

# Yb 掺杂 C<sub>60</sub> 薄膜的 x 射线光电子能谱研究\*

何少龙 李宏年<sup>†</sup> 李海洋 张寒洁 吕 斌 何丕模 鲍世宁 徐亚伯

(浙江大学物理系, 中心实验室, 杭州 310027)

(2003 年 4 月 15 日收到, 2003 年 7 月 4 日收到修改稿)

在超高真空系统中制备了 C<sub>60</sub> 的 Yb 填隙化合物薄膜. 用 x 射线光电子能谱研究了 Yb 和 C<sub>60</sub> 结合过程中 C 1s, Yb 4f 和 Yb 4d 的变化. 利用 Yb 4f 和 C 1s 的谱峰强度确定出相纯样品的化学组分接近 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>, 这一结果与晶体 x 射线衍射结果一致. Yb 4f 和 Yb 4d 的峰形与峰位表明化合物中 Yb 的价态为 Yb<sup>2+</sup>. 相纯样品(Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>) 的 C 1s 峰位相对于纯 C<sub>60</sub> 向低结合能方向移动约 0.5 eV. C 1s 结合能减小说明有 Yb 6s 电子转移到 C<sub>60</sub> 的最低未充填分子轨道能带上. 结合能变化大小及峰宽的具体数值为进一步在薄膜样品上研究 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub> 提供了表征样品的手段.

关键词: C<sub>60</sub> 的 Yb 填隙化合物薄膜, x 射线光电子能谱, Yb 价态

PACC: 7360T, 7120F

## 1. 引 言

K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 超导现象的发现<sup>[1]</sup>引起了人们对 C<sub>60</sub> 金属化合物的兴趣. 较早的工作主要集中于 C<sub>60</sub> 碱金属化合物和碱土金属化合物<sup>[2-5]</sup>. Ohno 等人<sup>[6]</sup>最早实现了 C<sub>60</sub> 的稀土金属镱(Yb)掺杂并进行了 x 射线光电子能谱(XPS)研究. 他们的研究结果显示 Yb 和 C<sub>60</sub> 形成稳定的单一相, 根据谱峰强度确定出这种相为 Yb<sub>2</sub>C<sub>60</sub> 并且化合物具有半导体导电特性. Xia 等人<sup>[7]</sup>在随后的工作中用紫外光电子能谱研究了 Yb/C<sub>60</sub> 界面(室温下制备的 Yb/C<sub>60</sub> 样品, 未形成 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub> 相)的电子结构, 认为化合物中 Yb 价态主要是 Yb<sup>2+</sup>, 同时也有小部分 Yb<sup>3+</sup>. Ozdas 等人<sup>[8]</sup>在 1995 年发现 Yb/C<sub>60</sub> 化合物体相样品在 6 K 以下进入超导态. x 射线衍射(XRD)分析<sup>[8]</sup>表明 Yb/C<sub>60</sub> 化合物的结构为 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>. 近边 x 射线吸收精细结构(NEXAFS)研究则表明 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub> 中只存在 +2 价的 Yb<sup>[9]</sup>.

光电发射谱(PES)技术是研究物质电子结构的最有效手段之一, 并已在富勒烯研究领域取得丰富的成果. 但如上所述, PES 工作<sup>[6,7]</sup>给出的 Yb/C<sub>60</sub> 化合物组分以及 Yb 的价态都与随后的 XRD 及

NEXAFS 测量结果不符合<sup>[8,9]</sup>. 我们注意到 PES 研究的薄膜样品与 XRD 或 NEXAFS 研究的体相样品的制备条件不一样. 这也许会导致这两类样品相结构的差异. 另一方面, PES 研究结果与其他实验手段得到的结果之间的不一致也可能是实验方法、实验精度或数据分析不当造成. 为确认或消除这些不一致, 有必要对 Yb/C<sub>60</sub> 化合物进一步研究. 本文将详细研究 C<sub>60</sub> 和 Yb 化合过程中 C 1s, Yb 4f 和 Yb 4d 芯态 PES 的变化(Yb 4f 和 Yb 4d 芯态 PES 详细的研究结果文献中还未见报道). 结果表明相纯薄膜样品的组分接近 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>, 不存在 Yb<sup>3+</sup>(Yb 的氧化峰除外)的 XPS 证据.

