О количественном сравнении LDA + DMFT и ARPES спектральных функций

И. А. Некрасов[1)], *Н. С. Павлов*[1)]

Институт электрофизики Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 ноября 2020 г.
После переработки 7 декабря 2020 г.
Принята к публикации 7 декабря 2020 г.

Появление фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES) позволило напрямую наблюдать дисперсию электронных состояний: карту спектральной плотности. С другой стороны, карта спектральной плотности может быть получена и теоретически, например, в методе LDA + DMFT. Электронная зона на такой карте характеризуется не только энергетическим положением в данной k-точке, но и шириной, и интенсивностью. Для иллюстрации количественного сравнения теоретических спектральных функций и ARPES данных выбраны спектральные функции, полученные в LDA + DMFT методе. Показано, что теоретические спектральные функции должны учитывать ряд экспериментальных особенностей: сечение фотоионизации, экспериментальное энергетическое и угловое разрешение, а также эффекты времени жизни фотодырки, возникающей в процессе фотоэмиссии. В данной работе представлена соответствующая методика учета указанных экспериментальных особенностей на примере высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) систем на основе железа: NaFeAs и FeSe на подложке $SrTiO_3$.

DOI: 10.31857/S1234567821020075

1. Введение. В последние несколько десятилетий интенсивное развитие фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), в частности, связанное с открытием медных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в силу их квазидвумерности, позволило экспериментально наблюдать электронную зонную структуру для различных классов материалов с достаточно хорошим приборным разрешением и в достаточно широком интервале энергий связи [1], в том числе и для слабокоррелированных трехмерных систем, например [2]. Соответствующие ARPES данные представляют собой карты, на которых электронные состояния в данной точке обратного пространства характеризуются положением по энергии, шириной и интенсивностью.

С другой стороны, совершенствование теоретических методов расчета электронных состояний, например, теории функционала электронной плотности (DFT) и ее объединение с методами, учитывающими электронные взаимодействия (например, LDA + DMFT [3]), также позволяет получать электронную зонную структуру в виде карт спектральной функции. Это вызвало острую необходимость количественного сопоставления теоретических и экспериментальных электронных зон. Для этого в теоретических и экспериментальных данных необходимо сравнивать не только качественное энергетическое положение электронных зон, но и их относительные интенсивности и ширины.

В данной работе показано, что важным фактором, влияющим на ширину и интенсивность экспериментально наблюдаемых электронных зон, кроме температурного уширения и затухания, связанного с электрон-электронными (или какими-либо другими) взаимодействиями в исследуемой системе, в значительной мере вносят условия, при которых был проведен эксперимент: энергия падающего пучка и разрешающая способность детекторов. Энергия падающего пучка определяет относительную степень, с которой то или иное электронное состояние может быть им возбуждено – сечение фотоионизации [1, 4], что существенно влияет на относительную интенсивность различных ветвей электронного спектра. Также разрешающие способности детекторов, используемых в эксперименте (разрешение по углу и по энергии) вносят заметный вклад в ширину электронных зон [4]. Еще одним существенным вкладом в ширину и интенсивность электронного спектра (который не относится напрямую к экспериментальному оборудованию), как показано в данной работе, является учет конечного времени жизни фото-дырки, возникающей в процессе фотоэмиссии [1].

В данной работе предложена методика учета ряда экспериментальных особенностей: сечение фото-

[1)]e-mail: nekrasov@iep.uran.ru; pavlov@iep.uran.ru

ионизации, экспериментальное энергетическое и угловое разрешение, а также эффекты времени жизни фото-дырки, для построения теоретических спектральных функций. На примере исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе железа (NaFeAs и FeSe на подложке $SrTiO_3$) показано, что значительная доля в уширении квазичастичных зон связана именно с учетом в теории данных экспериментальных деталей. Также показано, что выбор параметров размытия исходных теоретических зон может приводить к изменению положения максимумов спектральной функции. Кроме того, обсуждается вопрос о необходимости введения некоторого буквенно-цифрового стандарта обозначения шкалы интенсивности при публикации как экспериментальных, так и теоретических карт спектральной плотности, необходимого для количественного анализа данных из различных источников.

