

## Фотоэлектронные спектры тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

© Е.Р. Лихачев, С.И. Курганский, О.И. Дубровский, А.М. Бугаков

Воронежский государственный университет, 394693 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 16 июля 1996 г.)

На основе результатов расчета энергетической зонной структуры тонких пленок получены теоретические фотоэлектронные спектры валентной зоны соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  для  $\delta = 0$  и 1 при различных энергиях возбуждающих фотонов, усредненные по углам вылета фотоэлектронов. Основные структурные особенности спектров определяются  $\alpha$ -состояниями атомов меди, а изменение формы спектров с ростом энергии фотонов связано с относительным уменьшением вклада  $p$ -состояний атомов кислорода. Для пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  отмечается повышение плотности  $d$ -состояний около уровня Ферми по сравнению с пленками  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Для того чтобы понять механизм высокотемпературной сверхпроводимости, необходимо по возможности полнее изучить электронную структуру соединений, для которых наблюдается это явление. Однако теоретический расчет зонной структуры требует проверки. Одним из самых эффективных методов для этого является фотоэлектронная спектроскопия, поскольку фотоэлектронные спектры определяются плотностью электронных состояний (ПЭС) в валентной зоне. Сравнение теоретически рассчитанных фотоэлектронных спектров с экспериментальными позволяет проверить правильность зонного расчета, так как ошибки в ПЭС будут отражены в спектрах. Наконец, прямой расчет фотоэлектронных спектров может служить основой для надежной интерпретации экспериментально наблюдаемых результатов.

Хотя соединение состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является одним из наиболее изученных среди всех высокотемпературных сверхпроводников, хорошего совпадения между теоретическими и экспериментальными фотоэлектронными спектрами пока не получено. Экспериментальные фотоэлектронные спектры валентной зоны соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  были получены в [1–4], а теоретические для  $\delta = 0$  — в [5]. Во всех работах [1–5] отмечается значительное расхождение между теорией и экспериментом как в структуре спектров, так и в положении основных структурных особенностей.

В [5] при вычислении спектров были использованы результаты зонного расчета для объемного кристалла, что по нашему мнению [6], и обуславливает расхождение между теоретическими и экспериментальными спектрами, так как фотоэлектронная спектроскопия при возбуждении ультрафиолетовым и мягким рентгеновским излучением является поверхностно-чувствительным методом [7]. Чтобы учесть наличие поверхности, в настоящей работе вычисления фотоэлектронных спектров мы использовали ПЭС для монослоев пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $\delta = 0$  и 1, полученные в [8] нами пленочным методом линеаризованных присоединенных плоских волн в приближении функционала локальной плотности.

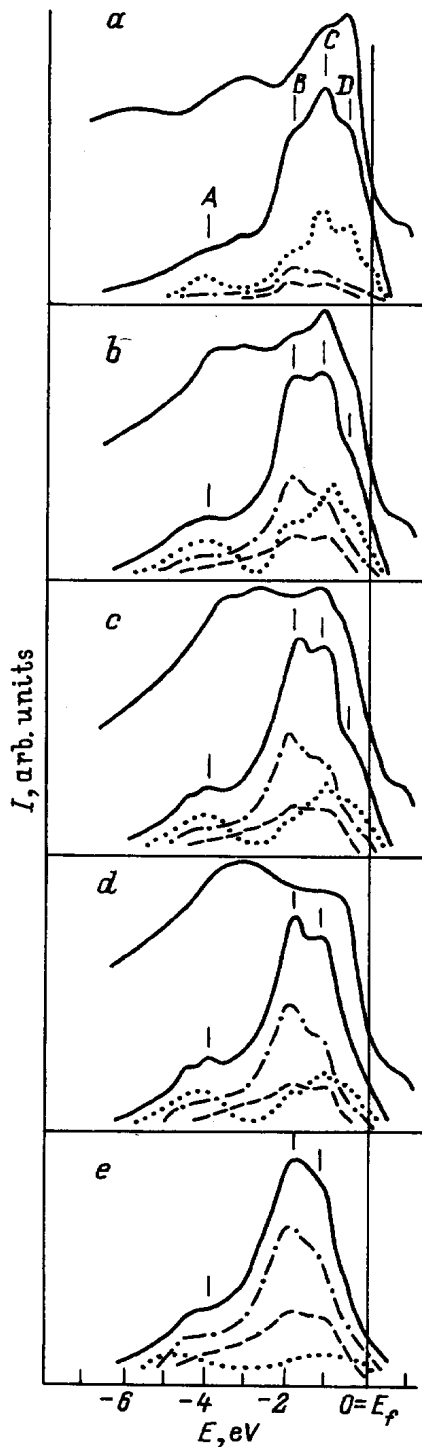
Мы пренебрегаем всеми многоэлектронными эффектами. При расчете спектров нами использовался метод, основанный на учете только однократного рассеяния в конечном состоянии [9], т.е. на предположении, что выбитые фотоэлектроны свободно перемещаются сквозь кристалл. Такое приближение позволяет выполнить угловое интегрирование потока и, следовательно, провести анализ спектров в членах ПЭС. При этом интенсивность, проинтегрированная по углам вылета фотоэлектронов, дается как сумма локальных парциальных ПЭС  $n_{sl}$  с весами, определяемыми сечениями фотоионизации  $\sigma_l^s$ ,

