

Sm 富勒烯的芯态光电子能谱^{*}

王晓雄 李宏年[†]

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2005 年 10 月 23 日收到 2006 年 3 月 27 日收到修改稿)

用 X 射线光电子能谱研究了 Sm 掺杂的固态 C₆₀ 相衍变和芯电子态. 在 Sm_xC₆₀ 中 Sm 的含量 x 小于 0.5 时, 样品是固溶相. 在 $x = 0.5$ 和 $x = 2.75$ 之间的掺杂阶段, 样品是这两个相的混合. 在 $x = 2.75$ 和 $x = 6$ 之间的高掺杂阶段未观察到相分离的 X 射线光电子能谱证据. Sm 4f, 4d 的实验数据表明 Sm 的价态是 +2. 二价 Sm 3d_{5/2} 芯态谱线存在两个子峰.

关键词: C₆₀ 的 Sm 填隙化合物, 相结构, 电子态, X 射线光电子能谱

PACC: 7360T, 7120F

1. 引 言

稀土富勒烯(稀土原子掺杂在 C₆₀ 固体间隙里形成的化合物)表现出大量重要的物理现象, 如超导^[1-3]、铁磁性^[4,5]、巨磁电阻^[6]、近藤效应^[7]和负热膨胀^[8]. 因此, 制备和研究稀土富勒烯对凝聚态物理具有重要意义. 光电子能谱(PES)是研究材料相结构和电子态的重要手段. 文献[9-11]已用 PES 系统地研究了 Yb 富勒烯. 本文以及文献[12]将分别报道 Sm 富勒烯的 X 射线光电子能谱(XPS)和紫外(包括同步辐射)光电子能谱(UPS)的研究结果.

粉末样品的 X 射线衍射(XRD)^[2,13-16]已表明 Sm 富勒烯起码存在三个相, 即低掺杂阶段的固溶相、Sm_{2.75}C₆₀ 和 Sm₆C₆₀, 其中 Sm_{2.75}C₆₀ 可能是超导相^[2]. 也有研究者^[3]认为可能存在 Sm₄C₆₀, 并且这个相才是超导相. 本文将给出固溶相化学配比的上限, 并初步探讨在 Sm_{2.75}C₆₀ 和 Sm₆C₆₀ 之间是否存在其他相. 所得结果还是用 UPS 测量单相样品费米能级附近电子态^[12]时的样品表征.

稀土离子的价态对稀土富勒烯的晶体结构、电子结构和物理性质有决定性作用. 对于 Sm_{2.75}C₆₀, Arvanitidis 等^[8]根据磁化率测量结果认为 Sm 的价态大约为 +2.3, 即混价. Claves 等^[16]根据 XRD 结果也猜测 Sm 为混价. Chen 等^[2,44]根据他们的 XRD 结果

和拉曼散射结果则认为 Sm_{2.75}C₆₀ 和 Sm₆C₆₀ 中的 Sm 都是二价的. 与 XRD 及拉曼光谱相比, XPS 用化学位移来确定价态是一种更加可靠的方法. 本文的研究工作表明, 无论在什么掺杂阶段, Sm 的价态都是 +2, 而不是混价.

2. 实 验

样品制备和测量是在 VT-SPM-PES 系统(德国 Omicron 公司产品)中进行, 本底真空为 5×10^{-9} Pa. X 射线源为 Mg K α (1253.6 eV). 光电子发射方向为 10° (相对于样品法向), 由一个角积分半球偏转能量分析器所收集. 总的能量分辨率(主要由光源线宽决定, 分析器本身的分辨率优于 0.1 eV)为 0.9 eV.

