

УДК 538.915

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ( $n = 1, 2, 3$ )

© 2002 г. О. И. Дубровский, Н. А. Борщ, В. В. Задорожний, С. И. Курганский

*Воронежский государственный университет***Введение**

Несмотря на то, что область применения ВТСП материалов уже достаточно широка, природа этого явления до сих пор до конца не ясна. Не вызывает сомнений, что без полного и всестороннего исследования электронной структуры понять механизм сверхпроводимости невозможно, т.к. сверхпроводящие свойства обусловлены именно особенностями электронного строения. Одной из наименее изученных как экспериментально, так и теоретически, остается электронная структура соединений ВТСП купратов на основе таллия —  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Для этих сверхпроводников характерны достаточно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние (до 125 К в соединении с  $n = 3$ ), и, кроме того, существует четкая зависимость критической температуры от кристаллического строения, а именно, увеличение числа медь-кислородных плоскостей  $n$  приводит к повышению критической температуры, что делает эти материалы безусловно интересными и важными для исследования.

Поэтому в настоящей работе мы проводим теоретическое изучение электронной структуры тонких пленок соединений системы  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ . Для пленок с  $n=1, 2, 3$ , которые далее обозначаются как 2201, 2212 и 2223, соответственно, была рассчитана зонная структура и полная и локальные плотности электронных состояний (ПЭС). Очевидно, что прямое сравнение вычисленных ПЭС с экспериментальными спектрами не вполне корректно, поэтому на основе полученных локальных плотностей электронных состояний были вычислены распределения интенсивности рентгеновских эмиссионных (РЭС) и фотоэлектронных (ФЭС) спектров, что позволяет провести непосредственное сопоставление полученных ре-

зультатов с соответствующим экспериментом.

**Метод и детали расчета**

Расчет зонной структуры пленок, а также всех спектральных характеристик проводился в рамках вычислительной схемы скалярно-релятивистской модификации пленочного метода линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [1]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, за исключением спин-орбитального взаимодействия.

Для зонного расчета использовался базисный набор из 530, 600 и 630 ЛППВ для  $n = 1, 2$  и 3, соответственно. Интенсивность РЭС-спектров вычислялась в одноэлектронном и дипольном приближениях по методике [2]. Для расчета фотоэлектронных спектров использовался метод [3], основанный на учете только однократного рассеяния в конечном состоянии [4]. Энергии возбуждающих фотонов  $h\nu$  при вычислении фотоэлектронных спектров выбирались в соответствии с наиболее типичными экспериментальными значениями: 21.2 (He I), 40.8 (He II), 120 (синхротронное излучение) и 1486.6 (AlK $_{\alpha}$ ) eV.

Для учета размытия экспериментальных РЭС- и ФЭС-спектров рассчитанные спектры были подвергнуты свертке с функцией Лоренца, полная полуширина которой представляет собой сумму полуширин, обусловленных факторами, приводящими к размытию (разрешение спектрометра, конечное время жизни дырки в валентной зоне, а для РЭС-спектров еще и конечная ширина остоного уровня).

Решетка Бравэ исследуемых пленок — объемно-центрированная тетрагональная. Все фазы рассматриваемой системы имеют родственные слоистые кристаллические структуры [5—7], элементарная ячейка одной из рассматриваемых пленок (2212) показана на рис. 1. Эlemen-

тарная ячейка пленки 2201 отличается от 2212 отсутствием одного из слоев  $\text{CuO}_2$  и слоя Ca, а пленки 2223, напротив, — наличием еще одного медь-кислородного слоя (атомы которого обозначены Cu(2) и O(2)) и слоя Ca.

**Плотность электронных состояний**

Результаты расчета ПЭС пленок показывают, что, как и в ранее изученных ВТСП купратах и их пленках [8], в валентной зоне доминируют сильно гибридные  $\text{Cu}3d$ - и  $\text{O}2p$ -состояния (рис. 2).

