

# SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列类钙钛矿结构 氧化物的电子结构研究\*

王嘉鸥<sup>1,2</sup> 奎热西<sup>2</sup> 巫翔<sup>2</sup> 洪才浩<sup>2</sup> 钟俊<sup>2</sup> 苏润<sup>2</sup> 钱海杰<sup>2</sup> 吴自玉<sup>2;1)</sup>

1 (兰州大学 兰州 730000)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

**摘要** 利用同步辐射光电子能谱技术研究 SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列类钙钛矿结构氧化物的电子结构. 通过测量该系列氧化物的光电子能谱 (PES) 和 X 射线吸收谱 (XAS), 得到了 SrRuO<sub>3</sub> 在入射能量 53eV 时的共振光电子能谱 (RPES), SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 中, 随着  $x$  变化而变化的价带光电子能谱和 O 1s 的吸收谱. 然后参照文献中局部密度近似方法 (LDA) 模拟计算的能带结构, 进行初步的分析和解释.

**关键词** 类钙钛矿结构氧化物 (ABO<sub>3</sub>) 光电子能谱 (PES) X 射线吸收谱 (XAS) 局部密度近似法 (LDA)

## 1 引言

近些年来, 在新材料的研究中, 类钙钛矿结构 (ABO<sub>3</sub>) 的过渡族金属氧化物表现出丰富多彩的物理性质. 在这些材料中, 有金属导体, 半导体, 绝缘体, 高温超导体, 铁电及压电体, 还有各种磁有序的磁性体和庞磁致电阻材料等. 最近, 钇 (4d) 的氧化物被大量研究. 实验上发现, 与含有 Cu 的高温氧化物超导体相同的是, Ru 系列氧化物表现出明显的金属导电性, 同时也具有磁性. 其中 SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 更是研究的热点, 表现出许多有趣的物理性质. 该材料具有金属导电性, 常称为“坏金属” (bad metal), 其居里温度在 125—167K 之间<sup>[1]</sup>. 另一方面, SrTiO<sub>3</sub> (STO) 是一种反铁磁的绝缘体材料, 通常只是在低温情况下表现出明显的压电效应, 可是通过少量的掺杂, SrTiO<sub>3</sub> 的导电率等物理性质会有很大的变化. 而 STO 和 SRO 这两种氧化物的互相掺杂体系 SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 的电导率随着 Ru( $x$ ) 量的增加, 发生了非常有趣的变化<sup>[2]</sup>. 这就使对本体系氧化物的电子结构研究显得非常重要.

考虑在含有过渡金属原子作为中心配位体的强关联氧化物中, 基本电子价态结构由 O 原子 2p 态和过渡金属原子 d 态的杂化决定. 本文中, 通过光电子能谱

(PES) 和 X 射线吸收谱 (XAS) 对 SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列氧化物的电子结构进行了研究, 然后参照文献中 LDA 近似计算结果作出简单分析.

## 2 实验

SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列 ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ ) 的制备采用传统的固相反应法, 将 SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> 按比例混合并研磨均匀, 压片, 然后在空气气氛下 1600K 烧结 12h, 该过程反复若干次, 以保证样品的均匀性. 利用 X 射线衍射 (XRD) 方法确定每组样品均是单一均匀相结构.

X 射线吸收谱实验和光电子能谱实验是在北京同步辐射实验室光电子能谱站进行的. 同步辐射 X 射线光电子能谱试验装置已在别处详细叙述<sup>[3]</sup>. 样品放在超高真空系统内, 其背底真空度为  $6 \times 10^{-7}$  Pa, 实验进行过程中为  $1 \times 10^{-7}$  Pa. 测量吸收谱实验使用的是表面敏感的全电子产额 (TEY) 模式, 入射 X 射线能量范围为 510—580eV, 能量步长为 0.2eV, 入射光电子产额是通过电子计数表测量得到; 测量光电子能谱使用能量分布曲线 (EDC) 模式. 实验前进行了样品表面净

\* 国家自然科学基金(10074063, 10274084)资助

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

化, 每组样品在真空下做了  $200^{\circ}\text{C}$  的退火, 尽量消除了表面吸附杂质对测量结果的影响.

