

利用扫描隧道谱 (STS) 对石墨 单晶表面局域电子态的研究

李 楠 钱生法 傅春生 解思深

中国科学院物理研究所, 北京 100080

(1993 年 3 月 12 日收到)

利用 STS 测量并结合扫描隧道显微镜 (STM) 扫描图象, 给出一组沿石墨单晶表面原子分辨的 STM 图象上某一线段各点处的扫描隧道谱 $d(\ln I)/d(\ln V) \sim eV$. 由测量谱给出的样品表面 E_F 附近局域态密度分布与由体能带结构计算得到的结果在一定程度上相符合. 将各条曲线中 E_F 附近的态密度峰能量对相应的空间位置作图, 给出石墨表面 E_F 附近能态密度在测量区域内实空间的变化. 通过对表面不等价 A, B 类原子处局域电子结构的分析并利用简单模型进行计算, 给出了与实验测量基本一致的实空间能态分布的结果. 由此结果确定了在 STM 图象中未能观察到的表面上 A 类原子的位置.

PACC: 7150; 7320; 6820

一、引 言

近年来, 由于石墨单晶作为插层材料的基体材料而产生的在理论和应用方面的重要意义, 尤其是它对 STM 成象理论发展所产生的重要作用, 使得这一材料体系受到人们广泛的重视和研究^[1-8]. 由于石墨单晶层内原子间的相互作用远大于层与层之间的相互作用, 其大多数材料性质都可由其单原子层的考虑来近似. 这使得关于固体材料电子结构的理论计算与实验结果比较变得较为便利. 其中理论计算给出的石墨单晶能带结构与光电子能谱 (PES) 和反光电子能谱 (IPS) 结果比较^[9-11], 给出了理论与实验结合确定材料电子结构的典范. 另一方面, 由于 STM 的广泛应用及其理论的深入发展, 使人

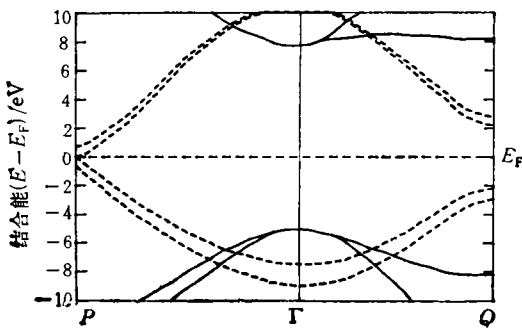


图 1(a) 石墨能带^[11]

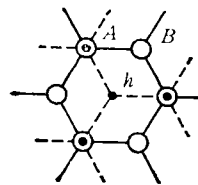


图 1(b) 石墨表面层(○)及表面下一层(●)原子排列 A 位置代表表面层原子恰好在下一层原子的顶位; B 位置代表表面层原子位于下一层原子六角环形排列的中心之上; \blacktriangle 位置为表面层原子六角环形排列的中心



图象稳定并重复后,控制系统扫描停止在所选择进行 STS 测量的区域附近,并将系统测量转变为 STS 模式,沿着 x 方向逐点进行隧道谱的测量。测量中利用多次重复电压扫描来提高信噪比,偏置电压扫描范围为 $\pm 2.5\text{V}$ 。测量隧道电流 I 随扫描电压 V 的变化经处理后给出微分隧道谱 $d(\ln I)/d(\ln V)-eV$ 曲线。此形式的隧道谱中的峰结构,被认为相应于样品表面费密能级附近的能态密度峰^[13,14]。图 2 中图象上所叠加的白线,显示出实验测量所沿方向大致为石墨单晶表面 STM 图象中的一个 2×5 结构的对角线。测量点间距约为 0.05nm 。

三、实验结果

沿图 2 STM 图象中白线逐点进行 STS 测量并经数据处理,得到一组 $d(\ln I)/d(\ln V)-eV$ 曲线。图 3 给出其中具有代表性的几条。图 3 中最上面一条曲线为理论计算给出的石墨单晶块体材料的态密度分布。由图 3 结果看到,在石墨表面各测量点上得到的局域能态密度分布大致有下列特征:(1)在费密能级 E_F 上下约 $0.5-0.7\text{eV}$ 范围,能态密度呈现为一个低谷,即 E_F 附近具有较低的能态密度分布;(2)在 E_F 之上约 2.1eV 处有一个很强的空态密度峰,它可被认为是来自石墨中反键 π^* 轨道形成的 π^* 带在布里渊区边界 Q 点附近的高态密度的贡献^[10,11](参考图 1(a) 所示能带结构);(3)在 E_F 之上 $0.6-1.8\text{eV}$ 范围,态密度分布有相对弱的谱峰结构,且随空间位置不同的变化。此范围的空态密度分布可认为是来自石墨布里渊区边界 P 点附近的 π^* 带的贡献;(4)在 E_F 之下 $-0.8-1.8\text{eV}$ 范围,

