

Rb 掺杂 C_{60} 单晶的相衍变和电子态^{*}

李宏年

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2003 年 4 月 1 日收到 2003 年 6 月 13 日收到修改稿)

在 C_{60} 单晶超高真空解理面上制备 C_{60} 的 Rb 填隙化合物薄膜. 用同步辐射光电子能谱研究了相衍变过程. 观察到对应于固溶相、 Rb_1C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的电子态密度分布. 当数纳米厚 Rb_3C_{60} 薄膜在 C_{60} 单晶(111)解理面形成后, 室温条件下进一步沉积 Rb 至样品表面不产生 fcc 到 bet 或 bcc 结构相变. C_{60} 分子的大尺寸提供了表面填隙位置使得样品表面形成 Rb_4C_{60} 和 Rb_5C_{60} 吸附相. 价带电子能谱结果表明这两种表面相为金属性. Rb 3d 芯态电子能谱测量进一步证实了表面 Rb_4C_{60} 和 Rb_5C_{60} 吸附相的存在.

关键词: 金属性 Rb_4C_{60} 和 Rb_5C_{60} 吸附相, C_{60} 单晶, 相衍变, 同步辐射光电子能谱

PACC: 7360T, 7120F

1. 引言

用适量碱金属掺杂形成的金属性 A_3C_{60} 为转变温度最高的三维有机超导体^[1,2]. 低掺杂可形成固溶相或半导体性质的 A_1C_{60} . 而过掺杂将导致结构相变. 样品从面心立方(fcc)结构转变为体心四方(bet) A_4C_{60} 或体心立方(bcc) A_6C_{60} . 后两种结构的样品和 A_1C_{60} 一样为半导体. 以上这些结果是在对多晶薄膜的大量研究中发现的. 对于 K_xC_{60} ($0 \leq x \leq 6$), 文献中已报道两个较为系统的关于相衍变的价带光电子能谱研究^[3,4]. 对于 Rb 掺杂的 C_{60} 的相衍变, Poirier 等^[5,6]用芯态光电子能谱进行了研究. 但对价带很详细的研究未见报道. 根据文献中分散的研究结果推测, Rb_xC_{60} 的价带衍变应类似于 K_xC_{60} . 但 Rb_1C_{60} 是室温下稳定的相, 而 K_1C_{60} 一般认为不存在. 因而研究 Rb_xC_{60} 能了解更细致的相衍变过程.

此外, 本文在 C_{60} 单晶表面制备厚度为几个纳米的 Rb_xC_{60} 单晶薄膜样品. 这种制备 A_xC_{60} 的方法除本工作^[7,8]外未见其他报道. 有可能发现在多晶样品中不可能观察到的新现象. 确实, 本文将揭示出在多晶

样品中极易发生的 fcc 到 bet 或 bcc 相变在本文的样品上不能发生(起码室温条件下如此). 过掺杂将导致一些表面吸附相的出现. 了解和认识这些吸附相对于 A_xC_{60} 的物理性质及 C_{60} 晶体的实际应用具有重要意义.

2. 实 验

大尺寸 C_{60} 单晶^[9,10]在超高真空条件下解理. 得到面积大于 $4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的平整的(111)面. 更详细的实验细节已在文献[7]和[11]中说明. 扫描隧道显微镜(STM)^[8]和原子力显微镜(AFM)^[12]图像表明样品表面为分子水平的有序. 解理后单晶的厚度约 2 mm. 经充分除气的 Rb 蒸发源(意大利 SAES 公司制品)距样品表面约 10 cm. 通过控制流经蒸发源的电流和蒸发时间, 可在样品表面附近的几层或几十层范围内形成 Rb 掺杂的多种 C_{60} 相. 光电子能谱(PES)原位测量. 本底真空 $\sim 2 \times 10^{-10}$ mbar(1 bar = 10^5 Pa). 入射光子引自北京同步辐射装置的 4B9B 束线. 一个球形能量分析器用于探测样品法向发射的光电子. 总的能量分辨率对于价带和芯态测量分别为 0.1 eV 和 ~ 1.0 eV.

^{*} 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)和北京正负电子对撞机同步辐射实验室资助的课题.

