

Эффекты матричного элемента в спектрах фотоэмиссии углового разрешения диэлектрических купратов

© А.С. Москвин, Е.Н. Кондрашов, В.И. Черепанов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Alexandr.Moskvin@usu.ru

E-mail: Evgeniy.Kondrshov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 31 августа 2000 г.)

В рамках кластерной модели проведены модельные микроскопические расчеты матричного элемента дипольного момента, определяющего вероятность перехода электрона в процессе фотоэмиссии с одноэлектронной орбитали симметрии $\gamma\mu$ в свободное состояние. Проведен анализ эффектов матричного элемента — угловой и поляризационной зависимостей — в спектрах фотоэмиссии углового разрешения диэлектрических купратов типа $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ в предположении хорошо изолированного основного состояния двухдырочного кластера CuO_4^{5-} — синглета Жанга–Райса. Угловая k -зависимость матричного элемента приводит к эффектам типа “остаточной Ферми-поверхности”, характерным для металлических систем. Анализ экспериментальных данных указывает на существование вблизи синглета Жанга–Райса электронного состояния другой симметрии.

Работа выполнена частично благодаря поддержке гранта REC-005 CRDF и гранта Министерства образования РФ № 97-0-7.3-130.

В последние годы для исследования электронной структуры как недопированных, так и допированных оксидов меди интенсивно используется фотоэмиссионная спектроскопия углового разрешения (ARPES). Особый интерес представляет исследование нижних состояний отдельной дополнительной дырки в недопированной CuO_2 -плоскости купратов. В некотором смысле идеальными для такого исследования являются оксихлориды меди $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ изоструктурные соединению La_2CuO_4 , — знаменитому родоначальнику семейства ВТСП. В тетрагональном антиферромагнетике $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ с почти идеальными CuO_2 -плоскостями место апексных анионов кислорода занимают анионы хлора, причем расстояние $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{арех}}$ (2.86 Å) значительно больше, чем расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{арех}}$ (2.42 Å) в La_2CuO_4 . Таким образом, в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ появляется реальная возможность исследования плоскостных CuO_2 -состояний (как медных, так и кислородных) без наложения “паразитного” вклада апексных кислорода. Именно на этих соединениях в последнее время было выполнено много различных экспериментов по фотоэмиссии углового разрешения с целью исследования дисперсии состояний вблизи уровня Ферми. Первые ARPES-спектры $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ были получены Вэллсом с сотрудниками [1] при комнатных температурах (и несколько позднее при $T = 150$ К [2]). Авторы [1] нашли дисперсию ближайшего электронного состояния в трех симметричных направлениях двумерной зоны Бриллюэна. Они также провели сравнение законов дисперсии — найденного экспериментально и полученного из расчетов в рамках t - J модели [3]. Вдоль направления $\Gamma-(\pi, \pi)$ согласие удовлетворительное, однако вдоль направлений $(0, \pi)-(\pi, 0)$ и $(0, 0)-(\pi, 0)$ согласия нет. Впоследствии было предпринято большое количество попыток объяс-

нить эксперименты [1]. Неплохого согласия удалось достичь в рамках расширенной $t-t'-t''-J$ -модели, учитывающей перенос дырки как на ближайшие, так и на следующие за ближайшими соседи [4]. Тем не менее все более детальные исследования фотоэмиссионных спектров диэлектрических купратов [5–9] указывают на особенности спектральной, угловой, поляризационной и энергетической зависимостей интенсивности фототока, которые не укладываются в рамки традиционного подхода к интерпретации спектров ARPES, связывающего фототок только со спектральной функцией квазичастиц.

Цель настоящей работы — иллюстрация роли эффектов угловой и поляризационной зависимостей матричного элемента дипольного момента, определяющего переход электрона с одноэлектронной орбитали симметрии $\gamma\mu$ в свободное состояние в процессе фотоэмиссии. В качестве исходного мы выбираем традиционное приближение, в котором спектры ARPES диэлектрических купратов типа $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ или $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ в низкоэнергетической области (вплоть до 1.0 eV ниже уровня Ферми) формируются только изолированным синглетом Жанга–Райса $(b_{1g}^2)^1A_{1g}$. Другими словами, в этом приближении фотодырка образуется в одночастичном состоянии b_{1g} той же симметрии $d_{x^2-y^2}$, что и исходная дырка в кластере CuO_4 .

1. Общее выражение для интенсивности фотоэмиссии

Рассмотрим общее выражение для интенсивности фотоэмиссии с рождением фотодырки в состоянии с симметрией $\gamma\mu$ (т.е. будем считать, что электрон удаляется с одноэлектронной молекулярной орбитали $\gamma\mu$ кластера CuO_4^{6-}). Эффективный гамильтониан взаимодействия

электромагнитной волны с частотой ω и поляризацией \mathbf{e} с кристаллом можно записать в виде

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{\gamma\mu} \sum_{\mathbf{k}} M_{\gamma\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) \hat{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{h}_{\gamma\mu\mathbf{k}\sigma}^\dagger + h.c., \quad (1)$$

