

光电效应与光电子能谱分析技术*

王 伟 杨金彭** (扬州大学物理科学与技术学院 江苏 225009)

Xianjie Liu (瑞典林雪平大学有机电子实验室 北雪平 60174)

保秦烨** (华东师范大学物理与电子科学学院 上海 200241)

摘 要 本文介绍光电效应现象及其实验验证的重要性,从光电效应的原理出发介绍光电子能谱分析仪的构建、发展及其应用,如何利用光电子能谱分析技术手段来开展对各种材料表面进行物理特性的研究,最后对光电子能谱的运用发展进行展望。

关键词 光电效应 电子结构 光电子能谱 能带色散

文章编号 1002-0748(2023)5-0002

中图分类号 G633·7

文献标识码 B

1 光电效应

1887 年,德国物理学家海因里希·赫兹实验中发现使用紫外线照射金属电极利于电极板上的电火花产生^[1]。进一步的理论揭示于 1905 年被阿尔伯特·爱因斯坦发表在论文《关于光产生和转变的一个启发性观点》^[2]上,首次提出了光电效应的理论解释:即光的能量并非均匀分布,而是负载于离散的光子中,且这种光子的能量和其所组成的光的频率有关。爱因斯坦由于对光电效应规律的发现以及他在相关理论物理所获的成就,于 1921 年获得诺贝尔物理学奖。

光电效应通常指光照射物体时会使其表面发射出电子的物理效应。其出射光电子的能量只与入射光的能量、频率和照射材料的逸出功(通常亦可指材料的功函数 W_0 ,与逸出功 W_0/e ,相差一个电子单位)有关,与入射的光强无关。其出射电子的最大动能 E_{\max} 可以描述成: $E_{\max} = h\nu_0 - W_0$,其中 $h\nu_0$ 是光频率 ν_0 的光子能量。因而,逸出功可以在光电效应实验中通过改变入射光的能量照射金属的表面扣除出射电子的动能来获得。光电效应不仅仅体现在光电倍增管、光电探测等应用领域,利用一定能量的光源(紫外光、X 射线等)来照射不同材料,实现对材料表面出射电子的动量、能量、轨迹甚至自旋等方面的

特性研究,揭示相关材料的物理、化学性质,同样还产生了新的研究手段和研究方向,即光电子能谱学。1981 年诺贝尔物理学奖授予凯·西格巴恩以表彰他在光电子能谱分析方面所做出的杰出贡献。

2 光电子能谱仪

当我们在超高真空的腔体中利用光源照射样品时,原子的价电子及内层电子会被激发出来形成光电子[如图 1(a)所示],如果使用的光源为 X 射线 (>1000 eV),则此分析手段称为 X 射线光电子谱(XPS),该方式通常用于对材料元素组成、化学位移等性质的分析;若使用的光源能量在紫外线波段,则通常称为紫外光电子谱(UPS),该方式主要用于对材料的价电子轨道、能级排布、固体里的电子结构等物理性质进行分析。光电效应产生的光电子在超高真空中一部分较为顺利地进入到半球形电子分析器中[如图 1(b)所示],不同方向和速度(动量和能量)的光电子在半球形腔体中受到可控外电场的作用,特定的光电子经过半圆周运动进入探测器形成电信号[如图 1(b)右所示],电信号通过微通道(MCP)放大之后落到荧光板上转变为光信号,最后分析器后端的摄像头(CCD)观测到这些光信号强度分布,再经过计算机处理形成光电子能谱图。图 1(c)展示了实验室中一台典型的光电子能谱仪设备。

