

光 电 子 能 谱

对于材料的电子结构的研究,不仅在理论上很吸引人,而且在技术上也具有极大的应用价值.近年来同步辐射中的真空紫外光源主要用来研究材料的电子结构.光电电子能谱技术能直接测量描述材料电子状态的所有量子数,特别是它的能带结构——即电子能量与动量的色散关系.所以它是一种与原子、分子和凝聚态物理的核心问题相关的一种实验技术.

本文主要介绍光电电子能谱技术在凝聚态物质(固体和表面)中的应用,特别强调在利用同步辐射后取得的进展和发展远景.

一、一项有威力的技术

光电电子能谱技术已经历了二、三十年的发展历史.早在五十年代,由于高强度单色X射线源和高分辨电子能量分析器两方面取得的进展,人们开始利用X射线光电电子能谱技术研究材料原子芯能级的电子结构.六十年代,由于真空紫外光谱和超高真空技术的日趋完善,使人们有可能获得稳定不变的清洁表面,以利于研究材料的价带结构.到了七十年代,由于角分辨光电电子能谱技术的发展,使人们能测量材料中描述电子状态的所有信息,如电子的能量、电子动量的三个分量、电子波函数的对称性.利用莫特(Mott)散射技术还可测量电子自旋的取向.特别是同步辐射光源出现以后,由于它具有波长可调、高度偏振和高强度,更使传统的光电电子能谱技术增添了威力.例如我们可以

利用单色器调节入射的同步辐射光子的波长,使逸出的光电子能量达到 50eV 左右.这时电子具有最小的逸出深度(3~5 Å),从而增强了测量的表面灵敏度.随着光子能量的变化,使不同深度的光电子逸出,从而可以扫描电子动量中表面法线方向的分量.这样我们就可获得整个能带的信息.利用光电子的发射与入射光偏振的依赖关系又可用于决定吸附在表面的分子取向及化学键的方向.下面我们从几个方面来说明同步辐射光电电子能谱技术的应用.

二、能带结构的测量

晶态固体中的电子能带结构即能量、动量色散关

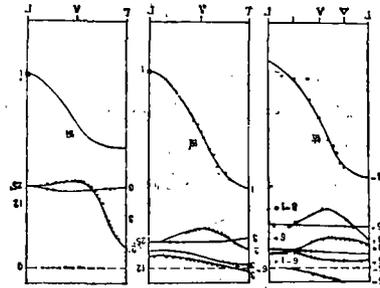


图1 由光电发射谱得到的第一过渡族某些金属元素的能带系 $E(k)$ 是固体物理的基本概念.给出了 $E(k)$ 关系,原则上就能导出固体或表面的其他性质,如光学、磁学及

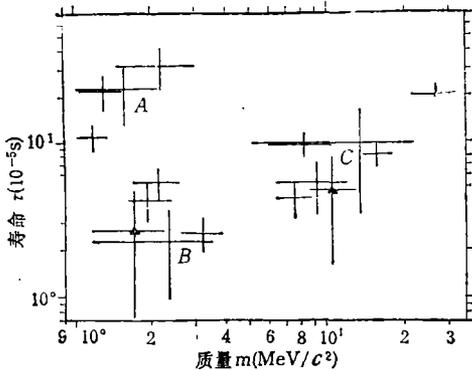


图7 开罗事例的质量与寿命的关系图,表明开罗事例分成 A、B、C 三组.

ntzing 将开罗物理学家发表的数据作出质量与寿命关联的图,如图7所示.奇怪的事情出现了.开罗找到的20个事例分成三组,它们的质量和寿命如表1所示.

