

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

538.945

**ФОТОЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ*****Е. Г. Максимов, С. Ю. Саврасов***

(Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР)

**СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	155
2. Экспериментальная методика фотоэмиссионной спектроскопии . . . . .	156
3. Интерпретация фотоэмиссионных спектров . . . . .	157
4. Фотоэмиссия с угловым разрешением и электронные спектры кристаллов . . . . .	160
5. Фотоэмиссионные эксперименты в ВТСП . . . . .	164
6. Эксперименты по фотоэмиссии с угловым разрешением . . . . .	170
7. Заключение . . . . .	175
Список литературы . . . . .	176

**1. Введение.** За время, прошедшее с момента открытия Беднорцем и Мюллером в 1986 году металлоокисных сверхпроводников с высокими значениями критической температуры, опубликовано огромное количество экспериментальных и теоретических исследований этой проблемы. Были предприняты многочисленные попытки выяснения механизмов, приводящих к высоким значениям  $T_c$  в новых высокотемпературных сверхпроводниках [ВТСП]. Спектр высказанных предположений по этому поводу весьма широк. Он простирается от более или менее стандартных, основанных на идее куперовского спаривания электронов за счет электрон-фононного или электрон-электронного взаимодействий, до совершенно новых, вводящих в рассмотрение такие понятия, как резонансные валентные связи или состояния со спонтанным магнитным потоком. Качество экспериментальных данных, а также отсутствие соответствующей детализации в теоретических исследованиях не позволяют, к сожалению, сделать в настоящее время однозначный вывод в пользу того или иного механизма в ВТСП.

Следует отметить, что имеются большие разногласия между различными группами исследователей в описании не только сверхпроводящего состояния ВТСП-систем, но и их нормального состояния при температурах вышекритической ( $T > T_c$ ). Более того, к настоящему времени становится все более и более ясным, что ключ к решению проблемы ВТСП лежит именно в детальном осознании природы нормального состояния этих систем и, прежде всего, их электронного строения. Дело в том, что целый ряд из предложенных механизмов сверхпроводимости в ВТСП основан на идеях о существовании в них сильнокоррелированной электронной системы, не описываемой, в частности, теорией ферми-жидкости. В ряде как теоретических, так и экспериментальных работ

имеются указания о неприменимости для ВТСП-систем стандартного зонного описания их электронного спектра.

Одним из наиболее мощных методов изучения электронной структуры вещества является фотоэмиссионная спектроскопия. Не удивительно поэтому, что за последние годы было выполнено большое число экспериментальных исследований ВТСП материалов с помощью техники фотоэмиссионной спектроскопии. Целью данного краткого обзора и является изложение и обсуждение результатов, полученных в этих экспериментах. Содержание последующих разделов обзора таково: будет кратко обсуждена, прежде всего, постановка фотоэмиссионных экспериментов и их трактовка; приведены основные результаты, полученные методами фотоэмиссионной спектроскопии для ВТСП систем, и даны

выводы об их электронных свойствах, вытекающих из сравнения экспериментальных данных с различного рода теоретическими моделями.

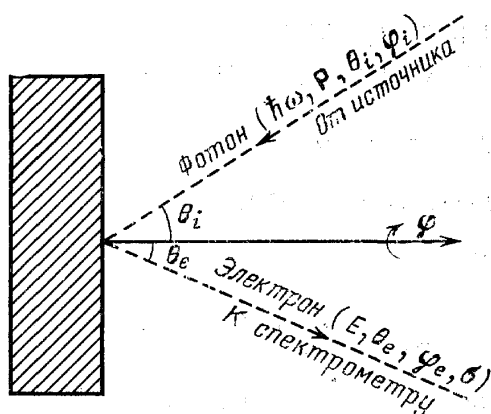


Рис. 1. Схематическое изображение эксперимента по фотоэмиссии

**2. Экспериментальная методика фотоэмиссионной спектроскопии.** В основе фотоэмиссионной спектроскопии лежит явление фотоэффекта, которое было открыто еще в 1887 г. Герцем и состоит в вырывании электронов из приповерхностного слоя кристалла под действием электромагнитной волны. При этом распределение вылетающих частиц предоставляет большую информацию об энергетическом спектре электронов внутри кристалла.

Стандартная постановка эксперимента осуществляется следующим образом (рис. 1). Образец облучается моноэнергетическими фотонами с заданной поляризацией  $\mathbf{P}_i$ , которые падают на поверхность под полярным углом  $\theta_i$  и азимутальным углом  $\varphi_i$ . Фотоэлектроны, вылетающие под углами  $\theta_e$ ,  $\varphi_e$  с энергией  $E$  и спином  $\sigma$ , регистрируются спектрометром. Измеряемая величина фототока является функцией всех этих параметров

$$I = F(E, \theta_e, \varphi_e, \hbar\omega, \mathbf{P}_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (1)$$

и изучение зависимости  $I$  от них является конечной целью эксперимента.

Различают два основных вида фотоэмиссионной спектроскопии:

а) Снятие зависимости величины фототока от энергии вылетающих электронов,  $I(E)$ , при фиксированных  $\hbar\omega$ ,  $\mathbf{P}_i$ ,  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$  и

б) Техника с разрешением по углам, т. е. изучение зависимости  $I$  от трех параметров  $E$ ,  $\theta_e$  и  $\varphi_e$ .

Этот перечень далеко не полон. Существующие методы позволяют также исследовать зависимости фототока от поляризации фотонов (векторный фотоэффект), от спина электронов (спин-поляризованная эмиссия), от энергии фотонов при фиксированной энергии вылетающих электронов  $E$  (спектроскопия с постоянным конечным состоянием) и от энергии  $E$  и  $\hbar\omega$  при фиксированной разности  $E - \hbar\omega = \text{const}$  (спектроскопия с постоянным начальным состоянием). Различают также три вида фотоэмиссионной спектроскопии по соответствующим областям энергии фотонов: фотоэмиссия в ультрафиолетовом диапазоне ( $\hbar\omega < 50$  эВ), фотоэмиссия в мягком рентгеновском диапазоне ( $50 \text{ эВ} < \hbar\omega < 200$  эВ) и рентгеновская фотоэмиссия ( $\hbar\omega > 200$  эВ). В настоящее время доступны

перестраиваемые источники света для всех этих диапазонов. Обычно при этом используется синхротронное излучение от электронных ускорителей и характеристическое рентгеновское излучение.

В экспериментах по фотоэмиссионной спектроскопии регистрируемые электроны, которые испускаются образцом, вылетают из приповерхностного слоя толщиной порядка 5—30 Å. Глубина вылета зависит главным образом от энергии испускаемого электрона и в гораздо меньшей степени от материала образца. Обычно электроны с энергией меньшей 10 эВ и большей 10 кэВ вылетают с глубины порядка 20—30 Å. В промежуточном интервале энергий вблизи 100 эВ глубина вылета имеет минимум, который может составлять всего лишь 5—10 Å. Ясно, что энергетическая зависимость глубины выхода электронов, а также ее величина чрезвычайно важны при проведении фотоэмиссионных экспериментов в силу двух обстоятельств. Во-первых, в зависимости от того, какой диапазон энергий электронов используется в эксперименте, его результаты могут отображать поверхностные или объемные свойства образца. Во-вторых, загрязнение поверхности или ее разрушение может существенно изменить экспериментальные результаты. Поэтому особое внимание в этих экспериментах должно уделяться контролю за качеством поверхности.

Экспериментальное разрешение по энергии в опытах по фотоэмиссии в ультрафиолетовом диапазоне варьировалось до недавнего времени в пределах от 0,1 до 0,2 эВ. В последнее время уровень разрешения по энергии для этого диапазона в целом ряде экспериментальных групп был существенно повышен и достигает порядка 0,01—0,02 эВ. Это позволяет уже выявлять достаточно тонкие детали экспериментальных спектров, включая их изменение при переходе в сверхпроводящее состояние. Экспериментальное разрешение по энергии в опытах с характеристическим рентгеновским излучением гораздо ниже и составляет ~1 эВ. Использование рентгеновского монохроматора позволяет снизить этот уровень до 0,5—0,6 эВ, но интенсивность излучения оказывается примерно на три порядка меньше, чем в ультрафиолетовом диапазоне.

**3. Интерпретация фотоэмиссионных спектров.** Для интерпретации фотоэмиссионных спектров необходимо знать, как электроны ведут себя в твердом теле под действием периодического потенциала, как их поведение изменяется в присутствии поверхности раздела между твердым телом и вакуумом, как электроны взаимодействуют друг с другом, с колебаниями решетки и т. п. и как взаимодействие между ними и внешней электромагнитной волной ведет к вылету электронов из твердого тела. Совершенно ясно, что почти все вышеперечисленные вопросы относятся к разряду глобальных проблем физики твердого тела, точное теоретическое решение которых в настоящее время невозможно. Тем не менее современное состояние физики твердого тела позволяет получить не только качественное, но и зачастую количественное описание фотоэмиссионных спектров. Последующее сравнение теоретических и экспериментальных спектров позволяет уже извлечь сведения об электронном строении исследуемых систем. Мы не будем здесь останавливаться на изложении строгих многочастичных подходов и теории фотоэмиссии, а также методов сведения этой задачи к более простому описанию в рамках одночастичной задачи для электронов кристалла. Интересующиеся этими вопросами могут обратиться к книге [1], где можно найти как само изложение этой проблемы, так и многочисленную библиографию. В настоящем обзоре мы кратко опишем наиболее часто используемую полуэмпирическую трехступенчатую модель процесса фотоэмиссии.

С этой целью рассмотрим процесс эмиссии валентного электрона из кристалла. При больших длинах волн ( $\hbar\omega < 200$  эВ) мы можем рассматривать его поглощение как прямой оптический переход электрона из заполненной части зоны проводимости в высоколежащую зону (рис. 2). В этом процессе соблюдаются законы сохранения энергии

$$E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = \hbar\omega \quad (2)$$

и квазиимпульса

$$\hbar\mathbf{k}_f = \hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{K}_f - \hbar\mathbf{G}, \quad (3)$$

где  $\hbar\mathbf{K}_f$  — импульс возбужденного электрона в схеме расширенных зон и  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки. На второй стадии рассматривается перенос электрона к поверхности, который, вообще говоря, включает в