* 基金项目:本文系扬州大学 2021 年教改课题(编号:YZUJX2021-A3)的研究成果。

** 通讯作者:杨金彭,保秦烨。

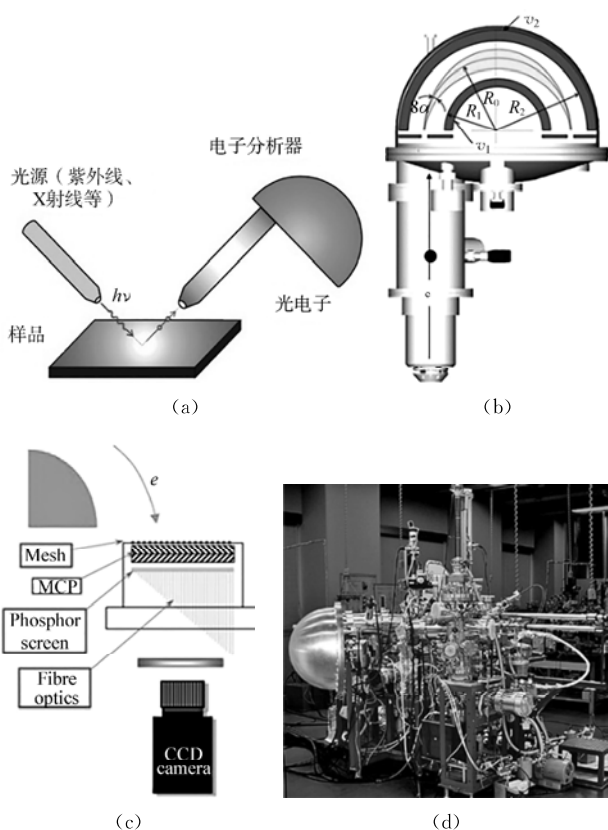


图 1 (a)光电子能谱仪的原理;(b)(c)半球电子能量分析器示意图;(d)典型的光电子能谱仪设备

从上述对光电子能谱仪的原理分析中可以明显地发现影响实验结果和精度的因素主要聚焦在设备的两个方面:光源和分析器。目前实验室中所采购的商业公司制造的 XPS 系统通常采用光束大小 20 至 200 微米的单色铝 $K\alpha$ 线 ($Al K\alpha$, 光源能量在 1486.6 eV), 或者采用 10 至 30 微米的复色镁射线 ($Mg K\alpha$, 光源能量在 1253.6 eV); UPS 使用的光源能量通常在 16 - 41 eV 范围内(依据激发的不同等离子气体而变化), 国内外使用的紫外光能量主要来源于激发高纯氦气(光源能量 $He I\alpha$ 为 21.22 eV)、高纯氦气(光源能量 $H\alpha$ 为 10.2 eV)以及氙气(光源能量 $Xe I$ 为 8.44 eV)。此外, 近些年来由于超快光谱学的发展, 国内外也有实验室利用激光泵浦光源来替代紫外光源实现光电子的瞬时动力学过程研究。另一方面, 由于同步辐射光源的发展及其自身具有高强度(强度是普通光源的几万倍以上)、宽波谱(光源能量可以实现从 0.1 eV 到 >1000 eV 范围可调)、高准直(光源的入射斑点可小到微米级别)和脉冲性(具有微秒至纳秒的时间脉冲结构激光特性)等特点, 因而也同样用作光电子能谱分析的光源, 国内在上海、北京和合肥的同步辐射中心都建有高分

辨光电子能谱的线站。

另一方面, 能量分析器的逐步发展也进一步提升了对样品的分析能力, 分析器的分辨率和对信号的采集手段直接决定着实验结果的精细化和实验测试的便捷性。图 2 展示了近一个世纪以来具有角度分辨能力的电子能量分析器的发展类型。第一代分析器 (ARUPS10) 由于采集的光电子的角度较小, 其数据采集能力较弱, 对于单晶材料的能带色散关系谱图采集理论上需要 1 年左右(二维和三维的矢量色散关系), 因而该分析器只能够用于一维方向的色散关系研究。目前国内外使用的主流分析器主要是半球分析器(如 DA30、R4000、MBS - A1 等类型), 分析器的接收角较大 ($>30^\circ$), 其分辨率和数据采集效率都较高。国外目前还有更为先进的分析器, 如在德国 BESSY 同步辐射中心的 Toroidal 分析器、具有时间分辨能力的 ARTOF 分析器和在意大利 Elettra 同步辐射中心的下一代矢量分析器 nano ESCA。这几种分析器具有很高的分辨率, 较短的数据采集时间, 对单晶和薄膜的电子结构分析具有较强的优势, 因而受到了国内外广大科研工作者的欢迎。



