

© 1993

ВЛИЯНИЕ ОРТОРОМБИЧЕСКОГО ИСКАЖЕНИЯ НА РЕНТГЕНОВСКИЕ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОКСИДОВ МЕДИ

С. Г. Овчинников

Путем точной диагонализации кластера CuO_4 рассчитаны рентгеноэлектронный $\text{Cu}2p$ -спектр и рентгеновский CuK_α -спектр. Орторомбическое искажение приводит к сложной структуре спутниковой линии в рентгеноэлектронном спектре и весьма слабо влияет на K_α -линию.

Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия играет важную роль в исследовании электронной структуры ВТСП соединений. Роль этих методов особенно велика для оксидов меди типа La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 , которые в рамках зонной теории должны быть металлами, но за счет сильных электронных корреляций имеют диэлектрическую щель в недопированном состоянии. Поскольку первопринципные методы расчета зонной структуры таких систем отсутствуют, особенно ценна экспериментальная информация об их электронной структуре.

В литературе существует ряд работ по анализу рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров оксидов меди в рамках простых полуфеноменологических моделей [1-7] типа однопримесной модели Андерсона или кластерный вариант двухзонной модели Хаббарда. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных спектров позволило получить оценки характерных энергий, определяющих электронную структуру: хаббардовское отталкивание U_d , энергию переноса заряда $\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$, энергию $p-d$ перескока (гибридизации) t_{pd} . В то же время для детального описания электронной структуры необходимо рассмотреть более реалистичные модели. В частности, важны учет мультиплетной структуры (по крайней мере две d -орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 на меди и p_x, p_y на каждом ионе кислорода), а также учет орторомбических искажений квадрата CuO_4 , которые смешивают состояния, ортогональные в квадратной решетке.

В настоящей работе вычислены рентгеноэлектронный $\text{Cu}2p$ -спектр и рентгеновский CuK_α -спектр в описанной ниже модели CuO кластера (1). Многоэлектронные состояния кластера получены диагонализацией, спектры рассчитывались методом Ларссона. Ранее нами был предложен метод расчета зонной структуры бесконечного кристалла с учетом сильных электронных корреляций [8], использующий точную диагонализацию CuO_n кластеров в качестве первого шага. Из-за малости межкластерного перескока вычисленные для La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 [9] зоны оказываются чрезвычайно узкими, шириной около 0.5 эВ. Именно это обстоятельство позволяет описать многие свойства бесконечного кристалла, рассматривая изолированные кластеры.

1. Многоэлектронная модель $\text{Cu}-\text{O}$ плоскости

В дырочном представлении модельный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_{pd} + \mathcal{H}_{pp},$$

$$\mathcal{H}_d = \sum_r \mathcal{H}_d(r), \quad \mathcal{H}_d(r) = \sum_{\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_{d\lambda} - \mu) d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \frac{1}{2} U_d n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{-\sigma} \right] + \\ + \sum_{\sigma\sigma'} (V_d n_{r1}^\sigma n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma'} d_{r2\sigma}^+ d_{r2\sigma'}),$$

$$\mathcal{H}_p = \sum_i \mathcal{H}_p(i), \quad \mathcal{H}_p(i) = \sum_{\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_{p\alpha} - \mu) p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + \frac{1}{2} U_p n_{i\alpha}^\sigma n_{i\alpha}^{-\sigma} \right] + \\ + \sum_{\sigma\sigma'} (V_p n_{i1}^\sigma n_{i2}^{\sigma'} - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma'} p_{i2\sigma}^+ p_{i2\sigma'}),$$

$$\mathcal{H}_{pd} = \sum_{(i,r)} \mathcal{H}_{pd}(i,r), \quad \mathcal{H}_{pd}(i,r) = \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} (T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \text{э. с.} +$$

$$+ V_{\lambda\alpha} n_{r\lambda}^\sigma n_{i\alpha}^{\sigma'} - J_{\lambda\alpha} d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma'} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma'}),$$

$$\mathcal{H}_{pp} = \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha\beta\sigma} (t_{\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{j\beta\sigma} + \text{э. с.}),$$

