

УДК 537.531:539.26:539.184

©1995

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В РЕНТГЕНОВСКИХ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ МЕДИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

С.Г.Овчинников, П.В.Аврамов

Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук,
660036, Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 12 октября 1994 г.)

Влияние эффектов сильных электронных корреляций на рентгеноэлектронные $\text{Cu } 2p$ - и рентгеновские $\text{Cu}K_\alpha$ -спектры соединений типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ было изучено методом точной диагонализации кластера CuO_4 . Было показано, что главный пик рентгеноэлектронного $2p$ -спектра меди в соединении LaSrCuO_4 соответствует конфигурации $\text{Cu}d^{10}LL$. Допирование La_2CuO_4 , с одной стороны, приводит к появлению высокоэнергетического плеча в главном максимуме за счет расщепления конфигураций $\text{Cu}d^{10}L$ и $\text{Cu}d^{10}LL$, а с другой — к искажению формы высокоэнергетического спутника. В процессе формирования главного максимума $\text{Cu}K_\alpha$ -спектра участвуют двухдырочные $\text{Cu}d^{10}LL$ -конфигурации в промежуточном и конечном $1s$ - и $2p$ -дырочных состояниях. Допирование приводит также к появлению еще одного интенсивного коротковолнового спутника в $\text{Cu}K_\alpha$ -спектре.

Хорошо известно, что эффекты сильных корреляций ответственны за основное свойство электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников типа La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 — наличие диэлектрической щели в недопированном состоянии. По всей видимости, эти эффекты сильно влияют и на механизмы образования высокоэнергетических электронных спектров подобных систем. Неэмпирические зонные расчеты этих соединений с учетом эффектов сильных корреляций, позволяющие дать качественную интерпретацию обширной спектральной информации, представленной в литературе (см., например, [1–3]), в настоящее время отсутствуют.

Большинство авторов как теоретических, так и экспериментальных работ [4–9] по рентгеновским $\text{Cu}K_\alpha$ - и рентгеноэлектронным спектрам $2p$ -состояния меди ($\text{Cu}2p$ -XPS) интерпретируют ряд спектральных особенностей в терминах модели Андерсона или двухзонной модели Хаббарда. Обычно описываются только механизмы образования спектров для однодырочной конфигурации и не учитывается вклад двухдырочной конфигурации, в которых эффекты корреляций принципиально важны.

В настоящей работе представлены результаты модельных расчетов электронной структуры и механизмов образования $\text{Cu}K_{\alpha}$ - и $\text{Cu}2p$ -XPS-спектров соединений типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ методом точной диагонализации кластера CuO_4 в рамках многозонной p - d -модели [10]. Все параметры модели CuO_2 плоскости выбирались исходя из сравнения с экспериментальными данными для величин диэлектрической щели и магнитного момента в La_2CuO_4 [11]. Разумеется, использованные в работе значения параметров не могут рассматриваться как окончательно установленные, это скорее типичные для окислов $3d$ -металлов величины, позволяющие получать качественное согласие с экспериментом.

Расчет спектров рентгеновской фотоэмиссии и рентгеновского поглощения с явным учетом сильных электронных корреляций в двухчастичных состояниях был проведен ранее в рамках однопримесной модели Андерсона в [5]. Авторам этой работы удалось объяснить основные наблюдаемые эффекты, в том числе и сдвиг спектров фотоэмиссии в сторону высоких энергий за счет эффектов сильных корреляций. Наши результаты в основном совпадают с результатами [5] для $\text{Cu}2p$ -XPS с одним существенным отличием: нами обнаружен высокоэнергетический спутник, отстоящий на 14 eV от главной линии и отсутствующий в [5]. Причина отличия, на наш взгляд, состоит в том, что мы делаем точную диагонализацию гамильтониана с учетом всех двухчастичных состояний, а авторы [5] делают численную диагонализацию в заданном, более ограниченном, базисе.

