

C₆₀团簇-金属间相互作用

侯建国

(中国科学技术大学结构和成分开放实验室, 基础物理中心, 合肥 230026)

[摘要] 阐述了研究 C₆₀分子与不同金属间的相互作用的意义和重要性。介绍近年来的一些主要进展和重要成果, 特别是碱金属掺杂的 C₆₀超导体的机理, C₆₀-过渡金属体系以及 C₆₀-金属衍生物结构的研究进展和成果。讨论了本学科当前的一些热点和发展趋势。

[关键词] 团簇, C₆₀, 金属, 相互作用

自发现 C₆₀团簇材料以来, 仅仅几年, 对 C₆₀和其它 Fullerene 团簇及其衍生物的研究已经形成横跨凝聚态物理、化学、材料科学以及生物、医药等众多学科的综合研究领域, 并已取得了丰硕的成果, 从而使其有可能成为新型功能材料的新起点。

在团簇材料的研究中, C₆₀分子与不同金属间的相互作用是科学家所关注的焦点之一, 这是由 C₆₀固体特有的结构所决定的。C₆₀团簇分子是由 60 个碳原子形成的闭合球状结构, 该结构由 12 个碳五元环和 20 个碳六元环组成, 有很高的对称性, 属 I_h 点群, 分子直径为 0.71 nm, 内腔直径约 0.3 nm。在常温下, C₆₀固体为 fcc 结构, 其四面体和八面体间隙位置, 以及球内腔直径都相当大, 可容纳各种原子和小的分子。理论计算结果和实验研究结果^[1]都表明, 在 C₆₀晶体中, 被填充的最高分子轨道 (HOMO) 充满电子, 而未被填补的最低轨道 (LUMO) 则是空的。能隙宽度在 1.5—2.0 eV 之间。理论计算结果还表明, C₆₀具有很强的电子亲和力^[2], 容易得到电子。通过金属和 C₆₀间的电荷转移, 从而改变 C₆₀的能带结构, 以形成具有全新物性 (如超导、磁性等) 的新材料, 是物理学家、化学家、材料科学家的关注焦点。本文将介绍近几年来, C₆₀-金属化合物新材料以及 C₆₀-金属间相互作用机理研究的成果和进展。

1 碱金属、碱土金属掺杂的 C₆₀超导体

如前所述, C₆₀固体的高开放结构使得有可能将一些金属原子掺进晶体间隙位置。Haddon 等人^[3]首先发现掺碱金属的 C₆₀薄膜有导电性, 纯 C₆₀膜掺入 Li, K, Rb, Cs 后, 其电导率增加了 5 个量级以上。1991 年, Hebard 等人^[4]发现 K 掺杂的 C₆₀相存在零电阻和迈斯纳效应, 证明具有超导电性, 其临界温度 $T_c = 18$ K。这一重要的发现, 在全球范围内迅速掀起了研究热潮。迄今已发现多达十几种 C₆₀-金属化合物超导体, 其超导温度已高达 33 K。这是仅次于氧化物高温超导体家族之外发现的高超导温度。考虑到氧化物超导体的各向异性, 三维各向同性 C₆₀-金属化合物超导体的发现展示了鼓舞人心的前景。

国家杰出青年科学基金资助项目。

本文于 1996 年 3 月 25 日收到。

现在我们来讨论 C_{60} 超导体的结构特性。 C_{60} 固体为范德瓦尔斯分子固体,其四面体和八面体间隙之大足以容纳下化学元素周期表中的各种元素。三重简并的 LUMO 分子轨道表明,最佳金属态(半填充的能带)可以通过每个 C_{60} 分子加上三个电子而得到^[5],也就是说,如果将三个单价电子金属掺入 C_{60} 晶格的间隙位置,即可形成理想的电荷转移。 M_3C_{60} 超导相中,保持了掺杂前 fcc 的结构,由于填充在间隙位置中的碱金属原子与 C_{60} 之间的电荷转移,形成了半填充的 LUMO 电子轨道。

对于 M_3C_{60} 超导体,其超导机理从一开始就引起了广泛重视,科学家从不同的角度,如电声子相互作用,或电子-电子关联体系,提出了许多模型。多晶样品在早期的研究工作中,提供了正常态和超导态的多种性质和参数,为理解 M_3C_{60} 新型超导体的特性作出了贡献。随着研究工作的深入,多晶样品由于晶粒间界和其他缺陷的影响,不同研究者所测量的一些重要参数和特性有所不同,迫切需要精确研究 M_3C_{60} 超导体的特性和参数值。1992年,我们利用一种新的气相掺杂生长方法,在国际上首次生长出高质量的 K_3C_{60} 单晶样品,并测得涨落效应发生在较宽的可测量的温区范围内。1993年,我们在 C_{60} 超导单晶样品中,首次观察到纯三维的涨落效应^[16]。这一研究结果也从另一个角度说明 C_{60} 超导体可能属于 BCS 超导体,而且从涨落电导可推导出 K_3C_{60} 、 Rb_9C_{60} 的剩余电阻率为 $0.12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.23 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,与用其它方法所得的数值基本一致。

