K_3C_{60} 单晶膜的同步辐射光电子谱研究*

李宏年 徐亚伯 鲍世宁 李海洋 何丕模

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

刘风琴 钱海杰 易·奎热西

(中国科学院高能物理研究所正负电子对撞机国家实验室, 北京 100039)

摘要 在 C_{60} 单晶(111)解理面上制备出厚度约 30 nm 的 K_3C_{60} 单晶膜. 利用同步辐射光源, 在低温下(约 150 K)测量了样品法向发射的角分辨光电子谱. 观察到 K_3C_{60} 导带和价带明显的色散. 导带的光电子谱峰可清晰分辨出 4 个子峰, 这些子峰的最大色散超过 0.5 eV, 并且色散曲线与 K_3C_{60} 的一维无序晶体结构模型下的能带理论基本吻合, 只是子带间隔差异较大.

关键词 K_3C_{60} 单晶薄膜 同步辐射角分辨光电子谱 导带结构

A_3C_{60} (A 为碱金属原子) 的能带结构已吸引了大量的实验和理论工作. Benning 等人的代表性工作^[1,2] 通过对钾掺杂 C_{60} 多晶薄膜的光电子谱(PES)和反光电子谱(IPES)研究, 揭示了电子态密度的大体分布与刚性能带(rigid band)模型基本一致. 在这种模型中, A_3C_{60} 的带结构基本上和纯 C_{60} 一样, 只是由于碱金属提供的电子的填充, Fermi 能级有一移动. 然而, 能带的细致结构还远未认识清楚. 导带(即 LUMO 带, 对应于最低未占据分子轨道) PES 谱峰宽度远大于理论值, 并且低温下有细致结构^[3,4]. 这些都与理论预言矛盾^[5~8].

由于缺少大尺寸单晶样品, 以及室温附近 C_{60} 分子的取向无序, 近几年能带结构的实验研究进展很慢. 能带色散还未见报道. 另一方面, C_{60} 和 A_3C_{60} 晶体结构和电子结构的理论得到了系统的研究^[9~12]. Mazin 等人^[10] 提出 200 K 以下 K_3C_{60} 晶体为所谓的一维无序结构(1DDS). 现在已能方便地制备大尺寸 C_{60} 单晶^[13], 并且可通过将钾沉积在 C_{60} 单晶表面制备出 K_3C_{60} 单晶薄膜^[3,14]. 因而进行 K_3C_{60} 单晶低温下能带结构的实验研究具有重要意义, 并且是可行的.

1 实验

C_{60} 单晶通过气相法制备^[13]. 面积约为 4 mm × 6 mm 的一个(111)晶面用环氧树脂粘在样品座上, 与之平行的另一面粘结一根长 2 cm, 半径 3 mm 的金属棒以供解理用. 为了消除光电子谱测量中的荷电效应, 解理前在样品上镀了银膜以保证样品和底座电学连结. K_3C_{60} 单晶薄膜制备及 PES 测量都在正负电子对撞机国家实验室同步辐射装置的能谱站上进行. C_{60} 单

晶在 2×10^{-8} Pa 超高真空下解理(用机械手击落粘在样品上的金属棒),得到清洁,平整的(111)晶面. 通过控制流过 K 源的电流, K 源与样品间距及 K 源的蒸发时间,在 C_{60} 单晶(111)解理面上制备成厚度约 30 nm (根据相同实验条件下沉积在石英晶振片上的 K 原子数估算所得)的 K_3C_{60} 单晶薄层. 由于 K_3C_{60} 和 C_{60} 相界面的稳定性^[15, 16], 这一 K_3C_{60} 单晶薄层是稳定的, K 源停止蒸发后, K 不会继续向体内扩散而导致样品表面 K 浓度降低. 单一 K_3C_{60} 相由 LUMO 带及 HOMO 带的 PES 峰形与标准峰形^[16]一致来表征. 样品中不存在 K_4C_{60} 相由控制 K 沉积到样品表面的通量比 K 在 C_{60} 晶体内的扩散通量(可由文献[17]的扩散系数估算出)低 1~2 个数量级进一步得到保证. 实际沉积通量限制为 $4 \times 10^{16} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. K 源的蒸发时间约 50 min.

