

УДК 538.945

©1995

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ФОРМУ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Y-Ba-Cu-O

*С.И.Курганский, М.А.Харченко, О.И.Дубровский,  
А.М.Бугаков, Э.П.Домашевская*

Воронежский государственный университет  
(Поступила в Редакцию 28 июля 1994 г.)

С помощью линейного метода присоединенных плоских волн исследованы энергетические спектры электронов в тонких пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . На основании результатов расчета энергетической зонной структуры проведен теоретический расчет рентгеновских эмиссионных спектров. Полученные спектры подтверждают резонансный характер взаимодействия  $d$ -состояний меди с  $p$ -состояниями кислорода. Сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными данными показало их качественное согласие. Как теоретические, так и экспериментальные спектры свидетельствуют об уменьшении взаимодействия между  $d$ - и  $p$ -состояниями при снижении содержания кислорода в пленке.

Со времени обнаружения высокотемпературной сверхпроводимости в системе Y-Ba-Cu-O [1] появилось большое количество работ, направленных на изучение свойств сверхпроводящих  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  металлокерамик, и к настоящему времени уже выполнены их структурные исследования, изучены электрофизические свойства, а также установлены различные методы получения кристаллических образцов и тонких пленок. Не ослабевающий в течение последних лет интерес к изучению высокотемпературных сверхпроводников данной системы связан не только с возможными перспективами их практического применения. После открытия новых сверхпроводящих фаз на основе более сложных оксидных композиций, включающих висмут и таллий, иттрий-бариевые сверхпроводники стали рассматриваться в качестве относительно простых модельных объектов, понимание свойств которых должно способствовать прогрессу в выяснении механизмов сверхпроводимости и в других оксидных системах.

Исследование высокотемпературных сверхпроводников невозможно представить без детального изучения их электронного строения. Проанализировав рассчитанные нами ранее энергетические спектры электронов и парциальные плотности состояний в тонких пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [2], мы пришли к выводу о том, что медно-кислородная подсистема в рассматриваемых высокотемпературных сверхпроводниках играет особую роль в формировании валентной зоны благодаря

наличие довольно большой плотности кислородных и медных состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$ . Как известно, спектральные линии различных компонентов, входящих в состав сплава или соединения, позволяет получить рентгеновская эмиссионная спектроскопия. В соответствии с дипольными правилами отбора  $OK_\alpha$ -полоса, соответствующая электронному переходу  $2p \rightarrow 1s$ , отвечает преимущественно валентным  $p$ -электронам атомов кислорода, а  $CuL_\alpha$ -спектр, соответствующий переходу  $3d \rightarrow 2p_{3/2}$ , вследствие малости вкладов в интенсивность от  $s$ -электронов преимущественно несет информацию о  $d$ -электронах атомов меди.

Несомненный интерес также представляет изучение поведения электронной структуры этих соединений при изменениях в кислородной подсистеме, а именно при замещении атомов кислорода, находящихся в различных кристаллографических положениях, на вакансии. В связи с этим для оценки изменений электронного строения при удалении атомов кислорода из медно-кислородных цепочек в соединениях  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и для установления степени взаимовлияния медных  $d$ - и кислородных  $p$ -состояний в настоящей работе на основе результатов ранее выполненного нами расчета энергетической зонной структуры [2] впервые проведен теоретический расчет рентгеновских эмиссионных  $OK_\alpha$ - и  $CuL_\alpha$ -спектров тонких пленок  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_3O_6$ .

Исследуемые пленки состоят из семи атомных слоев и симметричны относительно зеркального отражения в плоскости центрального слоя, образованного одномерными цепочками  $Cu^{(1)}-O^{(1)}$ ; на поверхности лежат атомы иттрия. Структура пленок определялась расположением атомов в элементарной ячейке согласно данными нейтронографических исследований [3,4] (табл. 1). В пленке  $YBa_2Cu_3O_6$  вакантны позиции атомов кислорода  $O^{(1)}$ , входящих в состав кислородно-медных цепочек. Удаление атомов кислорода  $O^{(1)}$  в пленке  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  приводит к изменению орторомбической фазы (при  $\delta = 0$ ) на тетрагональную, что учитывалось в расчете.