	时间分辨的分析器 (ARTOF)	nano ESCA 分析器	Toroidal 分析器 (@BESSY)	半球分析器 (R4000)	Gonio 分析器 (ARUPS10)
分辨率	0.15 meV	100~200 meV		<2 meV	~50 meV
2D 能带色散	20 min	sec	20 min	days	1 year
3D 能带色散	20 min	20 min	hours	days	1 year

图 2 具有角分辨能力的电子能量分析器的种类和性能指标

3 光电子能谱图

光电子能谱图的获得是通过对产生的光电子的动能、数量的分析所获得的。典型的光电子能谱图以结合能 (Binding energy - E_b) 或光电子的动能 (Kinetic energy - E_{kin}) 为横坐标, 对应能量的光电子的相对强度 (counts/s) 为纵坐标而获得。他们之间的相互关系满足能量守恒定律: $E_b = h\nu_0 - E_{kin} - W_0$ 。图 3 所示的是一个典型使用电子能量分析器在聚焦模式下 (spatial mode) 采集获得的在不同的动能下的光电子强度的 UPS 谱图^[3]。该图谱分为两部分: 第一部分为低动能部分的二次电子发射区; 第二部分为高

动能的价电子区域。在低动能区域我们可以得到样品的功函数,根据如下公式: $W_0 = h\nu - \omega = h\nu - (E_{kin, EF} - E_{kin, SECO})$, 其中 $E_{kin, EF}$ 、 $E_{kin, SECO}$ 、 ω 分别代表费米能级的能量、二次电子的能量发射边和谱图的宽度。通常为了克服样品与能谱仪的功函数差,需要在 UPS 的测试过程中给样品加上一定的负向偏压来增强二次电子发射峰(SECO)。另一方面,在价电子能级区域,我们同样可以获得价电子激发到真空能级所需的能量,即样品的离化能 (ionization energy/potential - IP), 其计算公式: $IP = h\nu - \omega = h\nu - (E_{kin, HOMO} - E_{kin, SECO})$ 。当我们结合反光电子能谱所获得的导带能级位置,即可完整地描绘出该材料的能隙结构等。

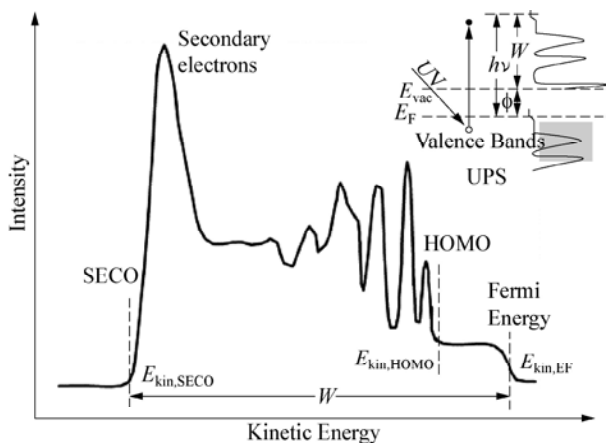
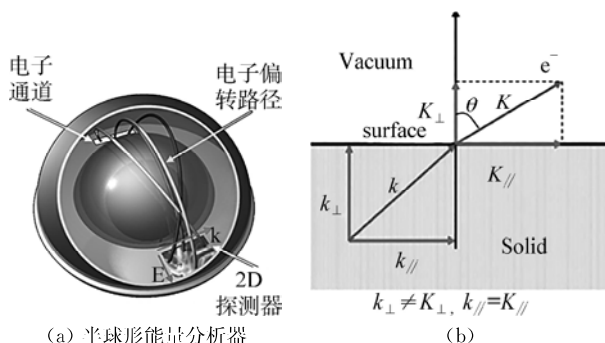