Форма ПЭС атомов кислорода сильно зависит от их кристаллографической позиции. Так, для атомов O, расположенных в слоях Tl-O и Ba-O, ПЭС локализованы в довольно

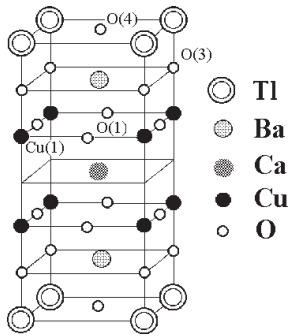


Рис. 1. Элементарная ячейка пленки  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$

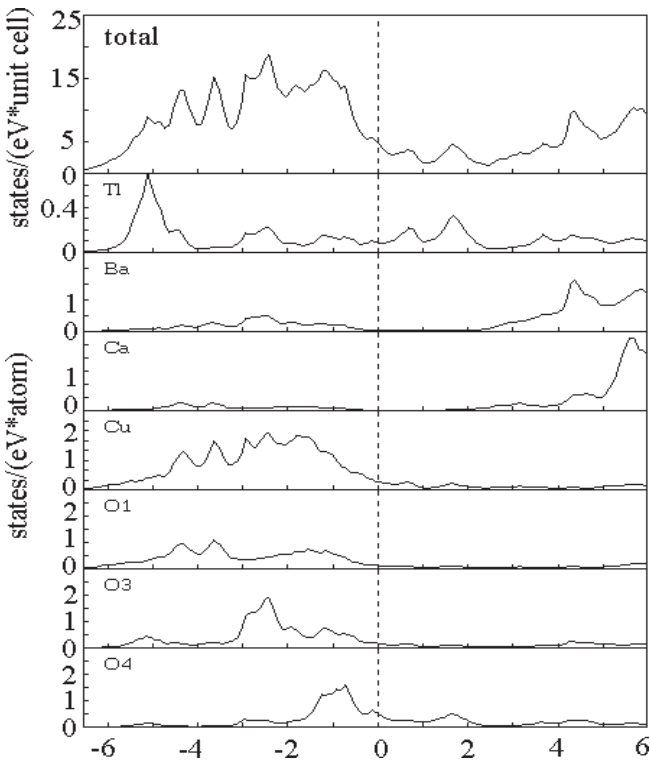


Рис. 2. Полная и локальные ПЭС для пленки  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ .

узком интервале энергий, тогда как для атомов кислорода из слоев  $\text{CuO}_2$  размываются по всей валентной зоне.

В плотность состояний на уровне Ферми основной вклад вносят атомы Cu и O, причем вклад атомов кислорода является преобладающим.

Форма ПЭС пленок 2201 и 2223, отличается от 2212, главным образом, степенью размывания ПЭС атомов из медь-кислородных плоскостей: чем больше число  $\text{CuO}_2$ -слоев, тем сильнее делокализованы состояния в этих плоскостях. Кроме того, с ростом n увеличивается вклад от атомов из медь-кислородных слоев в полную плотность состояний на уровне Ферми. Таким образом, усиливается роль «сверхпроводящих»  $\text{CuO}_2$  слоев в формировании электронной структуры в прифермиевской области.

**Рентгеновские эмиссионные спектры**

Расчитанные и совмещенные по уровню Ферми рентгеновские эмиссионные  $\text{Cu}L_\alpha$ - и  $\text{O}K_\alpha$ -спектры исследуемых пленок показаны на рис. 3—5.

Видно, что форма  $\text{Cu}L_\alpha$ - и  $\text{O}K_\alpha$ -спектров в каждой пленке, а также их взаимное располо-

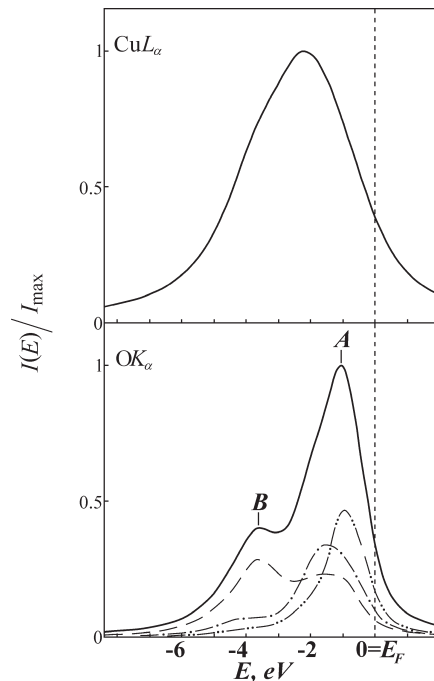


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные  $\text{Cu}L_\alpha$ - и  $\text{O}K_\alpha$ -спектры пленки  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ . Вклады атомов кислорода в  $\text{O}K_\alpha$ -спектр: штриховая линия — O(1), штрих-пунктирные линии — O(3) и O(4) (с одной и двумя точками соответственно)