### 3 结果与讨论

首先, 如图 1 所示, 在不同能量的入射光下, 我们得到了一系列有关  $\text{SrRuO}_3$  价带附近的光电子能谱, 其中每条谱线都针对同步光流强变化做过归一化. 通过将实验数据和模拟能带结构计算态密度 (DOS) 之间进行比较<sup>[4-6]</sup>, 可以发现, 图中大约  $-4$ — $-8\text{eV}$  附近的两个峰 (A, B) 对应于  $\text{O } 2p$  态; 而  $\text{Ru } 4d t_{2g}$  对应于图中费米面附近的 C 峰. A, B 峰后面, 在大概  $-10\text{eV}$  左右出现的峰形, 则是其他表面杂质的干扰峰<sup>[7]</sup>.

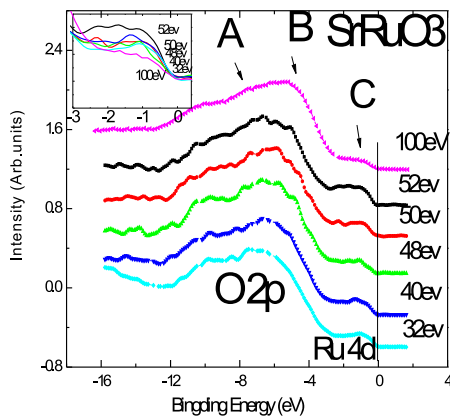


图 1 不同能量入射光 (32—100eV) 下  $\text{SrRuO}_3$  价带谱 (小图为  $-3$ — $1\text{eV}$  范围放大图)

根据报道, 入射 X 光在  $52\text{eV}$  左右, 存在  $\text{Ru } 4p \rightarrow 4d$  的共振现象<sup>[8]</sup>, 观察图中 C 峰的变化 (小图中), 从  $32\text{eV}$  到  $100\text{eV}$  确实有峰强度的变化, 而最大值出现在  $52\text{eV}$ . 同时发现  $100\text{eV}$  的 C 峰明显变小, 而 B 峰相对其他谱线变大. 这主要因为  $\text{Ru } 4d$  的光电离截面在  $100\text{eV}$  时是最小值, 即所谓 “Cooper Minimum” 的出现造成的<sup>[9]</sup>. 综合上面的试验现象和分析, 以及与有关资料的对照, 可以很清晰的分辨在价带附近的光电子能谱中,  $\text{Ru } 4d$  和  $\text{O } 2p$  各自的贡献.

在图 2 中测量了入射光能量为  $36\text{eV}$  时  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  系列 ( $x = 0, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ ) 的价带谱. 此谱图基本可以反映价带中占据态电子态密度信息. 我们知道,  $\text{Ru}$  系氧化物的金属导电性, 与费米面附近的  $\text{Ru } 4d$  态密度有很密切的关系<sup>[7]</sup>. 而图中所示, 随着  $\text{Ru}$  掺杂量在整个体系中的变化, 明显发现在费米面附近的  $\text{Ru } 4d$  态峰强在变化; 到  $\text{STO}$  时, 费米面附近已经完全没有任何峰存在. 整个过程基本对应于  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  系列氧化物的导电率变化情况<sup>[2]</sup>.

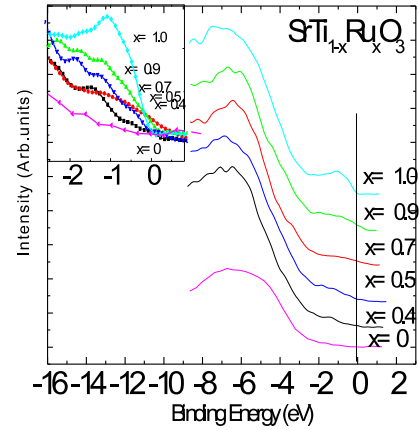


图 2  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  价带光电子能谱 (小图为  $-3$ — $1\text{eV}$  放大)

