

K_3C_{60} 取向相变的同步辐射 光电子谱研究*

徐亚伯¹ 李宏年¹ 鲍世宁¹ 李海洋¹ 钱海杰²

刘凤琴² 奎热西² 贾金峰³ 薛其坤³

1 (浙江大学物理系 杭州 310027)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

3 (中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 在 190K, 220K 和 300K 3 个不同温度下测量了 K_3C_{60} 单晶薄膜沿 [111] 方向发射的同步辐射角分辨光电子谱. 样品温度为 190K 时, 能够观察到导带有规律的色散, 并且带结构与已报道的温度为 150K 时的结果基本一样. 而在 220K 附近, 导带的许多子峰消失, 色散不再存在. 这两个温度的实验结果与 K_3C_{60} 在 200K 存在取向相变相符合, 并且可在反铁磁 Ising 模型基础上得到理解. 这种模型的定量分析结果还首次对 K_3C_{60} 在 200K 的相变机理作出了解释, 即相变是由低温下的一维无序取向结构转变为 200K 以上的双取向结构畴与无序分子 (约占 40%) 的混合. 室温光电子谱与低温下的结果显著不同, 对应于 C_{60} 分子取向在室温附近的动态无序.

关键词 K_3C_{60} 取向相变 同步辐射光电子谱

1 引言

有关 K_3C_{60} 的研究在过去十年里取得了丰硕成果, 但不同温度下 C_{60} 分子在这些化合物内的取向结构还远未认识清楚. 室温附近, C_{60} 分子在两种标准取向间振荡^[1], 即所谓的动态无序. 低温下 C_{60} 分子尽管固定在晶格格点上, 但仍存在静态无序. 由于 C_{60} 分子的取向结构对 K_3C_{60} 的电子结构有重要影响^[2], 研究 C_{60} 分子取向结构随温度的变化对于理解 K_3C_{60} 的许多理化性质是非常重要的.

尽管晶体结构分析的常规方法 X 射线衍射不能解决 C_{60} 分子的取向问题^[1], 核磁共

* 国家自然科学基金(10074053), 浙江省自然科学基金(100019)及 BSRF 重点课题资助

振(NMR)和芯态光电子谱(XPS)已在这一领域取得了一些进展. 不对称的 ^{13}C 核磁共振峰形表明 235K 为 C_{60} 分子动态无序与静态无序的分界点^[4]. 根据 ^{13}C 和 ^{39}K 核磁共振研究, Yoshinari 等^[5,6]进一步报道了 K_3C_{60} 在 200 K 存在相变. $\text{C}1s$ XPS 研究^[7]也得到同样的结论. 这些研究者都认为分子取向的变化是相变的原因. 本文在具备 K_3C_{60} 单晶薄膜的基础上将能带色散作为研究取向相变的手段, 所得实验结果随温度有明显的变化. 结合理论分析及先前的报道^[8], 本文建立了 150K—300K 温度范围内 K_3C_{60} 取向结构的物理图景.

2 实验

实验所用样品为在 C_{60} 单晶真空解理面((111)面)上原位制备的表面平整, 面积约 $4\text{mm}\times 5.5\text{mm}$ 的 K_3C_{60} 单晶薄膜. C_{60} 单晶通过气相法制备而成^[9], K_3C_{60} 单晶薄膜制备的细节与文献[8]一样. 不同于大部分文献中用于光电子谱(PES)研究的 K_3C_{60} 薄膜, 本文的样品具有完整的晶面, 并且排除了基质材料对 C_{60} 分子取向的影响. 图1为样品表面的扫描隧道显微镜 (STM) 照片, 图中显示出理想的(111)面密排结构, C_{60} 分子间距为 $1.00 \pm 0.02 \text{ nm}$.

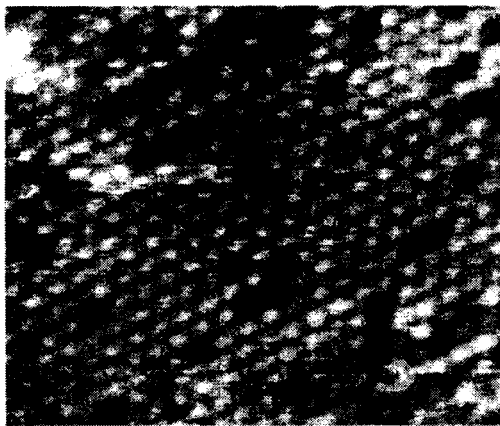


图1 K_3C_{60} 单晶薄膜(111)面的 STM 照片(16nm \times 14 nm)

同步辐射角分辨光电子能谱(SR-ARUPS)测量在北京正负电子对撞机国家实验室的能谱站上进行. 所用光子能量范围为 14.0—24.0eV. 间隔 1.0eV 测量一套垂直样品表面发射的光电子谱数据. 实验在 190K, 220K 和 300K 3 个不同温度下进行. 实验中温度的变化和保持由通过样品架的液氮流量控制, 用这种方法可保证所有实验数据的温度误差小于 5 $^{\circ}\text{C}$. 测量室的真空度约为 $5\times 10^{-8} \text{ Pa}$.

