

$K_3Ba_3C_{60}$ 在不同温度下的 Raman 光谱研究*

熊奕敏 孙 哲 陈仙辉

(中国科学技术大学结构分析开放实验室和物理系, 合肥 230026)

(2000 年 4 月 8 日收到, 2000 年 8 月 28 日收到修改稿)

研究了 $K_3Ba_3C_{60}$ 在不同温度下的 Raman 光谱, 发现 Raman 光谱随温度的变化发生有规律的变化. 随着温度的降低, 所有模的线宽和强度的变化情况与纯的 C_{60} 的情况明显不同. 径向 $A_g(2)$ 模的频率在 20K 到室温之间有一个反常大的向高频漂移 (9 cm^{-1}), 这表明在 C_{60} 分子和掺杂离子之间存在着轨道杂化. 另外 Raman 光谱中 $A_g(1)$ 模两个分量的相对强度随着温度的降低发生有规律的变化.

关键词: 高频漂移, 轨道杂化

PACC: 7470W, 3320F

1 引 言

自从 C_{60} 的研究开展以来, Raman 光谱就起了重要的作用. 当在 C_{60} 晶体或 C_{60} 膜中掺杂碱金属时, 分子内振动 $A_g(2)$ 模将会软化^[1-3]. 这个现象可以用来估算掺杂的碱金属离子的浓度. 通过分析线宽, Raman 散射谱被广泛的用于计算超导富勒烯中的电子-声子耦合常数 λ ^[3-6]. 结果表明超导态中的配对是由声子通过弱耦合形成的.

可以预料, 在从面心立方到简单立方的结构相变中 Raman 光谱会发生改变, 特别是与富勒烯中晶场对称性的改变有关联的模. 在 Raman 光谱的研究中, 人们已经对纯的 C_{60} 做了大量关于低温下 Raman 光谱变化方面的工作, 包括模的分裂, 分子内振动模的强度和频率的变化^[7-10]. 这些现象被认为是由于 ^{13}C 的同位素效应^[11]、样品的无序^[12] 以及晶场作用^[13] 引起的. 据 Van Loosdrecht 等人报道, 从面心立方到简单立方的相变温度附近发生了分子内部振动模的线宽和频率的不连续变化, 以及分子内部模的分裂和变窄. 另外, 出现了一些新的模^[7].

最近又报道了, 有形式上的 C_{60}^{9-} 电荷和半充满的 t_{1g} 带的 $K_3Ba_3C_{60}$ 相^[14]. 作为掺杂宿主, Ba_3C_{60} 是一种具有一半阳离子空位(A15 结构)的体心立方 A_6C_{60} 结构的空位有序衍生物. 三个碱金属阳离子被

掺入 Ba_3C_{60} 形成了与 A_6C_{60} 结构相同的一种阳离子无序的 $K_3Ba_3C_{60}$ 相. 具有半满的 t_{1g} 带的 $K_3Ba_3C_{60}$ 在 5.6K 超导, 与 A_3C_{60} 相的行为相反, 掺入大的阳离子导致 T_c 下降^[15].

本文测量了不同温度下 $K_3Ba_3C_{60}$ 的 Raman 光谱. 随着温度的降低, $A_g(2)$ 模增强, 并且在从室温到 20K 之间可以发现谱线频率有 9 cm^{-1} 的增大. 同时观察到 $A_g(1)$ 模为双峰, 在主峰的高频边有一个弱峰, 随着温度的降低, 两个峰的相对强度发生有规律的变化.

2 实 验

Ba_3C_{60} 样品是通过一定化学计量的 Ba 和 C_{60} 粉末反应合成的. 将混合后的粉末装在一个石英管中, 在大约 $2.7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 的高真空下密封, 然后在 550—600°C 下烧结三天. $K_3Ba_3C_{60}$ 的合成方法和将碱金属掺入纯的 C_{60} 的步骤相似. 将一块金属 K 和 Ba_3C_{60} 粉末放入一个石英管中, 在 $2.7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 的真空下密封, 然后在 250°C 下烧结三天. X 射线衍射分析用一个 4.5 kW 的转动钨阳极作为 X 射线源, 采用一个成像圆盘 (IP, MAC Science, DIP320 V) 作为探测器. X 射线衍射显示所有的样品都是单相, 这一点还可以从 Raman 光谱中的 $A_g(2)$ 模的单峰得到证实. 所有样品的准备工作均在一个高纯的氩气

* 国家自然科学基金资助的课题.