Таблица 1

Координаты неэквивалентных атомов в элементарной ячейке пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в единицах параметров орторомбической решетки  $a = 3.8231 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8864 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6807 \text{ \AA}$  [3] ( $\delta = 0$ ) и тетрагональной решетки  $a = b = 3.8651 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7901 \text{ \AA}$  [4] ( $\delta = 1$ )

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	
			$\delta = 0$	$\delta = 1$
Y	0.5	0.5	0.5	0.5
Ba	0.5	0.5	$\pm 0.1843$	$\pm 0.1935$
$Cu^{(1)}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$Cu^{(2)}$	0.0	0.0	$\pm 0.3556$	$\pm 0.3594$
$O^{(1)}$	0.0	0.5	0.0	-
$O^{(2)}$	0.0	0.0	$\pm 0.1584$	$\pm 0.1541$
$O^{(3)}$	0.5	0.0	$\pm 0.3773$	$\pm 0.3792$
$O^{(4)}$	0.0	0.0	$\pm 0.3789$	$\pm 0.3792$

Для расчета зонной структуры пленок использовался полурелятивистский пленочный метод линейаризованных плоских волн (ЛППВ) [5]. Пленочный потенциал строился в muffin-tin приближении, причем обменно-корреляционная часть вычислялась в ашпроксимации [6]. Матричные элементы вероятности рентгеновского перехода рассчитывались в одноэлектронном и дипольном приближениях. В расчетах предполагалось, что волновые функции валентного  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  и остоного  $\psi_c(\mathbf{r})$  состояний являются собственными функциями одного и того же кристаллического гамильтониана и вследствие достаточно хорошей локализации остоные волновые функции должны обращаться в нуль на радиусе muffin-tin сферы  $r_s$ , поэтому они были представлены в виде, подобном виду волновой функции свободного атома

$$\psi_c(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1)$$

но радиальная часть  $R_l(r)$  определялась решением радиального уравнения Шредингера с пленочным потенциалом при энергии, соответствующей энергии остоного уровня.

В случае использования базиса ЛППВ волновая функция валентного состояния внутри  $s$ -й muffin-tin сферы может быть представлена в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} a_{lm} R_{lm}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2)$$

Для матричного элемента вероятности перехода с учетом  $(2l+1)$ -кратного вырождения остоного состояния  $\psi_c$  по квантовому числу  $m$  было получено выражение

$$M^2 = \frac{l+1}{2l+3} f^2(l, l+1, E) + \frac{l}{2l-1} f^2(l, l-1, E), \quad (3)$$

где

$$f^2(l, l', E) \equiv \sum_{m'} |a_{l'm'}|^2 \left| \int_0^{r_s} R_{l'm'}(r) R_l(r) r^3 dr \right|^2. \quad (4)$$

Таким образом, интенсивность рентгеновских эмиссионных полос определяется выражением

$$I(E) \simeq E^3 \sum_{\mathbf{k}} M^2 \delta(E - E_c + E_{\mathbf{k}}), \quad (5)$$

в котором суммирование ведется только по занятым состояниям в зоне Бриллюэна.

Матричный элемент вероятности перехода был рассчитан непосредственно по формуле (3). Используя квазинепрерывность волнового вектора в зоне Бриллюэна при расчете интенсивности рентгеновских эмиссионных полос, мы заменили сумму по всем занятым состояниям в (5) интегралом по зоне Бриллюэна, который вычислялся комбинированным методом треугольников [7].

Для качественного анализа рассчитанные рентгеновские эмиссионные  $OK_{\alpha}$ - и  $CuL_{\alpha}$ -спектры были размыты функцией Лоренца, учитывающей различные факторы, вносящие вклады в уширение спектров: аппаратурное уширение, уширение остоного уровня, на который осуществляется переход, а также уширение, связанное с конечным временем жизни дырки в валентной зоне.

