

北京同步辐射光电子能谱实验站近期实验概况

奎热西¹ 吴自玉¹ 钱海杰¹ 张静¹ 买买提明¹ 陈志刚^{1,2} 苏润¹ 刘凤琴¹

1 (中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

2 (华中科技大学电子科学与技术系 武汉 430074)

摘要 随着北京同步辐射光电子能谱实验站持续稳定的开放运行,用户基于该实验站提供的光电子能谱各种实验模式开展了从金属表面界面电子结构到纳米材料、掺杂金属富勒烯以及磁电阻氧化物体系电子结构的研究工作。本文中选取部分具有代表性的实验进行介绍。

关键词 同步辐射, 光电子能谱

中图分类号 O433.13

北京同步辐射光电子能谱谱仪设备全套属国内提出技术指标,国外加工制造的多功能超高真空装置。整个系统由三个真空室组成。样品可以在超高真空条件下,在分子束外延室、制备室及分析室之间通过轨道车传递。分析室由角积分电子能量分析器、角分辨电子能量分析器、高能(约60—1000 eV)和低能(约10—60 eV)单色同步辐射光入射窗口、常规X光源(Al和Mg靶)、低能电子衍射仪等组成。利用同步辐射光源可以进行能量分布曲线(EDC)实验、恒定终态谱(CFS)实验、恒定初态谱(CIS)实验和特定原子俄歇谱。制备室由AES仪、Ar离子枪、加热源、快速进样室等组成。在该室可以对样品表面进行清洁处理和通过Auger谱监测。

以下介绍近几年以来依托于北京同步辐射光电子能谱实验站开展的、能够比较全面反映该实验站特性的部分实验结果。这些实验从所研究对象看,涉及到金属表面界面、金属掺杂富勒烯、纳米尺寸氧化物以及巨磁电阻材料等。从研究这些体系所用的光电子能谱实验模式看,使用了角分辨光电子能谱(ARPES)模式用以探讨有序表面沿特定方向态密度相对于入射光子能量的色散关系;角积分能量分布模式、恒定终态谱模式、恒定初态谱模式以及共振发射等实验手段应用于上述巨磁电阻体系和纳米体系电子结构的研究中。在下边按所研究对象为主线进行介绍,所用到的实验模式则体现在给出的图谱中。

1 金属表面界面电子结构

过渡金属体相Ni在通常条件下以面心立方

(FCC)作为稳定相存在^[1]。在FCC Cu(100)上外延生长也只能得到FCC Ni^[2]。而Mijiritskii等^[3]在体心立方(BCC) Fe(100)上外延生长得到亚稳相BCC Ni。当Ni的生长厚度超过3ML时发现Ni从亚稳BCC转变为稳定相FCC。复旦大学金晓峰课题组在GaAs(100)面上生长了直到几十ML均为稳定的亚稳相Ni(100)薄膜。该课题组在北京同步辐射光电子能谱实验站分别生长了16ML FCC Ni(100)/Cu(100)和BCC Ni(100)/GaAs(100),并进行了原位的从 Γ -X的能带结构随光子能量变化的角分辨光电子能谱实验研究。

图1显示16ML BCC Ni/GaAs(100)和16ML FCC Ni/Cu(100)在 Γ 点的态密度比较。图2显示上

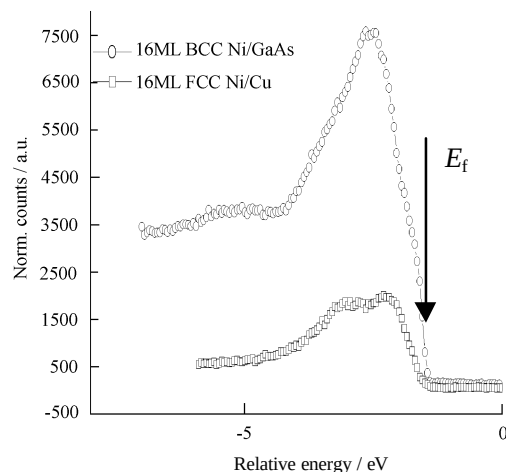


图1 16ML BCC Ni/GaAs(100)和16ML FCC Ni/Cu(100)在 Γ 点的态密度

Fig.1 Density of state at Γ point of 16ML BCC Ni/GaAs(100) and 16ML FCC Ni/Cu(100)

