Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1248–1251

Резонансная фотоэлектронная эмиссия в монокристаллах La_2CuO_{4+x}

М. Н. Михеева, В. Г. Назин, А. В. Свищев, М. Б. Цетлин

Российский научный центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. И. В. Курчатова, 1

Д. С.-Л. Ло, Н. Хэйес, С. Даунес

CLRC Daresbury Laboratory, Warrington, WA4 4AD, UK

Проведены измерения фотоэлектронных спектров монокристаллов La_2CuO_{4+x} с различным содержанием кислорода ($0,005 \le x \le 0,03$) при энергиях фотонов $\hbar\omega$ от 15 до 33 эВ. Наблюдается резонансное возрастание эмиссии из состояний валентной зоны с энергией связи ~ 6,2 эВ при $\hbar\omega$ ~ 17 эВ, близкой к порогу возбуждения La5*p* уровней. Для выяснения природы этого явления аналогичные измерения были проведены для металлического лантана при последовательно увеличивающейся дозе окисления. Оказалось, что резонанс не наблюдается для чистой поверхности лантана, слабо выражен при полном окислении и очень сильно проявляется при промежуточном окислении (доза ~ 0,5 Лэнгмюра). Общим для структур La_2CuO_4 и LaO_x является наличие связей La–O. Следовательно, для проявления резонанса, по-видимому, необходимо определенное взаимное расположение атомов лантана и кислорода, реализующееся в структуре типа La_2CuO_4 или в не полностью окисленном La.

Проведено вимірювання фотоелектронних спектрів монокристалів La_2CuO_{4+x} з різним змістом кисню ($0,005 \le x \le 0,03$) при енергіях фотонів $\hbar\omega$ від 15 до 33 еВ. Спостерігається резонансне збільшення емісії із станів валентної зони з енергією зв'язку ~6,2 еВ при $\hbar\omega$ ~ 17 еВ, близькою до порогу збудження La5*p* рівней. Для з'ясування природи цього явища аналогічні вимірювання було проведено для металевого лантану при дозі окислення, яка послідовно збільшується. Виявлено, що резонанс не спостерігається для чистої поверхні лантану, слабко виявляється при повному окисленні і дуже сильно проявляється при проміжному окисленні (доза ~ 0,5 Ленгмюра). Загальним для структур La_2CuO_4 и LaO_x є наявність зв'язків La–O. Отож, для прояви резонансу, можливо, необхідно певне взаємне розташування атомів лантану і кисню, яке реалізується в структурі типу La_2CuO_4 або у не повністю окисленому La.

Введение

Резонансная фотоэлектронная эмиссия (РФЭ) — явление, широкое изучение которого стало возможным в последнее время благодаря развитию фотоэлектронных исследований с использованием синхротронного излучения. Сущность РФЭ заключается в том, что при энергии фотона, равной энергии возбуждения электрона с глубокого уровня в локализованное свободное состояние, возбужденный электрон через некоторое время рекомбинирует с дыркой, передавая энергию другому электрону, который и эмиттируется в вакуум. К обычному прямому процессу фотоэмиссии добавляется эмиссия, зависящая от энергии фотонов резонансным образом. В эксперименте наблюдается увеличение эмиссии из электронных состояний с определенной энергией связи в узкой полосе фотонных энергий [1]. Резонансная фотоэлектронная эмиссия является локальным процессом, что позволяет рассматривать ее как метод выделения состояний с определенным типом симметрии, генетически связанных с атомными электронными волновыми функциями. Благодаря этой особенности РФЭ широко применяется для исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [2,3]. Как было показано в нашей работе [4], в ВТСП системе La_2CuO_{4+x} наблюдается очень мощный пик РФЭ, интенсивность которого сравнима с величиной сигнала прямой эмиссии из валентной зоны. Можно полагать, что исследование столь яркого проявления РФЭ позволит получить полезную информацию о природе явления.

