

$\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 价带光电子能谱*

李宏年 何少龙 李海洋

(浙江大学物理系, 浙江大学中心实验室, 杭州 310027)

(2003 年 3 月 14 日收到, 2003 年 4 月 9 日收到修改稿)

用角积分紫外光电子能谱技术测量了 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 薄膜的价带电子态密度分布. 相纯 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 样品通过 $\text{C}1s$ 芯态 x 射线电子谱峰的位移表征. 结果表明 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 是半导体, 在费米能级处几乎没有电子态分布. $\text{Yb} 6s$ 电子态和 C_{60} LUMO 能带的杂化效应不可忽略, 有部分 $\text{Yb} 6s$ 电子分布在 $\text{Yb}-\text{C}_{60}$ 杂化能带上.

关键词: $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$, 电子能谱, 电子态密度

PACC: 7360T, 7120F

1. 引 言

$\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 是继 C_{60} 的碱金属和碱土金属化合物之后发现的第一种稀土化合物超导体(转变温度约 6 K)^[1]. 由于非整数化学配比(在碱金属及碱土金属掺杂的 C_{60} 中没有被发现), 它的晶体结构和电子结构得到了研究者的关注^[1-4]. 费米能级附近的电子态分布是理解超导机理及其他物理性质的基础. 紫外光电子能谱(UPS)技术是研究价带电子态密度分布的最有效手段之一. 然而, $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的 UPS 结果还未见报道(文献中一个相关工作^[2]是关于 Yb/C_{60} 界面的价带光电子能谱研究). 另一方面, 其他实验手段得到的结果已使得对 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的 UPS 研究成为可能. 芯态 x 射线电子能谱(XPS)^[3]表明 C_{60} 和 Yb 结合只能产生一种相(这种相最先错误地被认为是 Yb_2C_{60} ^[3]), 后来的 x 射线衍射研究精确地得到化学式 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ ^[11]. 相对于 C_{60} , $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ $\text{C} 1s$ 芯态能级向低结合能方向移动约 0.4 eV . 因而 $\text{C} 1s$ 的 XPS 位移可用于样品的表征. 近边 x 射线吸收精细结构(NEXAFS)测量^[4]揭示出 Yb 在样品中表现为二价, 没有出现稀土化合物通常存在的混价或三价. 这给 UPS 结果分析带来了很大方便.

本文报道 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 多晶薄膜的角积分紫外光电子能谱(AIUPS). 根据测量数据对 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 晶体结

构、电子性质等作了初步讨论.

2. 实 验

样品制备及测量在超高真空 VT-SPM-PES 联合系统(Omicron 公司表面科学仪器)中进行. 基底真空好于 2×10^{-10} Torr ($1\text{ Torr} = 133.322\text{ Pa}$). 样品在制备室制备, 然后转移到分析室进行 XPS 和 UPS(两者都是角积分模式)测量. UPS 测量所用光源为 He I (21.2 eV) 辐射, 样品偏压为 -5.0 V . 在 XPS 测量中使用 $\text{Mg } K\alpha$ 射线 (1253.6 eV). 总的能量分辨率对于 UPS 和 XPS 分别为 $\sim 0.1\text{ eV}$ 和 $\sim 0.9\text{ eV}$.

C_{60} 和 Yb 蒸发源置于两个 Ta 舟内. Ta 舟距衬底约 11 cm . 商用 C_{60} 粉末先通过气相法生长成单晶^[5], 然后用玛瑙研钵研成粉末. 上述步骤是为了保证所用 C_{60} 蒸发源的纯度(在生长 C_{60} 单晶的过程中发现总有约 $1/3$ 的原料难以升华, 这表明原料中可能存在有机溶剂). 块状高纯 Yb (99.99%) 购自北京有色金属研究院. 剪成细丝后放进 Ta 舟. 本文所用衬底为氢氟酸腐蚀的 Si 单晶(B 掺杂). 衬底的清洁有序用低能电子衍射(LEED)和 XPS 表征. LEED 测量显示出清晰、明锐的 $\text{Si}:\text{H}(111)$ 表面衍射斑点. $\text{O} 1s$ XPS 信号相对于 $\text{Si} 2p$ 可以忽略, 几乎观察不到 $\text{C} 1s$ 信号. 在样品制备之前, 蒸发源、样品托和衬底都经过了充分除气.