## 2. 实 验

样品制备和测量在 VT-SPM-PES 超高真空系统(德国 Omicron 公司)中完成. 系统由进样室、制备室、分析室和 SPM 室组成. 制备室和分析室本底真空均优于  $2.66 \times 10^{-8}$  Pa. 样品在制备室制备, 然后传入分析室进行 XPS 测量. 实验中 x 射线源使用的是 MgK $\alpha$  线(1253.6 eV). 衬底选用经氢氟酸处理的 Si(111)单晶片. 硅片经过氢化处理后迅速放入超高真

\* 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.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: phylihn@public.zju.edu.cn

空系统.低能电子衍射(LEED)观察到衬底明锐的Si:H(111)衍射斑,XPS图中O1s信号相对于Si 2p信号完全可以忽略,C 1s信号完全没有.因而衬底的清洁有序程度很理想.

实验所用 $C_{60}$ 为气相生长<sup>[10]</sup>的 $C_{60}$ 单晶小颗粒(购买的 $C_{60}$ 粉末中含有机溶剂,纯度不够理想).Yb从北京有色金属研究院购买,纯度为99.99%.在样品制备前,衬底及样品架分别在520和670 K加热除气.分别装有 $C_{60}$ 和Yb的两个Ta舟相距衬底表面约10cm,蒸发源在使用前均经过长时间除气.

实验中首先在Si:H(111)衬底上沉积厚度约为20nm的 $C_{60}$ 薄膜(厚度用石英晶振片测量).为了研究Yb和 $C_{60}$ 的化合过程,掺杂Yb的过程是一步一步进行的.每次掺杂后都用XPS监测组分.在暴露于Yb蒸气的过程中,样品温度保持在 $400 \pm 5$  K,以使Yb易于向 $C_{60}$ 薄膜内扩散.控制Yb蒸发源的电流以及蒸发时间,使样品经过约10次的沉积、扩散、XPS测量周期才达到均匀相(电流的具体数值是多次实验的结果).是否为相纯样品由C 1s芯态的XPS峰的位移确定<sup>[6]</sup>.

### 3. 实验结果及讨论

#### 3.1. 相纯Yb/ $C_{60}$ 样品的确定及其特征

引言中提到PES工作给出的Yb/ $C_{60}$ 化合物组分以及Yb的价态与XRD及NEXAFS测量结果不符合.深入研究这些问题需要足够准确地确定相纯样品.本文将结合C 1s位移和Yb 4f,Yb 4d的峰强确定相纯样品.

图1为 $C_{60}$ 薄膜上逐步沉积Yb时的C 1s峰位和峰形变化.图1中示出的纯 $C_{60}$ XPS线半高宽约为0.9 eV,已接近Mg x射线源本身的线宽(0.8 eV),因而本文所用XPS仪的总分辨率较高(在图1的测量过程中通能采用15 eV).为清晰地看出峰位的移动,图1所有谱峰的高度已按纯 $C_{60}$ 的XPS线归一化.为尽量缩短实验时间,图中前两次短时间(每次10min)掺杂(图1谱线a和b)时样品未加热(因为掺杂量很小时不会形成Yb的堆积),在其后的掺杂过程中样品温度保持在 $400 \pm 5$  K.图1谱线a显示,少量的Yb沉积到 $C_{60}$ 上后,C 1s芯态的结合能就发生明显变化,这表明Yb和 $C_{60}$ 在室温条件下容易化合,尽管室温时Yb难以扩散到体内<sup>[6,7]</sup>.继续掺杂,C 1s