Основной целью работы является определение влияния химического окружения атомов La на РФЭ. Проведены исследования РФЭ на монокристаллах La_2CuO_{4+x} и на La, поверхность которого окислялась различными дозами кислорода.

Эксперимент

Измерения проводились с использованием источника синхротронного излучения Дарсберийской лаборатории (Великобритания). В качестве образцов использовались монокристаллы La_2CuO_{4+x}, приготовленные в Институте физики твердого тела и полупроводников (Минск) методом выращивания из расплава [5]. Часть кристаллов подвергалась отжигу при высоком давлении кислорода, и эти кристаллы становились сверхпроводниками [4]. Концентрация кислорода оценивалась по степени орторомбичности кристаллической решетки. Исследовались образцы с $0{,}005 \le x \le 0{,}03$. Для получения чистой поверхности перед измерением фотоэлектронных спектров производился скол образцов в сверхвысоком вакууме таким образом, чтобы плоскость скола была перпендикулярна тетрагональой оси кристаллической решетки. Скол и измерения проводились для La_2CuO_{4+x} при температуре 30 K.

Поликристаллические образцы La, чистота которых проверялась с помощью электронного микроанализа, очищались в вакууме механически с помощью вольфрамовой щетки и затем окислялись определенной дозой кислорода, которая задавалась давлением кислорода и продолжительностью окисления (далее доза кислорода будет указываться в Лэнгмюрах, $1\ L = 10^{-6}$торр·с). Все операции с образцами La проводились при комнатной температуре.

Рабочее давление в установке было $(2-3)\cdot 10^{-11}$торр. Для регистрации фотоэлектронной эмиссии использовался энергоанализатор типа сферического дефлектора, модель VG ADES400. Входная апертура анализатора составляла два градуса.

Результаты

Монокристаллы La_2CuO_{4+x}

На рис. 1 представлены спектры валентной зоны для монокристаллов La_2CuO_{4+x} при различных энергиях фотонов $\hbar\omega$. Влияние концентрации кислорода на вид спектров незначительно. Видно, что при увеличении энергии фотонов уменьшается фон вторичных электронов и при определенных энергиях фотонов проявляется мощная резонансная особенность. Эта особенность проявляется для $\hbar\omega$ от 16 до 18 эВ с максимальной амплитудой при 17 эВ, причем по амплитуде она примерно равна сигналу от максимума валентной зоны. Обзорные фотоэлектронные спектры показывают, что энергия связи E_b

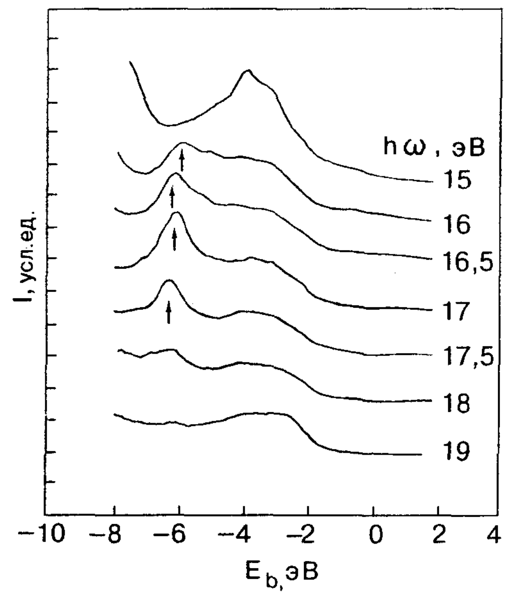

Рис. 1. Интенсивность электронной эмиссии из валентной зоны монокристаллов La_2CuO_{4+x} как функция энергии связи, измеренная при различных энергиях фотонов. Стрелками отмечены резонансные особенности. Кривые сдвинуты относительно друг друга вдоль оси ординат.

электронов в состоянии $5p_{3/2}$ равна 16 эВ, т.е. резонанс происходит при энергиях $\hbar\omega$, соответствующих возбуждению электронов из состояний La$5p$ в состояния, лежащие вблизи уровня Ферми.

