

УДК 573.531 : 539.26

© 1990

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ Ва 4*f*-ЗОН В ПЕРОВСКИТЕ ВаTiO<sub>3</sub>

А. Д. Юматов, В. Н. Дацюк, И. И. Гегузин

Экспериментальный рентгеновский Ti К-спектр поглощения ВаTiO<sub>3</sub> отличается от такого же спектра SrTiO<sub>3</sub> наличием узкого интенсивного пика, который лежит на ≈15 эВ выше дна зоны проводимости. Показано, что это наблюдаемое различие может быть объяснено сильной гибридизацией Ва 4*f*-зон с Ti *p*-зонами. Для этого методом функций Грина с учетом потенциала остоной дырки выполнен расчет сечений Ti К-фотопоглощения в SrTiO<sub>3</sub> и ВаTiO<sub>3</sub>. Учет потенциала остоной дырки является существенным для адекватного описания эксперимента.

Наблюдение явления высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых оксидах типа YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [1] привлекает особое внимание к их электронной структуре. Одним из важных является вопрос о роли Ва 4*f*-состояний. Он возник еще раньше в связи с анализом электронной структуры

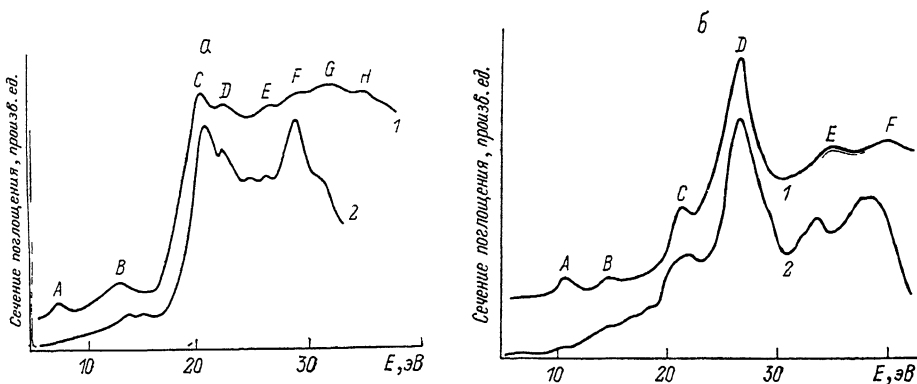


Рис. 1. Ti К-спектры поглощения в SrTiO<sub>3</sub> (а) и ВаTiO<sub>3</sub> (б).

1 — эксперимент [2], 2 — теория. Энергии отсчитаны от МТ-нуля потенциала.

перовскитов типа ВаTiO<sub>3</sub> [2]. Целью данной работы является определение положения Ва 4*f*-зон в ВаTiO<sub>3</sub> на основании сравнения результатов расчетов с экспериментом.

В основе нашего анализа лежит экспериментально наблюдаемое различие [3] между рентгеновскими Ti К-спектрами поглощения SrTiO<sub>3</sub> и ВаTiO<sub>3</sub> (рис. 1, а, б). Характерной чертой спектра в ВаTiO<sub>3</sub> является наличие интенсивного, сравнительно узкого пика *D*, в то время как в спектре SrTiO<sub>3</sub> аналогичный пик отсутствует. Положение дна зоны проводимости (ЗП) в этих спектрах можно отождествить с пиками *A*, соответствующими переходам Ti 1*s*-электрона на самые нижние незаполненные состояния [3], в которых доминируют Ti 3*d*-орбитали. Таким образом, пик *D* лежит на ≈15 эВ выше дна ЗП. Наблюдаемые различия Ti К-спектров в этой области энергий должны быть обусловлены различиями в гибридизации Ti *p*-состояний с другими состояниями. Для того чтобы выяс-

нить, какие именно состояния приводят к наблюдаемому эффекту, мы выполнили расчеты рентгеновских  $Ti K$ -спектров поглощения  $SrTiO_3$  и  $BaTiO_3$ .

