Физика низких температур, 1995, т. 21, № 7, с. 748–751 УДК 538.915

Электронная структура тонких пленок $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1, 2$)

О. И. Дубровский, С. И. Курганский, Е. И. Максимова, А. Ю. Щекотов

Воронежский государственный университет, Россия, 394693, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Статья поступила в редакцию 22 ноября 1994 г., после переработки 14 февраля 1995 г.

С помощью метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитан энергетический спектр электронов в тонких пленках $Tl_2Ba_2CuO_6$ и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. На основании результатов зонного расчета для каждой пленки вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний, а также проведен теоретический расчет рентгеновских эмиссионных OK_α- и CuL_α-спектров. Обсуждается зависимость электронной структуры и рентгеновских эмиссионных спектров от количества слоев CuO_2 в элементарной ячейке пленок.

За допомогою методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль розраховано енергетичний спектр електронів в тонких плівках $Tl_2Ba_2CuO_6$ та $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. На підставі результатів зонного розрахунку для кожної плівки обчислено повні і локальні парціальні густини електронних станів, а також зроблено теоретичний розрахунок рентгенівських емісійних OK_α- та CuL_α-спектрів. Обговорюється залежність електронної структури і рентгенівських емісійних спектрів від кількості шарів CuO_2 в елементарній комірці плівок.

За время, прошедшее после открытия в 1986 г. явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в сложных металлооксидах, интерес к всестороннему исследованию физико-химических свойств этих материалов не ослабел. Особая роль при выяснении природы и механизма сверхпроводимости в этих соединениях принадлежит исследованию их электронного строения. Пожалуй, наименее изученными с этой точки зрения являются Tl-содержащие ВТСП и особенно их тонкие пленки, несмотря на то что именно в системе Tl–Ba–Ca–Cu–O наблюдаются наиболее высокие температуры сверхпроводящего перехода T_c. При этом T_c возрастает с увеличением числа медь-кислородных слоев в элементарной ячейке соединения.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование электронной структуры пленок ВТСП системы Tl–Ba–Ca–Cu–O и анализ ее зависимости от количества медь-кислородных слоев, приходящихся на элементарную ячейку. В качестве объекта исследования выбраны моноячеечные пленки $Tl_2Ba_2CuO_6$ (2201) и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (2212). Поскольку оба вида пленок симметричны относительно плоскости центрального слоя ($z = 0$), далее будем рассматривать только неэквивалентные (расположенные в верхней половине пленки) позиции атомов в элементарной ячейке. Их координаты, согласно данным рентгенографического анализа [1,2], приведены в табл. 1.

Отметим, что из-за тетрагональности элементарной ячейки эквивалентными оказываются также позиции атомов кислорода $O^{(1)}$ и $O^{(2)}$. Поэтому в дальнейшем для этих атомов будем приводить только одну спектральную характеристику, используя обозначение $O^{(1,2)}$.

Таблица 1

Координаты неэквивалентных атомов в элементарной ячейке пленок $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1, 2$) в единицах параметров тетрагональной решетки $a = b = 3{,}866$ Å, $c = 23{,}24$ Å [1] для $n = 1$ и $a = b = 3{,}855$ Å, $c = 29{,}32$ Å [2] для $n = 2$

Атом	x, y, z	
	$Tl_2Ba_2CuO_6$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$
Tl	0; 0; 0,20265	0; 0; 0,2136
Ba	0,5; 0,5; 0,0830	0,5; 0,5; 0,1218
Ca	—	0,5; 0,5; 0
Cu	0; 0; 0	0; 0; 0,0540
$O^{(1)}$	0,5; 0; 0	0,5; 0; 0,0531
$O^{(2)}$	0; 0,5; 0	0; 0,5; 0,0531
$O^{(3)}$	0; 0; 0,1168	0; 0; 0,1461
$O^{(4)}$	0,5; 0,5; 0,2111	0,5; 0,5; 0,2185

Для расчета зонной структуры пленок использовался пленочный метод линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [3]. Базисный набор состоял из 460 ЛППВ для пленки 2201 и 500 ЛППВ для пленки 2212. Зонная структура рассчитана в 25-ти равномерно распределенных в двумерной зоне Бриллюэна (ДЗБ) точках k. При вы-