国家自然科学基金(10074063)资助

第一作者:奎热西(Kurash Ibrahim)男,1956年10月出生,1992年12月于比利时列日大学获理学博士学位,副研究员

收稿日期:2002-11-20

述两个体系在X点的态密度比较。两个图谱的比较可以看到 Γ 点电子态密度在费米面附近 BCC Ni 与 FCC Ni 之间存在的较大差异,而在X点电子态密度则趋于一致。

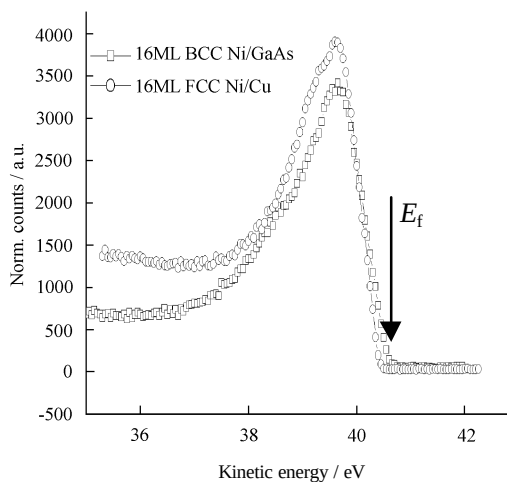


图 2 16ML BCC Ni/GaAs(100)和 16ML FCC Ni/Cu(100) 在 X 点的态密度

Fig.2 Density of state at X point of 16ML BCC Ni/GaAs(100) and 16ML FCC Ni/Cu(100)

2 金属掺杂单晶 C_{60} 电子结构

碱金属掺杂的 C_{60} 电子结构自发现低温超导特性之后受到广泛关注。以前做的光电子能谱实验和逆光电子能谱实验显示, C_{60} 最低未占据分子轨道 (LUMO) 随着碱金属 K 的增加 (形成稳定的 K_3C_{60}) 逐渐填充, 其费米边发生刚性移动^[4]。进一步的低温 PES 实验发现 LUMO 衍生的能带除展宽外还包含有 2~3 个更精细的亚能带结构^[5]。这与理论计算预期相矛盾^[6]。制备大尺寸单晶 C_{60} 一直是研究其金属掺杂体系的一个瓶颈问题。

浙江大学李宏年课题组解决了大尺寸单晶 C_{60} 的制备问题^[7]。对于 K_3C_{60} 单晶薄膜在 150K 时进行的 ARPES 实验结果在图 3~5 中给出^[8]。 K_3C_{60} 单晶薄膜 LUMO 衍生亚能带随入射光子能量发生的色散关系, 可以从实验结果图 4 和依据该实验结果进行拟合得到的图 5 看到。该实验结果总体上与一维无序晶体结构理论相吻合。

3 巨磁电阻锰氧化物电子结构

巨磁电阻指具有 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R 为稀土金属原子, A 为碱土金属原子) 钙钛矿结构的锰氧化物体系在外加磁场的作用下, 其电阻发生非常大的变化。由于这类体系丰富的电学、磁学、光学和热力学传输特性和许多依然悬而未决的公开问题备受基础研究领域的关注^[9]。

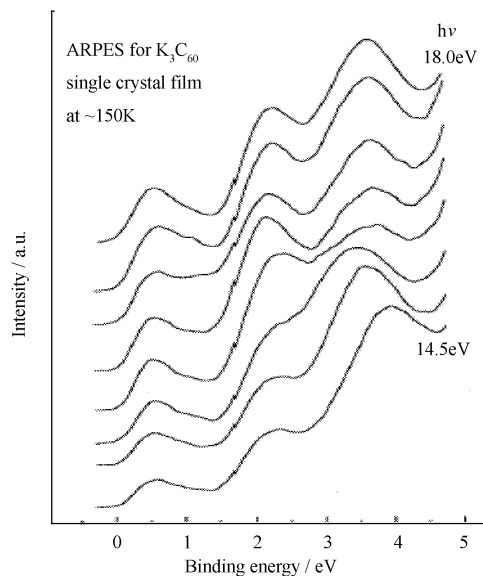


图 3 K_3C_{60} 单晶薄膜在 5.0eV 束缚能以内导带和价带 ARPES 部分谱。这些谱在样品 150K 时沿光子正出射方向采集。光子能量自 14.5eV 以 0.5eV 的步长到 18.0eV。

Fig.3 Part of the synchrotron radiation ARPES of conduction band and valence band within 5.0 eV binding energy for K_3C_{60} single-crystal film. The spectra were recorded at normal emission with sample temperature at ~150 K. The photon energies vary from 14.5 eV (bottom) to 18.0 eV (top) with increments of 0.5 eV.