3 结果分析

图2、图3为 190K 和 220K 两个不同温度下 K_3C_{60} 导带的 SR-ARUPS. 图2具有明

显的子峰结构, 并且这些子峰随入射光子能量有显著的位移(子峰位置的确定方法与文献[8]一样). 图3中经仔细观察仍能看到一些低结合能的肩峰, 但除光子能量为 19.0eV

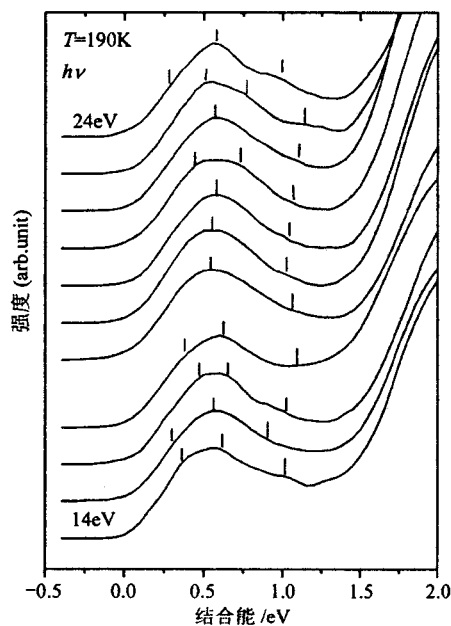


图2 K_3C_{60} 单晶薄膜导带 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱
样品温度为 190K. 图中入射光子能量从 14.0eV 改变至 24.0eV, 间隔 1.0eV.

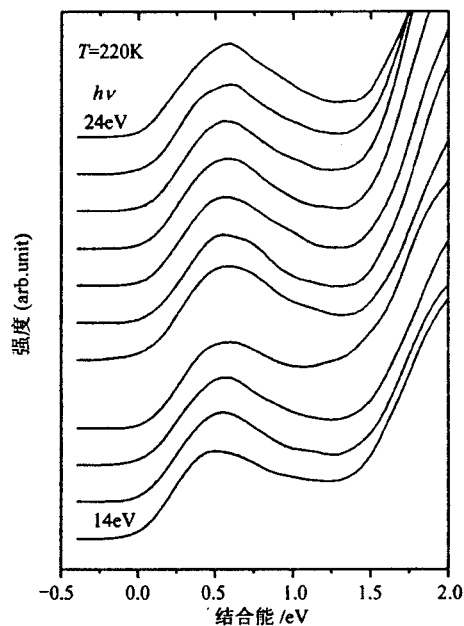


图3 K_3C_{60} 单晶薄膜导带[111]方向的同步辐射角分辨光电子谱
样品温度为 220K.

和 23.0eV 的两个谱图外, 结合能较高的子峰大部分已消失. 当温度升高至室温时, ARUPS 峰形与 190K 及 220K 的结果显著不同, 如图 4 所示.

因为在本文研究的温度范围内晶格没有发生变化, 仍保持 FCC 结构^[10]. 图 2—4 中电子结构的变化只能用分子取向的变化来解释.

我们先前的工作^[8]已确认了 K_3C_{60} 在 150K 的部分有序取向结构, 即所谓一维无序取向结构 (1DDS). 对比图 2 和文献[8]的图 2, 导带色散趋势基本一样, 只是某些子峰位置有些差异. 这是由温度效应引起的. 随着温度的升高, K_3C_{60} 的晶格膨胀^[11], 布里渊区线度变小. 在同样光子能量下得到的子峰在不同温度对应于布里渊区内不同的点, 而 LUMO 带的子峰随布里渊区不同点的变化非常明显^[8]. 因此, K_3C_{60} 在 190K 的分子取向结构

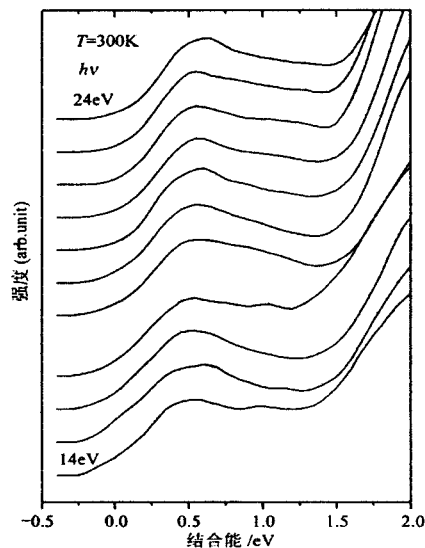


图4 K_3C_{60} 单晶薄膜导带 [111] 方向的同步辐射角分辨光电子谱
样品温度为 300 K.