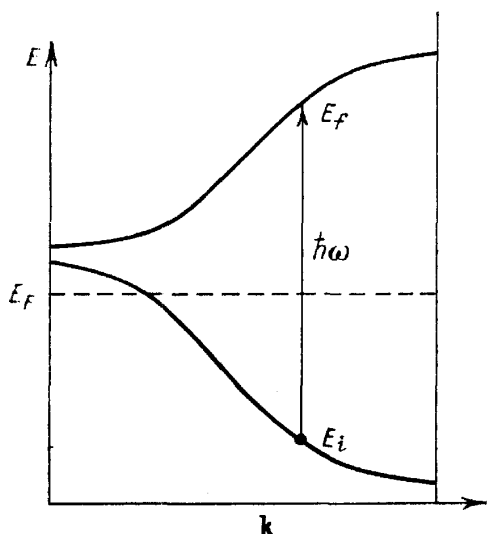


Рис. 2. Оптический переход электрона в зону проводимости при поглощении фотона

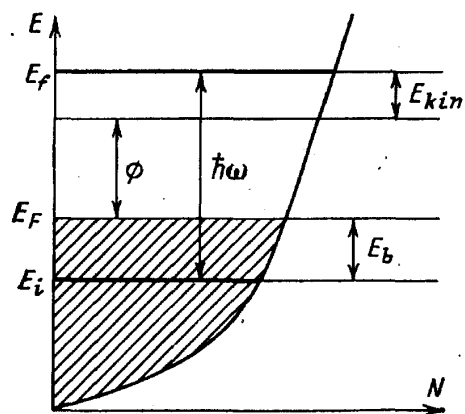


Рис. 3. Энергетическая диаграмма процесса фотоэмиссии

себя возможность неупругого рассеяния на других электронах кристалла. На третьей стадии электрон выходит в вакуум, что ведет к несохранению компоненты его импульса, перпендикулярной к поверхности:  $\hbar\mathbf{K}_{f\perp} \neq \text{const}$ , но сохранению параллельной компоненты:  $\hbar\mathbf{K}_{f\parallel} = \hbar\mathbf{k}_{i\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}$ . Таково содержание трехступенчатой модели, которая применяется при интерпретации фотоэмиссионных кривых. На ее основании мы можем разделить интенсивность фотоэмиссии на два вклада

$$I(E, \omega) = I_1(E, \omega) + I_2(E, \omega). \quad (4)$$

Первое слагаемое учитывает поток первичных электронов, которые вылетают из кристалла без потерь энергии. Второе слагаемое — фон вторичных электронов, претерпевших потери энергии при неупругих столкновениях. Величина  $I_1$  может быть представлена в виде произведения трех членов

$$I_1(E, \omega) = P(E, \omega) T(E, \omega) D(E, \omega), \quad (5)$$

где  $P(E, \omega)$  — распределение фотовозбужденных фотоэлектронов,  $T(E, \omega)$  — фактор переноса и  $D(E, \omega)$  — функция выхода. Предположим, что вероятность неупругого рассеяния можно охарактеризовать средней изотропной длиной свободного пробега  $\lambda_e(E)$ . Тогда вследствие того, что глубина проникновения электромагнитных волн,  $\lambda_{ph}(\omega)$ , в металлах порядка  $100 \text{ \AA}$  на порядок больше длины свободного пробега ( $\sim 10\text{--}30 \text{ \AA}$ ) для электронов с энергиями  $< 100$  эВ, фактор переноса

будет просто пропорционален отношению  $\lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\omega)$ . В конечном итоге именно это слагаемое определяет крайнюю чувствительность фотоэмиссионного спектра к состоянию поверхности материала. Только электроны из приповерхностного слоя глубиной  $\sim 10-30 \text{ \AA}$ , где, вообще говоря, зонная структура может отличаться от структуры внутри кристалла, вылетают без потерь энергии. Правда, необходимо отметить, что большая экспериментальная информация позволяет сделать вывод о том, что система вблизи поверхности в значительной мере «помнит» о трехмерии, и поэтому фотоэмиссионные спектры в большинстве случаев отражают электронные состояния самого материала.

Выход электрона из твердого тела возможен только для тех из них, кинетическая энергия которых, ответственная за движение нормально к поверхности, достаточна для преодоления потенциального барьера на поверхности. Величина этого барьера в простейшем случае определяется как  $E_F + \phi$ , где  $E_F$  — энергия Ферми и  $\phi$  — работа выхода, т. е. минимальная энергия, требующаяся для удаления электрона из твердого тела (рис. 3). Для изотропного распределения электронов это условие записывается в виде

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{i\perp}^2}{2m} + \hbar\omega > E_F + \phi, \quad (6)$$

что ведет к конусу выхода электронов с поверхности с углом раствора

$$\cos \theta = \left( \frac{E_F + \phi}{E} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $E = E_f = E_i + \hbar\omega$ . Функцию выхода в такой модели можно записать в виде

$$D(E, \omega) = \begin{cases} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{E_F + \phi}{E} \right)^{1/2} & \text{для } E > E_F + \phi, \\ 0 & \text{для } E < E_F + \phi. \end{cases} \quad (8)$$

Из приведенного анализа можно заключить, что обе функции  $T(E, \omega)$  и  $D(E, \omega)$  гладко зависят от энергии и не могут давать ни структуры, ни каких-либо особенностей на фотоэмиссионных спектрах.

В рамках трехступенчатой модели полное распределение фотовозбужденных электронов дается вероятностью оптического перехода из заполненной зоны  $E_i(\mathbf{k})$  в зону  $E_f(\mathbf{k})$

$$P(E, \omega) \sim \sum_{i, f} \int d\mathbf{k} |\langle i\mathbf{k} | \hat{\mathbf{p}} | f\mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \delta(E - E_f(\mathbf{k})), \quad (9)$$

где  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор импульса и суммирование ведется по всем заполненным,  $i$ , и пустым,  $f$ , состояниям. Первая  $\delta$ -функция учитывает баланс энергий для электрона, а вторая — факт регистрации электронов с заданной энергией  $E$ . При учете не прямых переходов либо с участием фононов, либо при энергиях фотонов, лежащих в рентгеновской области, где не мал импульс передачи,  $P(E, \omega)$  в пренебрежении матричным элементом, тривиально выражается в виде

$$P(E, \omega) \sim N(E)N(E - \hbar\omega), \quad (10)$$

где  $N(E)$  — плотность одноэлектронных состояний в кристалле. Таким образом, мы видим, что фотоэмиссионный спектр валентной полосы пропорционален произведению плотностей состояний пустых и заполненных зон. В принципе, при небольших энергиях возбуждения  $N(E)$  может давать особенности на фотоэмиссионных кривых при наличии в низколежащих возбужденных состояниях сингулярностей Ван-Хова. Однако ясно, что при увеличении энергии величина  $N(E)$  должна стремиться к

$E^{1/2}$ , что отвечает плотности состояний свободных электронов, и, следовательно, спектры могут интерпретироваться просто при помощи плотности заполненных состояний.

Перейдем к рассмотрению второго слагаемого в (4), ответственного за фоновую структуру спектра. Распространение высокоэнергетического электрона в кристалле приводит к потерям энергии, которые обусловлены различного рода возбуждениями. Доминирующими из них следует считать процессы возбуждения электронно-дырочных пар и плазмонов. Возбуждения пар не приводят к появлению особенностей в спектрах. С другой стороны, плазмоны, как правило, хорошо отделены от основного спектра валентной зоны из-за больших значений энергии плазменных колебаний.

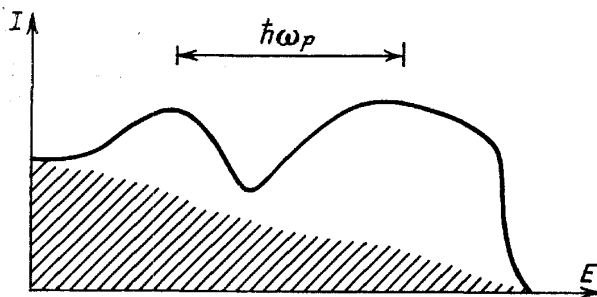


Рис. 4. Типичный фотоэмиссионный спектр простого металла. Заштрихованная область соответствует нарастающему фону вторичных электронов

В рамках изложенной картины легко представить себе типичную фотоэмиссионную кривую (рис. 4). На ней должна быть видна структура валентной зоны, которая имеет низкоэнергетический хвост, обусловленный возбуждениями электронно-дырочных пар, а также хорошо отделенный спутник, отстоящий от валентной полосы на энергию плазменных колебаний  $\hbar\omega_p$ . Заштрихованная область соответствует нарастающему фону вторичных электронов.

До сих пор мы неявно предполагали, что детектор регистрирует фотоэлектроны с энергиями  $E = E_f$ . Ясно, что на самом деле энергия в детекторе отсчитывается от вакуумного нуля и фотоэлектроны регистрируются с энергией  $E_{kin}$  (рис. 3). Для того чтобы перейти к энергиям связи электронов в кристалле, т. е. энергиям, отсчитанным от уровня Ферми, достаточно определить работу выхода  $\phi$ . Тогда (см. рис. 3)  $E_b = E_{kin} + \phi - \hbar\omega$ . Для нахождения работы выхода существует несколько методов. Наиболее широко применяющимся из них является определение порогового значения частоты света, при которой еще возможна эмиссия. Хотя на первый взгляд кажется, что эта методика должна определять  $\phi$  достаточно хорошо, легко видеть, что на самом деле это не так. Как уже говорилось, для того чтобы покинуть кристалл, электроны должны удовлетворять условию (6). Так как

$$\frac{\hbar^2 k_{i\perp}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{i\parallel}^2}{2m} < E_F,$$

то вблизи порога вылетают только электроны с  $k_{\parallel} \sim 0$ . Это приводит к квадратичной зависимости полного фототока от частоты

$$j(\omega) \sim (\hbar\omega - \phi)^2. \quad (11)$$

Поэтому для определения работы выхода обычно используется подгонка экспериментальных данных под зависимость типа (11). Существуют также другие методы для нахождения  $\phi$ , среди которых можно отметить метод контактной разности потенциалов и термоэмиссионный эффект.

**4. Фотоэмиссия с угловым разрешением и электронные спектры кристаллов.** До сих пор мы обсуждали фотоэмиссионные эксперименты, в которых фиксировалась лишь энергия вылетающего электрона.

Эти измерения дают возможность установить некоторые усредненные характеристики заполненных зон. Фотоэмиссия с угловым разрешением, т. е. измерение не только кинетической энергии фотоэлектрона, но также и направления его распространения, задаваемого углами  $\theta_e$  и  $\varphi_e$  (см. рис. 1), позволяет с некоторыми оговорками (на которых мы остановимся ниже) установить полностью спектр элементарных возбуждений, т. е. величину  $E_i(\mathbf{k}_i)$ . В самом деле, при таких условиях мы автоматически устанавливаем не только величину импульса вылетающего фотоэлектрона  $\mathbf{K}_f$ , так как  $E_{kin} = \hbar^2 \mathbf{K}_f^2 / 2m$ , но и его направление. Далее, представляя конечное состояние в виде суперпозиции плоских волн

$$|f\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}f} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}], \quad (12)$$

мы можем легко убедиться, что выход электрона в вакуум определяется законом сохранения компоненты волнового вектора, параллельного поверхности

$$\mathbf{K}_{f\parallel} = \mathbf{k}_{i\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}, \quad (13)$$

причем закон сохранения энергии сразу определяет величину энергии связи

$$E_b(\mathbf{k}_i) = E_i(\mathbf{k}_i) - E_F - E_{kin} + \phi - \hbar\omega. \quad (14)$$

К сожалению, эта процедура не позволяет определить полностью вектор начального состояния  $\mathbf{k}_i$ , так как его перпендикулярная компонента  $\mathbf{k}_{i\perp}$  не появляется в написанных выше выражениях. Единственное, что можно определить с достоверностью из этих измерений, это линию в  $\mathbf{k}$ -пространстве, на которой происходит возбуждение электронов. Она определяется как

$$\mathbf{k}_{i\parallel} = \left( \frac{2mE_{kin}}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sin\theta - \mathbf{G}_{\parallel}. \quad (15)$$

Таким образом, измерение полной трехмерной электронной структуры прямо из эксперимента оказывается невозможным. Именно об этих оговорках мы упомянули в начале раздела.