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

相纯 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 多晶薄膜样品用 $\text{C} 1s$ XPS 测量表征. 我们首先重复了 Ohno 等^[3]的数据. 和文献 3 类似, $\text{C} 1s$ XPS 峰位随着 Yb 掺杂量的增加向低结合能方向移动. 当有多余的 Yb 在样品表面时, 峰位向高结合能方向略有移动. 达到最小结合能时, 样品即为相纯的 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ ^[3]. 测量到的 $\text{C} 1s$ 最大位移量为 0.5 eV, 略大于文献 3 中的 0.4 eV.

然后制备了另一块样品. C_{60} 薄膜的厚度约为 20 nm (用石英晶振器测量). 在暴露于 Yb 蒸气的过程中, 样品温度保持在 130 ± 5 °C (这一温度值是 Ohno 等^[3]经仔细研究得到的, 并得到了我们的验证) 使 Yb 易于向薄膜内部扩散. Yb 原子沉积到样品表面以及向薄膜内部的扩散过程是一步一步进行的. 每一次沉积和扩散后都用 XPS 监视样品的组分. 通过控制流经 Ta 舟的电流使 Yb 沉积到样品表面的通量很小 (每次的沉积时间一样, 都是 20 min). 共经过 11 次沉积和扩散 (总沉积时间 220 min) $\text{C} 1s$ 才达到最大位移. 因而所得样品应该是相均匀的 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$. 当 $\text{C} 1s$ 向低结合能方向的位移达到 0.5 eV 时, 沉积过程中止. 谱仪从 XPS 模式转为 UPS 模式测量样品的价带光电子能谱.

3. 实验结果及讨论

所制备的相纯样品的 XPS 和 UPS 结果分别如图 1 和图 2 所示. 纯 C_{60} 薄膜的相应谱线也显示在图中作为比较. 图 1 中上面一条谱线的 $\text{C} 1s$ XPS 峰位相对于下面一条谱线 (纯 C_{60}) 向低结合能方向移动了 0.5 eV, 峰形也和文献 3 类似, 因而它对应的样品为相纯 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$. 图 2 显示的价带电子态密度分布将为 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的进一步研究工作提供基础. 下面根据图 2 对 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的物理性质作初步讨论.

图 2 中掺杂前的 C_{60} 最高占据态分子轨道 (HOMO) 导出的能带的峰位 (~ 2.4 eV) 与其他研究组报道的结果一致^[6,7]. 结合能约 0.6 eV 处的一个弱峰是 He I 的伴线 ($h\nu = 23.1$ eV, 强度小于主线的 2%) 激发的 HOMO 能带的光发射. 由于这个峰的程度很低, 对图中最靠近费米能级的 UPS 谱峰的影响可忽略.

从图中看出, $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的 HOMO 能带及其他更深的一些能带基本保持了它们分子轨道的特征. 这和纯 C_{60} 及碱金属或碱土金属掺杂的 C_{60} 一样. 处于