图 3 典型的有机薄膜在金属表面的 UPS 谱,内插图为光电子发射示意图

另一方面,当设置电子能量分析器的采集方式为角度模式(Angle mode)时,此时的测量手段通常又称为角分辨的光电子能谱(ARPES),其获得的材料的价电子信息中不仅仅包含其价带的能级位置还可以获得这些光电子的动量关系从而可以探究如规则排列的原子(或分子)薄膜在布里渊区($k_{//}$ 方向)中的能带色散关系,其原理图如图 4(a)所示^[4]。由于这种技术可以显示其准确度极高,曾经被喻为:一个可以看见电子结构的显微镜。图 4(b)~(d)是使用高分辨的 ARPES 测试有机红荧烯单晶价带边的实验结果所对应的两种表现形式^[5]。图(b)中可以观测到不同的接收角度(θ)下所获得的价带边的 H 峰出现了明显的偏移。与电子动量相比,由于光子动量太小,常常忽略不计,因而当样品表面光滑时,样品面内电子动量分量($k_{//}$ 方向)守恒: $k_{//} = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \times \sin\theta$ 。通过对图(b)中的数据做相应的处理即可获得一维空

间(样品对应的特定方向,图中为 ΓY 方向)的价电子能带色散关系。进一步的采集样品表面(2D 空间)甚至 3D 空间所有方向上的数据,即可获得整个布里渊区的色散关系(也称 momentum mapping)。通过对布里渊区内电子色散关系的分析,可以获得样品的价带有效质量、禁带数据、拓扑结构甚至电子自旋关系等。最后,对于 XPS 能谱主要用于分析材料表面的元素构成以及其中所含元素的化学价态等,因而 XPS 分析主要应用于与化学交叉的领域中。



(a) 半球形能量分析器

(b)

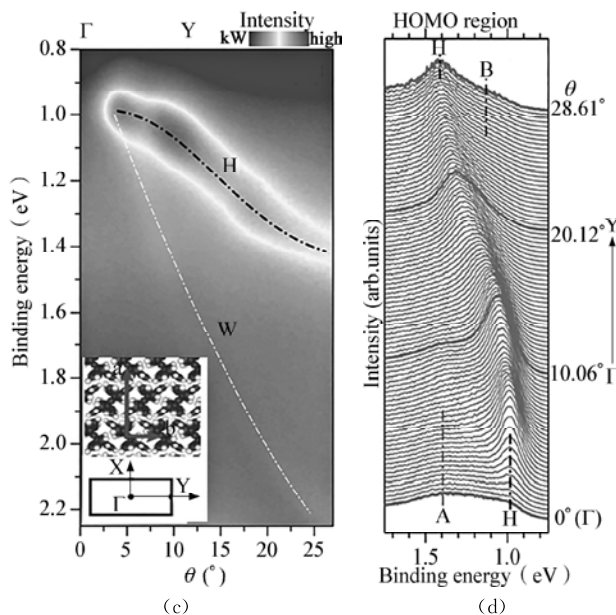


图 4 (a)(b)ARPES 的电子收集示意图及其原理; (c) 所采集的色散关系图; (d) 有机红荧烯单晶色散的原始数据图^[4, 5]

4 光电子能谱在物理研究领域的应用

4.1 半导体器件中的能带结构

半导体光电器件是由一系列不同的前后电极中间夹着不同的半导体层构成,这些层间的界面电子结构主导着器件的最终性能,因而揭示这些半导体界面的能级排布引起了科研工作者的广泛关注。UPS 能谱能够直观而精确地描绘出半导体界面的能带结构,