充分除气的 C₆₀ 和 Sm 从距离 Ag(111) 衬底表面约 11 cm 的 Ta 舟中蒸发出来. 衬底经过反复 Ar 离子轰击和经 500 °C 左右退火处理, 直到 XPS 检测不到 C 1s 和 O 1s 的信号为止. 首先在 Ag(111) 表面制备约 25 nm 厚的 C₆₀ 薄膜(用石英晶振器测量, 本文中所用样品均为这一厚度). 然后在样品上沉积 Sm 原子. 在 Sm 掺杂过程中衬底温度约为 130 °C. 沉积结束后样品继续在该温度保持 10 min, 以保证扩散充分. 我们发现在约 130 °C 时 Sm 比 Yb^[9] 更容易扩散进入样品内部, 这可能是因为在室温条件下

^{*} 北京同步辐射实验室资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: phylihn@public.zju.edu.cn

C_{60}/Sm 界面也是不稳定的^[17]. Sm 的掺杂是一步一步仔细进行的. 样品每一次在制备室掺杂后, 被转移到分析室进行 XPS 测量. 经过多次这样的掺杂、测量才达到掺杂饱和. 测量是在室温条件下进行. 芯能级的结合能根据纯 C_{60} 薄膜的 $C 1s$ (284.7 eV) 进行标定.

我们共研究了 4 块样品(分别标为样品 I、样品 II、样品 III、样品 IV)以获得关于相衍变和 Sm 价态的详细信息. 用样品 I 粗略但完整地观察了从纯 C_{60} 直至 Sm 掺杂饱和为止芯态的衍变过程(结果没有在此处给出). 因为 Sm 很容易氧化, 在达到掺杂饱和时我们观察到微弱的 $O 1s$ 的信号(总实验时间约 15 h). Sm 的氧化使得我们难以确定 Sm 的价态, 因此我们制备、测量了另两块样品. 一块用于研究低掺杂阶段(样品 II), 另一块用于研究高掺杂阶段(样品 III). 因为实验时间的减少(少于 10 h), 在后两块样品中没有检测到 $O 1s$ 的信号. 在 $Sm_x C_{60}$ 的许多相中, $Sm_{2.75} C_{60}$ 具有特别的意义, 该相可能是超导相^[2], 并且存在负热膨胀效应^[8]. 因此我们制备了样品 IV, 以用于研究单相 $Sm_{2.75} C_{60}$.

3. 结果及讨论

3.1. 相结构

$C 1s$ 芯能级对于确定金属掺杂富勒烯的相结构具有关键性作用^[18,19]. 图 1 为 C_{60} 薄膜在 Sm 掺杂过程中 $C 1s$ 的变化. 图 1 中的曲线 a —曲线 j 是样品 II 的 XPS, 其中纯 C_{60} 薄膜的 $C 1s$ (曲线 a) 位于 284.7 eV. 很少量的 Sm 沉积上去后, $C 1s$ 向高结合能方向移动了约 0.3 eV, 尽管 Sm 的信号尚不能被探测到. 这是固溶相的特征. 从曲线 a 直到曲线 f , 样品的成分主要为固溶相(为了分辨固溶相, 在曲线 f 之前每次 Sm 的掺杂量都非常少). 从曲线 g 开始出现了一个新的相, 其 $C 1s$ 结合能为 284.1 eV 左右(参见图 2). 根据 XRD 的结果^[2,3,13-16], 该相应为 $Sm_{2.75} C_{60}$. 结合能的减小系由 $Sm 6s5p$ 电子转移到 C_{60} 最低未占据分子轨道(LUMO)引起, 因此 $Sm-C_{60}$ 键应以离子性为主. 曲线 i 在样品 II 的所有谱线中具有最低的结合能(约 284.4 eV). 进一步的掺杂(曲线 j)致使 $C 1s$ 向高结合能方向移动, 表明样品的化学配比已经超过了 $Sm_{2.75} C_{60}$, 于是在曲线 j 后我们停止了在样品 II 上的掺杂和测量.

