

О недооценке величины запрещенной щели в электронных спектрах La_2CuO_4

© П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 2 октября 1996 г.)

Показано, что величина запрещенной щели, получаемая при совместном анализе на одной энергетической шкале экспериментальных фотоэлектронных спектров и спектров обращенной фотоэмиссии поверхности La_2CuO_4 , занижена на 1 eV. Электронная и сателлитная структуры спектров La_2CuO_4 рассчитывалась в рамках многозонной $p-d$ -модели и приближения внезапного возмущения. Было показано, что shake-down-процессы смещают вниз по энергии одноэлектронный контур конечной двухдырочной конфигурации фотоэлектронного спектра на 1 eV, а одноэлектронный контур конечной d^{10} -конфигурации спектра обращенной фотоэмиссии — на 2 eV, что и приводит к недооценке энергетического расщепления между заполненной и вакантной зонами.

Электронная спектроскопия является одной из самых информативных экспериментальных методик, применяемых для исследования плотностей валентных электронных состояний поверхности твердых тел. Суть метода фотоэлектронной спектроскопии (PES), изучающей занятые состояния, заключается в том, что образец облучается монохроматическим ультрафиолетовым или рентгеновским излучением, которое ионизует валентную оболочку, выбивая из нее фотоэлектроны, кинетическая энергия которых затем измеряется в ходе эксперимента. Этот метод является чувствительным к особенностям электронной структуры поверхности, так как фиксируемые фотоэлектроны принадлежат к приповерхностным атомным слоям.

Вакантные электронные состояния изучаются методом обращенной фотоэмиссии (IPES). В этом случае образец облучается монохроматическим пучком электронов, которые садятся на вакантные электронные состояния с излучением электромагнитных квантов, регистрируемых в ходе эксперимента. Глубина проникновения возбуждающего электронного пучка также невелика, поэтому IPES-спектры несут информацию прежде всего об электронной структуре приповерхностных слоев.

В случае если электронная структура поверхности исследуемого объекта имеет запрещенную щель, то между фотоэлектронным спектром и спектром обращенной фотоэмиссии, построенными в одной энергетической шкале, должно наблюдаться энергетическое расщепление.

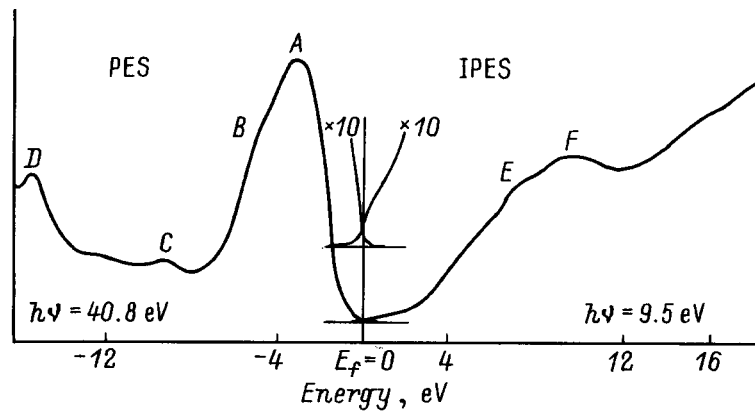
Характерной особенностью электронной структуры медьсодержащих ВТСП-материалов является наличие запрещенной щели. Наиболее естественно этот эффект описывается в моделях типа Андерсона и Хаббарда [1–3]. Однако расщепление между экспериментальными электронными спектрами поверхности La_2CuO_4 настолько слабо выражено, что в принципе может интерпретироваться и как отсутствие

диэлектрической щели (см., например, [4]). Так, на рисунке представлены типичные экспериментальные [4] фотоэлектронный спектр и спектр обращенной фотоэмиссии La_2CuO_4 . На этом рисунке отсутствует явно выраженная диэлектрическая щель.

В многоэлектронном подходе гамильтониан многозонной $p-d$ -модели, описывающий валентные состояния меди и кислорода, может быть записан в дырочном представлении [1–3]

$$\begin{aligned}
 H &= H_d + H_p + H_{pp} + H_{pd}, \\
 H_d &= \sum_r H_d(r), \\
 H_d(r) &= \sum_{\lambda\sigma} [(\varepsilon_{d\lambda} - \mu)d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + (1/2)U_d n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{-\sigma}] \\
 &+ \sum_{\sigma\sigma'} (V_d n_{r1}^\sigma n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma'} d_{r2\sigma}^+ d_{r2\sigma'}), \\
 H_p &= \sum_i H_p(i), \\
 H_p(i) &= \sum_{\alpha\sigma} [(\varepsilon_{p\alpha} - \mu)p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + (1/2)U_p n_{i\alpha}^\sigma n_{i\alpha}^{-\sigma}] \\
 &+ \sum_{\sigma\sigma'} (V_p n_{i1}^{\sigma'} n_{i2}^\sigma - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma'} p_{i2\sigma}^+ p_{i2\sigma'}), \\
 H_{pd}(i) &= \sum_{\alpha\lambda\sigma} (T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \text{h.c.} \\
 &+ V_{\lambda\alpha} n_{r\lambda}^\sigma n_{i\alpha}^{\sigma'} - J_{\lambda\alpha} d_{r\lambda\alpha}^+ d_{r\lambda\sigma} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma}), \\
 H_{pp} &= \sum_{i,j} \sum_{\alpha\beta\sigma} (t_{\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{j\beta\sigma} + \text{h.c.}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где $\varepsilon_{p\alpha}$ и $\varepsilon_{d\lambda}$ — одночастичные энергии p - и d -дырочных орбиталей α и λ соответственно, U_p , U_d , V_p , V_d —