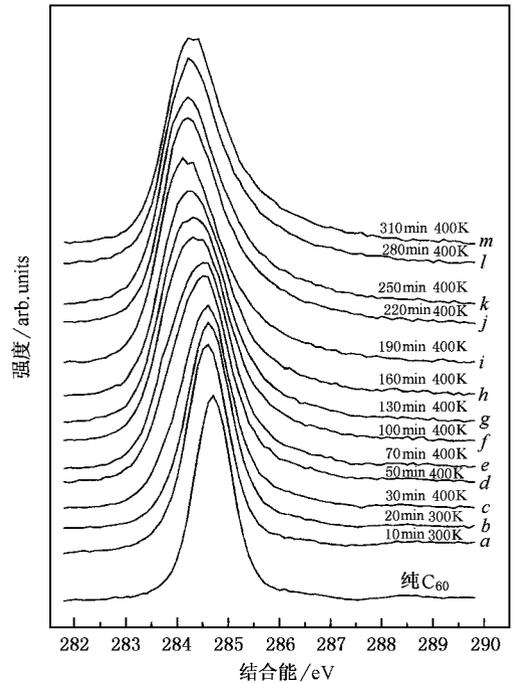


图1 C 1s芯态结合能随Yb掺杂量的变化.最下面的谱线对应纯 $C_{60}$ 薄膜的谱线.从谱线a到m,掺杂量逐渐增加.谱线旁的时间为累计的Yb沉积时间.能量分析器通能为15eV.谱峰高度已按纯 $C_{60}$ 谱线归一化.

单调地向低结合能方向移动.按XPS化学位移的一般解释,峰位移向低结合能方向表明外层电子的屏蔽加强,所以在化合过程中Yb 6s电子转移到 $C_{60}$ 的最低未充填分子轨道(LUMO)上.这是目前认为 $Yb_{2.75}C_{60}$ 主要为离子性结合的最主要证据<sup>[6,8,9]</sup>.从图1谱线j开始,进一步掺杂使得C 1s的结合能向高结合能方向作小的移动(其原因还不清楚).根据Ohno等人的判断(相纯样品的结合能最小)<sup>[6]</sup>,相纯样品对应于图1谱线i和谱线j之间的掺杂阶段.为确定谱线i和谱线j中哪一条谱线更接近相纯样品,我们分析了谱线的半高宽,如图2所示.图2中谱线j的半高宽约为1.4 eV,明显小于谱线i的半高宽.因此我们认为谱线j最接近相纯样品的XPS线.尽管其C 1s已向高结合能方向略有移动(即样品表面已有少量多余Yb).更严格地,谱线j标志的样品可表示为 $Yb_{2.75+\delta}C_{60}$ (这里借用XRD方法<sup>[8]</sup>确定出的体相样品的组分,下一节将说明相纯薄膜样品的组分也是 $Yb_{2.75}C_{60}$ ).由于严格的相纯 $Yb_{2.75}C_{60}$ 的XPS线介于谱线i和谱线j之间,可近似地假设本文实验中相纯样品的总掺杂时间为205 min(=0.5 × (220 + 190) min,见图1中谱线旁标出的时间),

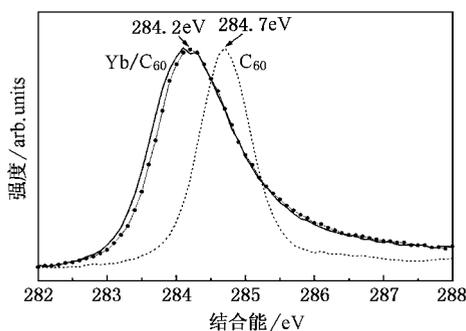


图2 图1中谱线*i*和谱线*j*及纯 $C_{60}$ C 1s的峰位和半高宽比较。“ $Yb_{2.75}C_{60}$ ”中的“ $i$ ”表示谱线*i*和谱线*j*与真正相纯 $Yb_{2.75}C_{60}$ 尚有少量偏差。——为谱线*i*,●为谱线*j*

则从掺杂时间可估计出  $\delta$  值约为  $0.2 \times (15/220) \times 2.75$ 。类似地,可以近似地认为谱线*i*表示了  $Yb_{2.75-0.2}C_{60}$  样品。其实,根据前面半高宽的讨论,谱线*j*的 $\delta$ 值应小于0.2。

Yb 4f 和 Yb 4d 峰强的变化也能为确定相纯样品提供依据。图3和图4分别为 Yb 4f 和 Yb 4d 在不同掺杂量时的 XPS 线。从谱线*f*开始,每一次 Yb 沉积时间均为 30 min。图3和图4中从谱线*f*至谱线*j*,谱峰强度(面积)以大致相同的速率增加,而从谱线*k*开始,强度大幅增强。这表明从谱线*k*起,样品表面有了明显多余的 Yb 原子,谱线*j*对应的样品表面即使有多余的 Yb,其数量也很少。因而图3和图4也表明谱线*j*最接近相纯样品。