где $(-\mathbf{k})$ — волновой вектор конечного состояния фотоэлектрона, регистрируемого детектором, $\hat{c}_{-\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ и $\hat{h}_{\gamma\mu\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ — операторы рождения фотоэлектрона и фотодырки соответственно. Матричный элемент дается выражением

$$M_{\gamma\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \langle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{\gamma\mu\mathbf{k}}^{(N-1)} | \hat{H}_{eR} | \Psi_g^{(N)} \rangle, \quad (2)$$

где

$$\hat{H}_{eR} = \frac{e\hbar}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$$

— гамильтониан взаимодействия электронов кристалла с полным импульсом \mathbf{p} с полем фотонов, векторный потенциал которого равен \mathbf{A} , $\Psi_g^{(N)}$ есть волновая функция основного состояния, $\Psi_{\gamma\mu\mathbf{k}}^{(N-1)}$ — волновая функция состояния кристалла $\gamma\mu\mathbf{k}$ с одним удаленным электроном (одной добавленной дыркой), $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — волновая функция фотоэлектрона. Необходимо заметить, что выражение (2) уже предполагает несколько существенных упрощений (см., например, [10]).

Моделируя волновую функцию фотоэлектрона плоской волной, в дипольном приближении мы переписываем выражение для матричного элемента (2) в виде

$$M_{\gamma\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \langle \psi_{\gamma\mu}(\mathbf{r}) | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle. \quad (3)$$

Окончательно выражение для интенсивности фотоэмиссии может быть преобразовано к виду

$$I(\mathbf{k}, \omega, e) \propto \sum_{\gamma_1\mu_1; \gamma_2\mu_2} M_{\gamma_1\mu_2}^*(\mathbf{k}, \mathbf{e}) M_{\gamma_2\mu_2}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) A_{\gamma_1\mu_1; \gamma_2\mu_2}(\mathbf{k}, \omega). \quad (4)$$

Эмиссионная спектральная функция имеет стандартный вид

$$A_{\gamma_1\mu_1; \gamma_2\mu_2}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, e, g} e^{-\beta E_g} \langle e | \hat{h}_{\gamma_1\mu_1\sigma}^\dagger | g \rangle \langle g | \hat{h}_{\gamma_2\mu_2\sigma} | e \rangle \times \delta(\omega + E_e - E_g) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dt e^{i\omega t} \langle \hat{h}_{\gamma_1\mu_1\sigma}^\dagger(t) \hat{h}_{\gamma_2\mu_2\sigma}(0) \rangle \quad (5)$$

где $|g\rangle$ и $|e\rangle$ — основное и возбужденные состояния кластера соответственно. Спектральные функции содержат полную информацию о сложной структуре фотодырки и описывают как парциальные γ — вклады, так и интерференционные вклады для повторяющихся неприводимых представлений $\gamma_1 = \gamma_2$. Они удовлетворяют правилу сумм

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} A_{\gamma_1\mu_1; \gamma_2\mu_2}(\mathbf{k}, \omega) = n_{\gamma_1\mu_1} \delta_{\gamma_1\mu_1; \gamma_2\mu_2}. \quad (6)$$

Несмотря на чрезвычайно грубые упрощения, выражение (4) все же обнаруживает очень сложную многоуровневую структуру фотоинтенсивности с нетривиальной поляризационной и \mathbf{k}, ω -зависимостью.

Вычисление спектральной функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ для фотодырки даже в простейших моделях представляет чрезвычайно сложную задачу [4]. В настоящей работе мы не будем касаться вопроса о вычислении спектральной функции, а остановимся лишь на проблемах, связанных с наличием в формуле для фотоинтенсивности матричного элемента $M_{\gamma\mu}(\mathbf{k}, e)$. Необходимость детального расчета матричных элементов и учета дисперсии интенсивности для анализа экспериментальных данных по различным купратам подчеркивалась и ранее [8, 11–13], а роль взаимодействия различных состояний фотодырки в спектрах ARPES $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ частично проиллюстрирована в работе [14].

2. Одноэлектронные матричные элементы

2.1. Медный вклад. Медную атомную орбиталь с симметрией $\gamma\mu$ можно представить в виде

$$d_{\gamma\mu}(\mathbf{r}) = R_{3d}(r) \sum_m \alpha_{2m}(\gamma\mu) Y_{2m}(\mathbf{r}),$$

где $\alpha_{2m}(\gamma\mu)$ суть коэффициенты, определяемые требованиями симметрии, $R_{3d}(r)$ — радиальная волновая функция, которую будем представлять в простейшей слэтеровской форме

$$R_{3d}(r) = \frac{2}{81} \sqrt{\frac{2}{15}} \frac{r^2}{a_d^3 \sqrt{a_d}} \exp\left\{-\frac{r}{3a_d}\right\}.$$

Подставляя эти выражения в (3) и используя обычное разложение для плоской волны [15]

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L i^L j_L(kr) Y_{LM}^*(\mathbf{k}) Y_{LM}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

