

# Локальная структура атомов фтора в высокотемпературных сверхпроводниках типа $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2\pm y}$ ( $n = 2, 3$ ), приготовленных под высоким давлением

© Э.З. Курмаев, А. Moewes\*, R. Wilks\*, Л.Д. Нечкина, Д.А. Зацепин,  
Т. Kawashima\*\*, E. Takayama–Muromachi\*\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,  
S7N 5E2 Saskatchewan, Canada

\*\* National Institute for Material Science,  
305–0044 Tsukuba, Japan

E-mail: kurmaev@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 октября 2004 г.)

Методами мягкой рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии изучена локальная структура атомов фтора в высокотемпературных ( $T_c = 99$  и  $111$  К) сверхпроводниках  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2\pm y}$  ( $n = 2$  и  $3$ ). Установлено, что спектры фтора в исследованных образцах имеют сходство с таковыми для  $\text{SrF}_2$ , что подтверждает предположение о замещении атомами фтора апексных атомов кислорода и формировании двойных слоев  $\text{SrF}$ .

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президиума РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1026.2003.2), Министерства промышленности и науки РФ (проект по сверхпроводимости мезоскопических и сильно коррелированных систем), Исследовательского совета Канады по естественным наукам и инженерии (NSERC) и Саскачеванского синхротронного института. Измерения на синхротронном источнике ALS Берклиевской национальной лаборатории (США) выполнены при поддержке Департамента энергии США (грант DOE-AC03-76SF00098).

## 1. Введение

В последнее время успешно развиваются методики синтеза под высоким давлением серии гомологических рядов соединений с химической формулой  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2\pm y}$  ( $n = 2-5$ ). Данные материалы обладают критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  вплоть до  $111$  К [1,2]. Для того чтобы понять природу формирования сверхпроводимости и транспортных свойств в этих системах, крайне важно получить информацию о локальной структуре и локальных конфигурациях химической связи примесных атомов.

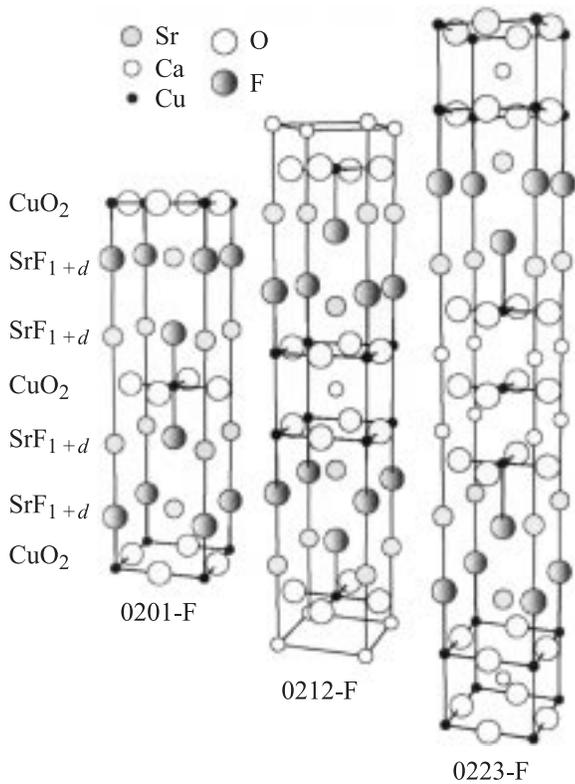
Согласно работе [3], значение параметра  $c$  для тетрагональной элементарной ячейки в  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)}$  составляет  $20.4 \text{ \AA}$  ( $n = 2$ ) и  $27.2 \text{ \AA}$  ( $n = 3$ ). Эти значения существенно превышают значения  $c = 19.88 \text{ \AA}$  ( $n = 2$ ) и  $c = 26.17 \text{ \AA}$  ( $n = 3$ ), которые были получены для фаз  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2\pm y}$  ( $n = 2-5$ ), исследовавшихся в работе [1]. Подобное несоответствие позволяет предположить, что некоторые апексные атомы кислорода в  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)}$  замещены атомами фтора с образованием фаз  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2\pm y}$ . Структурные модели фаз в системе  $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{F}_{2\pm y}$  (0212-F) и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}\text{F}_{3\pm y}$  (0223-F), предложенные в работе [1], показаны на рис. 1. В соответствии с этими моделями предполагается, что двойные слои „SrF“ включают атомы фтора, внедренные в междоузлия. Ожидается, что находящиеся в междоузлиях атомы фтора могут быть

частично замещены атомами кислорода. Однако такие комплексы не показаны на рис. 1.