© О. И. Дубровский, С. И. Курганский, Е. И. Максимова, А. Ю. Щекотов, 1995

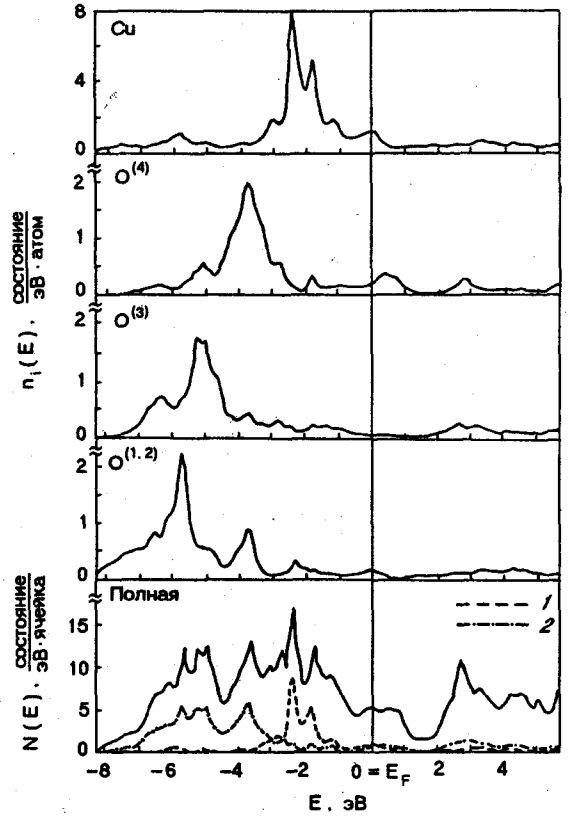

Рис. 1. **Полная и локальные ПЭС атомов меди и кислорода в пленке $Tl_2Ba_2CuO_6$. Показаны вклады в полную ПЭС от атомов меди (кривая *1*) и кислорода (кривая *2*).**

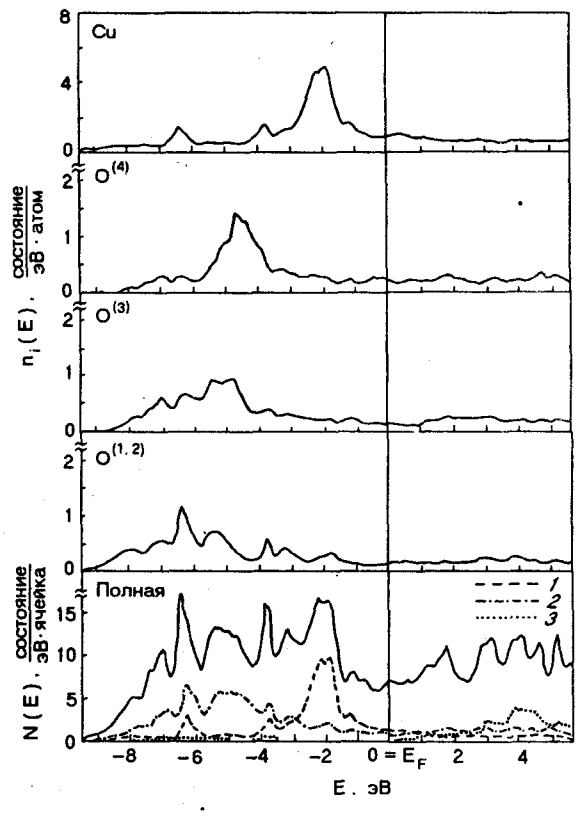

Рис. 2. Полная и локальные ПЭС атомов меди и кислорода в пленке $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. Показаны вклады в полную ПЭС от атомов меди (кривая *1*), кислорода (кривая *2*) и кальция (кривая *3*).

числении спектральных характеристик на основе расчета энергетических зон для интегрирования по ДЗБ использовался комбинированный метод треугольников [4]. Были определены полная и локальные (полные и парциальные) плотности электронных состояний (ПЭС) для всех неэквивалентных атомов в элементарной ячейке исследуемых пленок.

На рис. 1, 2 представлены полные и локальные ПЭС атомов Cu и O, как и в пленках 2:1:4 [5] и 1:2:3 [6], вносящих определяющий вклад в формирование валентной зоны. Отметим, что ПЭС атомов Cu и O на 90–95% сформированы соответственно *d*- и *p*-состояниями, поэтому в масштабе рисунков локальные полные ПЭС Cu и O практически совпадают с парциальными *d*-ПЭС меди и *p*-ПЭС кислорода.