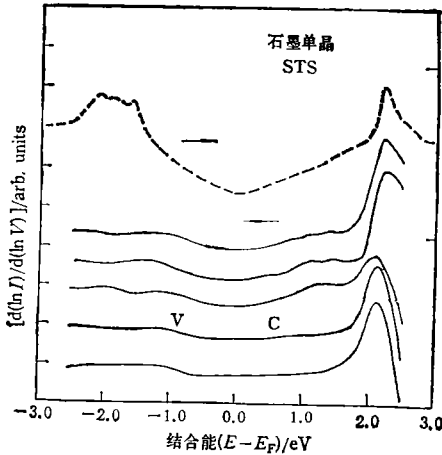


图 3 实验测量给出的 STS 谱 $d(\ln I)/d(\ln V)-eV$ 最上面一条曲线为理论计算给出的与石墨 π 带有关的能态密度分布 (DOS)^[11]; 图中 V, C 处分别标明价带和空带的能态密度分布在费密能级附近的特征结构

态密度分布亦呈现为较弱的谱峰结构,且随空间位置不同的变化。此范围的价态密度分布可认为是来自石墨中成键 π 轨道形成的 π 带在布里渊区边界 P 点附近产生的贡献。将图 3 中各条曲线与最上面一条能态密度分布曲线比较看到,除了上述第(4)点外,其它测量结果与理论计算给出的块体材料的能态密度分布基本上是一致的。对于测量结果与所给出的态密度分布在价带范围的差别,可能的原因之一是来自针尖表面氧或其它气体吸附形成的较低空态密度造成的影响^[15]。这一影响的结果是使测量得到的样品表面价态密度峰强度降低,分布变缓。此外,隧穿电场中大气气体分子也有可能对 STS 探测产生一定影响,但对这一情形还有待于进一步的研究。

对实验测量得到的谱峰结构随空间位置的变化,可认为是来自表面局域电子态变化的影响所造成,这正是本文所感兴趣之处。因此,将测量得到的各条 $d(\ln I)/d(\ln V)-eV$

曲线中各态密度峰能量对相应的 STS 测量所取的表面位置 (沿图 2 中所示白线) 作图, 得到石墨局域态密度峰能量位置的空间分布. 图 4(a) 中曲线 V, C 分别给出了最靠近费密能级 E_F 处的一个价带态密度峰和一个空态密度峰的空间分布. 图 4(a) 中下面一条曲线为由 STM 测量给出的沿测量方向上表面电荷密度分布的起伏, 或近似为表面原子起伏. 这一起伏可与图 4(b) 给出的与 STS 测量有关的原子排列结构相对应. 图 4(a) 中所示的曲线 V, C , 反映了石墨在 E_F 附近的能带在实空间表面上某个方向的逐点变化. 由直接的观察看到, 这一变化表现为随空间位置在原子尺度上复杂的振荡结构, 与图 4(b) 给出的表面原子排列结构之间有一定相关性. 仔细的分析表明, 这种能带结构变化与表面原子排列间的相关性揭示了石墨单晶表面电子结构随空间变化的局域情况.

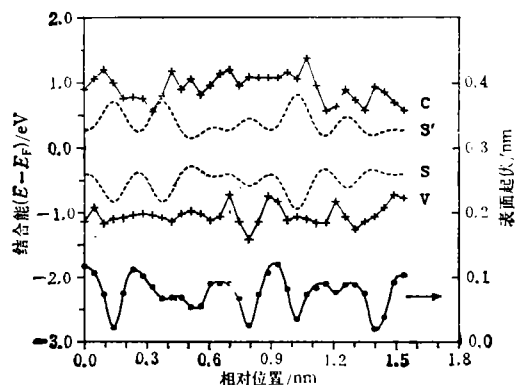


图 4(a) 测量得到的 STS 谱中态密度峰 V, C 的能量位置随测量点在空间的变化 最下面一条曲线为由 STM 扫描给出的表面起伏; 虚线 S, S' 为由模型计算给出的石墨费密能级附近态密度峰能量沿测量方向的空间位置变化