Существуют, однако, несколько возможностей для устранения этих трудностей. Во-первых, результатов, получаемых в фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, уже достаточно для сравнения с теоретически вычисленным электронным спектром. Во-вторых, существует ряд специальных случаев, в которых самих экспериментальных данных оказывается достаточно или для полного описания электронного спектра, или для определения его в некоторых направлениях. Прежде всего, это слоистые соединения, у которых отсутствует дисперсия в одном из направлений. Существует также метод так называемой нормальной эмиссии, в котором регистрируются фотоэлектроны, вылетающие нормально к поверхности образца. Тогда мы также ограничены одной линией в зоне Бриллюэна, так как  $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ . Предполагая закон дисперсии для конечного состояния в виде

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{i\perp}^2}{2m} = E_{kin} + \phi + E_F, \quad (16)$$

можно найти компоненту волнового вектора, перпендикулярную к поверхности образца.

Возможность экспериментов по нормальной эмиссии очень притягательна, так как позволяет измерять зонную структуру вдоль направления высокой симметрии, для которого  $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ . Обобщение этого метода на другие направления можно осуществить, используя технику посто-

янного конечного состояния. Анализатор энергий электронов устанавливается при фиксированной величине  $E_{\text{kin}}$  и углах  $\theta_e, \phi_e$ , что дает  $\mathbf{k}_{\parallel} = \text{const}$ . Тогда, изменяя частоту фотонов, мы непосредственно сканируем вдоль линии с  $\mathbf{k}_{\parallel} = \text{const}$  в зоне Бриллюэна. При этом выражение

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{i\perp}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{i\parallel}^2}{2m} = E_{\text{kin}} + \phi + E_F \quad (17)$$

также определяет неизвестную величину  $\mathbf{k}_{i\perp}$ .

Рассмотрим теперь важный вопрос об угловом разрешении спектрометра. Так как величина  $\mathbf{k}_{\parallel}$  определяется выражением (15), мы можем для  $\Delta\theta = 4^\circ$ ,  $\theta = 45^\circ$  и  $E = 15$  эВ дать оценку, что неопределенность в определении параллельной компоненты волнового вектора составляет  $\approx 0,1 \text{ \AA}$ , т. е. порядка  $0,1$  зоны Бриллюэна. С другой стороны, для энергий порядка  $1500$  эВ получим  $\Delta\mathbf{k}_{\parallel} \approx 1 \text{ \AA}$ , т. е. порядка размеров зоны Бриллюэна. Это означает, что при измерении зонной структуры необходимо использовать энергии фотонов, лежащие в ультрафиолетовом диапазоне.

Вся изложенная выше интерпретация фотоэмиссионных измерений была основана на существовании в твердом теле незатухающих одночастичных электронных состояний. Наиболее распространенный способ построения таких состояний — использование метода функционала плотности [2]. В рамках этого метода доказано, что энергия системы в заданном внешнем поле есть однозначный функционал плотности, который может быть представлен в виде

$$E_{\text{tot}}\{\rho\} = T_0\{\rho\} + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}\{\rho\}; \quad (18)$$

здесь  $T_0\{\rho\}$  — кинетическая энергия неоднородной системы невзаимодействующих электронов той же плотности  $\rho$  и  $E_{\text{xc}}\{\rho\}$  — обменно-корреляционная энергия. Истинное распределение плотности определяется минимумом этого функционала

$$\frac{\delta E_{\text{tot}}\{\rho\}}{\delta \rho} = 0. \quad (19)$$

Представляя плотность  $\rho$  как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (20)$$

можно получить для функций  $\psi_i$  уравнения типа Шрёдингера

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (21)$$

где

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

и

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}\{\rho\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (23)$$

Используя далее для обменно-корреляционной энергии локальное по плотности приближение

$$E_{\text{xc}}\{\rho\} = \int \varepsilon_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (24)$$

или какое-либо более изощренное выражение, мы получаем самосогласованную замкнутую систему уравнений (20) — (24) для определения полной энергии электронов в кристалле. Возникающая при этом система

одночастичных состояний  $E_i$  и называется обычно электронной зонной структурой, и именно о ней идет речь в большинстве работ, где проводится сравнение теоретических и экспериментальных данных по фотоэмиссионным спектрам. Следует сразу же оговориться, что собственные значения  $E_i$  уравнений Кона — Шема (21) по смыслу своего вывода в методе функционала плотности несут сугубо вспомогательный характер и не представляют собой реального одночастичного спектра возбуждений электронной системы. Соответствующий спектр определяется полюсами одночастичной функции Грина, и ему отвечает следующее уравнение:

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) + \int \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tilde{E}_i) \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \tilde{E}_i \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}). \quad (25)$$

Сравнивая уравнения (21) и (25), мы видим, что их отличие связано с заменой локального обменно-корреляционного потенциала  $V_{xc}(\mathbf{r})$  уравнения Кона — Шема на нелокальный и зависящий от энергии оператор  $\Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tilde{E}_i)$  в (25). Его нелокальность, а также его зависимость от энергии могли бы привести к значительному отличию спектра одночастичных возбуждений  $\tilde{E}_i$  от спектра  $E_i$ , определяющего свойства основного состояния. В частности, энергетическая зависимость  $\Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tilde{E}_i)$  ведет к комплексности собственных значений  $\tilde{E}_i = \varepsilon_i + i\Gamma_i$  и появлению конечного времени жизни электронных состояний  $\hbar/\tau_i = \Gamma_i$ . К счастью, как показывают теоретические оценки, а также результаты экспериментальных исследований, в частности по фотоэмиссии с угловым разрешением, различие величин  $E_i$  и  $\tilde{E}_i$  в большинстве реальных металлических систем достаточно мало. На рис. 5 приведено сравнение теоретических спектров  $E_i(\mathbf{k})$  для меди, полученных из самосогласованных решений уравнений Кона — Шема с локальным приближением для обменно-корреляционной энергии, с экспериментальными данными из фотоэмиссионных измерений с угловым разрешением. Сколь-либо подробное обсуждение причин малого влияния реальных динамических процессов межэлектронного взаимодействия на отличие спектров  $E_i$  и  $\tilde{E}_i$  далеко выходит за рамки этого обзора, и мы не будем здесь на этом останавливаться. Отметим лишь, что уширение фотоэмиссионных спектров за счет конечного времени жизни электронных состояний  $\tau_i$ , а также ряд других отличий спектра

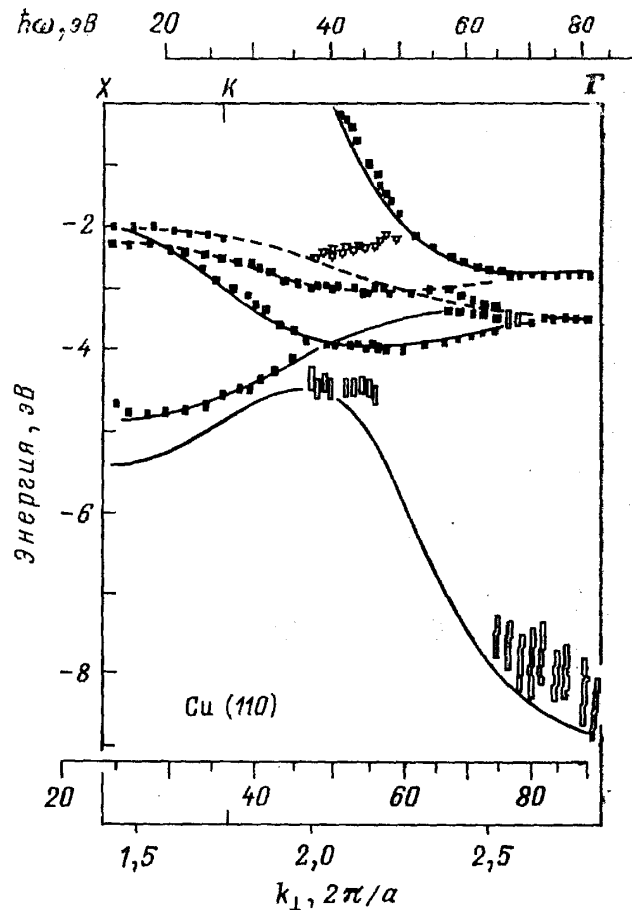


Рис. 5. Экспериментально определенная структура валентных зон меди. Сплошные линии соответствуют расчетам [26]. Измеренные точки из работы [27]

малого влияния реальных динамических процессов межэлектронного взаимодействия на отличие спектров  $E_i$  и  $\tilde{E}_i$  далеко выходит за рамки этого обзора, и мы не будем здесь на этом останавливаться. Отметим лишь, что уширение фотоэмиссионных спектров за счет конечного времени жизни электронных состояний  $\tau_i$ , а также ряд других отличий спектра

одночастичных возбуждений  $E_i$  от  $E_i$  может быть достаточно легко понят и оценен в рамках теории возмущений, основанной на использовании в качестве затравочного спектра  $E_i$  уравнений Кона—Шема. В дальнейшем при обсуждении фотоэмиссионных экспериментов в высокотемпературных сверхпроводниках мы еще вернемся к обсуждению этой проблемы.

**5. Фотоэмиссионные эксперименты в ВТСП.** Исследования по фотоэмиссии, выполненные на ранних стадиях изучения ВТСП, оказались в большинстве случаев в противоречии с расчетами электронной зонной структуры (обзор ранних экспериментов см. в [3]). Основу этих противоречий составляли следующие экспериментальные факты. Во-первых, валентная полоса оказалась сдвинутой на 2 эВ в область более высоких энергий связи. Во-вторых, на фотоэмиссионных спектрах обнаруживалась богатая сателлитная структура за краем валентной полосы, которая не могла быть объяснена процессами потерь энергии на испускание плазмонов. В-третьих, фотоэмиссионные измерения с угловым разрешением указывали на отсутствие в спектрах электронных возбуждений энергетических зон со сколько-нибудь заметной дисперсией, т. е. зависимости энергии  $E_i(\mathbf{k})$  от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . В-четвертых, и это пожалуй наиболее существенное отличие, в экспериментальных фотоэмиссионных спектрах отсутствовал четкий ферми-край поглощения. Поскольку фотоэмиссионный спектр отражает плотность заполненных состояний, он должен в обычных металлах иметь резкий обрыв при энергии, отвечающей вылету электронов с поверхности Ферми. Ранние же фотоэмиссионные кривые показывали следующую типичную картину вблизи  $E_F$  (рис. 6). На этом рисунке показана также ожидаемая ферми-ступенька нормального металла, размытая конечным разрешением прибора, температурой

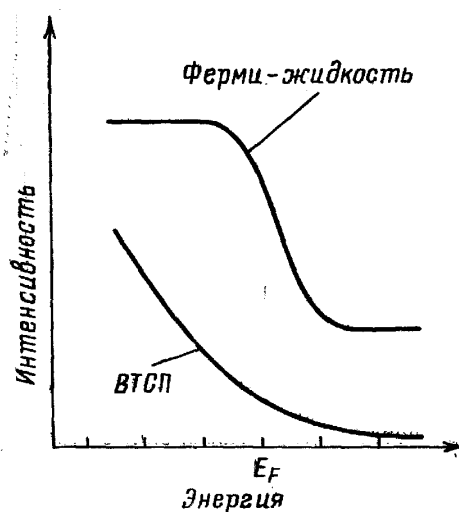


Рис. 6. Фотоэмиссионный спектр вблизи уровня Ферми, наблюдавшийся в ранних экспериментах, в сравнении с ферми-ступенькой, ожидаемой для нормального металла