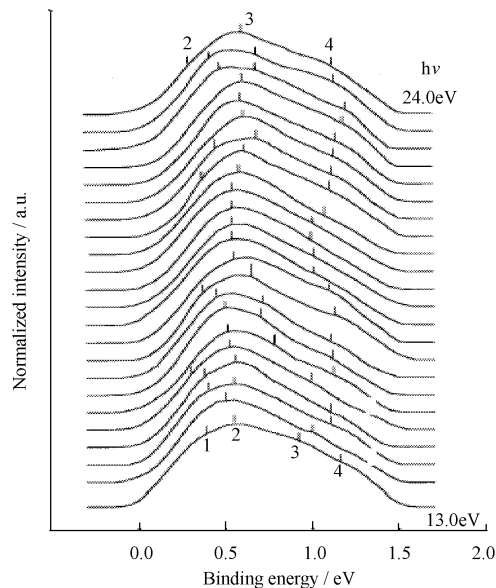


图 4 K_3C_{60} 单晶薄膜 LUMO 衍生带的 ARPES 谱。可以清楚看到标有 1~4 的 4 个亚峰和它们随光子激发能量自 13.0eV 以 0.5eV 的步长到 24.0eV 变化时的明显色散。在 150K 和正出射方向采集。

Fig.4 ARPES of LUMO-derived bands for K_3C_{60} single-crystal film. The photon energies vary from 13.0 eV (bottom) to 24.0 eV (top) with increments of 0.5 eV. Four subpeaks can be resolved which show distinct dispersions and are labeled 1-4, respectively. The spectra were recorded at ~150K at normal emission.

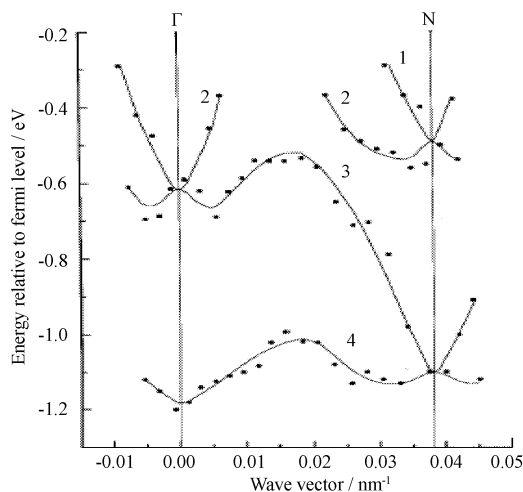


图 5 K_3C_{60} 单晶薄膜 LUMO 衍生带中亚能带沿 $\Gamma(0,0,0)$ ~ $N(1,1,1)$ π/a 的色散。在本图谱中标出的亚峰序号 1~4 与图 4 中相对应。

Fig.5 Subband dispersions along $\Gamma(0,0,0)$ - $N(1,1,1)$ π/a direction for LUMO-derived bands of K_3C_{60} single-crystal film. The numbering of the bands corresponds to the notation in Fig.4.

在 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 体系中除 Mn 的变价特性对其物理性质具有重要的作用以外, O 原子在变价 Mn 原子之间的桥梁作用以及与其周围原子之间的相互作用也不可忽视。

我们对于 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ 体系的价带、O 1s 芯能级以及功函数等进行了光电子能谱实验研究^[10,12]。图 6 和图 7 显示 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ 体系价带态密度随碱土金属 Sr 掺杂量而发生变化的情形。首先对获得的价带谱进行了本底扣除相应因素的归一化处理。其次对 Fermi 边到 Fermi 边以下 12eV 范围内(图 6 和图 7 中插图)的能带进行了 4 个峰的拟合。其中 α 峰为 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 体系中 Mn 原子的价带电子态密度, β 峰为 Mn 价带与 O2p 电子的贡献, γ 峰为 O2p 电子态密度的贡献, δ 峰则归结为 Mn 3d 与 O2p 电子的贡献。有趣的是 α 和 γ 峰态密度随碱土金属 Sr 掺杂量 x 的增加而减小, 而 β 和 δ 峰态密度则随碱土金属 Sr 掺杂量 x 的增加而增加。结合 O 1s 芯能级谱和功函数的测量, 认为 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ 体系中在基态时存在从 O 2p 向 Mn 3d 的电荷转移, 而转移的量则由碱土金属掺杂量 x 调制。电荷转移数目在 $x = 0.33$ 左右时达到最大。电荷的转移使 Mn 的价带电子的离域性增加而导致 α 峰态密度的减小。

