

# Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 体系价带的 光电子能谱研究\*

奎热西 吴自玉 钱海杰 刘凤琴 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** 对于  $x$  从 0.0 到 0.4 之间变化的 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 多晶块体体系所进行的价带光电子能谱实验显示, 在 Fermi 边和 Fermi 边以下 ~12eV 范围内出现的能带态密度随掺杂量  $x$  有一个显著的变化. 对这些现象以 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 体系在基态下发生电荷转移为出发点进行了讨论. 提出了随掺杂量  $x$  的非线性电荷转移机制和存在由电荷转移导致的二级相变的可能性.

**关键词** 巨磁电阻 电子结构 光电子能谱

## 1 引言

在钙钛矿结构的稀土锰酸盐中发现负的巨磁电阻现象<sup>[1]</sup>引起广泛的关注. 该稀土锰酸盐具有 R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 化学式, 其中 R 代表诸如 La, Pr, Nd 等三价稀土元素, 而 A 则为二价的 Ca, Sr, Ba 等碱土元素. 没有掺杂空穴时  $x=0.0$  的母体化合物 RMnO<sub>3</sub> 和  $x=1.0$  的末端化合物 AMnO<sub>3</sub> 在反铁磁转变温度 Neel 点以上的所有温度均为顺磁绝缘体. 当以二价 A 替代三价 R 时, 例如在 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 中将有分数为  $(1-x)$  的 Mn<sup>3+</sup> 离子态和和分数为  $x$  的 Mn<sup>4+</sup> 离子态存在. 由于 Mn 3d e<sub>g</sub> 电子可以从一个 Mn<sup>3+</sup> 边跳跃到近邻 Mn<sup>4+</sup> 边导致三价与四价锰之间的价态互换, 因而该混价晶体具有金属性. 由于很强的 Hund 规则耦合, 该 e<sub>g</sub> 电子的跳跃与初态和终态均具有最大自旋的概率成正比. 这样该 e<sub>g</sub> 电子的动能有利于近邻自旋的平行取向. 这就是 Zener, Anderson 和 Hasegawa<sup>[2]</sup> 的双交换机理.

锰酸盐即使在低温金属态下也具有高的阻值. 为了解释这一不寻常的物理性质, 已经提出几个微观机制, 但是导致该体系在低温下具有高阻值和在高磁场较高温度下具有大的磁电阻的电子的行为还没有得到明晰自洽的解释<sup>[3]</sup>.

这里报告掺杂量  $x$  为 0.0—0.4 之间的 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 多晶体系的价带光电子能谱结果. 实验结果显示在  $x=0.3$  时邻近 Fermi 边的电子态密度减少, 然而  $d$  电子的总态密度显著增加, 同时相对于相邻化合物其谱峰中心权重向高束缚能方向移动 ~0.4eV. 看来在

\* 中国科学院九五重点项目(KJ952-S1-418)和国家自然科学基金(10074063)资助

$x=0.3$  点附近存在一个不连续点, 对于  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  化合物出现的奇异点初步建议是由于电子态密度的重新分布而导致的二级相变机理。

## 2 实验

测试工作在中国科学院高能物理研究所同步辐射装置光电子能谱实验站上进行. 用于该实验的光电子能谱实验装置已在别处详细描述<sup>[6]</sup>. 超高真空腔体的背底压力  $\sim 8 \times 10^{-8}$  Pa, 测试过程中保持在  $\sim 1 \times 10^{-7}$  Pa.

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  多晶样品是通过传统的方法将适当摩尔量的  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrCO}_3$  粉末相混而成. 该混合物经多次烧结和研磨, 按其中 Sr 掺杂量  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  和  $0.4$  压成一定形状烧结而成. X 射线衍射测量显示所制备的样品为单相态, 在同一个过程中制备的系列样品曾作为薄膜性质研究的靶材应用<sup>[5]</sup>. 将样品送入快速进样室前对其表面进行了刮削处理, 在从超高真空制备室送入分析室之前又进行了表面刮削. 利用同步辐射  $66.2\text{eV}$ ,  $82\text{eV}$ ,  $127\text{eV}$  和  $200\text{eV}$  等光子能量作为激发源对  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  样品进行了价带光电子能谱实验. 在这些能量点上对价带光电子能谱估计实验分辨率约为  $0.3\text{eV} - 0.5\text{eV}$ .