目前被广泛地运用在发光二极管、太阳能电池和晶体管器件的界面分析和性能优化中。其中,金属与半导体的接触结中形成的界面注入势垒大小主导着发光器件的开启电压、光伏器件的开路电压等,因而利用 UPS 准确地获得其注入势垒实现对器件性能的优化就显得十分重要。图 5 展示了典型的金属与半导体接触前后能级排布的变化^[6]。若仅仅依靠半导体物理中的真空能级连续的假设,金属-半导体接触形成的肖特基结需要满足肖特基-莫特规则[见图 5 (b)],所获得的注入势垒都较小,与器件测试结果差异较大。而利用 UPS 能谱能够分析半导体表面特定厚度薄膜的能级优势,通过分析逐层沉积此半导体薄膜可以获得界面极化和界面能带弯曲是引起的真空能级偏移的重要因素[图 5(c)],从而可以准确地给出界面注入势垒的变化。UPS 能谱不仅能够实现对金属-半导体、半导体异质结等单个界面能级排布的获取,通过利用特定能量的光源调控对样品的探测厚度以及逐层的镀膜沉积技术,基于真实半导体器件结构的完整能带图也可以被观测到。由于完整能级图的获得,科研工作者可以较为容易地提出对相应界面能级进行调控和优化的可行方法。

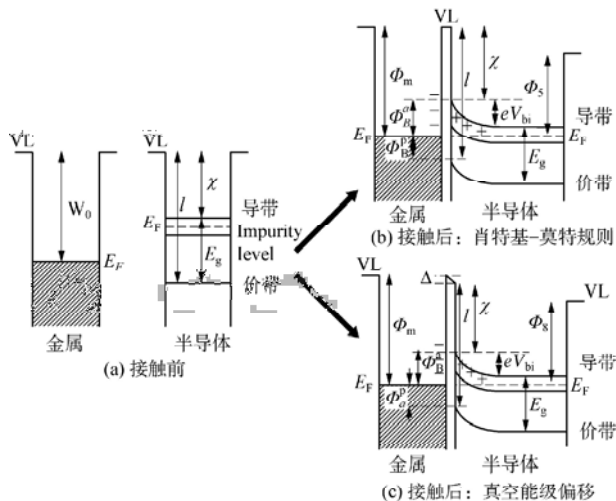


图 5 金属-半导体肖特基结在接触前后的能级图变化关系^[6]

4.2 拓扑绝缘体中的能带结构观测

拓扑绝缘体是一种具有强自旋轨道耦合作用的材料,其体内电子结构表现为存在能隙的绝缘态,与传统绝缘体类似;而在表面或边界上则是受材料本征性质的拓扑保护且自旋劈裂的表面电子态,呈线性色散的能带结构。正是拓扑绝缘体存在着奇特的边界/表面态,电子输运时自旋与动量锁定,受到时间反演对称性的保护,且不会被非磁性杂质背散射,

因此是制备自旋电子器件的理想材料,在自旋电子学、低功耗电子器件以及量子计算机等领域有着广泛的应用前景。目前,对拓扑绝缘体材料体系进行相关的研究仍然是凝聚态物理及材料领域的热点方向之一,利用角分辨的光电子能谱仪 (ARPES) 来揭示拓扑绝缘体的表面态、线性色散关系也是被广大科研工作者接受的重要实验手段之一。 Bi_2Se_3 家族具有极强的自旋轨道耦合相互作用, Γ 点附近能带发生反转并且存在较大的体态能隙(其中的能隙高达 0.2 eV,远高于室温的电子热能 0.026 eV),且表面态极为简洁,只有一个狄拉克锥,化学性质稳定,是非常理想的三维拓扑绝缘体,为研究各种拓扑物态提供了完美的实验平台。图 6 展示了利用 ARPES 获得的 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}2212$ 异质结在二维[图 6(a)]和一维[图 6(b)和(c)]方向的能带色散数据^[7]。图 6(a)中可以明显看出圆形的狄拉克锥的强度图:其二维色散关系图中“圆环”的大小随结合能(纵坐标)减小先变小后增大,并在 -0.4 eV 处合