4 纳米体系电子结构研究

纳米科学与技术日益成为国家战略研究目标之一。在利用纳米体系不同于体相体系的各种特性使其成为高新技术源泉时, 揭示这些纳米体系本身具有各种特殊的物理和化学特性的根源是至关重要的。我们开展了对纳米 SiO_2 和 CeO_2 的光电子能谱

实验研究^[12~14]。

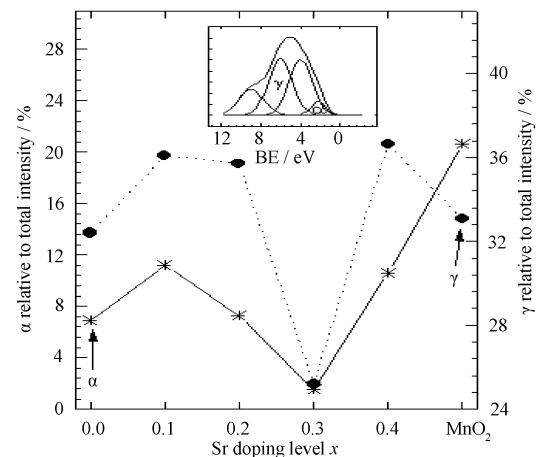


图 6 α 和 γ 峰态密度随碱土金属 Sr 掺杂量 x 的变化。插图为 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 价带谱, 可以拟合为来源不同的 4 个峰, α 和 γ 峰在其内标出。

Fig.6 Relative ratios of α and γ peaks out of total intensities at 66.2 eV with Sr doping level x . The corresponding peak positions of α and γ intensities in are shown in inset as a guidance.

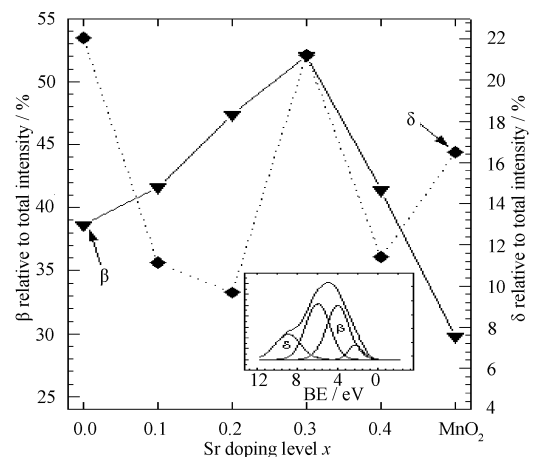


图 7 β 和 δ 峰态密度随碱土金属 Sr 掺杂量 x 的变化。插图为 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 价带谱, 可以拟合为来源不同的 4 个峰, β 和 δ 峰在其内标出。

Fig.7 Relative ratios of β and δ peaks out of total intensities at 66.2 eV with Sr doping level x . The corresponding peak positions of β and δ intensities in are shown in inset as a guidance.

如图 8 所示, 对于三个不同尺寸的 SiO_2 进行了 $Si L_{2,3}$ 边 X 射线吸收近边结构实验研究。在图 9 和图 10 分别给出了对 XANES 实验结果进行的多重散射理论计算得到的费米边以上初始空态密度分布及其积分态密度和实验结果的比较。从实验结果看, 在所研究 SiO_2 尺寸范围内除某些峰强度随尺寸变小

减弱和展宽以外,小尺寸 SiO_2 谱峰均与体材谱峰位置一致。MS 理论计算结果与实验结果比较看,小尺寸 SiO_2 与体材 SiO_2 具有相同的化学键合和原子结构外,随着尺寸的变小,原子结构发生畸变的效应还是比较明显。由于发生畸变使体系对称性降低,从图 8 实验结果可以明显看到,具有 s, p 和 d(e) 对称特性的轨道初始态密度随着尺寸显著降低,相比之下 d(t2) 轨道态密度变化不大。这些变化趋势显示 SiO_2 体系具有很强的共价键特性,这一特性使局域原子结构发生的微小变化导致费米边以上的轨道对称性也出现相应的调整,最终导致空态密度的重新分布。