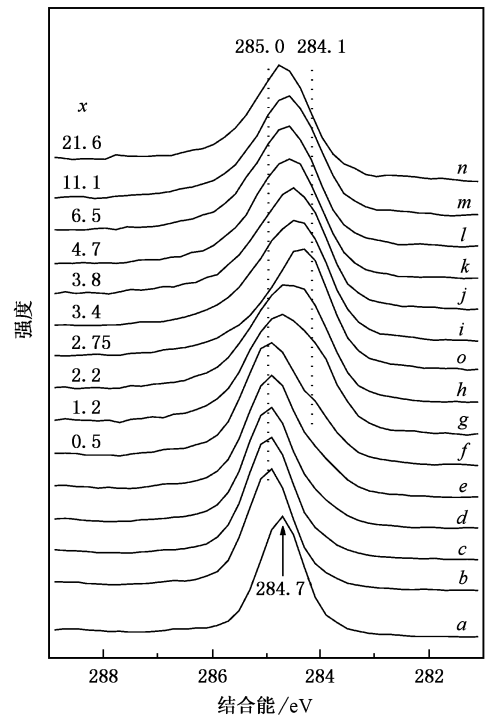


图 1 C_{60} 薄膜的 $C 1s$ 谱线随 Sm 掺杂量的变化. 所有谱线强度按曲线 a (纯 C_{60}) 进行了归一化. 曲线 a —曲线 j 是样品 II 的数据, 曲线 k —曲线 n 是样品 III 的数据, 曲线 o 是在样品 IV 上测量的 $Sm_{2.75} C_{60}$ 的谱线. 谱线旁标出的 x 值是根据 $C 1s$ 和 $Sm 3d$ 的比例算出的 $Sm_x C_{60}$ 的化学配比. X 射线源为 $Mg K\alpha$. 分析器通能采用 20 eV. 接受的光电子发射方向与样品法线夹角为 10° .

为得到单相 $Sm_{2.75} C_{60} C 1s$ 的峰位, 我们以图 1 中曲线 f 和曲线 g 为例进行了解谱, 结果如图 2 所示. 图 2 中的圆点表示实验值, 本底已用 Shirley 方法^[20] 扣除. 这两条谱线可以用位于 285.0 和 284.1 eV 的两个峰很好地拟合. 位于 285.0 eV 的拟合曲线与图 1 的曲线 b 峰位接近, 为样品中固溶相的信号. 位于 284.1 eV 的谱线就是样品中 $Sm_{2.75} C_{60}$ 的信号. 由此得出 $Sm_{2.75} C_{60} C 1s$ 的峰位相对于固溶相向低结合能方向移动了 0.9 eV 或相对于纯 C_{60} 移动了 0.6 eV.

图 1 中的曲线 k —曲线 n 是从样品 III 采得的. 我们也在样品 III 上采了一些低掺杂阶段的谱线, 它们与样品 II 上采得的数据类似, 因此图中没有给出. $Sm_{2.75} C_{60}$ 形成后, 从曲线 k 到曲线 n 显示 $C 1s$ 逐步缓慢连续地向高结合能方向移动. 在 Yb 的富勒烯化合物中也观察到了这种现象^[11,21], Ohno 等^[21] 将此归因于 Yb 已达到饱和. 但是我们认为这反常的化学位移源于 LUMO + 1 能带的填充, 因为存在 $Sm_6 C_{60}$ 相^[14,15] (忽略 $Sm-C_{60}$ 的共价成分, Sm 提供 12 个电

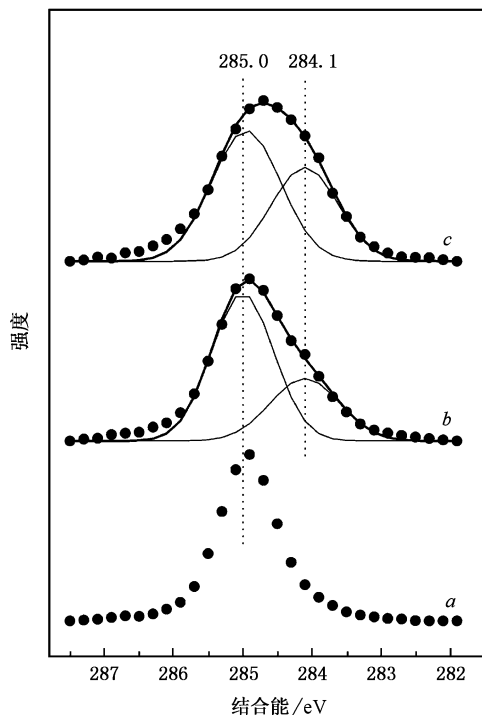


图2 固溶相和 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 相分离图 用两条高斯型曲线对曲线 b 和曲线 c 进行了拟合,圆点表示实验值,细线是分解出的两个子谱线,粗线为拟合结果(两条细线的叠加)。图1的曲线 b 也放在图2中供比较(曲线 a 、曲线 b 、曲线 c 分别对应图1的曲线 b 、曲线 f 、曲线 g)

