

K_3C_{60} 在 200K 附近的取向相变机理*

李宏年¹⁾²⁾ 徐亚伯¹⁾ 鲍世宁¹⁾²⁾ 李海洋¹⁾ 吴太权¹⁾²⁾ 陈晓¹⁾ 钱海杰³⁾
易·奎热西³⁾ 刘风琴³⁾

¹⁾ 浙江大学物理系, 杭州 310027)

²⁾ 浙江大学微系统研究中心, 杭州 310027)

³⁾ 中国科学院高能物理研究所国家同步辐射实验室 北京 100039)

(2001 年 5 月 8 日收到)

研究了 K_3C_{60} 单晶薄膜在 200 K 附近的导带结构. 样品温度为 190 K 时, 同步辐射角分辨光电子谱能够观察到 [111] 方向有规律的能带色散. 而在 220 K 附近色散不存在. 这一实验结果与 K_3C_{60} 在 200 K 存在取向相变相符合. 用反铁磁 Ising 模型对实验结果进行了分析. 结果表明, K_3C_{60} 在 200 K 的相变是由低温下的一维无序取向结构转变为 200 K 以上的双取向结构畴与无序分子(约占 40%)的混合.

关键词: K_3C_{60} , 取向相变机理

PACC: 7360T

1 引 言

K_3C_{60} 自 1991 年以来受到科学界的广泛关注. 这不仅因为 K_3C_{60} 发生在 18 K 的超导转变^[1], 还因为在其常态物性研究中发现许多反常现象. 如电阻率的高温不饱和现象^[2], 电子能带(尤其是导带)结构实验结果^[3-5]和理论结果^[6-9]偏差很大等等.

¹³C 核磁共振(NMR)^[10]、光电子能谱(XPS)^[11]以及微分热分析(DTA)^[12]表明, K_3C_{60} 在 200 K 附近有一取向相变. 但相变机理还不清楚. 鉴于大部分文献中对 K_3C_{60} 各种物性的分析都没有考虑到这一相变, 研究相变机理、得到相变点附近分子取向变化的具体物理图景具有重要的物理意义.

由于 X 射线衍射谱(XRD)不能研究 K_3C_{60} 的取向问题^[13], 本文在具备 K_3C_{60} 单晶薄膜的基础上将能带色散作为研究取向相变的手段, 结合理论模型研究 K_3C_{60} 在 200 K 附近的取向相变机理.

2 实 验

实验所用样品为在 C_{60} 单晶真空解理面((111)

面)上原位制备的外形规则、表面积大于 20 mm² 的 K_3C_{60} 单晶薄膜. C_{60} 单晶通过气相法制备而成^[14,15], K_3C_{60} 单晶薄膜制备的细节与文献[16]一样.

同步辐射角分辨光电子能谱(SR-ARUPS)测量在北京正负电子对撞机国家实验室的能谱站上进行. 所用光子能量范围为 14.0—24.0 eV, 间隔 1.0 eV. 测量一套垂直样品表面发射的光电子谱数据. 实验在相变点附近的两个不同温度(190 和 220 K)下进行. 温度的变化和保持由通过样品架的液氮流量控制, 用这种方法可保证本文所有实验数据的温度误差小于 5℃.

图 1 和图 2 为 190 和 220 K 两个不同温度下的 SR-ARUPS. 图 1 具有明显的子峰结构, 并且这些子峰随入射光子能量有显著的位移. 图 2 中除光子能量为 19.0 和 23.0 eV 的两个谱图有两个明显的子峰外, 大部分子峰已消失.

3 结果分析

图 1 中导带子峰的色散表明, 温度低于 190 K 时, C_{60} 分子不仅位置有序(fcc 结构), 而且具有取向

* 国家自然科学基金(批准号:10074053)、浙江省自然科学基金(批准号:100019)和浙江省教育厅资助的课题.

