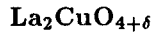


# ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕЗОНАНСНУЮ ФОТОЭЛЕКТРОННУЮ ЭМИССИЮ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ



М.Н.Михеева, В.Г.Назин, А.В.Свищев, М.Б.Цетлин, Д.С.-Л.Ло\*<sup>1)</sup>

Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, Россия

\*SERC Daresbury Laboratory

Daresbury, Warrington, WA4 4AD, UK

Поступила в редакцию 4 июля 1994 г.

В фотоэлектронных спектрах валентной зоны монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  обнаружено резонансное возрастание эмиссии из электронных состояний с энергией связи  $\approx 6\text{эВ}$  при энергии возбуждающих фотонов  $\approx 17\text{эВ}$ . Интенсивность пика резонансной эмиссии сравнима с максимумом валентной зоны. Впервые обнаружено влияние поляризации излучения на характер резонанса: при изменении ориентации вектора поляризации относительно осей кристалла меняются энергия связи резонансного пика и резонансная частота излучения. Эффект наблюдается как для диэлектрических, так и для сверхпроводящих образцов с незначительными изменениями. Экспериментальные данные обсуждаются в рамках теории резонансной фотоэмиссии.

В настоящей работе впервые с помощью резонансной фотоэмиссии исследовано влияние допирования кислородом на электронную структуру валентной зоны монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  при различном направлении вектора поляризации излучения относительно осей кристалла.

Метод резонансной фотоэлектронной спектроскопии, который получил развитие благодаря использованию синхротронного излучения, позволяет выделить парциальные вклады электронных состояний определенного типа [1], а также, используя линейную поляризацию возбуждающего излучения, определить ориентацию этих электронных состояний относительно кристаллографических осей.

Измерения проводились на источнике синхротронного излучения Дарсберийской лаборатории (Великобритания) на высококачественных монокристаллах  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , приготовленных в Институте физики твердого тела и полупроводников (Минск) [2]. О высоком качестве монокристаллов свидетельствуют: высокая температура Нееля (вплоть до 320 К после отжига в вакууме), отсутствие дополнительных пиков при рентгеновском структурном анализе и другие эксперименты, такие, как измерения электросопротивления, диэлектрической проницаемости и оптических свойств [3-5]. Как было показано в нашей предыдущей работе [6], поверхность свежесколотых монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  сохраняет свои свойства в течение нескольких часов в условиях вакуума  $\sim 10^{-10}$  торр при температуре  $\sim 30\text{К}$ . Для приготовления монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  с высоким содержанием кислорода  $\delta$ , монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}$  с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, отжигались в кислороде при давлении 3кбар и температуре 450°С. Уровень допирования оценивался по величине параметра орторомбичности  $(a - b)/(a + b)$ , где  $a$  и

<sup>1)</sup>D.S.-L.Law

$b$  – параметры решетки в плоскости Си-О. Оценка концентрации кислорода  $\delta$  дала для группы не легированных образцов  $0 \leq \delta \leq 0,01$  (в дальнейшем, группа А), для группы образцов с промежуточной концентрацией кислорода  $0,014 \leq \delta \leq 0,019$  (группа В) и для группы с максимальной концентрацией кислорода  $0,024 \leq \delta \leq 0,029$  (группа С). Образцы группы С были сверхпроводниками. Критическая температура  $T_c = 25$  К измерялась по магнитной восприимчивости на переменном токе. Как и в нашей предыдущей работе [6], во время обезгаживания установки температура образцов не превышала  $70^\circ\text{C}$ . Для получения чистой поверхности, перед измерением фотоэлектронных спектров производился скол образцов в сверхвысоком вакууме при температуре около 30 К таким образом, чтобы плоскость скола была перпендикулярна оси с кристаллической решетки (рис.1). Для регистрации фотоэлектронной эмиссии использовался энергоанализатор типа сферического дефлектора, модель VG ADES400. Входная апертура анализатора составляла  $4^\circ$ . Анализируются электроны, вылетающие по нормали к поверхности образца. Для изучения поляризационной зависимости фотоэлектронных спектров использовались две схемы проведения эксперимента, в которых угол падения фотонов  $\alpha$  был равен  $20^\circ$  и  $70^\circ$  (см.рис.1). Синхротронное излучение имело преимущественную поляризацию в плоскости рисунка, доля возбуждающего света с  $E \perp c$  составляла в случае  $\alpha = 20^\circ$  около 80%, а при  $\alpha = 70^\circ$  около 20%. Калибровка спектрометра производилась по образцу золота, расположенному рядом с исследуемыми образцами.