氛的手套箱中进行.

Raman 散射实验是使用 623.8 nm 波长的 He-Ne 激光束进行的,分辨率为 3 cm^{-1} . 为了得到好的 Raman 光谱,样品被研磨后加上 20 kgcm^{-2} 的压力压成片. 然后用银胶将样品装在一个封闭的低温恒温器内的冷探针上. 用液 He 制冷. 在大约 $1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 的真空下由 2K 到室温的温度范围内进行测量.

3 结果与讨论

图 1 显示 $K_3Ba_3C_{60}$ 多晶样品在不同温度下的 Raman 光谱. 在 1430.0 cm^{-1} 附近 $Ag(2)$ 模仅有一个峰,这说明样品是单相的,这和 X 射线衍射的结果一致. 随着温度的降低, $Ag(2)$ 模的频率单调的增

大. 可以看到在 295K 到 2K 之间 $Ag(2)$ 模的频率增大了 9 cm^{-1} , 而 $Ag(1)$ 模只增大了 3 cm^{-1} . 表 1 列出了 Raman 光谱在不同温度下各个峰的位置(ω) 和半峰宽(γ). 从图 1 中可以看出,高频模随着温度的降低除了频率有微小的增大之外没有其他的变化. 但是低频模随着温度的降低却有很大的变化,它们的频率和半峰宽都发生了变化. 低频部分还出现了一些新的模. 还有一点需要注意的是随着温度的降低,所有模的强度降低,半峰宽展宽. 这和纯的 C_{60} 的情况相反,在纯的 C_{60} 中,分子内部模随着温度的降低发生分裂、变窄,而且强度增大^[7,8]. 低频模的强度在 2K 时相对于 20K 时增强了,这和电子态有关,因为在 5.6K 时样品从金属态转变为超导态. 下面将仔细分析和讨论 Ag 模.