переписываем (3) в следующем виде:

$$M_{\gamma\mu}^{(Cu)}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \langle d_{\gamma\mu}(\mathbf{r}) | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle = \frac{4\pi}{\sqrt{5}} \left\{ \sqrt{2} D_1(k) K_1^{(\gamma\mu)}(\mathbf{e}, \mathbf{k}) + \sqrt{3} D_3(k) K_3^{(\gamma\mu)}(\mathbf{e}, \mathbf{k}) \right\}, \quad (8)$$

где мы обозначили

$$D_1(k) = \langle R_{3d}(r) | r | j_1(kr) \rangle = 864 \sqrt{\frac{6}{5}} \frac{a_d^3 \sqrt{a_d} k (5 - 27a_d^2 k^2)}{(1 + 9a_d^2 k^2)^5},$$

$$D_3(k) = \langle R_{3d}(r) | r | j_3(kr) \rangle = 62208 \sqrt{\frac{6}{5}} \frac{a_d^5 \sqrt{a_d} k^3}{(1 + 9a_d^2 k^2)^5},$$

$$K_L^{(\gamma\mu)}(\mathbf{e}, \mathbf{k}) = \sum_{M, q, m} (-1)^q e_{-q} C_{LM1q}^{2m} Y_{LM}^*(\mathbf{k}) \alpha_{2m}^*(\gamma\mu).$$

Здесь C_{LM1q}^{2m} коэффициенты Клебша–Гордана. Зависимость величин $D_1(k)$ и $D_3(k)$ от энергии фотоэлектрона при значениях $\text{Cu}3d$ радиального параметра $a_d = 0.35 \text{ \AA}$ показана на рис. 1.

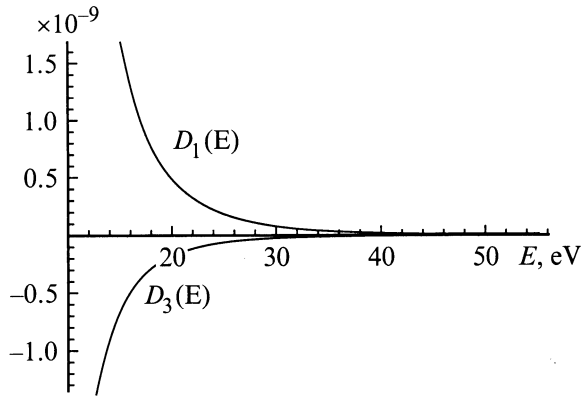


Рис. 1. Зависимость Cu3d атомных радиальных параметров $D_1(E)$ и $D_3(E)$ от энергии фотоэлектрона ($a_d = 0.35 \text{ \AA}$).

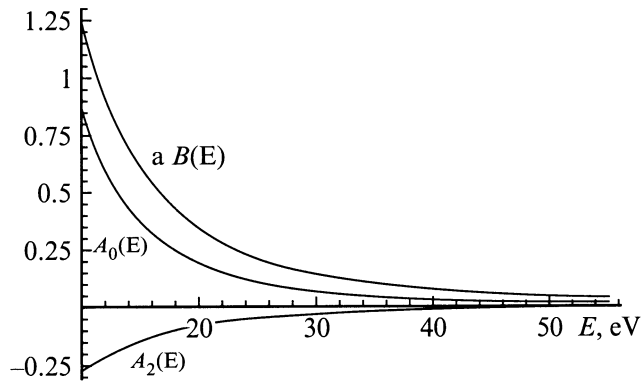


Рис. 2. Зависимость O2p атомных радиальных параметров $a B(E)$, $A_0(E)$ и $A_2(E)$ от энергии фотоэлектрона ($a_p = 0.52 \text{ \AA}$, $a = 4.0 \text{ \AA}$ — постоянная решетки).

2.2. Кислородный вклад. Кислородную молекулярную орбиталь можно представить в виде линейных комбинаций атомных O2p функций, центрированных на соответствующих кислородных позициях,

$$p(\mathbf{r}) = \sum_{tm} C_m(\mathbf{t}) R_{2p}(|\mathbf{r} - \mathbf{t}|) Y_{1m}(\mathbf{r} - \mathbf{t}), \quad (9)$$

где $C_m(\mathbf{t})$ — коэффициенты, определяемые требованиями симметрии, $R_{2p}(r)$ — радиальная волновая функция. Подставляя (9) в (3) и производя замену $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{t}$, приводит (3) к виду

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \sum_{tm} C_m^*(\mathbf{t}) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{t}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}} \langle R_{2p}(\mathbf{r}') Y_{1m}(\mathbf{r}') | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \rangle + \sum_{tm} C_m^*(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}} \langle R_{2p}(r') Y_{1m}(\mathbf{r}') | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}') | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \rangle. \quad (10)$$

Для удобства можно ввести два вектора с циклическими компонентами:

$$G_m(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \sum_{\mathbf{t}} C_m^*(\mathbf{t}) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{t}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}}, \\ Z_M(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{t}} C_m^*(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}}. \quad (11)$$

Тогда (10) можно переписать в более компактном виде

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \sum_m G_m(\mathbf{k}, \mathbf{e}) \langle R_{2p}(r) Y_{1m}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle + \sum_m Z_m(\mathbf{k}) \langle R_{2p}(r) Y_{1m}(\mathbf{r}) | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle. \quad (12)$$