Ширина валентной зоны составила 8,3 эВ для пленки 2201 и 9,4 эВ для пленки 2212, что оказалось на 0,8–1,9 эВ больше, чем в расчетах объемных ВТСП того же состава [7,8]. Из рис. 1, 2 видно, что в обеих пленках максимальный пик в 3*d*-ПЭС атомов меди расположен выше по энергии, чем максимумы в 2*p*-ПЭС атомов кислорода. Отметим, что такое взаимное расположение особенностей в ПЭС атомов меди и кислорода в пленках в целом оказалось подобным ПЭС в объемных кристаллах [7,8], чего нельзя сказать о взаимном расположении ПЭС атомов кислорода, находящихся в различных кристаллографических позициях. В расчете для объемного кристалла $Tl_2Ba_2CuO_6$ [7] центры тяжести ПЭС атомов $O^{(3)}$ и $O^{(4)}$ совпадают, а кривая ПЭС атомов $O^{(1,2)}$ расположена в ~ 2 эВ выше по энергии. Аналогичная ситуация наблюдается и в объемном $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ [8] — с той разницей, что центр тяжести ПЭС атомов $O^{(3)}$ оказался несколько выше, чем $O^{(4)}$ (на ~ 0,3 эВ), а смещение ПЭС $O^{(1,2)}$ относительно $O^{(4)}$ составило ~ 1 эВ. Как видно из рис. 1, 2, в обеих пленках взаимное расположение ПЭС различных атомов кислорода отличается от объемного, что обусловлено следующими причинами. Поскольку электрон вблизи поверхности находится в более мелкой потенциальной яме, чем внутри пленки или в кристалле, спектральные особенности для электронов, локализованных в приповерхностных слоях, сдвигаются в сторону больших энергий на величину до 3 эВ [9]. Такой сдвиг, по-видимому, и наблюдается для ПЭС атомов $O^{(4)}$, расположенных на поверхности пленки, и в мень-

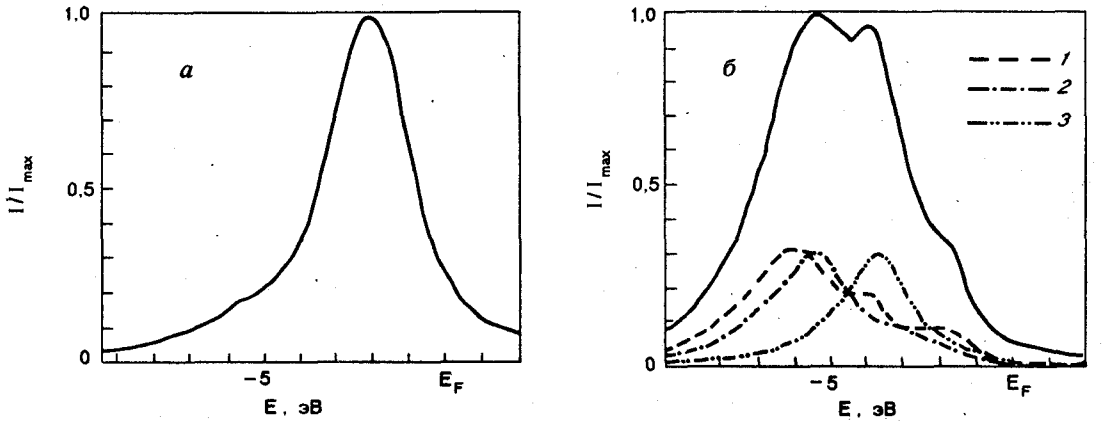

Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры CuL_α (*а*) и OK_α (*б*) пленки $Tl_2Ba_2CuO_6$. Показаны вклады в OK_α-спектр от атомов $O^{(1,2)}$ (кривая *1*), $O^{(3)}$ (кривая *2*), $O^{(4)}$ (кривая *3*).

шей степени для атомов $O^{(3)}$, расположенных в слое, следующем за поверхностным. Этим же, на наш взгляд, объясняется и отмеченное выше уширение валентной полосы в пленке по сравнению с объемным кристаллом.