2 C_{60} 与其它金属间的相互作用

对 C_{60} 超导体的机理研究表明, C_{60} 球内的声子振动模起重要作用。原则上,同样的化合物也有可能碱金属和碱土金属外的其它金属中得到。根据理论计算,由于低的功函数,绝大多数金属和 C_{60} 界面间都可以发生电荷转移。由于目前 C_{60} 超导体在空气中很不稳定,是否存在 C_{60} 与金属形成的稳定超导体,是令人感兴趣的问题。另一方面,作为一种半导体,在不改变 C_{60} 基本骨架结构的基础上,通过金属掺杂,控制它的电导率和电子输运方式,则有可能使 C_{60} 成为一种新的功能半导体材料而得到广泛的应用,因此,研究 C_{60} -金属间相互作用和电荷输运性质,是物理、化学家的关注焦点。

但到目前为止,碱金属、碱土金属之外的 C_{60} -金属化合物尚未发现。利用光电子能谱、拉曼光谱、电子能量损失谱、扫描隧道显微镜 (STM) 等手段,对 C_{60} 与各种金属间界面性质和电荷转移机制的研究取得了不少进展。

金属 Al 的电离势为 6.0 eV ,接近于碱金属的值,其功函数为 4.2 eV ,也不是很高,而且金属 Al 易于形成高质量的薄膜,因此成为人们关注的对象。1994年,AT&T 的 Hebard 等人^[17]报道了金属 Al 最多可将 6 个电子转移给 C_{60} ,他们将 C_{60} 和 Al 依次沉积在 YSZ 单晶衬底上,形成 Al/ C_{60} 多层膜结构,其中 Al 膜的厚度为 8.8 nm ,而 C_{60} 膜厚则不同。这些多层膜的拉曼光谱研究给出了很重要的结果,当多层膜结构中 Al 膜层厚为 8.8 nm , C_{60} 层厚 5.2 nm 时,表征 C_{60} 分子内部五角环的振动模 $A_g(2)$ 峰值由纯 C_{60} 时的 1465 cm^{-1} 向低频方向移动了约 40 cm^{-1} ,且峰形明显加宽。根据理论计算,每一电子转移到 C_{60} 分子, $A_g(2)$ 振动模将移动 6 cm^{-1} ,因此 40 cm^{-1} 的红移表明 t_{1u} 能带至少被 6 个外来电子所填充。但有的研究结果得出不同的结论^[18],Maxwell 等人^[19]将 Al (111) 取向的单晶衬底加热到 670 K ,然后上面沉积单层 C_{60} 原子,并用 STM 和光电子能谱研究了 C_{60} 的形貌以及 C_{60} 和 Al 的电子结构。结果发现,

与清洁的 Al 单晶表面相比, Al^{2p} 光电子发射谱明显加宽, 并出现了一个新峰。结合 STM、低能电子衍射, 他们得出的结论是, C₆₀ 分子与 Al 之间形成了很强的共价键。

最近, 我们从另一角度研究了 C₆₀-Al 体系^[20], 采用双源蒸发技术, 在 NaCl 单晶衬底上共蒸了约 100 nm 的 C₆₀-Al 复合膜。电子衍射和高分辨像结果显示, 合金膜的晶体结构是与纯 C₆₀ 膜一样的 fcc 晶格, 但 Al-C₆₀ 膜的晶粒度明显减少, 没有发现明显的 Al-C₆₀ 分相行为。XPS 分析结果表明, 合金膜的成分约为 Al_{2.8}C₆₀, Al 很有可能是以间隙原子的形式掺在 C₆₀ 的晶格间隙中。

C₆₀ 与其它金属如 Ag, Au, Cu 以及其它过渡金属如 Ni, Yb 等的界面结构和电荷转移的研究也取得了一些有意思的结果。除 Yb 以外, 早先的研究工作认为 C₆₀ 与这些金属难于形成合金相, 也没有电荷转移的迹象。但最近的一些更深入的研究工作提供了一些不同看法。Hunt 等人^[21] 在不同 Ag, Au, Ni 等金属表面沉积单层的 C₆₀ 膜, 并用高分辨电子能量损失谱以及低能电子衍射谱进行了研究, 通过对振动激发态的计算, 发现在 Au(110) 和多晶 Ag 表面, 从金属转移到 C₆₀ 的电荷为 (1+1) 个电子, 而在 Ni(110) 单晶表面则为 (2+1) 个电子。从界面结构上看, 在 Ni(110) 表面 C₆₀ 形成六方规则外延层, 而在 Ag, Au 中, C₆₀ 形成一种多重堆积的岛状结构。很显然, 界面结构是由 C₆₀ 与金属间相互作用, 也就是说是由 C₆₀ 的电荷状态所决定的。

