

6.4 能带结构以及 Fermi 面的实验研究

软 X 射线发射谱

光吸收

电子回旋共振

Azbel'-Kaner 共振

扫描隧道显微镜

角分辨光电子谱

通过晶体的能带结构，特别是对费米面的了解，就能够理解晶体的各种物理性质，虽然已经有了许多计算晶体能带和费米面的方法，但必须得到实验的验证才行。能够证明晶体中出现能带的实验是很多的，且已经发展了多种测定晶体能带结构的实验方法，不但有效地验证了能带计算模型和方法的符合程度，而且也成为探知晶体能带结构，理解晶体性质的重要手段。

能带实验研究依然要从晶体的热、电、磁及光学性质的测量入手。

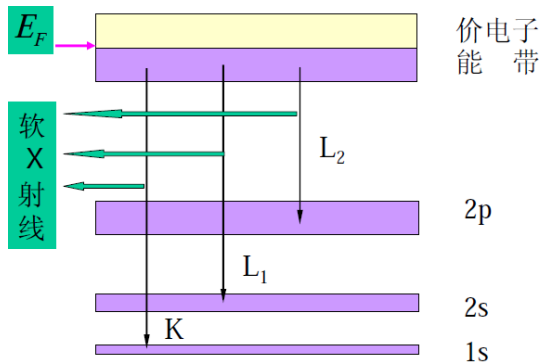
电子能带结构以及 Fermi 面的探测手段

- 测量 Fermi 面总态密度
⇒ 电子热容、Pauli 顺磁磁化率和 Fermi 面上态密度成正比
- 反常趋肤效应：低温下，（界面）低频交流电阻由 Fermi 面曲率决定
- SdH/dHvA 效应：测量不同方向的 Fermi 面的极值截面面积
- 软 X 射线 ($500 \text{ eV} < h\nu < 10 \text{ keV}$) 的发射和吸收 ⇒ 价带和导带的态密度
- 光吸收 ⇒ 禁带宽度，联合态密度
- 回旋共振 ⇒ 不同方向的有效质量
- STM
- 角分辨光电子谱/Angular Resolved PhotoEmission Spectroscopy (ARPES)

软 X 射线发射谱

当晶体被一束高能电子轰击时，低能带的一些电子被激发，会留下一些空能级，如果电子从价带或导带落入这些空能级，就会发射出一个软 X 射线范围的光子，记录下这些光子的能量范围和强度变化即可探知价带或导带电子分布情况。

- K:** 外层电子落入空的 1s 态而发射的 X 射线；
- L1:** 外电层子落入 2s 态所发射的 X 射线；
- L2:** 外层电子落入 2p 态所发射的 X 射线。



软 X 射线发射谱

由于低能带和导带或价带相比非常窄，几乎可以看作是分立能级，电子从能级准连续分布的价带上不同能级跃迁到内层将发射不同能量的光子，因而测得的能量范围应该和价带中电子占据的范围（即和费米能级）相当。

发射谱的强度： $I(\varepsilon) \propto T(\varepsilon)g(\varepsilon)f(\varepsilon)$ 。其中 $T(\varepsilon)$ 是跃迁几率，一般假设和能量依赖关系不大， $f(\varepsilon)$ 则是 Fermi 函数。因此测得的 X 射线发射谱强度的变化可以直接地反映出价电子能带能态密度和 Fermi 面（体现在 Fermi 函数里）的状况。

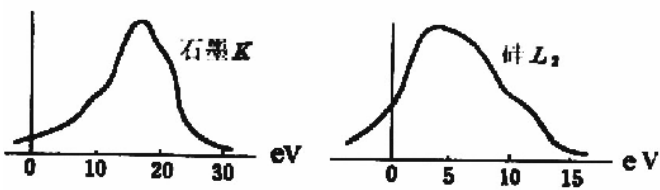
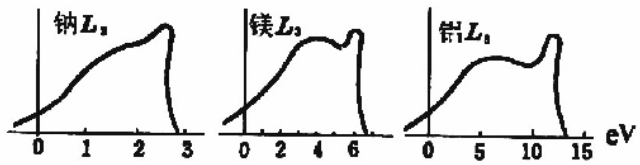
软 X 射线发射谱

