

Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ 体系中 O1s2p2p 俄歇过程特性研究*

奎热西^{1,1)} 钱海杰¹ 买买提依明¹ 苏润¹ 王嘉鸥¹ 巫翔¹
董宇辉¹ 吴自玉¹ 王雨田² 魏龙²

1 (中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

2 (中国科学院高能物理研究所核分析实验室 北京 100039)

摘要 对于组份为 $x=0.0$ 和 $x=0.3$ 的巨磁电阻锰氧化物 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (PSMO) 体系在 O K 阈值, Mn L_{2,3} 边以下和远离 Mn L_{2,3} 边的区域内进行了 O1s2p2p 俄歇谱随光子能量变化的实验研究. 实验结果显示 O1s2p2p 俄歇峰发生分裂并且可将其拟合为 3 个子峰. PSMO 在 O K 阈值或 Mn L_{2,3} 边以下进行激发时, 其俄歇峰 3 个子峰的相对强度基本保持恒定, 然而反映终态效应特性的总强度却有起伏发生. 这一状况在 Mn L_{2,3} 边以上激发时表现更为显著, 即组份为 $x=0.3$ 的总强度为 $x=0.0$ 的 4 倍. 对这些现象在共价键图像范围内以可能的原子间响应和不同组份的 PSMO 具有不同的价带态密度进行了讨论.

关键词 俄歇退激 随光子能量 共价 钙钛矿 氧 1s 电离

1 引言

类钙钛矿 Ln_{1-x}A_xMnO₃ 锰氧化物虽然自二十世纪五十年代以来已为人们所知, 在增加掺杂量 x 和提高温度 T 时观察到的金属—绝缘体相变以及巨磁电阻 (CMR) 现象仍然没有完全被弄清楚. 基于双交换模型的理论解释, 锰氧化物的铁磁态基于一种预设事实, 即认为 Ln_{1-x}A_xMnO₃ 体系中 Mn 的价态可以为相邻 Mn³⁺—O²⁻—Mn⁴⁺ 中的任何两个整数, 这就是所谓的混价态体系^[1,2]. 另一方面, 在组态相互作用模型中^[3,4] 将 Ln_{1-x}A_xMnO₃ 锰氧化物中 Mn³⁺—O²⁻—Mn⁴⁺ 链视为强关联电子体系, 对实验观测进行理论拟合时将 O 2p 包含在内, 并考虑 Mn 3d 与 O 2p 之间强 $p-d$ 交换作用时的计算给出最好的拟合结果. 在 O 1s 边^[3] 和 Mn K 边^[5] 进行的系统 X 射线吸收实验显示, 空穴掺杂体系 Ln_{1-x}A_xMnO₃ 的基态倾向于具有以 $p-d$ 电荷转移带隙为特征的高度共价性. 一旦开始在末端化合物 LnMnO₃ 空穴掺杂, 在 O 2p 轨道上就已有显著的空穴密度增加, 甚至在 LnMnO₃ 3d⁴ 电子体系中也存在

$p-d$ 电荷转移. 这不同于在双交换模型中必须保持的 Mott 绝缘体 $d-d$ 带隙特征.

除了在 XAS 测量中^[3,5] 发现与空穴掺杂相联的 O 2p 空穴密度发生变化的事实以外, 电导测量^[6] 和价带态密度随空穴掺杂量的变化^[7] 均显示 O 2p 空穴态的存在以及它对空穴掺杂量的非线性响应^[5,7]. 最近关于 La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.3, 0.4$) 单晶局域电子结构和原子结构进行的研究, 主要聚焦于居里温度 T_c 以上和以下的区域, 芯态和价带光电子能谱、X 射线吸收和扩展 X 射线吸收精细结构实验显示^[8] 以前没有在类似 CMR 氧化物中观测到的电子结构发生剧烈变化的直接证据. 这一变化包括了电荷向 Mn 原子的转移或在其上的局域化和 Mn 自旋动量 $\approx 1\mu\text{B}$ 的增加. 这些提供了远远超出为 CMR 效应所设计的理论基础的信息, 即 O 2p 与 Mn 3d 之间的相互作用将它们置于同等重要的地位.