Используя обычное разложение (7) для плоской волны, переписываем (12) в следующем виде:

$$M_{\gamma\mu}^{(O)}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = 2\sqrt{3\pi} i B(k) (\mathbf{G}_{\gamma\mu} \cdot \mathbf{k}) / k + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\{ A_0(k) (\mathbf{Z}_{\gamma\mu} \cdot \mathbf{e}) - A_2(k) \frac{3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) (\mathbf{Z}_{\gamma\mu} \cdot \mathbf{k}) - k^2 (\mathbf{Z}_{\gamma\mu} \cdot \mathbf{e})}{k^2} \right\}, \quad (13)$$

где мы добавили $\gamma\mu$ -индексы молекулярных орбиталей. Наиболее простые аналитические выражения для радиальных интегралов в (13) можно получить, если использовать простейшую слэтеровскую O2p радиальную волновую функцию

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{a_p^3}} \frac{r}{a_p} \exp\left\{-\frac{r}{2a_p}\right\}. \quad (14)$$

Тогда

$$B(k) = \langle R_{2p}(r) | j_1(kr) \rangle = \frac{64\sqrt{6} a_p^2 \sqrt{a_p} k}{3(1 + 4a_p^2 k^2)^3},$$

$$A_0(k) = \langle R_{2p}(r) | r | j_0(kr) \rangle = \frac{64\sqrt{6} a_p^2 \sqrt{a_p} (1 - 4a_p^2 k^2)}{(1 + 4a_p^2 k^2)^4},$$

$$A_2(k) = \langle R_{2p}(r) | r | j_2(kr) \rangle = \frac{512\sqrt{6} a_p^4 \sqrt{a_p} k^2}{(1 + 4a_p^2 k^2)^4}.$$

Зависимость параметров $B(k)$, $A_0(k)$ и $A_2(k)$ от кинетической энергии фотоэлектрона для радиального параметра O2p $a_p = 0.52 \text{ \AA}$ показана на рис. 2.

2.3. Выражение для $M_{b_{1g}}(\mathbf{k}, \mathbf{e})$. Далее детально рассмотрим матричный элемент, который определяет вклад процесса удаления электрона из b_{1g} -орбитали при формировании остающейся в кристалле дыркой синглета Жанга–Райса.

Для $\gamma\mu = b_{1g}$ (при энергии фотона $E_{ph} > 20 \text{ eV}$ и для энергии связи $E < 1-2 \text{ eV}$) из (8) можно получить

$$M_{b_{1g}}^{(Cu)}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = 2i\sqrt{\frac{3\pi}{5}} \left\{ D_1(k) + \frac{7}{2} D_3(k) \right\} \frac{e_x k_x - e_y k_y}{k}. \quad (15)$$

Используя численные значения коэффициентов $C_m^{(b_{1g})}(\mathbf{t})$ из таблицы, можно получить

$$M_{b_{1g}}^{(O)}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = i\sqrt{\frac{\pi}{3}} \left\{ -3aB(k) \left[k_x e_x \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) - k_y e_y \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] - 2[A_0(k) + A_2(k)] \times \left[e_x \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) - e_y \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] + 6A_2(k) \times [e_x k_x + e_y k_y] \left[k_x \sin\left(\frac{ak_x}{2}\right) - k_y \sin\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] \right\}, \quad (16)$$

где $k_\alpha = k_\alpha/k$, $\alpha = x, y, z$.

Связывающая одноэлектронная молекулярная b_{1g} -орбиталь может быть записана в виде

$$\Psi_{b_{1g}}(\mathbf{r}) = d_{b_{1g}}(\mathbf{r}) \sin \theta_{b_{1g}} + \psi_{b_{1g}}(\mathbf{r}) \cos \theta_{b_{1g}},$$

где $\theta_{b_{1g}}$ есть параметр ковалентного смешивания медной и кислородной орбиталей. Следовательно, интенсивность фототока будет пропорциональна

$$|\langle \Psi_{b_{1g}}(\mathbf{k}) | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle|^2 = |M_{b_{1g}}^{(Cu)}|^2 \sin^2 \theta_{b_{1g}} + |M_{b_{1g}}^{(O)}|^2 \cos^2 \theta_{b_{1g}} + \sin \theta_{b_{1g}} \cos \theta_{b_{1g}} \times \left\{ (M_{b_{1g}}^{(Cu)})^* M_{b_{1g}}^{(O)} + M_{b_{1g}}^{(Cu)} (M_{b_{1g}}^{(O)})^* \right\}. \quad (17)$$

Зависимость усредненной по поляризациям фотона интенсивности фототока ($\mathbf{e} = (e_x, e_y, 0)$) $|\langle \Psi_{b_{1g}}(\mathbf{r}) | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle|^2$ для $\theta_{b_{1g}} = -0.3\pi$ показана на рис. 3. Там же приведены контурные кривые отдельно для медного и кислородного вкладов. При этом мы считали, что сечение эмиссии меди меньше такового для кислорода [16]. Необходимо обратить внимание на сильную анизотропную \mathbf{k} -зависимость матричного элемента для синглета Жанга-Райса, которая существенно связана с распределением прежде всего кислородной дырочной плотности в CuO_4 -кластере.

