

01;05.4

## Электронный спектр $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ в прифермиевской области по данным численных расчетов и ультрафиолетовой (8.43) фотоэлектронной спектроскопии

© А.М. Апрелев, А.А. Лисаченко

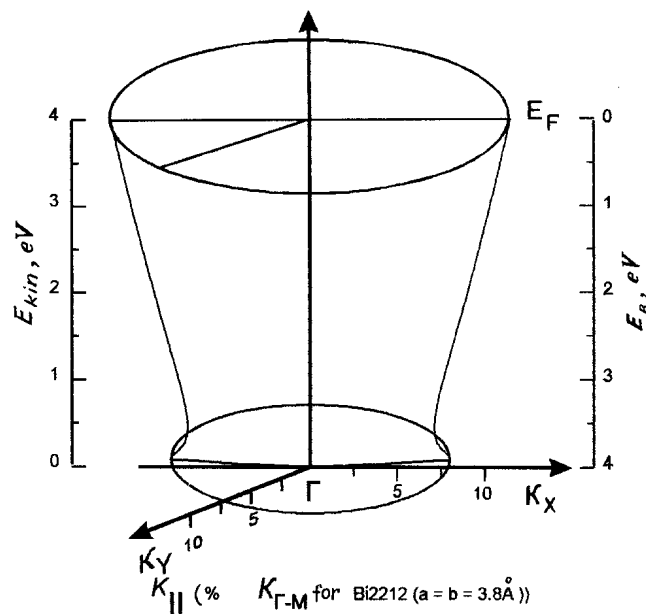
С.-Петербургский государственный университет  
Научно-исследовательский институт физики

Поступило в Редакцию 26 июня 1997 г.

Структуру спектра парциальной плотности заполненных состояний  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  в области  $E_b < 4$  eV, полученную методом ультрафиолетовой ( $h\nu = 8.43$  eV) фотоэлектронной спектроскопии, сравнивали с рассчитанной методом сильной связи. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными результатами в области энергий связи  $1 < E_b < 4$  eV. На основании анализа эволюции спектров при термо- и фотообработках в сверхвысоком вакууме и в кислороде сделан вывод, что наибольшей подвижностью в решетке обладают атомы кислорода из Cu–O плоскостей, а поверхность монокристалла образована плоскостью Bi–O.

Свойства нормального и сверхпроводящего состояний ВТСП-купратов связывают с особенностями их электронной структуры и, в частности, с энергетическим спектром заполненных состояний в прифермиевской области [1].

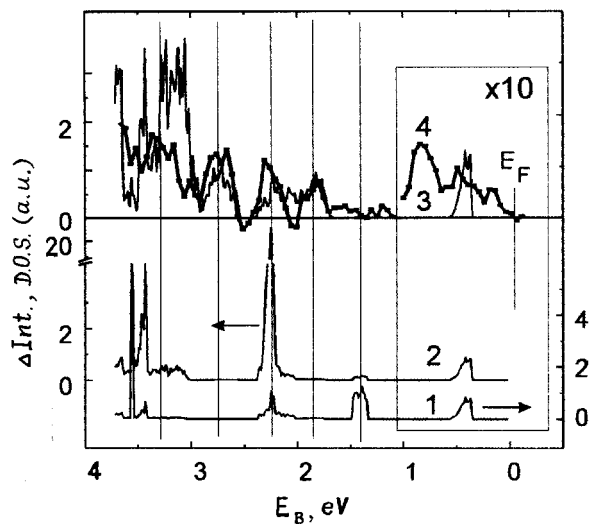
Ранее в работе [2] методом ультрафиолетовой ( $h\nu = 8.43$  eV) фотоэлектронной спектроскопии обнаружена и исследована структура спектра заполненных состояний  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  в прифермиевской области  $E_b < 4$  eV. Анализ эволюции спектра в ходе термо- и фотоактивированных обработок в вакууме и в кислороде *in situ* показал, что интенсивность ряда пиков этой структуры коррелирует с концентрацией кислорода в образце. Это позволило предположить их генетическую связь с гибридованными кислородными орбиталями. Разность фотоэлектронных спектров, снятых при различном содержании кислорода в образце, можно связать с парциальной плотностью одночастичных состояний.



**Рис. 1.** Зависимость размера  $k$ -области, зондируемой в эксперименте фотоэлектронной спектроскопии ( $h\nu = 8.43 \text{ eV}$ ), от величины кинетической энергии эмитируемых электронов.

Важным аргументом в пользу сделанных предположений было бы совпадение разности экспериментальных спектров, снятых при различном содержании кислорода, с рассчитанным спектром частичной кислородной плотности заполненных состояний. С другой стороны, такое совпадение свидетельствовало бы об адекватности модели и приближений, используемых при расчете. Однако непосредственное сопоставление экспериментальных результатов [2] с результатами расчетов, приведенных в литературе (см., например, [3]), невозможно, поскольку в наших экспериментах зондируется лишь часть зоны Бриллюэна.