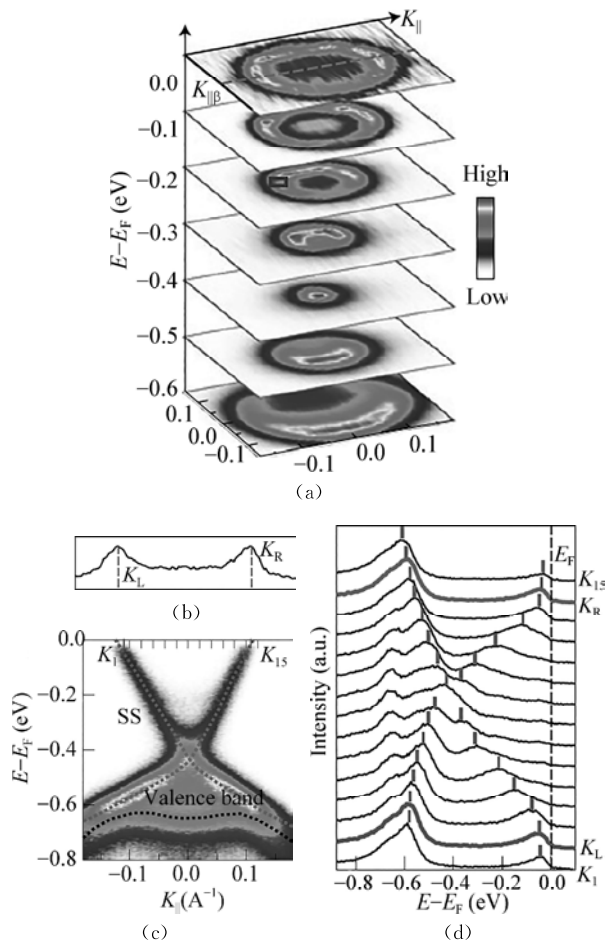


图 6 典型的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的能带色散关系。(a) 恒定结合能的二维色散图;(b)(c) 拓扑表面态的色散关系;(d) 原始数据图^[7]

并形成一个 Γ 点,表明其电子结构特性的各向同性行为。图(c)和(d)展示了通过 Γ 点的一维能带色散关系,其线性的表面态清晰可见:锥形的色散关系从费米能级到 -0.6 eV 的区间内被观察到,超过 -0.6 eV 之后体相的价带峰开始呈现。这些直观的 ARPES 实验结果与张首晟、方忠、戴希等人对 Bi_2Se_3 拓扑性质的理论预言相吻合。

4.3 半导体薄膜中载流子动力学观测

近些年来由于飞秒激光技术的发展及形成的超快光谱学研究,利用激光的相干性和脉冲性来实时(in-time)揭示相关材料内部的电子和空穴的动力学过程成为可能。在光电子能谱的设备中,用飞秒激光来替代传统的入射光源同样也能够实现对样品材料内部电子在矢量空间中跃迁行为的观测。具体而言,可以同时观测价带(占有态)和导带(未占有态)中电子的动态跃迁、输运等过程的分析,因而目前被广泛地运用在超导、拓扑绝缘体、半导体以及低维量子物质等的相关界面的电子结构分析中。这类光电子能谱设备又被称为超快时间分辨角分辨光电子能谱仪(Tr-ARPES)。国内外在该研究方向上的推进主要聚焦在两个方面:一是如何缩短激光的相干时间、将激光变得“越来越快”,即推动激光光谱从皮秒到飞秒甚至进入阿秒的时间领域;另一方面提升激光泵浦光源的能量、将激光能量变得“越来越高”。目前绝大部分飞秒激光的能量都在几个 eV 左右,因而限制了其对宽禁带、深能级的电子动力学观测能力。德国 Hofer 教授课题组利用基于高次谐波产生技术实现了高能量激光束的产生。其利用 22 eV 左右的激光泵浦能量实现了对经典宽能隙的有机半导体材料 PTCDA 分子单层膜中电子动态跃迁能力的观测,首次展示了在飞秒时间内电子从 HOMO 能级(价带顶)跃迁到 LUMO 能级(导带底)在二维矢量空间内的色散关系图变化,如图 7 所示^[8]。图中明显可以看出从 HOMO 能级中激发进入 LUMO 能级的电子在 LUMO 能级中“驻留”了约 200 飞秒后又回归到基态的动力学过程,其占有 LUMO 能级的激发态与“平面波”近似模型的计算结果吻合的很好。