(1)

где $\varepsilon_{p\alpha}$, $\varepsilon_{d\alpha}$ — одночастичные энергии p - и d -дырок в орбитальных состояниях α и λ соответственно; U_p (U_d) и V_p (V_d) — матричные элементы внутриатомного кулоновского отталкивания на одной и разных орбиталях кислорода (меди); J_p (J_d) — хундовские обменные интегралы; $T_{\lambda\alpha}$ и $t_{\alpha\beta}$ — матричные элементы p — d и p — p перескоков между ближайшими соседями; $V_{\lambda\alpha}$ и $J_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействия ближайших соседей медь—кислород; μ — химпотенциал.

В (1) два первых слагаемых описывают внутриатомные энергии с учетом хаббардовских корреляций U_p и U_d , кулоновских межорбитальных взаимодействий и хундовского обмена. Два последних слагаемых в (1) соответствуют межатомным p — d и p — p перескокам и кулоновскому взаимодействию. Существенными орбиталями являются для меди $d_{x^2-y^2}$ ($\lambda = 1$) и d_z^2 ($\lambda = 2$), для кислорода p_x ($\alpha = 1$) и p_y ($\alpha = 2$). Обозначим

$$T_{x^2-y^2, p_x} = T_{pd}, \quad V_{x^2-y^2, p_x} = V_{pd}, \quad J_{x^2-y^2, p_x} = J_d, \quad t_{x,y} = t_{pp},$$

тогда $T_{z^2, p_x} = T_{pd}/\sqrt{3}$. Кулоновские и обменные интегралы кислорода с медью считаем одинаковыми для всех орбиталей.

Орторомбическое искажение будем моделировать изменением интегралов p — d перескока

$$T_{pd}(x) = T_{pd} + a, \quad T_{pd}(y) = T_{pd} - a,$$

остальные параметры считаем неизменными.

Состояния апического кислорода явно не рассматриваются в данной модели, так как из всей совокупности данных известно, что заполнение этих состояний близко к целочисленному, так что ионное состояние апического O^{2-} дает вклад в основном в параметры кристаллического поля. Для дырок на меди введем

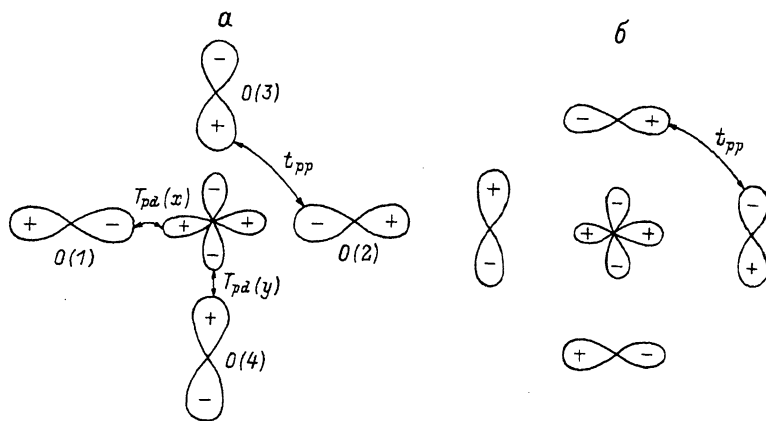


Рис. 1. Выбор фаз и схема формирования молекулярных орбиталей различной симметрии.

В центре кластера $d_{x^2-y^2}$ орбиталь меди; орбитали кислорода на атоме O1 соответствуют p_x (а) и p_y (б) функциям. При выбранных фазах знаки матричных элементов $T_{d_x^2-y^2, p_x(y)}$ одинаковы для всех соседей, а для $T_z^2, p_x(O_1) = T_z^2, p_x(O_2) = -T_z^2, p_y(O_3) = -T_z^2, p_y(O_4)$.