在本文中我们聚焦于 O 2p 电子随 O 1s 电子电离后的俄歇过程. 对于组份为 $x=0.0$ 和 $x=0.3$ 的巨磁电阻锰氧化物 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ 体系在 O K 阈值, Mn L_{2,3} 边以下和远离 Mn L_{2,3} 边的区域内进行了 O1s2p2p 俄歇峰随光子能量变化的实验研究. 实验

* 国家自然科学基金 (10074063, 10274084) 资助

1) E-mail: kurash@mail.ihep.ac.cn

结果显示 $\text{O}1s2p2p$ 俄歇峰发生分裂并且可将其拟合为 3 个子峰. 伴随氧 $1s$ 的电离而出现的这 3 个子峰从高动能向低动能方向分别归结为芯态空穴被过度屏蔽、正常屏蔽和贫乏屏蔽的状态. 当激发两个组份 $x=0.0$ 和 $x=0.3$ 的光子能量从 $\text{O}K$ 阈值到 $\text{Mn}L_{2,3}$ 边以上时, 3 个子峰权重平均动能中心和半高宽 ($FWHM$) 分别从 509eV 到 507eV 和从 4eV 到 7eV . 这一结果显示空穴的屏蔽随激发光子能量增加而整体减弱. 在实验误差许可的百分比范围内, 两个组份的 PSMO 在 $\text{O}K$ 阈值和 $\text{Mn}L_{2,3}$ 边以下进行激发时, 其俄歇峰 3 个子峰的相对强度基本保持恒定, 然而反映终态效应特性的总强度却有起伏发生. 这一状况在 $\text{Mn}L_{2,3}$ 边以上激发时表现更为显著, 即组份为 $x=0.3$ 的总强度为 $x=0.0$ 的 4 倍. 对这些现象在共价键图像范围内以可能的原子间响应和不同组份的 PSMO 具有不同的价带态密度进行了讨论.

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^[9]. 超高真空腔体的背底压力为 8×10^{-8} 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 Pr_2O_3 , Mn_2O_3 和 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 $x=0$ 和 0.3 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同系列样品作为薄膜性质研究的靶材^[10].

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对其表面进行了刮削. 俄歇测量在 $\text{O}1s$ 阈值和其以上是利用同步辐射光源进行的, 而未经单色化的 $\text{Al}K$ 线 (1486.6eV) 则用于远离 $\text{Mn}2p$ 边的俄歇谱测量. 最终测得的谱由于仪器和光源导致的展宽估计其分辨率约为 0.6eV — 0.9eV .

为了对在 $\text{O}1s$ 阈值和 $\text{Mn}2p$ 边以上获得的俄歇谱进行定量了解和比较研究, 除了由于 $\text{O}1s$ 阈值附近的激发超出简单电离范围而没有相对于电离截面进行校正以外, 对俄歇原始数据在获取数据过程中所有可能的条件如扫谱次数、电子储存环流强及谱线本底等进行了归一化处理. 对于数据利用 XP-SPeak^[11] 进行了拟合, 谱线采用 Tougaard 本底^[12],

而且不同组份的锰氧化物在相同激发能量时具有相同的本底优化因子 B .

3 结果与讨论

由于电离芯能级电子所需的激发能量具有原子区别特性, 利用 X 射线进行芯能级电离可以用于元素分辨的目的. 芯态空穴一般经历电子退激过程, 即所谓的俄歇退激, 而俄歇电子发射谱又进一步产生有趣的信息. 邻近芯态空穴的原子不仅会导致俄歇电子动能谱的化学位移, 它们甚至会以可观测到的方式影响俄歇退激速率^[13]. 在所有含氧材料中随 $\text{O}1s$ 电离以后动能约为 508eV 的 $\text{O}1s2p2p$ 俄歇退激是主要二次电子过程. 图 1 显示在 530eV , 580eV 和 1486.6eV 等 3 个激发光子能量下测到的 $\text{O}1s2p2p$ 俄歇谱, 其中图 1(a) 到 (c) 为 PrMnO_3 体系, 图 1(d) 到 (f) 为 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系. 原始数据用实线、拟合的 3 个子峰以及它们的和以点线给出. 差值均方则在谱峰下方以本底形式给出. 拟合的 3 个子峰 P_1 到 P_3 归因为价带电子结构对 $\text{O}1s$ 芯态空穴形成的直接响应结果. 把芯态空穴对价带以及 $p-d$ 轨道之间的共价性的效应考虑在内, 将 P_1 归因于芯态空穴过度屏蔽态, P_2 为芯态空穴正常屏蔽态, 而 P_3 为芯态空穴贫乏屏蔽态.