Сечение  $Ti K$ -фотопоглощения определяется следующим выражением [4]:

$$\sigma_{1s}^{Ti}(\omega) = \frac{4\pi^2\alpha\Omega}{9} \hbar\omega [T_{1s-p}^{Ti}(E)]^2 N_p^{Ti}(E). \quad (1)$$

Здесь  $\hbar\omega = E - E_{1s}$  — энергия перехода,  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $T_{1s-p}^{Ti}(E)$  — радиальный фактор вероятности  $1s-p$  перехода,  $N_p^{Ti}(E)$  — локальная парциальная плотность незанятых  $Ti p$ -состояний (ЛППС). Расчет ЛППС выполнен в рамках однопримесного приближения [5], учитывающего влияние остовой дырки, возникающей в процессе рентгеновского фотопоглощения

$$N_p^{Ti}(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{G_p(E)}{1 - [\Delta t_p^{Ti}(E)] G_p(E)} \right\}, \quad (2)$$

$G_p(E)$  — парциальная  $p$ -компонента функции Грина (ФГ) основного состояния кристалла;  $\Delta t_p^{Ti}(E)$  — разность парциальных  $t$ -матриц рассеяния, соответствующих основному и возбужденному состояниям кристалла. Разность  $t$ -матриц рассеяния вычислена в приближении атомной релаксации [4].

Для вычисления ФГ основного состояния проведены самосогласованные расчеты зонной структуры  $SrTiO_3$  и  $BaTiO_3$ . На каждой итерации зонный расчет симметризованным методом ППВ проводился в пяти специальных  $k$ -точках в зоне Бриллюэна (ЗБ), а для вычисления ЛППС и ФГ в самосогласованном потенциале в области энергий ЗП в расчете участвует 35 точек в неприводимой части ЗБ. Самосогласование существенным образом влияет на значения ширины запрещенных полос  $E_g$ . Так, если на начальной итерации величины  $E_g$  были равны 5.9 ( $SrTiO_3$ ) и 5.3 эВ ( $BaTiO_3$ ), то соответствующие самосогласованные значения оказались равными 4.2 и 3.1 эВ. Отметим, что Маттхайсс [6] также получил в несамосогласованном ППВ расчете  $SrTiO_3$  завышенное значение  $E_g$  (6.3 эВ) и при дальнейшей ЛКАО интерполяции использовал  $E_g$  как свободный параметр. Процесс самосогласования влияет не только на величины  $E_g$ , но и на строение всей ЗП. Построенный по такой же схеме самосогласованный потенциал ранее был нами использован в исследовании оптических спектров кристалла  $LiH$  [7].

Окончательные результаты расчетов сечений  $Ti K$ -фотопоглощения по формулам (1), (2) сопоставлены с экспериментальными спектрами (рис. 1, а, б). Согласие теории и эксперимента позволяет объяснить происхождение пика  $D$  в спектре  $BaTiO_3$ . Совместное рассмотрение ЛППС различных симметрий показывает, что в той области энергий, где локализован пик  $D$ , сосредоточена ЛППС  $Ba 4f$ -состояний. Таким образом, пик  $D$  в  $Ti K$ -спектре  $BaTiO_3$  проявляется вследствие гибридизации  $Ti p$ -состояний с  $Ba f$ -состояниями. Основываясь на экспериментально наблюдаемой разности положений пиков  $D$  и  $A$ , мы заключаем, что  $Ba 4f$ -зоны в  $BaTiO_3$  находятся примерно на  $\approx 15$  эВ выше дна ЗП.

Обсудим некоторые аспекты полученных результатов. В работе [3] пик  $D$  в спектре  $BaTiO_3$  считается обусловленным  $Ba 5d$ -состояниями. Однако, согласно нашему расчету,  $Ba 5d$ -зоны лежат на  $\approx 8$  эВ ниже по энергии, чем  $4f$ -зоны. К тому же  $Sr 4d$ -зоны в  $SrTiO_3$  в принципе должны были бы оказывать на  $Ti K$ -спектр влияние, подобное влиянию  $Ba 5d$ -зон в случае  $BaTiO_3$ . Таким образом, наблюдаемое различие между  $Ti K$ -спектрами в  $SrTiO_3$  и  $BaTiO_3$  не удается объяснить гибридизацией с  $Ba 5d$ -зонами.

