

Sm 富勒烯的价带光电子能谱^{*}

王晓雄 李宏年[†]

(浙江大学物理系 杭州 310027)

钱海杰 苏润钟 俊洪才浩 王嘉欧

(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

(2005 年 10 月 24 日收到 2006 年 3 月 27 日收到修改稿)

用紫外光电子能谱和同步辐射光电子能谱研究了 Sm 掺杂 C₆₀ 薄膜的价带电子结构. Sm 的价电子大部分转移给 C₆₀, 化学键以离子性为主. 对于任何化学配比都没有观察到费米边, 所以 Sm 富勒烯超导相在室温下为半导体性质. 获得了很接近单相 Sm_{2.75}C₆₀ 的样品在费米能级附近的电子态密度分布. 固溶相的光电子发射与 Sm_{2.75}C₆₀ 有明显区别. Sm_xC₆₀ (2.75 < x < 6) 样品不是 Sm_{2.75}C₆₀ 和 Sm₆C₆₀ 的两相混合, 说明有另一个相的存在或者在 Sm 掺杂过程中电子连续填充 LUMO + 1 能带. 不同相之间的界面在 130 °C 以上不稳定.

关键词: C₆₀ 的 Sm 填隙化合物, 价带光电子能谱, 电子结构

PACC: 7360T, 7120F

1. 引言

Sm 富勒烯 (Sm 原子掺杂在 C₆₀ 固体间隙里形成的化合物) 表现出超导^[1,2]、近藤效应^[3] 和负热膨胀^[4] 等重要物理现象. 电子态是研究这些现象的基础. 在文献 [5] 中, 我们报道了 Sm 富勒烯的芯态 X 射线光电子能谱 (XPS), 分析了相结构, 并得到 Sm 的价态为 +2. 本文在文献 [5] 基础上研究价带结构, 除了测量费米能级附近的电子态密度这一主要研究内容外, 还将研究相图的有关问题. 后者包括相界面稳定性和高掺杂阶段是否有相分离的问题.

2. 实 验

样品制备过程和文献 [5] 类似. 从纯 C₆₀ 直到 Sm 掺杂饱和的价带衍变及相界面稳定性研究的角分辨光电子能谱 (AR-PES) 测量在北京同步辐射实验室光电子能谱站进行. 本底真空为 2×10^{-8} Pa. 用半球偏转分析器接受垂直发射的光电子, 入射光子能量为 21.0 eV, 总的能量分辨率约为 0.1 eV. XPS 表征的样品的价带测量在 VT-SPM-PES 系统 (德国

Omicron 公司产品) 中进行, 本底真空为 5×10^{-9} Pa, 角积分能量分辨率连同 He I (21.2 eV) 光源的总分辨率为 0.1 eV. AR-PES 测量实验中, 先根据谱线自身的衍变估计 Ag(111) 衬底吸附单层 C₆₀ 对应的 Ta 舟 (自制 Sm 蒸发炉) 电流和蒸发时间 (详细说明见文献 [6]) 然后在此基础上制备厚度约 20 nm 的 C₆₀ 薄膜. 在 VT-SPM-PES 系统中用石英晶振测量膜厚度. 所有的测量均在室温下进行, 结合能以 Ag(111) 的费米边为参考. 为了测量功函数, 样品加了 -5 V 偏压.

3. 结果及讨论

3.1. Sm_{2.75}C₆₀ 和 Sm_{3.8}C₆₀ 的价带光电子能谱

我们已经用 XPS 研究了芯态^[5] 样品组分可以用化学位移和谱峰强度标定. 在文献 [5] 样品 II 和样品 IV 的 XPS 测量结束后, 我们将谱仪从 XPS 模式转换成紫外光电子能谱 (UPS) 模式, 在位测量了对应于文献 [5] 中组分为 Sm_{2.75}C₆₀ 和 Sm_{3.8}C₆₀ 样品的价带光电子能谱, 结果如图 1 所示. 文献 [5] 已说明样品 IV 的组分实际上略小于 Sm_{2.75}C₆₀, 之所以没有继续

* 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

掺杂就是为了本文的 UPS 测量. 在 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 以下的掺杂阶段, 样品是 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和固溶相的混合. 固溶相在费米能级和 2.0 eV (结合能) 之间的 UPS 强度很低, 相对于 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 可忽略不计, 因此费米能级附近的 UPS 谱就是单相 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的谱线, 至多结合能大于 2.0 eV 的部分带有少量固溶相的信号.

