УДК 538.915

# ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНКИ HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

## © 2007 О. И. Дубровский, Чан Тхи Тху Хань

Воронежский государственный университет Поступила в редакцию 15.06.07

С помощью метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитана электронная структура, плотности электронных состояний и рентгеновские эмиссионные спектры пленок HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub> $\delta$ </sub> ( $\delta = 0$ ; 0,5). Показано, что фторирование приводит к увеличению плотности состояний атомов кислорода в прифермиевской области, а также усилению резонансного взаимодействия Cu 3*d*- и O 2*p*-состояний в сверхпроводящих слоях CuO<sub>2</sub>.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Среди всех высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) особый интерес представляют ртутьсодержащие соединения системы Hg-Ba-Ca-Cu-O, поскольку именно в этой системе зафиксированы рекордно высокие значения критической температуры ( $T_c$ ) перехода в сверхпроводящее состояние. Кроме того, оказалось, что структурные изменения в анионной подрешетке, а именно, внедрение атомов F в структуру, приводят в соединении HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, обладающем наибольшей  $T_c$ , к ее дополнительному повышению на ~4 K [1]. В связи с этим нами проведено моделирование влияния фторирования на электронную структуру пленки HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В работе исследовались пленки HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>0.5</sub>, толщина которых соответствует двум элементарным ячейкам объемного кристалла (см. рис. 1). Атомы фтора, внедряемые в структуру при фторировании, в нашей имитационной модели пленки занимают часть вакантных позиций в слоях, образованных атомами ртути, в соответствии с экспериментальными данными [1]. Пленки имеют тетрагональную решетку Бравэ и симметрию относительно плоскости центрального слоя (z = 0). Из соображений симметрии ясно, что атомы слоев, являющихся зеркальным отражением друг друга относительно плоскости центрального слоя, абсолютно эквивалентны по своим свойствам и вкладу в формирование электронной структуры пленки, так же, как эквивалентны и оба атома кислорода, лежащие в пределах каждого медь-кисло-



**Рис. 1.** Элементарная ячейка (показана только «верхняя» половина) пленок  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8F_{\delta}$  ( $\delta = 0$ ; 0,5). Позиция X вакантна в пленке с  $\delta = 0$  и заполнена атомом F в пленке с  $\delta = 0,5$ .

родного слоя. Поэтому в дальнейшем рассматриваются только неэквивалентные между собой атомы.

Зонная структура пленки рассчитывалась в рамках приближения функционала локальной плотности с использованием пленочного скалярно-релятивистского метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [2]. При этом набор базисных функций для пленок HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>0.5</sub> составил 1520 и 1560 ЛППВ, соответственно. По результатам расчетов зонной структуры для каждой пленки были вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) всех неэквивалентных атомов. Кроме того, для обеих пленок были рассчитаны рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС). Поскольку валентная зона исследуемых соединений образована Cu 3d-и O 2p-состояниями, в работе рассчитывались рентгеновские эмиссионные CuL<sub>a</sub>- и OK<sub>a</sub>-спектры, отражающие распределение именно этих состояний в валентной зоне.

Ферми в пленках $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8F_\delta$ ( $\delta = 0; 0,5$ )						
Пленка		HgBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub> F <sub>0.5</sub>			
$N(E_F),$ сост./эВ·эл. ячейку		11,380	10,675			
N <sub>СuO2</sub> ; сост./эВ∙слой		2,184	2,430			
<i>п<sub>а</sub>(Е<sub>F</sub>),</i> сост.∕ эВ∙атом	Hg <sub>s</sub>	0,300	0,280			
	$Hg_{c}$	0,080	0,026			
	Ba <sub>s-1</sub>	0,134	0,116			
	$\operatorname{Ba}_{c+1}$	0,102	0,018			
	Ca <sub>s-3</sub>	0,030	0,032			
	Ca <sub>c+3</sub>	0,026	0,024			
	$Cu^{(1)}_{s-2}$	0,396	0,444			
	Cu <sup>(2)</sup>	0,568	0,666			
	$Cu^{(1)}_{c+2}$	0,316	0,380			
	${ m O}_{s-1}^{(3)}$	0,612	0,542			
	$O_{s-2}^{(1)}$	0,122	0,122			
	O <sup>(2)</sup>	0,234	0,250			
	${\rm O}_{c+2}^{(1)}$	0,096	0,098			
	$O_{c+1}^{(3)}$	0,120	0,058			
	F		0,026			