从图谱中看, 两个组份的谱峰随激发能量出现峰形的变化和 $FWHM$ 显著的增宽. 3 个子峰 P_1 — P_3 的相对强度在 530eV 和 580eV 光子能量时基本保持相似权重. 在 1486.6eV 时则出现 P_1 与 P_3 的强度分布相互换位. 谱峰中心位置随光子能量的增加而向低动能方向位移. 这些谱峰参数对图 1 拟合抽取出来并在表 1 中列出. 这些参数中前八列为俄歇峰的总强度和子峰的相对强度. 实验数据的获取在统计性上足以保证最小误差在 1% 以内. 在后四列中所列峰位和 $FWHM$ 的准确度在 $\pm 0.16\text{eV}$, 而光子能量分辨率优于 0.9eV .

为了能够将不同组份锰氧化物在相同激发能量时的实验数据置于可比基础上并对其行为进行比较, 表 1 中的总强度, 是除对原始数据没有进行电离截面校正以外, 对所有可能的影响因子进行了校正以后给出的. 530eV 的光子对应于 PSMO 体系中 $\text{O}1s$ 电离阈值^[14], 该激发能量将一个 $\text{O}1s$ 电子跃迁到具 e_g 自旋特性的 $\text{O}2p$ 轨道^[15]. 虽然在该跃迁中包括了氧的轨道, 在 OK 边观测到的阈值结构却由 $3d$ 过渡金属离子确定. 由于 $\text{O}2p$ 壳层在离子图象

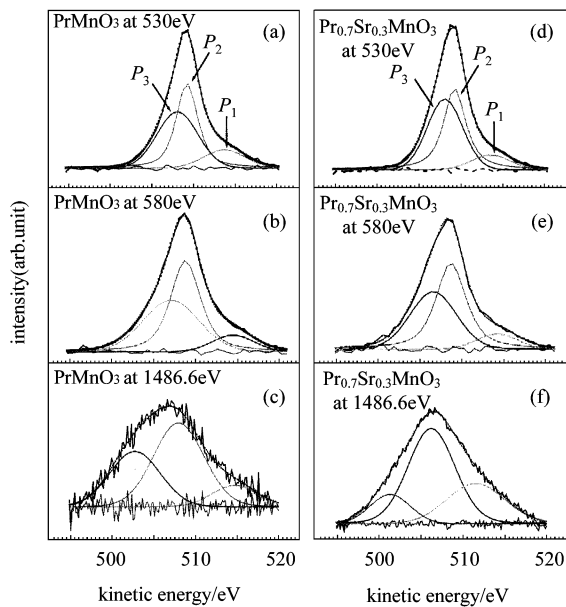


图 1 PrMnO_3 (a) — (b) 和 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ((d) — (f))

在 530 eV, 580 eV 和 1486.6 eV 能量点测量的
O 1s2p2p 俄歇退激谱, 整个谱可以由 3 个子峰
 P_1 — P_3 拟合

实线为实验测得的数据, 点线为拟合的 3 个子峰的和
以及底线为残余均方差.

下是全满的, 因而 3d 过渡金属非常重要. 空态的 O 2p 轨道由 3d 过渡金属与 O 2p 轨道之间在基态发

生杂化而产生. 终态芯能级空穴对于价带电子结构的效应在电子退激过程中阈值和阈值以上区域具有不同的作用. 在阈值区内的激发制备高度激发的 N^* 电子态, 该激发态主要经自电离过程退激, 而阈值以上区域的激发则产生芯能级电离的 $N-1$ 电子体系, 该体系主要经正常俄歇过程退激^[16]. O 1s 电子的电离在 580eV 光子能量激发时是唯一可能的, 而在 1486.6eV 时则有 O 1s 和 Mn 2p 电子均发生电离的可能性.