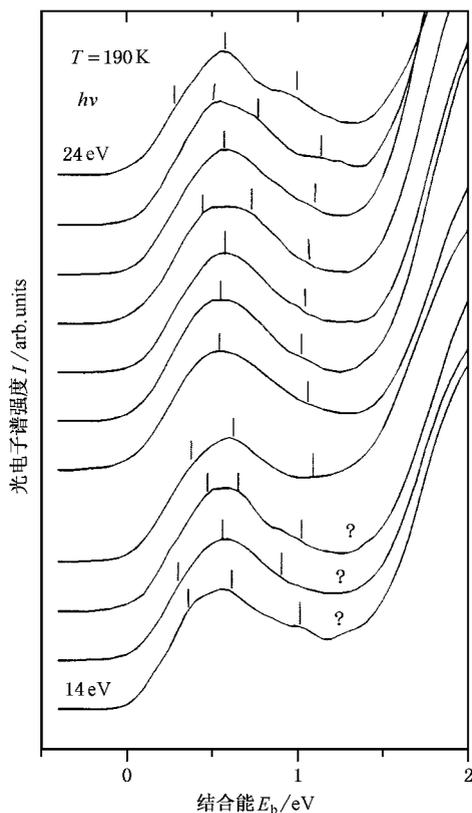


图 1 K_3C_{60} 单晶薄膜导带 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱 样品温度为 190K; 入射光子能量从 14.0 改变至 24.0eV, 间隔为 1.0eV

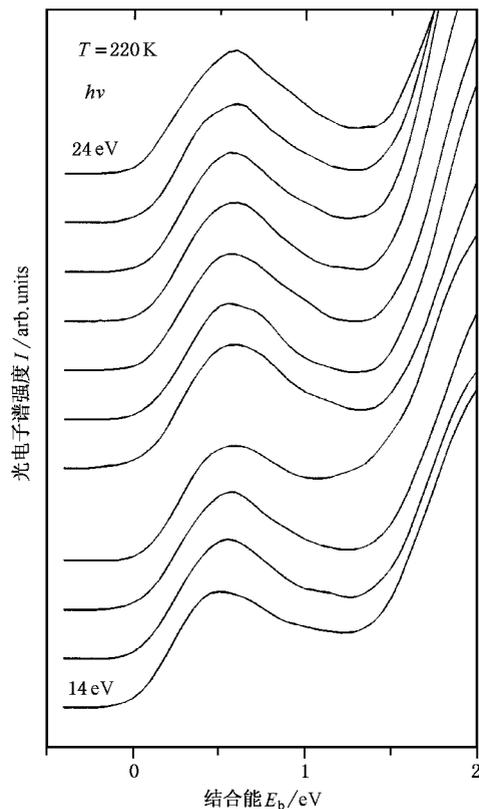


图 2 K_3C_{60} 单晶薄膜导带 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱 样品温度为 220K

序. 李宏年等^[16]已通过对导带结构的细致分析确认了 K_3C_{60} 在 150 K 温度下为一维无序取向结构 (1DDS). 在这种结构中, (001) 面内 C_{60} 分子取向类似于磁学中的反铁磁 (AF) 结构 (x 取向和 y 取向的 C_{60} 分子交错排列). 下一个 (001) 面相对于第一个 (001) 面则有两种可能的相对位置, 并且在 1DDS 模型下这两种可能性的出现概率是任意的. 然而, 两个相邻的 AF (001) 面总是定义一个双取向结构 (BDS)^[17], 即分子在 (100) 或 (010) (001) 面内取向一致, 而相邻平行晶面内分子取向相反. Gunnarsson 等^[18]提出的 BD 结构是 1DD 结构的基态之一. 晶体不处于基态 (但在 200 K 温度以下) 时, BD 结构一般形成厚度约 4 个分子层 (3 nm), 横向面积则大得多的畴^[16]. 这样, 每个畴包括相当大的有序区域, 畴内存在布洛赫波, 而整个样品由许多这样的畴构成.

图 3 为 150 K 下的 SR-ARUPS^[16]. 对比图 1 和图 3, LUMO 带 (即导带) 色散趋势基本一样. 这表明 K_3C_{60} 在 190 K 的分子取向结构与 150 K 时一样, 为一维无序取向结构. 图 1 中某些子峰位置相对于图

3 有些差异. 这是由温度效应引起的. 随着温度的升高, K_3C_{60} 的晶格膨胀^[19], 布里渊区线度变小. 在同样光子能量下得到的子峰在不同温度对应于布里渊区内不同的点, 而 LUMO 带的子峰随布里渊区不同点的变化非常明显^[16].

图 2 中大部分子峰消失, 无法观察能带色散. 从这一结果可以得出 220 K 时电子态没有长程序.

由于 fcc 晶格结构没有变化, 电子态不具长程序意味着分子取向不存在长程序. 因而本文的结果表明, K_3C_{60} 发生在 200 K 附近的相变^[11, 12]是由低温的一维无序取向结构转变为高温下失去取向长程序.