样品在室温下制备,降至约 150 K 测量 PES. 使用球偏转分析器探测法向(即 C_{60} FCC 结构的[111]方向)的光电子动能,法向由零级光反射确定. 测量室的工作压力小于 1×10^{-8} Pa. 谱仪总分辨率小于 0.1 eV,功函数为 4.5 eV. 光子的入射角为 55° , 能量在 13.0~24.0 eV 范围内. 每隔 0.5 eV 采集一套 PES 数据.

2 实验结果及其分析

图1为部分角分辨光电子谱,入射光子能量在 14.5~18.0 eV 之间. 图 1 中只给出了结合能低于 5.0 eV 的几个谱峰,按结合能从低到高的顺序,它们分别为 LUMO 带, HOMO 带和 HOMO-1 带. 峰强已按 HOMO-1 带的强度归一化. 从图中看出,能带色散非常明显,如 HOMO-1 峰的重心位置从光子能量为 14.5 eV 时的 3.9 eV 变成光子能量为 15.5 eV 时的 3.4 eV. 如此明显的色散反映了样品表面分子排列的有序性,即只有单一 K_3C_{60} 相,而没有 K_4C_{60} 或 K_6C_{60} 相的存在. 因为 K_4C_{60} 和 K_6C_{60} 分别为 BCT 和 BCC 结构,而不是纯 C_{60} 或 K_3C_{60} 的 FCC 结构,它们的存在将破坏样品表面的有序结构,不会观察到能带色散.

因为 LUMO 的简并度较低,且峰宽较大,本文将主要分析 LUMO 带的结构.

图 2 示出了整个光子能量范围内 LUMO 峰随光子能量的变化, HOMO 峰重叠在 LUMO 峰上的部分及二次电子背景近似用指数函数拟合并已被扣除. LUMO 峰的总宽度约 1.5 eV, 与 K 掺杂的外延 C_{60} 膜[111]方向的结果^[3]及多晶膜上的结果^[4]相近. 图 2 中每个子峰的峰位用非线性最小二乘法拟合方法确定(假设 LUMO 谱峰是几个 Gauss 峰的叠加). 图 2 最有意义的特点是最多可清晰分辨出 4 个子峰,

图 1 K_3C_{60} 单晶薄膜导带和价带(结合能低于 5.0 eV 的部分)的同步辐射角分辨光电子谱 入射光子能量在 14.5~18.0 eV 之间,样品温度为 150 K. 峰强已按 HOMO-1 带的强度归一化

这些子峰在图2中分别标为1~4. 光子能量为13.5, 15.0及17.0 eV的3条谱线 HOMO 带在 LUMO 带上重叠较多(见图1和2), 这时子峰4的峰位有较大的不确定性, 部分在图2中用“?”标出, 并在进一步的分析中被剔除.

K_3C_{60} LUMO 带低温精细结构已在多晶样品^[4]及外延单晶样品^[3]上被发现. Kunpfer^[4]等人在10 K温度下观察到 K_3C_{60} LUMO 带的3个子峰. 他们将其归因于电子-波色子(声子, 等离激元)耦合. 但这种电子-波色子耦合不能解释 LUMO 带在10~425 K范围内随温度的变化^[4]. Benning 等人^[3]在钾掺杂 C_{60} (111)面上观察到 Fermi 能级下0.3和0.7 eV处的两个子峰(入射光子能量为21.2 eV). 他们认为子峰的出现主要是由于电子相关. 但这种解释不能解释本文发现的3个或4个子峰. 此外, 图2中结合能大于0.7 eV的子峰是首次发现, 这些子峰的出现无论用电子相关还是电子-波色子耦合都难以解释. 因为本文的实验结果是在单晶样品上获得的角分辨光电子谱, 有理由将这些子峰归因于 LUMO 带的子带.

