

Одноионный подход к интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных полос монооксидов 3d-элементов

© Л.Д. Финкельштейн, Е.И. Заболоцкий, В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев, С. Уленброк, С. Бартковски, М. Нойманн

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 февраля 1996 г.)

Для анализа тонкой структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных полос монооксидов 3d-элементов применен одноионный подход, учитывающий лишь внутриатомное кулоновское взаимодействие в свободных d^n -ионах, а также в d^n -ионах в кристаллическом O_h -поле. Рентгеновские фотоэлектронные спектры рассмотрены как совокупность d^{n-1} и d^n L-мультиплетов, представляющих соответственно незэкранированную и экранированную части конечного состояния. Незэкранированная часть конечного состояния может быть описана распределением сил линий фотоэлектронного перехода $d^n \rightarrow d^{n-1}$, а экранированная — как частично релаксированное распределение статистических весов d^n -ионов.

Природа тонкой структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS) валентных полос 3d-монооксидов от TiO до CuO продолжает оставаться предметом исследования в связи с отсутствием подхода, способного описать динамику изменения спектров вдоль всего ряда монооксидов. Как правило, анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной полосы и внутренних уровней оксидов переходных металлов проводят на основе кластерного расчета с учетом конфигурационного взаимодействия в начальном и конечном состояниях фотоэффекта [1–4]. В этом подходе для достижения соответствия с экспериментом варьируется ряд энергетических параметров. Расчет электронной структуры и спектров NiO из первых принципов методом LDA+U выполнен в [5]. Однако, несмотря на учет корреляционной поправки U (кулоновское отталкивание между d-электронами), согласие с экспериментом здесь несколько хуже, чем при использовании метода конфигурационного взаимодействия (см., например, [3]).

В настоящей работе для интерпретации структуры рентгеновских фотоэлектронных (XP) спектров валентных полос 3d-монооксидов мы использовали одноузельный подход. В этом подходе вычислены мультиплетные структуры $3d^n$ - и $3d^{n-1}$ -атомных конфигураций с учетом расщепления их термов в октаэдрическом поле монооксидов, имеющих кристаллическую структуру типа NaCl. Межатомные взаимодействия 3d–O 2p и 3d–3d в расчете не учитываются, однако их влияние обсуждается при анализе экспериментальных данных.

1. Методика эксперимента и расчета

Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос монокристаллов TiO, MnO, FeO, CoO, NiO и CuO получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5600 CI Multitechnique System с использованием монохроматизированного Al K_{α} -излучения. Монокристаллы монооксидов исследовались после скола в высоком вакууме. Спектры калиброваны с использованием

фольги Au (энергия связи Au $4f_{7/2}$ -линии $E_b = 84.0$ eV). Разрешение по энергии, определенное вблизи уровня Ферми для фольги Au, оказалось равным 0.4 eV. Спектр VO взят из работы [6]. Нормированные по интенсивности O 2s-зоны XP-спектры монооксидов приведены на рис. 1.

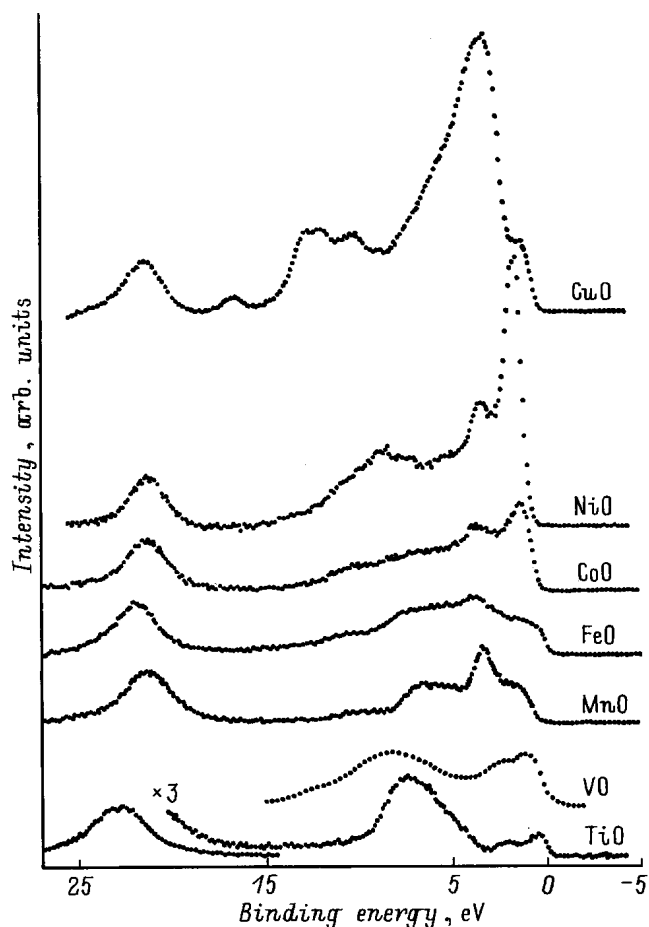


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры монооксидов 3d-элементов. Спектр VO воспроизведен из [6].