子, LUMO 能带至多只能填充 6 个电子,其他 6 个电子填充 LUMO + 1 能带)。由于 LUMO + 1 的填充,费米能级移到了 LUMO + 1 带中,所有其他能级随之向高结合能方向移动^[9-11,17]。从图 1 曲线 i 开始的 C 1s 位移是由以下两个相互竞争的因素共同决定:由于电荷转移导致的结合能减小的化学位移和费米能级的移动导致的向高结合能方向移动的化学位移。

从图 1 的曲线 i —曲线 l 看不出类似图 2 那样明显的相分离,因此可以说我们的 XPS 研究没有观察到高掺杂阶段的相分离证据。文献 [12] 将提供高掺杂阶段不存在相分离的更明显的 UPS 证据。介于 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 之间的掺杂阶段样品也可能为固溶相,即 Sm 提供的电子连续地填充 C_{60} 的 LUMO + 1 能带。当然,也有可能存在 Sm_4C_{60} 相,这需要作进一步的研究。

要制备相纯 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 并不是一件容易的事。在样品 II 的所有谱线中,图 1 中的曲线 i 最接近 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$,但它的峰位仍然明显偏离 284.1 eV。为此我们制备了样品 IV 以获取 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的 XPS 数据,其

谱线在图 1 中以曲线 o 标志,它的峰位最接近 284.1 eV,偏差小于 0.2 eV,而且其半高宽比附近的谱线小很多。尽管从峰位看,曲线 o 和相纯 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 仍有一定偏离,但样品中固溶相的成分应该已经很少了。我们为了防止掺杂过量,没有继续掺杂。

本文样品的组分(化学配比)通过 C 1s 和 Sm 3d_{5/2} 的强度以及各自的光电离截面^[22]确定。在计算 Sm 3d_{5/2} 和 C 1s 的面积之前,我们减去了 Shirley 本底和 Mg K α 光源的伴线(主要是 Mg K α_3 和 Mg K α_4)引起的光电发射,具体的计算过程与文献 [11] 类似。由此得到的曲线 o 对应的化学配比为 $\text{Sm}_{3.1}\text{C}_{60}$ 。由于用峰强确定组分这一方法存在不可忽略的误差,我们以由峰位、峰形确定出的化学配比(曲线 o 对应于 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$)为参考对所有谱线的组分进行了校正,即在用峰强和光电离截面计算得到的组分基础上乘以因子 2.75/3.1。这样得到的化学式 Sm_xC_{60} 中 x 值在图 1 中标在相应的谱线旁。应该指出,由于曲线 o 对应的样品 Sm 浓度比 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 略小一些,因此图中给出的化学配比可能比实际值偏大一些。样品配比低于 $\text{Sm}_{0.5}\text{C}_{60}$ 时,Sm 3d_{5/2} 的信号很微弱,所以难以估计。超过 $\text{Sm}_{6.5}\text{C}_{60}$ 后,名义上的配比很快达到了 $\text{Sm}_{11.1}\text{C}_{60}$ 。尽管在曲线 l 附近的几次掺杂量变化并不大(用沉积时间和通过 Ta 舟的电流估计)。由此表明在曲线 l 处掺杂已达到饱和,这与最大掺杂量的组分为 Sm_6C_{60} ^[14,15] 的事实一致,因此本文中所做的组分估算的精确度还是比较令人满意的。