在 K_3C_{60} 中, 由于钾离子占据了 FCC 晶格的填隙位置, C_{60} 分子不再旋转, 但静态无序依然存在. Mazin 等人^[10]从理论上预言200 K以下 K_3C_{60} 是一维无序结构(1DDS), 即(001)面内 C_{60} 分子是有序的“反铁磁(AF)”结构. 下一个(001)面相对于第1个(001)面则有两种可能的相对位置, 并且在1DDS模型下这两种可能性的出现几率是任意的. 两个相邻的 AF (001)面总是定义一个所谓的双取向结构(BDS), 即分子在(100)或(010), (001)面内取向一致, 而相邻平行晶面内分子取向相反. BD 结构最初由 Gunnarsson 等人^[9]提出, 是1DDS结构的基态之一. 晶体不处于基态时, BD 结构一般形成厚度约4个分子层(3 nm), 横向面积则大得多(等于 AF(001)面的面积)的畴. 这样, 每个畴包括相当大的有序区域, 畴内存在 Bloch 波. 而整个样品由许多这样的畴构成.

FCC 晶格的(001)面有3种等价晶面, 即(001), (010)和(100)晶面. 因此, 样品内将存在3种不同分子取向的畴, 在这3种畴中, C_{60} 分子分别在(001), (010)或(100)面内取向一致(相邻平行晶面内分子取向相反). 尽管样品内有取向不同的这3种畴共存, 从 BDS 的四方体第1 Brillouin 区(图3)看出, 其 $\langle 111 \rangle$ 方向却是一致的. 因此可通过 ARPES 研究来确定 $\langle 111 \rangle$ 方向的能带色散.

BD 结构 C_{60} 晶体的电子能带结构已经由 Satpathy^[11]和 Laouini 等人^[12]进行了系统的理论研究. 不同于文献中报道最多的基于单取向晶体结构(UDS)的能带结构计算结果(LUMO 带由3个子带构成), BDS 的 LUMO 带由6个子带构成. 对于 K_3C_{60} , 导带电子填充 LUMO 的一半,

图2 150 K温度下 K_3C_{60} 单晶薄膜在整个实验光子能量范围(13.0~24.0 eV)内 LUMO 峰随光子能量的变化
峰强已按光子能量为20.0 eV时的谱峰强度归一化

图 3 一维无序晶体结构 K_3C_{60} 的四方体第 1 Brillouin 区图

边长分别为 $2\pi/a$, $2(2)^{1/2}\pi/a$, $2(2)^{1/2}\pi/a$ (a 为晶格常数), 几个高对称点分别为 $\Gamma(0, 0, 0)$, $A((2, 0, 1)\pi/a)$, $M((2, 0, 0)\pi/a)$, $Z((0, 0, 1)\pi/a)$, $N((1, 1, 1)\pi/a)$ 将其约化到第 1 Brillouin 区. 由于文献中没有 V_0 的数值, 将它作为可调参数, 选择它的大小使子带相对于 Γ 点和 N 点对称. 使实验数据具有最好对称性的 V_0 数值为 -18.5 eV. 这一数值接近徐亚伯等人根据光电离截面振荡研究得到的纯 C_{60} 的内势 -17.5 eV^[20]. 图 4 是根据图 2 导出的色散曲线.

图 4 显示出各个子带相对于 Γ 点和 N 点都有很好的对称性. 图中 Γ 和 N 点分别对应于扩展 Brillouin 区表示中第 5 Brillouin 区中心和第 4 Brillouin 区边界. 至于图 4 和 2 的对应, 图 4 中编号为 2 的子带的 Γ 点对应于图 2 中光子能量 22.5 eV 时的谱峰 2. 图 4 中能量的不确定大约为 50 meV (包括非线性最小二乘法拟合带来的误差).