列于表 1 中的总强度以及其它参数随激发能量的变化印证一个基本事实, 那就是 O 2p 与 Mn 3d 在其基态时即发生杂化, 这一杂化在 PSMO 体系中随不同空穴掺杂量导致不同的电子态密度从 O 2p 到 Mn 3d 的转移. 在空穴掺杂量大一些的 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中, O 2p 电子态密度在 Mn 3d 轨道中出现的概率比没有空穴掺杂的 PrMnO_3 中出现的可能性要大一些. 这意味着在基态时, $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中出现的 O 2p 空态密度比在 PrMnO_3 中的大. 530eV 激发时, $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与 PrMnO_3 总强度的不同, 直接反映了随空穴掺杂出现在氧原子上的空穴数量的不同, 同时也反映了将一个 O 1s 电子激发到 2p 轨道上产生 N^* 激发态氧的概率大小. 从总强度的粗略估计显示在 O K 边阈值激发时 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的自电离俄歇强度相对于 PrMnO_3 有 34% 的增加.

表 1 从图 1 所示 O1s2p2p 俄歇谱获得的主要参数

$h\nu/\text{eV}$	总强度		3 个子峰的相对强度 (%)						中心权重峰位/eV		FWHM 中心权重/eV	
	PrMnO_3	$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	PrMnO_3			$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$			PrMnO_3	$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	PrMnO_3	$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
			P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3				
530	212940	285572	14.2	42.4	43.4	10.5	43.3	46.2	509.38	509.17	4.61	4.20
580	277053	142416	10.0	47.7	42.3	9.5	48.9	41.6	508.62	508.38	5.89	5.31
1486.6	113503	455666	11.7	53.5	34.8	27.8	62.5	9.7	507.01	507.35	7.05	7.53

注: 第一列为激光研究对象所用的光子能量; 第二列为 PrMnO_3 (a-b) 和 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (d-f) 体系的原始数据进行校正以后得到的总俄歇谱强度; 第三列为子峰 P_1, P_2, P_3 的相对百分比强度; 第四和第五列分别为动能位置的平均中心权重和半高宽 $FWHM$ 的平均中心权重值.

在 580eV 光子能量时, PrMnO_3 的总强度是 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 2 倍左右. 这与在阈值激发时获得结果的根源相一致, 再一次证明在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系中比在 PrMnO_3 体系中多一些量的 O 2p 电子与 Mn 3d 轨道共享. 在 580eV 测得的俄歇谱产生于仅有 O 1s 电离的 $N-1$ 体系经正常俄歇退激的过程. 这不像在阈值那样复杂的局域化的初态激发加上离域化的终态效应, 在 580eV 激发时的俄歇退激过程局限于氧原子而并不影响其周围的锰原子的价带电子结构. 在该能量时的俄歇退激与价带电子结构对芯态空穴的 Coulomb 响应有关, 因而其强度直接成比例

于氧原子的价带态密度. $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与 PrMnO_3 在从阈值激发到 O 1s 电离之间发生的总强度换位可以看出 Mn 3d 电子态密度的灵敏作用, 即在 O 1s2p2p 俄歇退激过程中 Mn 3d 的态密度主要由拖拉 O 2p 电子所形成的 O2p 电子与具有 e_g 特征的 Mn 3d 轨道之间的共价态起主要作用.

在 1486.6eV 时, $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与 PrMnO_3 总强度相对于 580eV 时的换位, 以及 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的俄歇退激速率相对于 PrMnO_3 增加 4 倍左右, 这一情况定性地与所建议的根源相一致. 这就是两个样品分别从各自的 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中 O 2p 空穴态高于

PrMnO₃ 的初始状态出发,以不同的方式响应不同能量的激发. 在该能量激发时产生如此结果的原因类似于氧阈值激发时的终态效应. 但在两个不同能量激发时两者达到的终态则显著的不同. 终态效应的相似性在于在氧阈值和 1486.6eV 激发时 Mn 3d 轨道直接或间接地受到扰动. 综上所述,在氧阈值激发时 Mn 3d 电子由于在价带增加的一个电子而间接地被扰动,当激发能量远远高于 O 1s 和 Mn 2p 电离阈值时,终态有可能是同时或分别电离的氧和锰原子.