近年来, 随着探针显微技术 STM 和 AFM 技术发展和普及, 为直接观察 C₆₀ 在金属表面的分子像提供了一个有力的手段。由于 C₆₀ 分子的特殊形态, C₆₀ 的 STM 图像在不同条件下具有很丰富的细节。如 C₆₀ 在 Au [110] 表面的图像为圆环状, 并被五到六个光点所围绕^[22], 而在 Cu (110) 和 Ag (110) 表面图像则有所不同^[23]。这些研究给人们一个启发, 就是通过深入研究这些图像的细节来得到 C₆₀ 与金属相互间作用和电荷转移的信息。Yitaka 等人最近在这方面做了一些很有意义的尝试^[24]。他们通过改变隧道显微镜的探针和样品表面之间的偏压和极性, 得到了一系列沉积在 Cu [111] 单晶表面上 C₆₀ 的分子图像以及 C₆₀ 在 Cu 单晶表面上的外延关系。为了解释这些图像, 他们计算了 C₆₀ 不同能带如 LUMO 和 HOMO 中的电荷分布对 STM 像的贡献, 发现 C₆₀ 分子的图像细节随偏压的变化关系与 C₆₀ 中的五角碳原子环的取向有关。

以上简要介绍了近年来若干 C₆₀-金属相互作用关系的研究结果。虽然现在还未发现一种新的 C₆₀ 稳定金属的合金相, 但可以看出这方面研究工作的不断深入。由于 C₆₀ 结构的特殊性, 在这些研究中发现了一些新的问题和新的现象。

3 富勒烯金属衍生结构 (Fullerene-metal derivative structures)

通过各种物理和化学方法, 人们可得到各种 C₆₀ 衍生结构。以下将简要介绍物理学家和材料学家比较关注的几种 C₆₀-金属衍生结构。

1993 年, Rao 等人在《Science》上报导了用紫外灯照射 C₆₀ 薄膜后, C₆₀ 形成一种新的结构^[24], 并把它命名为 C₆₀ 高分子结构。随后的研究工作表明, 在高压、高温、激光幅照等一定条件下, 相邻 C₆₀ 分子可通过共价键的方式连接起来, [C₆₀C₆₀]—C₆₀—C₆₀—C₆₀—C₆₀。这种高分子结构可以是一维键状结构, 也可以是二维或三维的结构^[25]。目前对这类结构的了解还很有限。理论计算结果表明, C₆₀ 高分子结构也是一种半导体, 其能隙比 C₆₀ 略小 (1.0 eV)^[26]。

由于碱金属掺杂的 C₆₀ 是超导体, 因此掺杂的 C₆₀ 高分子结构自然引起了人们的兴趣。利

用一种气相生长技术, Pekker 等人^[27]生长了 $[K_1C_{60}]_n$ 单晶体, 与 K_1C_{60} 结构不同, $[K_1C_{60}]_n$ 在空气中相当稳定。若干实验和理论工作对 $[AC_{60}]_n$ ($A=K, Rb, Cs$) 体系的电学和磁学特性进行了研究和探讨, Chauvet 等人^[28]认为 $[RbC_{60}]_n$ 是一维导体, 由于单个电子形成的未填充导带, 且由于高分子结构在一维方向将晶体结构单元增加了一倍, 从而在费密面附近形成一新的能级。Erwin 等人^[29]利用量子力学的第一性原理探讨了 $[C_{60}]_n$ 分子结构的性质, 认为这种结构的电学和磁学特性仍维持三维性质。电子自旋共振谱和光电子方法的研究表明^[30]: $[K_1C_{60}]_n$ 具有金属性, 并具有增强的 Pauli 磁化率, $[RbC_{60}]_n$ 和 $[CsC_{60}]_n$ 在高温是导体, 在 50 K 左右出现导体—绝缘体的 Mott 相变。另一种值得注意的 C_{60} -金属高分子结构为 $[Pd_nC_{60}]_n$ 。这种材料可通过含 Pd 的有机络合物在有机溶液中和 C_{60} 反应生成。这种高分子结构对某些氧化还原反应具有很好的促进作用, 有可能成为一种新催化剂。