BDS C_{60} 的第 1 Brillouin 区是一个边长分别为 $2\pi/a$, $2(2)^{1/2}\pi/a$, $2(2)^{1/2}\pi/a$ 的四方体^[12] (见图 3), 几个高对称点分别为 $Z((0, 0, 1)\pi/a)$, $X((1, 1, 0)\pi/a)$, $M((2, 0, 0)\pi/a)$, $A((2, 0, 1)\pi/a)$. Satpathy^[11] 和 Laouini 等人^[12] 已计算了从 Γ 点沿这些方向的能带色散. 但是, 这些计算出的色散关系无法和实验结果比较. 如前所述, 样品内存在不同取向的畴, 实验中沿特定方向接收的光电子将是由不同畴内 Brillouin 区不同方向的光电子的混合. 例如, 某个畴内若是 (001) 面上 C_{60} 分子取向一致, Γ -A 方向将对应于 C_{60} 单晶 FCC 结构的 $[2, 0, 1]$ 晶向, 而在 (010) 或 (100) 面上分子取向一致的畴内, Γ -A 方向将分别对应于 $[2\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}02]$ 晶向. 只有本文研究的 C_{60} 单晶 $\langle 111 \rangle$ 方向的色散可进行理论与实验的对照.

文献[11, 12] 没有给出 Γ -N 方向的能带色散理论结果, 可能是因为 N 点的对称性略低于其余几个高对称点的缘故. 本文采用和文献[12] 完全一样的方法计算了这一方向的色散关系, 见图 5. 图中虚线为 Fermi 能级位置^[11]. 为了直接利用文献[12] 的能量矩阵元, 计算中晶格常数与文献[12] 一样, 取为 1.41 nm. 晶格常数的略微不同不影响图中的色散趋势, 只是能

PES 中出现多峰结构是自然的结果. 下面将进一步导出实验能带色散关系, 并与理论计算结果相对照.

图 2 中子带的色散非常明显, 最大超过 0.5 eV. 在近自由电子终态和直接跃迁模型下^[18], 垂直样品表面的波矢量可根据

$$E_K - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

求出. 式中 E_K 为光电子动能, m 为电子质量. V_0 是 K_3C_{60} 的内势, 其定义是线性 Muffin-tin 的势能最高点与真空能级之差^[18]. 由于 K_3C_{60} 的晶格常数较大 (室温下 $a = 0.14253$ nm^[19]). 其 Brillouin 区很小, 第 1 Brillouin 区内沿 $\Gamma(0, 0, 0)$ - $N(1, 1, 1)\pi/a$ (我们将第 1 Brillouin 区边界上的 $(1, 1, 1)\pi/a$ 点称为 N 点) 方向的大小 ΓN 为 3.82 nm⁻¹. 因而即使 $V_0 = 0$, 在本文的光子能量范围内, 波矢 K 已超过两倍 Brillouin 区大小. 在作色散曲线时, 将波矢 K 减去适当的倒格矢将

量的数值略有不同^[11,12](相差一个因子 $\exp(1.41 - a/\text{nm})$).

图 4 K₃C₆₀ LUMO 带的子带沿 $\Gamma(0, 0, 0)$ - $N(1, 1, 1)\pi/a$ 方向的色散

图 5 在双取向晶体结构下采用紧束缚近似方法计算得到的 LUMO 带的理论色散曲线

图 4 中子带数目(4)及简并情况和 Fermi 能级下的计算结果相符. 子带 2 在 Γ - N 中间附近区域的消失以及子带 1 在 N 点附近的出现也和理论完全一致. 因此, 我们的工作表明 K₃C₆₀ 低温下的能带结构及其相关的物理现象应该在一维无序晶体结构的基础上来理解. 这对于 K₃C₆₀ 超导机理的研究可能具有重要意义.

实验和理论对比, 也有不一致之处. 子带间的间隔比理论值大得多. 这可能是由于 K⁺ Coulomb 场的影响(但并不影响子带的简并)及其他可能的相互作用, 如 Benning^[3] 和 Kumpf 等人^[4] 提出的电子相关效应和电子-波色子耦合. 这些作用在 Satpathy^[11] 和 Laouini 等人^[12] 的计算中被完全忽略. 我们希望本文工作能促进对这些相互作用的深入研究.

