

石墨价带结构及其与过渡金属镍的相互作用

罗春平 齐上雪 李楠 林彰达

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1989 年 10 月 18 日收到

用 XPS 和 UPS 技术细致地研究了石墨的价带结构, 并与 Painter 等人计算的结果相比较. 在石墨上蒸镀镍后, 碳原子与镍原子相互作用, 在石墨表面形成一层碳化镍. 从镀镍后的 AES 谱可看到碳化镍的 Auger 特征峰, 碳化镍的形成, 使 $C2p_{z,}$ 轨道上升到费密能级下 $5eV$ 附近, 而 $2p_{x,}$ 轨道则上升到靠近费密能级处.

PACC: 7100

一、引 言

石墨是一种六角层状结构固体, 组成其价带的只有两个 $2s$ 电子和两个 $2p$ 电子, 石墨层与层间微弱的 π 键相互作用, 形成 π 带; 同一层原子间强的 σ 键相互作用, 构成 σ 带. 关于石墨的价带, 前人做了许多工作, 如 Painter 等人^[1]详细地计算了石墨的价带结构; McFeely 等人^[2]做了石墨的 XPS 价带谱, 并用原子散射截面来解释其结果, 但是, 一般地说, 在固体中, 当价电子形成能带后就不存在孤立的 $2s$ 或 $2p$ 态, 因此用孤立的 $2s$ 或 $2p$ 轨道的散射截面来解释石墨的价带结构, 就值得商榷. 本文完全从能带角度出发, 用 UPS 和 XPS 技术来研究石墨的价带结构, 并通过在石墨上蒸镀镍, 观察石墨价带在 $Ni3d$ 电子作用下的变化情况.

二、实验结果与讨论

我们用的石墨样品是热解石墨晶体, 样品制成 $10 \times 10 \times 1mm^3$ 的薄片, 用酒精清洗后烘干, 在氮气中用刀片削去表面一层 (或用 Scottish 胶带贴在样品上, 然后把胶带撕下), 使样品露出新鲜的表面. 将样品送入 ESCA-LAB-5 综合光电子能谱仪中, 用 XPS 全谱观察表面杂质成份, 其中主要是氧. 将石墨加热至大约 $700^\circ C$, 表面吸附的氧连同其它杂质一并除去, 获得清洁的石墨表面, 这可以从低能电子衍射 (LEED) 图形来判定.

1. UPS 谱和 XPS 谱

分别用 HeI 线 ($21.2eV$) 和 MgK_{α} 线 ($1253.6eV$) 辐照石墨表面, 激发出光电子, 采用 CAE 能量分析模式, 可分别得到石墨的 UPS 谱和 XPS 谱. 在图 1 所示的 UPS 谱中, 可以看到 A, B, C, D 四个比较明显的峰. 根据 Painter 等人^[1]能带结构计算的结果 (如图 2 所示石墨的能带结构), 第一个峰 A, 位于费密能级下 $0.7eV$ 附近, 主要来自 K 空间的

K_{Γ}^{-} 点的贡献；第二个峰 *B*，位于费密能级下 2—3eV 附近，主要来自 π_1 带的 Q_{2u}^{-} 点的贡献；位于费密能级下 4—5eV 附近的第三个峰 *C*，主要来自 π_1 带与 σ_3 带交叉处的 Γ 点 (Γ_{3g}^{-} 和 Γ_{1u}^{+}) 的贡献；在费密能级下 6.5eV 附近，UPS 谱有一个较大的凸起，这是由于二次电子发射较强的缘故，从石墨的二次电子谱^[3]上也可看到同样的情况。费密能级下 8eV 附近的峰 *D*，它主要来自 σ_3 带 Q_{1g}^{+} 点的贡献。对结合能更大的态，由于 UPS 谱激发源能量很低，对深能级电子的电离截面很小，而二次电子发射却很强，因此在 UPS 谱中不准备讨论结合能比费密能级下 8eV 更大的深能级峰。对于费密能级下 8eV 以下的能带结构，将在 XPS 谱中讨论。