1. Многоэлектронная модель плоскости CuO_2

В многозонной p - d -модели модельный гамильтониан в дырочном представлении имеет форму

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_{pp} + \mathcal{H}_{pd},$$

$$\mathcal{H}_d = \sum \mathcal{H}_d(r), \quad \mathcal{H}_d(r) = \sum \left[(\varepsilon_{d\lambda} - \mu) d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + (1/2) U_d n_{r\lambda}^{\sigma} n_{r\lambda}^{-\sigma} \right] + \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_d n_{r1}^{\sigma} n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma'} d_{r2\sigma'}^+ d_{r2\sigma} \right),$$

$$\mathcal{H}_p = \sum \mathcal{H}_p(i), \quad \mathcal{H}_p(i) = \sum \left[(\varepsilon_{p\alpha} - \mu) p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + (1/2) U_p n_{i\alpha}^{\sigma} n_{i\alpha}^{-\sigma} \right] + \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_p n_{i1}^{\sigma} n_{i2}^{\sigma'} - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma'} p_{i2\sigma'}^+ p_{i2\sigma} \right),$$

$$\mathcal{H}_{pd} = \sum_{i,r} \mathcal{H}_{pd}(i,r), \quad \mathcal{H}_{pd}(i) = \sum \left(T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \text{h.c.} + V_{\lambda\alpha} n_{r\lambda}^{\sigma} n_{i\alpha}^{\sigma'} - J_{\lambda\alpha} d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma'} p_{i\alpha\sigma'}^+ p_{i\alpha\sigma} \right),$$

$$\mathcal{H}_{pp} = \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha\beta\sigma} \left(t_{\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{j\beta\sigma} + \text{h.c.} \right), \quad (1)$$

где $\varepsilon_{p\alpha}$ и $\varepsilon_{d\lambda}$ — одноэлектронные энергии p - и d -дырочных орбиталей α и λ соответственно; $U_p = U_d (= \infty)$, $V_p (= 3 \text{ eV})$ и $V_d (= 4.5 \text{ eV})$ — матричные элементы межатомного кулоновского отталкивания на одних и тех же и различных орбитах кислорода и меди; $J_p = J_d = 0.5 \text{ eV}$ — обменные хундовские интегралы на атомах кислорода и меди; $T_{\lambda\alpha} (= 1.5 \text{ eV})$ и $t_{\lambda\alpha} (= 0.2 \text{ eV})$ — матричные элементы p - d - и p - p -перескоков между ближайшими соседями; $V_{\lambda\alpha} (= 0.6 \text{ eV})$ и $J_{\lambda\alpha} (= 0.2 \text{ eV})$ — матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействий между ближайшими соседями медь-кислород; а μ — химический потенциал, находящийся внутри диэлектрической щели. Очевидно, что качество результатов, получаемых в этой модели, будет зависеть от выбираемого базиса, поэтому необходимо учитывать, как минимум, $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиты меди и p_x - и p_y -орбиты для всех атомов кислорода. Энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбиты выбиралась равной нулю, тогда как энергия d_{z^2} -орбиты — равной 1.5 eV . Энергия $p_{x,y}$ -орбит выбиралась равной 2 eV .

$\text{Cu}2p$ -XPS- и $\text{Cu}K_{\alpha}$ -спектры рассчитывались в модели Ларсона [12–15], взаимодействие вакантных электронных состояний с основными $2p$ - и $1s$ -дырками описывается кулоновскими матричными элементами $\bar{U}_{cd} (= 7.5 \text{ eV})$ и $U_{sd} (= 7 \text{ eV})$. Для моделирования полных $\text{Cu}2p$ -XPS- и $\text{Cu}K_{\alpha}$ -спектров спин-орбитальное расщепление $\text{Cu}2p$ -орбиты полагалось равным 20 eV , статвеса состояний $\text{Cu}2p_{1/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ выбиралось равными $1/3$ и $2/3$ в соответствии со статистикой L - S -связи. Веса однодырочных и двухдырочных компонент в спектрах соединения $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ устанавливались в соответствии со степенью допирования и были равны 0.8 и 0.2 соответственно. Полуширины лоренцовского и гауссова уширения $\text{Cu}K_{\alpha}$ - и $\text{Cu}2p$ -XPS-спектров выбирались равными 0.3 eV .