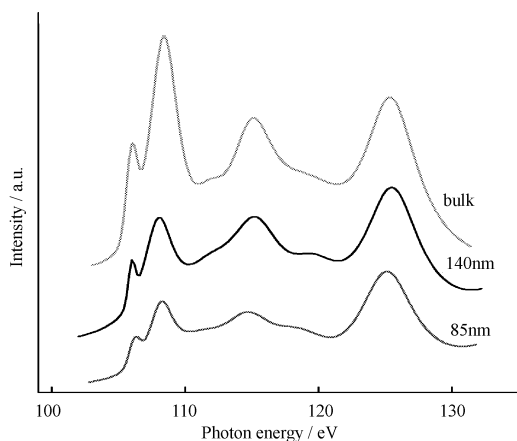


图 8 对与尺度为体相、140nm 和 85nm 的 SiO_2 体系中 Si 的 $L_{2,3}$ 边附近进行的 X 射线吸收近边结构 (XANES) 实验结果。

Fig.8 X-ray near edge spectra (XANES) of Si at $L_{2,3}$ measured for bulk, 140nm and 85nm different size SiO_2 systems.

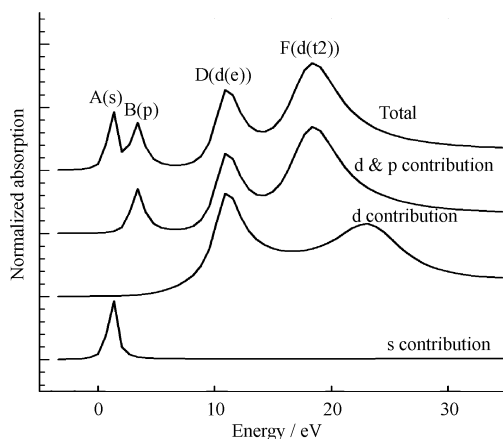


图 9 SiO_2 体系中 Si 2p 边吸收谱多重散射 (MS) 理论计算结果。顶层谱线为总积分谱,以下三个谱线为 Si 2p 电子偶极跃迁允许的初态轨道态密度分解谱。

Fig.9 Theoretical multiple scattering (MS) calculation results for SiO_2 at Si 2p absorption edge. The spectrum on top is the total density of states. The three spectra beneath are of state characteristic density of states.

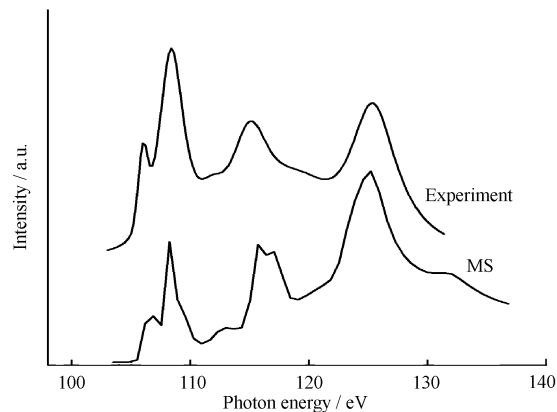


图 10 SiO_2 体系中 Si 2p 边吸收谱实验结果和多重散射 (MS) 理论计算结果比较。理论计算结果中的精细结构由于实验分辨率的限制,使实验谱线中相应的谱峰展宽。

Fig.10 Comparison of the SiO_2 system Si 2p edge absorption experimental result with MS theoretical one. The fine structures appearing in theoretical calculation are broadened in the experimental spectrum due to limited resolution.