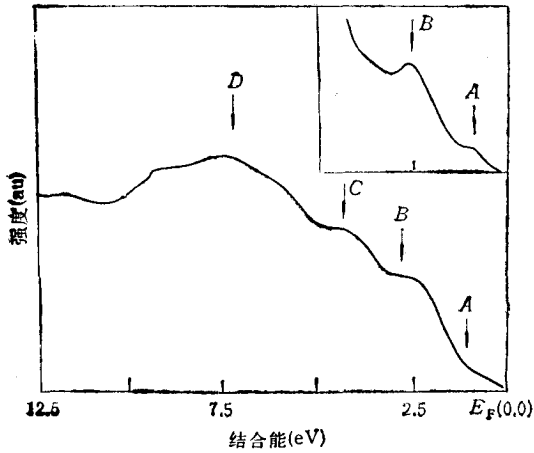


图 1 石墨的 UPS 谱

图 3 是在 MgK_{α} 线辐照下得到的石墨的 XPS 谱。从谱中可以看到，费密能级下 17.8eV 附近有一较强的峰，它主要来自两个简并的 σ_1 带的 P_{3g}^{+} 点和 Q_{1g}^{+} 点的贡献；费密能级下 13.8eV 附近有一较弱的峰，它主要来自 σ_2 带有较高态密度的 Q_{1u}^{+} 点的贡献；位于费密能级下 8.2eV 附近的第三个峰，主要来自 σ_3 带的 Q_{1g}^{+} 点的贡献，该峰有一较宽的结构。从费密能级下 4eV 到 8eV 这段区域，XPS 谱的强度下降很快，表明 σ_2 带和 σ_3 带的态密度在这区域下降得很快。

