

C₆₀单晶价带色散的同步辐射光电子谱研究*

李宏年 徐亚伯 鲍世宁 李海洋 何丕模

(浙江大学物理系 杭州 310027)

钱海杰 刘凤琴 易奎热西

(中国科学院高能物理研究所正负电子对撞机国家实验室 北京 100039)

(1999 年 10 月 10 日收到)

测量了 C₆₀单晶(111)解理面法向发射的角分辨光电子谱. 利用同步辐射光源研究了对应于分子轨道 HOMO 及 HOMO-1 的能带的色散关系. 实验观察到 HOMO 和 HOMO-1 能带在 $\Gamma-L$ 方向存在明显的色散, 最大色散分别为 0.27 eV 和 0.42 eV. 色散曲线与理论电子结构基本符合.

PACC: 7120

1 引 言

室温附近 C₆₀固体为面心立方结构(fcc)的分子晶体. 其电子结构主要由分子性质决定, 只受到 Van der Waals 键的微扰. 因而 C₆₀是一种窄能带晶体, 能带色散较小. 从固态 C₆₀被制备出^[1]及发现碱金属掺杂 C₆₀固体的超导电性^[2]以来, 其电子结构受到了广泛的研究. 理论研究^[3-5]表明, HOMO 能带的色散为 400—600 meV. 另一方面, 最早对 C₆₀单晶的同步辐射角分辨光电子谱(SR-ARPES)研究^[6]没有观察到色散. Shirley 等^[4]将之归因于 C₆₀分子的取向无序. 稍后, Themlin 等^[7]观察到 LUMO 能带大于 0.2 eV 的色散, Gensterblum 等^[8]报道了 HOMO 能带 0.4 eV 的色散. 这些结果都是在通过异质外延制备的具有较大面积(~7mm×7mm)的薄膜上得到的. 这提示我们 C₆₀单晶上的无色散实验结果^[6]可能是由样品线度太小(~0.2 mm²)且谱仪能量分辨率较低(~0.2 eV)造成的. 现在已能常规地制备优质大尺寸 C₆₀单晶^[9], 在单晶样品上观察并研究 C₆₀晶体的色散是可能的. 本文将在 C₆₀单晶的(111)解理面上进行 SR-ARPES 测量, 研究 $\Gamma(0,0,0)-L(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ 方向的色散关系(a 为晶格常数). 本工作具有重要意义, 因为单晶样品可以排除异质外延薄膜的基质对 C₆₀分子取向可能的影响(文献[8]中 C₆₀薄膜厚度约 12.0 nm, 即约 8 个分子层, 由

于基质 GeS 和 C₆₀分子间具有较强的相互作用^[7,8], C₆₀薄膜内分子的取向可能不像在 C₆₀单晶或较厚的 C₆₀薄膜中那样作高速旋转). 此外, 在异质外延薄膜上得到的是晶体表面布里渊区的色散曲线^[7,8], 难以与已报道的大量理论工作对照. 而在单晶样品上的工作将能研究 C₆₀fcc 晶格的布里渊区内某些高对称方向的色散, 并用来检验单电子能带理论对 C₆₀这类窄能带晶体的适用程度.

2 实 验

本文所用 C₆₀单晶是通过气相法制备出的^[9]线度约为 4 mm×6 mm×3 mm 单晶. 一个自由的(111)面(~4mm×6mm)用环氧树脂粘在一根长约 2 cm 的金属棒以供解理用, 与之平行的另一面粘在样品座上. 为了消除光电子谱测量中的荷电效应, 解理前在样品上镀了银膜以保证样品和底座的电学连接. C₆₀单晶在 266.6×10^{-10} Pa 超高真空下解理(用机械手击落粘在样品上的金属棒), 得到面积约 4 mm×6 mm 的清洁(111)晶面. 使用球偏转分析器探测法向(即 C₆₀fcc 结构的[111]方向)的光电子动能, 法向由零级光反射确定. 测量室的工作压力约 133.3×10^{-10} Pa. 谱仪总分辨率约 0.1 eV, 功函数为 4.5 eV, 光子的入射角为 55°. 通过改变入射光子能量(在 13.0—34.0 eV 范围内, 每隔 1.0 eV 采集一套 PES 数据), 可以研究 C₆₀单晶在 $\Gamma(0,0,0)-$

* 国家自然科学基金(批准号: 19874053)资助的课题.