Кроме того, на рис. 4 показаны поляризационные зависимости фотоинтенсивности для "параллельной" ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{k}$) и "перпендикулярной" ($\mathbf{e} \perp \mathbf{k}$) поляризации, вычисленные с помощью выражений (15) и (16). Рис. 4, *a* соответствует парциальному $\text{Cu}3d$ -вкладу в фотоинтенсивность с рождением фотодырки в состоянии синглета

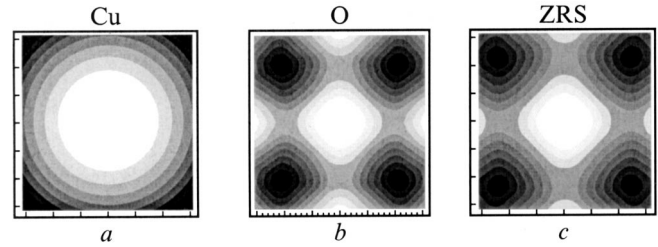


Рис. 3. Контурные кривые k -зависимости величины $|M_{b_{1g}}|^2$, усредненной по поляризациям: медный вклад (а), кислородный вклад (б), вклад от синглета Жанга-Райса ($\theta_{b_{1g}} = 0.4\pi$) (с).

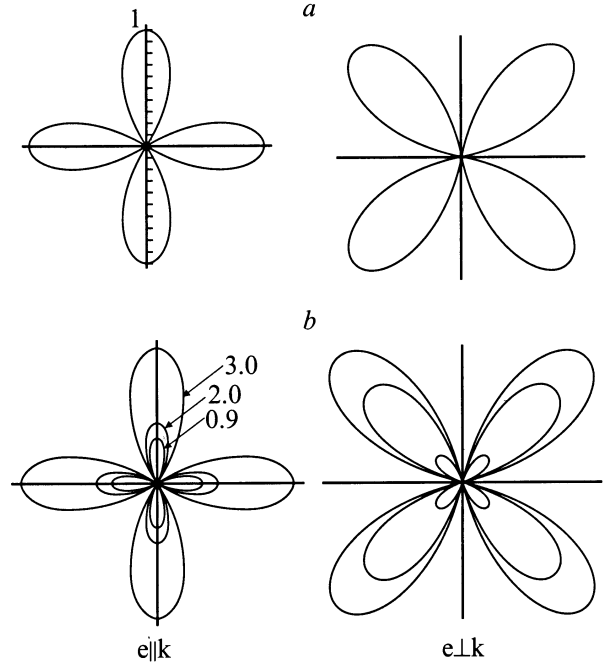


Рис. 4. Эффекты фотонной поляризации. Угловая зависимость вклада в фотоинтенсивность от синглета Жага-Райса для "параллельной" ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{k}$) и "перпендикулярной" ($\mathbf{e} \perp \mathbf{k}$) поляризации: $\text{Cu}3d$ парциальный вклад (а), $\text{O}2p$ парциальный вклад (б). Числа у кривых показывают величину волнового вектора.

Жанга-Райса для "параллельной" ($\propto \cos^2 2\phi$) или "перпендикулярной" ($\propto \sin^2 2\phi$) поляризации соответственно. Рис. 4, *b* соответствует парциальному $\text{O}2p$ -вкладу. Необходимо заметить, что несмотря на то, что кислородный вклад имеет более сложную \mathbf{k} -структуру, чем медный, поляризационные зависимости для них качественно похожи.

3. Обсуждение результатов

3.1. Угловая \mathbf{k} -зависимость матричного элемента и эффекты типа "остаточной Ферми-поверхности". Модельные расчеты маг-

Коэффициенты $C_m^{(b_{1g})}(\mathbf{t})$

| | | | | |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| $C^{(\gamma\mu)}(\mathbf{t})$ | $\frac{x}{2}$ | $-\frac{x}{2}$ | $\frac{y}{2}$ | $-\frac{y}{2}$ |
| $C_{+1}^{(b_{1g})}(\mathbf{t})$ | $\frac{1}{2\sqrt{2}}$ | $-\frac{1}{2\sqrt{2}}$ | $\frac{i}{2\sqrt{2}}$ | $-\frac{i}{2\sqrt{2}}$ |
| $C_{-1}^{(b_{1g})}(\mathbf{t})$ | $-\frac{1}{2\sqrt{2}}$ | $\frac{1}{2\sqrt{2}}$ | $\frac{i}{2\sqrt{2}}$ | $-\frac{i}{2\sqrt{2}}$ |

ричного элемента перехода показывают сильную \mathbf{k} -зависимость интенсивности фототока, не связанную с дисперсией фотодырки. Это обстоятельство делает спорными многие выводы, основанные на простейшей однозонной трактовке спектров ARPES [17], в которой полностью пренебрегается \mathbf{k} -зависимостью матричного элемента и интенсивность фототока представляется в виде

$$I(\mathbf{k}\omega, e) \propto A(\mathbf{k}, \omega).$$

При этом, естественно, считается, что положение пиков в спектре соответствует положению пиков в спектральной функции. Эта упрощенная модель используется для восстановления двумерного профиля поверхности Ферми по экспериментальным спектрам ARPES металлов, а также и обнаружения эффектов "остаточной поверхности Ферми" в диэлектриках [6]. В том и другом случае "экспериментального метода определения поверхности Ферми" поступают следующим образом. Из экспериментальных данных вычисляется величина

$$n_{\text{exp}}(\mathbf{k}, \mathbf{e}) = \int_{-E_c}^{E_F} I(\mathbf{k}, E, \mathbf{e}) dE,$$

