

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© *Е.Р.Лукачев, С.И.Курганский, О.И.Дубровский*

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия
(Поступила в Редакцию 6 февраля 1996 г.)

Теоретические фотоэлектронные спектры валентной зоны $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, усредненные по углам вылета фотоэлектронов, получены на основе результатов расчета энергетической зонной структуры тонких пленок. Интерпретированы основные структурные особенности экспериментальных спектров при различных энергиях возбуждающих фотонов. Учет наличия поверхности привел к качественному совпадению теоретических спектров с экспериментальными.

Высокотемпературные сверхпроводники на основе висмута-стронция, имеющие достаточно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние, пока остаются малоизученными как теоретическими, так и экспериментальными методами. Фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов исследования электронной структуры твердых тел. Сравнение теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными, с одной стороны, является хорошей проверкой для сделанных в ходе расчета предположений, а с другой — служит основой для надежной интерпретации экспериментальных результатов. Экспериментальные фотоэлектронные спектры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ были получены в [1-4]. К сожалению, для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ в литературе имеется единственный экспериментальный спектр [2] только для одного значения энергии фотонов, что не позволяет в полной мере сопоставить эксперимент с проведенными нами расчетами. Теоретические спектры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, ранее не вычислялись, а расчет спектров $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ был проведен в [5], причем расхождение с экспериментом, как отмечалось в [1], значительно: вычисленные спектры смещены относительно экспериментальных более чем на 2 eV, имеются существенные расхождения и в структуре спектров. В [5] были использованы результаты зонного расчета для объемного кристалла, проведенного в [6] методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с полным потенциалом. Существенное расхождение рассчитанных спектров с экспериментальными в [5] объяснялось пренебрежением многоэлектронными эффектами. В работе

[1] авторы предполагают, что одноэлектронная теория вообще неприменима к рассматриваемому классу материалов. Возможно, однако, что истинная причина отмеченных расхождений заключается главным образом в том, что экспериментальные фотоэлектронные спектры сопоставляются с теоретическими данными, полученными на основе зонного расчета объемного кристалла. Хорошо известно, что фотоэлектронная спектроскопия является поверхностно-чувствительным методом: при рассматриваемых фотонных энергиях регистрируются фотоэлектроны, испущенные тонкими приповерхностными слоями. С этой точки зрения нам представляется более корректным в вычислениях фотоэлектронных спектров исходить из плотностей состояний, полученных в результате расчетов электронного строения тонких пленок. Поэтому в данной работе мы использовали плотности состояний в тонких пленках, полученные нами ранее [7] пленочным методом ЛППВ в приближении функционала локальной плотности.

При расчете спектров мы использовали метод, основанный на учете только однократного рассеяния в конечном состоянии [8,9]. При этом интенсивность потока фотоэлектронов дается формулой

$$I(E, h\nu) \sim \sum_{s,l} \sigma_l^s(E, h\nu) n_{sl}(E), \quad (1)$$

где σ_l^s — сечения фотоионизации, n_{sl} — локальные парциальные плотности состояний, s — индекс, обозначающий сорт атома. Сечения фотоионизации в используемом нами методе определяются выражением

$$\sigma_l^s = \sum_{l'} (2l' + 1) \begin{bmatrix} l' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^2 \left| \int_0^{r_s} R_{l'}^s(r, E + h\nu) \frac{dV^s(r)}{dr} Z_l^s(r, E) r^2 dr \right|^2$$

$$l' = l \pm 1, \quad (2)$$

где r_s — радиус muffin-tin-сферы, R_l^s и Z_l^s — регулярные нормированные решения радиального уравнения Шредингера для конечного и начального состояний, $V^s(r)$ — одноэлектронный пленочный потенциал, $\begin{bmatrix} l' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ — $3j$ -символы Вигнера. Из формулы (1) видно, что фотоэлектронные спектры будут отображать начальную плотность состояний.

Энергию фотонов мы выбрали в соответствии с типичными экспериментальными значениями: 21.2 eV (HeI), 40.8 eV (HeII), 80 и 120 eV (мягкое рентгеновское излучение), 1253.6 eV (Mg-K α). Для учета того, что фотодырки имеют конечное время жизни и, следовательно, неопределенность в энергии, вычисленные спектры были подвергнуты свертке с функцией Лоренца с зависящей от энергии полушириной. Полуширина этого лоренциана равна нулю при энергии Ферми и возрастает с ростом энергии связи линейно, как $0.2(E_f - E)$ [5]. Помимо уширения, обусловленного конечным временем жизни фотодырок, вычисленные спектры были также размыты дисперсионной кривой для учета энергетического разрешения спектрометра. Полуширина этого

коэффициента была выбрана в соответствии с типичными экспериментальными данными равной 0.9eV для энергии фотонов 1253.6eV и 0.5eV для остальных энергий.