[†]E-mail: phylihn@public.zju.edu.cn

3. 实验结果及讨论

3.1. Rb_xC₆₀ (0 ≤ x ≤ 3) 价带衍变

图 1 给出在 Rb 掺杂过程中 C₆₀ 价带的衍变. 图中所有曲线的强度已按入射光子通量归一化. 最上

面一条谱线为纯 C₆₀ 单晶的 PES 谱线. 从曲线 2 到曲线 21, 流经 Rb 蒸发源的电流固定在 4.5 A (低于这个数值, 蒸发源内的 Rb 原子就几乎出不来了). 如此之小的电流保证了室温条件下扩散速率不会很低于沉积速率(起码在掺杂的初始阶段). 每一次的 Rb 沉积时间为 10 min, 接着进行 PES 测量.

只需很少量的 Rb 掺杂, 所有 PES 峰都向高结

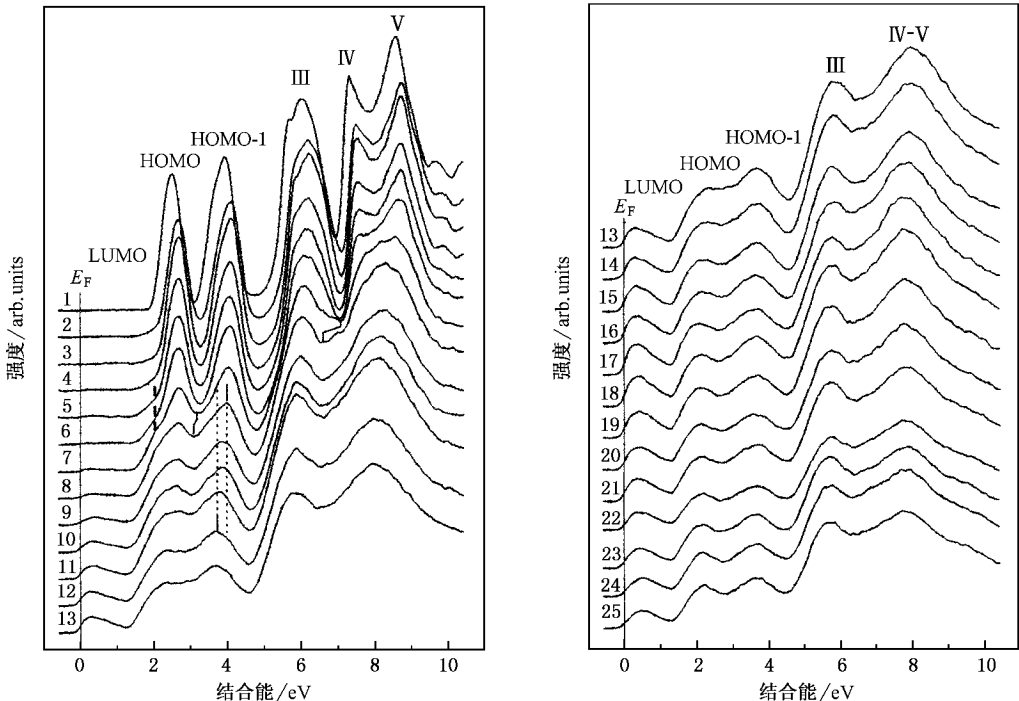


图 1 Rb 掺杂 C₆₀ 单晶法向发射的同步辐射角分辨光电子能谱(入射光子能量为 21.0 eV. 流经 Rb 蒸发源的电流对于最后四条谱线分别为 5.0 A 5.3 A 5.3 A 和 5.5 A (从曲线 22 到曲线 25), 对于其余谱线均为 4.5 A)

合能方向移动了约 ~0.2 eV. 这是因为 Rb 5s 电子迁移到 C₆₀ 最低未占据分子轨道(LUMO)导出的能带上, 费米能级(E_F)发生了相应的移动. 四次沉积后, 在曲线 5 中可以清晰地看到位于 ~2.0 eV 处的一个肩峰. 与此同时, 图中分别标为 IV 和 V 的两个峰开始合并. 电子态的这些变化表明 Rb₁C₆₀ 相开始形成. 从曲线 7 到曲线 8, 最高占据态分子轨道(HOMO)-1 导出的能带以及已合并在一起的 IV - V 峰突然变宽, 而 HOMO 带及标为 III 的峰突然变窄. 这表明样品表面(曲线 8)已主要为 Rb₁C₆₀(可近似地认为掺杂量略多一些的曲线 9 表征了 Rb₁C₆₀ 相). 从曲线 8 到曲线 12, HOMO-1 峰连续地向 E_F 移动, 在 E_F 处的谱强度逐渐增加. 这表明样品内 Rb₃C₆₀ 相形成并且所占比例逐渐增加. HOMO-1 峰位从曲线 13 开始不再