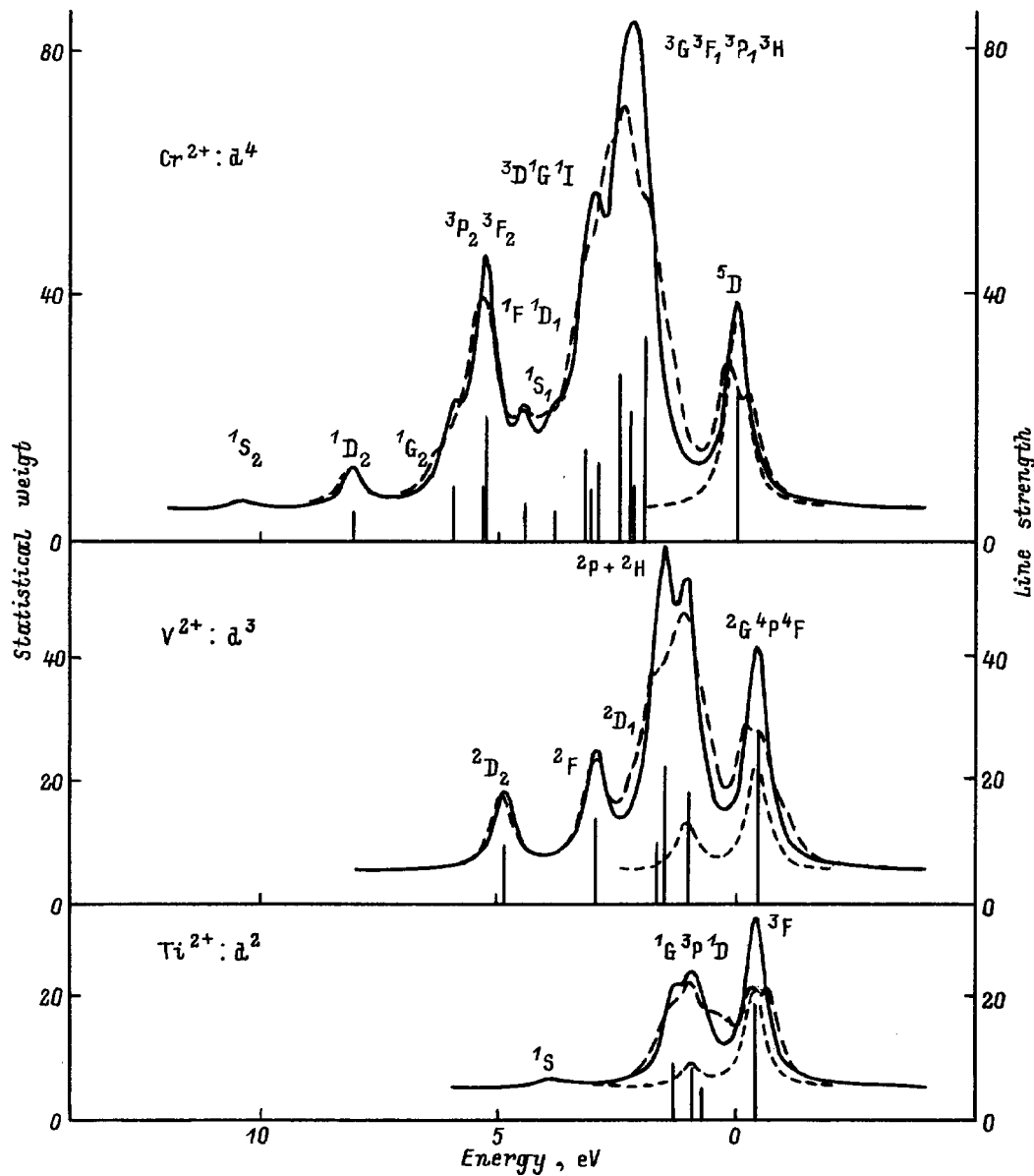


Рис. 2. Мультиплетная структура d^n ($n = 2-4$) для свободных атомов (сплошная линия), атомов в O_h -поле (штриховая линия) и силы линий фотоионизации $n^n \rightarrow d^{n-1}$ (пунктир). Спектры размыты в меру функции Лоренца с полушириной $\Gamma = 0.5$ eV. Вертикальными линиями показано положение термов в мультиплете свободного атома. За нуль энергии принят центр тяжести состояний старшего спина.

Энергетические спектры d^n -конфигураций ($n = 2-8$) вычислены в приближении свободного атома (иона) с учетом кулоновского взаимодействия между d -электронами. Параметры взаимодействия — одноэлектронные интегралы F_2 и F_4 — взяты из [7] и, как в [7], уменьшены на 20% с целью частичного исправления дефектов одноконфигурационного приближения. Результаты расчетов представлены на рис. 2, 3. Вертикальные линии соответствуют термам свободных атомов, их высоты пропорциональны статистическим весам SL -термов $(2S + 1)(2L + 1)$ (левая ось ординат). Повторяющиеся SL -термы пронумерованы нижним индексом. Огибающие

получены сложением лоренцевых распределений с полушириной $\Gamma = 0.5$ eV. Сплошная линия характеризует расчет в приближении свободного атома, штриховая — расчет с учетом кристаллического O_h -поля.