与 150K 时一样, 为 1DD 结构.

图 2 和图 3 的不同与 K_3C_{60} 在 200K 存在相变一致. 此外更重要的, 图 2 和图 3 能够揭示出相变的机理. 下面, 在图 2 和图 3 的基础上从实验和理论两方面论证这一相变是由低温下的 1DD 结构转变为 200K 以上时双向取向结构(BDS)^[12]畴与任意取向的 C_{60} 分子的混合.

在实验方面, 很多具位置序的 K_3C_{60} (111)面的低温角分辨光电子谱(ARUPS)在 Fermi 能级附近有精细结构^[8,13,14], 并且根据文献[8]的分析, 这些精细结构源于 1DD 结构. 而任意取向 K_3C_{60} 样品(高温下的有序薄膜^[14]或任意温度下的多晶膜^[15,16])的 ARUPS 没有精细结构, 并且在结合能小于 0.4eV 的区域谱的强度很弱. 如果样品内既有 BDS K_3C_{60} (BDS 和 1DDS 的关系见下文)也有无序 K_3C_{60} (在一定温度范围内), 光电子谱将是两种谱的叠加. 由于无序 K_3C_{60} 在结合能小于 0.4eV 时光电子谱强度很弱, 在此区域样品内 BDS K_3C_{60} 的子峰将仍可能被观察到. 这就是图 3 的情形.

在理论方面, 1DD 结构是由 Mazin 等^[1]根据磁学的 FCC 近邻反铁磁 Ising 模型^[17](这种模型可用于处理取向相变)提出的. 1DDS K_3C_{60} 可看成由 3 种不同取向的 BDS 畴组成^[18], 但它们在[111]方向的色散关系一致^[9]. 在有限温度, 畴和畴间有一些点缺陷(任意取向的 C_{60} 分子)^[9]. 如果每个畴有足够的大小, 即点缺陷数目很小, 能带色散可以通过 SR-ARUPS 沿[111]方向观察到^[9].

为定量分析 BDS 畴内的有序分子数及畴之间的无序分子数, 定义序参量

$$f_o = \frac{N_o}{N_t} \quad (1)$$

和

$$f_d = \frac{N_d}{N_t} \quad , \quad (2)$$

N_o 和 N_d 分别代表有序和无序分子数. N_t 为 K_3C_{60} 样品内总分子数.

根据 Ising 模型, 分子的平均取向能为

$$U = \frac{J}{N_t} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \quad , \quad (3)$$

其中 J 为交换积分, σ_i 根据 i 位置分子的取向取值为 ± 1 . 求和对所有近邻分子对进行.

在 BDS 畴内, 每个分子有 4 个平行取向的近邻分子和 8 个垂直取向的近邻分子. 每个分子对 U 的贡献为 $2J(= \frac{8-4}{2}J)$. 而无序分子对取向能的贡献为零. 因此, (3)式为

$$U = 2f_o J = -2f_o |J| \quad . \quad (4)$$

取向能 U 作为 $|J|/k_B T$ 的函数已由 Binder^[17]给出. 用 200K 作为相变点温度^[5-7], 可以从文献[17]的图 3 得到 $|J|$ 的数值约 $115k_B$. 于是对应于 150K, 190K 和 220K 3 个温度, 从文献[17]的图 3 可得到 U 分别约为 $-1.96|J|$, $-1.86|J|$ 和 $-1.26|J|$. 通过和(4)式对照, 这些结果表明在这三个温度下 f_o 的数值分别约为 0.98, 0.93 和 0.63.

上面的分析与图 2—4 符合得很好. 在 190K, 大约 93% 的分子在 BDS 畴内. 畴的大小应接近文献[8]中 150K 的情况. 占总分子数 7% 的无序分子对 ARUPS 强度的贡献很小, 不会使 BDS K_3C_{60} 的子峰消失. 因此, LUMO 带的色散在图 2 中仍清晰可见. 当温度高于相变点时, 无序分子数大幅增加. 近 40% 的无序分子将使 BDS 畴远小于 190K 或 150K 时的畴. 这时即使畴内仍存在布洛赫波, 近 40% 的无序分子的 ARUPS 强度已足以使 BDS K_3C_{60} 的子峰消失(尤其时那些结合能大于 0.4eV 的子峰). 因此, 尽管在图 3 中有一些不太明显的肩峰, 但观察不到能带色散.