где E_F — энергия Ферми, E_c — некоторая энергия (обычно $\simeq 1.0$ eV), предположительно включающая весь энергетический интервал низкоэнергетических возбуждений. Затем находится геометрическое место точек, удовлетворяющих условию $\max\{\nabla_{\mathbf{k}} n_{\text{exp}}(\mathbf{k}, \mathbf{e})\}$, определяющее контур "поверхности Ферми". Теоретически профиль поверхности Ферми вычисляется аналогичным образом, однако вместо $n_{\text{exp}}(\mathbf{k}, \mathbf{e})$ используется выражение

$$n_{\text{th}}(\mathbf{k}) = \int_{-E_c}^{E_F} A(\mathbf{k}, E) dE,$$

вообще говоря, существенно отличающееся от n_{exp} .

Естественно, что в данном случае топология "поверхности Ферми" не должна зависеть от поляризации излучения, геометрии эксперимента и энергии фотонов.

Сильная k -зависимость матричного элемента (2) делает сравнение n_{exp} и n_{th} , как и весь "метод" определения поверхности Ферми, спорным, если не бессмысленным.

Эффекты "остаточной поверхности Ферми" в $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, обнаруженные в работе [6], можно объяснить даже в приближении полностью локализованного состояния фотодырки, когда спектральная функция в выражении для фототока не зависит от волнового вектора. В этом предельном случае мнимая "поверхность Ферми" определяется только эффектами матричного элемента, не являясь отражением какой-либо реальной зонной структуры, или, например, сильных антиферромагнитных корреляций [18]. Кстати, контурные графики типа приведенных на рис. 3 наглядно передают топологию такой мнимой "поверхности Ферми".

3.2. Поляризационная зависимость матричного элемента. Сильная и нетривиальная поляризационная зависимость матричного элемента является

одним из важнейших свойств фотоэмиссии углового разрешения. Экспериментальное исследование поляризационных характеристик ARPES может дать важную информацию не только о роли эффектов матричного элемента, но и о симметрии и об электронной структуре фотодырки. В целом полученные нами поляризационные зависимости матричного элемента для b_{1g} -состояния фотодырки (рис. 3) согласуются с экспериментальными данными [9] для основных направлений типа (π, π) , $(0, \pi)$ в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, однако пока вряд ли этот факт можно рассматривать как аргумент в пользу модели изолированного синглета Жанга-Райса. Дело в том, что подобная же поляризационная зависимость может наблюдаться и для достаточно сложных состояний фотодырки типа большого неадиабатического полярона [19]. В этом плане интересны исследования поляризационной зависимости фототока в более широкой области зоны Бриллюэна.

3.3. Нарушение правил запрета для интенсивности фототока в центре зоны Бриллюэна и другие свидетельства в пользу сложной "нежанрайсовской" структуры валентного состояния фотодырки. Как следует из представленных нами модельных расчетов, интенсивность фототока в центре зоны Бриллюэна в случае локализации фотодырки на четной b_{1g} -орбитали, равно как и для любой другой четной плоскостной γ -орбитали, обращается в нуль. Этот вывод является достаточно общим симметричным выводом и не связан с модельным описанием $\gamma\mu$ -состояний. Ненулевую интенсивность в центре зоны Бриллюэна обеспечивают только нечетные состояния фотодырки симметрии типа e_u и a_{1u} . Для света, поляризованного в CuO_2 -плоскости, такими состояниями могут быть только e_u -орбитали CuO_4^{6-} центра, которые могут иметь либо медный $\text{Cu}4p$ -, либо чисто кислородный $\text{O}2p$ -характер.

Таким образом, вклад изолированного синглета Жанга-Райса в интенсивность фотоэмиссии в центре двумерной зоны Бриллюэна равен нулю. Однако эксперименты как с неполяризованными, так и с поляризованными фотонами убедительно свидетельствуют о нарушении этого правила запрета. Действительно, конечная интенсивность ARPES-сигнала в Γ -точке зоны Бриллюэна наблюдается как в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [20], так и в $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [6], что указывает на наличие "дополнительного" к синглету Жанга-Райса валентного состояния фотодырки симметрии e_u -типа с предположительно чисто кислородным составом. Более того, именно с этим состоянием можно связать дополнительный максимум в спектре ARPES $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ отстоящей приблизительно на 0.4–0.5 eV от максимума, приписываемого синглету Жанга-Райса. Многие авторы считают, что конечная интенсивность между низкоэнергетическим пиком и мощной полосой эмиссии ниже 2.7 eV относительно уровня Ферми связана с некогерентными вкладами [11], которые обусловлены взаимодействием фотодырки с фононами. Однако подробный анализ экспериментальных данных по $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, проведенный в работе [9], позволяет

сделать вывод, что дополнительный спектральный вес в спектрах ARPES связан, скорее, с дополнительным к синглету Жанга-Райса низкоэнергетическим состоянием фотодырки, чем с некогерентными вкладами.