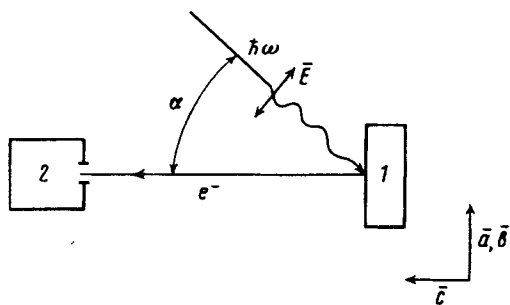


Рис.1. Схема эксперимента. 1 – образец, 2 – анализатор. Показаны направление линейной поляризации излучения и направление кристаллических осей образца

Фотоэлектронные спектры валентной зоны, полученные при различных энергиях  $\hbar\omega$  падающих фотонов для одного из образцов из группы А изображены на рис.2 (энергия связи отсчитывается от уровня Ферми). Из рис. 2а видно, что при  $\alpha = 20^\circ$  в спектре валентной зоны при энергии связи  $E_B = 6,2$  эВ наблюдается пик в плотности состояний, имеющий резонансную зависимость от энергии возбуждающего света  $\hbar\omega$ . Этот пик появляется при энергиях  $\hbar\omega = 16$  эВ, достигает максимума при  $\hbar\omega = 17$  эВ и пропадает при  $\hbar\omega \geq 18$  эВ, при этом его интенсивность сравнима с интенсивностью валентной зоны и даже несколько превышает ее. В спектрах, полученных при  $\alpha = 70^\circ$  (рис.2б), также наблюдается этот пик, однако его интенсивность значительно меньше. Неожиданным результатом явилось наблюдение второй особенности (рис.2б) при  $E_B = 5,4$  эВ, имеющей максимальную интенсивность при  $\hbar\omega = 16,5$  эВ. Мы считаем, что две особенности на спектрах рис. 2б относятся к резонансам на электронных состояниях, одинаковых по своей природе, но имеющих различную ориентацию в пространстве. Для образцов с другими значениями  $\delta$

общий вид спектров остается практически неизменным, за исключением того, что незначительно изменяется амплитуда и ширина резонанса. Как изображено на рис.3, амплитуда резонанса при  $E_B = 6,2$  эВ практически одинакова для образцов из групп В и С и несколько возрастает для диэлектрических образцов (группа А).

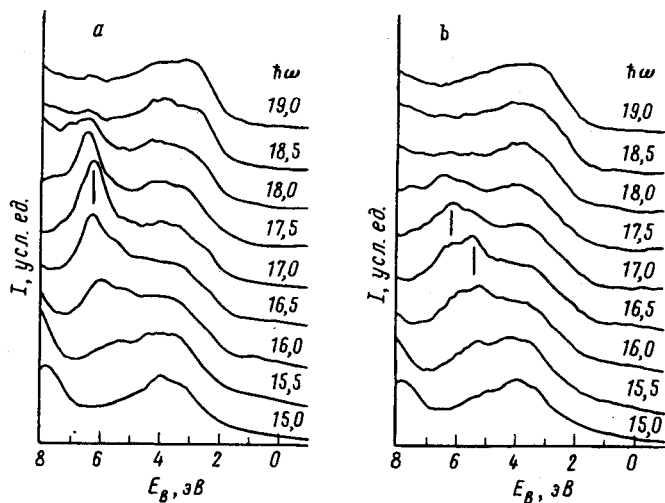


Рис.2. Фотоэлектронные спектры валентной зоны для различных энергий излучения  $\hbar\omega$ : а – в случае угла падения, близкого к нормальному ( $\alpha = 20^\circ$ ), и б – для скользящего угла ( $\alpha = 70^\circ$ ). Спектры нормированы на интенсивность излучения и сдвинуты по вертикальной оси, вычтен постоянный фон. Вертикальными штрихами отмечены резонансные особенности