人们回忆起,35年前,英国 Bristol 大学的物理学家利用宇宙线和核乳胶相互作用研究 π^0 的性质时,发现一种可以衰变为 e^+e^- 对的中性粒子,其寿命约为 10^{-11} 秒,当时人们只知道 π^0 可以通过达利兹对衰变成 e^+e^- 对,即 $\pi^0 \rightarrow \gamma + e^+e^-$,其实, π^0 的寿命应该约为 10^{-17} 秒,由于30多年前,人们只知道有 π^0 介子,也就把找到的寿命约为 10^{-11} 秒的中性粒子误认为是 π^0 介子.30多年过去了.当知道开罗事例后,人们重新分析了35年前英国 Bristol 大学在核乳胶中“发现 π^0 介子”的数据.图7中黑三角形▲的点代表将35年前英国 Bristol 大学的数据经重新分析后所得的结果.奇怪的是,一个点与开罗事例的B组相符,另一个点与开罗事例的C组相符.这说明,35年前的数据与开罗的数据一致,即存在质量约为 2MeV,寿命约为 10^{-11} 秒的低质量中性粒子.

GSI 的态与开罗的态是不是一回事呢?它们的根源是什么呢?对于这些问题,目前没有令人信服的答案,需要理论家和实验家作进一步的深入研究.

电子输运性质等等。能带结构的理论计算已经有了几十年的历史。但是在角分辨光电子能谱(简称 ARPES)出现以前,人们一直无法对它进行直接的测量。在角分辨光电子能谱中,人们可以测量出射光电子的能量 E 和动量 k 。由于入射光子的能量 $h\nu$ 和动量 q 是已知的,简单利用守恒定律我们就可决定出射前初态电子的能量和动量。在光电发射过程中,沿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不守恒。只要利用同步辐射调节光子能量,就能得到所有动量垂直分量的值,从而完全确定体能带结构。

由角分辨光电子谱测得的某些金属元素的能带表示在图 1。实验中测得的能带色散关系 $E(k)$ 与基于第一性原理的单电子能带计算的结果是很一致的。这种测量既可对人们已经有所了解的那些固体的能带结构作进一步的改善,又可对那些尚不很了解的固体的能带结构的未知因素作进一步的研究。由于这种测量方法已相当成功,人们现在已把很大注意力集中于那些与单电子能带理论所预料的结果存在不一致的地方。例如,金属镍 d 电子带的宽度和自旋—轨道分裂的大小较之由单电子能带理论预料的值要小。这个偏差可归结为镍的 $3d$ 带中存在着强的空穴—空穴相关作用所导致的对于电子自能的修正。几年前,在奥赛的一个研究组报道当改变光子能量使之通过镍 $3p$ 芯能级阈值时(约 67eV),镍的 E_F 以下 6eV 处的卫星峰出现很强的共振增强现象。这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。近年来,人们利用共振光电发射进行了许多研究工作。例如,可用来将稀土元素中的类 f 态由类 d 态中区分开来,这有助于探求形成“重费米”的机制。

三、铁磁性

在铁磁材料中存在两组能带结构。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。利用莫特(Mott)散射分析技术(即自旋极化的角分辨光电子谱)可在实验上区别上述两种自旋不同取向的电子。Erhard Kisker 等人已经用同步辐射在铁的(100)面上测量了垂直于该面发射的光电子自旋极化谱。图 2 是他们的测量结果。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。当温度升高并接近居里点 T_c 时,两条谱线的差别逐渐减小。但当两条谱线的结构渐趋模糊且强度渐趋相等时,标志磁交换分裂大小的峰 $\Gamma_{25'}$ 和 $\Gamma_{25''}$ 之间的能量差并没有多大减小。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都是不适用的。实验结果支持在居里温度以上仍然存在局部磁化区域的那些理论模型。以上实验由于运用莫特散射来区别电子自旋的取向,它的讯号强度通常要减弱 10^4 倍。同步辐射光源的亮度足移大,必将对自旋极化的光电子谱的研究发展起重要作用。