Предположение о двух близких по энергии состояниях фотодырки, или "допированной" дырки типа b_{1g} и e_u в кластере CuO_4 согласуется со многими независимыми экспериментально наблюдавшимися свойствами диэлектрических недопированных и слабодопированных купратов. Прежде всего, это появление так называемых MIR (midinfrared region) полос в спектрах оптического поглощения, связываемых с разрешенными электродипольными переходами с переносом заряда $b_{1g} \rightarrow e_u$ в кластерах CuO_4 [21]. Энергия этих полос в диэлектрических купратах $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и La_2CuO_4 ($\approx 0.4 \text{ eV}$) [22] хорошо согласуется с предполагаемым из спектров ARPES относительным расположением соответствующих пиков.

Чисто кислородная e_u -дырка может быть связана с b_{1g} -дыркой как антиферромагнитно, так и ферромагнитно. Это простое обстоятельство ясно указывает на необходимость включения в валентный мультиплет как спинового синглета $(b_{1g}e_u)^1E_u$, так и спинового триплета $(b_{1g}e_u)^3E_u$, энергия которого может быть даже ниже, благодаря ферромагнитному характеру $b_{1g}-e_u$ обмена. Действительно, низколежащее ($\Delta_{\text{ST}} = 0.13 \text{ eV}$) спиновое триплетное состояние двухдырочного центра CuO_4^{5-} в $\text{La}-2\text{Cu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ было обнаружено с помощью ЯКР ядер $^{63,65}\text{Cu}$ [23]. Косвенные указания на $O2p \pi$, e_u валентные состояния были получены из анализа данных измерений сдвига Найта в спектрах ЯМР системы 123-YBaCuO [24]. В связи с моделью валентного $^1A_{1g}-^1,3E_u$ мультиплета для медных оксидов нужно отметить работу [25], авторы которой утверждают, что смогли разделить различные спиновые состояния в одночастичном спектре антиферромагнетика CuO и показать, что вершина валентной зоны имеет чисто синглетный спиновый характер, что является, по их мнению, сильным аргументом в поддержку существования и стабильности (изолированности) синглета Жанга-Райса в купратах. Однако их выводы базируются на данных исследования фотоэмиссионных спектров вблизи $\text{Cu}2p_{3/2}$ (L_3) резонанса, что позволяет детектировать однозначно только медные состояния фотодырки; другими словами, эта методика "не видит" чисто кислородных e_u состояний.

Предположение об активационном механизме дырочной проводимости непроводящих купратов с e_u электронной структурой носителя позволило объяснить необычную анизотропию магнитосопротивления, обнаруженную недавно в системах типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \sim 0.3$) [26].

Несмотря на эти и другие свидетельства в пользу конкуренции как минимум двух валентных состояний локализации дополнительной дырки в CuO_4 центре, большинство теоретических моделей электронной структуры купратов в настоящее время основаны на предположении о хорошей изолированности синглета Жанга-Райса, предполагаемого основного состояния дополнительной дыр-

ки в CuO_2 -плоскости. Считается, что первое возбужденное состояние дополнительной дырки в CuO_4^{6-} -кластере (т.е. в кластере CuO_4^{5-}) лежит на 2–3 eV выше синглета Жанга-Райса и не оказывает влияния на низкоэнергетическую динамику носителей тока. Вместе с тем ряд исследователей придерживается иной точки зрения. Убедительным свидетельством в пользу конкуренции преимущественно медной b_{1g} -орбитали и чисто кислородных $O2p$ -орбиталей в формировании валентных состояний допированной дырки являются квантово-химические расчеты многоцентровых медь-кислородных кластеров [27]. Аналогичные расчеты [21,28], выполненные с учетом всех состояний (как медных, так и кислородных) в кластере CuO_4^{5-} , показывают наличие двухдырочного состояния 1E_u вблизи ($\approx 0.5 \text{ eV}$) синглета Жанга-Райса. Расчеты на основе точной диагонализации гамильтониана $p-d$ -модели для кластера CuO_6 с одной и двумя дырками, выполненные авторами работы [14], показали, что разумных значениях параметров модели триплетное состояние $^3B_{1g}$ находится достаточно близко ($< 1 \text{ eV}$) к синглету Жанга-Райса.