Первые два члена в (1) описывают межатомные взаимодействия, включая хаббардовские корреляции \bar{U}_p и U_d , кулоновские межорбитальные взаимодействия и хундовский обмен. Последние два члена (1) соответствуют межатомным p - p - и p - d -перескокам и кулоновскому взаимодействию. Более подробно многозонная p - d -модель (включая описание метода точной диагонализации кластера в конфигурации $\text{Cu}d^9$) описана в [16].

При допировании системы типа La_2CuO_4 появляются элементарные ячейки с двумя дырками на CuO_4 -кластер. В случае отсутствия сильных электронных корреляций должно отсутствовать и расщепление между переходами $d^{10} \rightarrow d^9$ и $d^9 \rightarrow d^8$. В этом случае спектры можно рассматривать в одноэлектронном приближении. Адекватный учет сильных электронных корреляций приводит не только к сдвигу энергий возбуждений, но и к изменению классификации состояний.

Так, для рассматриваемого CuO_4 -кластера с двумя дырками полный двухчастичный базис в пределе $U_d = U_p = \infty$ содержит $2^2 \times C_6^2 = 60$ состояний. Поскольку спин является квантовым числом, то матрица гамильтониана в этом базисе разбивается на четыре блока: первый соответствует синглетному состоянию (15×15), а остальные три — триплетным состояниям (6×6 , 8×8 и 1×1). В результате точной диагонализации этих матриц мы получаем набор двухчастичных молекулярных состояний и их энергии с явным учетом сильных электронных корреляций. Отметим, что собственные состояния в двухдырочном кластере всегда являются смесью конфигураций d^8 , d^9L и $d^{10}LL$.

Дальнейший расчет рассматриваемых спектров в рамках модели Ларсона проводится стандартно в базисе двухчастичных собственных состояний. Такой расчет непосредственно применим к системам типа LaSrCuO_4 , La_2NiO_4 и NaCuO_2 , где на формульную единицу приходится две дырки, если отсчитывать от вакуумного состояния $d^{10}p^6$. В допированном кристалле $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ часть ячеек содержит одну дырку, другие — две дырки. Тогда спектр в простейшем приближении независимых центров может быть записан как взвешенная суперпозиция спектров систем в однодырочных и двухдырочных конфигурациях.

2. $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений типа La_2CuO_4

Мультиплетная структура оксидов меди в конфигурации $\text{Cu}d^9$ в терминах многоэлектронной теории Андерсона хорошо понята и детально описана, например, в [5,17]. Тем не менее хотелось бы напомнить типичные экспериментальные $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений Cu_2O , CuO , La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ (рис. 1) [18,19]. Так же как и в спектре соединения Cu_2O ($\text{Cu}d^{10}$), в спектрах соединений с конфигурацией $\text{Cu}d^9$ существуют области, которые относят к переходам в конфигурацию d^{10} (933 eV) и d^9 (940–945 eV) с участием «shake-up» механизмов. Сложная структура d^9 -пика определяется взаимодействием $2p$ - и $3d$ -дырок в конечном состоянии. В «хороших» образцах CuO и ВТСП-материалов это взаимодействие приводит к достаточно протяженной структуре $3d^9$ -пика, который может сильно изменяться при деградации образцов. С другой стороны, допирование La_2CuO_4 приводит к некоторому увеличению интенсивности коротковолновой части $3d^9$ -пика, отражающему мультиплетную структуру Cu ($3d^9 2p^5$)-конфигураций [17], и появлению слабой асимметрии в коротковолновой части главного пика, отражающего заселенность $\text{Cu}d^{10}L$ -конфигурации.

К сожалению, $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений с медью в формальной степени окисления +3 понята значительно хуже. Наиболее интересными с теоретической точки зрения нам представляются спектры соединения NaCuO_2 [20] (рис. 2), параметры кластеров CuO_4 которого очень близки к CuO_4 кластерам, выбираемым для моделирования электронной структуры La_2CuO_4 . Существуют два основных отличия $\text{Cu}2p$ -XPS-спектра NaCuO_2 от спектров La_2CuO_4 и CuO : существенный сдвиг главного и сателлитного максимумов в коротковолновую область и появление дополнительного длинноволнового сателлита с энергией 975.5 eV.