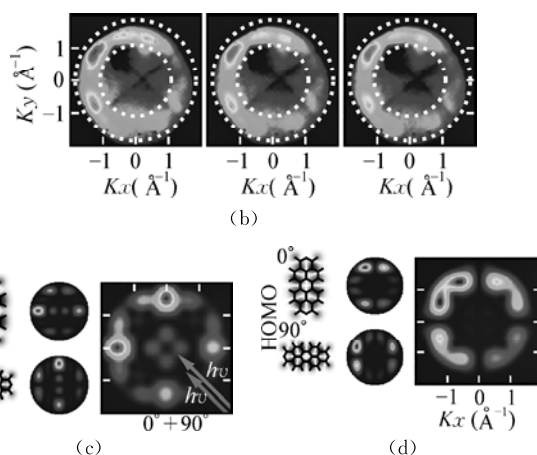
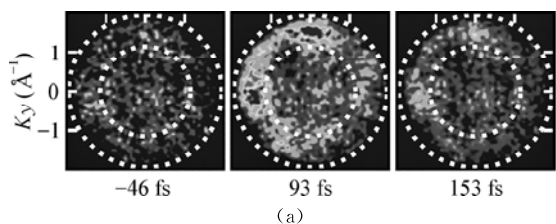


图 7 PTCDA/Cu(001)-2O 的 LUMO 能级和 HOMO 能级的动态二维色散关系图。(a)和(c)为 LUMO 能级的实验和计算矢量图;(b)和(d)为 HOMO 能级的实验和计算矢量图^[8]

5 展 望

目前基于光电子能谱分析的技术已经广泛地运用在物理、化学、生物和材料等方面的交叉融合领域。利用 ARPES 的相关技术是探测薄膜材料能带结构的重要手段,相关的技术拓展及其运用存在如下几个方面:一是利用 ARPES 对于电子结构描述的独特优势融合其他的界面表征技术(如扫描隧道显微镜技术等)实现精准控制样品制备、样品表面控制及测试等;二是提升 ARPES 在自旋电子学领域的表征能力,通过对设备中的电子能量分析其后端接上 Mott 探测器从而实现对光生电子的自旋探测能力;三是提升入射光源的精准度,实现入射光斑的聚焦,如利用同步辐射中的光斑小、能量可调等优势实现对微小样品电子结构的表征能力(如目前的双层扭转石墨烯等仅仅能够成功制备在微米级别的材料)。

利用 XPS 来实现材料的元素组成、化学位移等方面的分析已经成为一项常规的测试手段,目前相当多高校和科研院所的分析测试中心都有相关的设备,属于常规的大型测试设备。然而,在国内对于利用 ARPES 技术来实现半导体、超导、拓扑绝缘体等材料的物理性质研究只存在于少部分的研究型高校和研究所中,其分辨率和精度与国际上的同行仍然存在着提升的空间。国外对于尽可能地实现宽角度、高速度的数据采集的电子能量分析器已经进行了迭代更新(如能够结合 PEEM 功能的 Nano ESCA 双半球形分析器),国内目前仍然使用半球型分析器。另一方面,在 Tr-ARPES 方面,

兼顾提升激光的能量和设备的时间分辨率仍然存在着可能,目前中科院物理所、清华大学等单位都已经成功构建了超高时间分辨率的 Tr-ARPES,其相关设备的时间分辨率都在 100 飞秒左右,国际上的顶尖课题组设备的时间分辨率可达 60 飞秒左右。

近些年来由于科研工作者在低维、量子材料等性能研究方面的热情以及光电子能谱分析手段在这些材料表面电子结构分析的自身优势,相信光电子能谱分析技术将会实现进一步的发展和提升,细致的电子结构将会被观察到,新奇的物理发现也将会引起更多物理科研工作者的研究兴趣和热情。

参考文献

- [1] Hertz H. On an effect of ultra-violet light upon the electric discharge [J]. Annalen der Physik, 1887,267(8):983-1000.
[2] Einstein A. On a Heuristic Viewpoint Concerning the

Production and Transformation of Light [J]. Annalen der Physik, 1905,322(6):132-148.