В настоящей работе проведены модельные кластерные микроскопические вычисления матричного элемента, определяющего интенсивность фотоэмиссионного тока с рождением дырки в состоянии синглета Жанга-Райса. Прямой модельным расчетом показана сильная угловая и поляризационная зависимость матричного элемента, что во многих случаях приводит к эффектам типа остаточной или мнимой поверхности Ферми, наблюдаемым в спектрах ARPES диэлектрических купратов. Интенсивность фототока в центре двумерной зоны Бриллюэна обращается в нуль для любой поляризации фотонов. Такое поведение не согласуется с наблюдаемым конечным спектральным весом в низкоэнергетических спектрах ARPES $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ в Γ -точке и свидетельствует в пользу существования вблизи синглета Жанга-Райса дополнительного электронного состояния двухдырочного центра CuO_4^{5-} с симметрией типа E_u . Этот же вывод подтверждается и обнаруживаемой экспериментально зависимостью низкоэнергетического спектрального веса фотоэмиссии от энергии фотонов. На необходимость расширения модели изолированного синглета Жанга-Райса в купратах указывают и результаты ряда независимых экспериментов по исследованию оптических, резонансных, кинетических свойств диэлектрических купратов.

В общем, анализ и теоретическая интерпретация ARPES спектров диэлектрических купратов $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ в настоящее время является весьма непростой задачей. Необходимо заметить, что пока нет объяснения обнаруженной недавно осциллирующей зависимости фототока от энергии падающих фотонов, а значит и k_z [9]. На наш взгляд, такое поведение фототока связано с тем, что фотодырка имеет не "плоскую", а трехмерную структуру с частичной делокализацией на ближайших CuO_2 -плоскостях [19].

Список литературы

- [1] B.O. Wells, Z.-X. Shen, A. Matsuura, D.M. King, M.A. Kastner, M. Greven, R.J. Birgmau. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 964 (1995).
- [2] C. Kim, P.J. White, Z.-X. Shen, T. Tohyama, Y. Shibata, S. Maekawa, B.O. Wells, Y.J. Kim, R.J. Birgenau, M.A. Kastner. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 19, 4245 (1998).
- [3] A. Nazarenko, K.J.E. Vos, S. Haas et al. *J. Supercond.* **8**, 671 (1995).
- [4] O.P. Suchkov, G.A. Sawatzky, R. Eder, H. Eskes. *Phys. Rev.* **B56**, 18, 11 769 (1997).
- [5] S. LaRosa, I. Vobornik, F. Zwick et al. *Phys. Rev.* **B56** R525 (1997).
- [6] F. Ronning, C. Kim, D.L. Feng, D.S. Marsgall, A.G. Loeser, L.L. Miller, J.N. Eckstein, I. Bozovic, Z.-X. Shen. *Science* **282** (1998).
- [7] R. Hayn, H. Rosner, V.Yu. Yushankhai, S. Haffner, C. Duerr, M. Knupfer, G. Krabbes, M.S. Golden, J. Fink, H. Eshring, D.J. Singh, N.T. Hien, A.A. Menovsky, Ch. Jung, G. Reichardt. *Phys. Rev.* **B60**, 1, 645 (1999).
- [8] S. Haffner, D.M. Brammeier, C.G. Olson, L.L. Miller, D.W. Lynch. *Cond-mat/0006366*; S. Haffner, D.M. Brammeier, C.G. Olson, L.L. Miller, D.W. Lynch. *Phys. Rev.* **B61**, 21, 14 378 (2000).
- [9] C. Duerr, S. Legner, R. Hayn, S.V. Borisenko, Z. Hu, A. Theresiak, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, F. Ronning, Z.-X. Shen, H. Eisaki, S. Uchida, C. Janowitz, R. Mueller, R.L. Johnson, K. Rossnagel, L. Kipp, G. Reichardt. *Cond-mat/0007283*.
- [10] Peter J. Feibelman, D.E. Eastman. *Phys. Rev.* **B10**, 12, 4932 (1974).
- [11] A.S. Alexndrov, C.J. Dent. *Cond-mat/9905185*.
- [12] J.M. Eroles, C.D. Batista, A.A. Aligia. *Cond-mat/9812325*.
- [13] A. Bansil, M. Lindroos. *Cond-mat/9910496*.
- [14] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников. *ФГТ* **40**, 2, 184 (1998).
- [15] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. Наука, Л. (1975).
- [16] J.J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [17] M. Randeria et al. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4951 (1995).
- [18] Vadim Oganessian. *Cond-mat/0003270*.
- [19] A.S. Moskvina, E.N. Kondrashov, V.I. Cherepanov. *Cond-mat/0007470* 31.
- [20] P.W. Leung, B.O. Wells, R.J. Gooding. *Cond-mat/9702016*.
- [21] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. *ЖЭТФ* **105**, 967 (1994).
- [22] A. Zibold, H.L. Liu, S.W. Moore, J.M. Graybeal, D.B. Tanner. *Phys. Rev.* **B53**, 11 734 (1996).
- [23] Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.A. Martindale et al. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2069 (1996).
- [24] Y. Yoshinari. *Physica* **C276**, 147 (1997).
- [25] L.H. Tjeng, B. Sincovic, N.B. Brookes, J.B. Goedcoop, R. Hesper, E. Pellegrin, F.M.F. de Groot, S. Altieri, S.L. Hulbert, E. Shekel, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 19, 4245 (1998).
- [26] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. *Cond-mat/0008035*.
- [27] Jiro Tanaka, Chizuko Tanaka. *J. Phys. Chem. Solid.* **59**, 10–12, 1861 (1998).
- [28] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. *Phys. Stat. Sol.* **212**, 141 (1999).