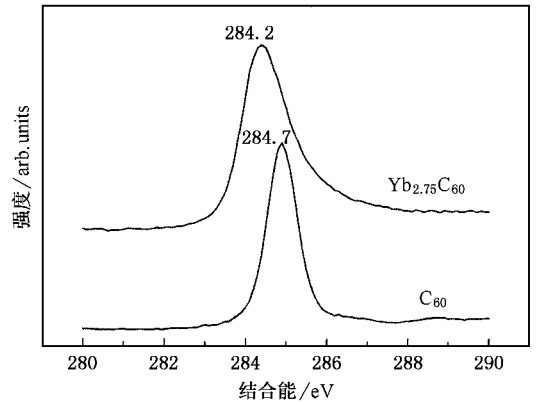


图 1 表征样品的 $\text{C} 1s$ XPS 谱峰

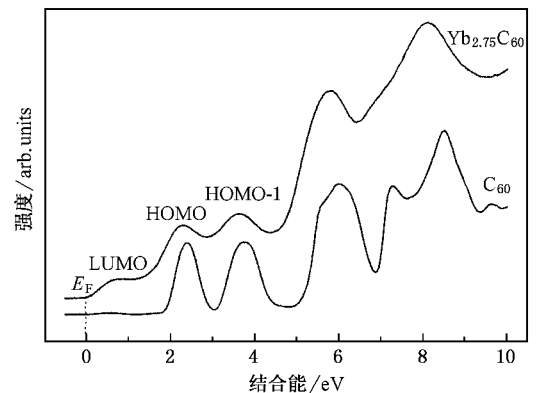


图 2 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和纯 C_{60} 薄膜的角积分光电子能谱. 数据在室温条件下采取. 入射光子为 He I 辐射. 图中二条 UPS 谱线按 HOMO 峰的高度归一化

费米能级和 HOMO 带之间的峰显然是 C_{60} 分子最低未占据态分子轨道 (LUMO) 导出的能带的光电子峰. Yb 的 6s 电子 (实际上只是部分电子, 见下面的讨论) 转移到 C_{60} 的 LUMO 轨道上使得 UPS 测量观察到这个峰. 图中 LUMO 和 HOMO 能带之间的凹陷非常浅. 这种峰形可能是 C_{60} 和 Yb 之间的结合有一定共价成分的体现, 同时也不能排除是 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的终态屏蔽效应所致. 另外, 图 1 中的 LUMO 峰形还和 Yb 原子 4f 电子的贡献有关. Yb 4f_{7/2} 能带的 UPS 谱峰位于 ~ 1.2 eV^[8], 并具有较大的光电离截面^[9]. 我们将在后续工作中通过改变入射光子能量 (同步辐射光源) 来获得 LUMO 带中 4f_{7/2} 的贡献. 在此之前, 由于上述诸原因, 本文暂不从峰形出发讨论 Yb 6s 电子和 C_{60} LUMO 能带的杂化.

图 2 不存在费米边, 费米能级处几乎没有光电子发射. 这一论断与 4f_{7/2} 是否有贡献及贡献大小无

关. $4f_{7/2}$ 为 Yb 的内层窄能带, 其 UPS 峰半高宽 ~ 0.3 eV^[8], 对图中结合能小于 1.0 eV 的那部分谱线无影响). 这为 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的超导转变温度 (~ 6 K) 低于 K_3C_{60} (~ 19 K^[10]) 或 Rb_3C_{60} (~ 28 K^[11]) 提供了一个解释, 因为转变温度正比于费米能级处的能态密度 (BCS 理论). 这两种碱金属掺杂的 C_{60} 显示出金属性的光电子谱^[12-15]. 图 2 表明 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 是目前所知唯一的正常态 UPS 具半导体特性的超导 C_{60} 化合物. 除 A_3C_{60} ($A = \text{K}, \text{Rb}$) 外, 碱土金属掺杂的 C_{60} 超导体 Ca_5C_{60} , Sr_6C_{60} (实际上可能为 Sr_4C_{60} ^[16,17]) 以及 Ba_6C_{60} (实际上可能为 Ba_4C_{60} ^[16,17]) 常态下都是金属或半金属^[18-24].

$\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 半导体导电特性已由 Xia 等^[2]和 Ohno 等^[3]通过 10—400 K 温度范围内的电阻率测量确定. 然而, 对于窄带 C_{60} 化合物, 从半导体电输运性质并不一定能得出 UPS 观察不到费米边的结论. 比如, Rb_1C_{60} 的电输运测量表现出半导体性质, 而其 UPS 在费米能级处具有可观的电子分布^[25]. 与此相反, 从 UPS 中不存在费米边能得出半导体电输运性质, 因而本文结果为电阻率测量结果^[2,3]提供了物理基础.