Полученные спектры для пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ представлены на рис. 1, а для пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ — на рис. 2. Основной вклад в интенсивность вносят $O\ p$ - и $\text{Cu}\ d$ -состояния. Для фотонов высокой энергии $\text{Cu}\ d$ -сечение фотоионизации много больше, чем $O\ p$ -сечения, поэтому спектры отражают почти исключительно $\text{Cu}\ d$ -состояния. С уменьшением энергии фотонов отношение $O\ p$ -сечений фотоионизации к $\text{Cu}\ d$ -сечению растет, следовательно, в особенностях спектра все более существенным становится вклад $O\ p$ -состояний. В рассматриваемых нами соединениях имеются три кристаллографические неэквивалентных кислородных положения: одно — в CuO_2 -плоскостях (обозначается $O^{(1)}$), другое — в BiO -плоскостях ($O^{(2)}$) и третье — в SrO -плоскостях ($O^{(3)}$). Отметим, что в результате сильного взаимодействия между $\text{Cu}\ d$ - и $O^{(1)}\ p$ — электронами плотность состояний атомов $O^{(1)}$ расщеплена на две компоненты [5,7].

Для пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ при энергии квантов 21.2eV главный максимум определяется вкладами всех $O\ p$ -состояний, а при энергии 40.8eV — вкладами $\text{Cu}\ d$ -состояний и всех $O\ p$ -состояний. При этих энергиях квантов в побочный максимум существенный вклад вносят $O^{(1)}\ p$ -состояния. Одного взаимодействия между d -электронами меди и p -электронами атомов $O^{(3)}$ соседнего слоя SrO приводит к некоторому расщеплению плотности p -состояний атомов $O^{(3)}$, поэтому они также вносят вклад в побочный максимум этих спектров. Наплыв в правой части спектров при низких энергиях фотонов определяется $O^{(2)}\ p$ -состояниями. При более высоких энергиях квантов роль p -состояний кислорода уменьшается, поэтому этот наплыв исчезает. Для энергии квантов 80eV основной вклад в главный максимум вносят $\text{Cu}\ d$ -состояния, а побочный максимум определяется $\text{Cu}\ d$ -, $O^{(1)}\ p$ - и $O^{(3)}$ -состояниями. При энергии квантов 120eV (а тем более 1253.6eV) спектр уже почти полностью определяется $\text{Cu}\ d$ -расстояниями.

Для пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ структура спектров остается примерно такой же, как и для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, но имеются и некоторые отличия. Поскольку в элементарной ячейке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ две CuO_2 -плоскости, а в ячейке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ — лишь одна, то относительный вес $O^{(1)}\ p$ - и $\text{Cu}\ d$ -состояний по сравнению с состояниями атомов $O^{(2)}$ и $O^{(3)}$ в пленке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ возрастает. При низких энергиях квантов в главный максимум вносят вклады все $O\ p$ - и $\text{Cu}\ d$ -состояния, но при энергии квантов 21.2eV самым значительным является вклад $O^{(1)}\ p$ -состояний, а при энергии 40.8eV — $\text{Cu}\ d$ -состояний. Побочный максимум и особенность в правой части спектра как при энергии квантов 21.2eV , так и при энергии 40.8eV определяются $O^{(1)}\ p$ -состояниями. При энергии 80eV основной вклад в главный максимум вносят $\text{Cu}\ d$ -состояния, а в побочный — $\text{Cu}\ d$ - и $O^{(1)}\ p$ -состояния. И так же как для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, спектр при энергиях квантов 120 и 1253eV отражает в основном $\text{Cu}\ d$ -состояния.

Как видно из рис. 1 и 2, вычисленные нами спектры показывают достаточно хорошее согласие с экспериментом как по общей структу-

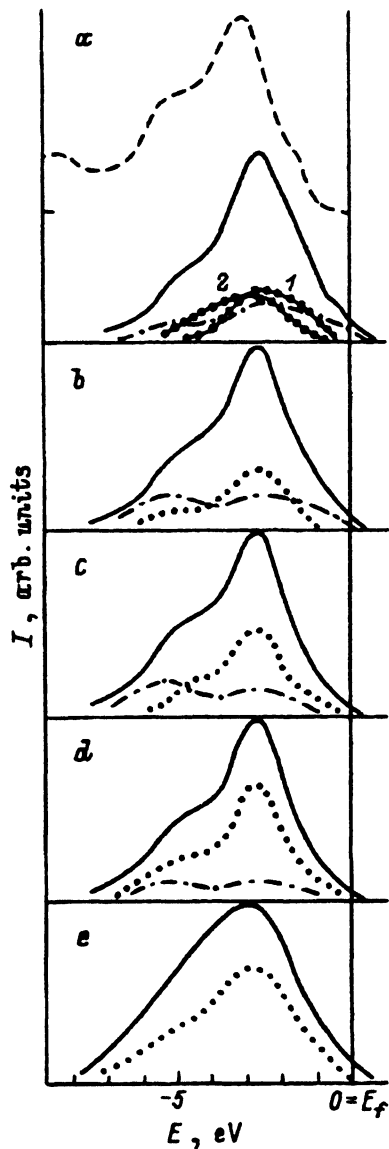


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ для различных энергий возбуждающих фотонов.