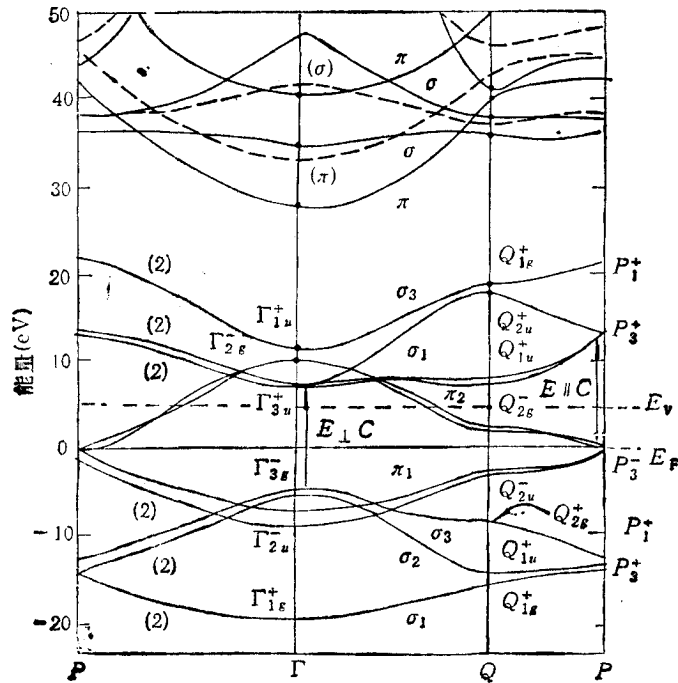


图 2 石墨的能带结构

Wills 等人^[4]根据石墨的能带结构计算了其态密度分布,结果也在费密能级下 17, 13.8 和 5eV 等处有一较明显的峰。本文的 XPS 谱的结果与 Wills 等人态密度计算的结果符合得很好。McFeely 等人^[2]也做了石墨的 XPS 谱,他们用 2s 和 2p 轨道的散射截面的不同来解释 XPS 谱中各峰的相对强弱。按他们的解释,由于 2s 轨道的散射截面比 2p 轨道大得多,所以费密能级下 17.8eV 处的峰特别强,该峰主要来自 2s 轨道的贡献;其它峰由于有 2p 轨道的贡献所以很弱。这种解释值得商榷,因为在固体中,价电子的相互作用很强,当它们形成能带后,将不再局域于单个原子,而是属于整个固体。因此在讨论固体价带问题时,使用原子轨道的概念要特别小心。在石墨中,2s 轨道与 2p 轨道形成 sp² 杂化轨道,因此用孤立的 2s 或 2p 轨道的散射截面来解释石墨的 XPS 谱是欠妥的。只有在某些情况下,当 2s 轨道与 2p 轨道杂化较少时(如较深能级的情况下),原子轨道的考虑才近似成立;但对于靠近费密能级的浅能级,由于轨道杂化严重,原子轨道近似不再成立,这时就只能用能带结构来解释。本文用能带结构成功地解释了测得的 UPS 谱和 XPS 谱。UPS 谱和 XPS 谱中的每一峰分别与 Wills 等人^[4]根据能带结构计算得出的态密度分布相对应,两者的峰位符合得很好。

根据光电离截面曲线可知,当激发能量约等于 3 倍的束缚能时,光电离截面最大。UPS 谱的激发源能量很低,因此它只对浅能级激发比较灵敏,所以在 UPS 谱中,能够观测到石墨价带在费密能级附近的精细结构,

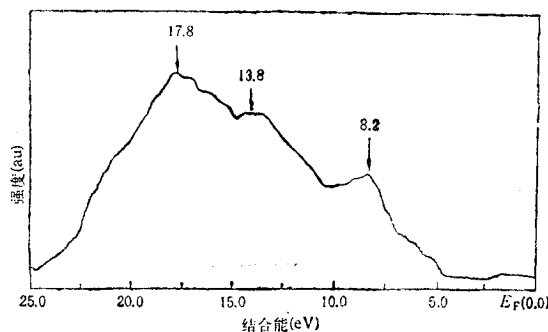


图 3 石墨的 XPS 谱

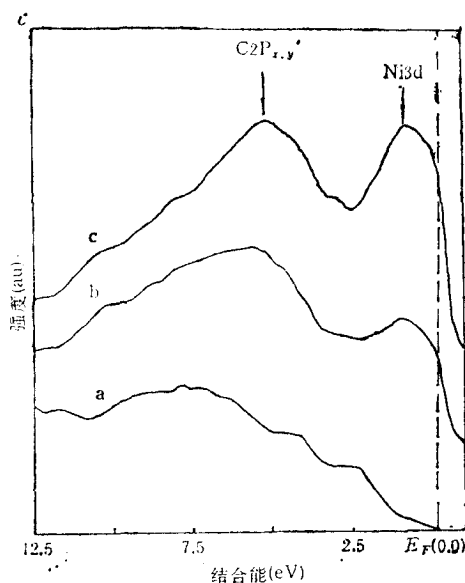


图 4 不同覆盖度下石墨的 UPS 谱 a 为纯石墨 b, c 的覆盖度分别为 0.5 和 2.0 原子单层

而对费密能级下 17.8eV 和 13.8eV 两个深能级峰却未能观测到;相反, XPS 谱激发能量很高,因此它对深能级激发比较灵敏,所以在 XPS 谱中,观测到石墨价带的三个深能级峰,而对费密能级附近的精细结构却未能分辨出来。XPS 谱和 UPS 谱相互补充,将它们结合起来,得到了石墨的完整的价带结构。

