

УДК 538.915

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНКИ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

© 2004 О. И. Дубровский

*Воронежский государственный университет*

С помощью метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитана электронная структура, плотности электронных состояний и рентгеновские эмиссионные спектры пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при различных значениях внешнего гидростатического давления. Показано, что основное влияние внешнее давление оказывает на электронную структуру медь-кислородных слоев пленки.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) купратов особое место занимает серия Hg-содержащих фаз с общей химической формулой  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ , где  $n$  изменяется от 1 до 7, а  $\delta$  — индекс нестехиометрии по кислороду. Соединения этого ряда демонстрируют рекордные температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Более того, внешнее давление значительно увеличивает температуру перехода ( $T_c$ ) в сверхпроводящее состояние в этих соединениях [1—3]. Так,  $T_c$  практически линейно возрастает на 1.5—2 К при последовательном увеличении давления на 1 ГПа. Наибольшая температура в 164 К достигнута в соединении  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при внешнем давлении ~31 ГПа [3]. При этом точная причина увеличения  $T_c$  с ростом внешнего давления  $P$  остается неясной.

Очевидно, изучение влияния внешнего давления на электронную структуру Hg-Вакупратов может способствовать пониманию причин существенного повышения критической температуры в этих материалах с ростом давления. Поэтому в данной работе проведено моделирование электронной структуры и рентгеновских эмиссионных спектров пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при значениях внешнего гидростатического давления до 10 ГПа и на основе полученных результатов изучена зависимость этих характеристик от давления.

В работе исследовалась пленка толщиной в одну элементарную ячейку. Поскольку

многие физико-химические свойства объемного ВТСП-материала (в том числе и сверхпроводимость [4]) сохраняются и в пленках вплоть до толщин пленок порядка толщины одной элементарной ячейки, то моделирование электронного строения таких объектов вполне достаточно для анализа различных свойств и закономерностей пленочных структур.

### МЕТОД И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Расположение атомов в элементарной ячейке исследуемой пленки полностью аналогично элементарной ячейке объемного кристалла (см. рис. 1). Пленка имеет идеальный стехиометрический состав и кристаллическую структуру, тетрагональную решетку Бравэ и симметрию относительно плоскости центрального слоя ( $z = 0$ ). Из соображений симметрии, очевидно, что атомы слоев, являющихся зеркальным отражением друг друга относительно плоскости центрального слоя, абсолютно эквивалентны по своим свойствам и вкладу в формирование электронной структуры пленки, так же, как эквивалентны и оба атома кислорода, лежащие в пределах каждого медь-кислородного слоя. Поэтому в дальнейшем рассматриваются только неэквивалентные между собой атомы.

Использованные в базовом расчете ( $P = 0$ ) структурные параметры исследуемой пленки представляют собой результаты эксперимента по рентгеновской дифракции [5]. Влияние внешнего давления на электронную структуру пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  моделиро-

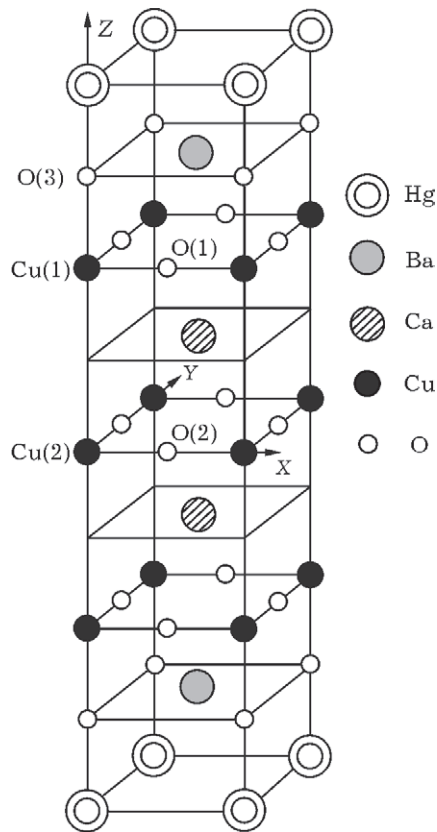


Рис. 1. Элементарная ячейка пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

валось путем изменения ее структурных параметров. Электронная структура вычислялась в диапазоне давлений 0—10 ГПа, в котором параметры кристаллической структуры изменяются почти линейно [6], с шагом в 2 ГПа. Параметры решетки и координаты всех неэквивалентных атомов в элементарной ячейке пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при различных внешних давлениях, приведен-

ные в таблице 1, вычислялись с помощью линейных коэффициентов сжимаемости, взятых из работы [6], и затем непосредственно использовались в расчетах.