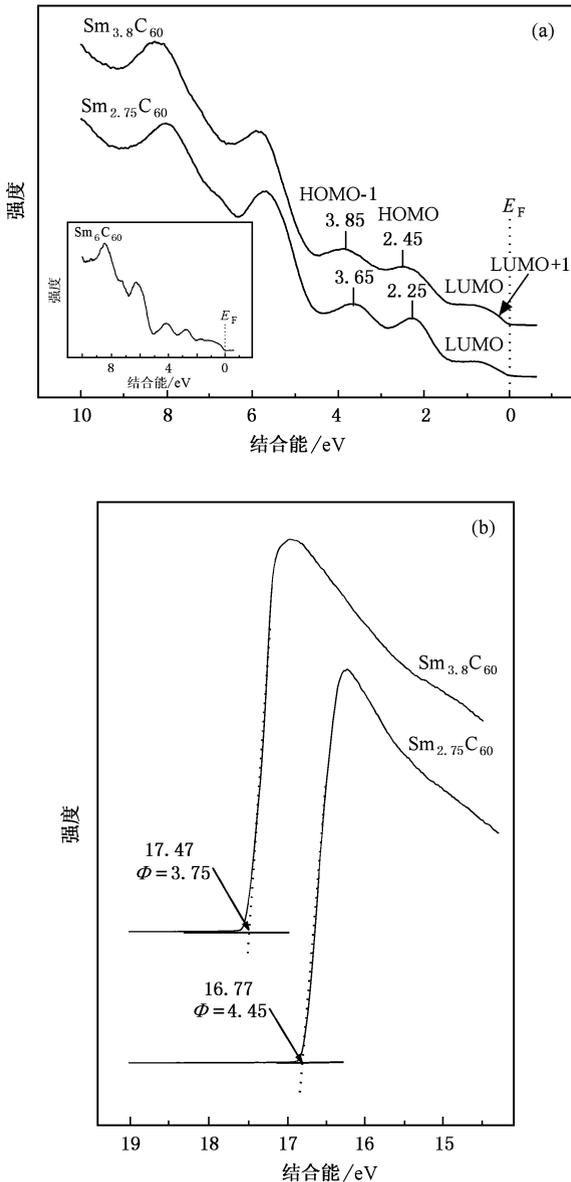


图 1 XPS 标定的 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 样品的角积分 UPS (a) 两条谱线根据 HOMO 的强度进行了归一化. 内插图是假设存在相分离, 从 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 中减去 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 贡献后得到的 Sm_6C_{60} 谱线. (b) 通过二次电子截止边的切线和基线来确定样品功函数

掺杂前 C_{60} 在费米能级以下约 2 eV 范围内没有光电子发射 (参见图 2), 所以 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 在费米能级与 1.4 eV 之间的谱主要来自 C_{60} 未占据分

子轨道 (掺杂前) 上的电子或 Sm 的光电子发射. Sm 在此能量范围内有 6s5p 轨道和 4f 轨道电子. 6s5p 光电离截面在入射光子能量为 21.0 eV 条件下非常小^[6,7], 而 4f 位于 1.1 eV^[5], 对紧靠费米能级的谱强度不会有贡献. 因此, 图 1 直接显示出 Sm 的 6s5p 电子转移到 C_{60} 的分子轨道上. 介于费米能级与 1.4 eV 之间谱的强度 (面积) 与最高占据分子轨道 (HOMO) 导出的能带面积之比较反映了电荷转移的多少. 通过将图 1(a) 和 Rb 掺杂 C_{60} (Rb 的价电子全部转移给 C_{60} , 化学键为离子键) UPS 数据^[8] 比较, 可以定性地看出绝大部分 Sm 的价电子都转移给了 C_{60} , 由此得出 Sm 富勒烯中的原子键合以离子性为主.