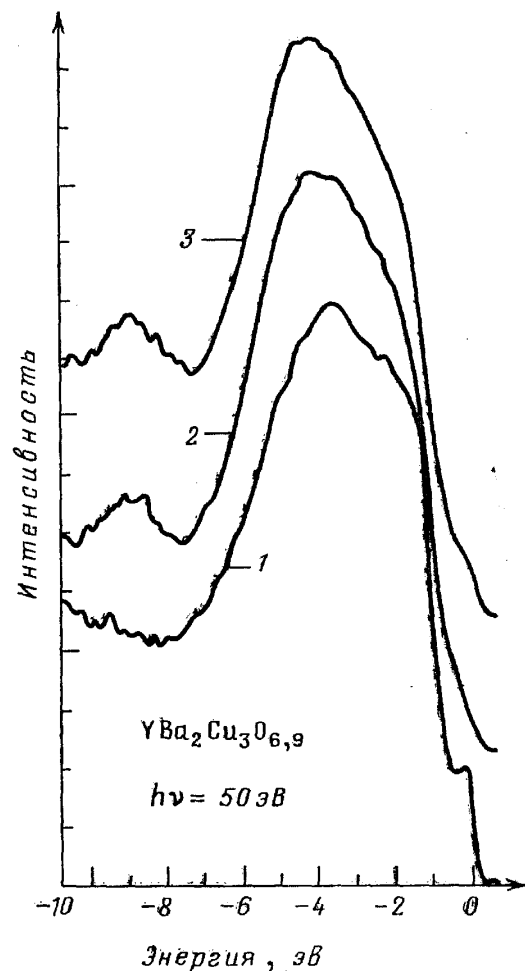


Рис. 7. Фотоэмиссионные спектры валентных зон для  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  [9]. Образец был расколот при 20 К. Кривая 1 получена немедленно после скола, 2 — через 10 минут при 300 К, 3 вновь при 20 К после охлаждения

и взаимодействием. Подобное противоречие явилось одной из причин, породивших множество теоретических моделей (различные варианты модели Хаббарда [4, 5], резонансные валентные связи [6]), основанных на учете сильной корреляции между электронами. Эти модели приводили, в частности, к отсутствию ферми-жидкостного поведения электронной системы.

Ситуация резко изменилась с открытием висмутовых купратов. Первое экспериментальное доказательство существования ферми-края было продемонстрировано для соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [7]. Во-вторых, было показано [8], что большинство фотоэмиссионных спектров, измеренных при комнатной температуре на соединениях типа 1—2—3, возможно, не отображают электронной структуры объема кристалла, а обусловлены состоянием его поверхности. Из-за быстрого ухода кислорода с поверхности образцов ее электронная структура более близка в действительности к электронной структуре антиферромагнитного состояния системы, существующего при дефиците кислорода.

К настоящему времени эта проблема исследована достаточно хорошо и можно утверждать, что ферми-край в высокотемпературных сверхпроводниках получается таким же резким, как и в обычных металлах. Рассмотрим для иллюстрации данные работы [9] по измерению валентной полосы для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$  при  $\hbar\omega = 50$  эВ (рис. 7). Измерения, сделанные немедленно после свежего скола (кривая 1), показывают резкий (с точностью до разрешения прибора) ферми-край и значительный спектральный вес в области 1—

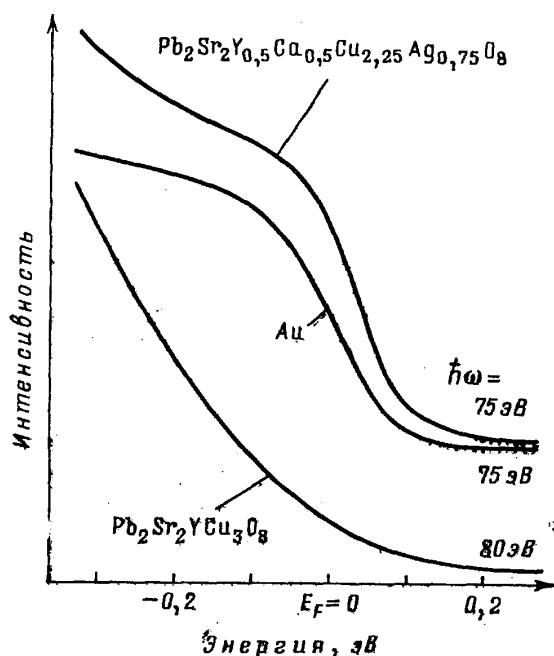


Рис. 8. Фотоэмиссионные спектры, полученные при энергиях фотонов 75—80 эВ в спектральной области вблизи уровня Ферми [10]. Спектры сняты для полупроводника  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ , высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_{2,25}\text{Ag}_{0,75}\text{O}_8$  и толстой золотой пленки

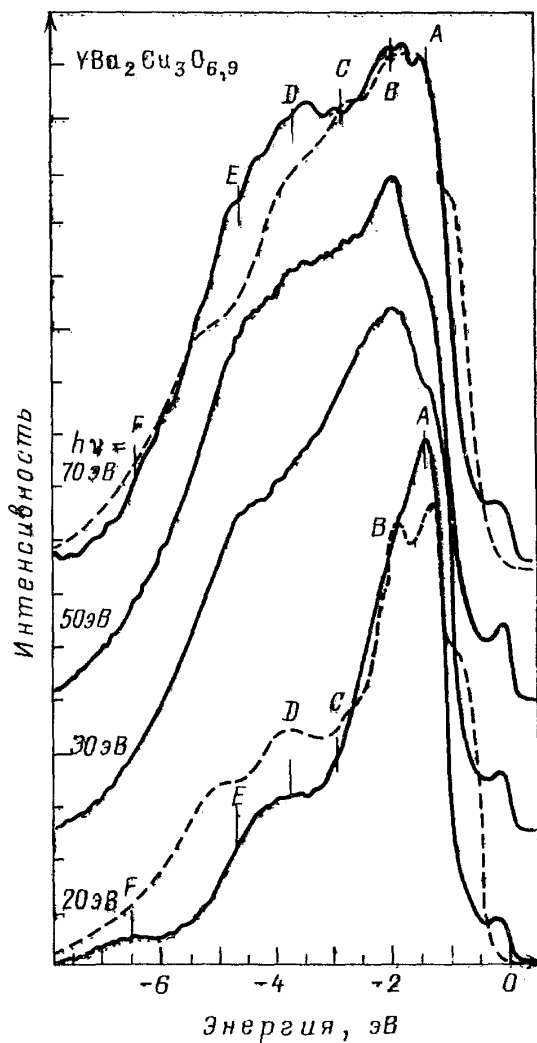


Рис. 9. Сравнение рассчитанных и измеренных фотоэмиссионных спектров. Сплошные линии — спектры, взятые из работы [9], с вычтенным фоном вторичных электронов. Штриховые линии — рассчитанные спектры [11], которые сдвинуты на 0,5 эВ в область более высоких энергий связи

2 эВ ниже  $E_F$ . Нагревание до 300 К изменяет ситуацию радикальным образом (кривая 2). Происходит потеря интенсивности как на уровне Ферми, так и в области 1—2 эВ вблизи него. Более того, максимум валентной зоны сдвигается от 3,5 до 4,5 эВ и возникает спутник при 9 эВ. Охлаждение образца снова до 20 К (кривая 3) показывает, что изменения не обратимы. На рис. 8 представлена область непосредственно вблизи  $E_F$  для высокотемпературного сверхпроводника  $Pb_2Sr_2Y_{0,5}Ca_{0,5}Cu_{2,25} \cdot Ag_{0,75}O_8$  (кривая 1), стандартного металла — золота (кривая 2) и полупроводника  $Pb_2Sr_2YCa_3Cu_3O_8$  (кривая 3) (по данным работы [10]). Эти эксперименты ясно демонстрируют существование резкого ферми-края, такого же, какой наблюдается в обычных металлах, и, следовательно, применимость ферми-жидкостного описания к носителям заряда.

Обсудим вопрос о сдвиге валентной полосы ВТСП относительно теоретически предсказанных плотностей состояний в область более высоких энергий связи. Как уже упоминалось, этот сдвиг, по-видимому, также обусловлен значительной потерей кислорода на поверхности образцов (рис. 7). Сравнение же экспериментов, проведенных на свежесколотых образцах [9] с теоретически рассчитанными в рамках зонного подхода фотоэмиссионными спектрами [11] показывает лишь существование остаточного сдвига 0,5 эВ (рис. 9). Мы видим, что теоретическая форма спектра хорошо коррелирует с экспериментом.

Более того, можно также найти одно-однозначное соответствие с особенностями в спектрах, помеченными буквами А—F, что говорит о правильной оценке гибридизации между медными и кислородными орбиталями в теоретических расчетах плотности состояний. Оставшееся расхождение — сдвиг на 0,5 эВ и слишком большой теоретический скачок на ферми-крае — могут быть связаны либо с дополнительным влиянием поверхности, либо с реальными динамическими процессами в электрон-электронном взаимодействии.

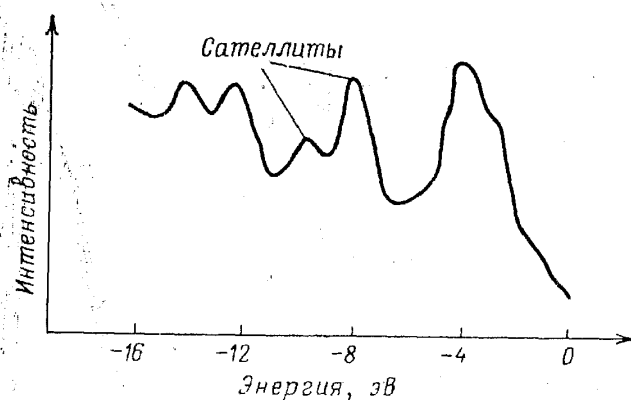


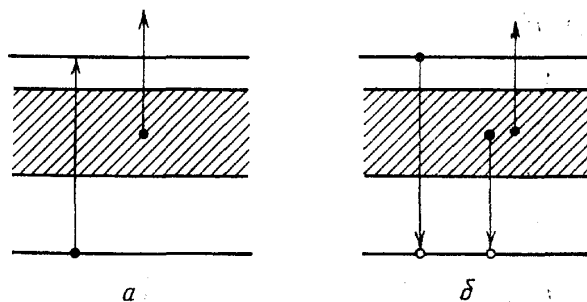
Рис. 10. Фотоэмиссионный спектр  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  [12]. Ясно видна спутниковая структура в области 8—12 эВ

Перейдем теперь к одному из основных вопросов о спутниковой структуре фотоэмиссионных спектров в ВТСП. Его важность продиктована следующим обстоятельством. Большинство моделей, основанных на гамильтониане Хаббарда предполагают, что электронные состояния меди локализованы, образуя почти атомную конфигурацию иона  $Cu^{2+}—3d^9$ . Это находится в резком противоречии с зонным подходом, предполагающим сильную гибридизацию медных  $d$  и кислородных  $p$ -орбиталей. Одно из свидетельств в пользу локализации меди — присутствие спутников в спектрах фотоэмиссии. Действительно, что наблюдалось в экспериментах, выполненных на ранних стадиях? За основной валентной полосой существовали два спутника в области  $\approx 9—12$  эВ (рис. 10, из работы [12]). С точки зрения локализации электронов на узлах меди они объясняются тривиально. Ионизация состояния  $Cu^{2+}$  ведет к конфигурации  $3d^9 \rightarrow 3d^8$ , т. е. к появлению двух дырок в  $d$ -оболочке меди, которые отталкиваются с энергией  $U$ . Энергия ионизации

при этом равна  $|\epsilon_d - U|$ , где  $\epsilon_d$  — одноэлектронный уровень  $d$ -электрона, и, следовательно, сателлит есть не что иное, как непосредственно проявляемое при фотоэмиссии  $\text{Cu}^{3+}$ . Если к тому же принять во внимание, что двухдырочное состояние может быть также реализовано для иона  $\text{O}^{2-}$  в течении процесса фотоэмиссии, тогда можно объяснить существование и двух сателлитов.