由于金属的 Fermi 面处于能带中，而绝缘体的处于带隙里，因此二者的发射谱明显不同。

绝缘体里，发射谱主要由态密度决定，大体上从零开始缓慢地上升又缓慢地降低到零。绝缘体的发射谱宽度大体和能带宽度相当。

金属发射谱在高端突然下降，急剧地降至为零。这主要是 Fermi 分布的影响，是因为能量超过 Fermi 能之后电子数急剧减少导致的。因此发射边的位置和 Fermi 能相对应。金属里的发射谱宽度与 Fermi 能相当。

☞ 早期有物理学家认为由于电子间相互作用会导致金属中的 Fermi 面发生弥散，这个实验证实了 Fermi 面的存在。



软 X 射线发射谱

在前面的讨论中，我们已经看到求得态密度函数 $g(\varepsilon)$ 的重要性和困难性，要从理论上求出晶体的 $g(\varepsilon)$ ，必须先给出晶体的能谱 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ 表达式，一般说来，这是比较困难的（只有自由电子近似下，才有简明的表达式），即便是得到了，由于 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ 函数的复杂性也会给求解 $g(\varepsilon)$ 带来不少数学上的困难，因此，从实验上来测定实际材料态密度函数就变得十分重要，软 X 射线发射谱是最常用的实验之一。

此外，X 射线的吸收谱—电子从低能级向未被占据态的激发所致—也常被用来测量未被占据态的能态密度。

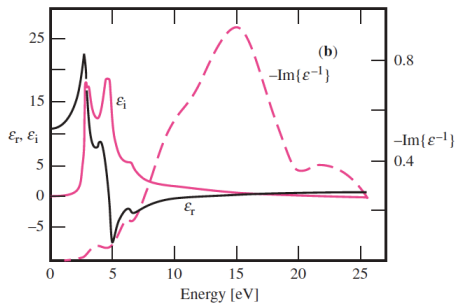
光吸收

光波的电磁场对电子的作用有两个：同一能带内，推动电子在空间移动、改变电子波矢（带内跃迁）；另一个是使得电子在不同能带之间跃迁（带间跃迁）。

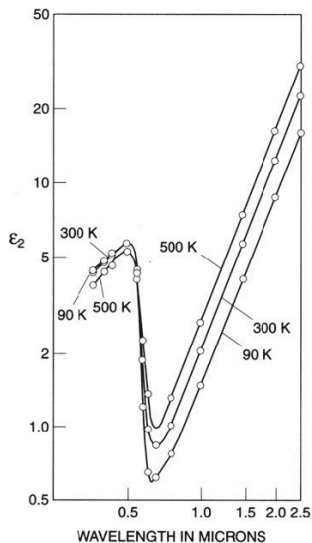
对于绝缘体和本征半导体而言，自由载流子数目很少，因此带内跃迁基本上没有贡献。只有带间跃迁对光吸收才有贡献。由于带隙的存在，入射波能量只有达到最小的能隙值时，价带的电子才能被激发到导带中去，故绝缘体和半导体的强吸收从 $\hbar\omega_{min}$ 开始，这个最小能量值由能隙宽度给出： $\varepsilon_g = \hbar\omega_{min}$ 。这个能量对应的波长称作基本吸收的吸收边。实际情况中影响光吸收的因素是复杂的，给出的能带信息需要仔细分析。GaAs 的情况较简单，吸收主要决定于直接跃迁，吸收边很陡，其位置相当于价带和导带之间的能差，见下页图。

对于金属来说，光子能量仅足以激发带内跃迁，因此表现的行为和绝缘体 / 半导体会非常不同。在长波段也会有很大的吸收。

光吸收



GaAs 的介电常数实验值 (Yu, Fig 6.8)。

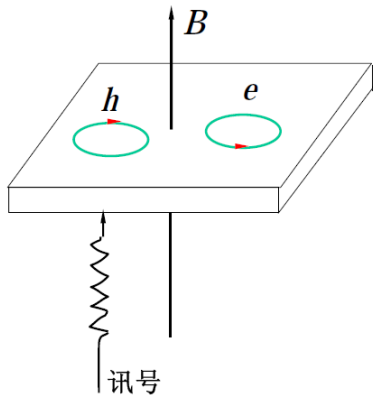


Cu 的介电常数虚部实验值。Grosso, Fig 11.5
 $\epsilon = 1.25/(\lambda/1\mu\text{m}) \text{ eV}$