$h\nu$ (eV): a — 21.2, b — 40.8, c — 80, d — 120, e — 1253.6. Сплошные линии — теоретические спектры, точки — парциальные вклады Cu d -состояний, штрих-пунктирные линии — вклады $O^{(1)}$ p -состояний, штриховая линия — экспериментальный спектр [2], сплошные линии с точками — вклад $O^{(2)}$ p -состояний (1) и $O^{(3)}$ p -состояний (2).

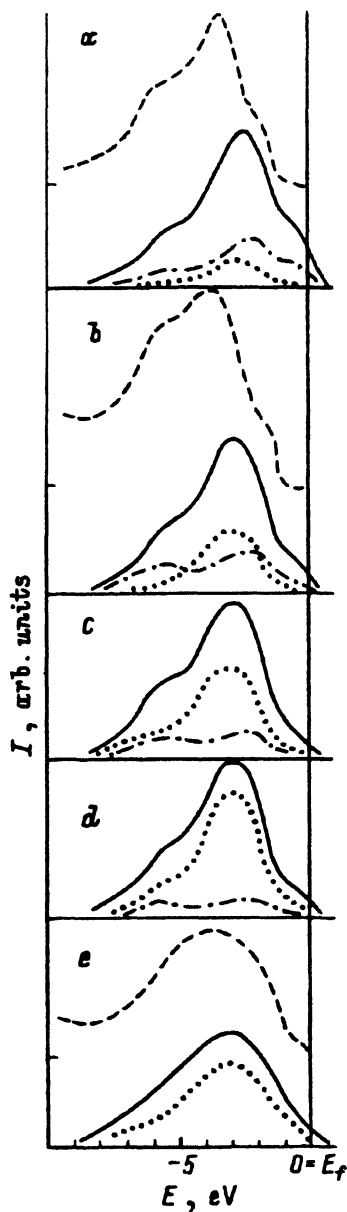


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ для различных энергий возбуждающих фотонов.

$h\nu$ (eV): a — 21.2, b — 40.8, c — 80, d — 120, e — 1253.6. Сплошные линии — теоретические спектры, точки — парциальные вклады Cu d -состояний, штрих-пунктирные линии — вклады $O^{(1)}$ p -состояний, штриховые линии — экспериментальные спектры [1].

ре спектров, так и по положению их особенностей. Это доказывает, что учет наличия поверхности значительно улучшает совпадение теории с экспериментом. Таким образом, можно утверждать, что для рассматриваемого класса материалов можно применять одноэлектронную теорию. Влияние многоэлектронных эффектов здесь учитывается через уширение спектров в результате конечности времени жизни фотодырок. Такой учет многоэлектронных эффектов является, конечно, достаточно грубым приближением, и для дальнейшего улучшения совпадения с экспериментом требуется их учет в самой теории.

Список литературы

- [1] Fujimori A., Takekawa S., Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Ono A., Takahashi T., Okabe Y., Katayama-Yoshida H. *Phys. Rev.* **B39**, 4, 2255 (1989).
- [2] Fujimori A., Tokura Y., Eisaki H., Takagi H., Uchida S., Sato M. *Phys. Rev.* **B40**, 10, 7303 (1989).
- [3] Shen Z.-X., Lindberg P.A.P., Spiser W.E., Eom C.B., Geballe T.H. *Phys. Rev.* **B38**, 10, 7152 (1988).
- [4] Shen Z.-X., Lindberg P.A.P., Wells B.O., Mitzi D.B., Lindau I., Spicer W.E., Kapitulnik A. *Phys. Rev.* **B38**, 16B, 11820 (1988).
- [5] Marksteiner P., Massidda S., Yu J., Freeman A.J., Redinger J. *Phys. Rev.* **B38**, 7, 5098 (1988).
- [6] Massidda S., Yu J., Freeman A.J. *Physica C* **152**, 3, 251 (1988).
- [7] Дубровский О.И., Курганский С.И., Максимова Е.И. СФХТ, принято в печать (1996).
- [8] Winter H., Durham P.J., Stocks G.M. *J. Phys.* **F14**, 1047 (1984).
- [9] Redinger J., Marksteiner P., Weinberger P. *Z. Phys.* **B63**, 3, 321 (1986).