Таблица 1 Полная  $N(E_{_{F}})$  и локальные  $n_{_{cl}}(E_{_{F}})$  ПЭС на уровне Ферми в пленках HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub> $_{\delta}$ </sub> ( $\delta = 0; 0, 5$ )

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета полных и локальных ПЭС исследуемых пленок представлены на рис. 2, 3 и в таблице 1. Отметим, что расчет показал, что атомы Ва и Са в значительной степени ионизированы, состояния этих атомов располагаются главным образом выше  $E_F$ , начиная с 4 эВ. Нg 5*d*-состояния локализованы преимущественно у самого дна валентной зоны и также почти не влияют на элект-





ронную структуру вблизи  $E_F$ . Поэтому на рисунках ПЭС этих атомов не показаны.

Как и во всех купратных ВТСП, определяющий вклад в формирование валентной полосы пленки вносят Cu 3*d*- и O 2*p*-состояния. Видно, что сущес-



Рис. 3. Полная и локальные ПЭС пленки HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>0.5</sub>

твенных изменений в ПЭС почти всех атомов при переходе от пленки HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> к пленке HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>0.5</sub> не произошло. Небольшие изменения можно наблюдать лишь в ПЭС атомов  $O^{(3)}_{\ \ c^{+1}}$  и  $O^{(1)}_{\ \ c^{+2}}$ : особенности спектров этих атомов сдвинулись на ~0,2 эВ в сторону уровня Ферми, что привело к увеличению плотности состояний атомов кислорода в прифермиевской области. Такой характер изменения локальных плотностей состояний вполне объясним. Как известно, при уменьшении заполнения *p*-оболочки кислорода она поднимается вверх по шкале энергий. При введении в решетку атома F, еще одного атома-аниона, образуется дефицит валентных электронов в катионной подрешетке для заполнения внешних р-оболочек атомов кислорода. Наиболее ощутимым этот дефицит оказывается для атомов кислорода, ближайших к внедренному атому фтора, т.е. как раз для атомов  $O^{(3)}_{c+1}$  и  $O^{(1)}_{c+2}$ .

Приведенные в таблице 1 значения полной  $N(E_F)$  и локальных  $n_{at}(E_F)$  ПЭС на уровне Ферми

Таблица 2

Положения главных максимумов (в эВ,
относительно уровня Ферми) и энергетические
расстояния между ними в ОК <sub>а</sub> - и СиL <sub>а</sub> -спектрах
пленок HgBa,Ca,Cu,O, $F_s$ ( $\delta = 0; 0, 5$ )

Пленка		$\mathrm{HgBa_2CaCu_2O_8}$	$\mathrm{HgBa}_{2}\mathrm{Ca}_{2}\mathrm{Cu}_{3}\mathrm{O}_{8}\mathrm{F}_{0.5}$
Максимум $CuL_{\alpha}$		-3,0	-2,7
Максимум ОК <sub>а</sub>	A	-1,2	-1,0
	В	-3,9	-3,9
Максимум $O^{(1)}K_{\alpha}$	A	-1,5	-1,3
	В	-4,0	-3,9
Максимум $O^{(2)}K_{\alpha}$	А	-0,8	-0,8
	В	-3,5	-3,5
$OK_{a}(A) - CuL_{a}$		1,8	1,7
$OK_{\alpha}(A) \longrightarrow OK_{\alpha}(B)$		2,7	2,9
$O^{(1)}K_{\alpha}(A) \longrightarrow O^{(1)}K_{\alpha}(A)$	3)	2,5	2,6
$\mathrm{O}^{(2)}K_{\alpha}(A) - \mathrm{O}^{(2)}K_{\alpha}(A)$	B)	2,7	2,7

