

# РАСЧЕТЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ $K$ - И $L_{2,3}$ -ПОЛОС МЕТАЛЛОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ С УЧЕТОМ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ

*Р. Е. Овчаренко<sup>a\*</sup>, И. И. Тупицын<sup>a\*\*</sup>, Е. П. Савинов<sup>a</sup>,  
Е. Н. Волошина<sup>c</sup>, Ю. С. Дедков<sup>b</sup>, А. С. Шулаков<sup>a\*\*\*</sup>*

<sup>a</sup> Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета 198504, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> SPECS Surface Nano Analysis GmbH  
13355, Berlin, Germany

<sup>c</sup> Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin  
14195, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 25 декабря 2012 г.

Предложена схема расчета формы характеристических рентгеновских эмиссионных полос металлов с учетом многоэлектронных эффектов. Учтены эффекты динамического экранирования остовой вакансии электронами проводимости и оже-эффект в валентной зоне. Динамическое экранирование остовой вакансии, которое принято называть эффектом MND (Mahan–Nozieres–De Dominicis) учтено *ab initio* с использованием метода PAW (Projected Augmented Waves) расчета зонной структуры кристаллов. Оже-эффект учтен полуэмпирическим способом, в приближении квадратичной зависимости ширины уровня валентной зоны от разности между энергией уровня и энергией Ферми. Предложенная схема расчета применена для описания  $K$ - и  $L_{2,3}$ -рентгеновских эмиссионных полос кристаллов металлических магния и алюминия. Полученные теоретические спектры во всех случаях хорошо согласуются с экспериментальными полосами как вблизи уровня Ферми, так и в низкоэнергетической части спектра.

DOI: 10.7868/S00444451014010027

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Методы спектроскопии рентгеновского излучения являются уникальными по информативности и чрезвычайно популярными современными методами исследования электронной структуры и атомного строения ближнего порядка сложных материалов и наноструктур (см., например, [1]). Поэтому остаются актуальными работы, посвященные увеличению достоверности интерпретации экспериментальных данных в этом направлении спектроскопии. Как известно, характеристические рентгеновские эмиссионные полосы (РЭП) содержат информацию о локальных характеристиках распределе-

ния электронной плотности в кристаллах. Несмотря на значительные успехи одночастичных методов при описании электронной структуры металлов, для надежной интерпретации особенностей экспериментальных РЭП необходимо использовать теоретические методы, позволяющие наряду с одноэлектронными вкладами в форму РЭП учесть многоэлектронные эффекты. Среди них важную роль играют динамические процессы, сопровождающие излучение фотона. В частности,  $L_{2,3}$ -рентгеновские эмиссионные полосы простых металлов Na, Mg и Al содержат особенности, которые плохо описываются в одноэлектронной модели и являются атрибутами многоэлектронных процессов.

Впервые теоретическое описание особенностей РЭП металлов вблизи уровня Ферми, обусловленных многоэлектронными процессами, было предпринято в работах [2, 3]. В них было показано, что в характеристических  $L_{2,3}$ -рентгеновских эмиссионных

\*E-mail: r.e.ovcharenko@gmail.com

\*\*E-mail: tup@pcqnt1.phys.spbu.ru

\*\*\*E-mail: shulak@paloma.spbu.ru

полосах и  $L_{2,3}$ -спектрах поглощения простых металлов в узком интервале энергий вблизи уровня Ферми должен присутствовать пик, в то время как в  $K$ -спектрах эта особенность отсутствует. В работе [2] этот эффект был связан с динамическим экранированием остальной вакансии в процессе рентгеновского радиационного перехода. Эта вакансия возникает в начальном состоянии эмиссионного перехода или в конечном состоянии процесса поглощения. Модель, предложенная в работе [2], была затем обобщена в работе [4] и получила название теории MND (Mahan–Nozières–De Dominicis). MND-теория качественно описывала поведение рентгеновских спектров эмиссии и поглощения вблизи уровня Ферми, в интервале порядка одного электронвольта. Однако для сопоставления теоретических спектров с экспериментальными приходилось подбирать значения для целого ряда полуэмпирических параметров. Затем в работах [5, 6] была предложена численная однозонная схема MND-расчета, описывающая поведение спектра на всей энергетической шкале. Однако расчеты были выполнены лишь для модельной плотности состояний валентной зоны. И только в последнее время, в работах [7, 8], удалось объединить MND-теорию с неэмпирическими *ab initio* методами расчета зонной структуры кристаллов в базе плоских волн, основанными на теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и теории псевдопотенциала [9–11]. Необходимость учета эффектов динамического рассеяния при анализе формы краев рентгеновских спектров поглощения становится общепризнанной [12–14]. Использование *ab initio* методов учета MND-эффекта при расчете РЭП в литературе практически не встречается и наша работа в какой-то степени ликвидирует этот пробел.