电子回旋共振 (electron cyclotron resonance)

将一晶片垂直置于磁场中，若沿磁场方向输入一频率为 ω 的交变电场，电子做回旋运动，如图所示：当 $\omega = \omega_c$ 时，电子回旋与电场同步，电子吸收电场能量达到极大，这种现象称为电子回旋共振。从量子理论的观点，电子吸收了电场的能量，相当于实现了电子在 Landau 能级间的跃迁。测量回旋共振的频率 ω_c ，即可算出电子（或空穴）的有效质量 m^* 。

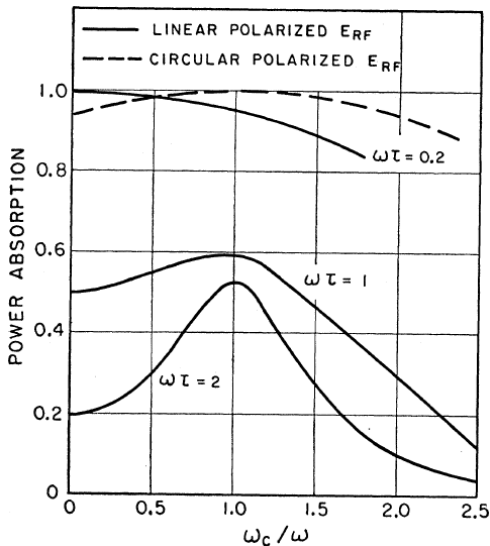
电子回旋共振不仅可以测量载流子的有效质量 m^* ，还可以根据出射波的偏振方向来判断电场的能量是被电子还是被空穴吸收的。



电子回旋共振 (electron cyclotron resonance)

由于电子在运动过程中会受到声子、晶格缺陷以及杂质的散射，因此，为了能观察到回旋共振现象，必须满足 $\omega_c \tau \gg 1$ ，其中 τ 是电子在相邻两次碰撞间的平均自由时间。通常，实验都必须在极低温下（液 He 温度）下，选用高纯的单晶样品，以提高 τ 值，同时加强磁场以提高 ω_c 。近年来，利用红外激光为交变讯号源，可以观测到非常清晰的共振线。

右图是理论计算的不同入射波在不同碰撞时间下的吸收系数和频率的关系。



电子回旋共振 (electron cyclotron resonance)

电子回旋共振常被广泛地用来测定半导体导带底电子或价带顶空穴的有效质量，研究其能带结构。在半导体的导带底或价带顶附近，其等能面一般为椭球面，在主轴坐标系中，有

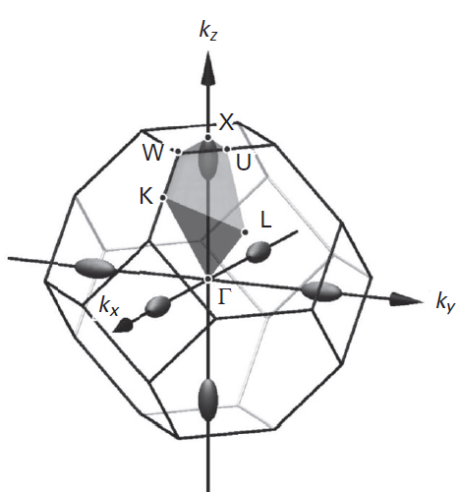
$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z}$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c^*} \quad \mathbf{B} = B(\alpha, \beta, \gamma)$$