$\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的 UPS 谱线类似于 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ ^[9], HOMO 能带结合能为 2.25 eV, 比纯 C_{60} 薄膜 (2.40 eV) 更靠近费米面约 0.15 eV. 在费米面处几乎没有光电子发射, 因此 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 是半导体性的. 谱线在 1.0 eV 附近表现为平台形状, 这可能部分因为位于 1.1 eV 处 4f 电子的贡献. 谱强度从约 0.7 eV 到费米能级单调地减弱, 对这样谱形的解释需要具体计算. $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 或 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ ^[9] 是单相, 原则上是可以开展能带理论计算的, 这为有关 C_{60} 化合物的理论工作提出了新的对象和挑战.

Sm 的价态是 +2^[5], 每个 Sm 原子提供两个电子给 C_{60} . 对于 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$, 最低未占据分子轨道 (LUMO) 导出的能带已接近被填满. 进一步掺杂, Sm 6s5p 电子将填充 LUMO + 1 能带, 费米面也将移到 LUMO + 1 带内. 图 1 中 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 的谱线确实如此, 其 HOMO 和 HOMO - 1 能带都向高结合能方向移动. 图 1(b) 功函数 ϕ 的数据也表明 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 的 LUMO + 1 能带被填充 (参考下面对图 2(b) 的讨论). $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 的谱线中 LUMO + 1 和 LUMO 交叠在一起 (甚至 Sm_6C_{60} 也如此, 见图 2), 这可能表明 6s5p 和 LUMO + 1 有一定程度的杂化. 6s5p 态与 LUMO 也有杂化, 如以前对 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 所讨论的一样^[9].

价带光电子能谱对于相结构的研究也很有帮助. 由于电子填充 LUMO + 1 能带后化学位移反常, 我们的 XPS 研究^[5] 没有能够提供高于 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 配比的化合物的清晰相图. 本文仍然不能最终解决这一难题. 然而图 1(a) 中 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 的 UPS 结果和图 2 一起可以表明, Sm_xC_{60} ($2.75 < x < 6$) 并不是 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 的混合.

如我们假设 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 是 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 这两相

的混合,那么 $Sm_{2.75}C_{60}$ 占 68%,而 Sm_6C_{60} 占 32%.因此 Sm_6C_{60} 谱线可以通过从 $Sm_{3.8}C_{60}$ 的谱线中减去 $Sm_{2.75}C_{60}$ 而获得.我们首先按 $Sm_{2.75}C_{60}$ 和 $Sm_{3.8}C_{60}$ 面积进行归一化,然后将 $Sm_{2.75}C_{60}$ 的结果乘以 68%. $Sm_{3.8}C_{60}$ 减去 $Sm_{2.75}C_{60}$ 后所得谱线示于图 1(a) 的内插图.该谱线中 LUMO 和 LUMO + 1 叠加在一起的带宽约为 2.0 eV, HOMO 位于 2.7 eV 附近.我们测量了从纯 C_{60} 直至掺杂饱和和各阶段的价带光电子能谱(图

2),没有发现其中的谱线有类似于内插图中的 Sm_6C_{60} .图 2 最上面的一条谱线(可近似看成是 Sm_6C_{60} 的谱线)HOMO 位于 2.5 eV 附近,LUMO 和 LUMO + 1 总宽度约为 1.7 eV.因此, $Sm_{3.8}C_{60}$ 不是 $Sm_{2.75}C_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 的混合物.在 $Sm_{2.75}C_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 之间可能存在另一种相,比如 Takeuchi 等^[2]提出的 Sm_4C_{60} ,也可能是 Sm 的 6s5p 电子连续填充 LUMO + 1 能带.