4 结论

目前的工作中对 Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 和 PrMnO₃ 的

O 1s俄歇实验分别选用 3 个光子能量进行了研究. 激发能量的选择是基于将内壳层电子激发到特征状态,以便于能够对俄歇峰强度随光子能量的变化根源进行探讨. 通过对俄歇峰强度进行分析得知,Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃和 PrMnO₃体系早在其基态时就已具有不同的价带态密度结构. 在 PrMnO₃ 中,O 2p 与 Mn 3d 之间形成较低的共价态密度;相反,高空穴掺杂的 Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 具有较高的共价态密度. 这些具有不同初始态的 PrMnO₃ 和 Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 体系对于不同的激发能量显示不同的终态效应,这些效应对其根源分别导致相同的结论. 这些显示俄歇退激强度的自洽性和它们初始状态的唯一性.

参考文献 (References)

- 1 Dagotto E, Hotta T, Moreo A. Phys. Rep. ,2001,**344**:1
- 2 Coey J M D, Viret M, Ranno L et al. Phys. Rev. Lett. ,1995,**75**: 3910; Schlottmann P. Phys. Rev. ,2000, **B62**:439
- 3 Saitoh T, Bocquet A E, Mizokawa T et al. Phys. Rev. , 1995, **B51**: 13942
- 4 ZHAO Guo-Meng. Phys. Rev. ,2000, **B62**:11639
- 5 Croft M, Sills D, Greenblatt M et al. Phys. Rev. ,1997, **B55**: 8726
- 6 JU H L, Sohn H-C, Krishnan K M. Phys. Rev. Lett. ,1997, **79**: 3230
- 7 Ibrahim K, LIU F Q, QIAN H J et al. Mater. Sci. & Engin. ,2000, **B76**:14
- 8 Mannella N, Rosenhahn A, Booth C et al. Submitted
- 9 LIU F Q, Ibrahim K, Qian H J et al. J. Electron. Spectrosc. & Relat. Phenom. , 1996, **80**:409.
- 10 XIONG G C, ZHANG B, WU S C et al. Solid State Commun. , 1996, **97**:777
- 11 Kwok Raymond W M. Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong, <http://www.phys.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK>
- 12 Tougaard S. Surf. Interf. Analys,1988, **11**:453
- 13 Lee G, Oh S-J. Phys. Rev,1991, **B43**:14674
- 14 Ibrahim K, LIU F Q, QIAN H J et al. Mater. Sci. & Engin. , 2000, **B76**:26
- 15 Elp J, van Tanaka A. Phys. Rev. ,1999, **B60**:5331; Ibrahim K et al. XAS Data on the Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ System, Unpublished
- 16 Bruhwiler P A, Karis O, Martensson N. Rev. Mod. Phys. ,2002, **74**:703

O $1s2p2p$ Auger Process Investigation of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ System *

K. Ibrahim^{1;1)} QIAN Hai-Jie¹ M. I. Abbas¹ SU Run¹ WANG Jia-Ou¹
WU Xiang¹ DONG Yu-Hui¹ WU Zi-Yu¹ WANG Yu-Tian² WEI Long²

¹ (Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

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

Abstract We have measured the photon-energy dependence of the O $1s2p2p$ Auger line at the O K threshold, below Mn $L_{2,3}$ as well as above the Mn $L_{2,3}$ edge of colossal magnetoresistance (CMR) materials $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (PSMO) with $x = 0.0$ and $x = 0.3$ compositions. Experimental results show that the O $1s2p2p$ Auger peak splits and it can be best fitted to three component peaks. The relative intensity of the three peaks feature retain essentially similar values, in an experiment allowable error range of several percents, for both composition PSMO at O K threshold and below Mn $L_{2,3}$ excitation. However, the total intensity has fluctuations indicating the feature of final state effect. This situation further changes drastically at above Mn $L_{2,3}$ excitation energy by increasing the total intensity of $x = 0.3$ system by a factor of 4 to that of $x = 0.0$. These are discussed in terms of possible interatomic response and different valence band DOS for different PSMO compositions in the frame of covalent picture.

Key words auger decay, photon energy dependence, covalency, perovskite, oxygen $1s$ photoionization

* Supported by NSFC(10074063,10274084)

1) E-mail: kurash@mail.ihep.ac.cn