结合 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的晶体结构^[1]及非整数电荷分布^[4] 不存在费米边还可能帮助我们估计 LUMO 能带中共价结合的贡献. $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 内 Yb 和 C_{60} 之间既不是完全共价结合也不是纯粹的离子性结合. C 1s 的 XPS 位移^[3]表明了部分离子性贡献的存在. 同样也存在共价性成分的证据. 比如, Yb-C 间距 (~ 0.261 nm) 比典型的离子性 Yb-C 化合物短, Yb 偏离 C_{60} 晶格填隙位置的中心, C_{60} 负离子的畸变等等^[1,4]. 但共价性成分 (或离子性成分) 所占比例, 甚至共价成分是否可忽略还存在争论^[2-4].

在 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 中存在三种不等价位置的 C_{60} 分子^[1]. 不同位置的 C_{60} 分子上的电子分布不等. 在一个 fcc 子晶胞中 (完整的晶胞由八个类似于纯 C_{60} 的 fcc 晶胞构成^[1]) C_{60} 的价态可写为 $(\text{Yb}^{2+})_1(\text{C}_{60}^{5.5-})_3(\text{C}_{60}^{4-})_{0.5}(\text{C}_{60}^{7-})_{0.5}$ ^[4]. C_{60}^{7-} 的存在表明部分 C_{60} 分子 LUMO + 1 能带被填充 (因为 LUMO 能带最多只能填充 6 个电子). 根据上面的价态表达式, LUMO + 1 被部分填充的 C_{60} 分子数目是分子总数的 12.5% ($0.5/4$), 处在 LUMO + 1 带上的电子数占总的 6s 电

子数的 2.3% ($0.5/22$). 尽管 LUMO + 1 带上的电子数很少, UPS 可能测不到它们的光电子发射, 但样品的费米能级将移至 LUMO + 1 带, 从而使得 HOMO, HOMO - 1 等能带的 UPS 峰移向高结合能方向. 然而, 图 2 没有任何证据表明 LUMO + 1 能带被填充 (图中 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的 HOMO, HOMO - 1 等谱峰的结合能比纯 C_{60} 还小). 这一矛盾正是存在共价性结合的结果. Yb 6s 电子并没有像在 A_3C_{60} 中碱金属的 s 电子那样完全转移到 C_{60} 分子上去, 而是有一部分填充在 Yb- C_{60} 共价键上 (由 NEXAFS 数据得出的所谓二价 Yb 指的是 $\text{Yb}(\text{II}) (4f^4)$, 以区别于 $\text{Yb}(\text{III}) (4f^3)$ ^[4]. 强调的是 4f 电子的数目, 而不是指完全电离的 Yb^{2+}). 在有共价成分存在的情况下, Citrin 等^[4] 提出价态表达式应改为 $(\text{Yb}^{(2-\delta)+})_1(\text{C}_{60}^{2.75(2-\delta)-})_3(\text{C}_{60}^{X(2-\delta)-})_{0.5}(\text{C}_{60}^{3.5(2-\delta)-})_{0.5}$. 式中 δ 是共价成分多少的一个量度, 更精确的意义是指 Yb 原子的 2 个 6s 电子有多大比例分布在共价性的能带上. 根据图 2, $3.5(2-\delta)$ 必须小于 6 (LUMO 带所能填充的最大电子数). 这表明 δ 的数值大于 0.28. 即最少约 14% ($0.28/2$) 的 6s 电子填充在 Yb- C_{60} 共价能带上. 需要指出, 上面对 δ 数值的估计尚有不确定之处. 首先, Citrin 等提出的包含 δ 的价态表达式实际上假设了不同价的 C_{60} 离子与邻近的 Yb 离子的共价电子数相同, 这显然是一种粗略的近似; 另外, 上面的估计也没有考虑电子从 C_{60}^{7-} 向 C_{60}^{4-} 转移^[4] 的可能性. 尽管如此, 将 14% 视为填充在 Yb- C_{60} 共价能带上的 6s 电子的数目下限不失为今后工作的一个参考. 更精确的结果以及共价成分的上限, 需要由其他实验方法或通过理论计算得出. 这个方向的工作正在进行中.

4. 结 论

首次得到了 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 价带电子态密度分布. 这一结果将在超导机理及其它物理性质的研究中发挥重要作用. UPS 不存在费米边表明 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 是半导体, 同时还表明 Yb 6s 电子和 C_{60} 分子轨道杂化效应不可忽略.