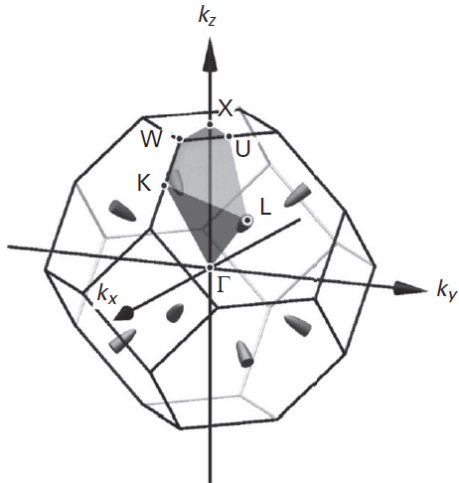
$$\frac{1}{m_c^*} = \sqrt{\frac{\alpha^2 m_x^* + \beta^2 m_y^* + \gamma^2 m_z^*}{m_x^* m_y^* m_z^*}}$$

α, β, γ 是磁场和主轴的方向余弦。在不同方向上测出共振频率，即可得到各向异性的有效质量。

电子回旋共振 (electron cyclotron resonance)



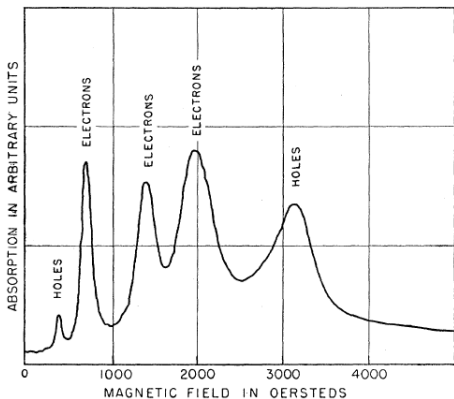
Si 的导带



Ge 的导带

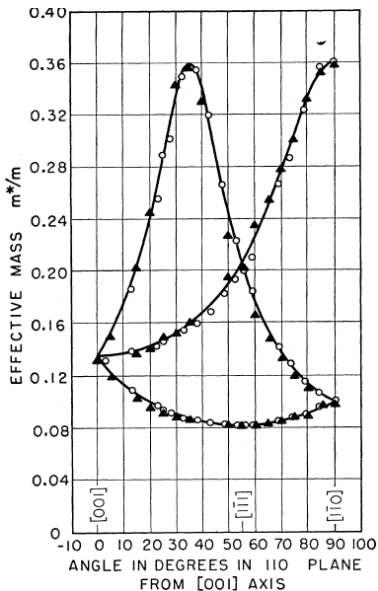
在 Si, Ge 等半导体里, 由于导带底不在 Γ 点上, 存在多个电子谷, 磁场在不同谷里与主轴角度不同, 结果更加复杂, 可以存在多个共振峰。

电子回旋共振 (electron cyclotron resonance)



左上：磁场在 (110) 表面时 Ge 里的典型回旋共振吸收。

右图：电子回旋共振质量和磁场角度的关系，可以明显看出多个电子谷的贡献。



Dresselhaus & Kittel, Phys. Rev. **98**, 368 (1955)

电子回旋共振 (electron cyclotron resonance)

从量子力学角度理解回旋共振：

在磁场作用下，电子运动量子化，形成 Landau 能级。处于第 n 个 Landau 能级的电子能量为 $(n + 1/2)\hbar\omega_c$ 。外加频率为 ω 的交变电场则代表有频率为 ω 的光子入射。当能量匹配时，即 $\omega = \omega_c$ 时，处于第 n 个 Landau 能级的电子可以吸收光子跃迁到第 $n + 1$ 个 Landau 能级上。

如果选择定则允许的话，当光子能量 $\hbar\omega$ 是整数倍的 $\hbar\omega_c$ 时，光子也可以被吸收，使得电子跃迁到更高能量的态上。因此发生共振的条件是 $\omega = \Delta n\omega_c$ ， $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$ 。在空间均匀的交变电场中选择定则只能是 $\Delta n = 1$ ，因此在正常的回旋共振实验里，一个回旋频率只能看到吸收峰。