Для описания незанятых состояний в  $X\alpha$ -модели значение  $\alpha$ , определяющее обменно-корреляционный потенциал, внутри сферы  $Ba$  было

взято равным 0.7 [8]. Выбор значения  $\alpha$  решающим образом влияет на результирующее положение незанятых Ва 5d- и 4f-зон. Изменения величины  $\alpha$  приводят к радикальной перестройке ЗП. Результаты проведенных нами зонных расчетов, а также кластерных расчетов [2] свидетельствуют о том, что если выбрать  $\alpha_{\text{Ва}}=1$ , то узкие, квазиатомные Ва 4f-зоны лежат у дна ЗП. В таком случае теоретические Ti K-спектры SrTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> оказываются подобными друг другу, что не согласуется с экспериментом. При уменьшении  $\alpha$  от 1.0 до 0.7 Ва 4f-зоны быстро поднимаются от дна ЗП до  $\approx 15$  эВ над дном ЗП. Ширина этих зон нелинейно зависит от  $\alpha$ : зоны остаются узкими до тех пор, пока они не попадают в область собственных Ti p-зон, положение которых ( $\approx 12$  эВ над дном ЗП) устанавливается по резкому росту сечения поглощения в Ti K-спектрах. В этой области энергий Ва 4f-зоны сильно гибридизируются с Ti p-зонами, в результате чего ширина Ва 4f-зон достигает нескольких эВ. При дальнейшем уменьшении  $\alpha$  от 0.7 до 0.4 f-зоны уже более не поднимаются вверх. В то же время Ва 4f-зоны слабо гибридизируются с Ti 3d-зонами и O p-зонами, лежащими ниже по энергии. Необходимость значительного уменьшения  $\alpha$  в области незанятых состояний ранее была продемонстрирована в исследовании рентгеновских спектров поглощения свободных атомов Хе [9].

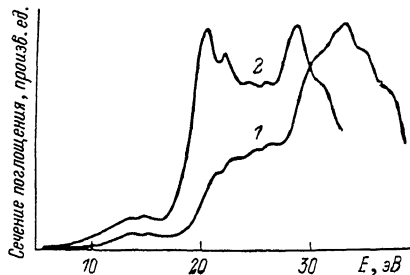


Рис. 2. Теоретические Ti K-спектры поглощения в SrTiO<sub>3</sub>.

Для объяснения наблюдаемых спектров существенным является учет потенциала остовой дырки [5]. На рис. 2 приведены теоретические Ti K-спектры поглощения SrTiO<sub>3</sub>, полученные как в зонном приближении (1) так и с учетом влияния рентгеновской Ti 1s-дырки (2). В обоих случаях расчеты проведены на основе выражения (1) с той только разницей, что при учете локального возмущения полем дырки ЛППС на атоме Ti, поглотившем рентгеновский фотон, вычисляются по формуле (2), а для основного состояния кристалла ЛППС вычисляются с помощью следующего выражения [5]:

$$N_p^{\text{Ti}}(E) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{ЗБ}} d^3k |C_p(\mathbf{k})|^2. \quad (3)$$

Здесь  $C_p(\mathbf{k})$  представляют собой амплитуды разложения блоховской функции по парциальным волнам. Влияние дырки на спектр конечных состояний оказывается, как видно, значительным. В частности, оно приводит к наблюдаемому резкому взлету сечения поглощения при энергиях, лежащих на  $\approx 12$  эВ выше дна ЗП.

Таким образом, наблюдаемое различие Ti K-спектров в SrTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> может быть объяснено сильной гибридизацией Ва 4f-зон с Ti p-зонами при энергиях, на  $\approx 15$  эВ превышающих положение дна ЗП.

#### Список литературы

- [1] Горьков Л. П., Копнин Н. Б. // УФН. 1988. Т. 156. С. 117—135.
- [2] Noshkalenko V. V., Timoshevskii A. N. // Phys. St. Sol. (B). 1985. V. 127. N 1. P. 163—173.
- [3] Balzarotti A., Comin F., Incoccia L., Piacentini M., Mobilio S., Savoia A. // Sol. St. Comm. 1980. V. 35. N 2. P. 145—149.
- [4] Gegusin I. I., Datsyuk V. N., Novakovich A. A., Bugaev L. A., Vedrinskii R. V. // Phys. St. Sol. (B). 1986. V. 134. N 2. P. 641—650.
- [5] Gegusin I. I., Datsyuk V. N., Yumatoff A. D., Vedrinskii R. V. // Phys. St. Sol. (B). 1989. V. 151. N 2. P. 581—590.
- [6] Mattheiss L. F. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 12. P. 4718—4740.
- [7] Герузин И. И., Бунин М. А., Дацюк В. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 15—21.
- [8] Schwarz K. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 7. P. 2466—2468.
- [9] Woolfson M. S., Holland B. W. // Sol. St. Comm. 1981. V. 38. N 10. P. 961—963.