移动, LUMO/HOMO 峰高之比 ~1/3. 这表明 Rb₃C₆₀ 单晶薄膜已形成. 曲线 13 对应于 Rb₃C₆₀ 相进一步用 Rb 3d 芯态 PES 测量作了验证(见下文). 样品表面 Rb₃C₆₀ 薄膜的厚度通过石英晶振测量及 Rb₃C₆₀ 内 Rb 和 C₆₀ 的配比估计约为 5.0 nm(用另一块样品确定出 C₆₀ 和 Rb₃C₆₀ 的相界面在 ~400 K 温度以下稳定. 用本文方法制备出的样品的 PES 谱线可在室温条件下保持数十小时不变).

图 1 中掺杂量较低时 LUMO 带的强度很低. 为清晰地看出 LUMO 带的衍变过程, 图 2 给出按曲线 13 的高度归一化的前 12 次掺杂的电子态密度分布(结合能小于 2.0 eV 的部分). 文献中报道的关于低掺杂(包括掺 K 和掺 Rb)情况下 LUMO 带的各种形状在图 2 中都能观察到. 比如平台状^[3,4](曲线 4 和

曲线 6) 或存在两个分别位于 ~ 0.3 eV 和 ~ 1.0 eV 的子峰^[13] (曲线 3 和 7). 作者认为这些峰形都代表了固溶相. 固溶相可能并没有一个固定的峰形. 因为样品内 fcc 结构的填隙空位还很多, Rb 离子可能还在空隙间跳动. 曲线 9 在费米能级处也有不小的强度. 但这并不表明 Rb_1C_{60} 为导体 (电导率测量已证实 Rb_1C_{60} 为半导体). Benning 等^[14] 在 $\text{Rb}_{0.7}\text{C}_{60}$ 样品上也观察到费米能级处的光电子发射. 本文和文献 [14] 这两个独立的实验结果表明 Rb_1C_{60} 费米能级处的电子态为 Anderson 局域化态.

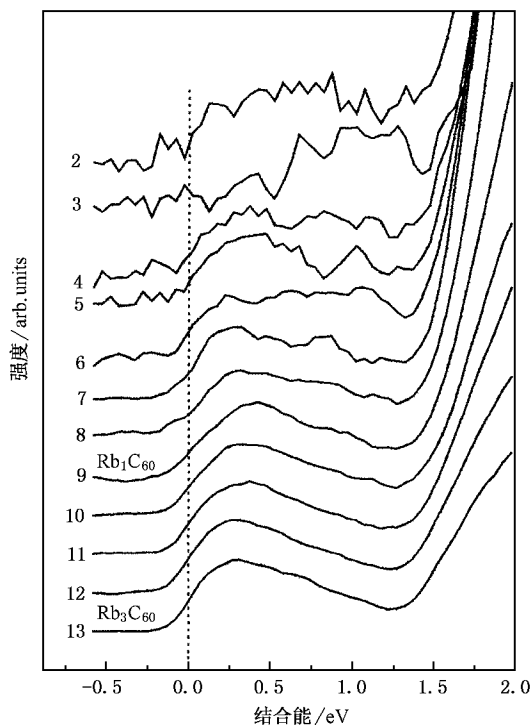


图 2 前 12 次掺杂过程中 LUMO 带的衍变

3.2. 表面 Rb_4C_{60} 和 Rb_5C_{60} 吸附相

对于多晶样品, 进一步沉积碱金属原子到样品表面将导致从 fcc 到 bcc (A_4C_{60}) 或 bcc (A_6C_{60}) 的结构相变^[14-17]. LUMO 带的 PES 谱线将变成较窄的 Gauss 型曲线, 峰位处于 ~ 0.5 eV (对于 A_4C_{60}) 或 ~ 0.7 eV (对于 A_6C_{60}). 同时费米能级处的谱强度减小到几乎为零, HOMO 和 HOMO-1 带向高结合能方向移动^[14-17]. 然而, 从多晶样品上观察到的这些结果在图 1 中没有出现. 图 1 显示从曲线 13 到曲线 18 LUMO 峰强度增加, HOMO 和 HOMO-1 的位置不变, 费米能级处的谱强度并未减小, LUMO 的宽度也没有减小.