对于体相和纳米尺度的 CeO_2 进行了详细的光电子能谱实验研究。图 11 和 12 显示在 CeO_2 O K 边和 Ce $N_{4,5}$ 边 X 射线吸收近边结构。在 Ce $N_{4,5}$ 谱,既 Ce $4d \rightarrow 4f$ XANES 谱中可以看到体相和纳米 CeO_2 均存在一个宽度约为 20eV 巨共振峰(giant resonance peak)。在这两个图谱里,各峰的基本峰形、位置和强度相似外,表征材料长程序的 145eV 处的峰强度有显著差异。相对于具有“无限大”尺寸的体相 CeO_2 来说,激发出来的电子在只有 8nm 的 CeO_2 中发生多次弹性散射的可能性大为降低,因而相应地在纳米 CeO_2 中 145eV 处的峰强度也减弱。从图 11 和 12 可以看到, CeO_2 尺寸的变化引入非常微小的差异外,可以认为局域的化学环境和电子结构并没有发生大的变化。

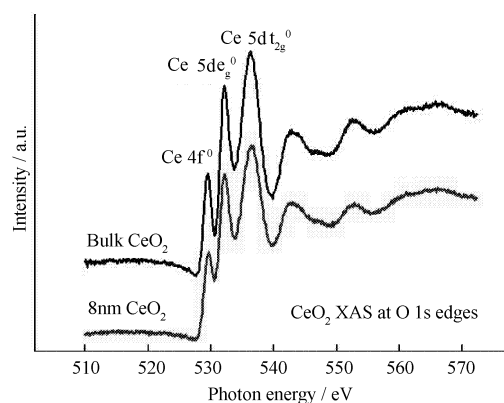


图 11 体相和 8nm CeO_2 在 O K 边 X 射线吸收谱。各主要谱峰的归属标在峰上方。

Fig.11 Bulk and 8nm size CeO_2 X-ray absorption spectra at O K edge. Main peaks and their origin are noted on top of the peaks.

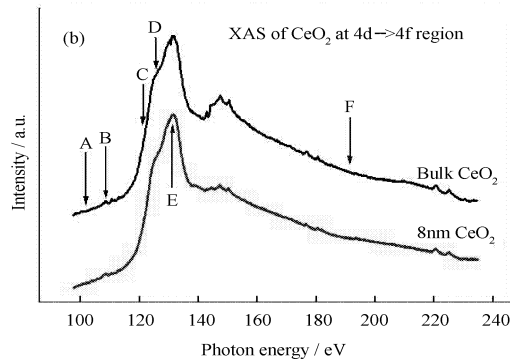


图 12 体相和 8nm CeO₂ 在 Ce 4d 边 X 射线吸收谱。大写字母标注的箭头为 EDC 谱采集点。

Fig.12 Bulk and 8nm size CeO₂ X-ray absorption spectra at Ce 4d edge. The capital letters noted arrows are the energy points for EDC spectra.

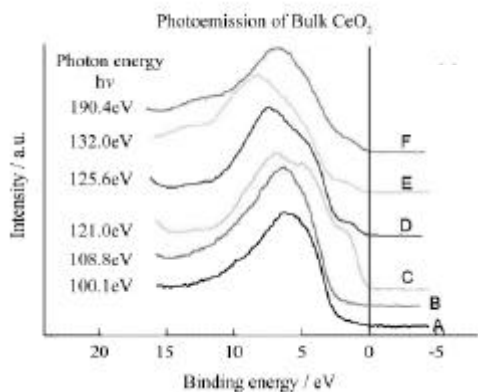


图 13 在 Ce 4d 边附近依据图 12 中箭头所指能量激发体相 CeO₂ 体系所得价带 EDC 谱。

Fig.13 Bulk CeO₂ system valence band EDC spectra obtained using the excitation photon energies at around Ce 4d edge shown by arrows in Fig12.

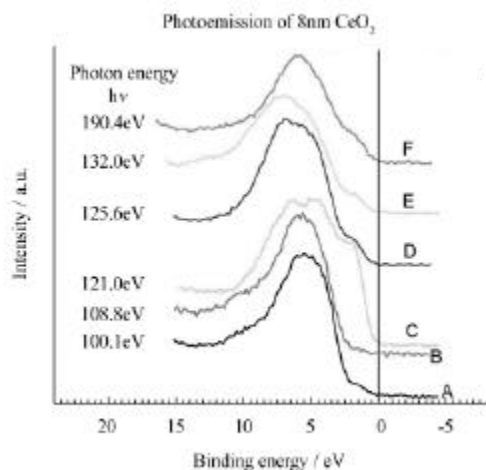


图 14 在 Ce 4d 边附近依据图 12 中箭头所指能量激发 8nm CeO₂ 体系所得价带 EDC 谱。

Fig.14 8nm CeO₂ system valence band EDC spectra obtained using the excitation photon energies at around Ce 4d edge shown by arrows in Fig12.