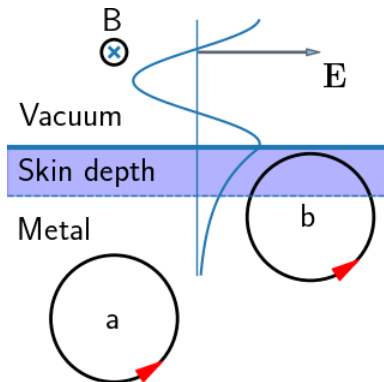
在适当条件下实验上可以测量到这些跨越更多 Landau 能级的量子跃迁，这就是 Azbel'-Kaner 共振，通常用于测量金属里的电子性质。

Azbel'-Kaner 共振

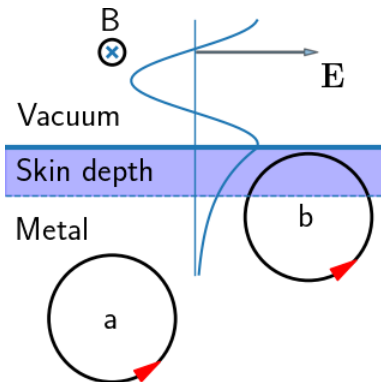
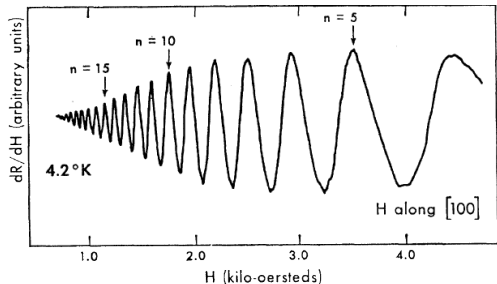
由于趋肤效益，电磁波无法深入金属表面。例如铜，在微波范围电磁波的穿透深度 $\delta \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，因此适用于半导体的电子回旋共振实验在金属中无法实现。

1957 年 Azbel' 和 Kaner 提出可以用如右图所示的方法来实现回旋共振。和通常的回旋共振实验不同，在这里磁场平行于样品表面。

在这种设置下，磁场 B 垂直于纸面，电子作平行于纸面的回旋运动，如 a。在实验可以达到的磁场强度下回旋运动半径 $R_c \sim 10 \mu\text{m}$ 。 $R_c \gg \delta$ ，因此远离表面的电子，例如 a，不受电场影响。只有在表面附近的电子，例如 b，才会受到交变电场的影响。即便是 b 电子，也不是所有时间都受到影响，只有在表面穿透深度之内的时间段才受到影响。



Azbel'-Kaner 共振



铜的吸收谱和磁场的关系。Haüssler & Wells, Phys. Rev. **152**, 675 (1966)

当回旋运动周期 T_c 是交变电场周期 T 的整数倍时，交变电场的作用可以相干叠加起来，导致共振。因此共振条件 $T_c = nT$ ，或者 $\omega = n\omega_c$ ， n 为整数。这就对应我们上面说的跨越更多 Landau 能级的量子跃迁。

典型的实验结果如左上图，可以看到在低温下有明显的吸收峰。

Azbel'-Kaner 共振

在普通的回旋共振实验里，交变电场在空间中基本均匀，由对称性可得选择定则为 $\Delta n = 1$ ，只能使得电子在相邻的 Landau 能级里越迁。而在 A-K 共振实验中，由于电磁波随空间快速变化，对称性不复存在，因此电子不再受到选择定则的约束，可以跳到能量差更大的 Landau 能级上。