因为曲线 18 中 LUMO/HOMO 高度之比接近 60%, 所以从曲线 13 到曲线 18 LUMO 峰强的增大不是由于样品表面 Rb_3C_{60} 的成分逐渐增加所致. 对于 Rb_3C_{60} 或 K_3C_{60} , 大量文献报道的 LUMO/HOMO 高度之比从未超过 $1/3$ ^[18-20]. 此外, 即使假设曲线 18 才是 Rb_3C_{60} 的 PES 谱线, 进一步沉积 Rb 原子到样品表面也没有观察到出现 Rb_4C_{60} 或 Rb_6C_{60} 的证据 (图 1 中最后几次掺杂过程中, 通过蒸发源的电流已大幅增加, 最后达到 5.5 A). 实际情况是, 从曲线 19 开始, 所有谱峰的强度同时减弱, 这表明 Rb 的掺杂在曲线 18 已达到饱和, 更多的 Rb 原子沉积在样品表面形成了 Rb 团簇或薄膜.

根据图 1 的实验结果, 可以得出 2 个论断. 第一, 室温条件下 bct 结构 Rb_4C_{60} 和 bcc 结构 Rb_6C_{60} 不能在 C_{60} 单晶表面形成. 第二, 存在新的电子结构. 在这种结构里 LUMO 带在费米能级处有明显的光电子发射, 并且 LUMO/HOMO 峰强之比比文献报道的 A_3C_{60} 的相应比值大得多.

考虑到本文样品的基质材料为毫米量级的单晶, 第一个论断是容易理解的. Rb_1C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的晶体结构和纯 C_{60} 一样 (fcc), 因而很容易形成. 而形成 Rb_4C_{60} 或 Rb_6C_{60} 需要发生结构相变^[21, 22]. 在本工作中, Rb_3C_{60} 样品是厚度为几个纳米、面积为几十平方毫米的单晶薄膜, 其下面是厚度几个毫米的 fcc 结构的 C_{60} 单晶, 这种类型的样品使得结构相变不能发生.

第二个论断的理解及其意义较复杂. 它提出了这样一个问题: 曲线 18 的 PES 谱线表示什么相? 下面将定量分析图 1 中谱线的 LUMO 峰的积分强度 (谱线面积), 并提出了与谱线强度对应的表面原子结构. 这种表面原子结构得到了 Rb 3d 芯能级 PES 测量的进一步证实.

LUMO 峰和 HOMO, HOMO-1 联合峰强之比对于图 1 从曲线 13 至曲线 18 分别为 10.0%, 11.0%, 14.0%, 16.0%, 17.5% 和 17.5%. 图 3 以曲线 13 和曲线 17 为例示出确定这些比率的方法. 尽管样品中不存在 bct Rb_4C_{60} 和 bcc Rb_6C_{60} , 从这些比率可看出有多于 3 个电子占据了 C_{60} 的 LUMO 能带. 最高的面积比率 17.5 (曲线 17 和 18) 对应于 Rb_5C_{60} (一种以前未发现的表面吸附相, 见下文) 而不是 Rb_6C_{60} , 因为曲线 17 或曲线 18 的面积比率近似为 Rb_3C_{60} (曲线 13) 的 $5/3$ 倍而不是 $6/3$ 倍.