Согласно оригинальной MND-теории в приближении свободных электронов динамическая экранировка вакансии электронами зоны проводимости должна влиять на форму  $L$ -РЭП, но не должна заметно искажать  $K$ -спектры эмиссии и поглощения [15, 16]. В случае  $K$ -спектров MND-сингулярность вблизи уровня Ферми подавляется за счет ортогональности многоэлектронных волновых функций электронов валентной зоны до и после рентгеновского перехода (теорема Андерсона [3]). Однако в работах [7, 8] показано, что MND-эффект вносит существенный вклад в спектральное распределение коэффициента поглощения графита вблизи  $K$ -порога углерода. При этом экспериментальный эмиссионный  $K$ -спектр углерода в графите [17] не обнаруживает явных признаков наличия MND-сингулярностей.

Другая особенность РЭП металлов, обусловленная многоэлектронными процессами, проявляется в виде затянутого «хвоста» в низкоэнергетической области эмиссионного спектра [18, 19]. Причиной этого эффекта считается безрадиационный оже-процесс в валентной зоне. Действительно, вакансия, возникающая в валентной зоне при рентгеновском переходе, может распадаться вследствие оже-процесса, характеризующегося возбуждением еще одного электрона в зону проводимости выше уровня Ферми. При этом при движении от уровня Ферми ко дну валентной зоны время жизни вакансии в конечном состоянии эмиссионного перехода уменьшается, а энергетическая ширина уровня увеличивается. К настоящему моменту неэмпирический *ab initio* расчет этого эффекта является слишком сложным и трудоемким. Поэтому в данной работе мы использовали полуэмпирический метод, описанный в работе [20], который позволяет корректно воспроизвести форму РЭП металлов в низкоэнергетической области спектра.

В настоящей работе мы представляем результаты *ab initio* расчетов  $K$ - и  $L_{2,3}$ -РЭП металлов Mg и Al с учетом MND-эффекта с использованием схемы расчета, развитой в работах [5–8]. Мы также учитываем поправку формы спектра в низкоэнергетической области, связанную с оже-процессами в валентной зоне. Расчеты зонных энергий и зонных волновых функций в настоящей работе были выполнены методом PAW (Projected Augmented Waves) [11] с использованием пакета программ VASP [21–23]. Здесь и далее заполненные состояния мы называем валентной зоной металла, а незаполненные электронами состояния — зоной проводимости. Экранировать внутреннюю вакансию могут только подвижные электроны, поэтому такие электроны являются электронами проводимости, попавшими в эту зону из валентной зоны при возбуждении (встряски при образовании вакансии, электрон-электронного, электрон-фононного взаимодействия и т. д.). Упомянутый оже-переход осуществляется в валентной зоне с инжекцией оже-электрона в зону проводимости.

Проведено сравнение рассчитанных РЭП с экспериментальными спектрами. Экспериментальные эмиссионные  $L_{2,3}$ -полосы металлов Mg и Al были получены в настоящей работе с высоким разрешением. В расчетах формы РЭП рассматривались переходы из состояний валентной зоны на  $2p$ -вакансию Mg или Al без учета ее спин-орбитального расщепления. Поэтому получаемые распределения интенсивности можно называть  $2p$ -полосами, или  $L_{2,3}$ -РЭП, хотя по существу они представляют собой одинаковые по форме  $L_3$ - или  $L_2$ -полосы. В эксперимен-

те спин-орбитальное расщепление  $2p_{1/2}-2p_{3/2}$  оказывает влияние на форму спектра. Поэтому для сопоставления с данными расчетов мы выделяли из экспериментальных спектров наиболее интенсивные  $L_3$ -РЭП в предположении идентичности формы  $L_3$ - и  $L_2$ -полос.

## 2. ФОРМА РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА С УЧЕТОМ MND-РАССЕЯНИЯ

Рассмотрим рентгеновские эмиссионные переходы из состояний  $n\mathbf{k}$  зоны с номером  $n$  на остовную вакансию, локализованную на атоме  $A$  с орбитальным квантовым числом  $l_c$ . Если в приближении сильной связи пренебречь вкладом в интенсивность полосы так называемых «перекрестных» переходов, то интенсивность  $I(E)$  РЭП можно представить в виде суммы произведений вероятностей  $W_\mu$  электрического дипольного ( $E1$ ) внутриатомного перехода из атомного состояния  $\mu$  на остовную вакансию и парциальной плотности состояний  $N_\mu(E)$  атома с вакансией во внутренней оболочке:

$$I(E) = \sum_{\mu} W_{\mu} N_{\mu}(E). \quad (1)$$

Вероятность внутриатомного перехода  $W_\mu$  выражается через силу линии  $S_\mu$  следующим образом:

$$W_{\mu} \sim E^3 S_{\mu}, \quad S_{\mu} = \sum_{m_c, \alpha} |A_{\mu m_c}^{\alpha}|^2, \quad (2)$$