Поликристаллический лантан с различной степенью окисления

В случае неокисленной поверхности La на фотоэлектронных спектрах при $\hbar\omega = 15-20$ эВ наблюдается мощный оже-пик (оже-процесс типа OVV), который по интенсивности значительно превосходит интенсивность как прямой, так и резонансной фотоэлектронной эмиссии. При сильном окислении, когда доза кислорода превышала 4 Лэнгмюра, РФЭ также была очень слабой. Мощная РФЭ наблюдалась лишь в случае слабого окисления.

На рис. 2 представлены спектры валентной зоны поликристаллического лантана, соответствующие случаю слабого окисления поверхности (доза кислорода 0,5 Лэнгмюра). Мощный пик РФЭ, интенсивность которого почти в три раза превышает сигнал от валентной зоны окисла, наблюдается при $\hbar\omega = 17-18$ эВ при энергии связи 6,6 эВ. Как и для La_2CuO_{4+x}, резонансная энергия фотонов соответствует возбуждению электронов из состояний $5p$ в состояния, лежащие вблизи уровня Ферми.

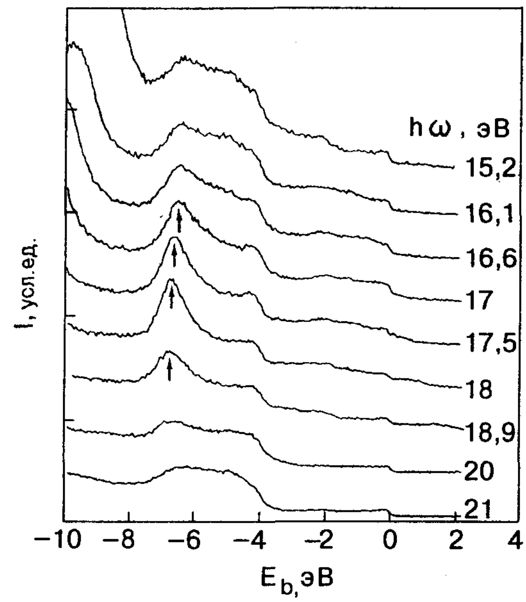

Рис. 2. Интенсивность электронной эмиссии из валентной зоны лантана как функция энергии связи при промежуточном окислении (доза 0,5 Лэнгмюра), измеренная при различных энергиях фотонов. Кривые сдвинуты относительно друг друга вдоль оси ординат. Стрелками отмечены резонансные особенности.

Обсуждение

Сравнивая результаты, полученные для монокристаллов La_2CuO_{4+x} и для поликристаллического La с различной степенью окисления, можно сделать вывод о том, что мощная РФЭ проявляется лишь в случае определенного химического окружения атомов La. Поскольку РФЭ наблюдается для существенно различающихся между собой кристаллических структур, существенным, по-видимому, является только ближний порядок.

Металлическая связь, имеющая место в случае неокисленной поверхности La, характеризуется большой подвижностью электронов в состояниях, расположенных по энергии вблизи уровня Ферми. Когда происходит возбуждение электрона из состояния *5p* в свободное состояние *5d* вблизи E_F, то, обладая большой подвижностью, электрон удаляется от возбужденного атома, не успев рекомбинировать, и реалаксация возбуждения идет по каналу обычного оже-процесса. Для того чтобы подавить этот канал и, следовательно, увеличить вероятность РФЭ, необходимо понизить подвижность электронов вблизи E_F и тем самым увеличить время пребывания возбужденного электрона возле «родного» атома. Одной из таких возможностей является окисление металла.

Наблюдаемая слабая интенсивность РФЭ в случае сильного окисления, как нам представляется, связана с тем, что в La_2O_3 валентные электроны La переходят на кислород, и на атоме La их локальная плотность становится малой. Поскольку, как упоминалось во введении, РФЭ представляет собой локальный процесс, ее вероятность также уменьшается. Можно предположить, что в этом случае активизируется люминесцентный канал распада фотовозбуждения.