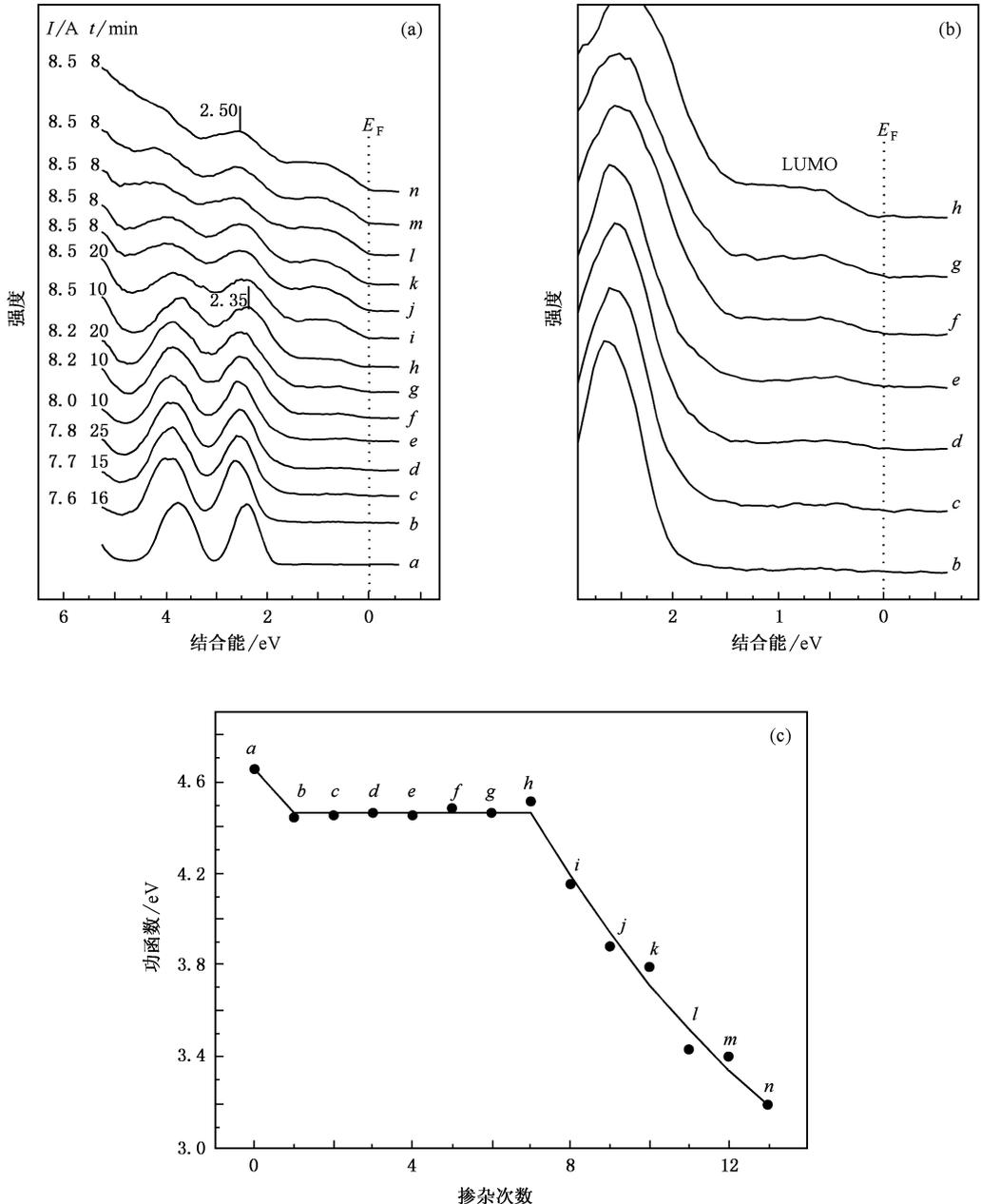


图 2 Sm 掺杂 C_{60} 薄膜的同步辐射角分辨 UPS (a) Sm 掺杂 C_{60} 薄膜的价带衍变,底部的一条谱线是纯 C_{60} 薄膜的谱线 PES (b) 部分谱线的放大图,用以表明固溶相的光电子发射不同于 $Sm_{2.75}C_{60}$ (c) Sm 掺杂样品的功函数 Φ