где  $m_c$  — проекция орбитального момента дырки, индекс  $\alpha$  нумерует циклические компоненты вектора  $\mathbf{r}$ , а  $A_{\mu m_c}^{\alpha}$  — амплитуда  $E1$ -перехода, которая определяется выражением

$$A_{\mu m_c}^{\alpha} = e \langle \varphi_{\mu} | r_{\alpha} | \varphi_c \rangle. \quad (3)$$

Здесь  $\varphi_{\mu}$  и  $\varphi_c$  — атомные волновые функции соответственно валентного электрона и остовой дырки,  $e$  — заряд электрона.

В одночастичном приближении парциальную плотность состояний (Partial Density of States, PDOS) можно выразить через мнимую часть опережающей функции Грина  $G^-(E)$ :

$$N_{\mu}(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mu\mu}^-(E). \quad (4)$$

Если полностью пренебречь влиянием остовой вакансии на состояния электронов проводимости, то функцию Грина  $G_A^-(E)$  можно представить в виде

$$G_{\mu\nu}^-(E) = \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{\langle \mu | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \nu \rangle}{E - E_n(\mathbf{k}) - i\delta}, \quad (5)$$

где  $E_n(\mathbf{k})$  и  $\psi_{n\mathbf{k}}$  — соответственно невозмущенные зонные энергии и волновые функции. Этот случай имеет место при полном экранировании потенциала остовой дырки (приближение конечного состояния).

Другой крайний случай реализуется тогда, когда можно полностью пренебречь экранировкой остовой дырки (приближение начального состояния). В этом случае зонные волновые функции меняются под влиянием кулоновского потенциала дырки и выражение для функции Грина принимает вид

$$\tilde{G}_{\mu\nu}^-(E) = \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{\langle \mu | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | \nu \rangle}{E - \tilde{E}_n(\mathbf{k}) - i\delta}, \quad (6)$$

где  $\tilde{E}_n(\mathbf{k})$  и  $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$  — соответственно возмущенные зонные энергии и волновые функции. Для парциальной плотности состояний в присутствии дырки получим

$$\tilde{N}_{\mu}(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \tilde{G}_{\mu\mu}^-(E). \quad (7)$$

MND-теория [2, 4] описывает динамический процесс заполнения вакансии, в результате которого многоэлектронные эффекты могут проявляться как особенности эмиссионного спектра вблизи уровня Ферми. Конкретная схема расчета, реализующая MND-теорию в однозонной модели, представлена в работе [5]. В работах [7, 8] дано обобщение этой схемы расчета на случай многих зон. Следуя обозначениям работ [5, 7] и пренебрегая шириной остовой дырки, запишем выражение для интенсивности эмиссионного спектра с учетом MND-рассеяния в виде

$$I_{MND}(E) \sim E^3 \text{Re} \sum_{\mu, \nu, m_c, \alpha} A_{\mu m_c}^{\alpha} A_{\nu m_c}^{\alpha*} \times \int_{-\infty}^{E_f} dE' \tilde{N}_{\mu\nu}(E') \int_0^{\infty} dt e^{-i(E-E')t} \varphi_{\nu\mu}(E', t), \quad (8)$$

где матрица  $\varphi(E, t)$  удовлетворяет системе интегральных уравнений

$$\varphi_{\mu\nu}(E, t) = \delta_{\mu, \nu} - \sum_{\mu', \nu'} V_{\mu\mu'} \times \int_{-\infty}^{E_f} dE' K_{\mu'\nu'}(E, E', t) \varphi_{\nu'\nu}(E', t), \quad (9)$$

где  $E_f$  — энергия уровня Ферми. Ядро  $K_{\mu\nu}(E, E', t)$  интегрального оператора определяется выражением

$$K_{\mu\nu}(E, E', t) = \sum_{\mu'} \frac{\hat{I}_{\mu\mu'}(E', t) - e^{i(E'-E)t} \hat{I}_{\mu\mu'}(E, t)}{E' - E} \tilde{N}_{\mu'\nu}(E'), \quad (10)$$