Энергетические зоны в пленках рассчитывались с помощью пленочного метода ЛППВ [7].

При расчетах зонной структуры использовался базис из 800 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались члены с  $l_{max} = 7$ . Зонный расчет проводился в  $1/8$  неприводимой части двумерной зоны Бриллюэна в сетке из 45 равномерно распределенных точек  $k$ . Затем с помощью комбинированного метода треугольников интегрирования по двумерной зоне Бриллюэна [8] по результатам расчетов зонной структуры для каждой пленки были вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний (ПЭС).

Далее вычислялись рентгеновские эмиссионные спектры. Поскольку валентная зона исследуемого соединения образована  $\text{Cu } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояниями, в работе рассчитывались рентгеновские эмиссионные  $\text{Cu } L_\alpha$ - и  $\text{O } K_\alpha$ -спектры. Согласно дипольным правилам отбора  $\text{Cu } L_\alpha$ -спектр описывает распределение  $d$ - и  $s$ -электронов меди в валентной зоне, но вследствие малости вкладов в интенсивность от  $s$ -электронов преимущественно несет информацию о  $d$ -состояниях атомов меди, а  $\text{O } K_\alpha$ -спектр описывает распределение  $p$ -состояний кислорода. Интенсивность рентгеновских  $\text{Cu } L_\alpha$ - и  $\text{O } K_\alpha$ -полос вычислялась с помощью предложенной в [9] модели.

Таблица 1

Использованные в расчетах значения параметров решетки  $a$  и  $c$  и относительные координаты  $z/c$  неэквивалентных атомов в элементарной ячейке пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при различных значениях внешнего давления  $P$

Давление $P$ , ГПа	0	2	4	6	8	10	
$a$ , Å	3.8516	3.8377	3.8237	3.8098	3.7958	3.7819	
$c$ , Å	15.7644	15.6191	15.4737	15.3284	15.1830	15.0377	
$z/c$	Hg	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	Ba	0.3304	0.3327	0.3352	0.3379	0.3409	0.3444
	Ca	0.105	0.1055	0.1061	0.1066	0.1071	0.1077
	Cu(1)	0.2014	0.2021	0.2028	0.2035	0.2042	0.2050
	Cu(2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	O(1)	0.1986	0.1995	0.2004	0.2013	0.2022	0.2032
	O(2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O(3)	0.3744	0.3742	0.3740	0.3738	0.3736	0.3734	

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 показаны полная и локальные ПЭС для всех атомов пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . Как и во всех купратных ВТСП в структуре валентной зоны изучаемой пленки преобладают гибридные  $3d$ -состояния атомов меди и  $2p$ -состояния атомов кислорода. Атомы Ba и Ca в значительной степени ионизированы, состояния этих атомов располагаются главным образом выше  $E_F$ , начиная с 4 эВ. Hg  $5d$ -состояния локализованы преимущественно у самого дна валентной зоны и почти не влияют на электронную структуру вблизи  $E_F$ .