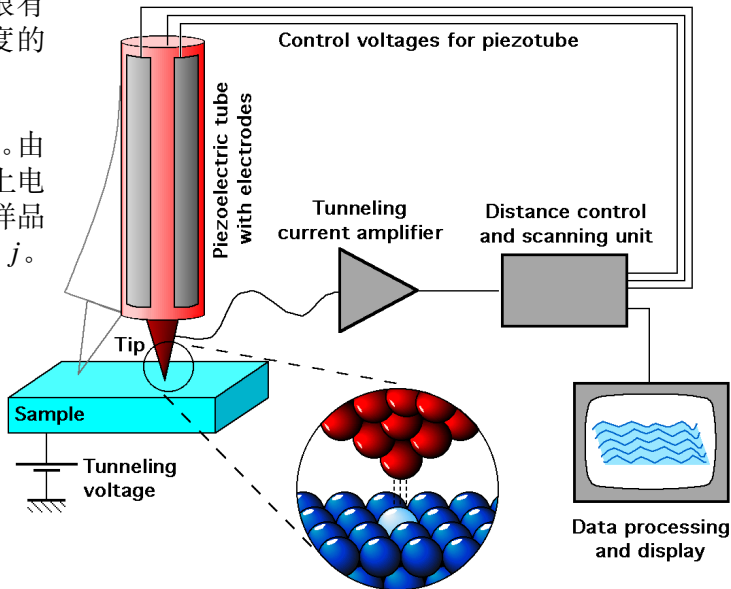
和普通回旋共振一样，也需要低温强磁场和高纯样品，以保证满足 $\omega_c \tau \gg 1$ 的条件，在这种极限条件下，电子在一次碰撞时间内，完成了多次回旋，可以得到一个尖锐的具有高分辨率的共振。

这种方法不仅可以用来测出 ω_c ，从而算出有效质量 m^* ，还可以用来确定费米面的形状，因为电子在费米面的不同区域具有不同的回旋频率，最强的效应发生在与磁场垂直的 Fermi 面的极值截面——即最大和最小截面。因此改变磁场取向，测得各个方向的极值截面即可绘出费米面的形状。

扫描隧道显微镜 (STM)

STM 是另一个很有有效的测量态密度的实验手段。

实验示意图如右。由于隧穿效应,加上电压之后,针尖和样品之间有隧穿电流 j 。



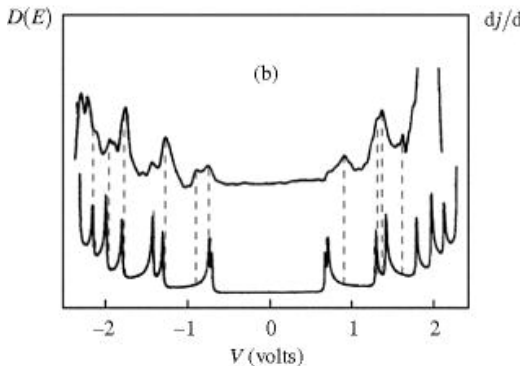
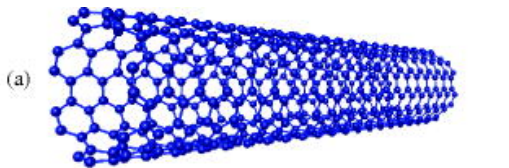
扫描隧道显微镜 (STM)

零温时, $\frac{dj}{dV} \propto Tg(\epsilon_F + eV)$,
 T 是隧穿系数, 依赖于
针尖位置。

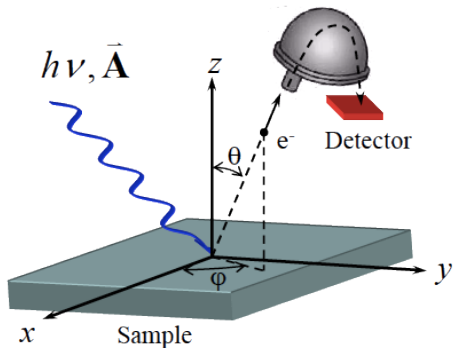
- 调节针尖位置, 固定 I, V 大小, 可以测出表面结构。
- 固定针尖位置, 通过测量探测针尖和样品之间的隧穿电流, 即可以获得针尖处的电子态密度。

右图是碳纳米管态密度的实验值 (上面一条线) 和理论值 (下面一条线) 的比较。

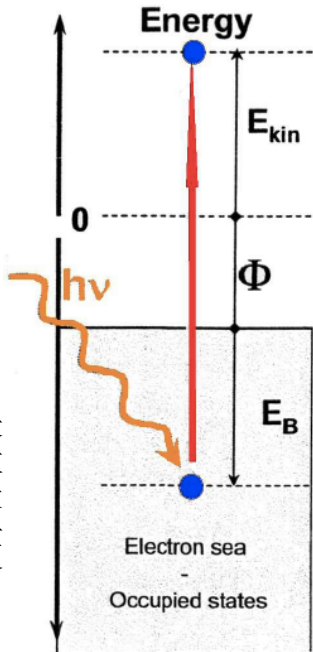
Kim etc, PRL **82**, 1225 (1999)