Обзорные фотоэлектронные спектры показывают, что при слабом окислении в приповерхностном слое лантана, анализируемом с помощью фотоэлектронной спектроскопии, присутствуют как связанные, так и не связанные с кислородом атомы La. При этом существует отличие в форме окисной валентной зоны для случаев слабо и сильно окисленного La. Мы считаем, что это отличие связано с тем, что эффективная валентность La в приповерхностном слое уменьшается, т.е. уже не равна трем — единственной валентности, которую La проявляет в химических реакциях [6]. Мы полагаем, что именно с этим обстоятельством связана мощная РФЭ в случае слабо окисленной поверхности. Тогда логично заключить, что и в случае La_2CuO_{4+x} эффективная валентность лантана также меньше трех.

Выводы

Показано, что для проявления мощного резонанса фотоэлектронной эмиссии вблизи порога возбуждения *5p* состояний La химическое окружение атома La должно удовлетворять определенным требованиям. Необходимыми являются два условия: 1) электрон в промежуточном возбужденном состоянии должен иметь ограниченную подвижность; 2) валентные электроны должны иметь значительную локальную плотность на атоме La. Можно также сделать вывод, что La в La_2CuO_{4+x} имеет эффективный заряд меньший, чем +3.

Авторы выражают благодарность С. Т. Беляеву за постоянное внимание к работе. Работа поддерживается Научным Советом по ВТСП (грант 93160) и Международным научным фондом (грант JBZ100).

1. O. Gunnarson and T. C. Li, *Phys. Rev.* B36, 9488 (1987).
2. R. L. Kurtz, R. L. Stockbauer, D. Mueller, A. Shih, L. E. Toth, M. Osofsky, and S. A. Wolf, *Phys. Rev.* B35, 8818 (1987).
3. M. Qvarford, J. N. Andersen, R. Nyholm, J. F. van Acker, E. Lundgren, and I. Lindau, *Phys.Rev.* B46, 14126 (1992).
4. М. Н. Михеева, В. Г. Назин, А. В. Свищев, М. Б. Цетлин, Д. С.-Л. Ло, *Письма в ЖЭТФ* 60, 272 (1994).
5. С. И. Барило, А. П. Гесь, С. А. Гурецкий, Д. И. Жигунов, А. А. Игнатенко, И. Д. Ломако, А. М. Лугинец, В. Н. Шамбалев, *СФХТ* 2, № 8, 138 (1989).

6. *Энциклопедия неорганических материалов*, И. М. Федорченко (ред.), т.1, Главная редакция Украинской Советской Энциклопедии, Киев (1977).

Resonant photoelectron emission from La_2CuO_{4+x} single crystals

M. N. Mikheeva, V. G. Nazin, A. V. Svishchev, M. B. Tsetlin, D. S.-L. Law, N. Hayes, and S. Downes

Photoelectron spectra of La_2CuO_{4+x} single crystals with various oxygen contents ($0.005 \le x \le 0.03$) are measured with varying photon energy $\hbar\omega$ from 15 to 33 eV. A resonant increase of the emission from the electron states with a binding energy of ~ 6.2 eV is observed for $\hbar\omega$ ~ 17 eV, which is close to the excitation threshold of the La5p electron states. Similar investigations were performed for polycrystal metallic La with increasing degree of surface oxidation. The resonance was not observed for a clear La surface, and it was very weak for a heavy oxidized surface. The resonance was most pronounced only for a slightly oxidized surface (oxygen dose of about 0.5 Lengmurs). Common for the La_2CuO_4 and LaO_x structures is the existence of the La–O bonds. Hence, for the resonance to manifest itself, it seems likely that the La and O atoms should be in a certain mutual arrangement which is realized in the La_2CuO_4 structure or in slightly oxidized La.