Давление вызывает уменьшение межатомных расстояний в соединении  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , что должно приводить к усилению взаимодействий между атомами. Валентные оболочки соседних атомов при этом будут все сильнее перекрываться, следовательно, должна расти степень делокализации связанных с ними состояний. Действительно, результаты расчетов показывают, что электронные состояния атомов с ростом давления становятся

более делокализованными (см. рис. 2, 3). ПЭС Cu(1) и Cu(2)  $3d$ -состояний заметно уширяются, при этом центры тяжести ПЭС смещаются в сторону уровня Ферми. Ширина ПЭС O(1) и O(2)  $2p$ -состояний также существенно увеличивается, а компоненты ПЭС размываются по валентной зоне. Вследствие этих изменений ширина валентной зоны возрастает практически линейно на 0.1—0.2 эВ при увеличении давления на каждые 2 ГПа. Hg  $6s$ -состояния с ростом давления также уширяются, проникая все глубже в валентную зону, и начиная с давлений 4—6 ГПа опускаются практически до ее дна. В ПЭС атома Ca не наблюдается каких-либо заметных изменений.

Наиболее сильно изменяется ПЭС атома кислорода O(3). Главный максимум плотности O(3)  $2p$ -состояний с ростом давления становится шире, а его интенсивность заметно уменьшается. При достижении давления 6 ГПа его положение скачком смещается вглубь валентной зоны приблизительно на 0.3 эВ. Одновременно аналогичные изменения происходят с ПЭС атомов Hg и Ba в об-

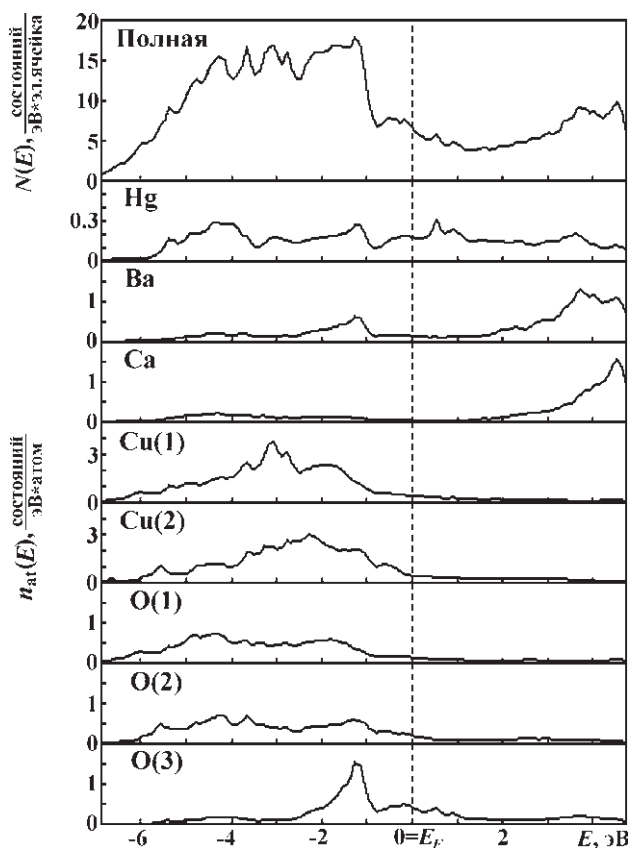


Рис. 2. Полная и локальные ПЭС пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