长程序有多种起源, 如 C_{60} 分子开始在格点上旋转 (动态无序) 或 C_{60} 分子在两种标准取向^[20]间随机分布等. 由于 ^{39}K 核磁共振^[21]已表明 270 K 以下为静态无序, 因而在 220 K 温度下 C_{60} 分子仍固定在格点上. 由于图 2 中部分谱线 (如光子能量为 21.0, 23.0 和 24.0 eV 的几条谱线) 仍保留部分 190 K 的子峰的痕迹, 因而我们认为 220 K 时晶体中仍存在一些 BDS 畴, 但畴的范围已缩小. 畴间的 C_{60} 分子取向

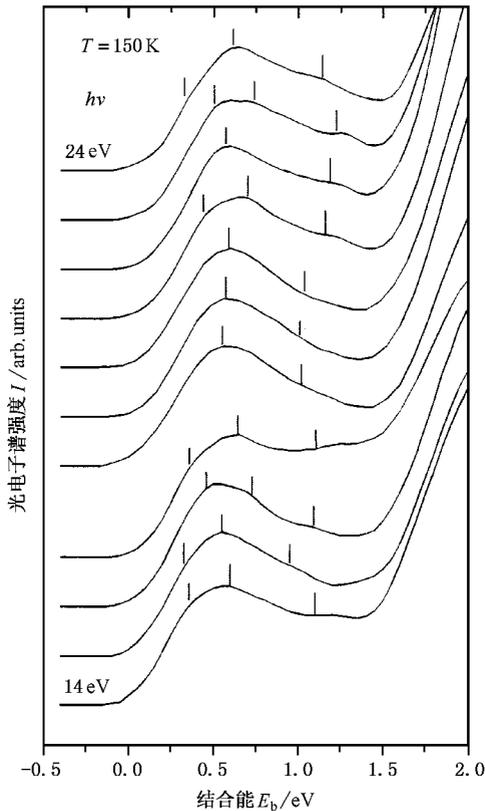


图3 K_3C_{60} 单晶薄膜导带 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱 样品温度为 150K (引自文献 [16])

无序(在两种标准取向间随机分布,通常称为三维无序取向结构).图2得到的电子态为1DDS结构和三维无序取向结构(3DDS)的叠加.200 K的相变点是1DDS结构中的部分 C_{60} 分子转变成3DDS配位.

1DDS结构是由Mazin等^[13]根据磁学的fcc近邻反铁磁Ising模型^[22](这种模型可用于处理取向相变)提出的.1DDS的 K_3C_{60} 可看成由三种不同取向的畴组成^[16].畴与畴间有一些点缺陷(三维无序的 C_{60} 分子)^[13].如果每个畴有足够的大小,即点缺陷数目很小,能带色散可以通过SR-ARUPS沿[111]方向观察到.下面我们用这种模型分析图1至图3中导带结构随温度的变化.

定义序参量

$$f_o = \frac{N_o}{N_t} \quad (1)$$

和

$$f_d = \frac{N_d}{N_t}, \quad (2)$$

N_o 和 N_d 分别代表有序和无序分子数, N_t 为 K_3C_{60} 样品内总分子数.

根据Ising模型,分子的平均取向能为

$$U = \frac{J}{N_t} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j, \quad (3)$$

式中 J 为交换积分, σ_i 根据 i 位置分子的取向取值为 ± 1 .求和对所有近邻分子对进行.

在BDS畴内,每个分子有4个平行取向的近邻分子和8个垂直取向的近邻分子.每个分子对 U 的贡献为 $2J$ ($= \frac{8-4}{2} J$).而无序分子对取向能的贡献为零.因此(3)式可写为

$$U = 2f_o J = -2f_o |J|. \quad (4)$$

取向能 U 作为 $|J|/k_B T$ 的函数已由Binder^[22]给出.用200K作为相变点温度^[11,12],可以从文献[22]的图3得到 $|J|$ 的数值约为 $115k_B$.于是对应于150,190和220 K三个温度,从文献[22]的图3可得到 U 分别约为 $-1.96|J|$, $-1.86|J|$ 和 $-1.26|J|$.通过与(4)式对照,这些结果表明,在这三个温度下 f_o 的数值分别约为0.98,0.93和0.63.

上面的分析与图1、图2和图3符合得很好.在190 K,大约93%的分子在BDS畴内.畴的大小应接近150 K的情况.占总分子数7%的无序分子对ARUPS强度的贡献很小,不会使BDS的 K_3C_{60} 的子峰消失.因此,LUMO带的色散在图1中仍清晰可见.当温度高于相变点时,无序分子数大幅增加.近40%的无序分子将使BDS畴远小于190或150 K时的畴.这时即使仍存在布洛赫波,近40%的无序分子的ARUPS强度已足以使BDS的 K_3C_{60} 的子峰消失.因此,在图2中观察不到色散.