2. Результаты. Для изучения влияния учета экспериментальных особенностей на спектральную функцию использовались данные, полученные ранее в LDA + DMFT(CT-QMC) расчетах для сверхпроводников NaFeAs [5] и FeSe на подложке $SrTiO_3$ [6] (детали расчетов и описание методов см. в указанных работах). На рисунке 1a представлена LDA + DMFT спектральная функция в высокосимметричном направлении M-Г-M для сверхпроводника NaFeAs.

На рисунке 1b приведена LDA + DMFT спектральная функция с учетом сечения фотоионизации. Для выделения валентной зоны была выполнена свертка LDA + DMFT спектров с функцией распределения Ферми при температуре эксперимента 20 K. В данном ARPES эксперименте (рис. 1f) [7] энергия падающего потока фотонов составляла 80 эВ, что соответствует значениям сечения фотоионизации в атомном пределе Fe-3d:As-4p $= 6.181 : 0.08177$ [8, 9]. При данных энергиях падающего пучка за счет сечения фотоионизации происходит существенное увеличение интенсивности Fe-3d состояний по сравнению с As-4p.

Затем для учета экспериментального энергетического разрешения 20 мэВ была выполнена операция свертки спектральной функции (рис. 1b) с функцией Гаусса (для свертки здесь используются так называемые *energy distribution curves* – EDC) (рис. 1c). Учет энергического разрешения практически не заметен на LDA + DMFT спектральной функции, поскольку электрон-электронные корреляции сами дают уширение и подавление интенсивности квазичастичных зон, сравнимое по величине с экспериментальным разрешением.

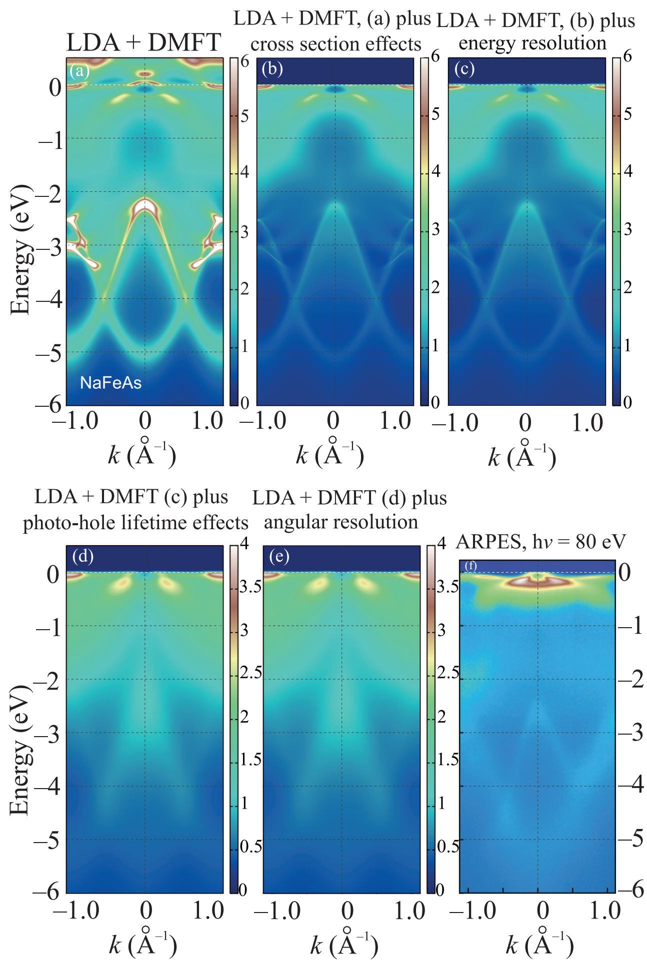

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – LDA + DMFT спектральная функция для NaFeAs в направлении M-Г-M [5]. (b) – С учетом сечения фотоионизации. На (c) дополнительно к (b) учтено экспериментальное разрешение по энергии. Затем на (d) дополнительно учтен эффект времени жизни фото-дырки. Далее на (e) учтено угловое экспериментальное разрешение. ARPES (f) из работы [7]. Уровень Ферми – нуль энергии (белый пунктир)