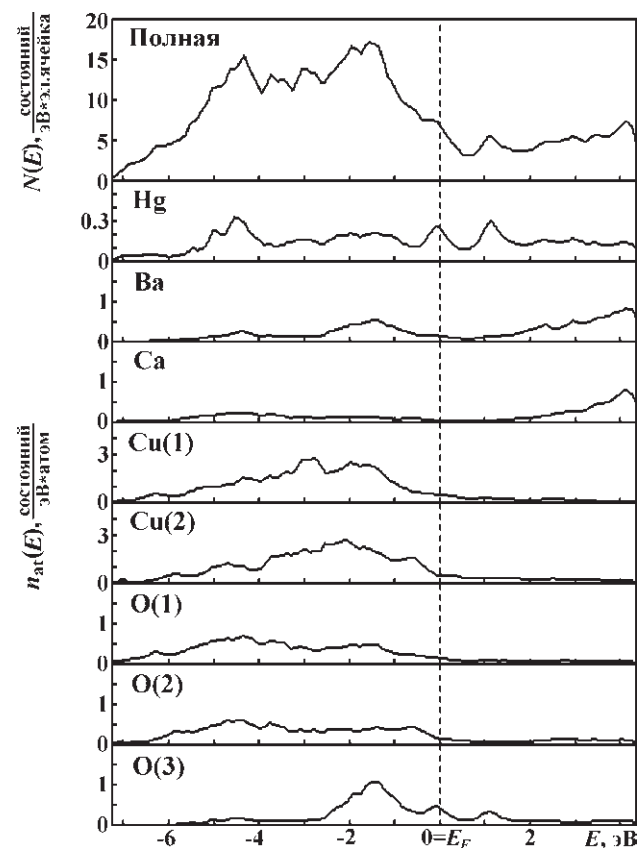


Рис. 3. Полная и локальные ПЭС пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при внешнем давлении  $P = 10$  ГПа

ласти локализации плотности  $O(3)$   $2p$ -состояний, что связано с сильной гибридизацией состояний этих атомов. Однако вследствие малой плотности состояний Ва в валентной зоне и сильной делокализации ПЭС атома Hg эти процессы на общем фоне происходящих изменений практически незаметны.

Аналогичные тенденции наблюдались и в кластерном расчете соединения  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$  [10].

На уровне Ферми каких либо существенных закономерностей в изменениях ПЭС обнаружить не удается. Наблюдаемые с ростом давления колебания значений связаны с высокой чувствительностью положения уровня Ферми к любым изменениям в локальных ПЭС и свидетельствуют о немономонном характере перераспределения состояний, выходящих на уровень Ферми.

Вычисленные РЭС спектры пленки  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$  при различных значениях внешнего давления приведены на рис. 4. В этих спектрах характерное для ВТСП купратов сильное  $d$ - $p$  взаимодействие резонансного типа проявляется в расщеплении  $O K_\alpha$ -спектра на две компоненты в области локализации максимума  $Cu L_\alpha$ -спектра. Из рисунка видно, что с ростом давления в структуре  $Cu L_\alpha$ -спектра по причине его слабого разрешения почти никаких изменений не происходит. Основные изменения наблюдаются

в  $O K_\alpha$ -спектре: растет расщепление парциальных  $O(1)K_\alpha$ - и  $O(2)K_\alpha$ -спектров, что приводит к уширению максимумов  $A$  и  $B$  полного спектра и росту интенсивности наплыва  $A'$ . Заметный рост расщепления  $O(1)K_\alpha$ - и  $O(2)K_\alpha$ -спектров (см. табл. 2) ясно указывает на усиление резонансного взаимодействия  $Cu d$ - и  $O p$ -состояний в слоях  $CuO_2$  под давлением. Поскольку действие давления на кристаллическую структуру пленки сводится к уменьшению расстояний между атомами (причем расстояния между атомами соседних слоев остаются гораздо больше внутрислойных расстояний при всех давлениях), а взаимодействие  $Cu d$ - и  $O p$ -состояний ограничено купратными слоями, то, вероятнее всего, главной причиной усиления  $d$ - $p$  взаимодействий в слоях  $CuO_2$  является уменьшение расстояний  $Cu(1)O(1)$  и  $Cu(2)O(2)$ .

Полученные результаты показывают, что величина расщепления  $O(2)K_\alpha$ -спектра больше, чем  $O(1)K_\alpha$ -спектра при всех значениях  $P$ . Кроме того, оказалось, что расщепление  $O(2)K_\alpha$ -спектра с увеличением давления растет быстрее, чем частичного  $O(1)K_\alpha$ -спектра (см. таблицу 2). Данный результат легко понять, если принять во внимание искажение атомных слоев  $Cu(1)O(1)_2$ , которое уменьшает влияние  $Cu(1) d$ -зоны на  $O(1) p$ -состояния. Искажение этих слоев возникает в результате смещения атомов  $Cu(1)$