На рис. 3 представлены $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры однодырочной (a) и двухдырочной (b) конфигураций, рассчитанные в расширенной $p-d$ -модели. Согласно нашим расчетным данным, основные максимумы в этих двух спектрах соответствуют проявлению Cu^{+1} . Так, в однодырочной конфигурации (рис. 3, a) заселенность конфигурации $\text{Cu}d^{10}L$ составляет 0.91^2 , а заселенность конфигурации $\text{Cu}d^9$ — 0.42^2 . В двухдырочной конфигурации заселенность $\text{Cu}d^{10}LL$ даже немного увеличивается (0.92^2), вес конфигурации $\text{Cu}d^8$ пренебрежимо мал (0.05^2),

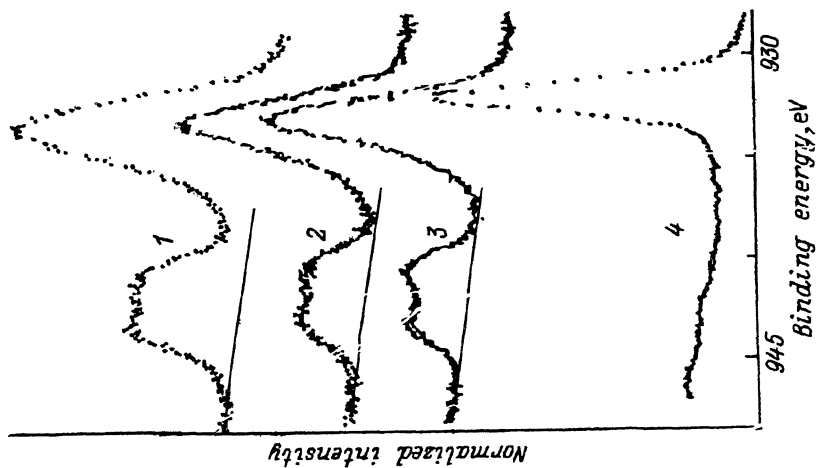


Рис. 1. $\text{Cu}2p_{3/2}$ -XPS-спектры [18,19] соединений Cu_2O (1), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x = 0.15$ (2) и 0 (3) и Cu_2O (4).

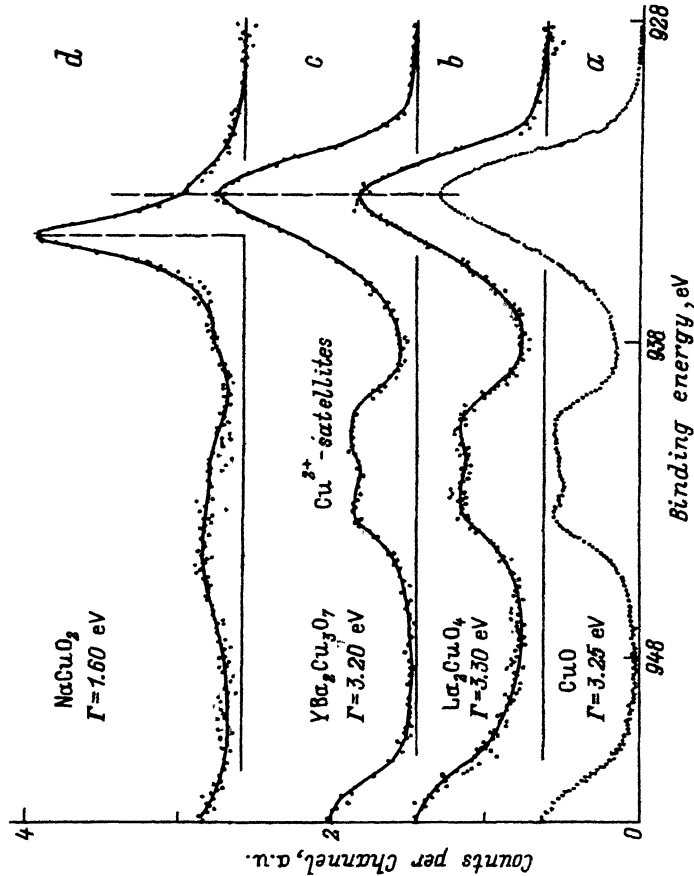


Рис. 2. $\text{Cu}2p_{3/2}$ -XPS-спектры [20] соединений CuO (a), La_2CuO_4 (b), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (c) и NaCuO_2 (d).