В настоящей работе сообщены результаты исследования локальной структуры атомов фтора в фазах 0212-F и 0223-F методами мягкой рентгеновской абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, чувствительными для изучения локального окружения возбужденных атомов в многокомпонентных соединениях.

## 2. Методика приготовления образцов и описание эксперимента

Рентгеновские флуоресцентные измерения спектров сверхпроводников типа 0212-F и 0223-F были выполнены на флуоресцентной станции, установленной на пучковой линии Beamline 8.0.1 источника синхротронного излучения Advanced Light Source (ALS) в Национальной Берклиевской лаборатории (США). Технические характеристики этой станции достаточно широко описаны в литературе (см., например, [4]). При измерении спектров флуоресценции излучаемая радиация попадает в спектрометр с фокусировкой по кругу Роуланда со специальными сферическими решетками, при этом в качестве счетчика используется позиционно-чувствительный многоканальный детектор. Аппаратурное разрешение для рентгеновских  $K\alpha$  спектров фтора составило  $0.9 \text{ eV}$ . Рентгеновские спектры поглощения были измерены в режиме полного электронного выхода TEY (total electron yield) с энергетическим разрешением



**Рис. 1.** Структурные модели сверхпроводников  $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{F}_{2\pm y}$  (0212-F) и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}\text{F}_{3\pm y}$  (0223-F).

$E/\Delta E = 5000$ . Все абсорбционные спектры и спектры эмиссии нормировались на число фотонов, падавших на образец, с помощью прозрачной золотой ячейки, установленной с фронтальной стороны образца.

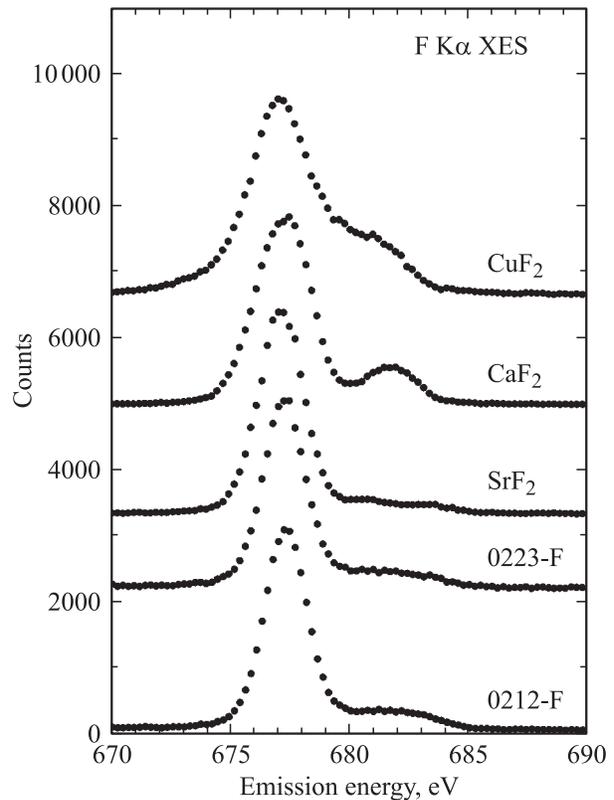
Образцы изготавливались с использованием высоко-чистых исходных материалов:  $\text{SrF}_2$  (99.9% чистоты),  $\text{CaF}_2$  (99.9%),  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  и  $\text{CuO}$  (99.9%). Смесь исходных материалов запечатывалась в золотой капсуле и выдерживалась под высоким давлением (5.5 GPa) при  $1250^\circ\text{C}$  в течении 3 h с последующим отжигом при комнатной температуре. Приготовленные таким образом фазы 0212-F и 0223-F показали соответственно температуру  $T_c$  в 99 и 111 K. Рентгенодифракционные измерения выполнялись на дифрактометре Philips PW-1800 с использованием  $\text{Cu } K\alpha$  излучения, при этом параметры кристаллических решеток были определены методом наименьших квадратов. В результате параметры тетрагональной элементарной ячейки исследуемых образцов составили  $a = 3.843(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.88(1) \text{ \AA}$  для фазы 0212-F и  $a = 3.840(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.17(1) \text{ \AA}$  для фазы 0223-F.