В действительности, конечно эффекты экранирования будут понижать интенсивности сателлитов по сравнению с основной валентной полосой. Другими словами, одновременно с ионизацией  $3d^9 \rightarrow 3d^8$  в  $d$ -оболочку может натекал экранирующий заряд. Это, грубо говоря, ведет к конечным состояниям меди типа  $|d^8 d^* \rangle$  или  $|d^8 s^* \rangle$ , где  $d^*$  и  $s^*$  — экранирующие заряды в  $d$ - и  $s$ -оболочках, причем в зависимости от гибридизации  $d$ -состояний с орбиталями кислорода эти эффекты экранирования определяют соответствующие интенсивности сателлита и валентной зоны. В предельном случае сильной гибридизации, который реализуется в зонной картине, фотодырка, возникающая в  $d$ -оболочке, будет всегда экранироваться зарядом, подтекающим с кислорода по ковалентной связи, что и приводит к исчезновению сателлита.

Рис. 11. Схема, иллюстрирующая оже-процесс: а) Наряду с основной эмиссией происходит возбуждение коровского электрона в зону проводимости и б) два возможных канала рекомбинации дырки — падение возбужденного электрона или захват валентного электрона с одновременным выбросом другого



Это рассуждение о поведении сателлитной линии должно быть дополнено рассмотрением еще одной возможности появления сателлитов. Предположим, что энергия фотонов близка к энергии возбуждения  $3p \rightarrow 3d$ -порога меди ( $\hbar\omega = 74$  эВ). Тогда наряду с возбуждениями электронов из валентной зоны будут также происходить переходы электронов с заполненного атомного  $3p$ -уровня в зону проводимости (рис. 11, а). Возникающая при этом локализованная на  $3p$ -уровне дырка будет рекомбинировать двояким образом (рис. 11, б). Прежде всего это канал прямой рекомбинации, в котором возбужденный электрон падает обратно. Во втором канале следует рассмотреть оже-процесс, при котором рекомбинация дырки с одним из электронов  $d$ -зоны происходит одновременно с вылетом второго  $d$ -электрона в область более высоких энергий. При этом также реализуется двухдырочное состояние в  $d$ -зоне, но отличное от ионного состояния  $\text{Cu}^{3+}$ . Следовательно, даже с точки зрения зонного подхода один сателлит в ВТСП может появляться при частотах вблизи  $3p \rightarrow 3d$ -порога. (Отметим, что сателлит такого типа существует у чистой меди с полностью заполненной  $d$ -зоной [13]).

Что показывают последние эксперименты, проведенные на свежесколотых поверхностях образцов при низких температурах [9]? Во-первых, наблюдается полное отсутствие сателлита в области 9 эВ и его немедленное появление при нагревании (рис. 7). Во-вторых, необходимо отметить, что в исследованиях свежесколотых образцов с содержанием кислорода  $\sim 6$ , т. е. антиферромагнитной фазы ВТСП [9], сателлитная структура в области 9 эВ также отсутствует. Отсюда можно сделать вывод, что сателлит в области 9 эВ не присущ ни металлической, ни антиферромагнитной фазам самого материала, а является либо чисто поверхностным эффектом, либо следствием ее загрязнения. В-третьих, было показано [в], что небольшой сателлит в области 12 эВ резонирует только вблизи  $3p \rightarrow 3d$ -порога (рис. 12). Этот факт, как уже говорилось,

не противоречит зонному подходу и подтверждает достижимость двухдырочного состояния на меди не непосредственно в процессе фотоэмиссии, а за счет оже-процессов.

Последний вопрос, который хотелось бы обсудить в связи с спутной структурой — возможность существования спутника в области 12 эВ вдали от  $3p-3d$ -порога. Для этого необходимо напомнить известный результат по фотоэмиссии в Ni [14], у которого  $sd$ -гибридизованные зоны выходят на поверхность Ферми и конфигурация электронов соответствует, грубо говоря  $3d^9 4s^1$ . При фотоэмиссии происходят процессы:  $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^8 d^1 4s^1$ , т. е. экранирование фотодырки  $d$ -электронами, причем в спектре отражается валентная полоса, и  $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^9 4s^1 s^*$ , т. е.  $s$ -экранирование, что приводит к спутнику в области 7 эВ, не совпадающей с энергией  $3d^8$  состояния иона Ni. Теоретическое исследование этого результата было дано в работе [15] и связано с нетривиальным поведением спектральной функции дырки, добавленной в систему. Было показано, что эта функция

$$A_{ki}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma_{ki}(\omega)}{(\omega - E_{ki} - \text{Re} \Sigma_{ki}(\omega))^2 + (\text{Im} \Sigma_{ki}(\omega))^2}, \quad (26)$$

где  $E_{ki}$  — спектр возбуждения электронов в зонном приближении и  $\Sigma_{ki}(\omega)$  — собственно энергетическая часть, электронно-энергетическая часть, возникающая за счет эффектов динамического межэлектронного взаимодействия, может иметь две особенности. Первая особенность находится в области  $\omega \approx E_{ki}$  и отражает зонный спектр. Появление второго резонанса связано с возможным наличием особенностей самой функции  $\Sigma_{ki}(\omega)$ . Схематически выражение для  $\Sigma_{ki}(\omega)$  в приближении  $t$ -матрицы рассеяния для электронов может быть представлено в виде

$$\Sigma(\omega) \approx \frac{U}{1 + U g_2(\omega)}, \quad (27)$$

где  $U$  — межэлектронное отталкивание на узле и  $g_2(\omega)$  — двухдырочная функция Грина. При не очень малых значениях  $U$  знаменатель в выражении (27) может обращаться в ноль при частотах, лежащих вне интервала одночастичных энергий. Эта особенность в собственной энергии, отвечающая квазисвязанному состоянию двух дырок, и проявляется в качестве спутника на фотоэмиссионных спектрах. По-видимому, именно таково происхождение слабого спутника в области  $\hbar\omega \approx 12$  эВ, наблюдаемого вдали от  $3p-3d$ -порога в высокотемпературных сверхпроводниках.

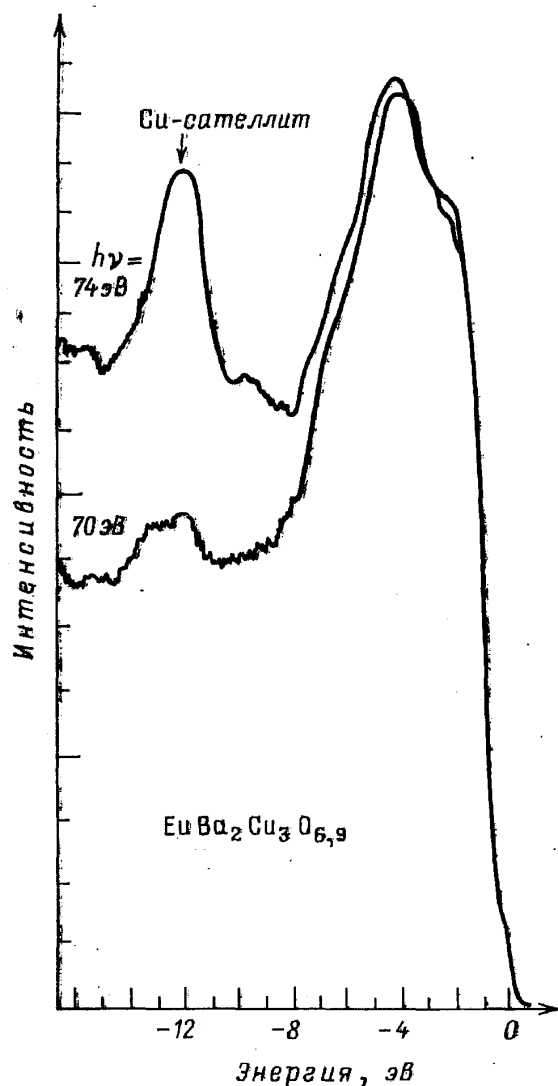


Рис. 12. Фотоэмиссионные спектры  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  [8]. Наблюдается большое резонансное усиление спутника в области 12 эВ при  $\hbar\omega = 74$  эВ

В заключении этого раздела перечислим основные результаты, которые можно получить из вышеприведенных данных. Прежде всего, присутствие резкого, такого же как и в обычных металлах ферми-края, безусловно указывает на ферми-жидкостное поведение электронной структуры ВТСП. Далее, наблюдавшийся в ранних экспериментах сдвиг фотоэмиссионных спектров на 2 эВ по сравнению с теоретическими зонными расчетами уменьшился при более аккуратных измерениях до 0,5 эВ, а сильная сателлитная структура при энергиях 9 эВ явно отсутствует как в металлической, так и в антиферромагнитной фазе. Слабый же сателлит в области  $\approx 12$  эВ, резонирующий вблизи 3p—3d-порога, не может служить доказательством того, что 3d-состояния меди локализованы и не могут быть описаны в рамках зонного подхода. Конечно, остающиеся разногласия, т. е. сдвиг энергии связи на 0,5 эВ, меньшее значение плотности состояний на поверхности Ферми и наличие слабого

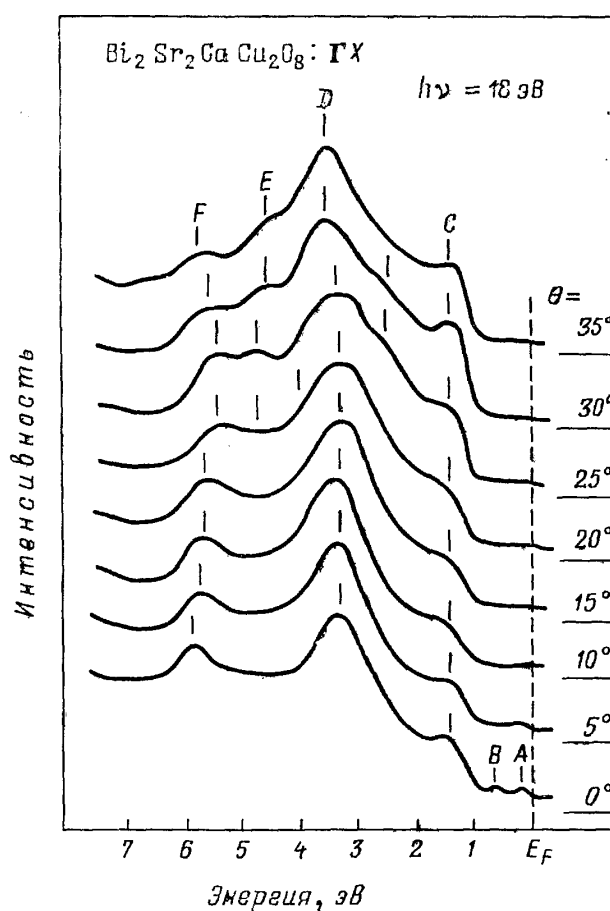


Рис. 13. Фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением для Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, измеренные при  $\hbar\omega = 18$  эВ для направления ΓX зоны Бриллюэна [17]. Полярный угол, отсчитанный от нормали к поверхности образца, указан для каждого спектра

сателлита при  $\hbar\omega \approx 12$  эВ, свидетельствуют о достаточно сильной роли динамических обменно-корреляционных эффектов в электронной структуре ВТСП. Главный вопрос заключается в том, каким образом можно количественно учесть эти эффекты. В этой связи необходимо отметить работу [16], где была предпринята попытка теоретического расчета изменений зонного спектра за счет динамического электронного взаимодействия, опущенного в формализме функционала плотности. В этой работе был использован весьма простой модельный подход, пренебрегающий, в частности, дисперсией матричного элемента кулоновского взаимодействия, поэтому едва ли можно относиться с доверием к численным данным, полученным в ней. Существенно другое. Авторы показали, что все упоминавшиеся выше отличия фотоэмиссионных спектров от зонных расчетов могут быть достаточно просто устранены при учете динамических корреляций.