2. 在石墨上蒸镀镍

将清洁处理过的镍片,切成细条状,装在螺旋状钨丝篮中。先将样品移开,给钨丝通电

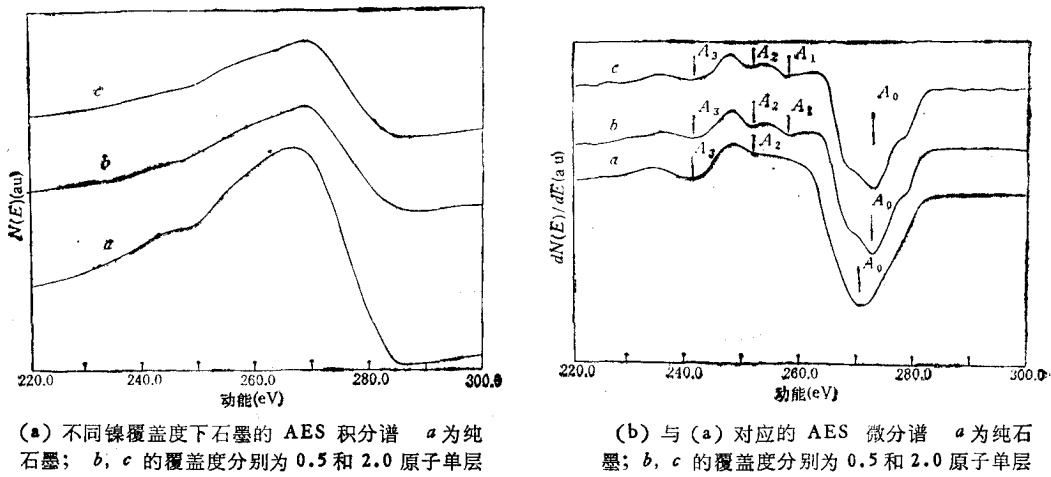


图 5

流,将钨丝及镍片上的杂质蒸发掉,然后将样品移至蒸发位置,将镍蒸发到石墨表面。蒸发速率可通过加热电流控制。根据镀镍后 XPS 谱 $C1s$ 峰和 $Ni2p_{3/2}$ 峰强度的变化,可估算出 Ni 在石墨表面的覆盖度。在本实验中,覆盖度大约在 2.0 原子单层范围以内,分别观测了在不同镍覆盖度下石墨的 UPS 谱和 AES 谱的变化情况。

图 4 给出镀镍后石墨的 UPS 谱。从谱中可以看到明显的两个峰:位于费密能级附近的是 Ni 的 $3d$ 峰,该峰随覆盖度的增加而增大;在费密能级下 $5eV$ 附近还有一较宽的结构。将镀镍前后的谱进行比较,发现镀镍后位于费密能级下 $8eV$ 附近的石墨的 $2p_z$ 峰消失,其原因将在后面讨论。再看镀镍后 AES 谱的变化情况。图 5(a) 是不同覆盖度下石墨的 AES 积分谱,而图 5(b) 则是对应的 AES 微分谱。从镀镍前石墨的 AES 积分谱中可以看到一不对称的较宽的峰,该峰来源于 $C1s$ 能级与价带之间的俄歇跃迁。由于石墨的价带较宽,因而该峰也比较宽。该峰的高动能端比较平滑,而在低动能端则可看到一些不太明显的结构。从相应的微分谱中可以看得更清楚。从微分谱中可以看到三个明显的峰:位于 $272eV$ 附近较强的峰 A_0 ,即对应于 KVV 俄歇跃迁;在 $252eV$ 和 $241eV$ 附近有两个较弱的峰 A_2 和 A_3 ,它们与 A_0 的距离分别为 $19eV$ 和 $31eV$ 。Lurie 等人^[5]给出石墨的 c 轴方向和 $X-Y$ 面内的等离子体损失峰分别为 $19eV$ 和 $27eV$ 。峰 A_2 与峰 A_0 的距离与 c 轴方向的等离子体损失峰一致,因此把峰 A_2 归结为 c 轴方向的等离子体损失峰;峰 A_3 比较宽,其峰位不太确定,因此它与峰 A_0 的距离也不太确定,因而在误差范围内,峰 A_3 与峰 A_0 间的距离与 $X-Y$ 面内的等离子体损失峰一致;另外,积分谱的峰与相应的微分谱的峰有较大的差别,特别是当积分谱的峰较宽时,差别更大。因此,尽管峰 A_3 与峰 A_0 的距离与 $X-Y$ 面内的等离子体损失能量相差 $4eV$,仍可把峰 A_3 归结为 $X-Y$ 面内的等离子体损失峰。表面等离子体损失峰,其计算能量为 $19eV$,与 c 轴方向的等离子体损失峰能量相同,两者可能重叠在一起。当在石墨表面镀镍达到 0.5 个原子单层时,由图 5(a) 可以看到, C 的 AES 积分谱的谱形发生了较明显的变化。与镀镍前相比, $240eV$ 附近 $X-Y$ 面内的等离子体损失峰随覆盖度的增加而逐渐减弱;而靠近主峰峰顶的低动能端则微弱凸起,表明在该处将出现一新峰。这一变化从微分谱可以更清楚地看到:在

