超导电子聚集态, 从而形成了一个超导能隙, 这一能隙大约是 1.35meV, 也就是超导电子聚集态的能量大约低于费米能级 (E_F) 1.35meV. 此图中高于费米能级的一个小峰是由于热引起少量电子从超导态激发而成. 图 11 中的插图更清楚地指出了 $CeRu_2$ 单晶从正常态到超导态时所形成的一个对称能隙. 在此图中, 我们已经把电子态 F - D 分布函数从图中移开, 从而更加清楚地看出 $CeRu_2$ 单晶从正常态(平行曲线)到超导态时所形成的能隙.

6 激光光电子能谱仪的进一步发展

这次由中国和日本科学家共同研制的激光光电

子能谱仪,还只是解决了分辨率问题,因为这台能谱仪所获得的仅仅是电子的动能信息,实际上逃逸出固体表面的超导态电子,除了能量信息外,还有动量信息,也就是电子的 k 信息. 我们知道,对于化合物超导体(也就是一般所说的高温超导体)的一个重要特性是,它们在超导态时,不但形成超导能隙,而且由于部分局域化电子参与了外层自由电子的超导过程,因此,表现出超导能隙各向异性的特点,也就是说化合物超导体的超导能隙大小和 k 是相关的. 因此,研究化合物超导体机理的科学家迫切的希望知道超导能隙和 k 的依赖关系,从而可确定哪一类价带电子参与了固体超导态的发生,这就要求进一步研制角分辨的激光光电子能谱仪. 目前,中国科学

院物理研究所和理化技术研究所正在进行合作,希望能尽快研制出角分辨激光光电子能谱仪,并能测出和 k 相关的各向异性超导能隙,这将为高温超导体的理论解释提供非常重要的直接证据.

参 考 文 献

- [1] Bardeen J, Cooper L, Schrieffer J R. Phys. Rev. , 1957 , 106 162 ; 108 1175
- [2] Chen C T, Wang Y B *et al.* J. Appl. Phys. , 1995 , 77 2268
- [3] Chen C T, Lu J H *et al.* Opt. Lett. , 2002 , 27 637
- [4] Togashi T *et al.* Opt. Lett. , 2003 , 28 254
- [5] Kiss T *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 057001

.....

· 物理新闻和动态 ·

室温下的结冰现象

一些物理学家预言在大约 10^9 V/m 的电场中,在室温条件下水可以结成冰. 他们认为电场引起结晶所需的有序的氢键的形成. 如今,在韩国首尔国立大学的 Heon Kang 实验室首次观察到了这种结冰现象. 研究者在室温和比预期低得多的电场强度(10^6 V/m)下使水结成了冰. 研究人员认为探索新的冻结机制将有助于了解在各种自然环境下冰的形成. 实验中,水分子被限制在扫描隧道显微镜的金的基底和尖端之间狭小的范围内. 然而,这种适度的电场和狭小的间隙在自然界是可能存在的. 例如, 10^6 V/m 的电场可产生在雷雨云、微小的岩石裂缝和某些纳米电装置中. 详见 Choi *et al.* , Physical Review Letters , 19 August 2005.

(树华编译自 Physics News Update Number 742 #1 , August 19 2005)

.....

· 招生招聘 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy , New York , U. S. A.

October , 2005

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics , Applied Physics , and Astronomy

Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy , Terascale Electronics and photonics , Nano-Particles Physics , Bio-physics , Origins of Life , Astronomy , Elementary Particles Physics. Teaching , research assistantships , and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email : gradphysics@rpi.edu

.....