показывают, что фторирование не увеличивает значения  $N(E_F)$ . Однако, согласно гипотезе [3, 4] о природе сверхпроводимости в ВТСП-купратах, куперовское взаимодействие между электронами происходит в пределах слоев СuO<sub>2</sub>, а величина  $T_c$ зависит от значения на уровне Ферми плотности состояний, локализованных в этих слоях. В связи с этим отметим, что значение этой величины в пленке HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (см. табл. 1). Эти результаты качественно подтверждают гипотезу [3, 4], и могут быть одной из причин увеличения  $T_c$  при фторировании HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

На рис. 4 приведены рассчитанные СиL<sub>a</sub>-и ОК<sub>a</sub>спектры пленок, а положения максимумов этих спектров приведены в таблице 2. В этих спектрах характерное для ВТСП купратов сильное *d-р* взаимодействие резонансного типа [5] проявляется в расщеплении ОК<sub>а</sub>-спектра на две компоненты в области локализации максимума  $\mathrm{Cu}L_{\!_{\alpha}}$ -спектра. При этом можно заметить, что  $O^{(2)}K_{a}$ -спектр расщепляется сильнее, чем О<sup>(1)</sup>, свидетельствуя о несколько более сильном *d-p* взаимодействии в слоях Cu<sup>(2)</sup>-O<sup>(2)</sup>, чем в Cu<sup>(1)</sup>-O<sup>(1)</sup>. Данный результат легко понять, если принять во внимание особенности кристаллической структуры данного соединения, а именно — искажение (гофрированность) атомных слоев Cu<sup>(1)</sup>-O<sup>(1)</sup> [1], возникающее в результате смещения атомов  $Cu^{(1)}$  из плоскости атомов  $O^{(1)}$  и увеличивающее тем самым длину связи Си — О по сравнению с абсолютно плоским слоем  $Cu^{(2)}$ - $O^{(2)}$ .

Видно, что влияние фторирования на спектры проявляется лишь в небольшом (на ~0,2 эВ) смещении главного максимума полного  $OK_{\alpha}$ -спектра в сторону меньших энергий связи, отражающее отмеченные выше аналогичные изменения в локальных ПЭС. В результате примерно на такую же величину увеличивается расщепление  $OK_{\alpha}$ -спектра, что свидетельствует об усилении *d-p* взаимодействия в пленке HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>0.5</sub>. Мы надеемся, что отмеченные тенденции в РЭС спектрах в дальнейшем получат подтверждение в соответствующих экспериментальных работах.



**Рис. 4.** Рентгеновские эмиссионные  $CuL_{a}$ -,  $OK_{a}$ -спектры пленок HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (*a*) и HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>0.5</sub> (*b*).

Таким образом, можно сделать вывод, что основное влияние фторирование оказывает на электронную структуру медь-кислородных слоев пленки. Усиление взаимодействия Cu 3*d*- и O 2*p*состояний в сверхпроводящих слоях CuO<sub>2</sub>, а также увеличение плотности связанных с атомами этих слоев состояний на уровне Ферми, могут являться причинами возрастания критической температуры соединения HgBa,Ca,Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> при фторировании.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, S.N. Putilin, E.V. Antipov, D.V. Shepyakov, A.M. Balgurov // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 064511.

2. *Krakauer H., Posternak M., Freeman A.J.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 1706—1719.

3. Локтев В.М. // ФНТ. 1996. Т. 22. № 1. С. 3—42.

4. Kasowski R.V., Hsu W.Y., Herman F. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 10. P. 6470—6477.

5. *Курганский С.И*. Электронная структура тонких пленок сложных металлооксидов: Дис... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 1996. 261 с.