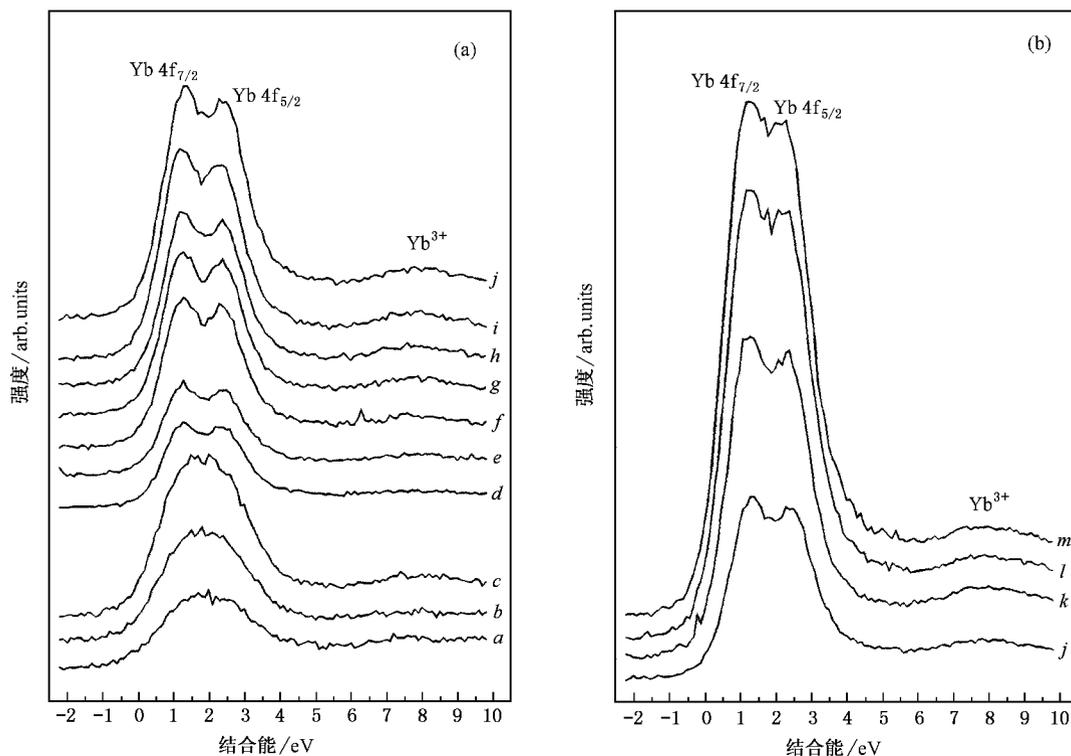


图3 Yb 4f XPS 随 Yb 掺杂量的变化。谱线*a, b, ..., m*的意义同图1。谱线强度为原始测量的强度。因为在整个实验过程中 x 射线源的高压和灯丝电流恒定,所以图中谱线的强度可视为按入射光子通量归一化。掺杂量不大时,谱线强度很弱,因此采集谱线*a, b*和*c*时分析器通能为 50eV,分辨率较低。其余谱线在通能为 25eV 条件下采集。注意图(a)和(b)的纵坐标比例不一样,谱线*j*为同一谱线

### 3.2. XPS 确定出的相纯样品组分

图5是对应于图1中谱线*j*的大范围 XPS 图,结合能在  $-5-550$  eV 之间。为了在可接受的时间内完成一轮实验,大范围扫描时谱仪通能选择为 50

eV,扫描步长为 0.5 eV。这样可使谱的强度增强,扫描时间大大缩短,但分辨率有所降低,图5 Yb 4f 两个自旋-轨道分裂峰已不能分辨。从图5出发,根据谱峰强度(面积)和光电离截面数据<sup>[11]</sup>可确定出样品组分。本文将根据图5的 Yb 4f 和 C 1s 这两个谱

峰来确定组分. 计算谱峰面积时, 先用 Shirley 方法<sup>[12]</sup>扣除本底, 如图 5 两个内插图所示. 设样品的组分为  $Yb_x C_{60}$ , 则

$$\frac{x \times \alpha(Yb4f)}{60 \times \alpha(C1s)} = \frac{A(Yb4f)}{A(C1s)},$$

$$\frac{x \times 0.1449}{60 \times 0.022} = \frac{12083}{38719}, \quad x = 2.84,$$