Целью настоящей работы было проведение расчетов частичной плотности заполненных кислородных состояний с интегрированием по зондируемой в эксперименте части зоны Бриллюэна и сопоставление результатов расчета и эксперимента.



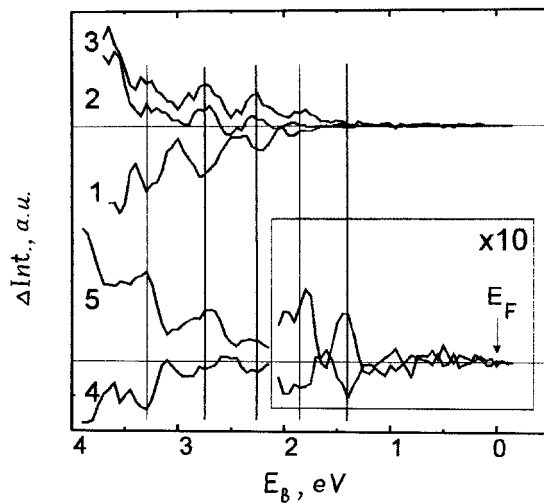
**Рис. 2.** Расчетные спектры парциальной кислородной плотности электронных состояний и экспериментальный разностный фотоэлектронный спектр: 1–3 — рассчитанные парциальные плотности электронных состояний, соответствующие кислороду из плоскостей Sr–O, Bi–O, Cu–O соответственно; 4 — разностный спектр, соответствующий нагреву от 77 до 300 К в сверхвысоком вакууме.

Результаты расчетов и эксперимента. При сравнении экспериментальных спектров с расчетными необходимо учитывать особенности проводимых экспериментов. Так, в наших опытах [2] для возбуждения фотоэмиссии используется необычно мягкое излучение с энергией квантов  $h\nu = 8.43$  eV. Регистрировали фотоэлектроны, эмитированные в конусе с углом при вершине  $34^\circ$  и осью, нормальной к поверхности. Поскольку энергия возбужденного электрона сравнима с величиной работы выхода, электронный пучок испытывает сильное преломление на поверхностном барьере. Это значительно сужает зондируемую область в  $k$ -пространстве. Кроме того, применение схемы иммерсионного объектива с постоянным вытягивающим потенциалом [2] приводит к зависимости размеров зондируемой области от величины энергии связи электронов в начальном состоянии. Граница области в пространстве  $(E_b, k_x, k_y)$  по данным проведенных расчетов [4] является поверхностью вращения с

осью, направленной нормально к поверхности (рис. 1). По оси абсцисс отложены значения квазиимпульса в процентах от размера зоны Бриллюэна  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  в направлении  $\Gamma$ –М. Как видно из рисунка, в наших фотоэмиссионных экспериментах зондируются состояния в области  $k$ -пространства с размерами, значительно меньшими зоны Бриллюэна (около 10%). Поэтому сопоставление экспериментальных спектров с приведенными в литературе спектрами интегральных по  $k$ -плотности состояний было бы некорректным. В связи с этим проведены расчеты плотности заполненных состояний с учетом специфики проведенных в [2] экспериментов. Расчеты выполнены С.С. Назиным (Институт физики твердого тела РАН) полуэмпирическим методом сильной связи [5], хорошо зарекомендовавшим себя при расчетах электронной структуры  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  [6,7].

Расчеты проведены для объемноцентрированной кубической решетки тетрагональной фазы соединений  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $a = b = 5.398$ ,  $c = 30.52$ ). В число базисных орбиталей включены  $6s^2$ ,  $6p^3$ ,  $5d^{10}$  орбитали Bi;  $5s^2$ ,  $5d$  орбитали Sr;  $4s^2$ ,  $4s$ ,  $3d^{10}$  орбитали Cu;  $2s$ ,  $2p$  орбитали кислорода и  $4d$  орбитали Ca. Подробное описание методики расчета приведено в [6,7]. Результаты расчетов парциальной плотности состояний, связанных с кислородом и дающих заметный вклад в диапазоне энергий связи  $0 \div 6$  eV, приведены на рис. 2 (кривые 1–3). Состояния, полученные при гибридизации кислородных орбиталей с орбиталями стронция, висмута, меди, расположены в плоскостях O–Sr, O–Bi, O–Cu соответственно. Каждая из кривых (рис. 2, кривые 1, 2, 3) обладает характерными особенностями: парциальная плотность состояний O(Cu) имеет два пика при  $E_b = 1.8$  и  $2.8$  eV, O(Bi) имеет пик при  $1.4$  eV; плотность состояний O(Sr) максимальна при  $E_b = 2.3$  eV.