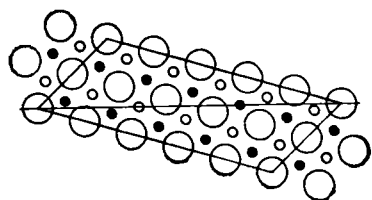


图 4(b) 与 STS 测量有关的表面原子排列 大的空心圆代表图 1(b) 中 B 类原子; 小的空心圆和实心圆代表图 1(b) 中 A 类原子的可能位置

四、讨 论

由 STM 理论^[12-14]可知, 利用 STM 或 STS 测量得到的隧道电流 I , 正比于样品表面探测针尖所在位置 r 处的局域能态密度 $\rho(r, E)$, 其中 E 为与偏置电压有关的被探测态能量, $E \sim E_F + eV$. 由图 1(a) 能带结构看到, 石墨原子单层内 A, B 原子间形成的 π 键所相应的能态, 其能量位置较靠近费密能级 E_F ; 在布里渊区边界 P 点处, 费密面收缩到成键的 π 带与反键的 π^* 带交迭的一点上. 这一独特的能带结构显示了石墨 π 带的一个重要特征: 即在 E_F 附近, 状态的能量近似为状态的单值函数. 由这一特征, 当 STM 或 STS 测量所取的能量位于 E_F 附近时, 测量得到的隧道电流 I 将只与 E_F 附近的某一单态 $\varphi_k(r, E)$ 相关, 即有 $I \propto \rho(r, E) \propto |\varphi_k(r, E)|^2$. 此时, 测量得到的 STM 图象对应于样品表面某一单态态密度的空间起伏^[5-8, 12].

利用这一结果, Batra 和 Mizes 等人^[6-8]解释了石墨表面上 A, B 两类原子在 STM 图象中的差异: 考虑一个孤立的石墨单原子层, 其费密能级附近只有 4 个简并的 π 轨道,

其中两个为中心分别位于 A 、 B 之上的波函数 $\varphi_A(r, E)$ 和 $\varphi_B(r, E)$, 另外两个为 φ_A, φ_B 的复共轭^[7]. 由 A, B 原子的等价性决定了 φ_A 和 φ_B 亦是等价的. 当引入第二层石墨原子后, φ_B 态的能量不发生变化, 但 φ_A 态由于 A 类原子与下层原子之间的相互作用形成弱的化学键合, 将与第二层原子处的波函数发生耦合, 形成成键态 $\varphi'_A(r, E')$ 和反键态 $\varphi''_A(r, E')$, 其能量将偏离 φ_A 态原有的能量 E . 对于 $E = E_F$ 情形, 这种相互作用使布里渊边界 P 点处简并的 π 和 π^* 带重新分裂, 其能量不再定域于 E_F 处. 其结果是使能量位于 E_F 处的能带将只包含来自 B 类原子处局域态的贡献. 此外, 由直观的物理图象: 由 A 原子与下层碳原子相互作用形成的成键轨道 $\varphi'_A(r, E_F - \delta E')$ 贡献的电荷密度, 将集中于两层原子之间, 而导致 A 原子表面一侧电荷密度的下降. 因此, 在能量 $E \sim E_F$ 条件下测量得到的 STM 图象, 将主要来自 B 原子处未受扰动的 $\varphi_B(r, E_F)$ 的贡献. 由此可见, 表面原子排列和相互作用上的差别导致了其局域电子结构上的差异, 致使在表面 A, B 原子处 STM 测量得到的表面原子起伏表现出明显的差别.

利用如上有关石墨单晶表面局域电子能态模型的讨论, 可对测量得到的 STM 图象

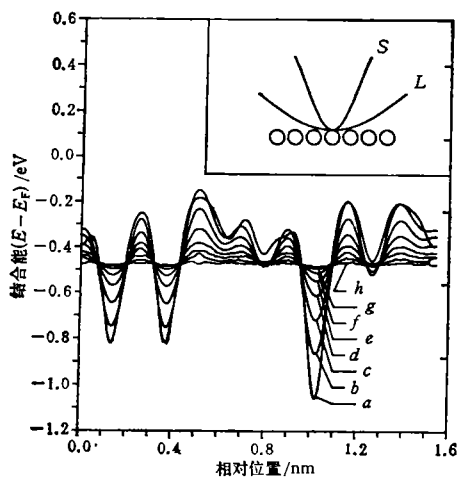


图5 利用(1)式取不同参数 $4\sigma^2$ 计算得到的石墨费密能级附近态密度峰能量的空间变化曲线所取参数 $4\sigma^2$ 为(单位 nm^2): a 为 0.005; b 为 0.01; c 为 0.015; d 为 0.02; e 为 0.025; f 为 0.03; g 为 0.035; h 为 0.04; 右上角插图给出与较小 (S) 和较大 (L) $4\sigma^2$ 值相应的针尖形状对表面局域电子结构测量影响的图示