### 3. Результаты и обсуждение

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия вблизи порога поглощения (XANES) являются взаимодополняющими друг друга методиками, обеспечивающими пол-

ную информацию об электронной структуре материала. XES позволяет исследовать излучательные переходы электронов из валентной зоны на остовные уровни с заполнением остовой дырки, созданной вследствие воздействия синхротронного излучения. XANES предоставляет информацию о процессах поглощения рентгеновского излучения вследствие забрасывания остовного электрона на состояния в зоне проводимости. При этом особенность обоих методов состоит в том, что они чувствительны главным образом к первой координационной сфере возбуждаемого атома, следовательно, эти методы изучают локальную электронную структуру и химическую связь этого атома. Излучательные и абсорбционные переходы, изучаемые мягкой рентгеновской спектроскопией, подчиняются одноэлектронным правилам отбора  $\Delta l = \pm 1$ . Поэтому XES  $F K\alpha$  и XANES  $F 1s$  спектры отображают распределение занятых и вакантных  $2p$  состояний атома фтора, соответственно.

На рис. 2 изображены нерезонансные XES  $F K\alpha$  спектры фаз 0212-F и 0223-F, а также спектры эталонных соединений  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Энергия возбуждения спектров, представленных на рис. 2, соответствует энергии, помеченной символом  $d$  на XANES спектре рис. 3. Эмиссионные спектры проявляют интенсивный  $K\alpha_{1,2}$  пик (электронный переход  $KL$ ), расположенный примерно на 677 eV, и сателлитную структуру  $K\alpha_{3,4}$  в высокоэнергетической части спектра, интенсивность которой



**Рис. 2.** Сравнение нерезонансных рентгеновских эмиссионных (XES)  $F K\alpha$  спектров сверхпроводников 0212-F и 0223-F со спектрами эталонных образцов.

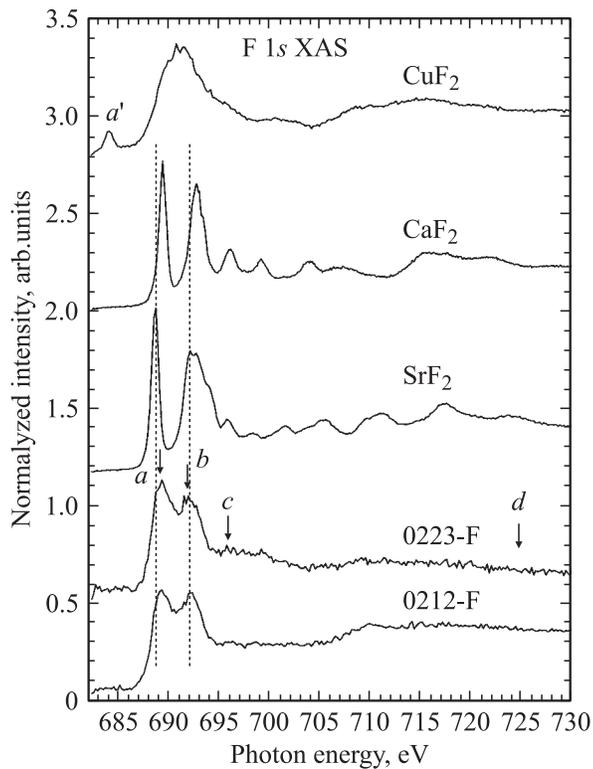


Рис. 3. Рентгеновские спектры поглощения (XAS) F 1s сверхпроводников 0212-F, 0223-F и эталонных образцов.

существенно изменяется при переходе от  $\text{CuF}_2$  к  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Указанные  $K^1L^1$  сателлитные структуры явились предметом ряда исследований (обзор предыдущих исследований дан в работе [5]), и их происхождение было приписано к KL переходам в двухдырочных атомных конфигурациях  $1s^{-1}2p^{-1}$  [6].

На рис. 3 показаны XANES F 1s спектры двух исследуемых соединений и эталонных образцов. XANES спектры эталонов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  обладают двумя пиками *a* и *b*, расположенными вблизи порога поглощения. Согласно работе [7], порог для межзонных переходов в XANES F 1s спектрах лежит по энергии значительно выше первого пика *a* и, следовательно, этот пик может быть приписан остоновному экситону, который образуется под дном зоны проводимости. При этом тонкая структура спектра  $\text{CuF}_2$  выглядит совсем по-другому: низко интенсивный пик *a'* проявляется при энергии примерно 684 eV. Обнаружено, что интенсивность этого пика уменьшается в ряду дифторидов 3*d*-металлов  $\text{Mn}_2 \rightarrow \text{FeF}_2 \rightarrow \text{CoF}_2 \rightarrow \text{NiF}_2 \rightarrow \text{CuF}_2$ , а его природа приписывается переходам на вакантные 3*d*-состояния; таким образом, пик несет информацию о числе дырок в *d*-состояниях [8].