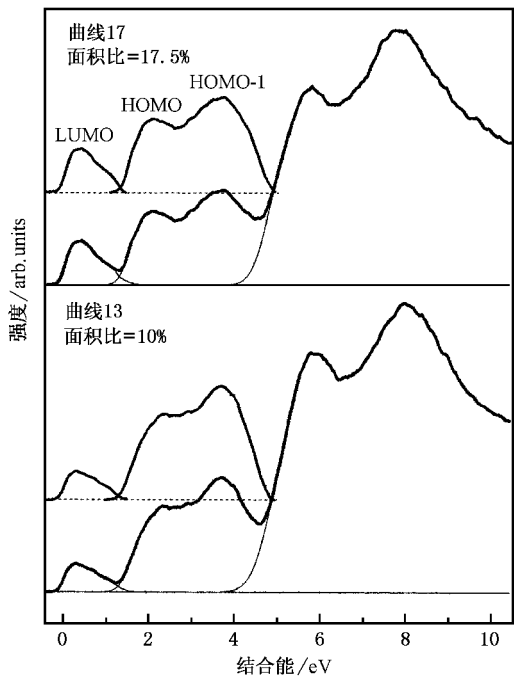


图3 LUMO 峰和联合 HOMO ,HOMO-1 峰强度之比的确定 (图中谱线之间的重合部分用 Gauss 型曲线外推求得,并用细线表示.通过将图中细线调节到明显不合适的位置估计出得到的面积比率的不确定量小于 5%.扣除重叠部分后的谱峰显示在虚线上方)

从 fcc 晶体结构以及上述比率的变化可推测 Rb_3C_{60} 单晶薄膜在进一步沉积 Rb 的状况下表面的原子结构变化.由于实验过程中每一次沉积 Rb 的通量很小,在 Rb_3C_{60} 单晶薄膜(曲线 13)中所有 Rb 离子应该处于最表面一层((111)晶面) C_{60} 分子之下.多于 3 个电子占据 LUMO 带揭示出有额外的 Rb 原子将其 5s 提供给 C_{60} .这些额外的 Rb 必定处于样品表面.图 4(a)画出 fcc Rb_3C_{60} 的晶胞.在两个相邻的 C_{60} (111)面之间的 Rb 离子分布在平行于(111)面的三个等距离的平面上.沿着[111]方向观察,Rb 离子相对于 C_{60} 分子的位置显示在图 4(b)中.图 4(c)示出 Rb 离子和下面一个(111)面的垂直距离.从图中看出,在样品最外层的 C_{60} 分子平面以上有多余的空隙(假设图 4(a)中下面一个(111)面代表本文的样品表面,上面的(111)面代表被解理掉的面).由于 C_{60} 分子的大尺寸,Rb 离子可以稳定地占据这些表面填隙位置. Rb_3C_{60} 形成后,进一步沉积到样品表面的 Rb 原子将首先占据表面四面体位置(对应于图 4 黑色圆圈表示的位置),其 5s 电子转移到 C_{60} 的 LUMO 带上.由于表面层每个 C_{60} 分子得到 4 个 Rb 原子

提供的 5s 电子,将这种存在于样品表面的吸附相叫做“表面 Rb_4C_{60} ”(S- Rb_4C_{60})以区别于 bct 结构的体相 Rb_4C_{60} .当表面八面体填隙位(图中阴影圆表示的位置)被 Rb 填充,便得到 S- Rb_5C_{60} .尽管在体材料(包括一定厚度的薄膜)中不存在 Rb_5C_{60} (即每个 C_{60} 分子得到 5 个 Rb 原子提供的 s 电子),图 4 表明 Rb_5C_{60} 作为吸附相可能在 C_{60} 单晶表面存在.其原因是 C_{60} 分子的大尺寸及很大的晶格常数可以提供相应的填隙位置(C_{60} 和 Rb^+ 的直径分别为 0.71 nm 和 0.149 nm).通过简单的考虑,不存在 S- Rb_6C_{60} .因为在没有另一层 C_{60} 分子平面限制的情况下,Rb 离子不可能稳定地布居在图 4(c)中空心圆表示的那些位置.更多的 Rb 沉积在样品的表面将形成 Rb 团簇或薄膜,使得样品的 PES 信号强度减弱,正如图 1 中曲线 18 以后的谱线所示.由于光电子能谱只能探测到 C_{60} 固体的最上面一个分子层发射的光电子^[23,24],上面所讨论的表面原子结构和电子态的变化都能在 PES 中得到体现,即图 1 的结果.