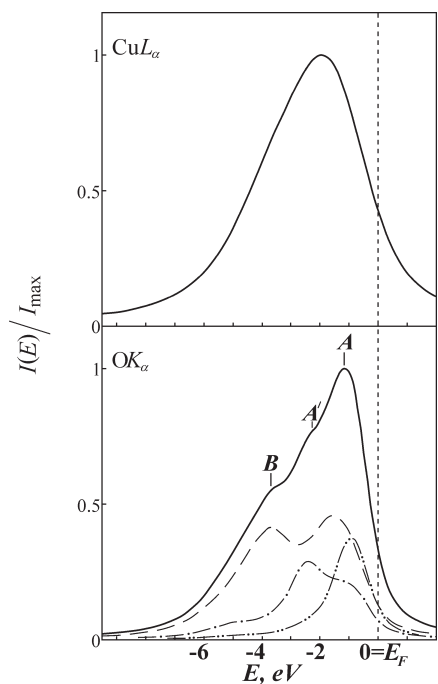


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные  $CuL_\alpha$ - и  $OK_\alpha$ -спектры пленки  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ . Вклады атомов кислорода в  $OK_\alpha$ -спектр: штриховая линия — O(1), штрих-пунктирные линии — O(3) и O(4) (с одной и двумя точками, соответственно)

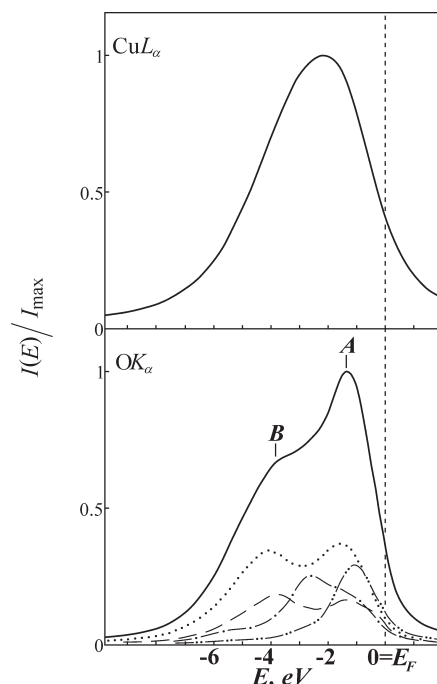


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные  $CuL_\alpha$ - и  $OK_\alpha$ -спектры тонких пленки  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Вклады атомов кислорода в  $OK_\alpha$ -спектр: точки — O(1), штриховая линия — O(2), штрих-пунктирные линии-вклады атомов O(3) и O(4) (с одной и двумя точками, соответственно)

жение по шкале энергий имеет общие черты, характерные для ранее изученных ВТСП пленок системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [8]. Во всех трех пленках  $CuL_\alpha$ -пик лежит ниже главного максимума A полного  $OK_\alpha$ -спектра, совпадая по энергии с минимумом в  $K_\alpha$ -спектре атомов кислорода, лежащих в слое с атомом меди. Такое расщепление парциальных вкладов атомов O(1) и, в пленке 2223, O(2) приводит к расщеплению полного  $OK_\alpha$ -спектра и свидетельствует о сильном  $d$ - $p$ -взаимодействии резонансного типа [9] в исследуемых соединениях.

При переходе от пленки 2201 к пленкам 2212 и 2223 ни энергетическое положение, ни форма  $CuL_\alpha$ -спектра практически не меняются, а изменения происходят в форме  $OK_\alpha$ -спектра, а именно: 1) с ростом  $n$  происходит увеличение интенсивности и сглаживание максимума B; 2) изменяется форма наплыва A', который слабо различим в пленке 2201, выражен в пленке 2212 и полностью сглаживается в пленке 2223. Отметим, что так же, как и в ранее изученных Bi-Sr-пленках, кристаллическая структура которых аналогична структуре исследуемых в нашей работе Tl-Ba-пленок, увеличения расщепления  $OK_\alpha$ -спектра с ростом  $n$  не происходит. Это

кажущееся противоречие модели  $d$ - $s$ , $p$ -резонанса [9], согласно которой с ростом процентного содержания атомов переходного  $d$ -металла по сравнению с  $p$ -элементом в соединении должна возрастать величина расщепления  $OK_\alpha$ -спектра, легко объясняется особенностями кристаллического строения исследуемых купратов. Как было показано в [10], в пленках металлооксидных ВТСП вследствие слоистости структуры модель  $d$ - $s$ , $p$ -резонанса работает независимо в каждом купратном слое, а не в соединении в целом.