Поскольку соответствующие XES F  $K\alpha$  и XANES F 1s спектры эталонных образцов характерным образом отличаются друг от друга, их можно использовать для идентификации особенностей ассоциируемых с хими-

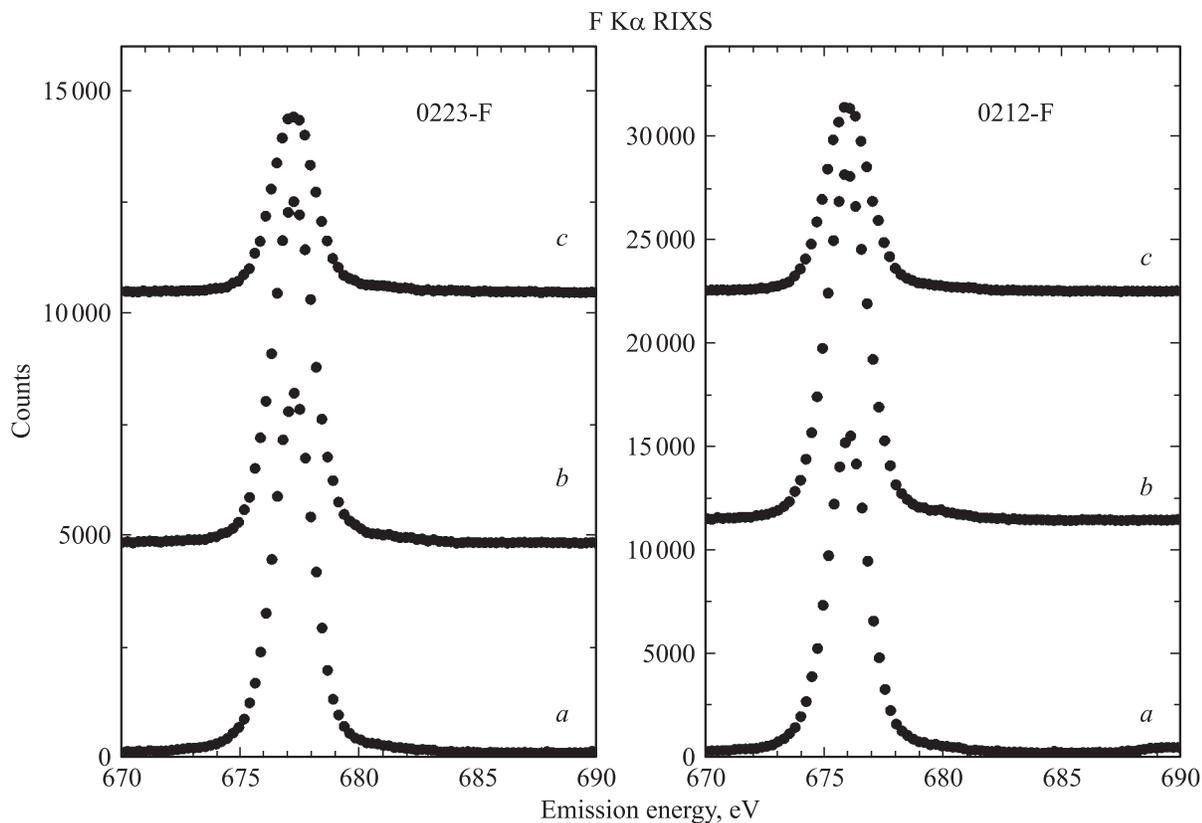
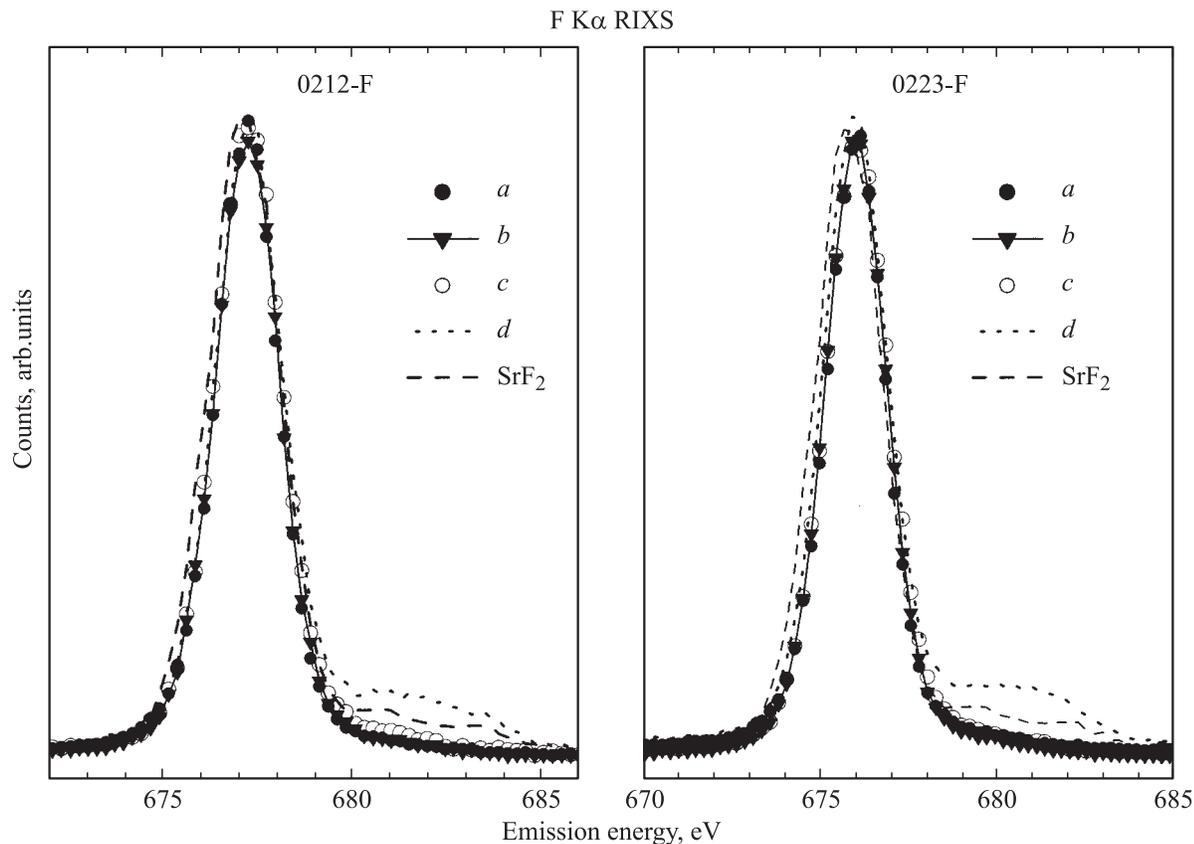