Кроме того, вычислены вероятности фотоэлектронных переходов $d^n \rightarrow d^{n-1}$, в приближении свободного атома пропорциональные силам линий перехода, в которых оставлены только угловые части $n(d^{n-1}SL)d^n S_0 L_0)^2$. Величина в круглых скобках — генеалогический коэффициент, $S_0 L_0$ — маркировка основного терма d^n . Огибающие сил линий представлены на рис. 2, 3 пунктиром (правая ось). В соответствии с дипольными правилами

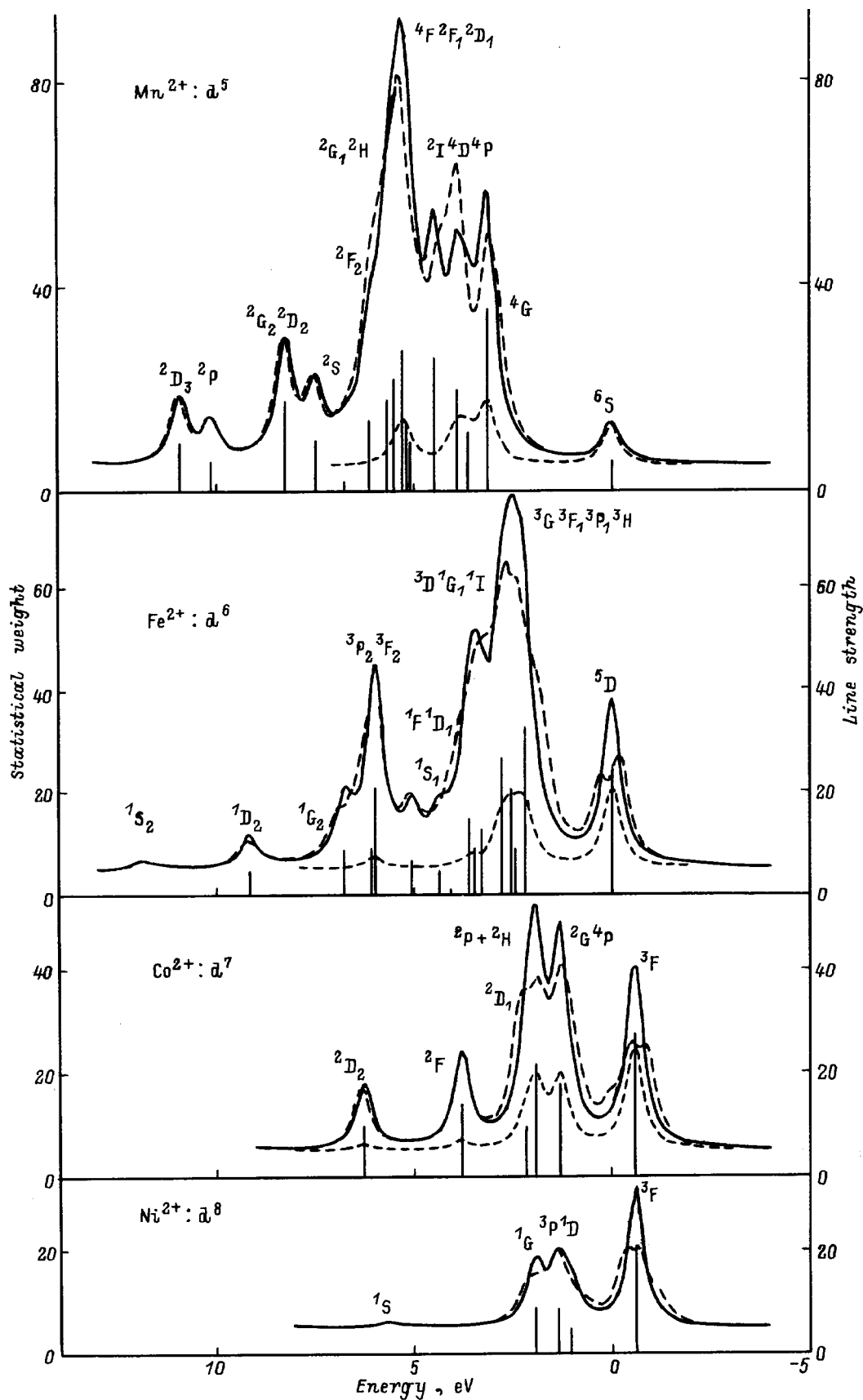


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, для d^n ($n = 5-8$).

отбора для $n > 5$ в конечном состоянии фотоэффекта разрешены только термы двух старших значений спина (мультиплетности $2S + 1 = n, n - 2$). В случае $n = 8$ энергетические распределения сил линий и статвесов совпадают (рис. 3).