Наблюдаемая нами картина типична для явления резонансной фотоэмиссии (РФЭ). Согласно современным представлениям [7], РФЭ рассматривается как двухстадийный процесс. Первой стадией является поглощение фотона с переходом электрона из глубоко лежащего уровня (на рис.4 уровень I) в свободное состояние вблизи уровня Ферми (уровень II на рис.4). Энергия фотона при этом  $\hbar\omega = E_{II} - E_I$ . Это возбужденное промежуточное состояние рассматривается как виртуальное состояние. Вторая стадия представляет собой процесс типа Оже, в результате которого электрон из возбужденного состояния переходит в основное, а энергия идет на возбуждение электрона из валентной зоны (уровень III) в свободное состояние выше уровня Ферми. При этом на эксперименте наблюдается резонансное увеличение выхода электронов с энергией связи  $E_{III}$ . Для того чтобы РФЭ была четко выражена, необходима достаточная локализация электронных состояний в одной области пространства. Поскольку уровень I обладает большой энергией связи и соответствует состоянию с сильной локализацией на определенном атоме, то состояния II и III также должны иметь большую плотность на этом атоме. Поляризация внешнего излучения влияет только на первую стадию процесса, где правила отбора для оптического поглощения определяют симметрию начальных и конечных состояний, участвующих в процессе.

В нашем случае для идентификации уровней, участвующих в резонансе, можно предложить два варианта. Известно, что значения энергии связи для дублета  $La5p$  составляют 16,5 эВ и 18,5 эВ [8]. Пики, соответствующие этим состояниям, наблюдались в наших экспериментах при  $\hbar\omega > 30$  эВ [6]. Первый вариант объяснения предполагает, что нижний уровень I отвечает состоянию  $La5p$  с  $E_B = 16,5$  эВ, тогда уровень II лежит на  $\sim 0,5 - 1$  эВ выше уровня Ферми, а уровню III соответствует  $E_B = 6,2$  эВ (для  $\alpha = 20^\circ$ ). Можно предпо-

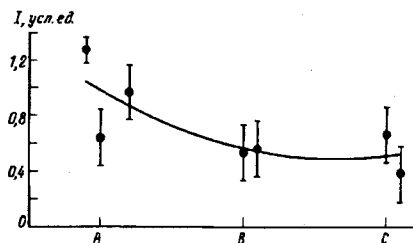


Рис.3

Рис.3. Амплитуда резонансной особенности при  $\alpha = 20^\circ$  для трех групп образцов. Амплитуда нормирована на максимум валентной зоны

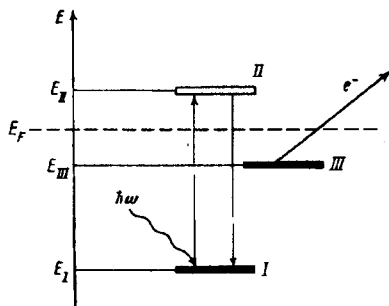


Рис.4

Рис.4. Схема уровней, поясняющая процесс резонансной фотоэлектронной эмиссии

ложить, что уровни II и III отвечают состояниям  $La5d$ , гибридным состояниям с состояниями  $O2p$ . Предположение согласуется с кластерными расчетами для оксидов лантаноидов [9]. Это объяснение кажется нам вполне вероятным, но оно противоречит результатам работы [10]. В этой работе методом обратной фотоэмиссии исследовалась плотность свободных электронных состояний в  $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$  и было установлено, что при энергиях до 3эВ выше уровня Ферми плотность состояний мала и нет никаких выделенных особенностей. Возможно, однако, что в процессе возбуждения  $La5p$ -состояния перестраиваются все валентные электронные состояния лантана. Похожий эффект наблюдается в припороговой области возбуждения  $La4d$  оболочки для атомов La в газовой фазе [11], когда проявляется "коллапс"  $f$ -электронов: наличие дырки в основном уровне (что соответствует увеличению эффективного заряда на +1) приводит к церий-подобной валентной оболочке, содержащей  $f$ -электроны. Можно ожидать, что и в нашем случае происходит подобный "коллапс", и появляются  $La5d$ -состояния вблизи уровня Ферми. В эти виртуальные состояния и происходит возбуждение  $La5p$  электрона. Можно полагать, что подобный эффект вблизи порога  $La5p$  возбуждений будет наблюдаться для любых соединений лантана. К сожалению, нам неизвестны какие-либо расчеты этого сложного эффекта.

Во втором варианте решающую роль в резонансе играют кислородные состояния. Можно предположить, что нижний уровень I соответствует состоянию  $O2s$ , гибриднему с  $La5p$  [9], а уровни II и III – кислородным состояниям  $O2p$ , гибридным с  $La5p$  и  $Cu3d$ . Предположение о кислородных состояниях выше уровня Ферми согласуется с данными по рентгеновскому поглощению вблизи  $O1s$  порога [12], а расхождение с работой [10] может быть объяснено слабой чувствительностью метода обратной фотоэмиссии к кислородным состояниям.