及 STS 谱结果给出如下的认识: 1) 在偏置电压 $V_m \sim 0.25 \text{ V}$ 条件下测量得到的 STM 图象, 可认为基本上是来自局域于表面 B 类原子处且能量位于 E_F 附近的电荷密度分布的贡献; 2) 局域于表面 B 类原子处且能量位于 E_F 附近的能态密度峰, 可认为是来自于单纯的 π 带所相应的能态, 其能量位置相对于 E_F 有确定的值; 3) 对于在 STM 图象中未能直接观察到的表面 A 类原子, 由于它们与表面下一层原子的相互作用, 影响 E_F 附近的能态密度峰位置, 使之相对于 B 类原子发生了一定的移动; 其中与成键 π 轨道相应的价态密度峰, 移向高结合能方向, 而与反键的 π^* 轨道相应的空态密度峰, 移向高能量方向. 可以认为, 在 STS 测量给出的石墨单晶表面能带的振荡结构, 恰恰反映了这种表面不同原子处局域电子能态的差别. 而通过对 STS 测量给出的石墨表面能

带结构随空间位置变化的分析, 将可推知在 STM 图象中未被观察到的 A 类原子的位置.

假设在表面 B 原子中心处靠近费密能级的局域价态密度峰具有较低的结合能 E_{B1} , 在表面 A 原子中心处的局域价态密度峰具有较高的结合能 E_{B2} , 则被针尖探测的表面任意点 r 处的局域价态密度峰的能量位置 $E(r)$ 将与针尖作用范围内相关的各原子处局域价态密度峰贡献有关. 进一步假设这种贡献对相关原子位置 R 到探测位置 r 的距离有高斯型的依赖关系, 即正比于 $\exp(-(r-R)^2/4\sigma^2)$, 其中 $4\sigma^2$ 为与针尖作用半径有关的参数. 于是在线性近似下有

$$E(r) = \left[\sum_{i=0} \exp(-(r - R_{Ai})^2/4\sigma^2) \cdot E_{B1} + \sum_{i=0} \exp(-(r - R_{Bj})^2/4\sigma^2) \cdot E_{Bk} \right] / \left[\sum_{i=0} \exp(-(r - R_{Ai})^2/4\sigma^2) + \sum_{j=0} \exp(-(r - R_{Bj})^2/4\sigma^2) \right], \quad (1)$$

其中求和遍及针尖作用范围内相关的原子。利用(1)式并选取不同的参数 $4\sigma^2$ 进行计算, 得到一组 $E(r)-r$ 曲线, 如图 5 所示。由计算结果看到, $E(r)-r$ 关系中振荡峰的位置与参数 $4\sigma^2$ 的选取关系不大。另一方面, 当 $4\sigma^2$ 值增大时, 曲线振荡幅度减小。这意味着当针尖有效半径增大时, 被探测区域内的相关原子数目增多, 测量得到的是该区域内各原子局域电子态贡献的平均值, 而个别原子处的局域电子结构的信息被掩盖。这一结果与直观的物理图象是一致的, 如图 5 中插图所示。

如图 4(b) 中实心的和空心的小圆所示, 表面上的 A 类原子在对称操作中有两种等价的位置。由图 4(b) 中给出的与测量有关的原子排列结构看到, 这两种可能位置之间具有中心反演对称性。因此, 利用(1)式计算给出的关于 A 类原子两种可能位置的 $E(r)-r$ 曲线, 也应具有上述对称性质。在图 4(a) 中, 给出了取图 4(b) 中小实心圆为表面 A 类原子位置进行计算所得到的结果, 如图 4(a) 中虚线 S 所示。其中参数 $4\sigma^2$ 取约为 0.01 nm^2 。将计算结果与实验结果进行比较可以看到, 计算曲线与测量得到的费密能级 E_F 附近价态密度峰能量随空间位置变化曲线 V 的振荡峰位置是基本符合的。由此可以确定, 图 4(b) 中的小实心圆可代表 A 类原子所在的位置。利用类似的方法, 可给出 E_F 附近空态密度峰的能量位置随空间位置变化的近似计算结果, 如图 4(a) 中虚线 S' 所示。将其与实验测量结果比较看到, 计算与测量曲线中峰的位置, 只在部分点上相符合, 而总体上实验曲线给出更复杂、更无规的振荡。