Рис. 4. Резонансные рентгеновские эмиссионные (XES) F  $K\alpha$  спектры сверхпроводников 0212-F и 0223-F.



**Рис. 5.** Сравнение резонансных и нерезонансных рентгеновских эмиссионных (XES)  $F K\alpha$  спектров сверхпроводников 0212-F и 0223-F.

ческой связью F-Cu, F-Ca или F-Sr в исследуемых образцах. Наши экспериментальные данные показывают, что XES  $F K\alpha$  и XANES  $F 1s$  спектры образцов 0212-F и 0223-F крайне схожи с таковыми для  $SrF_2$ . При этом спектры 0212-F и 0223-F отличаются от спектров  $CuF_2$  тонкой структурой, а от спектров  $CaF_2$  — энергетическим положением максимумов. Из изложенного выше следует, что атомы фтора окружены только атомами Sr, которые должны замещать атомы кислорода в апексных позициях согласно структурным моделям, представленным на рис. 1.

В работе [8] предполагается, что отношение интенсивности  $F K^1L^1$  спутливой структуры к основной эмиссионной полосе уменьшается с увеличением степени ковалентности химической связи в материале. Данная тенденция хорошо заметна в XES  $F K\alpha$  спектрах эталонных образцов (рис. 2), поскольку  $K^1L^1$  спутник менее интенсивен в спектре  $SrF_2$ , чем в спектре  $CaF_2$ , который в свою очередь проявляет еще более низкую интенсивность упомянутой спектральной особенности по сравнению со спектром  $CuF_2$ . Увеличение степени ковалентности связи ведет либо к уменьшению вероятности радиационной релаксации двухдырочных состояний, либо к уменьшению сечения многократной ионизации. Следовательно, низкая интенсивность  $K^1L^1$  спутника в спектрах образцов 0212-F и 0223-F предполагает

наличие в этих соединениях сильной ковалентной связи Sr-F, что является еще одним подтверждением моделей, представленных на рис. 1.