式中  $\alpha(Yb4f)$  和  $\alpha(C1s)$  分别为 Yb 4f 和 C 1s 壳层的光电离截面, 数值取自文献 [11].  $A(Yb4f)$  和  $A(C1s)$  分别为 Yb 4f 和 C 1s 的谱峰强度, 即图 5 内插图中的数值. 上面得到的样品组分  $Yb_{2.84}C_{60}$  与用 XRD 法确定的  $Yb_{2.75}C_{60}$  符合. 这一结果对于用 XPS 研究  $Yb_{2.75}C_{60}$  的电子态具有重要意义. 引言部分已提到, PES 研究的薄膜样品与 XRD 或 NEXAFS 研究的体相样品的制备条件不一样, 后者的制备温度为 903—943 K 之间以使得 Yb 有足够的扩散速率. 对于薄膜样品, Yb 的扩散不需要这么高的温度, 而且如此高的温度将使  $C_{60}$  薄膜升华. 本文的结果表明在 400 K 温度制备的相纯薄膜样品与体相材料的组分没有太大的偏差, 因而 XPS 手段可用于  $Yb_{2.75}C_{60}$  的电子态研究, 如价带电子态密度分布等<sup>[13]</sup>. 但是有必要指出, 用 XPS 芯能级确定化合物组分存在较大误差.

本文结果只是能够说明 XPS 确定的组分与 XRD 得到的组分并没有  $Yb_2C_{60}$ <sup>[6]</sup> 和  $Yb_{2.75}C_{60}$ <sup>[8]</sup> 那么大的差异, 薄膜和体相样品存在不同相结构的可能很小. 此外, 对于  $C_{60}$  化合物, 光电子的逸出深度很小. 在紫外光区域逸出深度约为一个分子层. 在本文所采用的 x 射线能区, 逸出深度可能会大一些, 但也不会超过两个分子层, 因此样品和真空的界面主要是  $C_{60}$  分子还是 Yb 原子对测得的 C 1s 和 Yb 4f 的强度也会产生一定的影响.

还需要指出, 用 Yb 4d 的 XPS 峰来确定组分不合适. Yb 4d 包括两个自旋-轨道劈裂峰  $4d_{5/2}$  和  $4d_{3/2}$ . 这两个峰相距约 9 eV (见图 4). 在计算面积时, 两者之间的背底很难准确地扣除. 此外, 稀土金属很易氧化, 少量氧化后的 Yb 4d 峰 ( $\approx 185.5$  eV) 处于  $4d_{5/2}$  和  $4d_{3/2}$  之间, 这部分谱峰面积也难扣除. 最后, Mg x 射线源的伴线 (主要为 1262.1 和 1263.7 eV 两条射线, 其强度分别为主线强度的 9.2% 和 5.1%) 产生的伴峰也重叠在 Yb 4d 的 XPS 线上. 与之相反, Yb 4f 不存在这些问题. 根据上面所述, Ohno 等人<sup>[6]</sup> 用 Yb 4d 和 C 1s 峰得到组分  $Yb_2C_{60}$ , 其实存在很大的误差, 并不能表明薄膜样品与体相样品有不同的相结构.