参 考 文 献

1 Benning P J, Poirier D M, Ohno T R, et al. C₆₀ and C₇₀ fullerenes and potassium fullerenes. Phys Rev B, 1992, 45(12): 6 899 ~ 6 913

2 Benning P J, Stepniak F, Poirier D M, et al. Electronic properties of K-doped C₆₀(111): Photoemission and electron correlation. Phys Rev B, 1993, 47(20): 13 843 ~ 13 847

3 Benning P J, Stepniak F, Weaver J H. Electronic-diffraction and photoelectron-spectroscopy studies of fullerene and alkali-metal ful-

- leride films. Phys Rev B, 1993, 48(12): 9 086 ~ 9 096
- 4 Kunfer M, Merkel M, Golden M S, et al. Satellites in the photoemission spectra of A_3C_{60} ($A = K$ and Rb). Phys Rev B, 1993, 47(20): 13 944 ~ 13 947
- 5 Erwin S C, Pickett W E. Theoretical Fermi-surface properties and superconducting parameters for K_3C_{60} . Science, 1991, 254: 842 ~ 845
- 6 Saito S, Oshiyama A. Ionic metal K_xC_{60} : cohesion and energy band. Phys Rev B, 1991, 44(20): 11 536 ~ 11 539
- 7 Martins J L, Troullier N. Structural and electronic properties of K_xC_{60} . Phys Rev B, 1992, 46(3): 1 766 ~ 1 772
- 8 Turek I, Hafner J. Metallic and semiconducting phases of metal-doped fullerenes. Phys Rev B, 1993, 48(20): 14 925 ~ 14 935
- 9 Gunnarsson O, Satpathy S, Jepsen O, et al. Orientation of C_{60} clusters in solids. Phys Rev Lett, 1991, 67(21): 3 002 ~ 3 005
- 10 Mazin I I, Liechtenstein A I, Gunnarsson O, et al. Orientational order in A_3C_{60} : antiferromagnetic Ising model for the fcc lattice. Phys Rev Lett, 1993, 70(26): 4 142 ~ 4 145
- 11 Satpathy S, Antropov V P, Andersen O K, et al. Conduction-band structure of alkali-metal-doped C_{60} . Phys Rev B, 1992, 46(3): 1 773 ~ 1 793
- 12 Laouini N, Andersen O K, Gunnarsson O. Analytical molecular orbitals and band structures of solid C_{60} . Phys Rev B, 1995, 51(24): 17 446 ~ 17 478
- 13 Tan M, Xu B, Li H, et al. Optimization on the crystal growth of fullerenes. J Crys Grow, 1997, 182(3-4): 375 ~ 378
- 14 Li Y Z, Chander M, Patrin J C, et al. Order and disorder in C_{60} and A_xC_{60} multilayers: direct imaging with scanning tunneling microscopy. Science, 1991, 253(5018): 429 ~ 433
- 15 Poirier D M, Ohno T R, Kroll G H, et al. Formation of fullerides and fullerene-based heterostructures. Science, 1991, 253(5020): 646 ~ 648
- 16 Seta M D, Evangelisti F. LUMO band of K-doped C_{60} single phases: a photoemission and yield-spectroscopy study. Phys Rev B, 1995, 51(2): 1 096 ~ 1 104
- 17 Kochanski G P, Hebard A F, Haddon R C, et al. Electrical resistivity and stoichiometry of A_xC_{60} films. Science, 1992, 255(5041): 184 ~ 186
- 18 Chiang T C, Knapp J A, Aono M, et al. Angle-resolved photoemission, valence-band dispersions $E(k)$, and electron and hole lifetimes for GaAs. Phys Rev B, 1980, 21(8): 3 513 ~ 3 522
- 19 Fleming R M, Ramirez A P, Rosseinsky M J, et al. Relation of structure and superconducting transition temperatures in K_3C_{60} . Nature, 1991, 352(6338): 787 ~ 788
- 20 Xu Y B, Tan M Q, Becker U. Oscillations in the photoionization cross section of C_{60} . Phys Rev Lett, 1996, 76(19): 3 538 ~ 3 541