图 2 是径向 $Ag(1)$ 模频谱范围内不同温度下的

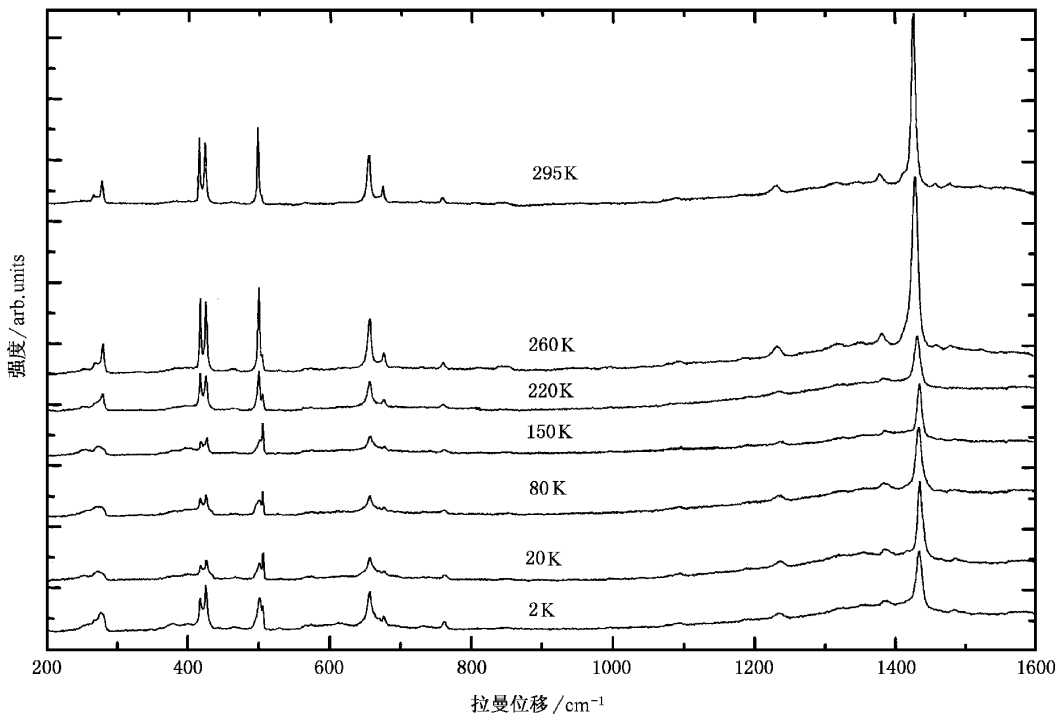


图 1 $K_3Ba_3C_{60}$ 在不同温度下的 Raman 光谱

Raman 光谱. 在 295K, 可以看见大约在 497.3 cm^{-1} 的位置有一个尖锐的峰; 在它的高频边有一个弱峰出现. 随着温度的降低, 处于大约 502.4 cm^{-1} 位置的弱峰的强度持续增强, 而 497.3 cm^{-1} 处的峰则减弱. 当 150 K 时高频峰的强度超过低频峰. 在从 20 K 到 150 K 的温度之间, 两个峰的相对强度几乎没有改变, 保持在 150 K 时的相对强度. 当温度降低到 2 K 时, 低频峰的强度又增强并且超过高频峰.

这和低频 H_g 模随温度变化的情况一致. 这应该和超导态的电子结构有关. 已经报道过, 在低温下, 纯的 C_{60} 的两个 Ag 模谱线分裂成两个峰, 在低温的简单立方晶体中这两个峰可以被分成 Ag 和 F_g 两个表象^[7,8]. 事实上在室温下 C_{60} 膜的 Raman 光谱中, 可以在 $Ag(1)$ 模的主峰的低频边看见一个非常弱的峰. 随着温度的降低, 弱的峰的强度增强^[10]. 这和我们在 $K_3Ba_3C_{60}$ 中观察到的一致. 在 $K_3Ba_3C_{60}$ 中, Ag

(1) 模两个峰也可分成 A_g 和 F_g 两个表象. 随着温度的降低, 两个峰的相对强度发生了变化. 在 220 K 低频峰的相对强度大于高频峰, 而在 150 K 高频峰的强度则超过低频峰. 这不能认为是由相变导致的, 因为在 $K_3Ba_3C_{60}$ 中通过 X 射线衍射的方法没有发现相变. 在室温范围, 人们在 C_{60} 单晶样品的光谱中可以观察到 $A_g(2)$ 模仅在大约 1468 cm^{-1} 处有一个