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

где  $s$  — индекс, обозначающий сорт атома,  $l$  — орбитальное квантовое число.

Энергию возбуждающих фотонов  $h\nu$  мы выбрали в соответствии с типичными экспериментальными значениями: 21.2 eV (HeI), 40.8 eV (HeII), 50, 70 и 180 eV (мягкое рентгеновское излучение). Вычисленные спектры были подвергнуты свертке с функцией Лоренца с зависящей от энергии полушириной [6] для учета того, что фотодырки имеют конечное время жизни, и размыты дисперсионной кривой для учета энергетического разрешения спектрометра. Полуширина гауссиана в соответствии с типичным экспериментальным разрешением спектрометра была выбрана равной 0.3 eV для энергии фотонов 180 eV и 0.2 eV для остальных фотонных энергий.

Вычисленные фотоэлектронные спектры валентной зоны тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  приведены на рис. 1. В структуре спектров выделяются четыре особенности, обозначенные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ . При энергии фотонов 21.2 eV все атомы вносят вклад в спектр. При этом структура спектра определяется в основном  $p$ -состояниями атомов кислорода, а  $d$ -состояния атомов меди при данной энергии квантов вследствие относительной малости сечений фотоионизации на структуру практически не влияют, хотя и вносят заметный вклад в особенности  $B$  и  $C$ . Также в спектре



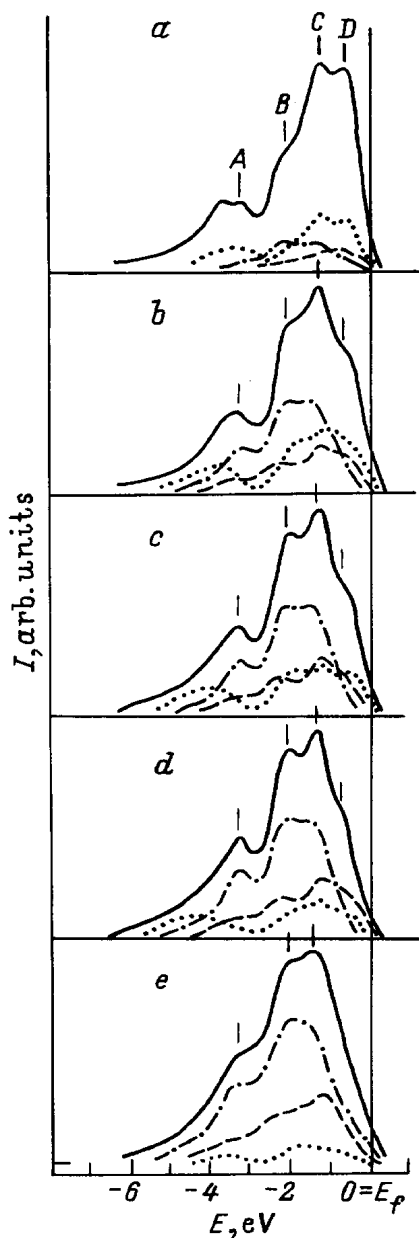
**Рис. 1.** Теоретические фотоэлектронные спектры пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  для различных энергий возбуждающих фотонов.  $h\nu$  (eV): *a* — 21.2, *b* — 40.8, *c* — 50, *d* — 70, *e* — 180. Сплошные линии — полные спектры, штриховые линии — парциальные вклады  $\text{Cu}^{(1)}$  *d*-состояний, штрихпунктирные линии — вклады  $\text{Cu}^{(2)}$  *d*-состояний, точки — вклады *Op*-состояний. Для сравнения в верхней части рисунков сплошной линией приведены экспериментальные фотоэлектронные спектры [4], совмещенные с теоретическими по положению особенностей при энергии квантов 21.2 eV.