Рассмотрим особенности распределения по энергиям статвесов и вероятностей фотоэлектронных переходов для зарядово-сопряженных конфигураций (т.е. таких, у которых числа электронов при $n < 5$ и дырок при $n > 5$ совпадают). В таких конфигурациях реализуются тождественные наборы термов, причем выражения для энергий одинаковых термов через F_2 и F_4 совпадают. Различия в энергетических интервалах между термами связаны с зависимостью F_2 и F_4 от n . Их возрастание с ростом n происходит с почти одинаковой скоростью и практически линейно, что и обуславливает неизменность формы мультиплетов (т.е. распределения статвесов) для сопряженных конфигураций. Иная ситуация для распределения вероятностей переходов. Для $n \leq 5$ в конечном состоянии фотоэффекта разрешены только термы с максимальным значением спина ($2S + 1 = n$). Поэтому спектры фотоэффекта при $n \leq 5$ являются менее протяженными, чем спектры сопряженных конфигураций при $n > 5$.

На рис. 2, 3 представлены также огибающие статвесов уровней в кристаллическом поле O_h -симметрии. Параметр расщепления $10Dq$ взят равным 0.5 eV . Видно, что энергетические интервалы между огибающими для групп термов изменились незначительно. Некоторые изменения претерпевают их относительные интенсивности.

2. Результаты и их обсуждение

В соответствии с сечениями ионизации рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос TiO и VO образованы $O2p$ - и $3d$ -состояниями, а спектры MnO—CuO отображают главным образом $3d$ -состояния металла. Протяженный XP-спектр второй группы оксидов можно условно разделить на две перекрывающиеся части: интенсивную, расположенную со стороны низких энергий связи, и малоинтенсивную — при энергиях связи 10 eV , называемую иногда сателлитом. Интенсивную часть спектра принято связывать главным образом с экранированным конечным состоянием $d^n\bar{L}$, а так называемый сателлит — с неэкранированным конечным состоянием d^{n-1} . Здесь \bar{L} означает отсутствие одного электрона в валентной полосе кислорода.

Согласно таким представлениям мы сопоставляем неэкранированную часть спектра с мультиплетом конечного состояния d^{n-1} , возникающим в результате фотоионизационного процесса $d^n \rightarrow d^{n-1}$, описывая вероятность переходов силами линий. Слабая интенсивность этой части спектра связывается в данном подходе с тем, что в процессе экранирования ее спектральный вес переходит в спектральный вес экранированной части конечного состояния — $d^n\bar{L}$. Экранированную часть спектра мы

сопоставляем с d^n -мультиплетом (в O_h -поле), в котором состояния распределены по статвесам (рис. 4–6).

Из рис. 4–6 видно, что XP-спектры TiO—NiO можно представить суперпозицией d^n - и d^{n-1} -мультиплетов, раздвинутых на энергетической шкале таким образом, что d^n -мультиплет описывает энергетическое распределение элементов структуры в экранированной части спектра, а d^{n-1} — в неэкранированной. Интервал между нижними уровнями обоих мультиплетов позволяет оценить энергию ионизации d^n уровней в монооксидах ($\sim 6\text{--}8 \text{ eV}$), что сильно отличается от значений третьего потенциала ионизации для свободных атомов $3d$ -элементов ($\sim 30 \text{ eV}$).

Для оксидов TiO и VO неэкранированная часть спектра не наблюдается, возможно, из-за высокой относительной интенсивности $O2p$ -полосы (см. рис. 4). На рис. 5 в XP-спектре MnO не проявляется нижний терм 6S , попадающий при сопоставлении расчета и эксперимента в область спектра, приписываемую незанятым состояниям. Можно попытаться понять это отклонение для MnO, анализируя процесс экранирования дырки в d -оболочке катиона, возникшей в результате фотоэффекта. В изоляторах MnO—CuO экранирующий электрон приходит в d -оболочку, вероятнее всего, от ионов кислорода в ближайшем окружении катиона. Между катионами и кислородом имеет место ковалентное взаимодействие (совместно с ионным), как это обсуждается и используется в модели ковалентного обмена Крамерса—Андерсена [8]. Согласно [8], при $n \geq 5$ в области ковалентного перекрытия орбиталей катиона и кислорода спин электрона кислорода ориентируется антипараллельно спину катиона, поскольку только такие состояния катиона являются свободными.

Можно предположить, что электроны кислорода, экранирующие d -дырку в конечном состоянии фотоэффекта, сохраняют ориентацию спина антипараллельной по отношению к спину катиона, как это имело место перед фотоэффектом. Тогда в экранированном конечном состоянии термы с максимальным спином сохраняются при $n > 5$, но исчезают при $n = 5$. Это могло бы объяснить то обстоятельство, что для Mn^{2+} в экранированном конечном состоянии мультиплет начинается с группы кваттетов, соответствующих спину $S = 3/2$, а не с терма 6S .

В спектре CuO (рис. 7) мультиплетную структуру имеет только неэкранированная часть спектра, соответствующая конфигурации d^8 . Экранированная часть конечного состояния описывается конфигурацией $d^9\bar{L}$. Единственный терм 2D конфигурации d^9 даже после расщепления в кристаллическом поле не может объяснить структуру и большую ширину основной линии спектра. Здесь предлагаемый подход неприменим.