Отмеченное выше увеличение интенсивности и сглаживание максимума B в суммарном  $OK_\alpha$ -спектре с ростом  $n$ , наблюдавшееся также в Bi-Sr-пленках [8], обусловлено увеличением отношения количества атомов кислорода, образующих этот пик, к полному числу атомов кислорода.

Относительно изменений, касающихся наплыва A', можно отметить следующее. Из рис. 3—5 следует, что эта особенность образована вкладами атомов O(3). В спектре пленки 2201 наплыв A' слабо выражен, так как его энергетическое положение оказывается близким к положению максимума A. Это связано с особенностями кристаллического строения

соединения  $Tl_2Ba_2Cu_2O_6$ , а именно с тем, что межатомные расстояния Ba-O(3) и Tl-O(3) здесь больше, чем в других Tl-Ba-купратах, следовательно, заполнение  $p$ -оболочек атомов O(3) меньше. В результате  $K_\alpha$ -спектр этих атомов сдвигается в область более высоких энергий относительно спектров атомов O(3) в двух других соединениях. В спектре пленки 2223 пик  $A'$  полностью сглаживается из-за того, что интенсивность максимума  $B$  в этой пленке наибольшая и практически равна интенсивности особенности  $A'$ , вследствие чего и происходит полное сглаживание последней.

К сожалению, сравнения РЭС-спектров исследуемых пленок с экспериментальными данными провести не удалось, так как до настоящего времени в научной литературе не сообщалось о подобных экспериментах. Мы надеемся, что отмеченные нами тенденции в РЭС-спектрах в дальнейшем получают подтверждение в соответствующих экспериментальных работах.

#### Фотоэлектронные спектры

Вычисленные фотоэлектронные спектры валентной зоны исследуемых пленок представлены на рис. 6—8.

Структура спектров всех трех пленок не только достаточно сложна, но и в значительной степени изменяется с ростом фотонной энергии. Так, в пленках 2201 и 2212 изменяется форма главного максимума, состоящего из двух компонент —  $A$  и  $A'$ , и во всех трех пленках он смещается от уровня Ферми, растет интенсивность побочного максимума  $B$ , и он смещается в область более высоких энергий. Все особенности спектров становятся более сглаженными.

Причина изменений формы спектров с ростом энергии возбуждающих квантов заключается в следующем. В области локализации особенности  $A$  в спектр вносят вклад  $p$ -состояния всех атомов кислорода. Особенность  $A'$  (в пленках 2201 и 2212) происходит от атомов меди, но существенный вклад в ее интенсивность при низких энергиях фотонов вносят также атомы кислорода O(1) и O(3). В спектрах пленок при низких фотонных энергиях сечения фотоионизации  $p$ -состояний атомов кислорода и  $d$ -состояний атомов меди соизмеримы, однако вклад состояний кислорода в спектры является доминирующим из-за существенно большего процентного содержания атомов O в элементарной