表 1 不同温度下 $K_3Ba_3C_{60}$ Raman 光谱各个模的位置和线宽

I_h Mode	2K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})	20K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})	80K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})	150K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})	220K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})	260K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})	295K $\omega(\gamma)$ (cm^{-1})
$A_g(1)$	500.5(6.8)	500.1(7.5)	499.8(11.1)	500.2(5.0)	498.8(3.6)	498.8(2.7)	497.3(2.4)
	505.6(2.8)	505.7(1.3)	505.4(2.3)	504.8(1.6)	504.7(1.9)	504.0(2.1)	502.4(2.1)
$A_g(2)$	1433.4(9.2)	1434.5(7.6)	1432.7(9.1)	1433.0(7.3)	1430.5(9.1)	1427.4(9.2)	1425.7(6.6)
$H_g(1)$	234.8(17.1)						235.6(15.0)
	255.8(14.4)	251.3(24.8)	255.5(29.8)	251.9(20.6)	249.6(15.2)	2500.8(27.9)	249.4(10.3)
	268.9(10.8)				271.1(14.3)	269.1(9.8)	266.4(9.8)
	277.3(6.9)	273.1(13.5)	273.5(16.8)	273.3(12.6)	277.8(3.7)	278.1(3.7)	276.4(3.3)
$H_g(2)$	378.8(16.0)	377.4(17.6)	377.8(20.7)	378.2(20.7)	382.8(23.6)	380.6(12.3)	
	399.7(22.9)	400.8(21.8)	401.1(30.2)	399.5(23.8)	399.8(17.2)	399.9(10.2)	
	417.7(5.0)	418.1(5.6)	417.3(4.7)	418.3(4.9)	416.3(3.6)	416.5(2.8)	414.9(2.3)
	425.4(4.2)	425.9(5.1)	425.3(4.1)	425.7(3.8)	424.6(4.3)	424.4(2.1)	422.9(2.8)
$H_g(3)$	655.9(8.8)	656.1(10.4)	655.7(10.0)	655.9(9.8)	655.0(8.0)	654.8(6.0)	653.5(5.4)
	675.5(6.9)	673.2(18.1)	674.8(12.0)	673.4(34.6)	674.8(6.9)	674.7(6.4)	673.3(4.6)
$H_g(4)$	761.0(4.2)	761.9(7.3)	760.7(8.5)	760.0(6.2)	758.2(6.9)	759.1(4.7)	757.7(3.7)
$H_g(5)$	1090.4(6.8)	1093.1(9.8)	1090.0(19.3)	1090.1(13.2)	1089.8(14.6)	1092.4(21.9)	1086.2(13.3)
$H_g(6)$	1187.6(15.8)	1189.2(13.0)	1188.5(16.4)	1190.7(15.5)	1189.8(9.0)	1185.6(17.8)	1184.1(15.4)
	1233.8(14.4)	1234.9(15.1)	1233.0(12.6)	1235.0(11.1)	1232.2(10.8)	1230.6(13.6)	1229.0(12.2)
$H_g(7)$	1318.8(19.8)	1319.3(20.9)	1316.8(8.2)	1322.8(16.6)	1317.8(18.1)	1316.3(9.4)	1314.6(19.9)
	1385.3(11.9)	1387.6(13.0)	1384.1(15.6)	1384.1(3.7)	1384.9(11.8)	1380.5(9.6)	1377.3(8.0)
$H_g(8)$	1484.7(8.8)	1486.2(8.1)	1483.4(16.6)	1484.1(6.0)		1478.8(12.2)	1476.9(7.7)

变化. 可以看出随着温度的降低 A_g 模的频率增大. 可以看到在 20 K 到室温之间随着温度的降低 $A_g(1)$ 模和 $A_g(2)$ 模的频率分别增大了大约 3 cm^{-1} 和 9 cm^{-1} . 温度对频率的影响一般情况下可以分成两个效应: 一个是纯温度效应; 一个是纯体积效应即由体积变化引起力常数的改变而导致频率变化的效应. 我们可由数学知识得出在压力及其他条件不变的情况下:

$$\frac{d\omega}{dT} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial\omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right),$$

体积热膨胀系数 β 按定义 $\beta = V^{-1}(\partial V/\partial T)$ 将上式用 β 表示. 这可以得到

$$\frac{d\omega}{dT} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V + \beta V \left(\frac{\partial\omega}{\partial V}\right)_T,$$

其中 β 为体积热膨胀系数 ($\beta = V^{-1}(\partial V/\partial T)$), V 为体积. 式中第一部分表示纯的温度效应, 第二部分是体积变化所引起的效应. 这两个效应在本实验中

单峰. 当温度降低时, 在主峰的高频边出现了两个峰. 这两个峰不是在一个温度突然出现的, 它们的强度是逐渐增强的^[16]. 按照上面的分析: 随着温度的降低, $A_g(1)$ 模两个峰的相对强度发生有规律的变化. 这种强度变化不是由于相变导致的. 具体是什么机制导致弱峰的强化还不清楚.