$\Delta_d = \varepsilon_{d2} - \varepsilon_{d1}$, на кислороде $\Delta_p = \varepsilon_{p2} - \varepsilon_{p1}$. Энергия переноса заряда равна $\delta = \varepsilon_{p1} - \varepsilon_{d1}$.

2. Точная диагонализация кластера CuO_4

Состояния кластера характеризуются числом дырок $n=0, 1, 2 \dots$ и спином. В настоящей работе мы ограничиваемся недопированными системами типа $\text{La}_2\text{CuO}_4, \text{Nd}_2\text{CuO}_4, \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, где в основном состоянии каждый кластер имеет $n=1$. Состояние с $n=0$ считаем вакуумным, $|0\rangle$.

Нумерация атомов кислорода в кластере выбрана следующим образом:

$$0(1) = 0(-1, 0); 0(2) = 0(1, 0); 0(3) = 0(0, 1); 0(4) = 0(0, -1).$$

Выбор фаз волновых функций показан на рис. 1, знаки матричных элементов $T_{pd} = T_{x^2-y^2, p_x(y)}$ и t_{pp} одинаковы для всех соседей, для $T_z^2, p_x(y)$ чередуются.

С d -состояниями меди гибридизуются молекулярные орбитали кислорода

$$|p1\rangle = 0.5(|1, x\rangle + |2, x\rangle + |3, y\rangle + |4, y\rangle), \quad (2)$$

$$|p2\rangle = 0.5(|1, x\rangle + |2, x\rangle - |3, y\rangle - |4, y\rangle). \quad (3)$$

Матрица гамильтониана (1) в базисе состояний ($d1, p1, d2, p2$) имеет вид

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{d1} & 2T_{pd} & 0 & 2a \\ 2T_{pd} & \varepsilon_{p1} + 2t_{pp} & -2a/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -2a/\sqrt{3} & \varepsilon_{d2} & -2T_{pd}/\sqrt{3} \\ 2a & 0 & -2T_{pd}/\sqrt{3} & \varepsilon_{p1} - 2t_{pp} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

За счет $p-p$ перескоков образуются связующая и антисвязующая молекулярные орбитали (рис. 1, б)

$$|p, 3\rangle = 0.5 (|1, y\rangle + |2, y\rangle + |3, x\rangle + |4, x\rangle), \quad (5)$$

$$|p, 4\rangle = 0.5 (|1, y\rangle + |2, y\rangle - |3, x\rangle - |4, x\rangle) \quad (6)$$

с энергиями $\varepsilon_{p2} \pm 2t_{pp}$.

Кроме того, имеем четыре несвязующие орбитали

$$|p, 5\rangle = 0.5 (|1, x\rangle - |2, x\rangle + |3, y\rangle - |4, y\rangle), \quad \varepsilon = \varepsilon_{p1}, \quad (7)$$

$$|p, 6\rangle = 0.5 (-|1, x\rangle + |2, x\rangle + |3, y\rangle - |4, y\rangle), \quad \varepsilon = \varepsilon_{p1}, \quad (8)$$

$$|p, 7\rangle = 0.5 (|1, y\rangle - |2, y\rangle + |3, x\rangle - |4, x\rangle), \quad \varepsilon = \varepsilon_{p2}, \quad (9)$$

$$|p, 8\rangle = 0.5 (-|1, y\rangle + |2, y\rangle + |3, x\rangle - |4, x\rangle), \quad \varepsilon = \varepsilon_{p2}. \quad (10)$$

В отсутствие орторомбического искажения (при $a=0$) матрица (4) элементарно диагонализуется и получаются ($d1, p1$) гибридизованные молекулярные орбитали в 1 симметрии, а также ($d2, p2$) молекулярные орбитали $a1$ симметрии. Однако орторомбическое искажение смешивает эти орбитали. Основное состояние кластера $|G\rangle$ для типичных Cu—O системы параметров определяется именно суперпозицией $b1$ и $a1$ состояний, причем при малых величинах орторомбического искажения главный вклад дает $b1$ орбиталь.