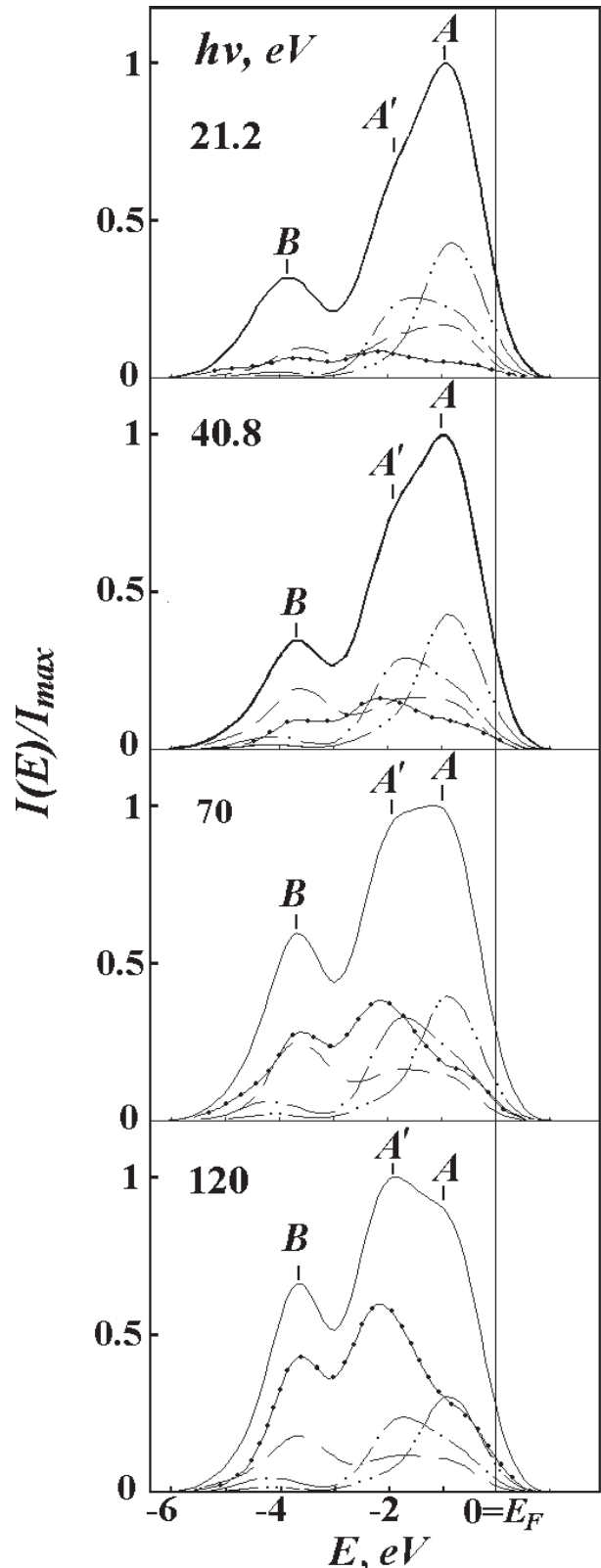


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры пленки  $Tl_2Ba_2CuO_6$ . Вклады атомов кислорода: штриховые линии — O(1), штрих-пунктирные линии — O(3) и O(4) (с одной и двумя точками соответственно); линия с точками — при  $h\nu = 21.2$  eV — вклады Tl-состояний; при остальных энергиях — Cu-d-состояний