图 3 是两个 A_g 模的 Raman 光谱频率随温度的

是无法具体区分开的. A_g 模频率的向高频漂移量随着温度的降低而单调地增大. 相似的性质在纯的 C_{60} 中也观察到了, 它的 $A_g(2)$ 模频率在一级相变 250 K 处突然有大约 6 cm^{-1} 的变化^[7,8]. Matus 和 Kuzmany 指出由于以下两点这个 6 cm^{-1} 大的频率改变是很难理解的: 1) 压力和温度对于晶格常数的众所周知的合理的影响^[17,18] 以及 2) 径向模的频率变化的压力系数^[19]. 已经报道的有关压力系数值是 $4.9\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, 这样产生的在从 0 K 到室温范围内等效的体积效应的总的频率漂移大约是 1 cm^{-1} . 由于压强增加导致体积的减小, 这个 1 cm^{-1} 的漂移可以认为是在 0 K 到室温范围内由体积效应引起的频率漂移的大小. 这表明我们观察到的频率漂移范围就是富勒烯分子内部模真正的频率漂移范围. 然而已经有一些实验小组报道了, 在从室温到 40 K 之间 $A_g(2)$ 模只有一个 $1-2\text{ cm}^{-1}$ 的小的频率变化, 而且在相变温度处频率没有明显的增大^[16,20]. 这说明在