Мы не можем однозначно определить, какой из этих вариантов имеет место, поскольку в настоящее время отсутствует теория РФЭ на гибридных уровнях. Тем не менее, первый из них кажется нам более вероятным. Косвенным аргументом в его пользу является узость полосы резонансных состояний, так как для второго варианта логично было бы ожидать резонансного возбуждения и других кислородных состояний в валентной зоне.

Влияние поляризации на РФЭ можно объяснить переходами между электронными состояниями с различной ориентацией в пространстве [13]: так, в первом варианте при  $E \perp c$  должны играть роль переходы  $La5p_{x,y} \Rightarrow La5d_{x^2-y^2}$  и  $La5p_{x,y} \Rightarrow La5d_{3z^2-r^2}$ , а для  $E \parallel c$  - переходы  $La5p_z \Rightarrow La5d_{3z^2-r^2}$ . Во втором случае для  $E \perp c$  существенны переходы  $O2s \Rightarrow O2p_x$  и  $O2s \Rightarrow O2p_y$ , а для  $E \parallel c$  - переходы  $O2s \Rightarrow O2p_z$ . Если придерживаться модели резонанса на кислородных состояниях, то для различной поляризации в резонансе должны участвовать La-O связи с различными атомами кислорода: для  $E \parallel c$  - связь, ориентированная по оси  $c$ , а для  $E \perp c$  - связь, лежащая в плоскости  $ab$ . Независимо от того, какой из вышеперечисленных процессов возбуждения имеет место, интересным фактом является разница энергий резонирующих для разных поляризаций La-O гибридизированных состояний в валентной зоне. По-видимому, в этом проявляется корреляция между двумя стадиями РФЭ: поглощением фотона и эмиссией электрона из валентной зоны.

Основным результатом нашей работы является обнаружение влияния поляризации излучения на резонансную фотоэмиссию: в монокристаллах  $La_2CuO_{4+\delta}$  в случае  $E \perp c$  резонансный пик имеет максимальную интенсивность при энергии фотонов  $\hbar\omega = 17$  эВ и энергии связи  $E_B = 6,2$  эВ, а для  $E \parallel c$  - при  $\hbar\omega = 16,5$  эВ и  $E_B = 5,4$  эВ.

Авторы благодарны С.Н.Барило за приготовление монокристаллов, О.Е.Парфенову за рентгеновские исследования, В.П.Глазкову за помощь при кислородной обработке образцов, D.Teehan за помощь при проведении фотоэлектронных измерений, Ю.А.Тетерину и В.Г.Орлову за плодотворное обсуждение, а также С.Т.Беляеву за постоянную поддержку этой работы. Работа поддерживается Советом по ВТСП. Грант 93160.

- 
1. O.Gunnarson, J.W.Allen, O.Jepsen et al., Phys. Rev. B41, 4811 (1990).
  2. С.Н.Барило, А.П.Гесь, С.А.Гурецкий и др., СФХТ 2, 138 (1989).
  3. А.А.Захаров, М.Б.Цетлин, С.Н.Барило и др. СФХТ 5, 198 (1992).
  4. С.В.Варюхин, А.А.Захаров, А.В.Свищев, Письма в ЖЭТФ 56, 485 (1992).
  5. A.V.Bashenov, K.B.Reschikov, T.N.Fursova et al., Physica C 214, 45 (1993).
  6. M.N.Mikheeva, V.G.Nazin, A.V.Svishchev et al., Surf. Sci. 287/288, 662 (1993).
  7. O.Gunnarson and T.C.Li, Phys. Rev. B36, 9488 (1987).
  8. J.Kirk, D.T.Attwood, B.L.Henke et al., X-Ray Data Booklet, 1986, Berkeley.
  9. M.V.Ryzkov, V.A.Gubanov, Yu.A.Teterin et al., Z. Phys. B59, 7 (1985).
  10. B.Reihl, T.Riesterer, J.G.Bednorz et al., Phys. Rev. B35, 8804 (1987).
  11. M.Richter, M.Meyer, M.Pahler et al., Phys. Rev. A39, 5666 (1989).
  12. E.Pellegrin, N.Nucker, J.Fink et al., Phys. Rev. B47, 3354 (1993).
  13. D.D.Vvedensky in Unoccupied Electronic States, edited by J.C.Fuggle and J.E. Inglesfield, 1992, Berlin.