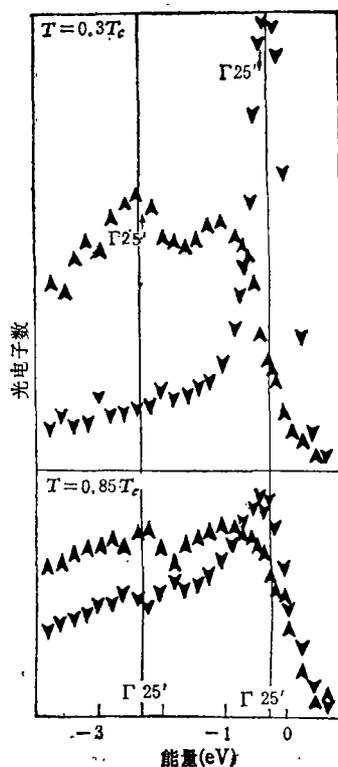


图 2 由铁磁性的 Fe(110) 面等到的自旋极化的光电子谱

四、表面态

科学家对表面和界面的研究兴趣越来越高。这不只是由于对表面这样一个二维体系基础理论研究的需要,而且也因为它在微电子和化学工业中有重要的应用背景。

在微电子工业中,随着大规模集成电路的集成度越来越高,电子器件的尺寸越来越小。目前已进入亚微米阶段。这时器件的尺寸已小到可以和电子的一些特征长度如德拜屏蔽长度、扩散长度及德布罗意波长等可比拟,这时表面和界面将对器件的性能起越来越重要的作用。当前的化学工业中异相催化剂的发展要求我们对表面化学反应的一步微观过程有一个透彻的了解。这一切都说明研究表面和界面的重要性。

当表面终止了固体三维周期性晶格时,将使固体体内和表面区域电子波函数发生变化。这时表面原子就会产生垂直于表面方向上的弛豫和平行于表面方向上的重构。由于表面是一个二维体系,这时在表面法线方向上的电子动量 k_L 不再是一个好量子数。色散关系 $E(K_{||})$ 能完全描述表面态。图 3 给出 Ge(100) 表面重构的简单模型。未重构前,每个原子可贡献两个悬键(图 3(a))。最近邻表面原子由于短程相互作用,形成了非对称的二聚物(图 3(b))。这两个原子皆偏离原来平衡位置,分别向表面外和表面内弛豫,从而形成

(2×1)结构。在室温下，表面上的二聚物取向是无序的。但在低温下，它的取向就会逐渐有序。图 3(c) 表示最近邻二聚物由于交替取向相反而形成 $C(4 \times 2)$ 结构。Kevan 和 Stoffle 用高分辨的 ARPES 研究 Ge(100) 表面的实验结果证实了以上的结论。图 4 给出了他们的结果。由左边 ARPES 数据可看到，离费米能级约 0.1eV 处有一小峰。这个金属峰的出现与

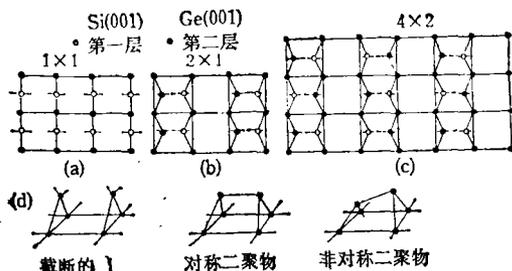


图 3 Ge(100) 表面重构的非对称二聚物模型 (a) 未重构表面, 每个原子有两个悬键。 (b) 最近邻原子构成非对称二聚物。 (c) 最近邻的二聚物由于交替取向相反形成 $C(4 \times 2)$ 结构。 (d) 二聚物示意图。

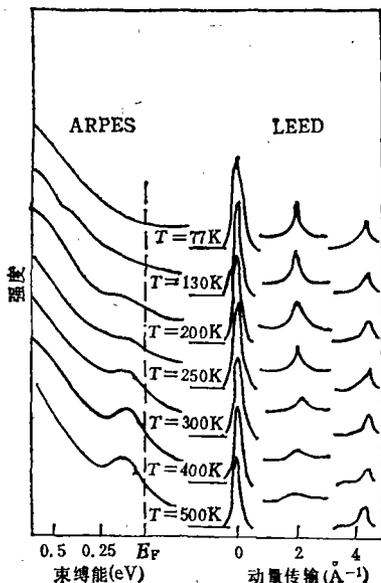


图 4 在 Ge(100) 表面的金属-非金属相变表面重构的 $C(4 \times 2)$ 结构的无序有关。由右边 LEED 数据中我们看到，相应于 $C(4 \times 2)$ 结构的低能电子衍射峰位于动量传输为 2.2\AA^{-1} 处。随着温度的降低，此峰逐渐增强，说明 $C(4 \times 2)$ 结构的有序性变大，但相应的 ARPES 中的金属峰减弱。可见伴随着 $C(4 \times 2)$ 结构由无序-有序的相变而产生了金属-绝缘体的相变。这项研究向人们揭示了角分辨光电发射谱将来的重要方向即利用极高动量和能量分辨率的 ARPES 研究表面重构、金属-绝缘体相变和其他相变现象。