Мультиплетная структура в d^n -оболочках атомов $3d$ -элементов возникает при числе d -электронов или дырок, отличном от единицы, т.е. при $n = 2\text{--}8$. Сопоставление расчетных d^n - и d^{n-1} -мультиплетов соответственно с экранированными и неэкранированными частями

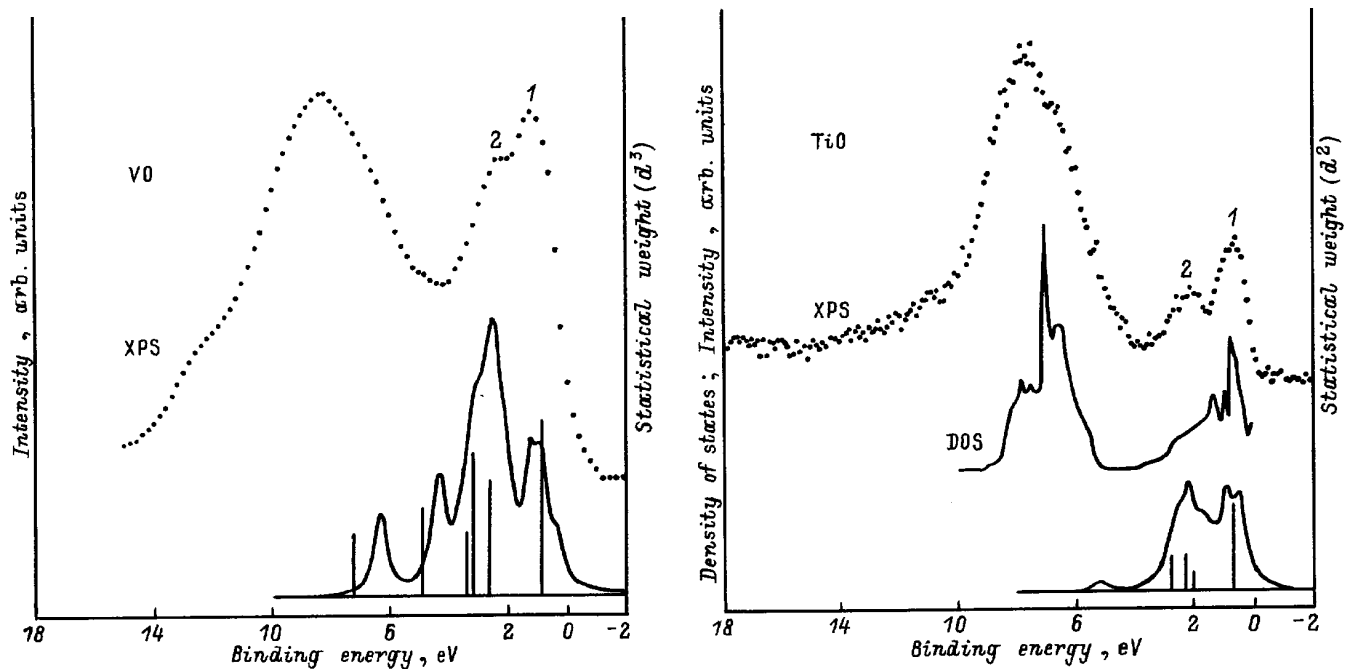


Рис. 4. Сопоставление рентгеновских фотоэлектронных спектров TiO и VO с расчетами d^2 и d^3 -мультиплетов атомов в O_h -поле ($10D_q = 0.5$ eV, $\Gamma = 0.5$ eV). Вертикальными линиями показано положение термов в мультиплете свободного атома. Приведена также полная плотность состояний (DOS) для $TiO_{0.75}$, воспроизведенная из [10]. 1 и 2 — обозначения подполос, относительные интенсивности которых представлены на рис. 8 и в таблице.