## 3 结果与讨论

根据 Zaanen-Sawatzky-Allen<sup>[6]</sup>对过渡金属化合物的定义, Mn 氧化物曾被认为是介于典型的 Mott-Hubbard 型化合物如 Ti 的氧化物和电荷转移型化合物如 Cu 和 Ni 氧化物之间. 现在已经有相当数量的实验和理论计算结果显示钙钛矿型的 Mn 氧化物<sup>[7,8]</sup>处于电荷转移型绝缘体范围内. 正如在别处所显示的<sup>[9]</sup>O  $1s$  芯能级 XPS 行为由电荷转移特性所驱动,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  体系的价带光电子能谱行为也显示随掺杂量  $x$  的电荷再分布性质.

$\text{PrMnO}_3$  在  $66.2\text{eV}$  的价带光电子能谱作为  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系列样品的代表与其图谱的分解部分一起在图 1 中 A 给出. 进一步从图 1 中 A 减去 Shirley 背底后得到的图谱在图 1 中 B 给出. 以下所有介绍和讨论均基于由图 1 中 B 得到的结果以及对它们的进一步处理.

钙钛矿型两个端点成员  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{SrMnO}_3$  的基态净  $d$  电子数分别为 4.3 和 3.8. 这个结果是通过包含金属 - 配体杂化各向异性的组态相互作用计算得到的<sup>[6]</sup>. 从名义  $d$  电子数 4 和 3 相当可观的偏离表明  $p-d$  轨道的杂化导致相当量的电荷从配体向金属离子转移. 杂化和电荷转移导致基态的  $\text{LaMnO}_3$  具有  $\sim 50\% d^4$ ,  $\sim 40\% d^5L$ ,  $\sim 10\% d^6L^2$  状态, 而  $\text{SrMnO}_3$  具有  $\sim 40\% d^3$ ,  $\sim 50\% d^4L$ ,  $\sim 10\% d^5L^2$  状态. 这个显示在  $\text{LaMnO}_3$  中掺杂空穴具有主流  $p$  特性, 而在  $\text{SrMnO}_3$  中在相当范围内均有掺杂电子的  $p$  和  $d$  特性<sup>[6]</sup>.

$\alpha, \beta, \gamma$  等峰的指认和它们的来源从价带光电子能谱实验和计算<sup>[8,10-12]</sup>来看基本上是清楚的. 锰钙钛矿价带光电子能谱实验和理论计算结果显示 Mn  $3d e_g$  和  $t_{2g}$  轨道主要对测得的近 Fermi 边电子态密度作贡献<sup>[8,13]</sup>.  $e_g$  约为  $1\text{eV}$  宽<sup>[13]</sup>, 主要对峰  $\alpha$  作贡献.  $t_{2g} - e_g$  相距约  $1.5\text{eV}$ , Fermi 边约在离 O  $2p$  顶端  $3.0\text{eV}$  处<sup>[13]</sup>. 以  $p$  特性为主的状态处于从 Fermi 边以下结合能值为 4 到  $8\text{eV}$  区域内. 氧能级  $\sim 4\text{eV}$  左右的扩展是由于氧能带的内在宽度<sup>[14]</sup>.

在  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  体系中将 4eV 附近的  $\beta$  峰归因于来自  $t_{2g}$  状态的电子态密度加上  $p$  型状态由于电荷转移而作出的贡献. 来自于  $\text{Pr } 4f^2$  轨道结合能  $\sim 3.2\text{eV}^{[13]}$  的态密度与来自  $t_{2g}$  的态密度叠加在一起对  $\beta$  峰作贡献. 来自  $\text{O } 2p$  状态的结合能值  $\sim 6\text{eV}$  的态密度形成  $\gamma$  峰.