五、原子芯能级

有两种能谱方法可研究原子芯能级的电子结构。一是普通的光电发射谱。它要求固定入射光子的能量，再测量发射的光电子的能量分布。利用它可确定原子芯能级的束缚能。另一种方法是吸收边谱。这种方法需要利用同步辐射调节入射光子的能量使之扫描芯能级阈值并监测光子的吸收。吸收边谱对应于芯能级和未占据的价态之间的光跃迁，通过研究谱的结构，就可得到未占据的价态能级态密度。

目前在技术上复杂的多组分材料的应用越来越广泛。利用原子芯能级谱就可选择其中特定的原子来研究，因为我们总可以将光子的能量调谐到需研究的原子芯能级阈值上。在有机化学中，由于聚合物成本低廉，在电子工业中得到广泛应用。科学家们正努力改善其导电性和粘滞性，因此对其表面和界面的研究显得越来越重要。在石油化学工业中，研究有机小分子在催化剂表面的反应过程也是光电子能谱的一个重要内容。因此，现在人们正怀着极大的兴趣在研究碳、氮和氧的 K 吸收边阈值谱。

对两种结晶形式的碳(石墨和金刚石)，其 K 吸收边谱差异很大。这与它们的化学键有关。图 5 给出了 John Morar 等人的实验结果。在金刚石晶体中，每个

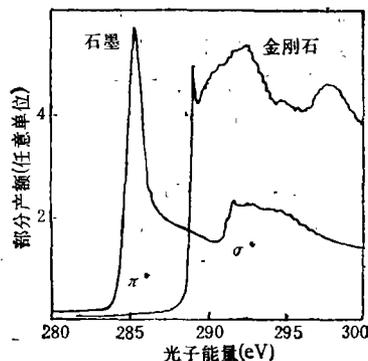


图 5 石墨和金刚石碳 K 吸收边部分产额谱

碳原子与四个近邻碳原子形成单键即 σ 键，而石墨还具有双键即 π 键，它来自六个原子形成的环状结构。由于 π 键比 σ 键弱，成键的 π 轨道和反键的 π^* 轨道之间的能量分裂比 σ 和 σ^* 轨道间的能量分裂小。因此在石墨中，碳吸收边中存在能量比 σ^* 峰低得多的强 π^* 峰。

六、硅表面处理

利用氟刻蚀硅是微电子工业中一项重要的技术。为了生产大规模集成电路，需在硅片上刻蚀亚微米尺度的器件。目前主要采用等离子刻蚀的方法。即在氟原子的等离子体中，使氟和硅发生反应，易挥发的硅的氟化物携带硅原子逸出表面。这项技术的化学机理至

(下转第 14 页)

图 7(a) 逐渐变形, 最后变成图 7(b)。该图只表示两个介子间的 K 介子交换, 这属于汤川秀树类型的过程。如果把后面这个图形进一步旋转 90° , 它就会变成 K^+ 介子和 π^- 介子之间散射的图(图 8)。在这个例子里, 带有与前一个例子不同指向的箭头的粒子, 必须重新解释为是反粒子。