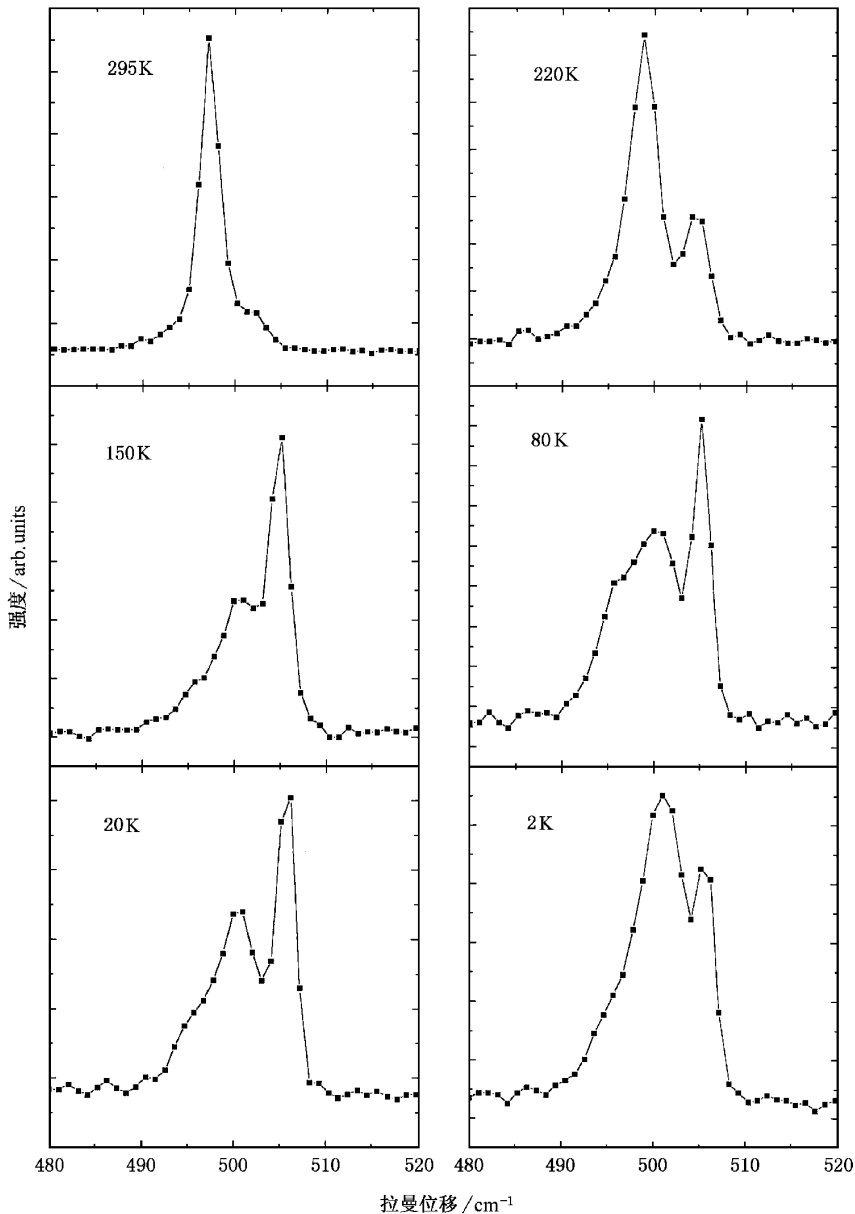


图2 不同温度下径向 Ag 模频谱范围的 Raman 光谱

室温到 40 K 之间由温度效应引起的频率的变化很小. 因此在 $K_3Ba_3C_{60}$ 中在室温到 20 K 之间由温度效应和体积效应引起的总的 $Ag(2)$ 模频率的增大为 $2-3\text{ cm}^{-1}$, 而我们观察到的实际的频率增大为 9 cm^{-1} . 在 $K_3Ba_3C_{60}$ 当中除了体积随着温度的降低而减小和温度效应之外, 还有一个可以想象出的使 $Ag(2)$ 模的频率增大的原因. 众所周知, 在碱土金属掺杂的 C_{60} 中存在着碱土金属原子轨道和 C_{60} 的 π 轨道之间的轨道杂化. Raman 光谱表明, 在 $K_3Ba_3C_{60}$ 当中存在着相似的轨道杂化^[21]. 轨道杂化随着温度的降低而变强导致电荷转移的减少. 本文中, $K_3Ba_3C_{60}$ 的 $Ag(2)$ 模由轨道杂化所产生频率的增大

为 $6-7\text{ cm}^{-1}$. 因此在 $K_3Ba_3C_{60}$ 中 $Ag(2)$ 模的频率随温度降低而增大的效应要比没有轨道杂化的纯的 C_{60} 和碱金属掺杂的 C_{60} 的要大. 据报道, 随着温度的变化分子内部模的频率只有一个微小的改变, 在碱金属掺杂的 C_{60} 当中所有的 Ag 模随着温度在 300 K 到 20 K 之间改变都有 $1-2\text{ cm}^{-1}$ 的微小的硬化^[4,9]. 这更进一步证明了随着温度的降低轨道杂化对 $Ag(2)$ 模变化的影响是明显的. 还有一点是值得指出的, 在我们的实验中当温度冷却到 $T_c = 5.6\text{ K}$ 以下时所有的 Ag 模都有一个微小的软化, 我们可以观察到在从 20 K 到 2 K 之间 $Ag(2)$ 模的频率降低了 1 cm^{-1} . 在 Rb_3C_{60} 中也有相似的现象. 这说明

这种现象可以认为是和超导转变有关.

我们的实验结果除了出现几条新的谱线之外和纯的 C_{60} 的情况形成强烈对比. 在纯的 C_{60} 当中分子内部模随着温度的降低而分裂、变窄. 特别是当温度降到室温以下时, C_{60} 分子内部模的 Raman 光谱散射强度迅速地增大. 简单立方相径向模的 Raman 光谱强度的相应地迅速增强是因为切向附近的 C_{60} 分

子之间库仑相互作用更有效的调制作用引起的^[10]. 相反地, 在 $K_3Ba_3C_{60}$ 当中, 随着温度的降低低频模的频率持续地降低而且分子内部模有轻微地展宽. 这和碱金属掺杂的 C_{60} 中的情况不同, 在碱金属掺杂的 C_{60} 中 Raman 光谱在 300 K 到 15 K 之间表现出对温度很小的依赖关系^[4]. 为什么在 $K_3Ba_3C_{60}$ 当中会有这么强的依赖关系我们还不清楚. 这应该和