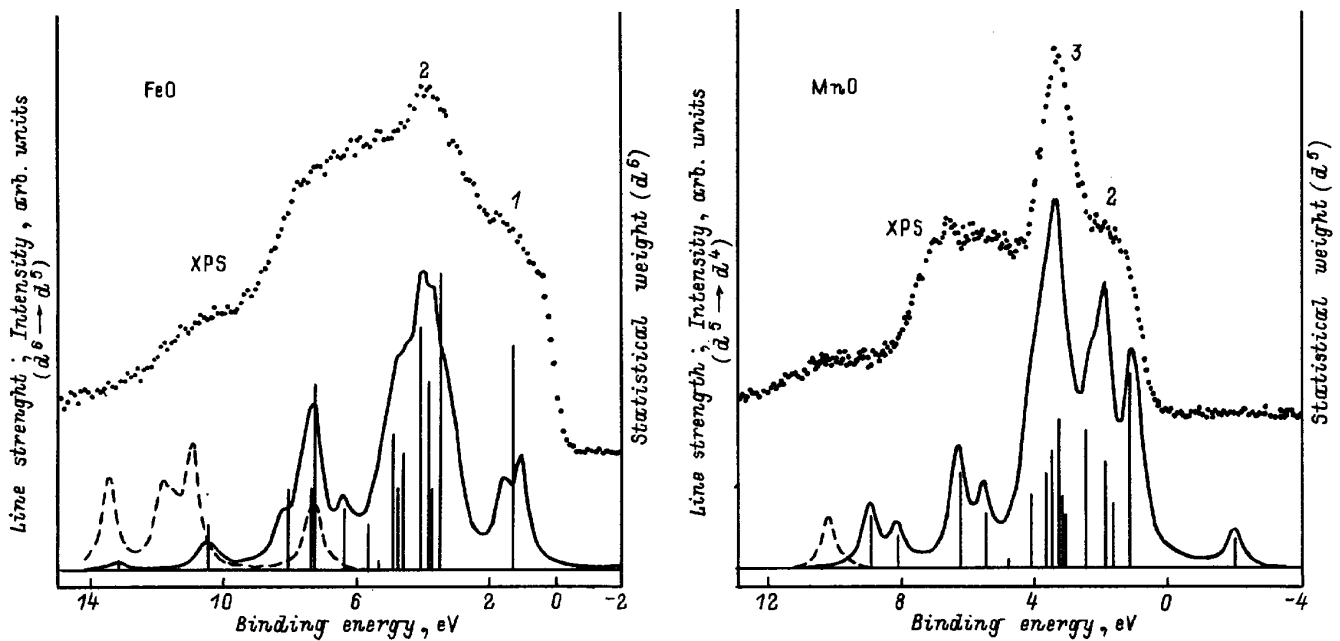


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, для MnO (d^5) и FeO (d^6). Добавлены расчетные спектры фотоэффекта (силы линий): $d^5 \rightarrow d^4$ в MnO и $d^6 \rightarrow d^5$ в FeO (штриховая линия).

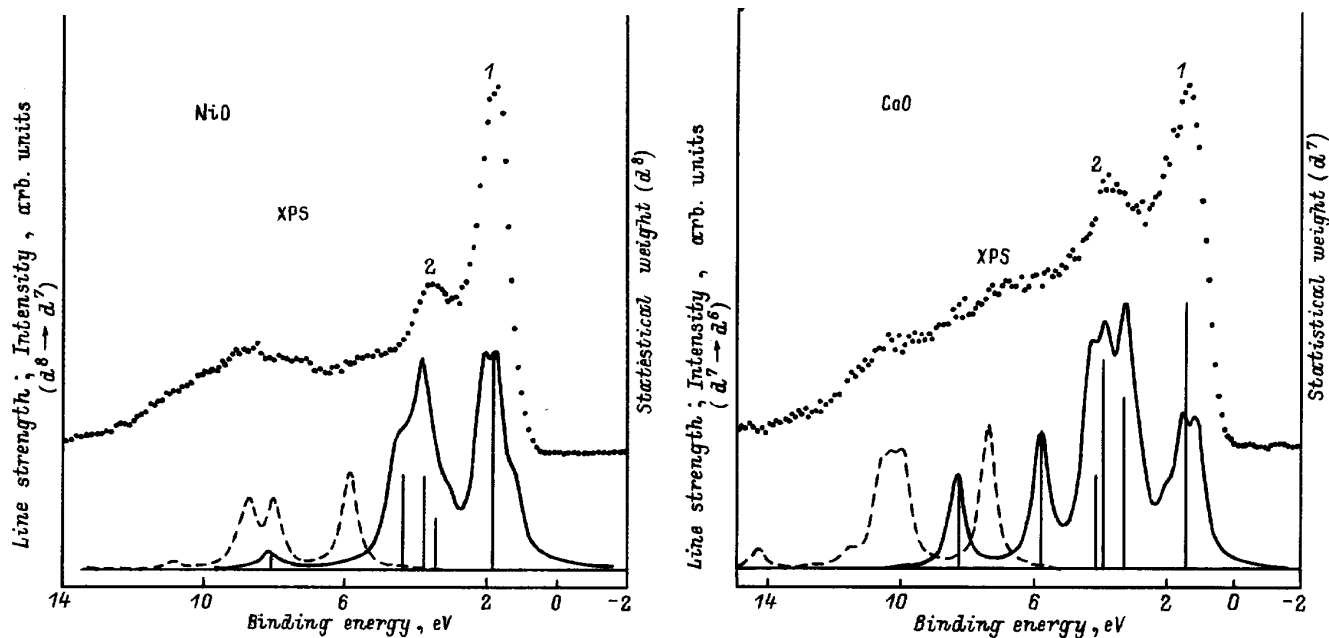


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, для CoO (d^7) и NiO (d^8). Штриховыми линиями показаны расчетные спектры фотоэффекта (силы линий).

ХР-спектров обнаруживает удовлетворительное согласие в энергетических интервалах между максимумами огибающих для групп термов. Однако относительные интенсивности в расчете отличаются от наблюдаемых в эксперименте. Рассмотрим неэкранированную и экранированную части спектра по отдельности.