指认 Fermi 边以下  $\sim 9\text{eV}$  的  $\delta$  峰是一个棘手的问题. 这是由于有一些实验结果将其归因于不同的来源. 对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜价带光电子能谱研究<sup>[10]</sup>将该峰归因于  $\text{Mn-O } pd$   $\sigma$  杂化而形成的  $\sigma$  键状态. 在这里考虑了  $\text{Mn } 3d\text{-O } 2p$  状态强烈杂化导致的共价键行为和这一氧化物中包含  $pd\sigma$  相互作用的  $\text{Mn } 3d$  与  $\text{O } 2p$  电子成键结构.  $\text{O } 2p$  与  $\text{Mn } e_g$  之间的  $\sigma$  型叠加在价带谱中产生最大限度地相互远离的成键态和反键态. 在氩离子轰击单晶  $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$  薄膜以后出现的一个类似峰归因于表面无序效应<sup>[11]</sup>. 对  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  体系进行的价带 XPS 显示  $\sim 9.5\text{eV}$  的一个峰并把它归因于  $\text{Mg } K\alpha_{3,4}$  导致的  $\text{Sr } 4p$  在结合能为  $18.6\text{eV}$  处的卫星峰<sup>[12]</sup>. 除了以上所列结果外也有实验结果将  $\sim 9\text{eV}$  处峰存在与否作为样品表面是否污染的标准<sup>[9]</sup>.

在目前情况下的  $\delta$  峰归因于  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  体系内在本质而不是外来效应或污染. 首先该峰强度随激发光子能量的增加而有所增强. 其次  $\text{Mn } 3d$  和  $\text{O } 2p$  在不同能量下的光电离截面<sup>[16]</sup>可以用以分辨和判断.  $\text{O } 2p$  对  $\text{Mn } 3d$  的相对电离截面从  $66\text{eV}$  时  $\sim 141\%$  减小到  $200\text{eV}$  时的  $\sim 63\%$ . 如果该峰来自氧污染, 实验结果应给出与以上所估计数值类似的趋势. 该峰在不同掺杂量  $x$  条件下相对于总强度的比值从  $66.2\text{eV}$  时的  $\sim 12.7\%$  变到  $82\text{eV}$  时的  $16.4\%$ , 然后再变到  $200\text{eV}$  时的  $13.6\%$ . 它显示该峰的强度并不随激发能量而单调变化. 在  $82\text{eV}$  时的相对高比值很有可能是由于  $\text{Mn } 3s^2\text{-}3s^14p^1$  共振吸收导致的增强. 如果如

此, 没有任何理由把  $\delta$  峰排除在整个价带光电子能谱态密度之外.

众所周知 XPS 和 UPS 谱可以与价带态

密度  $D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$  进行直接

比较, 这里  $\epsilon$  是波矢为  $k$  的电子能量. 当所探测的样品是单元素物质时, 在光电子能谱中来自不同轨道的实验值  $D(\epsilon)$  可以直接相互比较. 在  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  多元素体系中, 有必要将实验测得的(图 1B)态密度对于每一个元素在特定光子能量下的部分电离截面以及在中性化学式  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  里边所包含的每一个元素的含量进行校正. 在以下讨论的结果中对  $\text{Pr } 4f^2$  在价带谱中的贡献进行了估计和校正, 在  $66\text{eV}$  时在全部光电离截面( $\text{Mn } 3d$ ,  $\text{O } 2p$  和  $\text{Pr } 4f$  电离截面对价带谱的贡献之和)中随二价  $\text{Sr}$  掺杂量  $x$  其( $\text{Pr } 4f$ )贡献从  $\sim 13\%$ — $\sim 7\%$  之间变化. 对于在  $\text{Pr}$  和  $\text{Sr}$  原子周围  $\text{O } 2p$  对价带