3.2. Sm 的价态

Sm 4f, 4d 和 3d 的芯态 XPS 示于图 3。Sm 4f 的 XPS 已经为人们所理解^[23,24]。二价 Sm 的谱峰分布在费米能级和 4.0 eV 之间,而三价的 Sm 的谱峰位于 4.0—12.0 eV 之间。图 3(a)表明:在低于 $\text{Sm}_{3.4}\text{C}_{60}$ 的掺杂阶段没有三价 Sm 的光电子发射。因此我们断定 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 中的 Sm 是二价的。对于 $\text{Sm}_{3.4}\text{C}_{60}$ 和 $\text{Sm}_{4.7}\text{C}_{60}$ 的谱线在 4.0—12.0 eV 区间有比较小的强度,如在约 12.0 eV 处的转折所示(见图 3(a)中箭头所指)。它可能是由 Sm 的氧化引起的,尽管 XPS 没有监测到氧的信号。即便它是样品的本征谱线,Sm 的价态也远小于 + 2.3^[8],因为此价态要求三价 Sm 和二价 Sm 的谱线强度比为 3/7 (混价按 $2 + \frac{I^{3+}}{I^{2+} + I^{3+}}$ 计算, I 代表谱峰强度)。图 3(a)最上方的两条谱线明显有三价成分,这是因为样