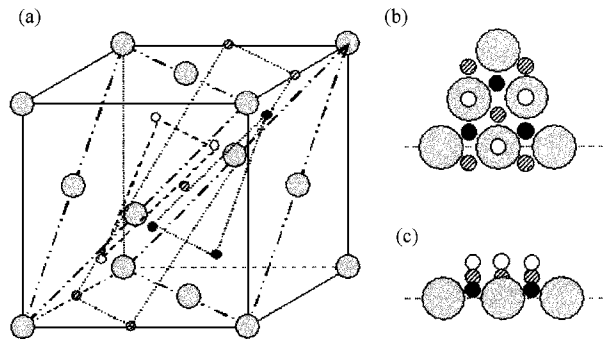


图4 Rb_3C_{60} , S- Rb_4C_{60} 和 S- Rb_5C_{60} 的原子结构.(a)体相 Rb_3C_{60} 的晶胞.两个点画线连接的平面表示这个晶胞内的两个(111)面.空心和黑色圆表示占据四面体填隙位置的 Rb 离子,阴影圆表示占据八面体填隙位置的 Rb 离子.为使结构清楚,图中 C_{60} 分子和 Rb 离子的尺寸没有画成正比于它们的实际大小.(b)沿[111]方向观察,Rb 离子相对(a)较低的(111)面的位置.水平的虚线表示(a)下底面的对角线.(c)为(b)的侧视图.图中水平虚线表示(a)中较低的(111)面.将(c)中的(111)面看成本文样品的表面,那么灰色(C_{60})和黑色圆就表示 S- Rb_4C_{60} 的原子结构.灰色、黑色和阴影圆表示了 S- Rb_5C_{60} 的原子结构.(b)和(c)中 C_{60} 和 Rb 离子的尺寸以及它们之间的相对距离正比于它们的实际大小(晶格常数为 1.41 nm, C_{60} 分子直径为 0.71 nm,Rb 离子直径为 0.149 nm)以显示出 Rb 离子能够稳定布居于表面填隙位置

为了进一步证实前面根据价带电子态密度研究得出的存在 S- Rb_4C_{60} 和 S- Rb_5C_{60} 的结论,在实验中还

对某些掺杂阶段的 Rb 3d 芯态作了测量(在我们的实验装置中 ,角分辨价带 PES 和角积分芯态 PES 模式可方便地相互转换).图 5 给出对应于图 1 中曲线 13 ,15 和 18 的芯态测量结果. 图 5(a)和 Poirier 等^[5,6]报道的 Rb_3C_{60} 结果几乎一样 ,因而在 3.1 节中根据价带 PES 衍变将图 1 中曲线 13 确定为 Rb_3C_{60} 的 PES 谱线是没有疑问的. 进一步沉积 Rb ,图 5(b)中 T 峰 对应于占据四面体填隙位的 Rb 相对于图 5 (a)增强. 同时 ,T 和 O (后者代表八面体填隙位置) 重叠峰强度减弱. 值得注意的是 O 峰仍有可观的强度. 这一点不同于多晶样品的研究结果. 在多晶样品中 ,当 T 峰高度开始超过 T ,O 叠加峰高度时 ,O 峰就完全消失了 ,bct Rb_4C_{60} 形成^[5,6]. 随着 Rb 的进一步沉积 ,图 5(c)中 O 峰强度增加 ,T 峰强度减弱. 这一结果也令人惊异地不同于所有已报道的碱金属掺杂 C_{60} 多晶样品(体相多晶样品在从 Rb_3C_{60} 向 Rb_6C_{60} 的衍化过程中 ,T 峰的强度相对于 T + O 峰是单调增加的^[5]). 以上这些结果毫不含糊地表明本文的样品不发生从 fcc 到 bct 或 bcc(后两种结构只存在四面体对称的填隙位置) 的结构相变. 并且 ,图 5 结果和 S- Rb_4C_{60} 及 S- Rb_5C_{60} 符合得很好. 在 Rb_3C_{60} 单晶薄膜形成后 ,进一步沉积到样品表面的 Rb 首先占据表面四面体填隙位 (图 5(b)) ,然后再填充表面八面体填隙位 (图 5(c)) .