为了探讨材料尺寸的变化对其局域电子结构可能产生的影响,我们在图 12 中用大写字母和箭头标注的能量点进行了经过 Ce 4d 巨共振峰的共振发射光电子能谱实验。体相和纳米 CeO₂ 的实验结果分布在图 13 和 14 给出。理论计算^[16]认为在 CeO₂ 体系中 4f 轨道含有 0.5 个电子,因而认为这是一个 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 的混合体。从我们的实验结果看,首先 121eV 激发能量对这两个体系均是一个重要的分水岭。在 121eV 时,费米边以下 1.8eV 的峰显著增强。在 121eV 以上的激发能量条件下其强度基本保持恒定,而该峰在 121eV 以下的光子能量下基本不复存在。同时,结合能为 1.8eV 的峰在 121eV 激发能量下纳米 CeO₂ 中增强的幅度远大于体相 CeO₂ 的增强幅度。初步认为 CeO₂ 不是一个简单的离子化合物体系,而是具有很强初态多体效应的共价化合物体系;在这样一个体系中, f 轨道已经不是原来意义上的轨道,在其上出现的电子也不是原来意义上的 f 电子。在澄清这一问题上还需进一步进行更深入的理论和实验研究。

参考文献

- 冯端主编. 固体物理学大辞典, 北京: 高等教育出版社, 1995
FENG Duan eds. A Dictionary of Solid State Physics, Beijing: Higher Education Press, 1995
- Naik R, Kota C, Payson J S, *et al.* Phys Rev, 1993, **B48**: 1008—1013
- Mijiritskii A V, Smulders P J M, Chumanov V Y, *et al.* Phys Rev, 1998, **B58**: 8960—8966
- Benning P J, Poirier D M, Ohno T R. Phys Rev, 1992, **B45**: 6899—6913
- Knupfer M, Merkel M, Golden M S, *et al.* Phys Rev, 1993, **B47**: 13944—13947
- Turek I, Hafner J. Phys Rev, 1993, **B48**: 14925—14935
- 李宏年. C₆₀ 单晶和 K₃C₆₀ 单晶薄膜制备及电子态研究, 浙江大学博士学位论文, 2000
LI Hongnian. Preparation and electronic state investigation of single crystal C₆₀ and single crystal K₃C₆₀ film, PhD Thesis, Zhejiang University, 2000
- LI Hongnian, XU Yabo, BAO Shining, *et al.* Phys Rev, 2000, **B61**: 13256—13260
- Goodenough J B eds. Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides, in Structure & Bonding, Vol. 98, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001
- Kurash Ibrahim, Liu Fengqin, Qian Haijie, *et al.* Material Science & Engineering, 2000, **B76**: 14—17

- 11 Kurash Ibrahim, Liu Fengqin, Qian Haijie, *et al.* Material Science & Engineering, 2000, **B76**:26—30
- 12 WU Ziyu, Kurash Ibrahim, Li G, *et al.* Acta Metallurgica Sinica, 2001, **14**: 473—478
- 13 Abbas M I, Kurash Ibrahim, Wu Ziyu. Acta Metallurgica Sinica, 2001, **14**: 539—543
- 14 Kurash Ibrahim, Wu Ziyu, Zhang Jing, *et al.* Acta Metallurgica Sinica, 2001, **14**: 511—516
- 15 Kanamori J, Kotani A, eds. Springer Series in Solid State Sciences, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1988. 81

Experiments recently carried out on the photoemission station at Beijing Synchrotron Radiation Facility

Kurash Ibrahim¹ WU Ziyu¹ QIAN Haijie¹ ZHANG Jing¹ Abbas M I¹
CHEN Zhigang^{1,2} SU Run¹ LIU Fengqin¹

1(Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics ,the Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100039)

2(Department of Electronic S&T, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract With a sustained and steady operation of the photoemission station at Beijing Synchrotron Radiation Facility, users from different research fields have carried out their investigation on the electronic structure of metal surface-interface, metal doped fullerene as well as colossal magneto-resistance materials utilizing different experimental modes provided by the photoemission station. In this paper we would present some representative experimental results obtained on the station.

Keywords Synchrotron radiation, Photoemission spectroscopy

CLC O433.13