3. Рентгеноэлектронный Cu2p-спектр

Дырка на внутренней 2p-оболочке приводит к перенормировке параметра $\varepsilon_d \rightarrow \varepsilon_d + U_{2p,d}$. Для тетрагонального кластера все формулы могут быть выписаны аналитически подобно тому, как для молекулы CuO в работе [7].

Начальное состояние (при $a=0$), как говорилось выше, есть $b1$ связующая молекулярные орбитали (МО)

$$|b, 1\rangle = u|d, 1\rangle - v|p, 1\rangle,$$

$$u = \cos \theta, \quad v = \sin \theta, \quad \operatorname{tg} 2\theta = 2T_{pd}/(\delta + 2t_{pp}). \quad (11)$$

После возбуждения 2p-дырки образуются состояния

$$|2p, M\rangle = u_2|d, 1\rangle - v_2|p, 1\rangle, \quad |2p, S\rangle = v_2|d, 1\rangle + u_2|p, 1\rangle, \quad (12)$$

в которых u_2, v_2 получаются из u, v заменой $\delta \rightarrow \delta_2 = \delta - U_{2p,d}$

Расщепление главной линии и сателлита равно

$$\Delta E_2 = (\delta_2^2 + 16T_{pd}^2)^{1/2},$$

а отношение интенсивностей сателлита к главной линии определяется выражением

$$I_S/I_M = \operatorname{tg}^2(\theta - \theta_2) = (uv_2 - vu_2)^2 / (uu_2 + vv_2)^2. \quad (13)$$

Остальные орбитали, рассмотренные выше, в тетрагональном случае ортогональны состоянию $|G\rangle$, так что имеем только одну сателлитную линию.

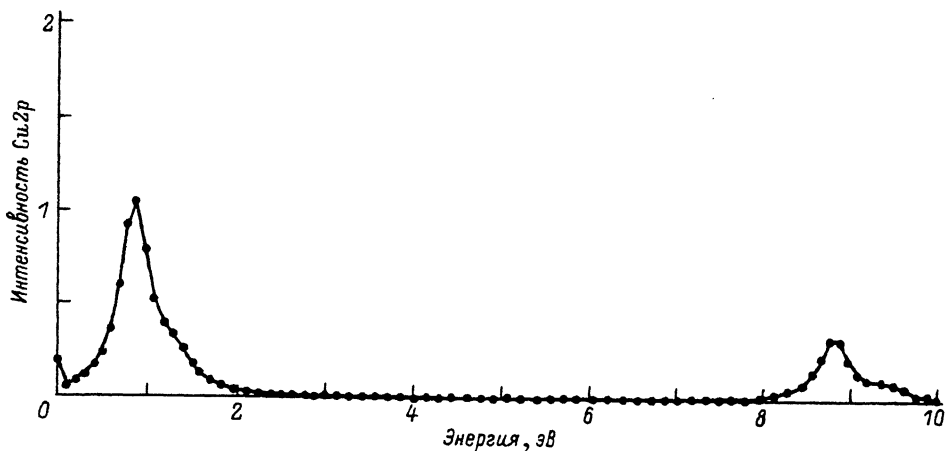


Рис. 2. Рентгеноэлектронный Cu 2p-спектр для параметра орторомбического искажения $a = 0.2$ эВ.

За счет смешивания b_1 и a_1 МО при орторомбическом искажении появляются дополнительные спутники (см. таблицу, рис. 2). При расчете использовались значения параметров гамильтониана (1) те же самые, что и для зонной структуры La_2CuO_4 [$^\circ$] (в эВ): $T_{pd} = 1.5$, $t_{pp} = 0.2$, $\delta = 2$, $\Delta_d = 1.5$. Дополнительный параметр $U_{2p,d} = 7.5$ эВ. Начало отсчета энергии задано условием $\varepsilon_{d1} = 0$.