**6. Эксперименты по фотоэмиссии с угловым разрешением.** Вообще говоря, техника фотоэмиссии с угловым разрешением способна определить электронную структуру слоистых соединений, исходя только из экспериментальных данных. Однако из-за большого числа зон важно учитывать следующие два обстоятельства. Первое из них связано с конечным энергетическим разрешением спектрометра. Стандартное экспериментальное разрешение сейчас находится в пределах 0,1—0,2 эВ для ультрафиолетового диапазона, и поэтому в принципе трудно наблюдать

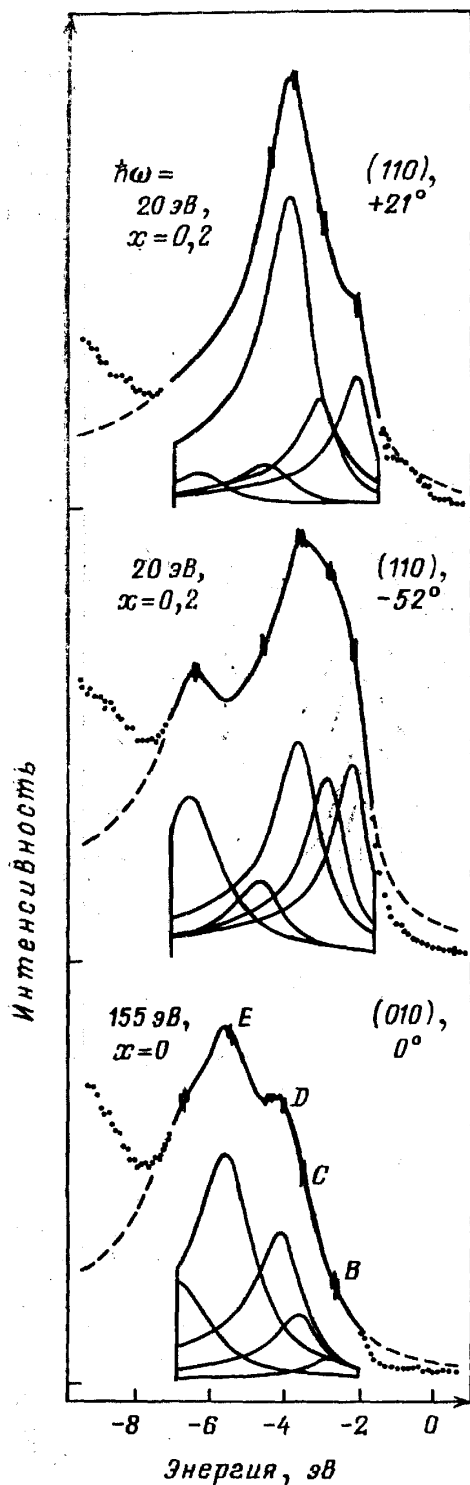


Рис. 14. Типичные спектры валентной зоны для  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и рассчитанные подгоночные кривые Дониаха—Сунича [18]

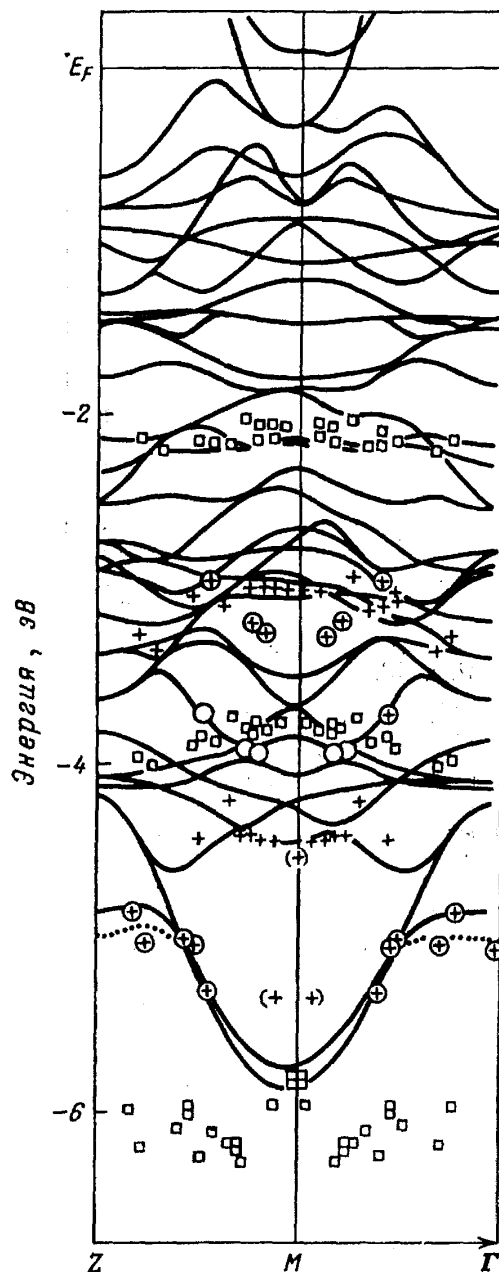


Рис. 15. Сплошные линии — рассчитанная зонная структура  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Экспериментальные точки сдвинуты по сравнению с расчетом на 0,3 эВ в область более низких энергий связи (из работы [18]).

на фотоэмиссионных спектрах пики, отвечающие отдельным зонам, когда число последних достаточно велико, как в случае ВТСП. Скорее можно ожидать вклад в интенсивность от целых групп зон и каким-то образом пытаться установить корреляцию между пиками и рассчитанной зонной структурой. Хотя в некоторых группах, как мы уже отмечали ранее, экспериментальное разрешение снижено практически на порядок величины до 0,02 эВ.

Существует целый ряд и других трудностей. К ним относятся, например, эффекты конечного времени жизни квазичастичных состояний. Спектральная ширина линии, связанная с отдельной зоной, в фотоэмиссии определяется помимо конечного инструментального разрешения также конечностью времен жизни как фотодырки, возникающей в заполненной зоне, так и возбужденного фотоэлектрона в высоколежащей зоне. Обратное время жизни фотодырки описывается мнимой частью собственной энергии и в теории ферми-жидкости ведет себя  $\sim \omega^2$ , где  $\hbar\omega$  — энергия, отсчитанная от энергии Ферми. Поэтому ширины линий, связанные с этим эффектом, будут минимальны для электронов, вылетающих с поверхности Ферми. Другой вклад в ширину линии обусловлен, конечным временем жизни для возбужденного электрона, который распространяется в кристалле до тех пор пока не вылетит из него и не попадет в детектор. Поэтому даже для электронов, вылетающих с  $E_F$ , при идеальном инструментальном разрешении будет существовать конечная ширина линии, обусловленная этим эффектом.

Эксперименты по фотоэмиссии с угловым разрешением были выполнены как на соединениях типа 1—2—3, так и на висмутовых купратах. На рис. 13 представлены спектры соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  вдоль направления ГХ в зоне Бриллюэна при энергии фотонов  $\hbar\omega = 18 \text{ эВ}$  [17]. Видны несколько характерных особенностей, обозначенных стрелками. Основной вывод, который можно сделать, если предположить, что каждая особенность в спектре соответствует зоне, это отсутствие какой-либо дисперсии зон в плоскости, что, как уже отмечалось, находится в противоречии с зонным подходом. С другой стороны, ясно хотя бы из сильно меняющейся формы этих особенностей, что вклад в них проистекает от целых групп зон, и поэтому непосредственная связь между ними и зонной структурой весьма затруднительна. Наиболее последовательный анализ формы линий спектров фотоэмиссии с угловым разрешением был проделан в работе [18]. В ней было предположено, что фотоэмиссионный спектр может быть разложен на сумму линий, относящихся к отдельным переходам между зонами. Форма каждой из линий выбиралась в виде функций Дониаха — Сунича (см., например, [1]), представляющих из себя ассиметричное распределение Лоренца (рис. 14). Ширина линии считалась зависящей от энергии, а параметр ассиметрии, учитывающий экранирование дырки за счет низкоэнергетических возбуждений, был выбран одним и тем же для всех переходов. Моделируя таким образом изменение формы фотоэмиссионного спектра как функции энергии и угла вылета электрона, авторы построили зонный спектр электронов, изображенный на рис. 15, который показывает наличие значительной дисперсии для зон в плоскости  $a$ ,  $b$ , разумно согласующейся с теоретическими расчетами.

Сложная картина также имеет место непосредственно вблизи энергии Ферми. Из-за большого числа зон, находящихся в области 1 эВ около  $E_F$  (порядка 5—6 для соединения 1—2—3), практически невозможно различить вклады от каждой из них с инструментальным разрешением порядка 0,1—0,2 эВ. В то же время если опять попробовать связать особенности в спектре фотоэлектронов с отдельными зонами, то можно найти законы дисперсии вблизи  $E_F$ . Такая работа была тщательно проделана в [19]. На рис. 16 приведен один из наборов спектров, измерен-

ный в направлениях  $\Gamma$ — $X$ — $M$ — $\Gamma$  зоны Бриллюэна для 1—2—3. Можно видеть достаточно много различных пиков, провалов, плеч и т. п. Основные из них помечены стрелками. Востановленная по этим особенностям зонная структура вблизи  $E_F$  показана на рис. 17, она достаточно хорошо совпадает с расчетами [20]. Основной результат здесь — присутствие дисперсной ветви, пересекающей уровень Ферми, что подтверждает применимость ферми-жидкостного описания для высокотемпературных сверхпроводников. Несмотря на такое хорошее согласие эксперимента с одноэлектронной теорией нужно сказать, что спектры, приведенные на рис. 16, не убеждают в одно-однозначном соответствии слабых особенностей с отдельными зонами. Будучи сильно размытыми они не могут служить твердым подтверждением правильности рассчитанных зонных спектров.