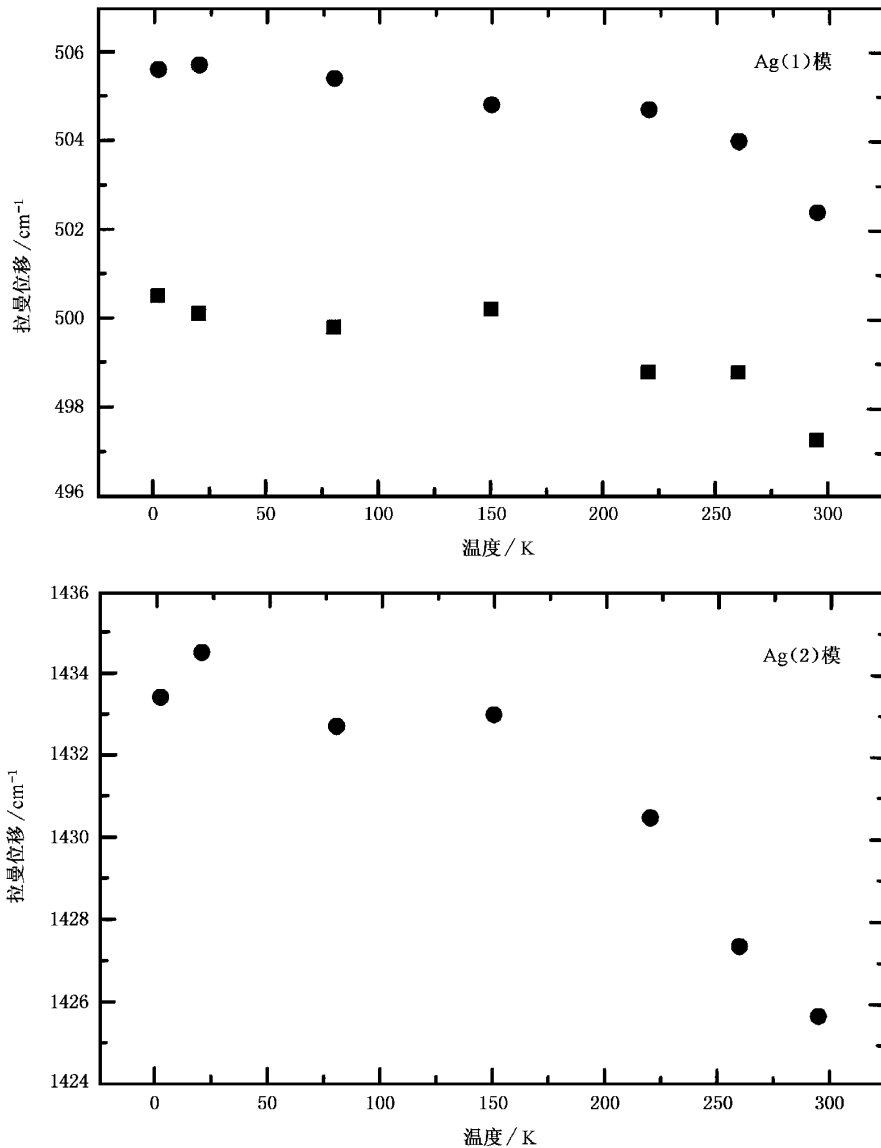


图 3 两个 Ag 模的 Raman 漂移随温度的变化

C_{60} 分子与掺杂材料原子之间的轨道杂化有关.

4 结 论

我们研究了 $K_3Ba_3C_{60}$ 多晶在不同温度下的 Raman 光谱, 发现了 Raman 光谱随着温度有规律地变

化. 和纯的 C_{60} 的情况截然相反, 随着温度的降低, 低频模的强度降低, 而所有模的线宽增加. 所有模的频率都持续地向高频方向漂移. 这是由于温度效应和体积随温度降低而减小导致力常数的增大引起的. 径向 Ag(2) 模反常大的向高频漂移 (9 cm^{-1}) 表明在 C_{60} 分子和掺杂离子之间存在着轨道杂化. 在

低温下可以看见一对 $A_g(1)$ 模的峰, 随着温度的降低, 两个峰的相对强度有规律地变化. 另外, 在超导

转变温度处可以观察到 Raman 光谱的强度和线宽的变化.