Из результатов расчета видно следующее. Во-первых, расстояние между главной линией и спутником и отношение их интенсивностей близки к наблюдаемым (см. подробный анализ этого вопроса в [6]) в различных оксидах меди. Во-вторых, за счет орторомбического искажения и главная линия, и спутник приобретают дополнительную структуру. Сложная структура спутника неоднократно отмечалась в литературе.

4. Рентгеновский $\text{Cu}K_\alpha$ -спектр

На первой стадии K_α процесса образуется дырка в $1s$ -оболочке, кулоновский потенциал которой дает перенормировку $\delta \rightarrow \delta_1 = \delta - U_{1s,d}$. Для тетрагонального случая образующиеся состояния имеют вид

$$|1s, M\rangle = u_1|d, 1\rangle - v_1|p, 1\rangle, \quad |1s, S\rangle = v_1|d, 1\rangle + u_1|p, 1\rangle. \quad (14)$$

Здесь u_1 и v_1 получаются из u, v заменой $\delta \rightarrow \delta_1$.

На конечной стадии K_α процесса образуются состояния (уже рассмотренные выше; см. (12)). Даже для тетрагонального кластера имеем четыре вклада в K_α -спектр

$$I_1 = |\langle G|1s, M\rangle \langle 1s, M|r|2p, M\rangle|^2 = (uu_1 + vv_1)^2 (u_2u_1 + v_2v_1)^2 \langle r \rangle^2,$$

Рентгеноэлектронный Cu2p-спектр при разных значениях орторомбического искажения a (в эВ)

$a = 0$		$a = 0.1$		$a = 0.2$	
энергия	интенсивность	энергия	интенсивность	энергия	интенсивность
1.013	0.734	0.967	0.672	0.875	0.648
1.215	0	1.256	0.064	1.335	0.094
8.887	0.266	8.876	0.251	8.847	0.216
9.385	0	9.401	0.013	9.444	0.041

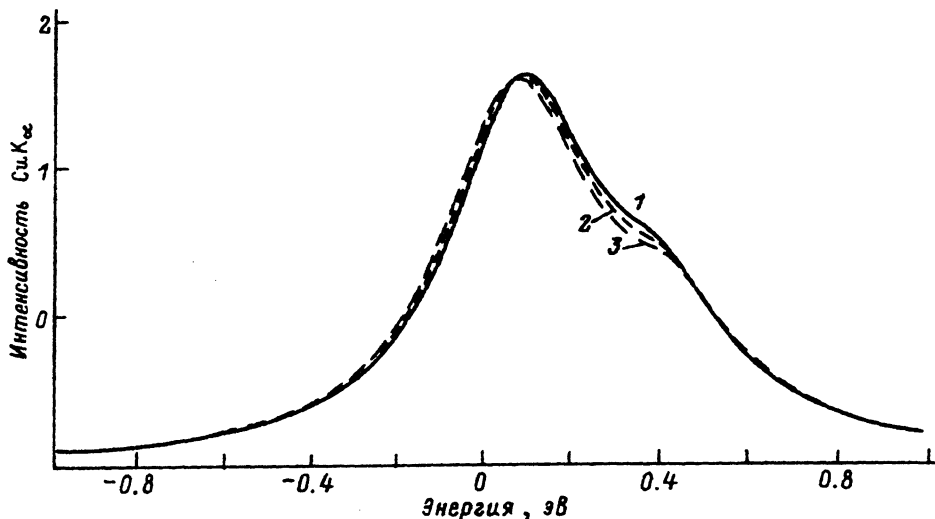


Рис. 3. Рентгеновский Cu K_{α} -спектр при разных значениях параметра орторомбичности.
 $a=0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3).