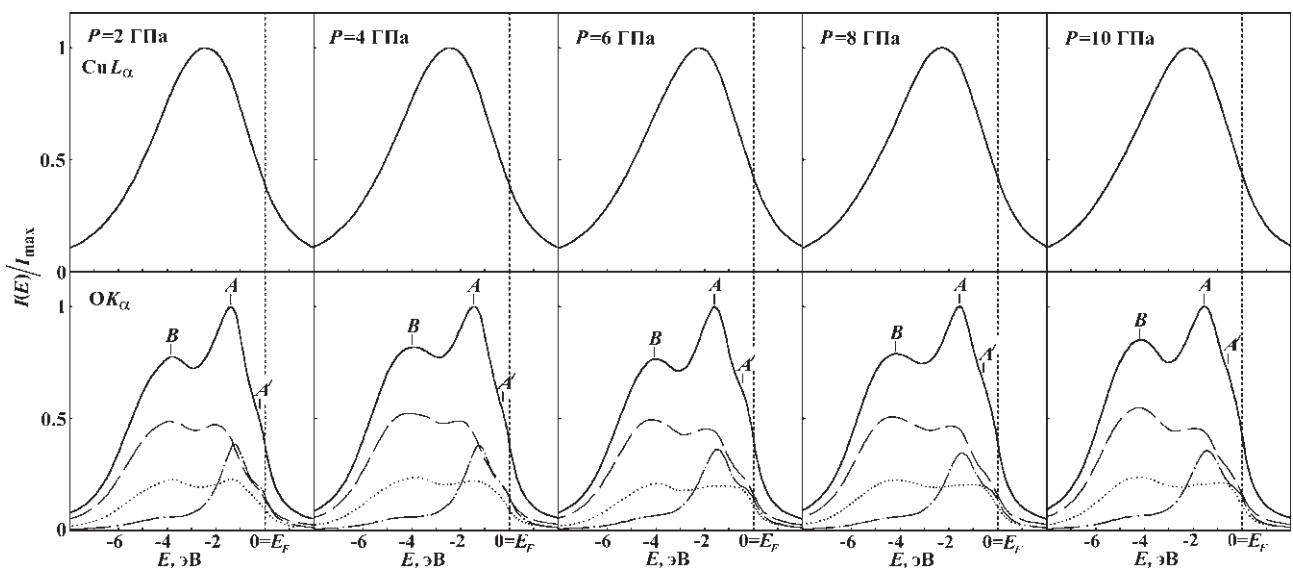


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные  $Cu L_\alpha$ - и  $O K_\alpha$ -спектры тонкой пленки  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$  при различных значениях внешнего давления  $P$ . Вклады атомов кислорода в полный  $O K_\alpha$ -спектр: - - - —  $O(1)$ ; ..... —  $O(2)$ ; - · - · - · —  $O(3)$



Таблица 2

Положения главных максимумов (в эВ, относительно уровня Ферми) и энергетические расстояния между ними в  $\text{OK}_\alpha$ - и  $\text{CuL}_\alpha$ -спектрах пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при различных значениях внешнего давления  $P$

Давление $P$ , ГПа		0	2	4	6	8	10
Максимум $\text{CuL}_\alpha$		-2.4	-2.5	-2.4	-2.3	-2.3	-2.2
Максимум $\text{OK}_\alpha$	A	-1.4	-1.4	-1.4	-1.6	-1.6	-1.6
	B	-4.0	-3.8	-4.0	-4.1	-4.2	-4.2
Максимум $\text{O}(1)\text{K}_\alpha$	A	-2.0	-2.0	-2.0	-1.9	-2.0	-1.8
	B	-4.2	-4.0	-4.2	-4.2	-4.4	-4.3
Максимум $\text{O}(2)\text{K}_\alpha$	A	-1.4	-1.3	-1.4	-1.2	-1.0	-0.8
	B	-3.8	-3.8	-3.9	-4.0	-4.2	-4.3
$\text{OK}_\alpha(A) - \text{CuL}_\alpha$		1.0	1.1	1.0	0.7	0.7	0.6
$\text{OK}_\alpha(A) - \text{OK}_\alpha(B)$		2.6	2.4	2.6	2.5	2.6	2.6
$\text{O}(1)\text{K}_\alpha(A) - \text{O}(1)\text{K}_\alpha(B)$		2.2	2.0	2.2	2.3	2.4	2.5
$\text{O}(2)\text{K}_\alpha(A) - \text{O}(2)\text{K}_\alpha(B)$		2.4	2.5	2.5	2.8	3.2	3.5

из плоскости атомов  $\text{O}(1)$  по оси  $z$  и присутствует при всех давлениях (см. таблицу 1), что позволяет качественно объяснить разницу в расщеплении  $\text{O}(1)\text{K}_\alpha$ - и  $\text{O}(2)\text{K}_\alpha$ -спектров, а также более медленный рост расщепления  $\text{O}(1)\text{K}_\alpha$ -спектра с давлением.