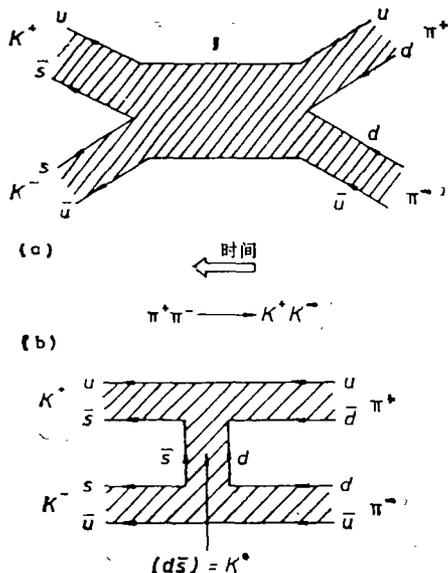


图 7 两个介子间的 K 介子交换

我小时, 喜欢用纸叠船玩。这种船可放在水上航行, 一会儿船帆就变成船首。强子散射就类似这种纸叠船。这一现象在技术上称为二重性原理。

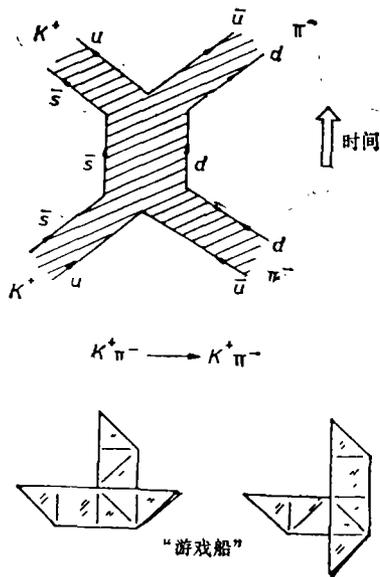


图 8 强子散射像“游戏船”

现在, 让我们设法在正负电子反应中运用一下弦模型。 $e^+e^- \rightarrow q\bar{q}$ 反应所形成的夸克对在高能时向相反的方向射出。因为在 q 和 \bar{q} 之间有个弦, 所以如果弦不断, 最终它们必定会回到一起。但是, 弦很可能会断成几段, 然后每段作为介子出现。试把口香糖拉成弦并突然把其拉长。很难把它断成三段, 但就强子来说, 段的数量, 也就是说, 多重数随着能量而增加。

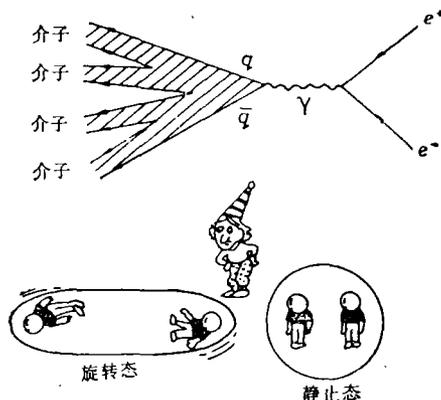


图 9 正负电子反应

三、什么是弦

到底什么是弦呢? 目前, 人们认为弦是一种像一束电力线样的东西。打个比方讲, 较为方便的是, 把它看成为磁力线。弦相当于条形磁铁, 夸克相当它的极。一个条形磁铁分成两个, 变为两个磁铁, 靠其本身不能把北极和南极隔离开来。单个夸克好像不存在。

如果上述比方具有意义, 那么就不应该把弦看作为数学线, 而是应该看作为具有某种厚度的物质。一个特别短的弦, 一种低能态, 应该具有大约相同的长度和厚度。为了解释这样的态, K. 约翰逊提出了口袋模型。根据这一模型, 强子是一种像橡皮气球中捕获到的夸克一样的东西。如果这个气球迅速旋转, 就会拉长, 看起来像是个飞艇。这不是别的, 正是弦。

(侯儒成 编译)

(上接第 19 页)

今尚未搞清。利用光电子能谱技术可有助于理解它的机制。

七、将来的方向

上面我们介绍了利用同步辐射光源在光电子能谱技术方面未来的几个主要研究方向。还有一些本文未能提及的很有前途的研究方向。如果今后同步辐射光源比现有的亮几倍, 我们就能进行光电发射显微术的研究。它不仅能分析元素的成份, 还能提供化学键的详细信息。此外时间分辨光电发射谱也有着令人兴奋的前景。

(徐彭寿 摘编于 Physics Today/Dec., 1985)