Парциальные плотности заполненных электронных состояний сравнивали с экспериментальными разностными спектрами, полученными при различных обработках в сверхвысоком вакууме и в кислороде. Разностные спектры получали вычитанием из фотоэлектронного спектра образца, подвергнутого какой-либо обработке, спектра образца в состоянии до этой обработки. Положение пиков рассчитанной плотности состояний, образованных кислородом из O–Cu плоскостей, совпадает (в диапазоне энергий связи  $1 < E_b < 4$  eV) с разностными спектрами, соответствующими как нагреву от 77 до 300 К сколотого в сверхвысоком вакууме монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (рис. 2, кривая 4), так и последующим его термообработкам в сверхвысоком вакууме и



**Рис. 3.** Экспериментальные разностные фотоэлектронные спектры: 1–3 — разностные спектры, соответствующие нагреву в сверхвысоком вакууме до 570 К — 1, в кислороде (0.5 Torr) до 570 и 670 К — 2, 3; 4, 5 — разностные спектры, соответствующие засветке полным светом ртутной лампы ДРТ-120 ( $0.05 \text{ W/cm}^2$ ) в сверхвысоком вакууме и в кислороде (0.5 Torr) 30 min соответственно.

в кислороде при 570 и 670 К (рис. 3, кривые 1–3). При этом в экспериментальном спектре не проявляется особенность при  $E_b = 1.5 \text{ eV}$ , обусловленная кислородом  $\text{Bi-O}$  плоскостей. Кроме того, возможный вклад в экспериментальный спектр орбиталей кислорода из  $\text{Sr-O}$  плоскостей также невелик, поскольку пик  $2.3 \text{ eV}$  в спектре лишь незначительно превышает пик при  $1.8 \text{ eV}$ .

Полученный результат позволяет сделать вывод о возможности адекватного описания электронной структуры в диапазоне энергий связи  $1 < E_b < 4 \text{ eV}$  в рамках одноэлектронного приближения. Следует отметить, что в отличие от рассчитанной парциальной (кислородной) плотности заполненных электронных состояний в диапазоне  $0 < E_b < 1 \text{ eV}$  экспериментальный фотоэлектронный спектр имеет заметные особенности при  $0.18$  и  $0.9 \text{ eV}$ . Это, возможно, связано с недостаточностью модели, не рассматривающей корреляции носителей и неоднородность распределения кислорода, которая возникает из-за взаи-

модействия кислородных вакансий при заметной диффузии кислорода в решетке [8,9].

Из сравнения интенсивности пиков разностных экспериментальных (рис. 1, кривая 4 и рис. 2, кривые 1–3) и рассчитанных спектров заполненных состояний (рис. 1, кривые 1–3) следует, что наибольшей подвижностью в решетке  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  обладает кислород из  $\text{Cu-O}$  плоскости, а при термоактивированном обеднении кислородом приповерхностного слоя новые вакансии располагаются в слоях  $\text{Cu-O}$ .

В отличие от термообработок, фотоактивация приводит к проявлению в спектре особенности при  $E_b = 1.5 \text{ eV}$  (рис. 2, кривая 4, 5). Такой экспериментальный факт можно объяснить увеличением относительного вклада кислорода  $\text{Bi-O}$  плоскости при фотоактивации кислородного обмена образца с газовой фазой. Это может происходить при фотоактивированной десорбции (адсорбции) кислорода, учитывая, что у сколотых монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  граница с вакуумом образуется плоскостью  $\text{Bi-O}$ .

Авторы благодарны С.С. Назину за проведение расчетов, профессору В.А. Гражулису и А.М. Ионову за плодотворные дискуссии.

Данная работа выполнена в рамках Федеральной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект 95–1.14) и Программы Госкомвуза исследований в области фундаментального естествознания (проект N 95–07 100–164).

## Список литературы

- [1] Shen Z.-X., Dessau D.S. // Phys. Rep. 1995. V. 253. N 1–3. P. 3–162.
- [2] Aprelev A.M., Grazhulis B.A., Ionov A.M., Lisachenko A.A. // Physica C. 1994. V. 235–240. P. 1015–1016.
- [3] Kurmaev E.Z., Finkelstein L.D. // Int. J. Mod. Phys. B. 1991. V. 5. N 8. P. 1097.
- [4] Апрелев А.М. // Канд. дис. СПбГУ. 1997 г.
- [5] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983.
- [6] Meshkov S.V., Molotkov S.N., Nazin S.S., Smirnova I.S., Tatarskii V.V. // Physica C. 1989. V. 161. P. 497–502.
- [7] Meshkov S.V., Molotkov S.N., Nazin S.S., Smirnova I.S., Tatarskii V.V. // Physica C. 1990. V. 172. P. 149–154.
- [8] Sarma D.D., Barman S.R., Kajueter H., Kotliar G. cond-mat/9609259.
- [9] Fujimori A., Hase I., Nakamura M. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 9841.