Неэкранированная часть спектров крайне слабо выражена в MnO, постепенно усиливается от MnO к NiO и наиболее отчетливо проявляется в CuO (рис. 7). Сопоставление тонкой структуры неэкранированной части ХР-спектра CuO с распределением статистических

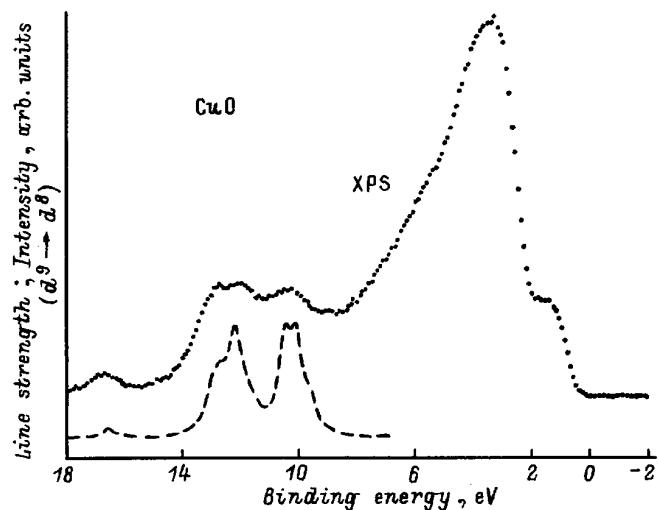


Рис. 7. Рентгеновский фотоэлектронный спектр CuO и силы линий фотоэффекта для $d^9 \rightarrow d^8$ перехода (штриховая линия). В главной части спектра мультиплет отсутствует.

весов термов конфигурации d^8 (совпадающих в этом случае с распределением сил линий перехода d^9-d^8 , что использовано для приведения к одному масштабу правой и левой шкал на рис. 2-3) показывает, что d^8 -мультиплет удовлетворительно описывает не только энергетические интервалы между элементами тонкой структуры экспериментального спектра, но также и их относительные интенсивности. Что касается относительной интенсивности неэкранированной части спектра в целом по отношению к экранированной, то можно заключить, что наблюдаемое ее усиление от MnO к CuO на рис. 5-7 (и, по-видимому, даже от TiO к CuO) вызвано изменением числа состояний в принимающей спектральный вес (d^n -) и передающей спектральный вес (d^{n-1} -) конфигурациях. Действительно, отношение числа термов в d^n и d^{n-1} , $N(d^n)/N(d^{n-1})$, уменьшается от 5 до 0.2 при переходе от TiO к CuO или от 1 до 0.2 при переходе от MnO к CuO, т. е. условия для экранирования d -дырки становятся менее благоприятными в конце периода.

Обратимся теперь к обсуждению закономерностей в экранированной части спектра. Как видно из рис. 4-6, распределение групп термов хорошо описывает относительное расположение элементов структуры по энергии и в этой части ХР-спектров. Однако соотношение интенсивностей элементов структуры ХР-спектров отличается от отношений статвесов в d^n -мультиплетах. Причем во всех ХР-спектрах отношение пиковых интенсивностей I_1/I_2 ближайших к E_F элементов структуры превышает примерно в 2 раза отношение для тех же пиков на огибающих распределений статвесов (см. рис. 8 и таблицу). Зависимость I_1/I_2 с минимумом коррелирует, как показано на рис. 8, с подобным поведением статвесов

Вычисленные и наблюдаемые относительные интенсивности основных максимумов в ХР-спектрах монооксидов 3d-металлов

d^n	Оксид	Основной терм (1)	Возбужденные термы (2)	I_1/I_2	
				расчет в O_h -поле	эксперимент
d^2	TiO	3F	$^1D^3P$	0.91	1.75
d^3	VO	4F	$^4P^2(GHP)$	0.54	1.14
d^4	—	5D	$^3(HPFG)$	0.33	—
d^5	MnO	6S	$^4(GPD)$	0.14	—
d^6	FeO	5D	$^3(HPFG)$	0.33	0.66
d^7	CoO	4F	$^4P^2(GHP)$	0.62	1.37
d^8	NiO	3F	$^1D^3P$	1.04	2.18

$(2S_0 + 1)(2L_0 + 1)$ основных термов, что связано с зависимостью L_0 от n . Последняя является отражением электрон-дырочной симметрии сопряженных конфигураций (подробнее см., например, в [9]).

Чем же вызвано расхождение I_1/I_2 в расчете и эксперименте для экранированной части спектров? Мы рассматриваем d -экранирование как процесс релаксации возбужденной d^{n-1} -системы, восстанавливающей на узле начальную конфигурацию d^n . При таком подходе наблюдаемое в ХР-спектрах оттягивание спектрального веса внутри d^n -мультиплета к нижнему терму также является отображением релаксации d^n -системы к основному состоянию d^n -иона. Между степенью возбуждения d^n -системы и завершенностью процесса релаксации в ней можно установить следующее качественное соответствие: d^n -распределение по статвесам — сильно возбужденное, нерелаксированное, d^n -распределение в ХР-спектре — менее возбужденное, частично релаксированное, основное состояние d^n -иона — невозбужденное, полностью релаксированное.