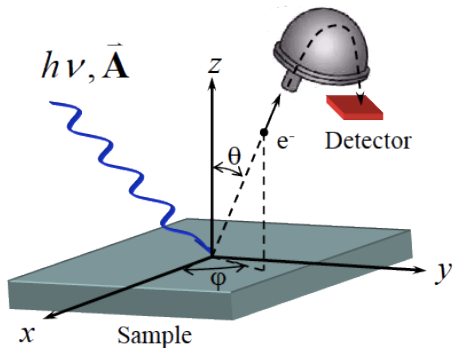
角分辨光电子谱 (ARPES)



ARPES 是目前研究二维材料能谱关系的的最佳工具 (之一?)。实验装置如图。利用光电效应, 能量足够高的光子入射, 把低能电子激发到高能态, 并逸出样品。利用动量守恒和能量守恒关系, 通过测量逸出电子的能量和角度分布, 即可反推处样品里电子的能谱。



角分辨光电子谱 (ARPES)

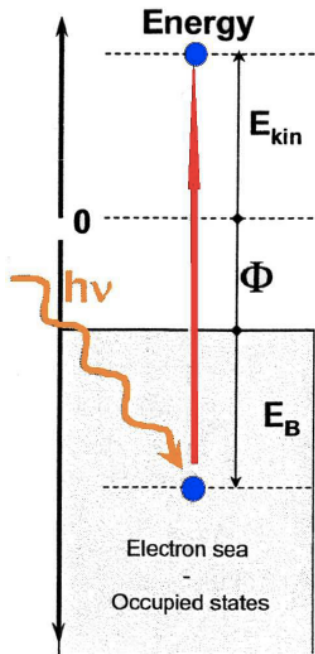


$$\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{vacuum}} = \mathbf{k}_{\parallel}^{\text{solid}} = \mathbf{k}_{\parallel}$$

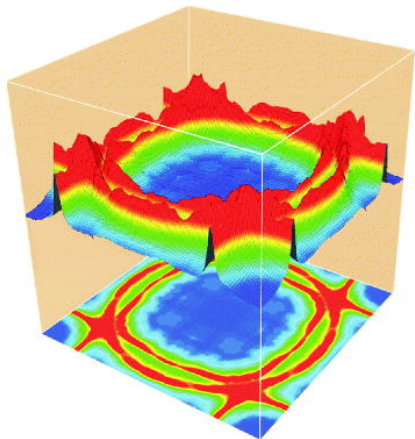
$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}} \sin \theta \quad \mathbf{k}_{\parallel} = k_{\parallel} (\cos \phi, \sin \phi)$$

$$E_{\text{kin}} = h\nu - [\Phi - E_B(\mathbf{k})]$$

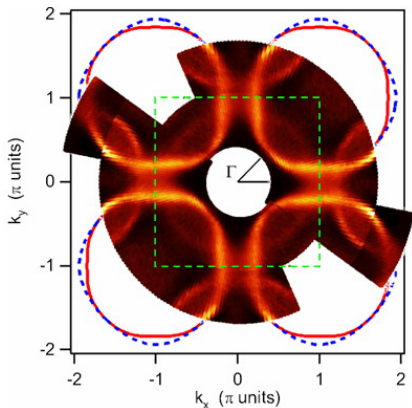
$E_B(\mathbf{k})$ 是以 Fermi 能为能量零点的能量值。



ARPES



Sr_2RuO_4 里的 Ru-O 面里的 ARPES 测量结果, Damascelli *etc.*, Phys. Rev. Lett. 85, 5194 (2000)。



超导体 $\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 里的 Cu-O 面内 Fermi 面的 ARPES 测量结果, Kordyuk *etc.*, Phys. Rev. B 66, 014502 (2002)。

ARPES

Cu 的能谱的
ARPES 实验值,
Courths & Hüfner,
Phys. Rep. **112**,
55 (1984)
(Alloul, Fig 3.26)。