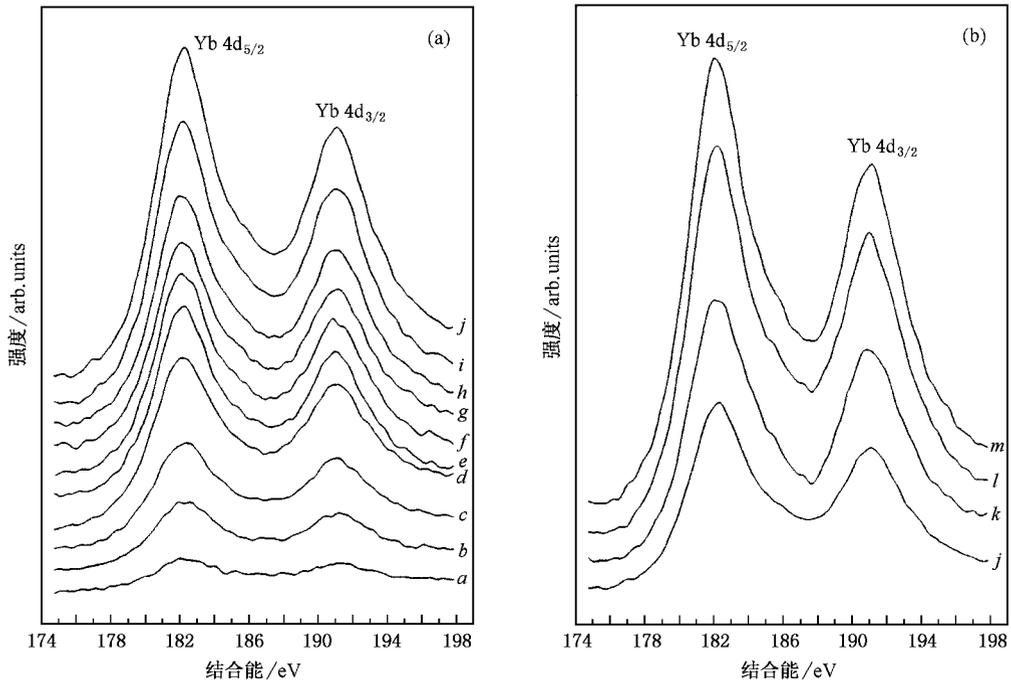


图 4 Yb 4f XPS 随 Yb 掺杂量的变化 其余说明同图 3

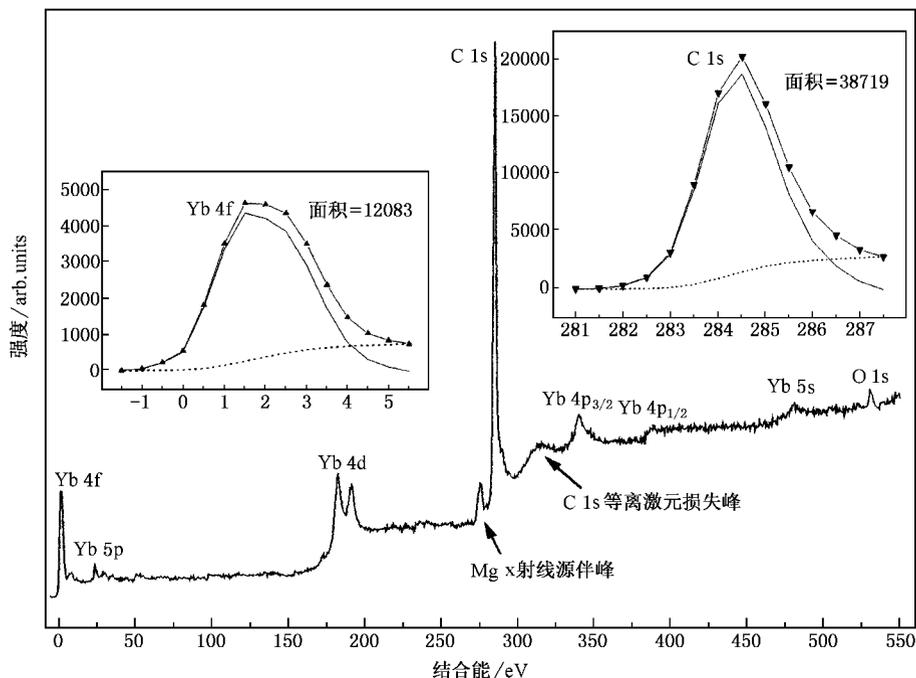


图 5 Yb 在  $C_{60}$  薄膜上沉积 220min 后最接近单一相  $Yb_{2.75}C_{60}$  时的 XPS 图 两个内插图表示 Yb 4f 和 C 1s 的本底扣除及得到的谱峰面积