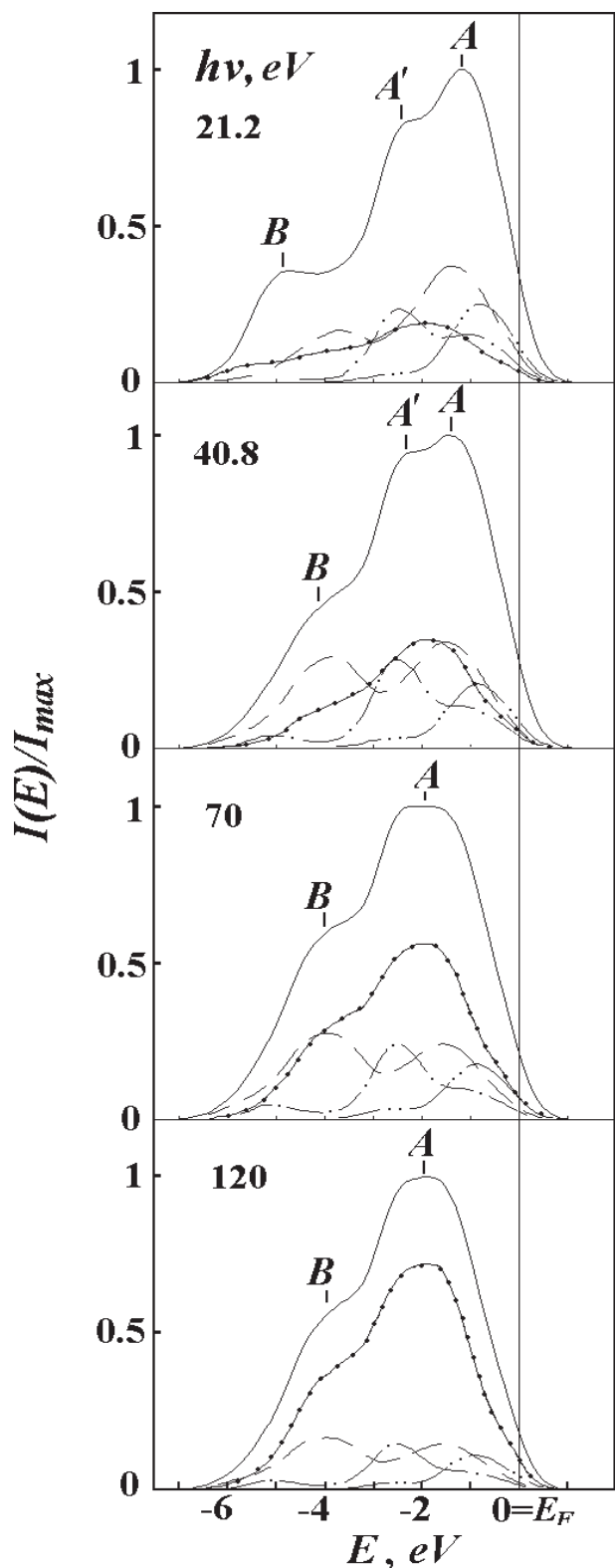


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры пленки  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_2O_8$ . Вклады атомов кислорода в  $OK_\alpha$ -спектр: штриховые линии — O(1), штрих-пунктирные линии — O(3) и O(4) (с одной и двумя точками соответственно); линия с точками — при  $h\nu = 21.2$  eV — вклады Tls-состояний; при остальных энергиях — Cud-состояний

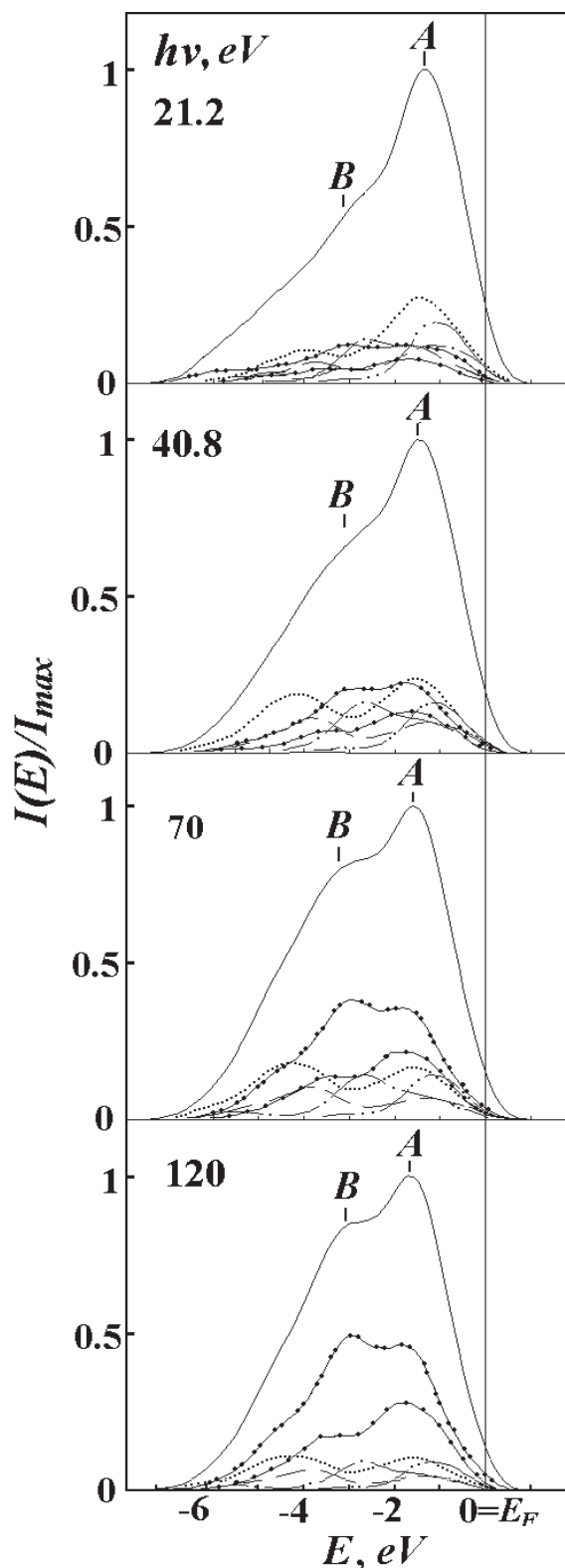


Рис. 8. Фотоэлектронные спектры пленки  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Вклады атомов кислорода: точки — O(1), штриховые линии — O(2), штрих-пунктирные линии — O(3) и O(4) (с одной и двумя точками соответственно); линия с точками — вклады Cud-состояний

ячейке, чем атомов Cu. С ростом энергии возбуждающих квантов сечения фотоионизации атомов меди растут значительно быстрее, чем сечения фотоионизации атомов кислорода [11]. Поэтому вклад  $p$ -состояний уменьшается, а вклад  $d$ -состояний возрастает. В результате происходит усиление влияния медных состояний на форму спектра и связанное с этим перераспределение интенсивности и сдвиг спектральных особенностей. С увеличением фотонной энергии особенность  $A'$  возрастает относительно компоненты  $A$ , при энергии 120 eV они меняются по интенсивности, а затем сливаются в один более широкий пик.