3.2. 价带衍变

图 2 给出 Sm 掺杂过程中 C_{60} 价带衍变的同步辐射 AR-PES 测量结果. 通过与图 1 比较, 图 2(a) 中曲线 *h* 和曲线 *i* 分别对应于 Sm 浓度低于和高于 $Sm_{2.75}C_{60}$ 的样品. 最上面一条谱线对应的样品功函数小于 3.2 eV, 接近于金属 Sm 的值(约 3.0 eV)^[10], 这说明样品已达到饱和, 但表面还没有太多的 Sm 原子覆盖. 因此, 最上面一条或两条谱线可以近似看成是 Sm_6C_{60} 的价带谱, 图 2 覆盖了从纯 C_{60} 到掺杂饱和的各个阶段.

$C 1s$ 芯态化学位移表明在低掺杂阶段存在固溶相^[5], 图 2 也显示出固溶相的存在. 图 2(b) 为曲线 *b*—曲线 *h* 在费米能级附近部分的放大, 低掺杂阶段(如曲线 *d*、曲线 *e*) 的 LUMO 光电子发射强度最大值在 0.45 eV 附近, 与图 1 中 $Sm_{2.75}C_{60}$ 是不同的. 随着 Sm 浓度的增加(如曲线 *g*、曲线 *h*), 谱形才逐渐趋近 $Sm_{2.75}C_{60}$.

在所有掺杂阶段都没有看到费米边, 这说明无论 Sm 富勒烯超导相的化学配比是否为 $Sm_{2.75}C_{60}$ ^[2], 在室温下都是半导体性的. Yb 富勒烯^[11] 也是如此. 由于半导体不能直接转化为超导体, Sm 富勒烯在低温下(但仍高于超导转变温度) 必定有电子相变或者结构相变. 在 4.2—295 K 之间的高分辨 X 射线衍射

测量^[4] 已排除了结构相变的可能性, 因此我们预言超导转变之前的低温下存在电子相变. 结合文献 [5] 可知, 这种相变并不是 Arvanitidis 等^[4] 所提出的 Sm 价态从室温附近的 +2.3 变为低温条件下的 +2. 电子相变是否与负热膨胀^[4] 相关也是一个有趣的课题. 我们期望将来的低温光电子能谱测量可以观察到从半导体到金属再到超导体的转变.

图 2(c) 的功函数 ϕ 变化可用于确定样品组分的参考. 极少量掺杂便使样品功函数相对于纯 C_{60} 减小约 0.2 eV, 继续掺杂(从固溶相到 $Sm_{2.75}C_{60}$), ϕ 的值在实验误差范围内保持恒定(约为 4.45 eV). 当样品组分超过 $Sm_{2.75}C_{60}$ 后, 功函数单调减小. 对比图 2(c) 和图 1(b) 可知, 图 1(a) 中上下两条谱线确实分别对应于 Sm 浓度 $x > 2.75$ 和 $x \leq 2.75$ 的样品.

3.3. $Sm_{2.75}C_{60}/C_{60}$ 和 $Sm_6C_{60}/Sm_{2.75}C_{60}$ 相界面稳定性

Sm 富勒烯起码有三个相, 即固溶相、 $Sm_{2.75}C_{60}$ 和 Sm_6C_{60} ^[5]. 研究不同相界面的稳定性不仅能丰富相图知识, 而且对于制备均匀样品具有重要意义. 由于光子能量在 21.0 eV 附近时, UPS 探测到的主要是样品表面一层的信号^[12], 用 UPS 研究相界面稳定性是一种很好的方法.