### 3.3. Yb 价态

Yb 在  $Yb_{2.75}C_{60}$  中的价态也是本文关心的一个重要问题,因为 Xia 等人<sup>[7]</sup>对  $C_{60}/Yb$  界面的紫外光电子能谱数据展示了  $Yb^{3+}$  存在的可能证据(注:只是可能, Xia 等人并没有肯定),而 NEXAFS 研究<sup>[9]</sup>结果表明只存在  $Yb^{2+}$ (注:符号  $Yb^{2+}$  在这里表示 Yb 4f 为满壳层  $4f^{14}$ ,并不表明 Yb 6s 电子完全转移到  $C_{60}$  上,详细的讨论见文献 [9, 13]).  $Yb^{2+}$  和  $Yb^{3+}$  的 XPS 谱峰位有明显的差别.根据文献 [14] 中关于 Yb 化合物的 PES 研究,  $Yb^{3+}$  的 4f 及 4d 峰分别位于 8.0 和 185.5 eV 附近.通常情况下,用 XPS 方法判断  $Yb^{3+}$  的价态就是观察 4f 和 4d 的峰位.本文测量的 Yb 4f 和 Yb 4d XPS 已示于图 3 和图 4,图中  $4f_{7/2}$  (1.3 eV),  $4f_{5/2}$  (2.4 eV),  $4d_{5/2}$  (182.2 eV) 和  $4d_{3/2}$  (191.1 eV) 的峰位与  $Yb^{2+}$  的相应谱线<sup>[14]</sup>相符合.但图中在 8.0 和 185.5 eV 附近(叠加在 4d 谱线上,不太明显)处也有信号.我们认为这些  $Yb^{3+}$  信号是少量 Yb 氧化后的信号,而不是  $Yb/C_{60}$  化合物的本征信号.众所周知,稀土金属极易氧化(纯 Yb 在优于约  $10^{-7}$  Pa 真空中放置 45min 左右, Yb 4f 在结合能 8.0 eV 附近即能观察到氧化后的信号<sup>[15]</sup>).本文实验总时间约为 10h (包括蒸发、扩散、取样和采谱)尽管真空度较高,样

品有部分氧化仍不可避免.图 5 中 O 1s 峰的存在也表明了这一点.仔细分析图 3 能看出, 8.0 eV 附近的 XPS 信号在谱线 e 以下几乎没有.从谱线 g 开始,这个信号逐渐加强.这种变化趋势和大范围谱图(参看图 5)中氧信号强度的变化趋势一致(篇幅所限,这些谱图不能全部示出).因而我们可以肯定图 3 和图 4 中  $Yb^{3+}$  信号主要是 Yb 的氧化峰.再考虑到图 3 和图 4 中 8.0 和 185.5 eV 附近处谱峰强度相对于  $Yb^{2+}$  信号弱得多,本文结果即使不能完全肯定地证明  $Yb/C_{60}$  本征化合物内没有  $Yb^{3+}$ ,但起码可以表明 XPS 研究未发现存在  $Yb^{3+}$  的明显证据.

与 Yb 价态有关,本文还观察到一个有别于碱金属掺杂  $C_{60}$  化合物(如  $Rb_3C_{60}$ )的现象.在  $Rb_3C_{60}$  中,处于  $C_{60}$  晶体八面体对称填隙位(O 位)和四面体填隙位(T 位)的 Rb 离子化学位移不同. Rb 3d 的两个自旋-轨道劈裂能级在实验中表现为三个谱峰<sup>[16]</sup>(实际上为 4 个,其中两个重叠).而本文未观察到 Yb 4d 和 Yb 4f 自旋-轨道能级的进一步分裂.文献 [6] 也提及这一现象,但没有给出谱图,也未作解释.在此,我们根据  $Yb_{2.75}C_{60}$  的晶体结构对这一观测结果作初步解释.在碱金属化合物  $Rb_3C_{60}$  中, Rb 处于 O 位和 T 位中心, O 位 Rb 原子与  $C_{60}$  分子上的 C 原子的最近距离为 0.369 nm, T 位的最近距离为

0.327 nm<sup>[2]</sup>. 这两个距离之差(0.042 nm)导致 O 位和 T 位 Rb 3d 有不同的化学位移. 对于 Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>, Yb 并不处于 O 位和 T 位中心, O 位 Yb 偏离中心达 0.24 nm, T 位偏离中心约 0.03 nm<sup>[8,9]</sup>. 这导致 Yb 与近邻 C 原子间距有多种数值. 在 NEXAFS 的测量精度范围内, 起码有 10 个不同的间距分布在 0.26—0.3 nm 之间<sup>[9]</sup>(Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub> 完整的晶胞由 8 个类似于纯 C<sub>60</sub> 的 fcc 子晶胞构成, 每个子晶胞内有 11 个 Yb<sup>[8]</sup>). 尽管不同的间距可能产生不同的化学位移, 但 XPS 不可能分辨分布在较小的能量范围内如此之多的化学位移. 因此实验中没有观察到 Yb 4d 和 Yb 4f 对应

于不同填隙位置的劈裂.