В нашей предыдущей работе [10] было показано, что учет зависимости времени жизни фотодырки, возникающей в процессе фотоэмиссии, от энергии связи для полной плотности состояний дает лучшее согласие с фотоэмиссионным спектром. В данной работе мы применили этот подход для спектральной функции, не проинтегрированной по зоне Бриллюэна, выполнив операцию свертки с функцией Гаусса с шириной на полувысоте, линейно зависящей от энергии связи $C \cdot \epsilon_B + \Gamma_{\rm exp}$. Здесь ϵ_B – энергия связи, $\Gamma_{\rm exp}$ – экспериментальное разрешение по энергии и C характеризует уменьшение времени жизни фотодырки при отходе от уровня Ферми вглубь валентной зоны (см. [10–12]). Максимальное значение по-

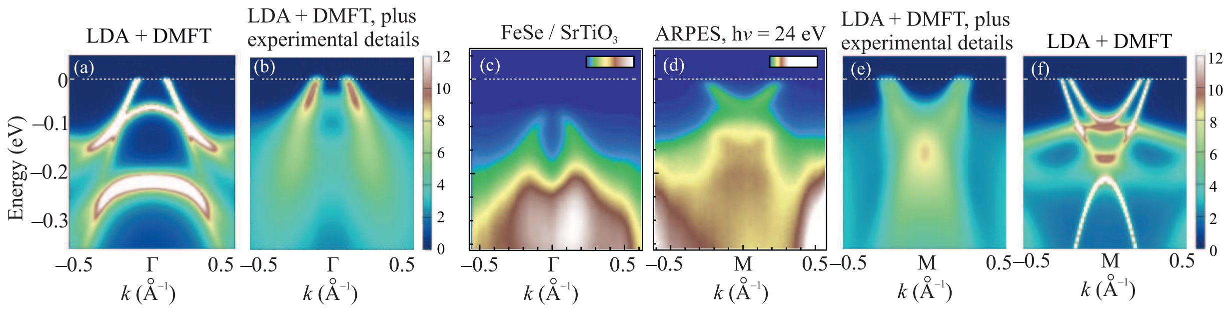

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a), (f) – LDA + DMFT спектральная функция для FeSe/STO в направлении M-Γ-M и Γ-M-Γ [6]. На (b), (e) учтены экспериментальные особенности указанные в тексте. (c), (d) – ARPES из работы [13]. Уровень Ферми – нуль энергии (белый пунктир)

луширины функции Гаусса было выбрано 0.5 эВ при энергии −1 эВ, а ниже она остается константой. Соответствующая спектральная функция представлена на рис. 1d. Учет конечного времени жизни фотодырки приводит к серьезному подавлению и уширению квазичастичных зон, делая их практически неразличимыми. Максимальное значение интенсивности на карте спектральной функции было уменьшено с 6 до 4 для того, чтобы можно было различить ее структуру (см. цветовую шкалу интенсивности).

Заключительным шагом для количественного сравнения с ARPES был учет экспериментального углового разрешения – 0.5 градуса (в k-пространстве 0.04 Å^{-1}). Данный учет был реализован за счет свертки спектральной функции с функцией Гаусса (для свертки здесь используются так называемые *momentum distribution curves* – MDC) (рис. 1e).

Приведенный анализ дает возможность отличить уширение и подавление квазичастичных зон, вызванное электронными корреляциями (или другими взаимодействиями) в системе, от уширения и подавления спектральной функции, связанного с методикой получения спектра и самим процессом фотоэмиссии.