接下来测量  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  的  $\text{O } 1s$  X 射线吸收谱 (XAS), 从吸收谱中, 可以得到有关此类氧化物导带上未占据态态密度信息, 如图 3 (从上到下,  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  中的  $\text{Ru}$  从  $x = 1.0$  变化到  $x = 0.0$ ). 观察从  $525\text{eV}$  到  $535\text{eV}$  的部分, 发现随着  $x$  的增大, 在  $528\text{eV}$  有一个峰在逐渐出现、增大; 相对的, 本来在  $530\text{eV}$  附近的峰不断变小最后消失——这两个峰分别对应着  $\text{Ru } 4d$  态和  $\text{Ti } 3d$  态. 后面在  $538\text{eV}$  的峰对应着  $\text{Sr } 4d$  态;  $542\text{eV}$  附近的峰是  $\text{Ti } 4sp$  和  $\text{Ru } 5p$  的混合态<sup>[10]</sup>. 从图中看到随着  $\text{Ru}$  掺杂量的增加,  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  系列氧化物的  $\text{Ru } 4d$  态开始出现, 并不断增大, 伴随着  $\text{Ti } 3d$  态的减小, 直至消失.

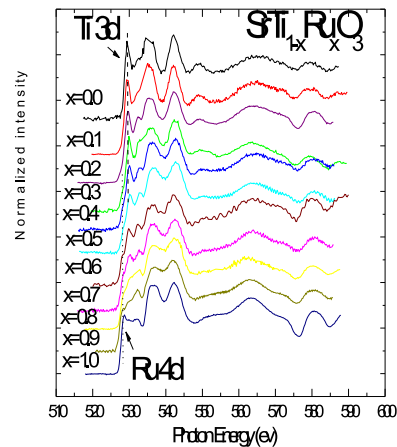


图 3  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  的  $\text{O } 1s$  吸收谱随  $x$  变化

将图 2 和图 3 合并, 从而得到一个从价带顶到导带底的综合结构谱图 (图 4).

$x = 0.0$  (即  $\text{SrTiO}_3$ ), 小于  $-2\text{eV}$  的部分是  $\text{O } 2p$  的态密度峰, 在导带部分,  $\text{Ti } 3d$  劈裂为  $t_{2g}$  和  $e_g$  两部分, 分别位于距离费米面  $2.2\text{eV}$  和  $5.1\text{eV}$  处 (见图 3). 也就

是说  $\text{SrTiO}_3$  在费米面附近没有任何态密度的存在, 有一个大概  $3\text{eV}$  左右的能隙, 这与有关资料结果符合的不错<sup>[11]</sup>. 而随着  $x$  的增长,  $\text{Ru } 4d$  态开始出现、增长, 在  $\text{SrTiO}_3$  费米面附近的能隙被慢慢填充, 到  $x = 1.0$ , 即  $\text{SrRuO}_3$  时, 已经可以非常明显的观测到费米边的存在了, 伴随这一过程,  $\text{Ti } 3d$  态慢慢消失了. 同时, 可以看到, 在  $x$  增长的过程中, 首先没有发生费米面有能量位移的现象, 其次  $\text{Ru } 4d$  态峰的增长和  $\text{Ti } 3d$  态峰的减小过程是渐变的过程, 并没有突变的现象出现.

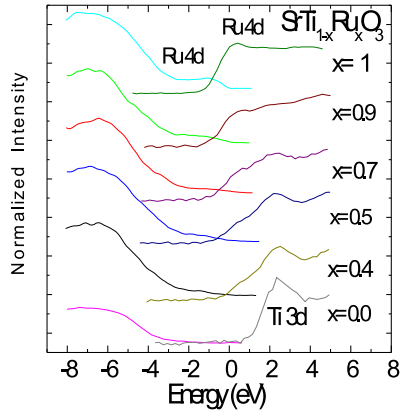


图 4  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  的光电子能谱和 X 射线吸收谱

利用 LDA(局部密度近似方法) 得到能带结构的近似计算, 是 PES 和 XAS 分析氧化物电子结构非常有用的辅助工具. 见图 5, 图中最下面的是  $\text{SrTiO}_3$  的  $\text{Ti } 3d$  在费米面附近的能级结构的计算结果<sup>[12]</sup>; 最上面的是  $\text{SrRuO}_3$  的计算结果<sup>[14]</sup>; 中间  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  的部分是将两者按等比例叠加的结果. 将  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  的计算结果和试验结果比较, 两者符合的比较接

近. 由这个结果和前面的结论, 我们可以看出, 在  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  的系列氧化物中,  $\text{Ti } 3d$  和  $\text{Ru } 4d$  之间并未有发生耦合的现象, 而导电性的变化, 主要是由  $\text{Ru } 4d$  态密度的变化决定的.