C_{60} 分子是一种闭合的碳笼结构, 完全有可能夹进其他原子或离子, 形成 C_{60} -金属内包结构 (Endohedral metrallfullerene structure)。采用电弧法或激光蒸发的方法, 已经从气相产物中分离出多种内含金属的包合物结构, 如 $La@C_{60}$, $Y@C_{60}$, $La@C_{82}$, $Y_2@C_{82}$, $Sc@C_{82}$ 。但由于现有制备方法的产率极低, 限制了对这些结构和性质的研究和了解。科学家正在致力改进制备方法, 以期能够得到足够的材料以研究其性质。最近一些研究小组在结构和物性研究方面取得了一些进展, 如高精度的同步辐射 X 射线衍射结果, 给出了 Y 位于 C_{82} 笼子中的直接实验数据^[31], EPR 谱的研究结果表明, $La@_3C_{60}$ 和 M_3C_{60} 有同样的价态 C_{60}^{3-} ^[32]。人们期待这种特殊结构能够在各个领域得到应用, 如: 可能用 $Li@C_{60}$ 制成抗大气腐蚀的高效能锂电池; $K_3@C_{60}$ 或 $Rb_3@C_{60}$ 可能是空气中稳定的超导体; 若将放射性元素置于笼内, 将它注射到癌变部位, 可能成为一种有效的治癌方法。

参 考 文 献

- [1] Saito S, Oshiyama A. Phys. Rev. Lett., 1991, **65**: 2637.
- [2] Haddon R C et al. Chem. Phys. Lett., 1986: **125**: 459.
- [3] Haddon R C et al. Nature, 1991, **350**: 320.
- [4] Hebard A F et al. Nature, 1991, **350**: 600.
- [5] Hebard A F. Phys. Today, 1992, **11**: 29.
- [6] Xiang X D, Hou J G, Vareka W A et al. Science, 1992, **352**: 1990.
- [7] Hou J G, Crespi V H, Xiang X D et al. Solid State Commu., 1993, **86**: 643.
- [8] Hou J G, Xiang X D, Crespi V H et al. Physica, 1994, **C228**: 175.
- [9] Crespi V H, Hou J G, Xiang X D et al. Phys. Rev., 1992, **B46**: 12064.
- [10] Schluter M, Lannoo M, Neededs M. Phys. Rev., 1992, **B45**: 2597.
- [11] Chen C C, Lumber C M. Science, 1993, **257**: 655.
- [12] Burk B, Crespi V, Zettl A. Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 3706.
- [13] Allen P B. Superconductivity in d- and f-band Metals, Academic Press, New York, 1980, 291.
- [14] Hou J G, Li Lu, Crespi V H et al. Solid State Commu., 1994, **93**: 973.
- [15] Aslamasov L, Lakin A. Phys. Lett., 1968, **A26**: 238.
- [16] Xiang X D, Hou J G, Crespi V H et al. Nature, 1993, **361**: 55.
- [17] Hebard A F, Eom C B, Iwasa Y et al. Phys. Rev., 1994, **B50**: 17740.
- [18] Owens D W, Aldao C M, Poirier D M. Phys. Rev., 1995, **B51**: 17068.

- [19] Maxwell A J, Bruhwiler P A, Anderssn S et al. Phys. Rev. , 1995, **B52**: 5546.
- [20] Hou J G, to be published.
- [21] Hunt M R, Modsti S, Rudoli P et al. Phys. Rev. , 1995, **B51**: 10039.
- [22] Zhang Y, Gao Xiaoping, Weaver M J. J. Phys. Chem. , 1992, **96**: 510.
- [23] David T, Gimezewski J K, Purdie D et al. Phys. Rev. , 1994, **B50**: 5810.
- [24] Rao A M et al. , Science, 1993, **259**: 955.
- [25] Nunez-Regueiro M, Marques L, Hodeau J-L et al. Phys. Rev. Lett. , 1995, **74**: 278.
- [26] Chun H X, Seuseria G E. Phys. Rev. Lett. , 1995, **74**: 274.
- [27] Pekker S, Janossy A, Mihaly L et al. Science. 1994. **265**: 1077.
- [28] Chauvet O et al. Phys. Rev. Lett. , 1995, **72**: 2721.
- [29] Ewrin S C, Krishra G V, Mele E J. Phys. Rev. , 1995, **B51**: 7345.
- [30] Bommeli F, Degiorgi L, Wachter P et al. Phys. Rev. , 1995, **B51**: 14794.
- [31] Masaki Takata, Buntaro Umeda, Eiji Nishibori et al. Nature, 1995, **377**: 46.
- [32] Robert D Johnson, M S de Vries, J Salem et al. Nature, 1992, **355**: 239.

C₆₀-METAL INTERACTIONS

Hou Jianguo

*(Structure Research Laboratory and Fundamental Physics Center, University
of Science and Technology of China, Hefei 230026)*

Abstract For the past few years, extensive attention has been paid to the interactions between the C₆₀ cluster and different metals by scientists. In this paper, a summary of main progresses in this fast growing field is reviewed. The superconductivity mechanism of alkali-metal doped C₆₀, the interaction of C₆₀ cluster and transition metals and the C₆₀-metal derivative structures are discussed.

Key words C₆₀, cluster, metal, interaction