присутствуют вклады *d*-состояний атомов Y и Ba. Несмотря на то что ПЭС иттрия и бария в валентной зоне малы, вклады этих атомов в спектр значительны, так как их сечения фотоионизации превосходят сечения других атомов. При повышении фотонной энергии сечения фотоионизации атомов кислорода и, особенно, меди растут значительно быстрее, чем сечения атомов Y и Ba. Уже при энергии квантов 40.8 eV *Cud*- и *Op*-сечения превышают сечения иттрия и бария, поэтому вклады Y и Ba в спектр становятся пренебрежимо малыми. При этой энергии сечения атомов Cu и O еще сравнимы по величине, но с дальнейшим ростом энергии фотонов начинают доминировать *Cud*-сечения, а относительный вклад O *p*-состояний уменьшается. Для высоких фотонных энергий (180 eV и выше) спектр определяется только *Cud*-состояниями. Поэтому с дальнейшим ростом энергии форма спектра изменяется почти исключительно за счет ухудшения энергетического разрешения спектрометра и увеличения ширины линии возбуждающего излучения.

Особенность *A* при энергиях квантов 40.8, 50 и 70 eV определяется *Op*-состояниями, но в нее вносят вклад и  $\text{Cu}^{(2)}$  *d*-состояния (напомним, что в элементарной ячейке имеются два кристаллографически неэквивалентных положения атомов меди:  $\text{Cu}^{(1)}$  — в линейных Cu—O-цепочках и  $\text{Cu}^{(2)}$  — в плоскостях  $\text{CuO}_2$ ). Также *Op*-состояния обуславливают и особенность *D*, которая при энергии фотонов 70 eV и выше сглаживается, так как относительный вклад состояний атомов кислорода с ростом фотонной энергии уменьшается. Здесь следует отметить, что в результате сильного взаимодействия между *d*-состояниями атомов меди и *p*-состояниями атомов кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди, плотность *Op*-состояний расщепляется [8]. Это хорошо отражается в парциальном спектре атомов кислорода, вносящих существенный вклад в крайние особенности *A* и *D*.

Максимум *B* при фотонных энергиях 40.8 eV и выше обусловлен главным образом *d*-состояниями атомов меди, а особенность *C* определяется не только *Cud*-, но и *Op*-состояниями, поэтому ее интенсивность по сравнению с интенсивностью особенности *B* убывает с ростом энергии фотонов до тех пор, пока вклад *p*-состояний атомов кислорода в особенность *C* не станет пренебрежимо малым, после чего отношение между интенсивностями этих особенностей сохраняется.

Фотоэлектронные спектры, вычисленные для пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (кислородные вакансии расположены в слоях, образованных линейными медно-кислородными цепочками), представлены на рис. 2. По сравнению со спектрами для пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  положительные особенности почти не изменяются, хотя можно отметить смещение максимума *A* на 0.5 eV к уровню Ферми и небольшое (на  $\sim 0.1$  eV) удаление особенности *D* от  $E_F$ , т. е. для пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  спектры



**Рис. 2.** Теоретические фотоэлектронные спектры пленки  $YBa_2Cu_3O_6$  для различных энергий возбуждающих фотонов.  $h\nu$  (eV): *a* — 21.2, *b* — 40.8, *c* — 50, *d* — 70, *e* — 180. Сплошные линии — полные спектры, штриховые линии — парциальные вклады  $Cu^{(1)}d$ -состояний, штрихпунктирные линии — вклады  $Cu^{(2)}d$ -состояний, точки — вклады  $Op$ -состояний.

несколько уже. В то же время перераспределение интенсивностей максимумов достаточно существенно. Это перераспределение (ср. рис. 1 и 2) обусловлено прежде всего изменениями в парциальных спектрах атомов меди. Понижается интенсивность максимумов, соответствующих особенностям *B* полного спектра, как в парциальном спектре  $Cu^{(2)}d$ -состояний, так и в спектре  $Cu^{(1)}d$ -состояний. В последнем также