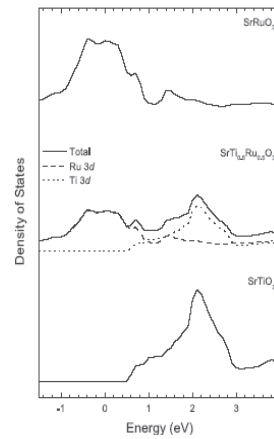


图 5 LDA 方法计算体系能级结构

(a)  $\text{SrTiO}_3$  (Ref. [12]); (b)  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  (Ref. [13]); (c)  $\text{SrRuO}_3$  (Ref. [14]).

## 4 结论

综上所述, 本工作主要是对  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  系列氧化物进行光电子能谱 (PES) 和 X 射线吸收谱 (XAS) 测量, 将研究重点放在了  $\text{Ru } 4d$  态 PES 谱和  $\text{O } 1s$  态 XAS 谱上, 然后参照 LDA(局部密度近似方法) 能带结构计算的结果, 综合研究了该体系氧化物的电子结构; 最终认为在该体系中, 并不存在  $\text{Ru } 4d$  和  $\text{Ti } 3d$  的耦合现象, 其导电性的变化, 是由  $\text{Ru } 4d$  态密度的变化决定的.

## 参考文献(References)

- 1 Fukunaga F, Tsuda N. J. Phys. Soc. Jpn., 1994, **63**, 3798
- 2 Bianchi R F, Cuffini S L. PRB, 2000, **62**, 10785
- 3 LIU F Q, Ibrahim K, Qian H J. Electron Spectroscopy Relat Phenom, 1996, **80**: 409—412
- 4 Allen P B, Berger H, Chauvet O. PRB, 1996, **53**: 4393
- 5 Singh D. J. Appl. Phys., 1996, **79**: 4818
- 6 Mazin I I, Singh D J. PRB, 1997, **56**: 2556
- 7 Jonghyurk Park, Se-Jung Oh. PRB, 2004, **69**: 085108
- 8 Fujioka K, Okamoto J, Mizokawa T. PRB, 1997, **56**: 6380
- 9 Fano U, Cooper J W. Rev. Mod. Phys., 1968, **40**: 441
- 10 Mizokawa T, Tjeng L H, Sawatzky G A. PRL, 2001, **87**: 77202
- 11 Cardona M. Phys. Rev., 1965, **140**: A651
- 12 deGroot F M F, Fuggle J C, Michiels J J M. PRB, 1993, **48**: 2074
- 13 Abbate M, Guenvara J A, Cuffini S L. E. Phys. J. B., 2002, **25**: 203
- 14 Okamoto J, Mizokawa T, Mizokawa T. PRB, 1997, **60**: 2281

## Study of Electronic Structure in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ \*

WANG Jia-Ou<sup>1,2</sup> Kurash Ibrahim<sup>2</sup> WU Xiang<sup>2</sup> HONG Cai-Hao<sup>2</sup>  
ZHONG Jun<sup>2</sup> SU Run<sup>2</sup> QIAN Hai-Jie<sup>2</sup> WU Zi-Yu<sup>2;1)</sup>

1 (Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2 (Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 10049, China)

**Abstract** We studied the electronic structure of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  using synchrotron radiation. The Experimental used in the study were photoemission (PES) and O  $1s$  X-ray absorption (XAS) spectroscopy. The PES and XAS spectra of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  showed the Ru  $4d$  bands changed with the change of X. Compared with the results of LDA calculation, we analysis explain the experiment data.

**Key words**  $\text{ABO}_3$ , X-ray photoemission (PES), X-ray absorption (XAS)

---

\*Supported by NSFC(10074063, 10274084)

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