## 4. 结 论

XPS 研究得到的 Yb/C<sub>60</sub> 化合物相纯样品组分与 XRD 研究结果基本相符. 相纯样品(Yb<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>) C 1s 峰位相对于纯 C<sub>60</sub> 向低结合能方向移动约 0.5 eV, 半高宽约为 1.4 eV(以纯 C<sub>60</sub> 的 0.9 eV 作参考). 这两个特征可用于相关工作的样品表征. Yb 4f, Yb 4d XPS 峰位与强度表明 Yb 与 C<sub>60</sub> 化合后的价态为 Yb<sup>2+</sup>.

- [ 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 ] Stephens P W, Laszlo M, Lee P L, Whetten R L, Huang S M, Richard K, Francois D and Karoly H 1991 *Nature* **351** 632
- [ 3 ] Tanigaki K, Eddesen T W, Saito S, Mizuki J, Tsai J S, Kubo Y and Kuroshima S 1991 *Nature* **352** 222
- [ 4 ] Kortan A R, Kopylov N, Glarum S, Gyorgy E M, Ramirez A P, Fleming R M, Thiel F A and Haddon R C 1992 *Nature* **355** 529
- [ 5 ] Kortan A R, Kopylov N, Glarum S, Gyorgy E M, Ramirez A P, Fleming R M, Zhou O, Thiel F A, Trevor P L and Haddon R C 1992 *Nature* **360** 566
- [ 6 ] Ohno T R, Kroll G H, Weaver J H, Chibante L P F and Smalley R E 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10437
- [ 7 ] Xia B, Ruckman M W and Strongin M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14623
- [ 8 ] Özdas E, Kortan A R, Kopylov N, Ramirez A P, Siegrist T, Rabe K M, Bair H E, Schuppler S and Citrin P H 1995 *Nature* **375** 12
- [ 9 ] Citrin P H, Özdas E, Schuppler S, Kortan A R and Lyons K B 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5213
- [ 10 ] Li H N, Xu Y B, Zhang J H, He P M, Li H Y, Wu T Q and Bao S N 2001 *Prog. Natural Sci.* **11** 427
- [ 11 ] Yeh J J and Lindau I 1985 *Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters: 1 ≤ Z ≤ 103* ( Academic Press Inc. )
- [ 12 ] Shirley D A 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4709
- [ 13 ] Li H N, He S L and Li H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 244( in Chinese)[ 李宏年、何少龙、李海洋 2004 *物理学报* **53** 244 ]
- [ 14 ] Chung J S, Cho E J and Oh S J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 5524
- [ 15 ] Lang W C, Padalta B D, Fabian D J and Waston L M 1974 *J. Electron. Spectros. Related Phenom.* **5** 207
- [ 16 ] Poirier D M, Owens D W and Weaver J H 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1830

# X-ray photoemission studies of Yb intercalated $C_{60}$ thin film \*

He Shao-Long Li Hong-Nian<sup>†</sup> Li Hai-Yang Zhang Han-Jie Lü Bin He Pi-Mo Bao Shi-Ning Xu Ya-Bo

( Department of Physics and Central Laboratory , Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China )

( Received 15 April 2003 ; revised manuscript received 4 July 2003 )

## Abstract

Yb-intercalated  $C_{60}$  thin film was prepared in a ultra-high-vacuum system. The binding energies of C 1s , Yb 4f and Yb 4d during the compound formation were studied by x-ray photoemission technique. The stoichiometry of the phase-pure sample was determined by the peak intensities of Yb 4f and C 1s. The result turned to be very near to that for  $Yb_{2.75}C_{60}$  that was first determined for bulk-phase sample by x-ray diffraction measurement. The positions and intensities of the Yb 4f and Yb 4d peaks revealed the charge state of  $Yb^{2+}$  in  $Yb_{2.75}C_{60}$ . The C 1s core level for the phase-pure sample shifted towards lower binding energy by  $\approx 0.5$  eV relative to  $C_{60}$ , which exhibited that some Yb 6s electrons transferred from Yb to the lowest unoccupied molecular orbital band of  $C_{60}$ . The shift and the FWHM of C 1s x-ray photoemission spectroscopic peak can be used as sample characterization in future researches on Yb/ $C_{60}$  compounds.

**Keywords :** Yb intercalated  $C_{60}$  thin film , XPS , charge state of Yb

**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 Foundation of BSRF.

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail :phylihn@public.zju.edu.cn