$L(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ 方向的色散关系.

3 实验结果及分析

图 1 是光子能量为 21.0 eV 时的角分辨光电子谱. HOMO 能带位于 Fermi 能级以下 2.67 eV 处. 除 HOMO 和 HOMO-1 带外, 在 5.0—12.0 eV (结合能) 范围内还有十二个谱峰能被清晰地分辨. 随光子能量的变化, 所有这些峰都表现出明显的色散. 但 5.0 eV 以下的谱峰简并度很高且谱峰相互重叠, 要得到这些谱峰的色散曲线几乎是不可能的. 本文将主要研究 HOMO 和 HOMO-1 带的色散.

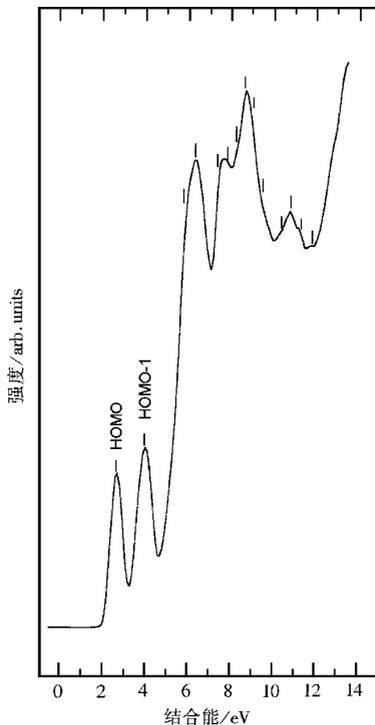


图 1 光子能量为 21.0 eV 时 C_{60} 单晶 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱(图中共有 14 个谱峰可清晰分辨)

HOMO 和 HOMO-1 带的电子能量分布曲线 (EDC) 见图 2. HOMO-1 带以下能带的重叠贡献以及二次电子背底已用指数函数拟合并加以扣除. 图中由下至上光子能量从 13.0 eV 增加到 34.0 eV, 间隔 1.0 eV. 在我们的实验范围内, 同步辐射装置的光子强度在能量为 31.0 eV 时最弱, 且这时 HOMO 带的光电离截面恰好最小^[10], 因而能量分析器探测到的 HOMO 带的光电子计数太少不足以确定峰位. 图中在该光子能量下只给出了 HOMO-1 带的 EDC. 一些谱峰显示不对称峰形, 大部分峰的半宽度

约 0.7 eV (HOMO 带) 和 0.9 eV (HOMO-1 带), 大于仪器增宽 (0.4—0.5 eV). 这表明谱线由几个子峰叠加而成, 与分子轨道 HOMO 和 HOMO-1 分别为五重及九重简并一致. 但仪器分辨率不足以研究这些子峰, 我们将研究能带重心的色散.

从图 2 看出, 能带重心的色散非常明显. 如光子能量从 13.0 eV 改变为 20.0 eV 时, HOMO 带的重心位置从 2.44 eV 改变为 2.71 eV. 下面, 将导出色散曲线并与理论带结构作对照.