4 结 论

K_3C_{60} 发生在200 K的相变可由近邻反铁磁Ising模型描述.温度低于相变点时 C_{60} 分子基本都处在BDS畴内.温度高于相变点时,畴与畴之间无序分子数大幅增加.这一结果表明,需在不同的取向结构基础上研究 K_3C_{60} 在不同温度下的性质.

- [1] A. F. Hebard, R. C. Haddon, M. J. Rosseinsky, *Nature*, **350** (1991), 600.
- [2] O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **69** (1997), 575.
- [3] P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier, J. L. Matins, J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B47** (1993), 13843.
- [4] P. J. Benning, F. Stepniak, J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 9086.
- [5] M. Knuifer, M. Merkel, M. S. Golden, J. Fink, O. Gunnarsson, V. P. Antropov, *Phys. Rev.*, **B47** (1993), 13944.
- [6] S. C. Erwin, W. E. Pickett, *Science*, **254** (1991), 842.
- [7] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev.*, **B44** (1991), 11536.
- [8] J. L. Mtins, N. Troullier, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 1766.
- [9] I. Turek, J. Hafner, *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 14925.
- [10] Y. Yoshinari, H. Alloul, V. Brouet, G. Kriza, K. Holczer, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), 6155.
- [11] A. Goldoni, L. Sangaletti, F. Parmagiani, S. L. Friedmann, Z. X. Shen, M. Peloi, G. Comelli, G. Paolucci, *Phys. Rev.*, **B59** (1999), 16071.
- [12] Y. Yoshinari, H. Alloul, G. Kriza, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993), 2413.
- [13] I. I. Mazin, A. I. Liechtenstein, O. Gunnarsson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993), 4142.
- [14] G. Wang, S. S. Xie, W. Liu, Y. D. Yu, T. N. Zhao, N. Li, C. Q. Wang, C. S. Fu, Y. F. Zheng, S. F. Qian, Z. B. Zhang, *Acta Phys. Sin.*, **A3** (1994), 973 [in Chinese] [王刚、解思深、刘维、俞育德、赵铁男、李楠、王昌庆、傅春生、郑幼风、钱生法、张泽勃, *物理学报*, **43** (1994), 973].
- [15] H. N. Li, Y. B. Xu, J. H. Zhang, P. M. He, H. Y. Li, T. Q. Wu, S. N. Bao, *Progr. Natur. Sci.*, **11** (2001), 427.
- [16] H. N. Li, Y. B. Xu, S. N. Bao, H. Y. Li, P. M. He, J. H. Zhang, J. Wang, H. J. Qian, K. Ibrahim, F. Q. Liu, *Phys. Rev.*, **B61** (2000), 13256.
- [17] N. Laouini, O. K. Andersen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev.*, **B51** (1995), 17446.
- [18] O. Gunnarsson, S. Sapaty, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 3002.
- [19] L. Liu, V. H. Crespi, M. S. Fuhrer, A. Zetti, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995), 1637.
- [20] P. W. Stephenes, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczer, *Nature*, **351** (1991), 632.
- [21] R. Tycko, G. Dabbagh, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1912.
- [22] K. Binder, *Z. Phys.*, **B45** (1981), 61.

MECHANISM FOR THE ORIENTATIONAL PHASE TRANSITION OF K_3C_{60} *

LI HONG-NIAN^{1,2)} XU YA-BO¹⁾ BAO SHI-NING^{1,2)} LI HAI-YANG¹⁾ WU TAI-QUAN^{1,2)}

CHEN XIAO¹⁾ QIAN HAI-JIE³⁾ I. KURASH³⁾ LIU FENG-QIN³⁾

¹⁾(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China)

²⁾(Research Center of Micro-System , Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China)

³⁾(National Synchrotron Radiation Laboratory , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 8 May 2001)

ABSTRACT

Conduction band structure of K_3C_{60} single crystal films was studied at temperatures near 200 K. Band dispersions along the [111] direction could be observed at 190 K using synchrotron radiation photoemission spectra technique. When the sample temperature increased to 220 K , most subpeaks of the conduction band vanished and the dispersions could not be observed. This result coincides with the existence of an orientational phase transition occurring at 200 K. The fcc nearest-neighbor antiferromagnetic Ising model was adopted to analyze the temperature dependence of the band structure. The phase transition is due to the one-dimensional-disordered structure (1DDS) at lower temperatures , which turns to a mixture of bi-directional structure domains and disordered molecules at higher temperatures. The number of disordered molecules was deduced to be about 40 percent of the total molecules at 220 K.

Keywords : K_3C_{60} , orientational phase transition , mechanism

PACC : 7360T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074053) and by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. 100019).