- [3] Chen W. et al. Organic-Organic Heterojunction Interfaces: Effect of Molecular Orientation [J]. Adv. Funct. Mater., 2011,21:410.
[4] Ueno N., Kera S. Electron spectroscopy of functional organic thin films: Deep insights into valence electronic structure in relation to charge transport property [J]. Progress in Surface Science, 2008,83:490.
[5] Bussolotti F. et al. Hole-phonon coupling effect on the band dispersion of organic molecular semiconductors [J]. Nature Communications, 2017,8:173.
[6] Ishii H. et al. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces [J]. Adv. Mater. 1999,11:605-625.
[7] Wang E. et al. Fully gapped topological surface states in Bi₂Se₃ films induced by a d-wave high-temperature superconductor [J]. Nature Physics, 2013,9:621-625.
[8] Wallauer R. et al. Tracing orbital images on ultrafast time scales [J]. Science, 2021,371:1056-1059.

(上接第 13 页)

快慢、卫星的变轨、我国卫星事业的发展等多个角度创设问题。还有交通问题、建筑结构的力学问题、体育运动相关问题、电磁类仪表问题、微观粒子控制问题、家用电器问题、传感器与生活问题、交通工具类问题、电机类问题等。主题主线类应用问题,以研究性学习的方式开展,将极大拓宽学生的视野,能有效将所学的知识与实践相结合,从而促进规律的综合应用、有效迁移,并达到深度系统化的目的。

5.4 有效应用系统的形成

如图 5 所示,理论源于实践,又反过来指导实践,从多角度建立应用系统横向关联后,初步形成了有效应用系统,该系统也成为了后期解决实际问题的基础,在进一步综合实践中,经历问题识别、批判应用、迁移创新等思维过程,使有效应用系统灵活性程度提高,内部关联更丰富,在实践中更易于提取应用,灵活迁移。

6 围绕大概念统整进行反思,建立动态优化提升系统

优化提升系统是指随着新知识的学习、应用、反思,原来形成的物理学科基本结构,不仅内容丰富了,内容间的关联也逐渐增多并强化,物理学科基本结构整体得到了优化提升。优化提升系统中最关键

的环节是反思,反思要以学科大概念为核心,建立学科内容、概念、规律、方法之间的深度关联。不仅能提高学生学习的兴趣,还能使新知识的学习变得简单,例如在学完牛顿运动定律后,使其体会,牛顿运动定律在平衡问题中的应用;在学完曲线运动一章后,使其体会牛顿第二定律在匀速圆周运动、非匀速圆周运动及一般曲线运动中的应用。通过反思使得学科大概念核心地位更突出,学科内容系统化更明显,对基本内容结构理解的更深刻,规律的可迁移能力更强。

基本结构系统是以大概念为核心以关键概念为基点建立的网状结构,可以认为是物理内容的纵向关联;有效应用系统,通过知识点主线、模型主线、方法主线、主题主线、思维主线等多角度,实现物理内容的横向关联,两种关联相辅相成,再配合动态的优化提升系统使物理内容实现深度系统化。

参考文献

- [1] 中华人民共和国教育部. 普通高中物理课程标准(2017 年版 2020 年修订)[S]. 北京:人民教育出版社,2020:4-78.
[2] 赵艳芳. 认知语言学概论[M]. 上海:上海外语教育出版社,2001:67-68.
[3] 杜向阳. 心灵控制技术[M]. 北京:电子工业出版社,2013:55-56.