Основное состояние твердого тела, по всей вероятности, отличается от основного состояния d -иона, но изучено оно пока недостаточно в связи с несовершенством зонных расчетов. Среди рассматриваемых оксидов наиболее адекватным объектом для одноэлектронного описания является TiO. На рис. 4 представлен результат зонного расчета TiO по [10], а на рис. 8 приведена оценка I_1/I_2 по данным [10]. Если бы последняя совпала с определенной из эксперимента, завершенность релаксации составляла бы 100%, наблюдаемое соотношение дает степень релаксации ~ 40%.

Таким образом, исходя из одноузельной модели, удастся удовлетворительно интерпретировать 3d-спектры фотоионизации монооксидов в ряду от TiO до NiO как суперпозицию состояний двух возбужденных конфигураций: d^{n-1} и $d^n\bar{L}$. Низкоэнергетическая компонента $d^n\bar{L}$ описывает экранированную часть, а высокоэнергетическая d^{n-1} соответствует неэкранированной части спектров фотоэмиссии. При описании структуры конфигурации $d^n\bar{L}$ используется номенклатура уровней конфигурации d^n . Это соответствует предположению, что кулоновское взаимодействие d -электронов на узле является самым сильным. Сопоставление расчета с экспери-

ментом позволяет предположить, что двухконфигурационное конечное состояние существенно релаксировано к низкоэнергетической части конфигурации $d^n\bar{L}$. При этом энергетические интервалы между элементами структуры сохраняются такими же, как и в сильно возбужденном d^n -распределении по статвесам, т.е. релаксационный процесс проявляется лишь в оттягивании d -веса к уровню с наименьшей энергией связи.

Поскольку в реальном твердом теле межузельное 3d–O2p-взаимодействие участвует в формировании электронной структуры начального и конечного состояний, трудно сказать, в какой мере частично релаксированное конечное состояние ХР-спектров приближается к начальному состоянию твердого тела. Однако вывод о существенности одноузельного кулоновского взаимодействия для формирования конечного состояния

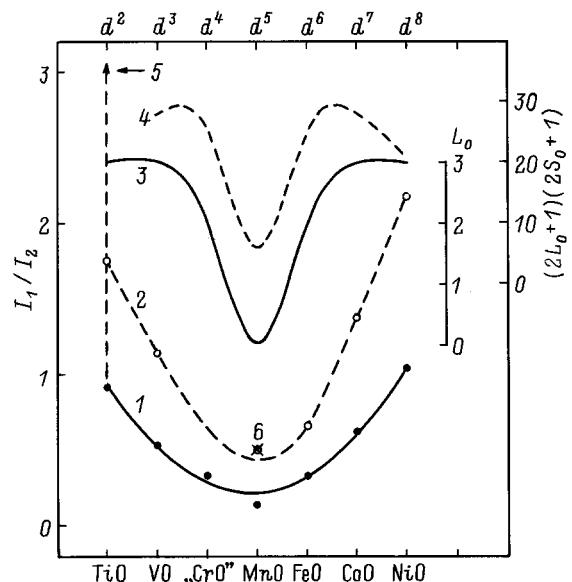


Рис. 8. Отношение интенсивностей нижней и первой возбужденной группы термов I_1/I_2 в $d^n(O_h)$ -мультиплетах (1) и рентгеновских фотоэлектронных спектрах (2). 3, 4 — L_0 и статистический вес $(2S_0 + 1)(2L_0 + 1)$ нижнего терма d^n -мультиплета соответственно, 5 — оценка I_1/I_2 для TiO согласно [10], 6 — I_2/I_3 вместо I_1 , так как для MnO в ХР-спектре терм, соответствующий I_1 , не проявляется.

ХР-спектров является, по-видимому, определяющим при интерпретации спектров монооксидов $3d$ -элементов.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32092).

Список литературы

- [1] A. Fujimori, N. Kimizuka, T. Akahane, T. Chiba, S. Kimura, F. Minami, K. Siratori, M. Taniguchi, S. Ogawa, S. Suga. *Phys. Rev.* **B42**, 12, 7580 (1990).
- [2] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner. *Phys. Rev.* **B44**, 12, 6090 (1991).
- [3] A. Fujimori, F. Minami. *Phys. Rev.* **B30**, 3, 957 (1984).
- [4] H. Eskes, L.H. Tjeng, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev.* **B41**, 1, 288 (1990).
- [5] V.I. Anisimov, P. Kuiper, J. Nordgren. *Phys. Rev.* **B50**, 12, 8257 (1994).
- [6] F. Werfel, G. Dräger, U. Berg. *Crystal Res. Tech.* **16**, 1, 119 (1981).
- [7] F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, B.T. Thole, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev.* **B42**, 9, 5459 (1990).
- [8] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. Мир, М. (1983). 302 с.
- [9] Е.И. Заболоцкий. *ФММ* **63**, 5, 847 (1987).
- [10] G. Hobiger, P. Herzig, R. Eibler, F. Schlapansky, A. Neckel. *J. Phys. C: Cond. Matter.* **2**, 20, 4595 (1990).