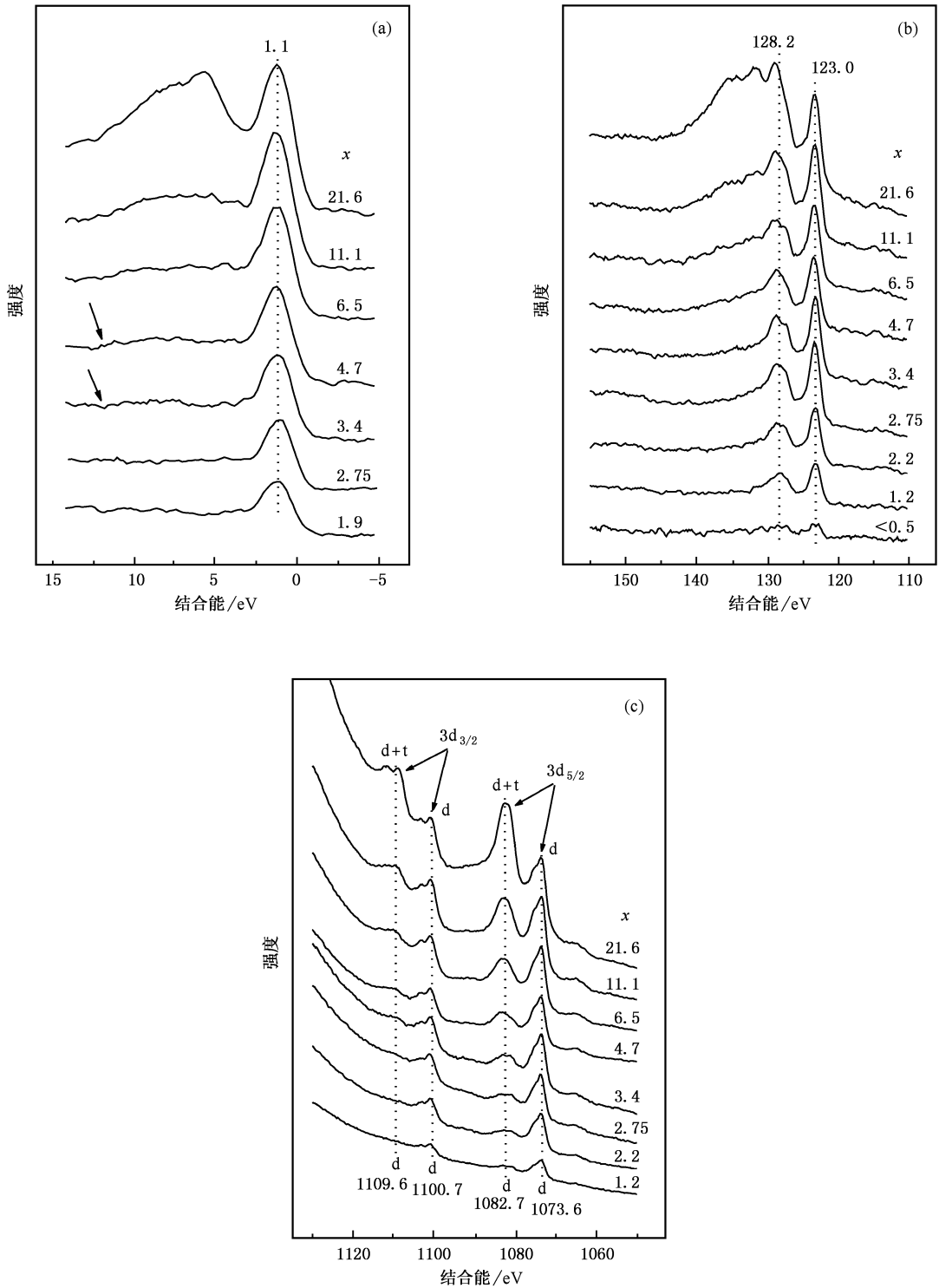


图3 Sm的芯态XPS. 图中的谱线是与图1中相应的C 1s谱线同时获得的.(a)Sm 4f.除了 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 以外的所有谱线都是在样品III上测量的,图中的箭头表示可能由氧化引起的三价Sm 4f的信号.(b)Sm 4d.(c)Sm 3d.图中的d和t分别代表价态 $2+$ 和 $3+$.由于4f信号较弱,测量中分析器通能采用50 eV,其他芯态测量采用的通能都是20 eV.

品掺杂早已饱和,金属Sm薄膜在样品表面已形成(对于Sm薄膜,除表面第一层原子主要为二价外,

其他的内部原子都是三价^[25]).图3(b)中4d的数据与图3(a)符合很好.在123.0和128.2 eV附近的两

个峰是由二价 Sm 引起的^[24]. 因此, 对于所有组分的 Sm 富勒烯中的 Sm 都是二价.

在 UPS 测量中, 稀土 4f 电子的信号对谱线形状有明显影响^[10]. 图 3(a) 表明在 Sm 富勒烯中 $\text{Sm}^{2+} 4f$ 能级位于费米能级以下 1.1 eV 处, 这对 UPS^[12] 的数据分析有参考意义.

历史上, 对稀土金属的研究由于 20 世纪 80 年代超导和富勒烯的发现而被中断. 稀土富勒烯为人们提供了进一步深入研究稀土金属的机会. 图 3(c) 表明二价 Sm $3d_{5/2}$ 有两个子峰, 在 1082.7 eV 处的峰几乎与三价的 Sm $3d_{5/2}$ 重叠在一起 (见图 3(a) 最上部两条谱线). Sm 3d 通常被用于确定 Sm 的混价^[26]. 我们的结果表明, 以前用 XPS 确定 Sm 化合物中 Sm 的混价时价态被高估了, 因为所谓的三价 Sm 的成分实际上包含了二价子峰的贡献. 在 1082.7 eV 处的峰强度约为 1073.6 eV 处峰强度的 45%, 应该将它从三价的贡献中减去而加到二价的贡献中, 从而得到正确的 Sm 的混价.

4. 结 论

在超高真空系统中制备出 Sm 掺杂的 C_{60} 化合物薄膜. 在掺杂浓度 x 小于 0.5 时, 样品为固溶相; 在 $0.5 < x < 2.75$ 之间的掺杂阶段, 样品是两个相的混合; $x > 2.75$ 的样品并不是 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 的混合, Sm 的价带电子可能连续填充 C_{60} 的 LUMO + 1 能带, 也可能存在其他相, 需要作进一步的研究. $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 可以由 C 1s 的 XPS 峰位表征, 它相对于固溶相的 C 1s 结合能要低 0.9 eV. 其他相可以通过 C 1s 和 Sm $3d_{5/2}$ 的相对峰强表征. 这些结果不仅丰富了 Sm 富勒烯的相图知识, 而且为进一步用 PES 研究 Sm 富勒烯 (如价带 UPS 及低温相变研究等) 打下了基础. 对于所有 Sm_xC_{60} 的相, Sm 都是二价的. 二价 Sm $3d_{5/2}$ 芯态 XPS 有两个子峰, 其中之一的峰位与三价 Sm $3d_{5/2}$ 的峰位几乎重叠.