Мы видим, что учет экспериментальных особенностей для LDA+DMFT спектральной функции приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными (рис. 1e и f). В частности, для NaFeAs, электрон-электронные корреляции в котором проявляются умеренно (перенормировка массы на уровне Ферми около 3), вблизи уровня Ферми размытие LDA + DMFT спектральной функции является незначительным (рис. 1a), в то время как в эксперименте (рис. 1e) вблизи уровня Ферми наблюдается достаточно размытое интенсивное образование. При учете выше упомянутых экспериментальных особенностей размытие LDA + DMFT спектральной функции значительно увеличивается, что хорошо согласуется с экспериментом. Также стоит отметить, что LDA+DMFT спектральная функция ниже −2 эВ, образованная в основном с As-4p состояниями, с учетом экспериментальных особенностей по структуре и интенсивности также лучше согласуется с ARPES данными.

Следующая система, рассмотренная в данной работе, – сверхпроводник FeSe на подложке $SrTiO_3$ (FeSe/STO). Отличительной особенностью данной системы является наличие в ARPES спектрах так называемой “мелкой” и двойниковой зон в интервале энергий связи 50 мэВ под уровнем Ферми около M-точки [13, 14]. Таким образом, на примере системы FeSe/STO можно увидеть, к чему приводит учет экспериментальных особенностей на малом энергетическом масштабе.

На рисунке 2 представлен последовательный учет экспериментальных особенностей, как описано выше по тексту, для FeSe/STO. В случае FeSe/STO энергия падающих фотонов в ARPES эксперименте 24 эВ [13], что дает величины сечения фотоионизации в атомном пределе Fe-3d:Se-4p = 5.656 : 5.626 – практически 1 : 1. Отметим, что для энергии 24 эВ данные величины сечения фотоионизации получены при линейной интерполяции между имеющимися энергиями в табличных данных работ [8, 9]. Другие экспериментальные характеристики соответственно равны: энергетическое разрешение – 8 мэВ, угловое разрешение – 0.3 градуса (в k-пространстве 0.025 Å^{-1}), температура эксперимента $T = 16$ K.

В данной работе мы не будем детально обсуждать проблему наличия в LDA + DMFT дырочного кармана в Γ-точке, которого не наблюдается в эксперименте. Заметим только, что это может быть вызвано подавлением интенсивности Fe-3d$_{xy}$ орбитали в данной геометрии эксперимента, а также влиянием подложки STO и способом роста образцов (допинг, искажения и т.д.) (подробнее см. [14]). Аналогичные LDA + DMFT результаты с дырочным карманом в Γ-