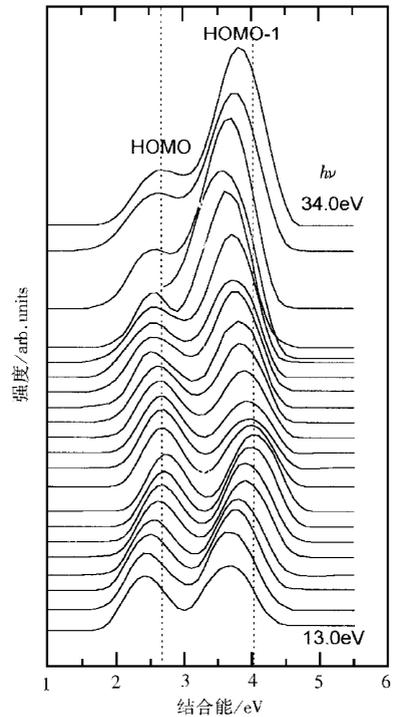


图 2 C_{60} 单晶 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱随光子能量的变化. HOMO 带的峰强已按光子能量为 20.0 eV 时的峰强归一化(图中由下而上光子能量从 13.0 eV 增加到 34.0 eV)

在近自由电子终态, 直接跃迁模型下, 法向发射光电子的波矢量 k 可根据

$$E_k - V_0 = \hbar^2 k^2 / (8\pi^2 m)$$

求出^[11]. 式中 E_k 为光电子动能, m 为电子质量. V_0 为 C_{60} 单晶的内势, 其定义是线性 Muffin-tin 的势能最高点与真空能级之差^[11]. 将它作为可调参数, 选择它的大小使能带对称于 Γ 和 L 点. 使实验数据具有最好对称性的 V_0 数值为 -14.76 eV. 这一数值接近徐亚伯等^[10]根据多晶薄膜样品光电离截面振荡研究得到的内势数值 (-17.5 eV). 小的偏离可能是由于 C_{60} 单晶 (111) 面的内势与多晶薄膜表面的内势有所不同. 图 3 是由图 2 导出的色散曲

线. C_{60} 晶体的晶格常数较大, 室温下为 $1.417 \text{ nm}^{[12]}$. 其布里渊区很小, $\Gamma-L$ 的大小为 3.84 nm^{-1} . 即使 $V_0 = 0$, 在本文的光子能量范围内, K 已超过两倍布里渊区大小. 图 3 中波矢已减去了三倍 $\Gamma-L$ 方向第一布里渊区的大小 ($6 \times 3.84 \text{ nm}^{-1}$). 尽管谱仪能量分辨率约 0.1 eV , 但相邻谱线峰位的相对偏差应远小于 0.1 eV , 因此我们估计图 3 的能量不确定量在 0.05 eV 以下. 至于图 2 和图 3 的对应, 图 3 中波矢量最小的点对应于图 2 光子能量最小 (13.0 eV) 时的谱线. 图中 HOMO 带关于 Γ 和 L 点的对称性非常好. 但波矢较大处能量偏低 (即结合能偏大). 这可能由跃迁矩阵元效应引起. 在实验范围内, 结合能较大的子峰的光电离截面可能随光子能量的增加而增大. 因而引起谱峰重心位置的移动. 至于 HOMO-1 带, 对称性大体上是好的, 但较之 HOMO 带为差, 并且改变 V_0 的数值并不能使其对称性得到改善. 考虑到 HOMO-1 为九重简并, 子峰较多, 其重心位置没有显示很好的对称性也是正常的.

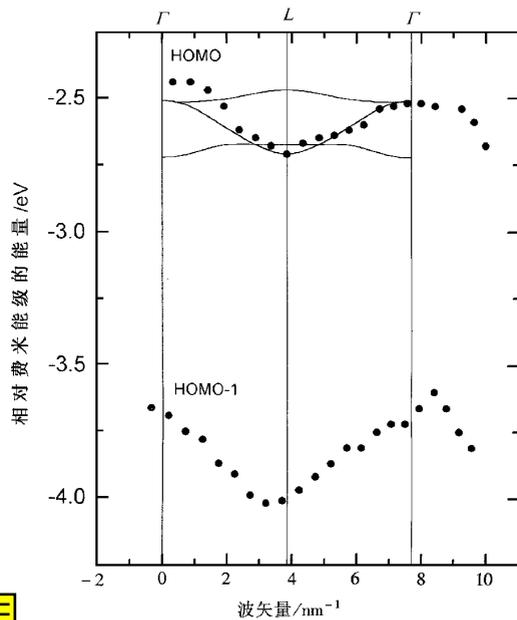


图 3 C_{60} 单晶 HOMO 及 HOMO-1 能带沿布里渊区内 $\Gamma-L$ 方向的色散曲线 (图中圆点为实验结果, 实线为理论色散曲线)