图 1 中从曲线 14 至曲线 18 费米能级处的谱强度不小于曲线 13. 因此 S- Rb_4C_{60} 和 S- Rb_5C_{60} 具有金属特性. 以 C_{60} 多晶薄膜为基质的场效应管已制备出^[25] . 金属性 S- C_{60}^{4-} 和 S- C_{60}^{5-} 而不应是 bct Rb_4C_{60} 的半导体特性将应用于未来 C_{60} 单晶器件性能的研究. 此外 ,作者认为本文发现的新的表面相也可能存在于其他金属(碱金属 ,碱土金属和稀土金属) 掺杂 C_{60} 单晶表面或多晶样品的晶粒间界. 表面相对超导转变以及其他物理化学性质的影响值得进一步深入研究.

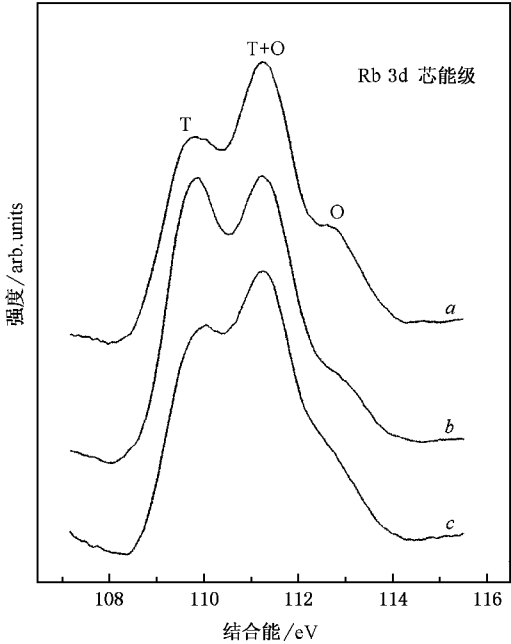


图 5 Rb 3d 芯能级 PES. 入射光子能量为 178.0 eV. 曲线 a , b , c 分别对应于图 1 中的曲线 13 ,15 和 18. 符号“ O ”和“ T ”分别表示占据在 fcc 晶格八面体和四面体填隙位置的 Rb 离子的 PES 谱峰. 两个 O 峰和两个 T 峰对应 Rb 3d 的自旋劈裂. 图中的三条曲线已按重叠在一起的“ T + O ”峰高度归一化. 严格地讲 ,表面的填隙位置和体内填隙位置的化学环境是不同的 ,相应的峰位应该有所变化. 然而本文所用谱仪的分辨率 (~ 1.0 eV) 不足以研究这一现象

4. 结 论

获得了 C_{60} 单晶表面 Rb 填隙化合物薄膜的价带衍变过程. 在 Rb_3C_{60} 单晶薄膜形成后 ,继续在室温条件下掺杂不导致从 fcc 晶格到 bct 或 bcc 晶格的结构相变. 在样品的最表面层出现金属性 Rb_4C_{60} 和 Rb_5C_{60} 吸附相.

感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室奎热西、刘风琴同志在实验工作中提供的帮助.

[1] Hebard A F , Rosseinsky M J , Haddon R C , Murphy D W , Glarum S H , Palstra T T M , Ramirez A P and Kortan A R 1991 *Nature* **350** 600

[2] Rosseinsky M J , Ramirez A P , Glarum S H , Murphy D W , Haddon R C , Hebard A F , Palstra T T M , Kortan A R , Zahurak S M and Makhija A V 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2830

[3] Morikawa T and Takahashi T 1993 *Solid State Commu.* **87** 1017

[4] Pi T W , Cheng C P , Hong I H and Wu R T 1998 *Solid State Commu.* **108** 503

[5] Poirier D M , Ohno T R , Kroll G H , Benning P J , Stepniak F and Weaver J H 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9870

[6] Poirier D M , Owens D W and Weaver J H 1995 *Phys. Rev. B* **51**

1830

[7] Li H N , Xu Y B , Bao S N , Li H Y , He P M , Zhang J H , Wang J , Qian H J , Kurash I and Liu F Q 2000 *Phys . Rev . B* **61** 13256

[8] Li H N , Xu Y B , Bao S N , Li H Y , Qian H J , Liu F Q and Kurash I 2002 *Solid State Commun .* **121** 257

[9] Tan M , Xu B , Li H N , Qi Z and Xu Y B 1997 *J . Crys . Grow .* **182** 375

[10] Li H N , Xu Y B , Zhang J H , He P M , Li H Y , Wu T Q and Bao S N 2001 *Progress in Natural Science* **11** 427