Особенность  $B$  образуется преимущественно  $O(1)p$ - и  $Cud$ -состояниями, а вклад  $Tls$ -состояний, довольно значительный при энергии  $h\nu = 21.2$  eV, смещает ее в сторону более низких энергий. С ростом фотонной энергии из-за увеличения вклада в спектр  $d$ -состояний меди и уменьшения влияния  $s$ -состояний максимум  $B$  сдвигается к уровню Ферми.

Происходящее при увеличении  $h\nu$  сглаживание спектров также объясняется усилением влияния на спектр  $Cud$ -состояний. Вследствие того, что парциальные  $Cud$ -спектры практически не имеют выраженной тонкой структуры (рис. 6—8), особенности полного спектра пленки сглаживаются. Кроме того, при высоких  $h\nu$  увеличивается и аппаратное уширение, что также усиливает размытие спектров.

С ростом  $n$  при фиксированных  $h\nu$  структура спектров в целом сохраняется, но особенности спектров становятся менее выраженными из-за роста числа неэквивалентных атомов, приходящихся на элементарную ячейку, и вызванного этим увеличения уширения спектров. В пленке 2223 это приводит даже к тому, что уже при  $h\nu = 21,2$  eV особенности  $A$  и  $A'$  сливаются в один пик, и тонкая структура главного максимума исчезает.

Сопоставление рассчитанных нами ФЭС-спектров с экспериментальными возможно провести только для высоких энергий падающих фотонов ( $h\nu = 1486.6$  eV) [12]. Сравнение показывает, что форма и энергетическое положение фотоэлектронных спектров тонких пленок гораздо лучше совпадает с экспериментом, чем вычисленные спектры объемных кристаллов [13] (рис. 9). Такое улучшение согласия с экспериментом в тонкопленочных расчетах ФЭС-спектров связано с тем, что

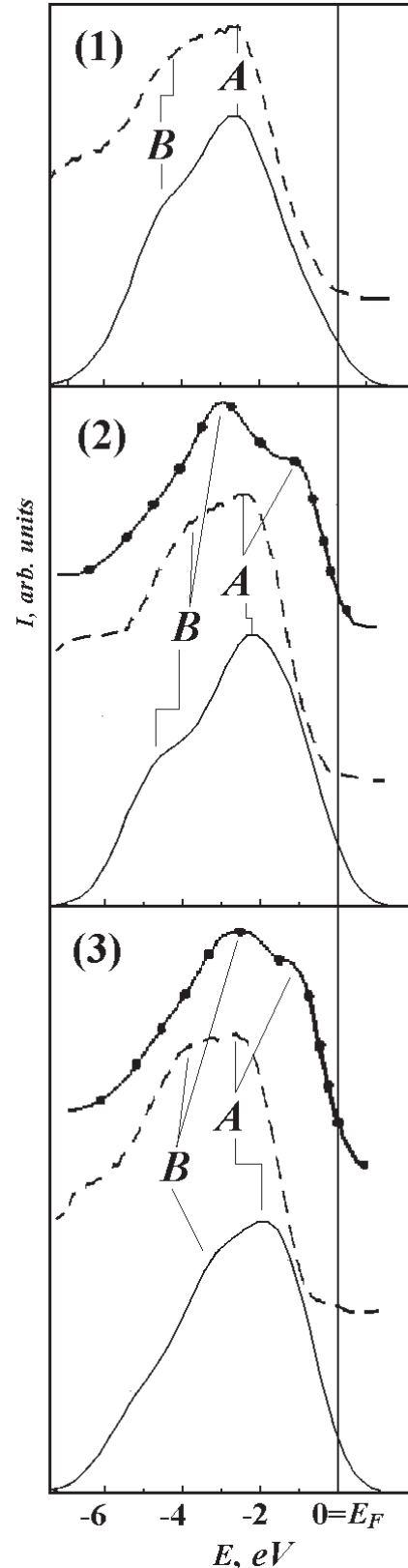


Рис. 9. Фотоэлектронные спектры  $Tl_2Ba_2CuO_6$  (1),  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  (2) и  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (3) при  $h\nu = 1486.6$  eV. Сплошные линии — настоящий расчет; штриховые — экспериментальные спектры [12]; линии с точками — теоретические спектры объемных кристаллов [13]