我们在厚度约 20 nm 的 C_{60} 薄膜上快速沉积 Sm, 使测量得到的 UPS 谱线类似于图 1 中 $Sm_{2.75}C_{60}$

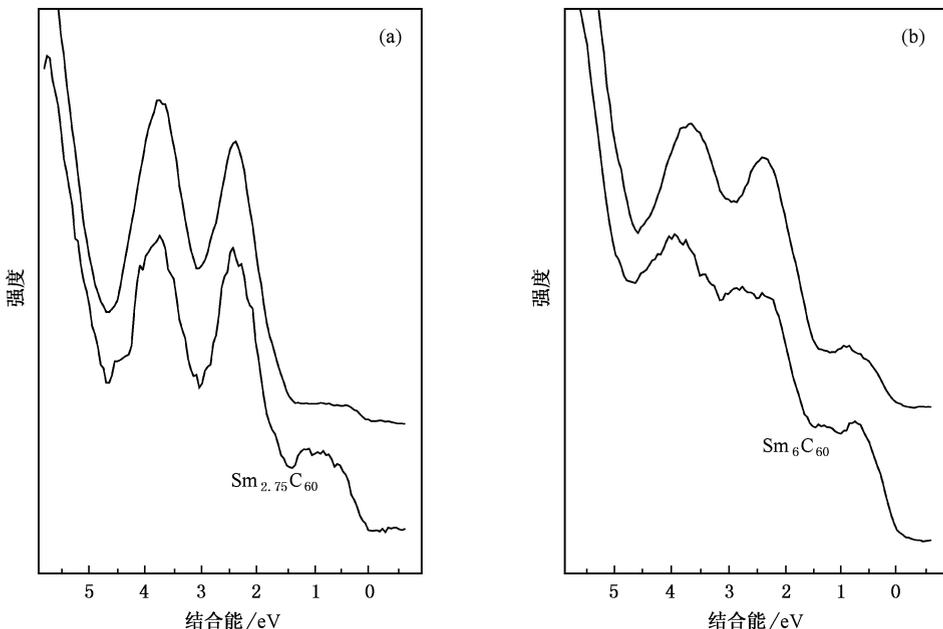


图 3 $Sm_{2.75}C_{60}/C_{60}$ 和 $Sm_6C_{60}/Sm_{2.75}C_{60}$ 相界面稳定性 (a) $Sm_{2.75}C_{60}/C_{60}$ 界面 UPS 变化 (b) $Sm_6C_{60}/Sm_{2.75}C_{60}$ 界面 UPS 变化

的谱线和图 2 中最上面两条谱线(Sm_6C_{60})的形状. 沉积 Sm 时衬底温度为 130 ± 10 °C, 只是流过 Ta 舟的电流较大, 使沉积到样品表面的 Sm 通量大于 Sm 在样品内的扩散通量. 采谱后将样品仍在 130 ± 10 °C 退火 20 min, 进行再一次测量, 结果如图 3 所示.

图 3(a) 中下面一条谱线为组分接近 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的样品的 AR-PES 结果. 谱线的信噪比不太好是因为实验中扫描次数很少, 其平均值还不足以使谱线光滑. 不过为了研究界面稳定性, 并不需要很“漂亮”的谱线. 在 130 ± 10 °C 继续退火 20 min 后测量结果如图 3(a) 中上面一条谱线所示. 样品表面 Sm 的浓度显著减小, 这说明 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}/\text{C}_{60}$ 界面(或 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ /固溶相界面)在 130 °C 是不稳定的, Sm 将继续向样品内部扩散.

图 3(b) 下面的一条谱线是在图 3(a) 的样品基础上继续快速掺杂后采得的谱线, 它对应的样品表面附近的组分接近 Sm_6C_{60} . 从样品表面至样品内部存在浓度梯度, 在 Sm_6C_{60} 层以下应当是 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 及其他一些相. 图 3(b) 表明, 在 130 ± 10 °C 继续退火 20 min 后样品表面几层的部分 Sm 原子已扩散到样品内部. 因此 $\text{Sm}_6\text{C}_{60}/\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 相(包括其他相)界面

在 130 °C 也是不稳定的.

图 3 的结果为以后此类样品的制备提供了依据. 只要退火时间足够(10—20 min), 在 130 °C 可以制备出均匀的 Sm 富勒烯薄膜样品. 制备时如果衬底温度更高一些, 在 Sm 沉积后甚至无需继续退火.