从图 2 或图 3 看到, HOMO 带的最大色散为 0.27 eV (HOMO-1 带的色散为 0.42 eV). 这一数值与 $\Gamma-L$ 方向的理论结果^[3-5]一致. 在图 3 中重新

给出了文献 [3] 用局域态密度近似方法 (LDA) 计算得到的 HOMO 带的色散曲线 (能量计算值是相对分子轨道中心的, 在图 3 中将理论曲线减去一个常数, 使 L 点的能量值与实验值重合). 实验色散曲线和中间一条理论色散曲线符合得较好. 因为理论结果中上下两个子带的色散比中间子带的色散小得多, 再考虑到实验色散曲线是谱线重心的色散, 那么它应该主要反映中间子带的色散, 因此, 我们首次观察到了 C_{60} 单晶 HOMO 和 HOMO-1 能带沿 $\Gamma-L$ 方向明显而有规律的色散. 色散曲线与没有考虑 C_{60} 分子取向效应的单电子近似能带理论结果^[3]基本一致, 这可能表明室温附近 C_{60} 分子的取向无序并没有对能带色散带来很大的影响. 至于 HOMO 和 HOMO-1 能带的子带的色散, 有待在具有更高能量分辨率的谱仪上开展进一步研究.

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354.
- [2] A. F. Hebard, H. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, *Nature* **350** (1991) 600.
- [3] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 56.
- [4] E. L. Shirley, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 133.
- [5] N. Laouini, O. K. Andersen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 17446.
- [6] J. Wu, Z. X. Shen, D. S. Dessau, R. Cao, D. S. Marshall, P. Pianetta, J. Lindau, X. Yang, J. Terry, D. M. King, B. O. Wells, D. Elloway, H. R. Wendt, C. A. Brown, H. Hunziker, A. S. de Vries, *Physica* **C197** (1992) 251.
- [7] J. M. Themlin, S. Bouzidi, F. Coletti, J. M. Debever, G. Gensterblum, L. M. Yu, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, *Phys. Rev.* **B46** (1992) 15602.
- [8] G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, T. Buslaps, R. L. Johnson, G. Le Lay, V. Aristov, R. Günther, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, Y. Petroff, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 14756.
- [9] M. Tan, B. Xu, H. N. Li, Z. F. Qi, Y. B. Xu, *J. Crys. Grow.* **183** (1997) 375.
- [10] Y. B. Xu, M. Q. Tan, U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3538.
- [11] T. C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono, D. E. Eastman, *Phys. Rev.* **B21** (1980) 3513.
- [12] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2911.

SR-ARPES STUDY ON THE VALENCE BAND DISPERSIONS IN SINGLE CRYSTAL C_{60} *

LI HONG-NIAN XU YA-BO BAO SHI-NING LI HAI-YANG HE PEI-MO

(*Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China*)

QIAN HAI-JIE LIU FEN-QIN Y. KUIRISI

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

(Received 10 October 1999)

ABSTRACT

Angle-resolved photoemission spectra were measured at normal emission on the cleaved (111) surface of C_{60} single crystal. Valence band dispersions have been studied with varying photon energy of synchrotron radiation rays from 13.0 eV to 34.0 eV. The largest dispersions are 0.27 eV and 0.42 eV along the $\Gamma-L$ direction for the HOMO and HOMO-1 derived bands respectively. The dispersion curves coincide with the theoretical electronic structure fairly well.

PACC : 7120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874053).