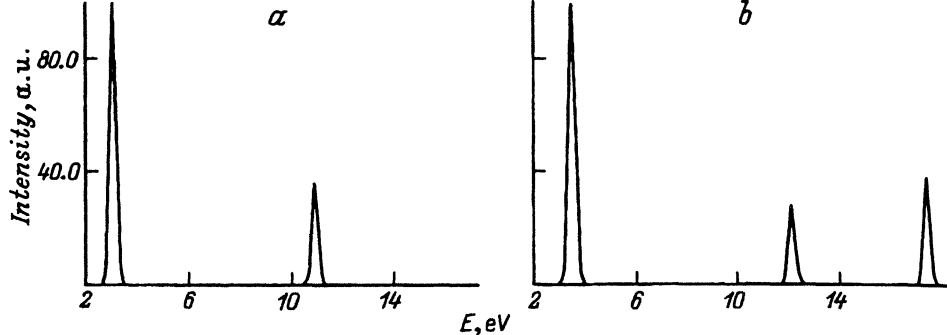


Рис. 3. Теоретические $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений La_2CuO_4 (a) и LaSrCuO_4 (b) без учета спин-орбитального расщепления $\text{Cu}2p$ -орбиты.

а веса двух конфигураций $\text{Cu}d^9L$ составляют 0.37^2 и 0.11^2 . Как видно, добавление одной дырки приводит также к появлению еще одного коротковолнового сателлитного максимума в области 18 eV, связанного с переходами в две конфигурации $\text{Cu}3d^9L$ с весами 0.12^2 и 0.81^2 и конфигурации $\text{Cu}d^8$ с весом 0.56^2 . Таким образом, наши расчетные данные качественно подтверждают как некоторый рост коротковолновой части $3d^9$ -пика при допировании La_2CuO_4 , так и появление дополнительного сателлита в спектре соединения NaCuO_2 . Очевидно, что большие отличия по энергетическому положению пиков в NaCuO_2 связаны прежде всего с тем, что в NaCuO_2 практически полностью отсутствует конфигурация $\text{Cu}d^8$ [21], а за формирование главного максимума ответственна только конфигурация $\text{Cu}d^9L$, и, таким образом, медь в этом соединении находится в двухвалентном состоянии. Переоценка же энергетического расщепления между этими двумя сателлитами примерно на 3 eV в La_2CuO_4 связана, на наш взгляд, с недостаточно точным определением параметров $p-d$ -модели.

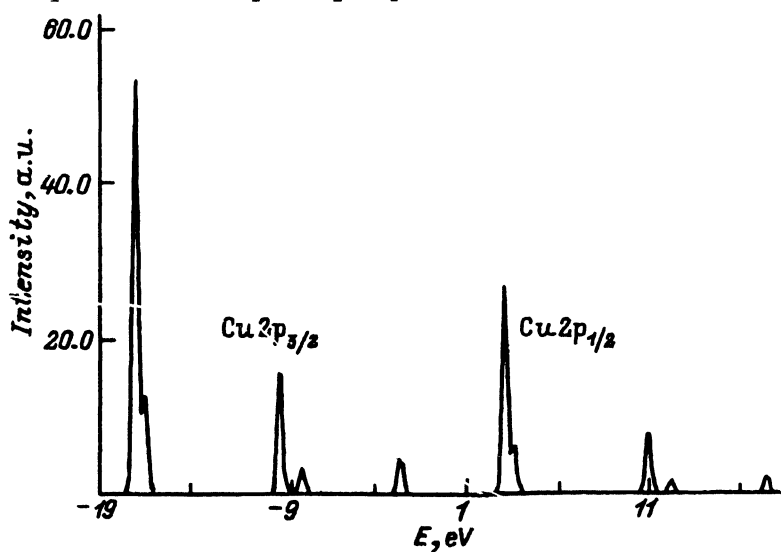


Рис. 4. Теоретический $\text{Cu}2p$ -XPS-спектр соединения $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$, построенный с учетом спин-орбитального расщепления $2p$ -орбиты меди ($\Delta_s = 20$ eV) в приближении независимых центров.