Экспериментальные [4] фотоэлектронный спектр, измененный при $h\nu = 40.8$ eV, и спектр обращенной фотоэмиссии, измеренный при $h\nu = 9.5$ eV, соединения La_2CuO_4 . Оба спектра нормализованы по интенсивности на уровне Ферми (см. вставку 10×10).

матричные элементы межатомного кулоновского отталкивания на одних и тех же и различных орбиталях кислорода и меди, J_p , J_d — обменные хундовские интегралы на атомах кислорода и меди, $T_{\lambda\alpha}$ и $t_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы p - d - и p - p -перескоков между ближайшими соседями, $V_{\lambda\alpha}$ и $J_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействий между ближайшими соседями медь-кислород, μ — химический потенциал, вычисляемый самосогласованно и находящийся внутри диэлектрической щели для недопированной системы. Мы учитывали $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали меди, а также p_x - и p_y -орбитали для всех атомов кислорода. Энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали выбиралась равной ε_d , тогда как энергия d_{z^2} -орбитали — равной $\varepsilon_d + \Delta_d$. Энергия $p_{x,y}$ -орбиталей считалась равной ε_p .

Параметры гамильтониана (1) мы рассматривали как эмпирические, они были определены при сопоставлении электронной структуры основного состояния La_2CuO_4 с оптическими и магнитными данными [5]: $U_p = U_d = \infty$, $V_p = 3$ eV и $V_d = 4.5$ eV; $J_p = J_d = 0.5$ eV, $T_{\lambda\alpha} = 1.5$ eV и $t_{\lambda\alpha} = 0.2$ eV, $V_{\lambda\alpha} = 0.6$ eV и $J_{\lambda\alpha} = 0.2$ eV, $\varepsilon_d = 0$, $\Delta_d = 1.5$ eV, $\varepsilon_p = 2$ eV.

Энергии и веса конфигураций определялись методом точной диагонализации CuO_4 -кластера с одной или двумя вакансиями. Собственные состояния в однодырочном секторе (формально $\text{Cu}d^9$ -состояние) всегда являются смесью конфигураций d^9 и $d^{10}L$, а в двухдырочном (формально $\text{Cu}d^8$ -состояние) — d^8 , d^9L и $d^{10}LL$. Более подробно многозонная p - d -модель, включая описание метода точной диагонализации кластера в конфигурации $\text{Cu}d^9$, описана в [5].

В приближении внезапного возмущения [6] волновая функция начального состояния, участвующего в образовании электронного спектра, может быть

записана в виде

$$\Psi_{\text{in}} = \varphi_v^k \Psi_{\text{in},0}^{(pd)}(n_h), \quad (2)$$

а волновая функция конечного состояния — в виде

$$\Psi_f = \varphi_v^h \Psi_{f,m}^{(pd)}(n_h \pm 1), \quad (3)$$

где $\Psi_{\text{in},0}^{(pd)}(n_h)$ — волновая функция основного состояния системы валентных электронов меди и кислорода с энергией $E_{\text{in},0}^{(pd)}$, описываемых гамильтонианом (1) и числом заполнения n_h d -оболочки меди в основном состоянии, которое равно девяти как для фотоэлектронного спектра, так и для спектра обращенной фотоэмиссии, φ_v^k — одноэлектронная волновая функция за порогом ионизации, k — число заполнения этого состояния до взаимодействия электронной системы с возбуждающим излучением, равное нулю для фотоэлектронного спектра и единице для спектра обращенной фотоэмиссии, $\Psi_{f,m}^{(pd)}(n_h \pm 1)$ — волновая функция терма с номером m системы p - и d -электронов в конечном состоянии с энергией $E_{f,m}^{(pd)}(n_h \pm 1)$, индекс m пробегает все возможные состояния гамильтониана (1) с измененным в процессе эксперимента количеством носителей, $(n_h \pm 1)$ — число заполнения d -орбитали меди после внешнего воздействия, равное восьми для фотоэлектронного спектра десяти для спектра обращенной фотоэмиссии, h — число заполнения запорогового состояния после внешнего воздействия, равное единице для фотоэлектронного спектра и нулю для спектра обращенной фотоэмиссии.

Процесс образования фотоэлектронного спектра описывается гамильтонианом

$$H_{x\text{-ray}}^{\text{PES}} = \sum_k r_k d^+ l_k, \quad (4a)$$

где $r_k = |\langle \varphi_i | \mathbf{er} | \varphi_v \rangle|^2$ — одноэлектронный дипольный матричный элемент перехода электрона из валентной одноэлектронной орбиты в область непрерывного

спектра, d^+ — оператор рождения дырки в валентной оболочке, l_k — оператор уничтожения дырки в непрерывной области.