Для того чтобы проверить, занимают ли атомы фтора апексные позиции кислорода в кристаллической структуре образцов 0212-F и 0223-F, мы провели измерения резонансных спектров неупругого рассеяния (RIXS, resonant inelastic x-ray scattering) вблизи порога  $F K\alpha$ . Ранее было показано, что рентгеноэмиссионные спектры благодаря селективному возбуждению эмиссии от структурно неэквивалентных узлов кислорода в сверхпроводящих купратах и родственных им соединениях могут быть получены вследствие подбора определенных энергий возбуждения [9,10]. Эмиссионные линии  $K\alpha_{1,2}$  фтора в эталонных образцах (рис. 2) обладают различной шириной на половине интенсивности максимума (FWHM) и, следовательно, резонансные спектры от атомов фтора в образцах 0212-F и 0223-F могут быть использованы для выявления в них связей F-Cu, F-Ca и F-Sr.

Энергии возбуждения RIXS спектров были выбраны таким образом, чтобы соответствовать энергиям, при которых расположены спектральные особенности *a*, *b*, *c* и *d* в  $F 1s$  спектре поглощения образцов 0212-F и 0223-F (рис. 3). Полученные изложенным выше способом эмиссионные спектры представлены на рис. 4, 5.

Необходимо заметить, что  $F K^1 L^1$  спутник вообще не проявляется в спектрах вблизи порогового возбуждения, таким образом подтверждая свое происхождение вследствие многократной ионизации. Полуширина главного максимума (FWHM) в спектрах 0212-F и 0223-F не изменяется при изменении энергии возбуждения (рис. 5), и практически идентична полуширине спектра  $SrF_2$ , подтверждая таким образом предположение о том, что атомы фтора в структуре образцов 0212-F и 0223-F образуют двойные слои, как показано на рис. 1.

#### 4. Заключение

Методами резонансной и нерезонансной рентгеновской эмиссионной  $F K$  и абсорбционной  $F 1s$  спектроскопии исследованы высокотемпературные сверхпроводники 0212-F и 0223-F, приготовленные под высоким давлением. Показано, что атомы фтора в данных материалах занимают апексные позиции кристаллической решетки и формируют двойные слои „SrF“ характеризуемые сильной ковалентной связью F-Sr. Таким образом, полученные данные полностью подтверждают структурные модели сверхпроводников 0212-F и 0223-F, описанные в работе [1].

#### Список литературы

- [1] T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **257**, 313 (1996).
- [2] T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **282-283**, 513 (1997).
- [3] S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, N. Mori. *Physica C* **212**, 164 (1993).
- [4] J.J. Jia, T.A. Callcott, J. Yurkas, A.W. Ellis, F.J. Himpsel, M.G. Samant, J. Stöhr, D.L. Ederer, J.A. Carlisle, E.A. Hudson, L.J. Terminello, D.K. Shuh, R.C.C. Perera. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1394 (1995).
- [5] J. Kawai, T. Yamamoto, Y. Harada, S. Shin. *Solid State Commun.* **105**, 381 (1998).
- [6] J.-E. Rubensson, S. Eisebitt, M. Nicodemus, T. Boske, W. Eberhardt. *Phys. Rev. B* **50**, 9035 (1994).
- [7] C. Sugiura, W. Konishi, S. Shoi, S. Kojima, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4049 (1990).
- [8] C. Sugiura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2710 (1991).
- [9] S.M. Butorin, J.-H. Guo, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Nordgren, Y. Ma, C. Straem, L.-J. Johansson, M. Qvarford. *Phys. Rev. B* **51**, 11 915 (1995).
- [10] E.Z. Kurmaev, S. Stadler, D.L. Ederer, Y. Harada, S. Shin, M.M. Grush, T.A. Callcott, R.C.C. Perera, D.A. Zatsepin, N.A. Ovechkina, M. Kasai, Y. Tokura, T. Takahashi, K. Chandrasekaran, R. Vijayaraghavan, U.V. Varadaraju. *Phys. Rev. B* **57**, 1558 (1998).