- [1] Özdas E, Kortan A R, Kopylov N *et al* 1995 *Nature* **375** 126
 [2] Chen X H, Roth G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15534
 [3] Takeuchi J, Tanigaki K, Gogia B 2001 *AIP Conf. Proc.* (No. 590)(New York : AIP) p361
 [4] Takenobu T, Chi D H, Margadonna S *et al* 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 1897
 [5] Margiolaki I, Margadonna S, Prassides K *et al* 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11288
 [6] Ishii K, Fujiwara A, Suematsu H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134431
 [7] Arvanitidis J, Papagelis K, Margadonna S *et al* 2004 *Dalton T.* **19** 3144
 [8] Arvanitidis J, Papagelis K, Margadonna S *et al* 2003 *Nature* **425** 599
 [9] Li H N, He S L, Zhang H J *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 165417
 [10] He S L, Li H N, Wang X X *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085404
 [11] He S L, Li H N, Li H Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 915 (in Chinese) [何少龙、李宏年、李海洋等 2004 物理学报 **53** 915]
 [12] Wang X X, Li H N, Qian H J *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4265 (in Chinese) [王晓雄、李宏年、钱海杰等 2006 物理学报 **55** 4265]
 [13] Sun Z, Chen X H, Takenobu T *et al* 2000 *J. Phys. : Condes.*

Matter **12** 8919

- [14] Chen X H, Liu Z S, Li S Y *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 6183
 [15] Claves D, Ksari Y, Chouteau G *et al* 1996 *Solid State Commun.* **99** 359
 [16] Claves D, Hamwi A 2000 *Solid State Commun.* **113** 357
 [17] Wang X X, Li H N, He S L *et al* 2004 *J. Phys. : Condes. Matter* **16** 4619
 [18] Poirier D M, Ohno T R, Kroll G H *et al* 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9870
 [19] Poirier D M, Owens D W, Weaver J H 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1830
 [20] Shirley D A 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4709
 [21] Ohno T R, Kroll G H, Weaver J H *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10437
 [22] Yeh J J, Lindau I 1985 *Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters : $1 \leq Z \leq 103$* (New York : Academic) pp7—11
 [23] Campagna M, Bucher E, Wertheim G K *et al* 1974 *Phys. Rev. Lett.* **33** 165
 [24] Suga S, Imada S, Jo T *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2061
 [25] Wertheim G K, Crecelius G 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 813
 [26] Rao G R, Kadowaki Y, Kondoh H *et al* 1995 *Surf. Sci.* **327** 293

Core-level photoemission of Sm fullerenes^{*}

Wang Xiao-Xiong Li Hong-Nian[†]

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

(Received 23 October 2005 ; revised manuscript received 27 March 2006)

Abstract

Phases and core-levels of Sm-intercalated C_{60} thin films are researched with X-ray photoemission spectroscopy. The solid solution phase dominates until the stoichiometry of $Sm_{0.5}C_{60}$. Below the intercalation level of $Sm_{2.75}C_{60}$, the sample is phase-separated into the solid solution phase and $Sm_{2.75}C_{60}$, while the sample is not the mixture of $Sm_{2.75}C_{60}$ and Sm_6C_{60} with the Sm concentration higher than $Sm_{2.75}C_{60}$. Experimental data of Sm 4f and 4d clearly reveal the valence state of Sm is divalent for Sm fullerenes. Two subpeaks of divalent Sm $3d_{5/2}$ level are found.

Keywords : Sm-intercalated C_{60} , phase structure, electronic state, X-ray photoemission spectroscopy

PACC : 7360T, 7120F

^{*} Project supported by the Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, China.

[†] Corresponding author. E-mail : phylihn@public.zju.edu.cn