本文相界面稳定性研究也可供固相法制备粉末样品参考. 制备粉末样品一般在高于 500 °C 条件下进行. 根据图 3 可知, Sm 在 C_{60} 粉末中的扩散速度不是限制样品制备速度的因素, 需要考虑的是如何有效提供气相稀土原子, 以便实质性缩短样品制备时间(目前制备一块粉末样品的时间往往从几个星期至几个月, 即使在高真空环境下有些样品也会由于长时间的氧化而变质).

4. 结 论

得到了 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 $\text{Sm}_{3.8}\text{C}_{60}$ 样品在费米能级附近的电子态密度分布. Sm_xC_{60} ($2.75 < x < 6$) 不是 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 和 Sm_6C_{60} 的两相混合. Sm 富勒烯超导相(不论今后确定出其化学配比是否为 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$) 在室温下为半导体性质. Sm 富勒烯中的原子键合以离子性为主. 不同相之间的界面在 130 °C 以上不稳定.

- | | | | |
|-------|--|--------|--|
| [1] | Chen X H, Roth G 1995 <i>Phys. Rev. B</i> 52 15534 | [7] | Yeh J J, Lindau I 1985 <i>Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$</i> (New York: Academic) pp7—11 |
| [2] | Takeuchi J, Tanigaki K, Gogia B 2001 <i>AIP Conf. Proc.</i> (No. 590) (New York: AIP) p361 | [8] | Li H N, Ibrahim K, Liu F Q <i>et al</i> 2003 <i>Surf. Sci.</i> 540 L631 |
| [3] | Arvanitidis J, Papagelis K, Margadonna S <i>et al</i> 2004 <i>Dalton T.</i> 19 3144 | [9] | Li H N, He S L, Zhang H J <i>et al</i> 2003 <i>Phys. Rev. B</i> 68 165417 |
| [4] | Arvanitidis J, Papagelis K, Margadonna S <i>et al</i> 2003 <i>Nature</i> 425 599 | [10] | Durakiewicz T, Halas S, Arko A <i>et al</i> 2001 <i>Phys. Rev. B</i> 64 045101 |
| [5] | Wang X X, Li H N 2006 <i>Acta Phys. Sin.</i> 55 4259 (in Chinese)
[王晓雄、李宏年 2006 物理学报 55 4259] | [11] | He S L, Li H N, Wang X X <i>et al</i> 2005 <i>Phys. Rev. B</i> 71 085404 |
| [6] | Wang X X, Li H N, He S L <i>et al</i> 2004 <i>J. Phys.: Condes. Matter</i> 16 4619 | [12] | Li H N, Wang X X, He S L <i>et al</i> 2005 <i>Surf. Sci.</i> 586 65 |

Valence band photoemission of Sm fullerides^{*}

Wang Xiao-Xiong Li Hong-Nian[†]

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

Qian Hai-Jie Su Run Zhong Jun Hong Cai-Hao Wang Jia-Ou

(Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 24 October 2005 ; revised manuscript received 27 March 2006)

Abstract

Valence band structure of Sm-intercalated C_{60} thin films is researched with ultraviolet photoelectron spectroscopy and synchrotron-radiation photoemission spectroscopy. Most valence electrons of Sm transfer to C_{60} , and the bonding nature is mainly ionic. No Fermi edge is observed for all stoichiometries. Thus the superconducting Sm fulleride has semiconducting property at room temperature. Density of states near the Fermi level is obtained for single phase of $Sm_{2.75}C_{60}$. Photoemission of the solid solution phase differs apparently from that of $Sm_{2.75}C_{60}$. Sm_xC_{60} ($2.75 < x < 6$) is not the mixture of phase-separated $Sm_{2.75}C_{60}$ and Sm_6C_{60} , which indicates that another phase exists or Sm doping proceeds smoothly through the LUMO + 1 band. The interfaces between different phases are unstable above 130 °C.

Keywords : Sm-intercalated C_{60} , valence band photoemission, electronic structure

PACC : 7360T, 7120F

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

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