259eV 附近出现一新峰. 镀镍后的 AES 积分谱有 4 个峰, 除 259eV 附近的一峰外, 其余 3 个峰分别与镀镍前石墨的 AES 谱峰相对应. 镀镍后 AES 谱的谱形与碳化物的 AES 特征谱相类似, 259eV 处的新峰也与 Coad 等人^[6]给出的碳化镍的 AES 特征峰一致. 上述变化在蒸镀镍达到 2.0 原子单层后变得更为明显. 由此推测, 镍原子蒸发到石墨表面达到 0.5 原子单层后, 即与碳原子相互作用, 在石墨表面形成了一层碳化镍.

镍原子在石墨表面, 有两种可能的状态存在: 其一是镍原子与石墨的 π 键相互作用, 这种相互作用很微弱, 不可能使石墨的 AES 谱发生变化; 另一种是镍原子与石墨的 σ 键相互作用, 这种相互作用较强, 有可能形成碳化镍. 在通常情况下, 镍原子在石墨表面处于第一种状态, 但当石墨表面温度比较高, 或表面有缺陷时, 镍原子有可能与碳原子产生强的键合, 形成碳化镍. 本文实验属于后者. 因为 AES 谱的变化表明, 镍原子不只是简单地堆叠在石墨表面, 而是与碳原子反应形成了碳化镍.

碳化镍的形成, 必然会使石墨的价带发生变化. 根据 Fiebelman^[7]的计算, 碳原子以三个 $s-p$ 键与镍原子相互作用, 这一作用使 $C2p_{x,y}$ 轨道上升到费密能级下 3.5eV 处, 而 $2p_z$ 轨道则上升到费密能级附近. 在 UPS 谱中, 观测到的费密能级下 5eV 附近的峰, 即对应于 $C2p_{x,y}$ 态. 该峰比较宽, 且随覆盖度的增加而增强, 表明它是由镀镍引起的. 另外, 费密能级下 8eV 附近的石墨的 $2p_z$ 峰消失, 这是因为碳化镍的形成, 使 $C2p_z$ 轨道上升到费密能级附近, 与镍的 3d 峰重叠在一起, 因而原来在费密能级下 8eV 附近的峰消失.