Представленные результаты подтверждают не только тот факт, что в исследуемых соединениях межатомные взаимодействия внутри слоев преобладают над межслойными, но и то, что слои  $\text{CuO}_2$  в рассматриваемом диапазоне давлений остаются изолированными друг от друга.

Таким образом, можно сделать вывод, что основное влияние внешнее давление оказывает на электронную структуру медь-кислородных слоев пленки. Необходимо отметить, что все изменения в электронной структуре пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  под давлением, обнаруженные в результате моделирования, носят скорее характер тенденций, чем четких закономерностей. Однако некоторые из этих тенденций, такие как усиление взаимодействия  $\text{Cu } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояний в слоях  $\text{CuO}_2$ , а также увеличение плотности этих состояний в валентной зоне в непосредственной близости от уровня Ферми могут быть связаны с возрастанием критической температуры соединения  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  под действием давления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eggert J.H.* Compressibility of the  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$  ( $n=1, 2, 3$ ) high-temperature superconductors / *J. H. Eggert, J. Z. Hu, H. K. Mao et al. // Phys. Rev. B. — 1994. — V. 49, № 21. — P. 15299—15304.*

2. *Balagurov A.M.* Structure of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$  ( $0.06 < d < 0.19$ ) at ambient and high pressure / *A. M. Balagurov, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov et al. // Phys. Rev. B. — 1999. — V. 59, № 10. — P. 7209—7215.*

3. *Gao L.* Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+d}$  ( $m=1, 2$  and  $3$ ) under quasi-hydrostatic pressures / *L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen et al. // Phys. Rev. B. — 1994. — V. 50, № 6. — P. 4260—4263.*

4. *Li Q.Q.* Integral coupling effect in high- $T_c$  superconductors probed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  /  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superlattices / *Q. Q. Li, X. X. Xi, X. D. Wu et al. // Phys. Rev. Lett. — 1990. — V. 64, № 25. — P. 3086—3089.*

5. *Gatt R.* Hg-1212 and Hg-1223 single crystals: synthesis and characterization / *R. Gatt, E. Olsson, A. Morawski et al. // Physica C. — 1997. — V. 276. — P. 270—276.*

6. *Zhang X.* Structural changes in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  under high pressure / *X. Zhang, W. H. Lu, C. K. Ong // Physica C. — 1997. — V. 289. — P. 99—108.*

7. *Krakauer H.* Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films / *H. Krakauer, M. Posternak, A. J. Freeman // Phys. Rev. B. — 1979. — V. 19, № 4. — P. 1706—1719.*

8. *Kurganskii S.I.* Integration over the two-dimensional Brillouin zone / *S. I. Kurganskii, O. I. Dubrovskii, E. P. Domashevskaya // Phys. stat. solidi (b). — 1985. — V. 129, № 1. — P. 293—299.*

9. *Kurganskii S.I.* Theoretical x-ray emission study of high- $T_c$  superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films / *S. I. Kurganskii, M. A. Kharchenko, O. I. Dubrovskii, A. M. Bugakov, E. P. Domashevskaya // Phys. stat. solidi (b). — 1994. — V. 185, № 1. — P. 179—187.*

10. *Xuejun Hao* Electronic structure of  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ : the role of  $\text{O}(4)$  and high pressure / *Xuejun Hao, Liyuan Zhang, Jiang Shen, Huaiyu Wang // J. Phys.: Condens. Matter. — 1994. — V. 6. — P. 7385—7394.*