В структуре пленки 2212 по сравнению с 2201 имеется дополнительный слой атомов Са и еще один слой CuO_2. Локальные ПЭС атомов меди и кислорода в пленке 2212 имеют сходное с пленкой 2201 энергетическое положение основных структурных особенностей, однако последние становятся существенно менее выраженными, что свидетельствует о большей делокализованности электронных состояний, связанных с Cu и O, т.е. об увеличении степени «металличности» слоев CuO_2 в пленке 2212. Как видно из рис. 2, атом Са, будучи сильно ионизованным, вносит незначительный вклад в формирование валентной зоны, а также в окрестности уровня Ферми (E_F), т.е. слой атомов Са является диэлектрическим, изолируя металлические слои CuO_2 друг от друга.

По методике, предложенной в работе [10], были рассчитаны и рентгеновские эмиссионные K_α-спектры кислорода и L_α-спектры меди в пленках 2201 (рис. 3) и 2212 (рис. 4). При учете уширения спектров использовалась функция Лоренца, при этом аппаратурное уширение принималось равным 0,6 эВ, уширение остовного уровня — 0,1 и 1,2 эВ для кислорода и меди соответственно, а уширение, связанное с конечным временем жизни дырки в валентной зоне, принято равным 1,7 эВ в пленке 2201 и 1,9 эВ в пленке 2212. Положение основных максимумов рассчитанных спектров приведено в табл. 2. Анализ данных на рис. 3, 4 и в табл. 2 позволяет сделать следующие заключения. Как и в пленках 1:2:3 [10], у OK_α-спектра имеется тонкая структура, а у CuL_α-спектра она отсутствует. Это обусловлено значительной шириной остов-

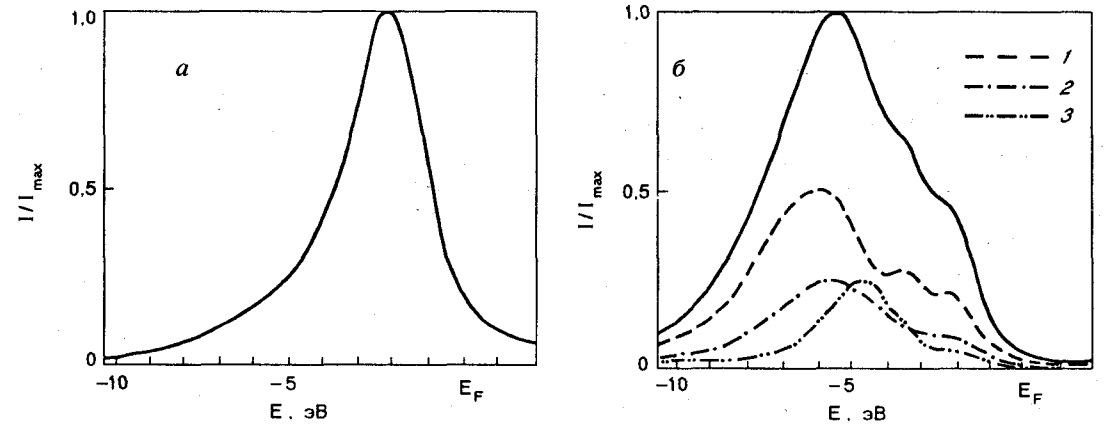

Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные спектры CuL_α (*а*) и OK_α (*б*) пленки $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. Показаны вклады в OK_α-спектр от атомов $O^{(1,2)}$ (кривая *1*), $O^{(3)}$ (кривая *2*), $O^{(4)}$ (кривая *3*).

ного $2p$-уровня меди (1,2 эВ) по сравнению с шириной остовного $1s$-уровня кислорода (0,1 эВ) [11].

Таблица 2

Энергетическое положение главных максимумов в OK_α- и CuL_α-спектрах пленок 2201 и 2212 (в эВ относительно E_F). Для сравнения приведены также данные для объемного кристалла 2212, взятые из работы [12]

Спектр	Пленка		Кристалл
	$Tl_2Ba_2CuO_6$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$
CuL_α	−2,1	−2,2	−2,1
$O^{(1,2)}K_\alpha$	−5,8	−5,9	−3,2; −6,1*
$O^{(3)}K_\alpha$	−5,1	−5,3	−3,6
$O^{(4)}K_\alpha$	−3,7	−4,5	−3,1

* В спектре $O^{(1)}K_\alpha$ объемного $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ наблюдаются два отчетливых максимума, центр тяжести спектра расположен при −4,9 эВ.