$$I_2 = |\langle G | 1s, S \rangle \langle 1s, S | r | 2p, S \rangle|^2 = (uv_1 - vu_1)^2 (u_2u_1 + v_2v_1)^2 \langle r \rangle^2 \quad (15)$$

и два так называемых перекрестных вклада

$$I_3 = |\langle G | 1s, M \rangle \langle 1s, M | r | 2p, S \rangle|^2 = (uu_1 + vv_1)^2 (u_2v_1 - v_2u_1)^2 \langle r \rangle^2,$$

$$I_4 = |\langle G | 1s, S \rangle \langle 1s, S | r | 2p, M \rangle|^2 = (uv_1 - vu_1)^2 (u_2v_1 - v_2u_1)^2 \langle r \rangle^2. \quad (16)$$

Расчет проведен при тех же параметрах, величина $U_{1s,d} = 7$ эВ. Перекрестные вклады имеют ничтожно малую интенсивность $\approx 0.05\%$. Основная линия K_{α} -спектра приведена на рис. 3 для разных значений параметра орторомбичности. Асимметрия кривой обусловлена сложением двух вкладов (15), главный из которых имеет энергию $E_1 = 0.093$ эВ и интенсивность $I_1 = 0.755$, в то время как у второго $E_2 = 0.407$ и $I_2 = 0.244$. С ростом параметра a вклад второй компоненты становится более выраженным, хотя отношение интенсивностей I_2/I_1 монотонно уменьшается. Оно равно 0.323, 0.318 и 0.274 для $a = 0, 0.1$ и 0.2 эВ соответственно. С ростом a появляется несколько слабых дополнительных линий в области $E = 0.5$ эВ. Результирующая ширина линии определяется как естественной шириной, так и расщеплением $E_2 - E_1 \approx 0.5$ эВ.

Заключение

Изменение параметра орторомбичности может быть осуществлено двумя способами: допированием и изменением температуры. Для допированных систем настоящий расчет должен быть дополнен учетом вкладов от двухчастичных кластеров. В этом случае важны сильные электронные корреляции. При точной диагонализации кластера они учитываются адекватным образом, но это отдельная задача, которая здесь не рассматривается. Остается изменение температуры, причем рост параметра a следует связывать с понижением температуры.

В заключение отметим, что рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры меди удастся описать в едином кластерном подходе, который также позволяет рассчитать зонную структуру оксидов меди с учетом сильных электронных корреляций. Для рентгеноэлектронных $Cu2p$ -спектров в тетрагональной фазе основная линия и главный спутник описываются переходами между молекулярными орбиталями b_1 симметрии. Орторомбическое искажение примешивает состояния a_1 симметрии, что вызывает дополнительные спутничные линии. Влияние орторомбического искажения на форму CuK_α линии менее существенно.

Автор благодарен Л. Н. Мазалову, В. В. Мурахтанову, С. Б. Эренбургу, Н. В. Бауску за полезные обсуждения различных вопросов, затронутых в настоящей работе.

Список литературы

- [1] Zaanen J., Jepsen O., Gunnarsson O., Paxton A. T., Anderson O. K. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 1636.
- [2] Okada K., Kotani A. // *J. Phys. Jap.* 1989. V. 58. P. 1095.
- [3] Fujimori A. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 793.
- [4] Eskes H., Sawatzky G. A. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 1415.
- [5] Seyno Y., Kotani A., Bianconi A. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1990. V. 59. P. 825.
- [6] Sarma D. D., Ovchinnikov S. G. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 6817.
- [7] Осадчий М. С., Мурахтанов В. В., Фомин Э. С., Мазалов Л. Н. // *ЖЭТФ*. 1992 (в печати).
- [8] Овчинников С. Г., Петраковский О. Г. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 2. С. 23.
- [9] Овчинников С. Г. // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 102. С. 127.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
26 августа 1992 г.