感谢浙江大学物理系张寒洁同学, 吕斌同学, 鲍世宁教授和何丕模教授在实验工作中提供的帮助.

- [1] 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** 126
- [2] Xia Bo , Ruckman M W and Strongin M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14623
- [3] Ohno T R , Kroll G H , Weaver J H , Chibante L P F and Smalley R E 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10437
- [4] Citrin P H , Özdas E , Schuppler S , Kortan A R and Lyons K B 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5213
- [5] Li Hongnian , Xu Yabo , Zhang Jianhua , He Peimo , Li Haiyang , Wu Taiquan and Bao Shining 2001 *Progress in Natural Science* **11** 427
- [6] Schedel-Niedrig Th , Böhm M C , Werner H , Schulte Schögl J R 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13542
- [7] Merkel M , Knupfer M , Golden M S , Fink J , Seemann R and Johnson R L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 11470
- [8] Weschke E , Kaindl G 1995 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **75** 233
- [9] Yeh J J and Lindau I 1985 *Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters : 1 ≤ Z ≤ 103* (Academic Press. Inc.) p 7 – 11
- [10] 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
- [11] 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
- [12] Goldoni A , Friedmann S L , Shen Z-X , Peloi M , Parmigiani F , Comelli G , Paolucci G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 8266
- [13] Hesper R , Tjeng L H , Heeres A and Sawatzky G A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16046
- [14] Takahashi T , Morikawa T , Hasegawa S , Kamiya K , Fujimoto H , Hino S , Seki K , Katayama-Yoshida H , Inokuchi H , Kikuchi K , Suzuki S , Ikemoto K and Achiba Y 1992 *Physica C* **190** 205
- [15] Gu Chun , Veal B W , Liu R , Paulikas A P , Kostic P , Ding H , Gofrom K , Campuzano J C , Schlueter J A , Wang H H , Geiser U and Williams J M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16566
- [16] Baenitz M , Heinze M , Lüders K , Werner H , Schlög I R , Weiden M , Spam G and Steglich F 1995 *Solid State Commun.* **96** 539
- [17] Gogia B , Kordatos K , Suematsu H , Tanigaki K and Prassides K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1077
- [18] Wertheim G K , Buchanan D N E and Rowe J E 1992 *Science* **258** 1638
- [19] Knupfer M , Stepniak F and Weaver J H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7620
- [20] Saito S and Oshiyama A 1993 *J. Phys. Chem. Solids* **54** 1759
- [21] Wertheim G K and Buchanan D N E 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 745
- [22] Haddon R C , Kochanski G P , Hebard A F , Fiory A T and Morris R C 1992 *Science* **258** 1636
- [23] Haddon R C , Kochanski G P , Hebard A F , Fiory A T , Morris R C and Perel A S 1993 *Chem. Phys. Lett.* **203** 433
- [24] Chen Y , Porier D M , Jost M B , Gu C , Ohno T R , Matins J L , Weaver J H , Chibante L P F and Smalley R E 1992 *Phys. Rev. B* **46** 7961
- [25] Benning P J , Stepniak F and Weaver J H 1993 *Phys. Rev. B* **48** 9086

Valence band photoemission of Yb_{2.75}C₆₀^{*}

Li Hong-Nian He Shao-Long Li Hai-Yang

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

(Received 14 March 2003 ; revised manuscript received 9 April 2003)

Abstract

Valence-band electronic density of states of Yb_{2.75}C₆₀ thin films was measured by the ultraviolet photoemission spectrum technique. The phase-pure Yb_{2.75}C₆₀ sample was characterized by the C 1s XPS measurements. The result indicates Yb_{2.75}C₆₀ has no Fermi edge and thus is semiconductor. The hybridization between 6s state of Yb and the LUMO band of C₆₀ cannot be considered to be negligible. Some Yb 6s electrons occupy the Yb-C₆₀ covalent band in Yb_{2.75}C₆₀.

Keywords : Yb_{2.75}C₆₀ , photoemission spectra , electronic density of states

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) .