对于测量结果与利用(1)式进行计算得到结果的偏离, 可认为主要是来自如下几方面的原因。1) 实验误差: 在 STS 测量中微小的振动或其它扰动引起的针尖对样品位置的微小偏移, 都将导致测量曲线中峰位置的移动; 2) 表面状态的影响: 在大气中, 当测量隧道间隙约为 0.2 nm , 偏置电压约为 0.2 V 时, 隧道间隙中的场强可达到 10^7 V/cm , 使瞬间进入针尖探测范围的气体分子可以一定概率激发甚至电离, 从而对表面和电子隧穿过程产生影响; 通常认为, 这种来自表面的影响, 对空态密度分布更为敏感, 因而在图 4(a) 所示的实验曲线中, 空态能带较价带对计算曲线的符合为差; 3) 简化的计算模型: 由于实验测量结果在初步分析中只具有定性的意义, 因而, 没有详细考虑针尖探测范围内样品和针尖表面局域的态密度分布及其卷积。对上述问题, 将有待于实验条件的进一步改善和相应的严格的理论计算来得以解决。

五、结 论

利用联合的 STM/STS 谱仪对石墨单晶表面局域电子态进行了测量研究。沿着由 STM 扫描给出的样品表面原子分辨图象上某一方向逐点进行 STS 测量, 给出一组空间

分辨的扫描隧道谱。实验结果显示,由测量隧道谱得到的费密能级 E_F 附近的局域能态密度分布,与理论计算给出的体材料能态密度分布在一定程度上相符合。将测量谱中靠近 E_F 处的局域态密度峰位置对相应的空间位置作图,得到了石墨表面靠近 E_F 处的能带在测量区域内实空间的变化。通过对样品表面不等价的 A 、 B 两类原子处局域电子结构的分析表明,实验测量给出的在石墨表面实空间的能带分布,与表面不同原子处的局域电子结构有关。利用简单模型计算得到的样品表面在 E_F 附近的能态密度峰位置随空间位置的变化,给出了与实验测量基本一致的结果,并由此确定了在 STM 图象中未能观察到的表面上 A 类原子的位置。本文工作表明,将 STS 与 STM 结合给出的具有空间分辨本领的 STM/STS 联合谱仪,对材料表面局域电子结构的研究,是十分有效并具有重要意义的。

- [1] R. C. Tatar and S. Rabii, *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 4126.
- [2] M. Posternak, A. Baldereschi, A. J. Freeman, E. Wimmer and M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983), 761.
- [3] Th. Fauster, F. J. Himpsel, J. E. Fischer and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983), 430.
- [4] M. Posternak, A. Baldereschi, A. J. Freeman, E. Wimmer, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 863.
- [5] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti and C. D. Chen, *Phys. Rev.*, **B31** (1985), 2602.
- [6] I. P. Batra, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll and S. Ciraci, *Surf. Sci.*, **181** (1987), 126.
- [7] H. A. Mizes and W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988), 300.
- [8] I. P. Batra and S. Ciraci, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988), 313.
- [9] D. Marchand, C. Fretigny, M. Lagues, F. Batallan, Ch. Simon, I. Rosenman and R. Pinchaux, *Phys. Rev.* **B30** (1984), 4788.
- [10] R. Claessen, H. Carstensen and M. Skibowski, *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 12582.
- [11] I. R. Collins, P. T. Andrews and A. R. Law, *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 13348.
- [12] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983), 1998; *Phys. Rev.*, **B31** (1985), 805; J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 440.
- [13] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 2579; R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 1192.
- [14] C. J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988), 319.
- [15] R. M. Tromp, E. J. van Loenen, J. E. Demuth and N. D. Lang, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 9042.

A STUDY ON THE LOCAL ELECTRONIC STRUCTURE OF GRAPHITE SURFACE WITH SCANNING TUNNELING SPECTROSCOPY (STS)

LI NAN QIAN SHEND-FA FU CHUN-SHENG XIE SI-SHEN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 12 March 1993)

ABSTRACT

By using STS, combined with STM imaging, the STS spectra $d(\ln I)/d(\ln V) \sim eV$ were measured point by point along a line on the surface of a single crystal graphite. The local density of states (LDOS) around the Fermi level E_F obtained from the spectra showed basically an agreement with that of theoretical calculation. By plotting the energy positions of the LDOS peaks around E_F with respect to the measurement positions, the spatial variations of the energy band of graphite close to E_F were shown. With a discussion of the local electronic structure around the inequivalent A, B type atoms on the surface, a simple model calculation for the spatial variations of the energy band was conducted and that showed an agreement with the experimental results. By comparison of the results, the site of A type atoms on the graphite surface, which did not appear in the STM image, was determined.

PACC: 7150; 7320; 6820