Уширение по причине неэквивалентного положения атомов в пленках учитывалось автоматически вследствие совмещения спектров в единой энергетической шкале ( $E_F = 0$ ). Аппаратурное уширение принималось равным 0.6 eV. При уширении основных уровней были использованы следующие экспериментальные значения [8]: 0.1 eV для ширины 1s-уровня кислорода и 1.2 eV для  $2p_{3/2}$ -уровня меди. Уширение, связанное с конечным временем жизни дырки в валентной зоне, линейно зависит от энергии состояния [9,10]

$$\Gamma_A(E) = \Gamma_0 \left( 1 - \frac{E - E_0}{E_F - E_0} \right), \quad (6)$$

где

$$\Gamma_0 = (E_F - E_0) \cdot 0.2 \text{ eV}. \quad (7)$$

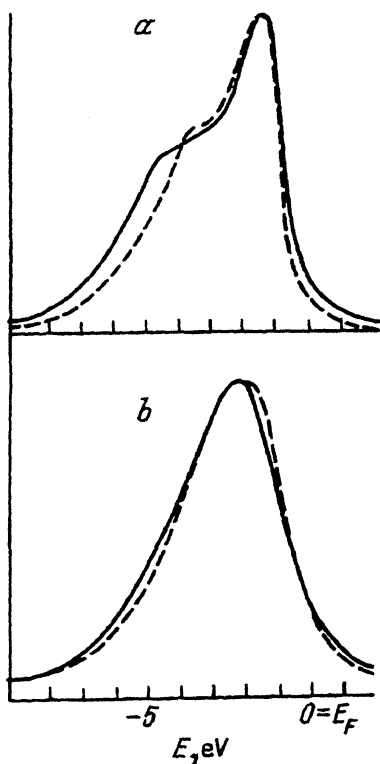
Здесь  $E_0$  — энергия дна валентной зоны,  $\Gamma_0$  — ширина уровня у дна валентной зоны. Результаты расчета рентгеновских эмиссионных  $OK_\alpha$ - и  $CuL_\alpha$ -спектров пленок  $YBa_2Cu_3O_x$  приведены на рисунке. В табл. 2 имеются численные значения положений главных максимумов этих спектров, а также их полуширины. Из рисунка видно, что медные  $d$ - и кислородные  $p$ -состояния в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  взаимодействуют резонансным образом. Главный максимум  $CuL_\alpha$ -полосы, соответствующий максимуму плотности  $d$ -состояний, лежит немного ниже главного максимума  $OK_\alpha$ -спектра, соответствующего максимуму плотности  $p$ -состояний. Сильное  $d$ - $p$ -взаимодействие проявляется как расщепление пика плотности  $O2p$ -состояний на две компоненты в области локализации  $d$ -состояний, что определяет положение максимумов в  $OK_\alpha$ -спектре.

Рассмотрим более подробно качественные изменения рентгеновских эмиссионных  $OK_\alpha$ - и  $CuL_\alpha$ -спектров при переходе от  $YBa_2Cu_3O_7$  к  $YBa_2Cu_3O_6$ . При таком переходе взаимодействие между  $d$ - и  $p$ -состояниями в центральном слое должно уменьшиться вследствие удаления атомов кислорода из кислородно-медных цепочек в пленках  $YBa_2Cu_3O_6$ . Это подтверждает результаты расчета:  $CuL_\alpha$ -спектр становится уже и поднимается к уровню Ферми на 0.05 eV. В результате уменьшения влияния медных  $d$ -состояний на кислородные

Таблица 2

Положения главных максимумов и полуширины рентгеновских эмиссионных спектров (eV)

Пленка	$YBa_2Cu_3O_7$	$YBa_2Cu_3O_6$
max $CuL_\alpha$	2.00	1.95
Полуширина	3.84	3.73
max $OK_\alpha^{(1)}$	1.46	1.54
max $OK_\alpha^{(2)}$	4.02	3.11
Полуширина	4.04	3.48
$OK_\alpha^{(2)} - OK_\alpha^{(1)}$	2.56	1.57
$CuL_\alpha - OK_\alpha^{(1)}$	0.54	0.41
$OK_\alpha^{(2)} - CuL_\alpha$	2.02	1.16



Рентгеновские эмиссионные  $OK_{\alpha}$ - (a) и  $CuL_{\alpha}$ -спектры (b) пленок  $YBa_2Cu_3O_7$  (сплошная линия) и  $YBa_2Cu_3O_6$  (штриховая линия).