Учет спин-орбитального расщепления остовного $2p$ -уровня и влияния допирования на спектры в приближении независимых центров показал (рис. 4), что в спектре $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ основной пик, отражающий заселение $\text{Cu}d^{10}L$ -конфигурации, должен иметь слабовыраженную (пропорционально степени допирования) асимметричную коротковолновую структуру (положение пика -17 eV), связанную с энергетическим расщеплением между $\text{Cu}d^{10}L$ - и $\text{Cu}d^{10}LL$ -конфигурациями кластеров в формальной степени окисления $+2$ и $+3$. На наш взгляд, сравнение наших результатов с экспериментальным спектром [18] подтверждает эту точку зрения.

3. $\text{Cu}K_\alpha$ -спектры соединений типа La_2CuO_4

Замечательной особенностью рентгеновских эмиссионных спектров внутренних уровней, проявляющейся при исследовании электронной структуры объема твердых тел, является их хорошая повторяемость, связанная с тем фактом, что эффективная глубина выхода рентгеновских квантов составляет несколько сотен Å и значительно превышает глубину выхода электронов, используемых в рентгеноэлектронной спектроскопии. Существенно также, что энергия внутренней эмиссионной линии зависит только от состояния исследуемого атома. $\text{Cu}K_\alpha$ -спектры хорошо описаны в работах [9,22], в которых исследовалось прежде всего энергетическое смещение главного максимума при переходе из несверхпроводящего в сверхпроводящее состояние ВТСП-оксидов, в том числе и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Было показано, что только в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ происходит смещение главного максимума $\text{Cu}K_\alpha$ -спектра на 0.35 eV за счет смены ведущей конфигурации.

Теоретические спектры систем с одной дыркой детально описаны в [9,22]. Было показано, что в спектре существует слабоинтенсивный спутник, отражающий плотность $\text{Cu}d^9$ -конфигураций и лежащий на 0.4 eV выше по энергии от основного максимума, отражающего плотность $\text{Cu}d^{10}L$ -состояния в $1s$ - и $2p$ -дырочных конфигурациях. Добавление еще одной дырки на кластер в нашем случае приводит к изменению природы главного максимума (рис. 5), который теперь отражает прежде всего плотность $\text{Cu}d^{10}LL$ -конфигураций основного, промежуточного $1s$ - и конечного $2p$ -дырочных состояний. Слабоинтенсивный спутник, лежащий на 0.4 eV выше по энергии от главного максимума, теперь отражает плотность $\text{Cu}d^9L$ -конфигураций, а возникший коротко-

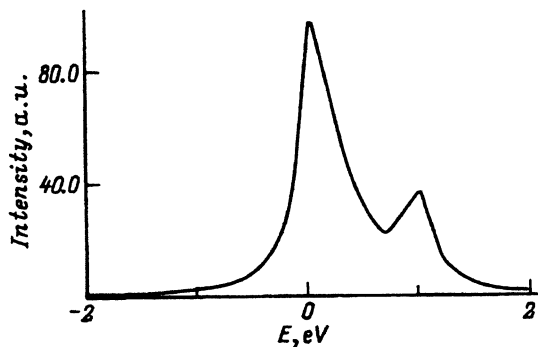


Рис. 5. Теоретический $\text{Cu}K_\alpha$ -спектр двухдырочной конфигурации, соответствующей соединению LaSrCuO_4 .

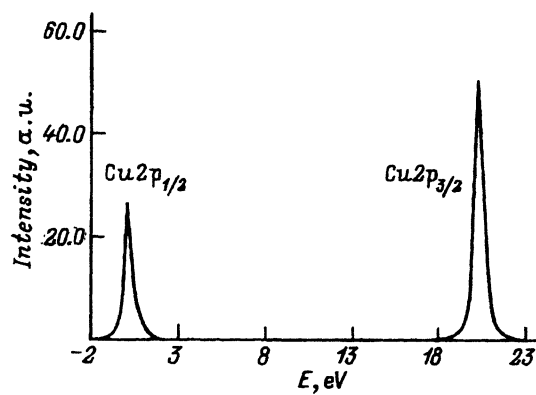


Рис. 6. Теоретический $\text{Cu}K\alpha$ спектр $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ с учетом спин-орбитального расщепления $2p$ -орбиты меди ($\Delta\epsilon = 20$ eV) в приближении независимых центров.