- [1] S. J. Duclos , R. C. Haddon , S. Glarum , A. F. Hebard , K. B. Lyons *Science* **254**(1991) ,1625.
- [2] T. Pichler , M. Matus , J. Küti H. Kuzmany , *Phys. Rev.* , **B45** (1992) ,13 841.
- [3] M. G. Mitch , S. J. Chase , J. S. Lannin , *Phys. Rev. Lett.* , **68** (1992) ,833.
- [4] P. Zhou , K. A. Wang , P. C. Eklund , G. Dresselhaus , M. S. Dresselhaus , *Phys. Rev.* , **B48**(1993) ,8412.
- [5] J. Winter , H. Kuzmany , *Phys. Rev.* , **B53**(1996) ,655.
- [6] X. H. Chen , S. Taga , Y. Iwasa , *Phys. Rev.* , **B60**(1999) ,4351.
- [7] P. H. M. Van Loosdrecht , P. J. M. van Bentum , G. Meijer , *Phys. Rev. Lett.* , **68**(1992) ,1176.
- [8] M. Matus , H. Kuzmany , *Appl. Phys.* , **A56**(1993) ,241.
- [9] M. K. Kelly , C. Thomsen , *Phys. Rev.* , **B50**(1994) ,18 572.
- [10] V. G. Hadjiev , P. M. Rafterov , H. Jantoljak , C. Thomsen , M. K. Kelly , *Phys. Rev.* , **B56**(1997) ,2495.
- [11] Z. H. Dong , P. Zhou , J. M. Holden , P. C. Eklund , M. S. Dresselhaus , G. Dresselhaus , *Phys. Rev.* , **B48**(1993) ,2862.
- [12] S. P. Love , D. McBranch , M. Salkolka , N. V. Coppa , J. M. Robinson , B. I. Swanson , A. R. Bishop , *Chem. Phys. Lett.* , **225** (1994) ,170.
- [13] W. I. F. David , R. M. Ibberson , T. J. S. Dennis , J. P. Hare , K. Prassides , *Europhys. Lett.* , **18**(1992) ,219.
- [14] Y. Iwasa , H. Hayashi , T. Furudate , T. Mitani , *Phys. Rev.* , **B54**(1996) ,14 960.
- [15] Y. Iwasa , M. Kawaguchi , H. Iwasaki , T. Mitani , N. Wada , T. Hasegawa , *Phys. Rev.* , **B57**(1998) ,13 395.
- [16] Y. Hamanaka , M. Morimoto , S. Nakashima , M. Handyo , *J. Phys. : Condens. Matter* , **7**(1995) ,9913.
- [17] V. K. Dolganov , O. V. Zharikov , I. N. Kremenskaja , K. P. Meletov , Y. A. Ossipyan , *Solid State Commun.* , **83**(1992) ,63.
- [18] J. E. Fischer , P. A. Heiney , A. R. McGhie , W. J. Romanow , A. M. Denenstein , J. P. Jr McCauley , A. B. Smith , *Science* , **252** (1992) ,1288.
- [19] S. H. Tolbert , A. P. Alivisatos , H. E. Lorenzana , M. B. Kruger , R. Jeanloz , *Chem. Phys. Lett.* , **188**(1992) ,163.
- [20] F. Brocard , Z. Hricha , F. Rachdi , A. Zahab , J. L. Sauvajol , *Solid State Commun.* , **92**(1994) ,281.
- [21] X. H. Chen , T. Takenobu , T. Muro , H. Fudo , Y. Iwasa , *Phys. Rev.* , **B60**(1999) at press.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF RAMAN SCATTERING IN $K_3Ba_3C_{60}$ *

XIONG YI-MIN SUN ZHE CHEN XIAN-HUI

(Structural Research Laboratory and Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 8 April 2000 ; revised manuscript received 28 August 2000)

ABSTRACT

Raman spectra at different temperatures are reported for $K_3Ba_3C_{60}$. A systematic change of the Raman spectra with temperature is observed. The development of the linewidth and intensity for all modes with temperature is in sharp contrast to the case for pure C_{60} . An anomalously large up-shift of 9 cm^{-1} between 20 K and room temperature for the pinch $A_g(2)$ mode suggests the existence of hybridization between the C_{60} molecules and the intercalants. The relative intensity of the doublet of $A_g(1)$ systemically changes with decreasing temperature.

Keywords : up-shift , hybridization

PACC : 7470W , 3320F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.