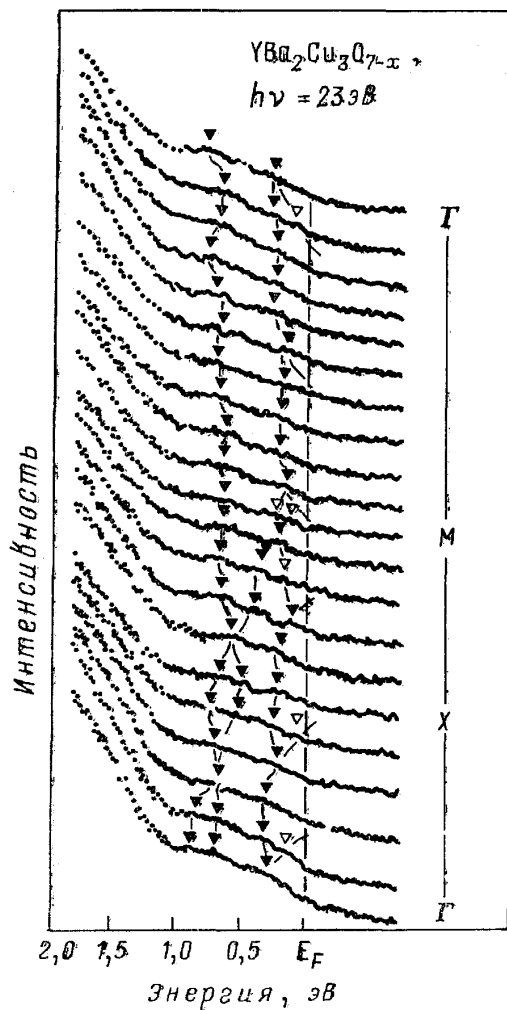


Рис. 16. Фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в области уровня Ферми, полученные при  $\hbar\omega = 23$  эВ и  $\theta_i = 60^\circ$  вдоль линий  $\Gamma$ — $X$ — $M$ — $\Gamma$  зоны Бриллюэна [19]

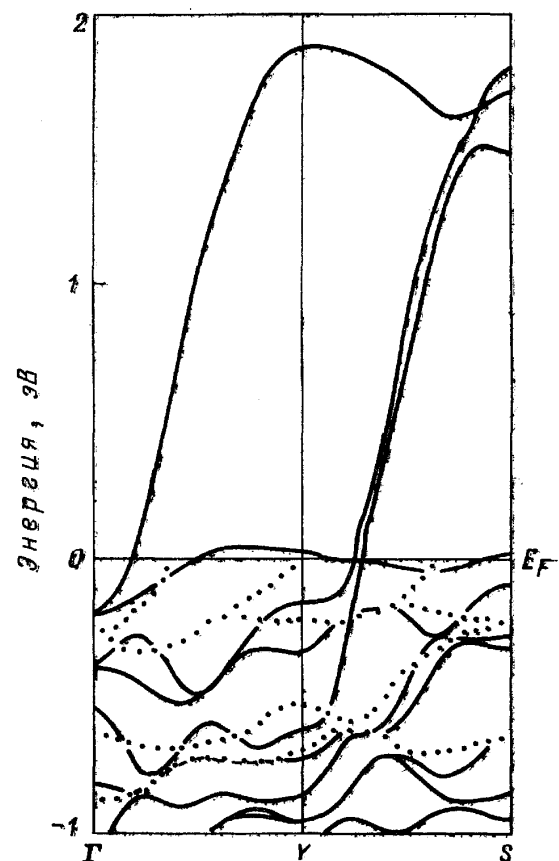


Рис. 17. Сравнение экспериментальной и теоретической зонной структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в области уровня Ферми. Круги изображают экспериментальные зоны [19]. Сплошные линии — расчет [20]

Здесь следует, пожалуй, кратко остановиться на результатах недавно опубликованных экспериментов по фотоэмиссии с угловым разрешением на монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и дискуссии, разгоревшейся вокруг этих данных. На рис. 18 показаны фотоэмиссионные спектры, измеренные для ряда углов вдоль направления  $\Gamma$ — $Y$  в зоне Бриллюэна с использованием фотонов с энергией 22 эВ. Во врезке показаны изме-

ренные кривые дисперсии электронов (точки) и вычисленные в работе [20]. Из этого рисунка видно, что измеренные и вычисленные кривые дисперсии  $E(\mathbf{k})$  совпадают в точке пересечения ими уровня Ферми. Это означает, что совпадают, таким образом, экспериментальная и рассчитанная поверхности Ферми. Более того, экспериментальные кривые  $E(\mathbf{k})$  демонстрируют наличие существенной дисперсии, эффективная же масса электронов, вычисленная с помощью этой дисперсионной кривой, оказывается в два раза больше, чем полученная в зонных расчетах. Это могло бы означать наличие в системе достаточно сильных динамических межэлектронных корреляций или электрон-фоонного взаимодействия, приводящих к перенормировке массы, которую вполне можно было бы учесть в рамках стандартной теории ферми-жидкости.

Совершенно противоположной точки зрения на результаты, представленные на рис. 18 (но вне вставки!), придерживается автор теории резонансных валентных связей (RVB) Ф. Андерсон (см., например, его лекцию в [22]), считая их явным экспериментальным подтверждением своей теории ВТСП. Каковы его аргументы? Прежде всего, он обращает внимание на большую резкость изменения спектра вблизи ферми-края, указывающую на малость его размытия по импульсу с  $\Delta k \sim 0,1 k_F$ , где  $k_F$  — фермиевский импульс. По его мнению, оценки, полученные из данных по электросопротивлению, показывают, что длины свободного пробега электронов в этих соединениях за счет процессов неупругого рассеяния на заряженных примесях должны быть порядка межэлектронного расстояния  $l \sim 1/k_F$ , так что  $\Delta k \sim k_F$ . Это означает, что явление резкого изменения фотоэмиссионных спектров при  $k \sim k_F$  связано не с поверхностью Ферми электронов, а с «квазифермиевской» поверхностью для незаряженных квазичастиц — спинонов, которые возникают в рамках теории RVB и, естественно, не взаимодействуют с заряженными примесями. Он отмечает также наличие достаточно большого фона в этих спектрах вдали от поверхности Ферми, что также, по его мнению, связано со спецификой RVB-состояния. Достаточно сложно вступать в дискуссию с Ф. Андерсоном по поводу достоверности его оценок, тем более, что их детали в его работах отсутствуют. Но нам кажется крайне интересными результаты сравнения фотоэмиссионных кривых для ферми-края металла — платины и соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_3$  также приведенные в работе [21] и изображенные на рис. 19. Как видно из этого рисунка, поведение этих спектров вблизи ферми-края попросту идентично.

Что же касается фона при энергиях вдали от уровня Ферми, то он даже больше в платине. Конечно, в Pt имеется достаточно хорошо развитый спектр спиновых флуктуаций, но рассматривать фотоэмиссионные спектры этого металла как доказательство существования в нем RVB-состояний было бы, на наш взгляд, слишком поспешным.

Резюмируя, можно констатировать, что прямого экспериментального доказательства законов дисперсии, полученных в рамках одноэлектронного зонного подхода, пока не существует. Основную трудность здесь представляет большое количество зон и конечное инструментальное разрешение, а также эффекты конечного времени жизни электронных состояний. С другой стороны, необходимо отметить, что лучшее приборное разрешение, которое сейчас достигнуто, составляет 0,01 эВ. Следовательно, по крайней мере вблизи уровня Ферми его должно быть достаточно, чтобы наблюдать отдельные зоны. Здесь, правда, необходимо также оговориться. Отсутствие пика в фотоэмиссионном спектре может еще не означать отсутствие зоны либо из-за малости матричного элемента, либо из-за отсутствия зоны для конечного состояния возбуждаемого электрона. Поэтому измерения следует проводить для целого набора энергий фотонов, чтобы избежать этой трудности. Можно наде-

яться, что в ближайшем будущем ситуация в этой области станет более ясной.

Повышение качества аппаратного разрешения до уровня 0,01 эВ позволило в последнее время наблюдать с помощью фотоэмиссионных измерений изменения в энергетическом спектре, связанные с переходом

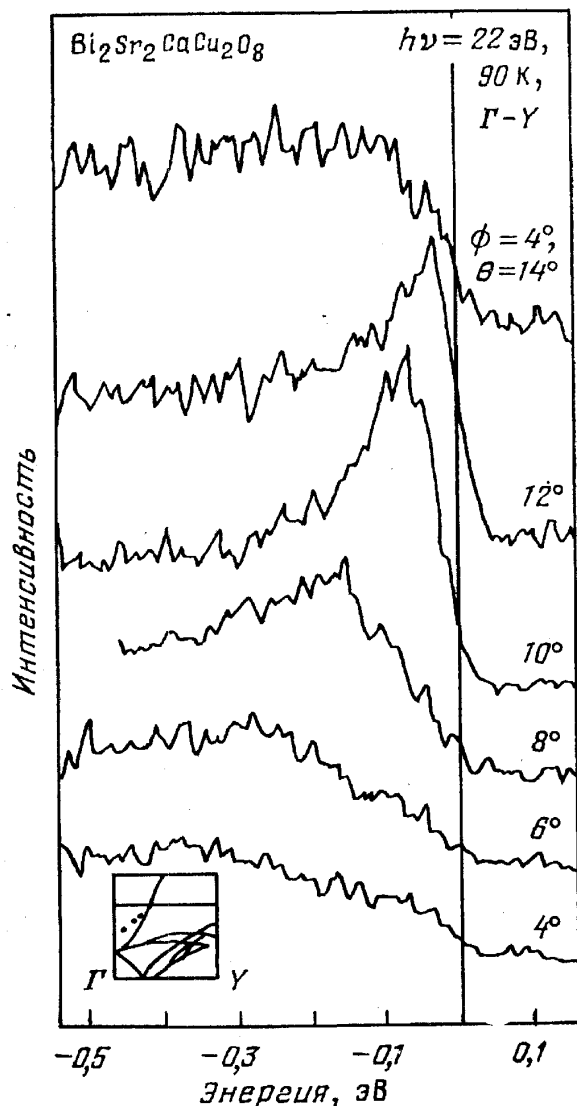


Рис. 18. Фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением для нескольких углов вдоль направления  $\Gamma$ — $Y$  в зоне Бриллюэна, полученные при энергиях фотонов 22 эВ [21]. Врезка показывает измеренную дисперсию зон (точки) в сравнении с расчетом [20]