Процесс образования спектра обращенной фотоэмиссии описывается гамильтонианом

$$H_{x\text{-ray}}^{\text{IPES}} = \sum_k r_k d l_k^+, \quad (4b)$$

где r_k , d и l^+ имеют тот же смысл, что и в формуле (4a).

Тогда вероятность электронного перехода для фотоэлектронного спектра будет равна

$$W_m^{\text{PES}} = |\langle \Psi_{\text{in}} | \mathbf{er} | \Psi_f^{(m)} \rangle|^2 = |\langle \varphi_i | \mathbf{er} | \varphi_v \rangle|^2 \times \left| \langle \Psi_{\text{in},0}^{(pd)}(n_h) | d^+ | \Psi_{f,m}^{(pd)}(n_h - 1) \rangle \right|^2, \quad (5a)$$

а для спектра обращенной фотоэмиссии

$$W_m^{\text{IPES}} = |\langle \Psi_{\text{in}} | \mathbf{er} | \Psi_f^{(m)} \rangle|^2 = |\langle \varphi_i | \mathbf{er} | \varphi_v \rangle|^2 \times \left| \langle \Psi_{\text{in},0}^{(pd)}(n_h) | d | \Psi_{f,m}^{(pd)}(n_h + 1) \rangle \right|^2. \quad (5b)$$

Одноэлектронный контур, определяемый членом $|\langle \varphi_i | \mathbf{er} | \varphi_v \rangle|^2$, можно рассчитывать любым неэмпирическим квантово-химическим методом [6], рассмотрение его не входит в задачу настоящей работы.

Энергии начального и конечного состояний равны

$$E_{\text{in}} = k\varepsilon_v + E_{\text{in},0}^{(pd)}, \quad E_{f,m} = h\varepsilon_v + E_{f,m}^{(pd)}(n_h \pm 1), \quad (6)$$

а энергия переходов есть

$$\hbar\omega = (h-k)\varepsilon_v + \Delta E_m, \quad \Delta E_m = E_{f,m}^{pd}(n_h \pm 1) - E_{\text{in},0}^{(pd)}. \quad (7)$$

В случае полупустой верхней зоны одноэлектронная часть энергии для PES и IPES отличается только знаком и соответствует или поглощению электромагнитного кванта (PES), или его испусканию (IPES). Относительное энергетическое смещение одноэлектронных контуров этих спектров на единой энергетической шкале будет определяться только получаемыми по формуле (6) величинами ΔE_m^{PES} (знак $-$) и ΔE_m^{IPES} (знак $+$). Необходимо напомнить, что начальное состояние La_2CuO_4 для обоих спектров одно и то же — $\text{Cu}d^9$, тогда как конечные состояния разные: для PES-процесса — $\text{Cu}d^8$, а для IPES — $\text{Cu}d^{10}$.

В наших многоэлектронных расчетах энергия основного однодырочного $\text{Cu}d^9$ -состояния равна -2.03 eV, $\text{Cu}d^8$ -состояния — $(-0.93$ eV), а для $\text{Cu}d^{10}$ -состояния она, по определению, равна нулю. Таким образом, в соответствии с (7) shake-down-процесс смещает контур фотоэлектронного спектра примерно на 1 eV вниз по шкале энергии, что хорошо согласуется с рядом известных работ (см., например, [7,8]), а контур IPES — на 2 eV.

В родственном La_2CuO_4 соединении — оксиде CuO , величина щели равна 1.4 eV [9]. Спектр обращенной фотоэмиссии поверхности La_2CuO_4 смещен относительно фотоэлектронного спектра на 1 eV вниз, что и приводит к заплыванию щели между ними. Следовательно, заплывание энергетической щели между фотоэлектронным спектром и спектром обращенной фотоэмиссии поверхности La_2CuO_4 также определяется эффектами сильных электронных корреляций.

Авторы благодарят Научный совет по проблеме ВТСП за поддержку в рамках проекта 95027 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" и Красноярский краевой фонд науки (грант № 5F0009).

Список литературы

- [1] V.J. Emery. Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
- [2] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams. Solid State Commun. **62**, 681 (1987).
- [3] Yu.B. Gaididei, V.B. Loktev. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, 147 (1988).
- [4] B. Reihl, T. Reiserer, J.D. Bednorz, K.A. Muller. Phys. Rev. **B35**, 8804 (1987).
- [5] С.Г. Овчинников. ФТТ **35**, 3, 617 (1993).
- [6] П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. ЖЭТФ **108**, 4, 1479 (1995).
- [7] L.F. Mattheis. Phys. Rev. Lett. **58**, 1028, (1987).
- [8] J. Redinger, J. Yu, A.J. Freeman. Phys. Lett. **A124**, 463 (1987).
- [9] M. Groni, M.T. Czyzyk, F.M. de Groot, J.C. Fuggle, B.E. Watts. Phys. Rev. **B39**, 4886 (1989).