$p$ -состояния расщепление  $OK_{\alpha}$ -полосы уменьшается, при этом максимумы  $OK_{\alpha}$ -спектра сближаются, причем главный максимум опускается примерно на 0.1 eV (табл. 2), второй максимум, наоборот, значительно поднимается к уровню Ферми с одновременным увеличением его интенсивности, а минимум спектра становится менее глубоким. Такие результаты свидетельствуют об уменьшении  $d-p$ -взаимодействия в пленках. Из результатов расчета также следует, что основные изменения формы рентгеновских эмиссионных спектров происходят вблизи дна, а не потолка валентной зоны.

Сравнение теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными данными показывает их качественное согласие. В [11,12] исследуются изменения форм рентгеновских эмиссионных полос в ряду соединений  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Действительно, при переходе от  $YBa_2Cu_3O_7$  к  $YBa_2Cu_3O_6$  экспериментальные  $CuL_{\alpha}$ -спектры заметно сужаются. По данным работы [11], полуширина  $CuL_{\alpha}$ -спектра уменьшается примерно на 1.1 eV. Согласно нашим расчетам, ширина  $CuL_{\alpha}$ -спектра уменьшается не так сильно, как в эксперименте. Тем не менее качественное совпадение поведения спектров свидетельствует об ослаблении влияния  $d$ -зоны на  $p$ -расстояния.

В [12] показано, что интенсивность второго максимума при уменьшении содержания кислорода в экспериментальных  $OK_{\alpha}$ -спектрах увеличивается, а расщепление  $p$ -зоны заметно уменьшается. Экспериментальные данные, полученные в этой работе, позволяют также сделать вывод о том, что состояния, связанные с наличием цепочечного кисло-

рода  $O^{(1)}$ , вносят вклады в плотность состояний непосредственно на уровне Ферми и, возможно, по этой причине играют ключевую роль в создании сверхпроводящих свойств.

Таким образом, изменение формы эмиссионных  $OK_{\alpha}$ - и  $CuL_{\alpha}$ - полос и уменьшение расщепления  $p$ -состояний при переходе от  $YBa_2Cu_3O_7$  к  $YBa_2Cu_3O_6$  подтверждают резонансный характер взаимодействия  $d$ - и  $p$ -состояний.

### Список литературы

- [1] Wu M.K., Aschburn J.R., Torng S.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.O., Chu C.W. Phys. Rev. Lett. **58**, 9, 908 (1987).
- [2] Дубровский О.И., Курганский С.И., Домашевская Э.П. СФХТ **3**, 8, 1915 (1990).
- [3] Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W., Hinks D.G., Jorgensen J.D., Grace J.D., Schuller I.K., Serge C.U., Zhang K. Appl. Phys. Lett. **51**, 1, 57 (1987).
- [4] Kamaras K., Porter C.D., Doss M.G., Herr S.L., Tanner D.B., Bonn D.A., Greedan J.E., Reilly A.H., Stager C.V., Timusk T. // Phys. Rev. Lett. **59**, 8, 919 (1987).
- [5] Krakauer H., Pasternak M., Freeman A.J. Phys. Rev. **B19**, 4, 1706 (1979).
- [6] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Can. J. Phys. **80**, 8, 1200 (1980).
- [7] Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I., Domashevskaya E.P. Phys. Stat. Sol. (b) **129**, 1, 293 (1985).
- [8] Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М. (1982), 376 с.
- [9] Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев (1974), 384 с.
- [10] Redinger J., Freeman A.J., Yu J., Massida S. Phys. Lett. A **124**, 469 (1987).
- [11] Mariot J.-M., Barnole V., Hague C.F., Frey T., Siegmann S., Guntherodt H.-J. J. Less-Comm. Met. **164** & **165**, 1209 (1990).
- [12] Немошкаленко В.В., Уваров В.Н., Ерещенко А.А., Толпыго С.К., Стародуб В.А., Оболенский М.А., Жалко-Титаренко А.В., Шелудченко Л.М. СФХТ **3**, 5, 858 (1990).