[11] Li H N , Xu Y B , Bao S N , Li H Y , He P M , Qian H J , Liu F Q and Kurash I 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1144 (in Chinese)[李宏年、徐亚伯、鲍世宁、李海洋、何丕模、钱海杰、刘凤琴、易奎热西 2000 物理学报 **49** 1144]

[12] Liang Q , Tsui O K C , Xu Y B , Li H N and Xiao X D , 2003 *Phys . Rev . Lett .* **90** 146102

[13] Gutierrez A and Molodtsov S L 1997 *J . Phys . Condens . Matter* **9** 11151

[14] Benning P J , Stepniak F and Weaver J H 1993 *Phys . Rev . B* **48** 9086

[15] Benning P J , Stepniak F , Poirier D M , Martins J L and Weaver J H 1993 *Phys . Rev . B* **47** 13843

[16] Merkel M , Knuipfer M , Golden M S , Fink J , Seemann R and Johnson R L 1993 *Phys . Rev . B* **47** 11470

[17] Takahashi T , Morikawa T , Hasegawa S , Kamiya K , Fujimoto H , Hino S , Seki K , Katayama-Yoshida H , Kikuchi K , Suzuki S , Ike-moto K and Achiba Y 1991 *Physica C* **190** 205

[18] Gu C , Veal B W , Liu R , Paulikas A P , Kostic P , Ding H , Gofron K , Campuzano J C , Schlueter J A , Wang H H , Geiser U and Wil-liams J M 1994 *Phys . Rev . B* **50** 16566

[19] Goldoni A , Friedmann S L , Shen Z X and Parmigiani F 1998 *Phys . Rev . B* **58** 11023

[20] Goldoni A , Friedmann S L , Shen Z X , Peloi M , Parmigiani F , Co-melli G , Paolucci G 2000 *J . Chem . Phys .* **113** 8266

[21] Fleming R M , Rossejnsky M J , Ramirez A P , Murphy D W , Tully J C , Haddon R C , Siegrist T , Tycko R , Glarum S H , Marsh P , Dab-bagh G , Zahurak S M , Makhija A V and Hampton C 1991 *Nature* **352** 701

[22] Zhu Q , Zhou O , Coustel N , Vaughan G B M , McCauley J P , Jr . , Romanow W J , Fischer J E and Smith III A B 1991 *Science* **254** 545

[23] Tjeng L H , Hesper R , Heessels A C L , Heeres A , Jonkman H T and Sawataky G A 1997 *Solid State Commun .* **103** 31

[24] Hoogenboom B W , Hesper R , Tjeng L H and Sawatzky G A 1998 *Phys . Rev . B* **47** 11939

[25] Haddon R C , Perel A S , Morris R C , Palstra T T M , Hebard A F and Fleming R M 1995 *Appl . Phys . Lett .* **67** 121

Phase evolution and electronic states of Rb-intercalated C₆₀ single crystals^{*}

Li Hong-Nian

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

(Received 1 April 2003 ; revised manuscript received 13 June 2003)

Abstract

Rb-intercalated C₆₀ thin film was prepared on the cleaved(111) surface of C₆₀ single crystal under the ultra-high-vacuum condition. Phase evolution was studied by the synchrotron radiation photoemission technique. The energy distribution curves for the solid solution phase ,Rb₁C₆₀ and Rb₃C₆₀ phases were observed. After the Rb₃C₆₀ thin film with a thickness of nanometers has formed on the surface layers of the C₆₀ single crystal , the excess depositions of Rb do not induce the bulk-like fcc to bct or bcc structure transitions at room temperature. The large size of C₆₀ molecule offers the surface vacancies for the formations of Rb₄C₆₀ and Rb₅C₆₀ adsorption phases that are further verified by Rb 3d core-level photoemission measurements. Valence band photoe-mission results exhibit that the surface phases are metallic.

Keywords : metallic Rb₄C₆₀ and Rb₅C₆₀ adsorption phases , C₆₀ single crystal , phase evolution , synchrotron radiation PES
PACC : 7360T ,7120F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10074053) , the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. 100019) and the Beijing Synchrotron Radiation Facility.