волновый интенсивный спутник с энергией 1 eV формируется за счет участия двух конфигураций $\text{Cu}d^9L$ и одной $\text{Cu}d^8$ с весом $0.56^2 \times 0.57^2$.

Учет спин-орбитального расщепления основной $2p$ -орбиты меди и суперпозиции двухдырочного и однодырочного спектров в модели независимых центров показывает (рис. 6), что допирование приводит к появлению и возникновению слабоинтенсивного коротковолнового плеча у главного пика.

Итак, 1) в полностью допированной системе типа LaSrCuO_4 главные пики высокоэнергетических рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров внутренних $1s$ - и $2p$ -уровней меди формируются конфигурациями $\text{Cu}d^{10}LL$; 2) спутники, проявляющиеся в системах с одной дыркой и отражающие плотность $\text{Cu}d^9$ -конфигураций, в двухдырочных системах отражают плотность $\text{Cu}d^9L$ -конфигураций; 3) допирование приводит к возникновению новых высокоэнергетических спутников, отражающих прежде всего плотность $\text{Cu}d^9L$ -конфигураций с небольшой добавкой $\text{Cu}d^8$ -конфигурации.

Один из нас (С.Г.О.) выражает свою искреннюю благодарность профессору D.D.Sarma (Bangalore, India) за плодотворные дискуссии. Авторы также благодарны Э.С.Фомину за плодотворное сотрудничество.

Авторы благодарят Научный совет по проблеме ВТСП за поддержку в рамках проекта 92133 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Kishida S., Tokutaka H., Nakanishi S., Watanabe Y., Fujimoto H., Nishimori K., Ishihara N., Futo W., Torigoe S., Harada H. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 6, L949 (1989).
- [2] Fink J., Nucker N., Romberg H.A., Fuggle J.C. IBM J. RES DEVELOP **33**, 372 (1989).
- [3] Kurmaev E.Z., Nefedov V.I., Finkelstein L.D. Int. J. Mod. Phys. **2**, 3 & 4, 393 (1988).
- [4] Zaanen J., Jepsen O., Gunnarsson O., Paxton A.T., Andersen O.K., Svane A. Physica C **153-155**, 1636 (1988).
- [5] Okada K., Kotani A. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3, 1095 (1989).
- [6] Fujimori A., Phys. Rev. **B39**, 793 (1989).
- [7] Eskes H., Sawatzky G.A. Phys. Rev. Lett. **61**, 1415 (1988).
- [8] D. Sarma D., Ovchinnikov S.G. Phys. Rev. **B42**, 6817 (1990).

- [9] Осадчий М.С., Мурахтанов В.В., Фомин Э.С., Мазалов Л.Н. *ЖЭТФ* **101**, 4, 1259 (1992).
- [10] Ovchinnikov S.G., Sandalov I.S. *Physica C* **161**, 607 (1989).
- [11] Овчинников С.Г. *ЖЭТФ* **102**, 127 (1992).
- [12] Larson S. *Chem. Phys. Lett.* **32**, 401 (1974).
- [13] Larson S. *Chem. Phys. Lett.* **40**, 362 (1976).
- [14] Larson S. *Phys. Scripta* **21**, 558 (1980).
- [15] Larson S., Braga M. *Chem. Phys. Lett.* **48** 596 (1977).
- [16] Овчинников С.Г. *ФТТ* **35**, 3, 617 (1993).
- [17] Okada K., Kotani A. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 7, 2578 (1989).
- [18] Fuggle J., Fink J., Nucker N. *Int. J. Mod. Phys. B* **5**, 1185 (1988).
- [19] Al Shamma F., Fuggle J.C. *Physica C* **169**, 325 (1990).
- [20] Steiner P., Kinsinger V., Sander I., Siegwart B., Hufner S., Politis C., Hoppe R., Muller H.P. *Z. Phys. B: Cond. Matter.* **67**, 467 (1987).
- [21] Khomskii D. *The International Conference on Strong Correlated Electron Systems. Amsterdam (1994)*. P. 68.
- [22] Мазалов Л.Н., Толстяков Д.М., Мурахтанов В.В., Осадчий М.С., Фомин Э.С. *ЖСХ* **30**, 5, 78 (1989).