当温度升高至室温时, 图 4 的 ARUPS 明显不同于 220K 的结果. 然而, 根据 Ising 模型可得室温时 K_3C_{60} 样品内仍有 50% 的取向有序分子. 如果这样, 图 4 不应该与图 3 有很大的区别. 其原因在于 C_{60} 分子在室温附近为动态无序. Ising 模型只适用于 235 K 以下^[1]的静态无序 K_3C_{60} .

4 结论

K_3C_{60} 在 200K 以下为一位无序取向结构, 点缺陷很少. 当温度高于 200K 但仍低于变成动态无序的温度时, K_3C_{60} 样品是双取向结构畴和任意取向 C_{60} 分子的混合. 室温附近由于 C_{60} 分子的动态无序使得电子结构显著不同于低温下的情形. 由于不同温度下电子态不同, 本文结果表明需在不同的取向结构基础上研究 K_3C_{60} 在不同温度下的性质. 近邻反铁磁 Ising 模型可描述 150K—220K 温度范围内的分子取向变化. 基于 Ising 模型(理论上直至极低温都成立)的 1DD 结构可能在很低温度, 甚至在超导转变温度以下也是正确的. 如果确实如此, 超导机理研究应在 1DD 结构基础上进行. 我们期待着在更低温度下的研究成果.

参考文献(References)

- 1 Stephenes P W, Mihaly L, Lee P L et al. *Nature*, 1991, **351**:632
- 2 Gelfand M P, LU J P. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**:4050
- 3 Mazin I I, Liechtenstein A I, Gunnarsson O et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**:4142
- 4 Sasaki S, Matsuda A, CHU C W. *Physica*, 1997, **C278**:223
- 5 Yoshinari Y, Alloul H, Brouet V et al. *Phys. Rev.*, 1996, **B54**:6155
- 6 Yoshinari Y, Alloul H, Kriza G et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**:2413
- 7 Goldoni A, Sangaletti L, Parmagiani F et al. *Phys. Rev.*, 1999, **B59**:16071
- 8 LI Hong-Nian, XU Ya-Bo, BAO Shi-Ning et al. *Science in China*, 2000, **A43**:1189
- 9 LI Hong-Nian, XU Ya-Bo, ZHANG Jian-Hua et al. *Progress in Natural Science*, 2001, **11**:427
- 10 Bendele G M, Stephens P W, Fischer J E. *Fullerenes and Fullerene Nanostructure*, Singapore: World Scientific, 1996. 142
- 11 LIU L, Crespi V H, Fuhrer M S et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**:1637
- 12 Gunnarsson O, Sapathy S, Jepsen O et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**:3002
- 13 Benning P J, Stepniak F, Weaver J H. *Phys. Rev.*, 1993, **B48**:9086
- 14 Goldoni A, Sangaletti L, Friedmann S L et al. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**:8266

- 15 Knupfer M, Merkel M, Golden M S et al. Phys. Rev., 1993, **B47**:13944
16 de Seta M, Evangelisti F. Phys. Rev., 1995, **B51**:1096
17 Binder K. Z. Phys., 1981, **B45**:61
18 Laouini N, Andersen O K, Gunnarsson O. Phys. Rev., 1995, **B51**:17446

Synchrotron Radiation Angle-Resolved Photoemission Study of the Orientational Phase Transition for K_3C_{60} *

XU Ya-Bo¹ LI Hong-Nian¹ BAO Shi-Ning^{1,2} LI Hai-Yang¹

QIAN Hai-Jie² LIU Feng-Qin² Kurash Ibrahim² JIA Jin-Feng³ XUE Qi-Kun³

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

2 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

3 (Institute of Physics, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract Synchrotron radiation photoemission spectra were measured along the [111] direction of K_3C_{60} single crystal film at 190K, 200K and 300K. Conduction band dispersions can be observed at 190K, and the band structure was nearly the same as that at 150K corresponding to the one-dimensional-disordered orientational structure (1DDS) of K_3C_{60} . When the sample temperature increased to 220K, most subpeaks of the conduction band vanished and the dispersions could not be observed. This result coincides with the existence of an orientational phase transition occurred at 200K. The fcc nearest-neighbor antiferromagnetic Ising model was found to be suitable to analyze the temperature dependence of the band structure. The phase transition is due to the one-dimensional-disordered orientational structure at lower temperatures turned to be the mixture of BDS domains and disordered molecules at higher temperatures. The number of disordered molecules was deduced to be about 40 percent of the total molecular number at 220K. At room temperature, the electronic structure was drastically different from that at low temperatures because of the dynamical disorder of C_{60} molecules.

Key words K_3C_{60} , orientational phase transition, SR-ARUPS

* Supported by National Natural Science Foundation of China (10074053), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (100019) and BSRF