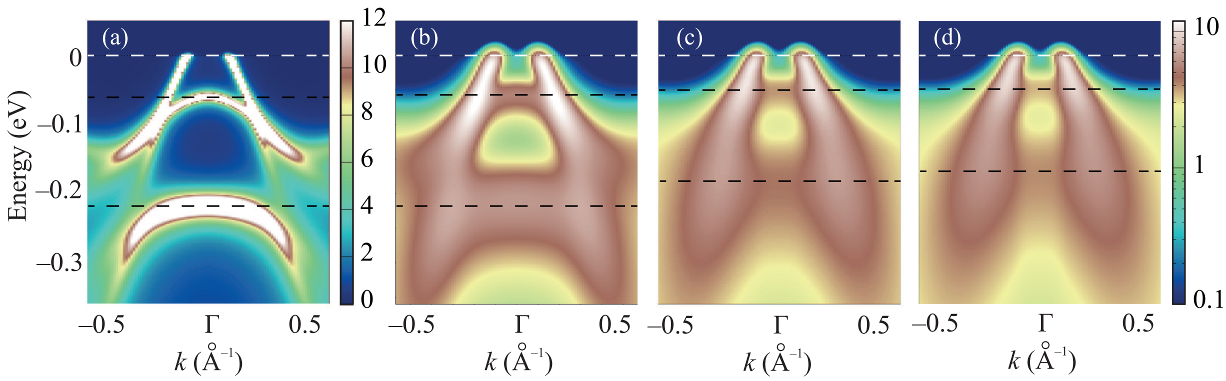

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость положения максимума интенсивной области от быстроты изменения времени жизни фото-дырки с увеличением энергии связи. (a) – LDA + DMFT спектральная функция для FeSe/STO в направлении M-Г-M (линейная шкала интенсивности). На (b)–(d) учтены экспериментальные особенности указанные в тексте для различных времен жизни фото-дырки: (b) – $0.192\cdot\epsilon_B+0.008$; (c) – $0.392\cdot\epsilon_B+0.008$; (d) – $0.492\cdot\epsilon_B+0.008$ (логарифмическая шкала интенсивности). Горизонтальные пунктирные линии показывают положение максимума интенсивности соответствующих зон в Г-точке. Уровень Ферми – нуль энергии

точке были получены в работе [15], однако, без прямого сравнения с ARPES данными.

Кроме зон, на уровне Ферми около Г-точки можно отметить, что учет экспериментальных особенностей дает количественно похожую структуру LDA + DMFT и ARPES данных. Так, LDA + DMFT квазичастичные зоны становятся менее выраженными и существенно более размытыми. При этом "мелкая" зона (~ 50 мэВ) около M-точки, полученная в LDA + DMFT расчете, приобретает количественно близкую структуру (типа "майка") в сравнении с ARPES (см. рис. 2d и e).

Хотелось бы особо обсудить в данной работе, что при изменении скорости роста времени жизни фото-дырки с ростом энергии связи, возникает смещение максимумов интенсивности спектральной функции. Интересным представляется тот факт, что при этом исходная LDA + DMFT зона не меняет своего энергетического положения. Такое смещение может быть порядка 100 мэВ. Таким образом, положение квазичастичных зон, определяемое экспериментаторами именно по максимуму интенсивности спектральной функции, может отличаться от их истинного положения, так как параметры изменения времени жизни фото-дырки от энергии связи на практике не известны. Особенно сильно это может влиять на интерпретацию экспериментальных данных на мелких энергетических масштабах (до 1 эВ) ниже уровня Ферми.

Описанное выше наблюдение проиллюстрировано на рис. 3. Смещение середины интенсивной области около Г-точки при изменении скорости роста времени жизни фото-дырки от 0 (рис. 3a) до ~ 0.5 (рис. 3d) для зоны вблизи -0.22 эВ составляет порядка 50 мэВ, а для зоны вблизи -0.06 эВ–15 мэВ. Такое смещение интенсивной области может быть существенно для анализа ARPES данных на таких малых масштабах, особенно для систем со сверхпроводимостью. Так как эффекты времени жизни фото-дырки есть всегда, то можно сделать вывод, что положение квазичастичных зон в ARPES определено с точностью до скорости изменения времени жизни фото-дырки с ростом энергии связи. Для экспериментальных данных, анализируемых в данной работе, величина смещения может быть больше разрешающей способности прибора (8 и 20 мэВ соответственно). Данный факт следует иметь ввиду при анализе и интерпретации ARPES спектров.

Важным параметром, который влияет на визуальное восприятие спектральной функции и анализ ее структуры, является величина интенсивности спектральной функции и выбор способа ее отображения. Шкала интенсивности зачастую отображается сменой некоторого набора цветов, где определенной величине интенсивности соответствует определенный цвет из палитры. Таким образом, отображение шкалы интенсивности спектральной функции может варьироваться по максимальной и минимальной величине отсечки и по "расстоянию" между соседними цветами, что позволяет в ARPES данных подчеркнуть необходимые детали спектра. Однако для количественного сравнения ARPES с теоретическими спектрами хорошо бы иметь одинаковую или близкую по цвету и величине шкалу интенсивности спектральной функции. Для этого необходимо знать цветовую шкалу ARPES спектров, которая зачастую приводится, и также величину спектральной функции, соответствующую данному цвету, которая практически никогда не приводится как экспериментаторами, так и теоретиками.