Форма и энергетическое положение CuL_α-спектра в пленках 2201 и 2212 практически совпадают. Энергетическое положение вкладов в OK_α-спектр от различных атомов кислорода в пленках 2201 и 2212 также почти одинаково. Форма же суммарного OK_α-спектра в обеих пленках различна: вместо второго выраженного максимума в пленке 2201 при энергии ~ −4 эВ в пленке 2212 в этой энергетической области имеется лишь наплыв. Причина такого различия заключается в следующем. Поскольку, как видно из рис. 3, 4, главный максимум в спектрах обусловлен атомами $O^{(1,2)}$, в пленке 2212 он гораздо более резко выражен из-за увеличения в два раза удельного веса вклада от этих атомов.

Отметим, что к настоящему времени опубликован лишь единственный расчет рентгеновских эмиссионных спектров (РЭС) объемного кристалла $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ [12], а какие-либо сведения об экспериментальных исследованиях РЭС таллиевых ВТСП отсутствуют вовсе. Мы надеемся, что отмеченные тенденции поведения РЭС атомов Cu и O при переходе от структуры 2201 к 2212 в дальнейшем найдут подтверждение в экспериментальных исследованиях.

Сравнивая OK_α- и CuL_α-спектры пленки 2212 со спектрами, рассчитанными в работе [12] для объемного $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, можно отметить совпадение энергетического положения максимумов CuL_α-полос в пленке и в кристалле. Максимумы же K_α-полос от различных атомов кислорода в пленке оказались смещенными на 1–1,5 эВ от E_F, что и привело к сдвигу суммарного OK_α-спектра вниз по энергии по сравнению с кристаллом. Взаимное расположение K_α-полос различных атомов кислорода согласуется с результатами работы [12], поскольку отмеченный выше сдвиг ПЭС атомов $O^{(3)}$ и $O^{(4)}$ в сторону больших энергий компенсируется аналогичным сдвигом остовного $1s$-уровня этих атомов.

Таким образом, основные спектральные характеристики пленок 2201 и 2212 подобны. Добавление слоя CuO_2 приводит к увеличению веса вкладов от атомов Cu и O в спектры и большей делокализации носителей в плоскостях CuO_2, в значительной мере обусловливающих возникновение сверхпроводимости.

1. C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Phys. Rev.* B38, 225 (1988).
2. M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Nature* 332, 420 (1988).
3. H. Krakauer, M. Posternak, and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* B19, 1706 (1979).
4. S. I. Kurganskii, O. I. Dubrovskii, and E. P. Domashevskaya, *Phys. Status Solidi* B129, 293 (1985).
5. О. И. Дубровский, С. И. Курганский, Э. П. Домашевская, *ФНТ* 15, 473 (1989).
6. О. И. Дубровский, С. И. Курганский, Э. П. Домашевская, *СФХТ* 6, 522 (1993).
7. D. R. Hamann and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* B38, 5138 (1988).
8. J. Yu, S. Massidda, and A. J. Freeman, *Physica* C152, 273 (1988).
9. О. И. Дубровский, С. И. Курганский, О. В. Фарберович, Э. П. Домашевская, *Поверхность* № 2, 28 (1988).
10. С. И. Курганский, М. А. Харченко, О. И. Дубровский, Э. П. Домашевская, *СФХТ* 7, 693 (1994).
11. М. А. Блохин, И. Г. Швейцер, *Рентгеноспектральный справочник*, Наука, Москва (1982).
12. P. Marksteiner, J. Yu, S. Massidda A. J. Freeman, J. Redinger, and P. Weinberger, *Phys. Rev.* B39, 2894 (1989).

The electronic structure of $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1, 2$) thin films

O. I. Dubrovskii, S. I. Kurganskii, E. I. Maksimova, and A. Yu. Shchyokotov

The electronic structure of $Tl_2Ba_2CuO_6$ and $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ thin films has been investigated by the linearized augmented plane wave method. On the basis of the results of the energy band structure calculation for each film, total and local partial densities of electronic states have been calculated. Also, theoretical calculation of x-ray emission OK_α and CuL_α spectra have been performed. Dependence of the electronic structure and x-ray emission spectra on the number of CuO_2 layers in the film unit cell is analyzed.