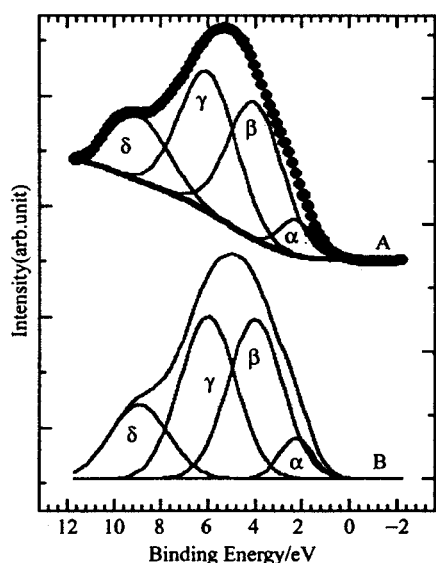


图 1  $\text{PrMnO}_3$  在  $66.2\text{eV}$  光子能量测得的价带光电子谱

• 实验数据, — 该价带谱的拟合曲线. 实验谱线用 Shirley 背景分解为 4 个组份. 谱线 B 是从 A 中减去背景得到的.

谱强度的贡献没有进行校正. 假设电荷转移效应只在  $\text{Mn } 3d$  与  $\text{O } 2p$  能带之间发生, 而来自  $\text{Pr-O}$  和  $\text{Sr-O}$  能带中的  $\text{O } 2p$  对态密度的贡献与发生电荷转移的能带叠加在一起.

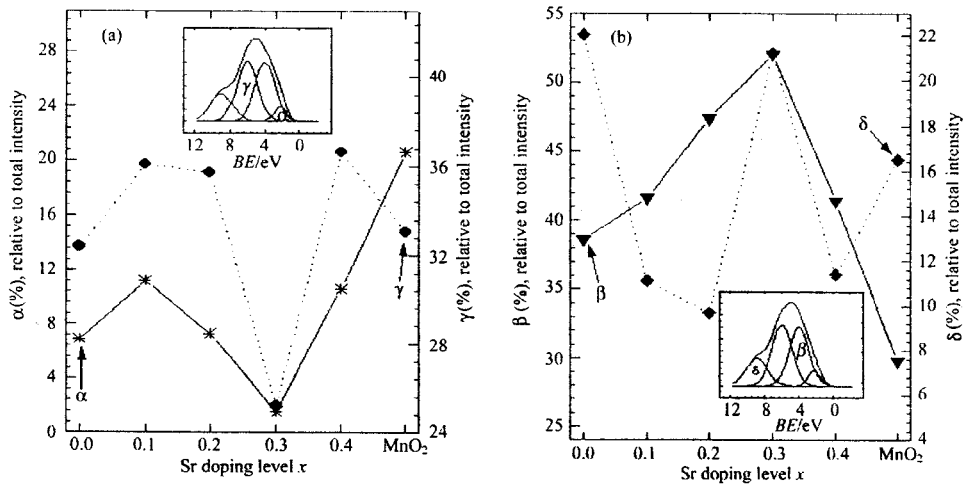


图2  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  峰相对强度在  $66.2\text{eV}$  时随 Sr 掺杂量  $x$  的变化

(a)  $\alpha$  和  $\gamma$  峰随掺杂量的相对强度; (b)  $\beta$  和  $\delta$  峰的相对百分数.

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  峰的相应峰位在(a)和(b)的插图中给出.  $\text{MnO}_2$  的数据也作为四价 Mn 离子的参考点在该图中给出.

在图2(a)和(b)中一个显而易见的现象是 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 和 $\delta$  峰的强度不随 Sr 掺杂量而发生线性变化. 尤其是在图2中所显示  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  的4个峰强度向两个极端方向变化. 在图2(a)中 $\alpha$ 和 $\gamma$  峰的强度在  $x=0.3$  时掉到极小, 然而 $\beta$ 和 $\delta$  峰的强度在同一点达到最大. 正如已经所作的假设,  $\gamma$  峰来自“纯” $\text{O } 2p$  状态而 $\delta$ 由于  $\text{Mn-O } pd$   $\sigma$ 杂化来自 $\sigma$ 键.  $\gamma$ 和 $\delta$  峰的强度变化相互吻合很好, 也就是  $\gamma$  峰强度在  $x=0.3$  减少对应于在同一点 $\delta$  峰强度的平行增强. 进一步, 这些强度的增强或减少的幅度远远高于或低于其邻近点的幅度. 与此同时,  $\delta$  峰的结合能值相对于其邻近点来说减小 $\sim 0.4\text{eV}$  而 $\gamma$  峰的结合能值则增加 $\sim 0.5\text{eV}$ . 这与  $\gamma$  和 $\delta$  峰的强度变化相符合, 即态密度的增加将屏蔽导致提高结合能值使其离开 Fermi 边的空穴势能, 反之亦然. 如在  $x=0.3$  时那样在所有其它掺杂点 $\gamma$ 和 $\delta$  峰的强度有一一对应的联系.  $\beta$  峰的强度在  $x=0.3$  时达到最大, 这一点可以通过电荷转移机制加以理解. 一个难于捉摸的问题是确定 $\alpha$ 峰强度变化的来源. 它的强度变化更像  $\gamma$  峰那样具有  $\text{O } 2p$  特性而不是  $\text{Mn } 3d$  特性. 看来 $\alpha$  峰的强度直接受到  $\gamma$  峰强度变化的调制.