фотоэмиссионная спектроскопия — поверхностно чувствительная экспериментальная методика. Так как глубина выхода фотоэлектронов при энергии возбуждающих квантов равной 1486.6 eV мала (приблизительно 10 Å) [14], то в эксперименте фактически детектируются тонкие приповерхностные слои образцов (порядка нескольких атомных слоев). Следовательно, проведенный в настоящей работе расчет фотоэлектронных спектров тонких пленок, в котором явно учитывается влияние поверхности, и должен более адекватно интерпретировать экспериментальные фотоэлектронные спектры.

### Заключение

Зонная структура и спектральные характеристики тонких пленок системы  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n=1, 2, 3$ ) были рассчитаны в едином подходе в рамках вычислительной схемы скалярно-релятивистского метода ЛППВ. Вычисленные локальные плотности состояний и РЭС-спектры свидетельствуют о сильном внутрислоевом  $Cu3d-O2p$ -взаимодействии резонансного типа. Форма особенностей ФЭС-спектров существенно зависит от энергии возбуждающих фотонов: вследствие относительного увеличения  $Cud$ -сечений фотоионизации с ростом  $h\nu$  увеличивается интенсивность особенностей, доминирующий вклад в которые вносят именно эти состояния. Изменение формы ФЭС с ростом  $n$  заключается в сглаживании особенностей, которое происходит вследствие увеличения числа неэквивалентных атомов в элементарной ячейке. Сравнение вычисленных и экспериментальных ФЭС-спектров  $Tl-Ba-Ca-Cu-O$  показывает, что тонкопленочный расчет, явно учитывающий влияние поверхности более корректен, чем расчеты ФЭС объемных кристаллов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krakauer H., Posternak I., Freeman A. J. // Phys. Rev. B. 1979. Т. 19. № 4. С. 1706—1719.
2. Kurganskii S. I., Kharchenko M. A., Dubrovskii O. I., Domashevskaya E. P. // Phys. Stat. solidi (b). 1994. Т. 185. № 1. С. 179.
3. Лухачев Е. Р., Курганский С. И. // Известия РАН. Сер. физ. 1997. Т. 39. № 3. С. 437.
4. Redinger J., Marksteiner P., Weinberger P. // Z. Phys. B. 1986. Т. 63. С. 321.
5. Parise J. B., Torardi C. C., Subramanian M. A., Gopalacrishnan J., Sleight A. W., Prince E. // Physica C. 1989. Т. 159. № 3. С. 239.
6. Subramanian M. A., Calabrese J. C., Torardi C. C., Gopalacrishnan J., Askew T. R., Flippen R. B., Morrissey K. J., Chowdry U., Sleight A. W. // Nature. 1988. № 6163. P. 420.
7. Cox D. E., Torardi C. C., Subramanian M. A., Gopalacrishnan J., Sleight A. W. // Phys. Rev. B. 1988. Т. 38. № 10. С. 6624.
8. Zadorozhnyi V. V., Dubrovskii O. I., Likhachev E. R., Maksimova E. I., Kurganskii S. I. // Phys. stat. sol.(b). 2000. Т. 218, № 2, С. 471.
9. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A. // Phys. stat. solidi (b). 1981. Т. 105. № 1. С. 121.
10. Курганский С. И. Электронная структура тонких пленок сложных металлооксидов: Дис ... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 1996, 261 с.
11. Shen Z.-X., Lindberg P. A., Lindau I. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Т. 38. № 10, С. 7152.
12. Vasquez R. P., Siegal M. P., Overmyer D. L., Ren Z. F., Lao J. Y., Wang J. H. // Phys. Rev. B. 1999. Т. 60. № 6. С. 4309.
13. Marksteiner P., Yu J., Massidda S., Freeman A. J., Marksteiner P., Weinberger P. // Phys. Rev. B. 1989. Т. 39. № 4. С. 2894.
14. Вертхайм Г. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твердых тел. — В кн.: Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсера. М. Мир. 1981. С. 195—235.