镍的价带很窄, 大约为 3—4eV, 而 $CL1(2s)$ 能级较深, 在孤立原子中它的束缚能为 16.5eV, 因此, 可以认为它与镍的 3d 电子相附作用很弱; 另一方面, 由于 $C2p_{x,y}$ 和 $2p_z$ 轨道与镍的相互作用使其能级位置上升, 从而与镍的 3d 的轨道一起构成位于费密能级附近的一个不太宽的连续价带, 这样, $CL1(2s)$ 能级就有可能以孤立能级的形式位于碳化镍的连续价带之外, 在两者之间存在一段较宽的能隙. 碳化镍的这种价带结构与石墨有明显的不同, 反映在 AES 谱中, AES 谱的谱形也明显不同. 与石墨相比, 它在 259eV 处多出一峰. 在石墨中只有一较宽的连续价带, 因而在 AES 谱中也只有一较宽的 KVV 俄歇跃迁峰; 而在碳化镍中, 在连续价带之外, 还有一孤立的 $L1(2s)$ 能级, 因而除 KVV 型俄歇跃迁外, 还存在其它俄歇跃迁. 由于跃迁选择定则的限制, $2s \rightarrow 1s$ 的跃迁是禁止的, 因而不存在 KL_1L_1 型跃迁, 但 KL_1V 型跃迁(一个连续带电子跃迁到 $1s$ 能级空穴上, 而激发出一个 $L_1(2s)$ 能级电子)是允许的, 因此镀镍后的 AES 谱比镀镍前多一峰. 根据 Coad 等人^[8]给出的计算公式

$$E_A = E_C(z) - [E_a(z+1) + E_a(z)]/2 - V.$$

KL_1V 俄歇跃迁的能量为 261eV. 本文的实验结果 (259eV) 与它很接近. 因此把镀镍后在 259eV 处出现的峰归结为 KL_1V 俄歇跃迁, 它是碳化镍的俄歇特征峰. Coad 等人^[6]在碳化镍的 AES 特征谱中也观测到这一峰, 类似的现象也在其它过渡金属与 C 的相互作用的 AES 谱中观测到^[9,10].

三、结 论

通过观测 UPS 谱和 XPS 谱, 获得了石墨的完整的价带结构. 将过渡金属镍蒸镀

到石墨表面,在石墨表面形成了一层碳化镍。从 AES 谱观测到碳化镍的 AES 特征峰。碳化镍的形成使 $C2p_{x,y}$ 轨道上升到费密能级下 5eV 附近,而 $C2p_z$ 轨道则上升到费密能级附近。

本工作得到中国科学院表面物理实验室王昌衡等同志的大力支持以及本组谢侃同志的热心帮助,在此一并致谢。

- [1] G. S. Painter and D. E. Eills, *Phy. Rev.*, **B1** (1970), 4747.
- [2] F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak and D. A. Shirley, *Phy. Rev.*, **B9** (1974), 5268.
- [3] R. F. Wills, B. Feuerbacher and B. Fitton, *Phy. Rev.*, **B4** (1971), 2441.
- [4] R. F. Wills, B. Fitton and G. S. Painter, *Phy. Rev. Lett.*, **B9** (1974), 1926.
- [5] P. G. Lurie, and J. M. Wilson, *Surface Science*, **65** (1977), 476.
- [6] J. P. Coad and J. C. Riviere, *Surface Science*, **25** (1971), 609.
- [7] P. J. Feibelman, *Phy. Rev.*, **B26** (1982), 5347.
- [8] J. P. Coad and J. C. Riviere, *Z. Physik*, **244** (1971), 19.
- [9] H. L. Bonzel and J. H. Krebs, *Surface Science*, **91** (1980), 499.
- [10] F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann, D. E. Eastman and P. J. Feibelman, *Surface Science*, **115** (1982), L159.

INVESTIGATION OF THE VALENCE-BAND STRUCTURE OF GRAPHITE AND THE INTERACTION OF GRAPHITE WITH NICKEL

LUO CHUN-PING QI SHANG-XUE LI NAN LIN ZHANG-DA
Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 18 October 1989)

ABSTRACT

The valence-band structure of graphite was investigated by UPS and XPS, and the result was compared with theoretical result of Painter *et al.* Due to the interaction of C-atom with Ni-atom, Ni_3C was observed after vapor deposition of Ni on graphite surface. The $C 2p_{x,y}$ orbital is raised up to 5eV below the Fermi level, while the $C 2p_z$ orbital is approaching the Fermi level closely after formation of Ni_3C .

PACC: 7100