## 4 结论

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  体系的价带光电子谱揭示 Fermi 边以下各峰的强度随 Sr 掺杂量  $x$  的变化并不是线性的. 除此之外在  $x=0.3$  附近存在一个显而易见的奇异点. 建议这是由于电荷转移效应. 对于在  $x=0.3$  处各峰的非线性特性, 建议是由于随二价金属离子掺杂而导致的非线性电荷转移效应, 这一点初步考虑是在  $x=0.3$  处出现二级相变的可能性.

**参考文献(References)**

- 1 Von Helmholtz R, Wecker J, Holzapfel B et al. Phys. Rev. Lett., 1993, **71**:2331; Chahara K, Ohno T, Kasai M et al. Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:1990
- 2 Zener C. Phys. Rev., 1951, **82**:403; Anderson P W, Hasegawa H. Phys. Rev., 1955, **100**:675
- 3 Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, Ed. C.N.R.Rao, B.Raveau, World Scientific, 1998
- 4 WU S C, XUN K, DENG J Z et al. Phys. Rev., 1993, **B47**:13830
- 5 XIONG G C, ZHANG B, WU S C et al. Solid State Commun., 1996, **97**:777
- 6 Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W. Phys. Rev. Lett., 1985, **55**:418
- 7 Kurmaev E Z, Korotin M A, Galakhov V R et al. Phys. Rev., 1999, **B59**:12799
- 8 Saitoh T, Bocquet A E, Mizokawa T et al. Phys. Rev., 1995, **B51**:13942
- 9 Ibrahim K, LIU F Q, QIAN H J et al. Mat. Sci. Eng., 2000, **B76**:26-30
- 10 ZHANG J, McIlroy D N, Dowben P A et al. Solid State Commun., 1996, **97**:39
- 11 Chainani A, Mathew M, Sarma D D. Phys. Rev., 1993, **B47**:15397
- 12 Waldfied C, McIlroy D N, Liou S H et al. J. Phys., Condens. Matter, 1997, **9**:1031
- 13 Coey J M D, Viret M et al. Phys. Rev. Lett., 1995, **75**:3910
- 14 Eskes H, Sawatzky G A. Phys. Rev., 1991, **B43**:119
- 15 Van der Marel D, Sawatzky G A. Phys. Rev., 1988, **B37**:10674
- 16 Yeh J J, Lindau I. At. Data Nucl. Data Tables, 1985, **32**:1

**Valence Band Photoelectron Investigation of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  System\***

Kurash Ibrahim WU Zi-Tu QIAN Hai-Jie LIU Feng-Qin XIAN Ding-Chang  
(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** Valence band photoemission experiments on  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  polycrystalline system with  $x$  ranging from 0.0 to 0.4 show that the density of states of the bands appearing in the ranges between Fermi level and  $\sim 12\text{eV}$  below Fermi level have a substantial change with the doping level  $x$ . These features are discussed in terms of charge transfer in the ground states of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  system. A nonlinear charge transfer with the doping amount  $x$  is evidenced and a possible second order phase transition mediated by the charge transfer is proposed.

**Key words** colossal magnet resistance, electronic structure, photoemission spectroscopy

---

\* Supported by Major Subject of The Chinese Academy of Sciences(KJ952-S1-418) and NSFC(1007-4063)