Еще одним "произвольным параметром" является выбор линейной или логарифмической шкалы интенсивности. Последняя обычно используется, чтобы выделить низкоинтенсивные части спектра. На рисунках 2b и 3d отображена одна и та же спектральная функция в одной цветовой шкале, но в разных шкалах по интенсивности: линейная и логарифмическая.

Для удобства количественного сравнения данных из разных источников можно обозначать соответствующую шкалу некоторым буквенно-цифровым способом, например, lin0N3T4.5G7Y8Br10W (см. рис. 3a), что означает линейная шкала, 0 – Navy, 3 – Turquoise, 4.5 – Green, 7 – Yellow, 8 – Brown, 10 – White, или просто описывать в тексте статьи или ссылках.

3. Заключение. В данной работе на примере LDA + DMFT спектральных функций показано, что для количественного сравнения теоретических карт спектральной плотности с ARPES данными необходимо учесть экспериментальные особенности: сечение фотоэмиссии, экспериментальное энергетическое и угловое разрешение, а также эффекты времени жизни фото-дырки, связанные с самим процессом фотоэмиссии. Отметим, что учет данных экспериментальных особенностей не связан с модельными представлениями о фотоэмиссии и необходим при анализе теоретических результатов. Также показано, что интерпретация ARPES спектров усложняется из-за наличия зависящего от энергии связи времени жизни фото-дырки (явный вид которой для конкретного материала не известен), что приводит к смещению максимумов интенсивности спектральных функций относительно истинного положения квазичастичной зоны. Показана важность детального описания цветовой шкалы интенсивности для количественного сравнения спектральных карт из разных источников.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 20-02-00011. Работа Н. С. Павлова частично поддержана грантом Президента РФ МК-1683.2019.2.

Расчеты были выполнены на суперкомпьютере "УРАН" Института механики и математики УрО РАН.

1. A. Damascelli, Z. Hussain, and Zh.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
2. P. I. Bezotosnyi, K. A. Dmitrieva, S. Yu Gavrilkin, K. S. Pervakov, A. Yu. Tsvetkov, V. P. Martovitski, A. G. Rybkin, O. Yu. Vilkov, and V. M. Pudalov, JETP Lett. **106**, 514 (2017).
3. G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).
4. R. Comin and A. Damascelli, *ARPES: A probe of electronic correlations*, in *Strongly Correlated Systems: Experimental Techniques*, ed. by A. Avella and F. Mancini, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer (2013).
5. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **102**, 26 (2015).
6. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, JETP **126**, 485 (2018).
7. D. V. Evtushinsky, A. N. Yaresko, V. B. Zabolotnyy et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **96**, 060501 (2017).
8. J. J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
9. J. J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PE (USA) (1993).
10. Z. V. Pchelkina, I. A. Nekrasov, Th. Pruschke, A. Sekiyama, S. Suga, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, Phys. Rev. B **75**, 035122 (2007).
11. L. Z. Liu, J. W. Allen, O. Gunnarsson, N. E. Christensen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **45**, 8934 (1992).
12. A. J. Arko, J. J. Joyce, L. Morales, J. Wills, J. Lashley, F. Wastin, and J. Rebizant, Phys. Rev. B **62**, 1773 (2000).
13. J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y.-T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D.-H. Lee, and Z.-X. Shen, Nature **515**, 245 (2014).
14. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, M. V. Sadovskii, and A. A. Slobodchikov, Low Temp Phys. **42**, 891 (2016).
15. S. Mandal, P. Zhang, S. Ismail-Beigi, and K. Haule, Phys. Rev. Lett. **119**, 067004 (2017).