существенно повышается интенсивность максимума, соответствующего особенностям *C* полного спектра. В результате, если для пленки  $YBa_2Cu_3O_7$  доминирующей являлась особенность *B*, то для пленки  $YBa_2Cu_3O_6$  уже доминирует особенность *C*. Кроме того,  $Cu^{(1)}d$ -состояния вносят заметный вклад в ближайшую к уровню Ферми особенность *D*, в результате чего эта особенность в пленке  $YBa_2Cu_3O_6$  имеет существенно большую интенсивность и по физическим причинам не исчезает с ростом энергии фотонов. Ее исчезновение при энергии квантов 180 eV целиком и полностью обусловлено ухудшением разрешения спектрометра с 0.2 до 0.3 eV и соответственно "замыванием" этой особенности. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для пленки  $YBa_2Cu_3O_6$  возрастает плотность *d*-состояний около уровня Ферми. Помимо этого в парциальном спектре атомов кислорода для пленки  $YBa_2Cu_3O_6$  (по сравнению с  $YBa_2Cu_3O_7$ ) наблюдается понижение интенсивности максимумов, соответствующих особенностям *C* и *D* полного спектра, и смещение особенности *D* в направлении от уровня Ферми, что указывает на уменьшение в прифермиевской области плотности *p*-состояний кислорода. Также следует отметить, что в связи с перераспределением интенсивности и уменьшением вклада  $Op$ -состояний относительно  $Cud$ -состояний с ростом энергии фотонов форма спектров претерпевает существенно меньшие изменения, чем для пленки  $YBa_2Cu_3O_7$  (при энергии квантов 180 eV форма спектров изменяется из-за уменьшения энергетического разрешения).

Вычисленные нами фотоэлектронные спектры при низких энергиях возбуждающих фотонов достаточно хорошо согласуются с экспериментом [4] как по общей структуре спектров, так и по положению их особенностей (рис. 1). Отмеченное выше сужение спектров при переходе от пленок с  $\delta = 0$  к пленкам с  $\delta = 1$  и происходящее при этом перераспределение интенсивностей основных структурных особенностей наблюдаются и в экспериментальных спектрах работы [4], в которой проведено такое сравнение для единственной энергии квантов (50 eV). Кроме того, вычисленные нами спектры отражают относительное изменение основных структурных особенностей с ростом энергии возбуждающих фотонов, отмечаемое во всех экспериментальных работах. Ухудшение совпадения рассчитанных нами спектров с экспериментальными при возрастании энергии возбуждающих фотонов обусловлено тем, что при высоких фотонных энергиях влияние поверхности ослабляется, так как повышение энергии квантов приводит к увеличению глубины выхода фотоэлектронов. Для дальнейшего улучшения совпадения теории и эксперимента необходимо кроме учета наличия поверхности более полно учесть и объемные свойства кристалла, т.е. увеличить число слоев в рассчитываемой пленке. Таким образом, можно утверждать, что причина отмечавшегося ранее несоответствия теоретических и

экспериментальных фотоэлектронных спектров для рассматриваемого класса материалов заключается не только в пренебрежении многоэлектронными эффектами. При расчете ПЭС, используемых для вычисления спектров, нужно принимать во внимание поверхностные эффекты.

## Список литературы

- [1] P.J. Johnson, S.L. Qiu, L. Jiang, M.W. Ruckman, M. Strongin, S.L. Hulbert, R.F. Garrett, B. Sinkovic, N.V. Smith, R.J. Cava, C.S. Jee, D. Nichols, E. Kaczanowicz, R.E. Salomon, J.E. Crow. *Phys. Rev.* **B35**, 16, 8811 (1987).
- [2] T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda, S. Shamoto, M. Sato. *Phys. Rev.* **B36**, 10, 5686 (1987).
- [3] A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida. *Solid State Commun.* **63**, 9, 857 (1987).
- [4] A.J. Arko, R.S. List, R.J. Bartlett, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson, C.G. Olson, A.-B. Yang, R. Liu, C. Gu, B.W. Veal, J.Z. Liu, A.P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, J.C. Campuzano, J.E. Schirber, N.D. Shinn. *Phys. Rev.* **B40**, 4, 2268 (1989).
- [5] J. Redinger, A.J. Freeman, J. Yu, S. Massidda. *Phys. Lett.* **A124**, 8, 469 (1987).
- [6] Е.Р. Лихачев, С.И. Курганский, О.И. Дубровский. ФТТ. В печати.
- [7] К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хармин, Я. Хедман, Г. Йоханссон. Т. Бергмарк, С. Карлссон, И. Линдгрэн, Б. Линдберг. *Электронная спектроскопия*. М. (1971). 348 с.
- [8] О.И. Дубровский, С.И. Курганский, Э.П. Домашевская. *СФХТ* **6**, 3, 522 (1993).
- [9] J. Redinger, P. Marksteiner, P. Weinberger. *Z. Phys.* **B63**, 3, 321 (1986).