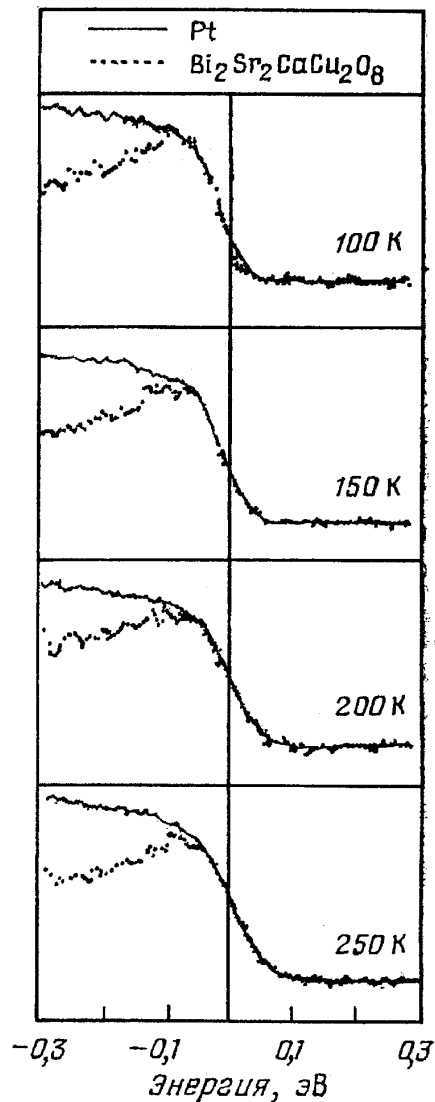


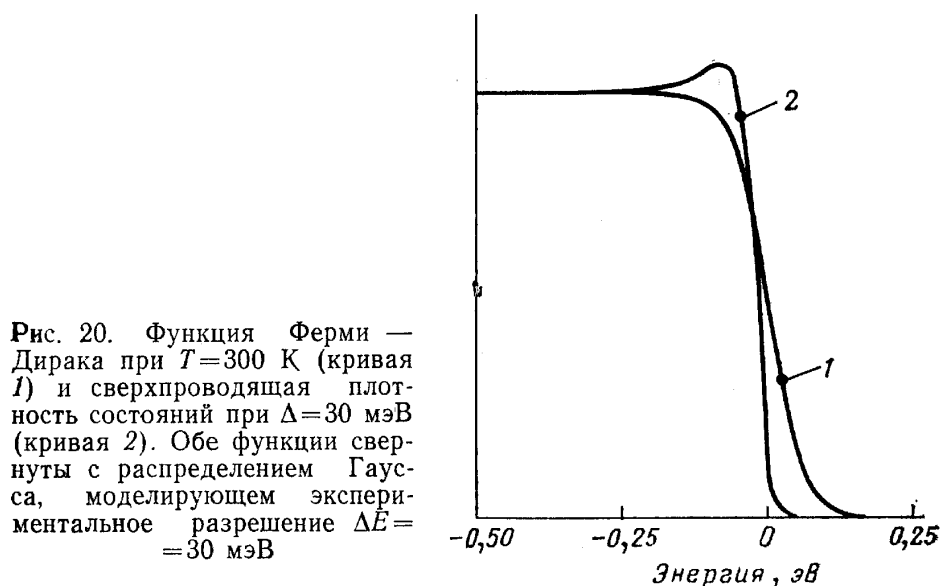
Рис. 19. Сравнение ферми-края платины с ферми-краем  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  при нескольких температурах между 100 К и 250 К [21]. Кривые были отнормированы по вертикали, но не сдвинуты по горизонтали

системы в сверхпроводящее состояние. Как известно, этот переход приводит к появлению щели в спектре возбуждений и поведению плотности состояний вблизи щели следующего вида

$$N(E) = \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} \quad (28)$$

при  $E > \Delta$ . Это означает, что в фотоэмиссионном спектре вблизи  $E_F$  при переходе в сверхпроводящее состояние должна возникать особенность. Конечное энергетическое разрешение прибора, а также динамические эффекты в электронном взаимодействии будут приводить к размытию этой особенности. Однако вполне заметные следы от нее будут все-таки

оставаться. На рис. 20 показаны нормальная ферми-ступенька с шириной, отвечающей 300 К, и сверхпроводящая плотность состояний, причем обе функции свернуты с распределением Гаусса, моделирующем аппаратное разрешение  $\Delta E = 0,03$  эВ. Результаты работ [23, 24] полностью подтверждают эту картину. Измерения, проведенные для соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [21] и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$  [22] позволяют не только убедиться в наличии энергетической щели при переходе в сверхпроводящее



состояние, но и оценить величину этой щели. Ее значение оказывается достаточно большим и ведет к соотношению  $2\Delta/kT_c \approx 6-8$ . В работе Олсона и др. [25] методом фотоэмиссионной спектроскопии была промерена угловая зависимость энергетической щели в плоскости  $a$ ,  $b$  и отмечалось отсутствие заметной анизотропии в ней.

**7. Заключение.** В этом обзоре мы не пытались дать широкой и полной картины фотоэмиссионных исследований ВТСП-материалов. Мы сосредоточились, скорее, на обсуждении вопроса, насколько экспериментальные данные по фотоэмиссии расходятся или согласуются со стандартным описанием этих материалов в рамках зонной теории. Вопрос этот достаточно существенен, поскольку ответ на него позволяет выбрать исходную точку отсчета для теоретического изучения ВТСП-систем. Каков же, по нашему мнению, ответ на этот вопрос? Совершенно ясно, что первоначальные фотоэмиссионные данные, полученные на несовершенных образцах, без учета быстрых изменений свойств поверхности и т. п., привели к неоправданно резким утверждениям о полной неприменимости методов зонной теории для описания электронов в ВТСП. Новые экспериментальные данные, полученные на высококачественных объектах со значительно улучшенным аппаратным разрешением, как это видно из материалов данного обзора, могут быть достаточно хорошо описаны именно в рамках зонной теории. Конечно, эти же данные показывают, что существуют ясные и определенные отклонения от предсказаний зонных расчетов, указывающие на существенную роль эффектов динамических межэлектронных корреляций. К сожалению, как уровень экспериментальных исследований, так и, что крайне существенно, возможности последовательного теоретического описания фотоэмиссионных данных с учетом эффектов обмена и корреляции еще совершенно недостаточны для полного количественного понимания роли корреляционных эффектов. Особенно это относится к исследованию электронных состояний вблизи уровня Ферми. Предстоит еще большая

работа как экспериментальная, так и теоретическая для полного решения проблемы электронного строения высокотемпературных сверхпроводников.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Л. Гинзбургу и Д. А. Киржницу и участникам руководимых ими семинаров за плодотворную дискуссию по материалам этого обзора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Photoemission in Solids/Eds M. Cardona, L. Ley.—Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, V. 1: General Principles, 1978; V. 2: Case Studies, 1979.
2. Theory of Inhomogeneous Electron Gas/Eds. S. Lundqvist, N. H. March.—Oxford: Univ. Press, 1983; перевод: Теория неоднородного электронного газа/Под ред. Д. А. Киржница, Е. Г. Максимова.—М.: Мир, 1983.
3. *Wendin G.*// J. de Phys. 1987. Т. С9. Р. 1157.
4. *Zang F. C., Rice J. M.*//Phys. Rev. Ser. B. 1988. V. 37. P. 3759.
5. *Varma C. M., Schmit-Rink S., Abrahams E.*// Sol. State Commun. 1987. V. 62. P. 681.
6. *Anderson P. W.*//Science 1987. V. 235. P. 1196.  
*Anderson P. W., Baskaran G., Zou Z., Hsu T.*//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2790.
7. *Onellion M., Ming Tang, Chang Y., Margaritondo G., Tarascon J. M., Morris P. A., Bonner W. A., Stoffel N. G.*//Phys. Rev. Ser. B. 1988. V. 38. P. 881.
8. *Arco A. J., List R. S., Fisk Z., Cheong C.-W., Thompson J. D., O'Rourke J. A., Olson C. G., Yang A. B., Pi T. W., Schirber L. E., Shinn N. D.*//J. Mag. and Mag. Mater. Lett. 1988. V. 75. P. L1.  
*List R. S., Arco A. J., Fisk Z., Thompson J. D., Pierce C. B., Peterson D. E., Bartlett R. J., Shinn N. D., Schirber J. E., Veal B. W., Paulikas A. P., Campuzano J. C.*//Phys. Rev. Ser. B. (Rapid Commun.) 1988. V. 38. P. 11966.
9. *Arco A. J., List R. S., Bartlett R. J., Cheong S.-W., Fisk Z., Thompson J. D., Olson C. G., Yang A.-B., Lie R., Gu C., Veal B. W., Lie J. Z., Paulikas A. P., Vandervoort K., Claus H., Campuzano J. S., Schirber J. E., Shing N. D.* Preprint//Phys. Rev. Ser. B. 1989. V. 40. P. 2268; Physica. Ser. C. 1989. V. 159. P. 439.
10. *How Y., Chang Y., Onellion M., Margaritondo G.*//Sol. State Commun. 1989. V. 71. P. 415.
- [11] *Redinger J., Freeman A. L., Yu J., Massida S.*//Phys. Lett. Ser. A. 1987. V. 124. P. 469.
12. *Thiry P., Rossi G., Petroff Y., Revcoluchi A., Jegodez J.*//Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 55.
13. *Thuler M. R., Bendow R. L., Hurych Z.*//Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 269. P. 669.
14. *Guillot C., Balln Y., Palgne J., Lecante J., Jain K. P., Thiry P., Pinchaux R., Petroff Y., Falicov L. M.*//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1632.  
*Hüfner S., Wertheim G. K.*//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 51. P. 299.
15. *Penn D. R.*//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 921.  
*Feldkamp L. A., Davis L. C.*//Ibidem. 1977. V. 39. P. 1632.  
*Liebsch A.*//Ibidem. 1979. V. 43. P. 1431.
16. *Costa-Quintana J., Lopez-Aguilar F., Balle S.*//Phys. Rev. Ser. B. 1989. V. 39. P. 9675.
17. *Takahashi T., Matsuyama H., Katayama-Yoshida H., Okabe Y., Hosoya S., Seki K., Fujimoto H., Sato M., Inokuchi H.*//Ibidem. P. 6636.
18. *Böttner R., Schroeder N., Dietz E., Gerhardt U., Assmus W., Kowalewski J.* Preprint (to be published in Phys. Rev. Ser. B.)
19. *Sakisaka Y., Kometa T., Maruyama T., Onci M., Kato H., Ainra Y., Yanashima H., Terashima T., Bando Y., Iijima K., Katamoto K., Hirata K.*//Phys. Rev. Ser. B. 1989. V. 39. P. 9080.
20. *Yu J., Massida S., Freeman A. J., Koelling D. D.*//Phys. Lett. Ser. A. 1987. V. 122. P. 203.
- [21] *Olson C. G., Liu R., Lynch D. W., Veal B. W., Chang Y. C., Jiang P. Z., Liu J. Z., Paulikas A. P., Arko A. J., List R. S.*//Physica. Ser. C. 1989. V. 162—164. P. 1697.
22. *Anderson P. W.*//Lecture Notes on Current Trends in Condensed Matter, Particle Physics and Cosmology.—Kathmandu, June 1989.
23. *Chang Y., Ming Tang, Zannoni R., Onellion M., Joynt R., Huber D. L., Margaritondo G., Morris P. A., Bonner W. A., Tarascon J. M., Stoffel N. G.*//Phys. Rev. Ser. B. 1989. V. 39. P. 4740.
24. *Imer J. M., Pathney F., Darbell B., Schreider W.-D., Boer V., Petroff Y., Zettl A.*//Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 336.
25. *Olson C. G., Lin R., Yang A. B., Lunn D. W.*//Science. 1989. V. 245. P. 731.
26. *Burdick G. A.*//Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 138.
27. *Thiry P., Chandessris D., Lecante J., Guillot C., Pinchaux R., Petroff Y.*//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 82.