где

$$I_{\mu\nu}(E, t) = \delta_{\mu\nu} - \sum_{\mu'} V_{\mu\mu'} \times \int_{-\infty}^{\infty} dE' \left\{ \frac{e^{i(E-E')t} - 1}{E - E'} N_{\mu'\nu}(E') \right\}. \quad (11)$$

Матричные элементы  $V_{\mu\nu}$  потенциала взаимодействия электронов зоны проводимости с полем остоной вакансии определяются выражением [7, 8]

$$V_{\mu\nu} = \sum_{n, \mathbf{k}} \left( \langle \mu | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \nu \rangle E_n(\mathbf{k}) - \langle \mu | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | \nu \rangle \tilde{E}_n(\mathbf{k}) \right). \quad (12)$$

В приведенных выше выражениях матрицы  $N_{\mu\nu}$  и  $\tilde{N}_{\mu\nu}$  имеют вид

$$N_{\mu\nu} = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\mu\nu}^-(E), \quad \tilde{N}_{\mu\nu} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \tilde{G}_{\mu\nu}^-(E). \quad (13)$$

Отметим, что диагональные элементы матриц  $N$  и  $\tilde{N}$  совпадают с парциальными плотностями, определенными выше (см. (4) и (7)) для системы электронов валентной зоны соответственно в отсутствие и при наличии остоной вакансии.

### 3. ОЖЕ-ЭФФЕКТ В ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЕ

Оже-процесс (безрадиационный распад дырки) в валентной зоне может проявляться в эмиссионных  $K$ - и  $L$ -полосах металлов. Он приводит к подавлению интенсивности у дна зоны и к образованию вытянутого низкоэнергетического «хвоста» РЭП. Понять, почему происходит такое сильное искажение спектра под влиянием оже-процессов, можно из следующих рассуждений. Начальное состояние металлической системы непосредственно перед процессом эмиссии характеризуется наличием вакансии в остоной оболочке. Пусть эта вакансия заполняется в результате радиационного перехода электрона из состояний, локализованных у дна валентной зоны кристалла. Тогда образовавшаяся вакансия с большой долей вероятности может быть заполнена в результате оже-перехода электрона из лежащих выше состояний, при этом происходит передача высвободившейся энергии третьему валентному электрону,

который возбуждается в свободное состояние выше уровня Ферми в зону проводимости. Подобные механизмы распада вакансии в валентной зоне особенно вероятны в металлических системах, где нет запрещенной зоны.

Наличие дополнительного канала распада приводит к уменьшению времени жизни дырки, а следовательно, к увеличению естественной ширины этого возбужденного (дырочного) состояния. Увеличение ширины уровня формально можно учесть сверткой спектра с кривой Лоренца, описывающей распределение по энергиям квазидискретных состояний валентной зоны. Это приводит к подавлению интенсивности спектра и к образованию длинноволнового хвоста РЭП. Очевидно, что ширина на половине высоты  $\gamma(E)$  уровня с энергией  $E$  растет при увеличении разности  $E_f - E$ . Обычно эту зависимость аппроксимируют квадратичной функцией [20]:

$$\gamma(E) = \beta(E_f - E)^2, \quad (14)$$

где  $\beta$  — полуэмпирический параметр. Таким образом, рассматриваемый многоэлектронный эффект в спектрах эмиссии можно учесть посредством свертки спектра  $I(E)$  с лоренцевским распределением  $L(E)$ , ширина  $\gamma(E)$  которого зависит от энергии по закону (14)

$$J_{Auger}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' I(E') L(E', E), \quad (15)$$

где

$$L(E', E) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma(E')/2}{(E' - E)^2 + \gamma^2(E')/4}. \quad (16)$$

Подбирая значение параметра  $\beta$ , которое дает наилучшее согласие теории с экспериментом, из выражения (14) можно получить зависимость ширины состояния валентной зоны как функцию его энергии.

### 4. ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Для учета многоэлектронных эффектов были выполнены DFT-расчеты методом PAW [11] в приближении GGA (Generalized Gradient Approximation) и параметризации PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [24] для функционала с использованием пакета программ VASP [21–23]. В расчетах зонной структуры металлического магния была взята расширенная ячейка (Large unit cell, LUC) размером  $3 \times 3 \times 3$ , содержащая 54 атома Mg. Для металлического алюминия использовалась LUC размером  $4 \times 4 \times 4$ , которая

содержала 64 атома Al. Кристаллические волновые функции были представлены в виде разложения по базису плоских волн с энергией обрезания 400 эВ. Точки  $\mathbf{k}$  были получены методом расширенной ячейки с параметрами  $9 \times 9 \times 15$  и  $22 \times 22 \times 22$  в случае соответственно металлических магния и алюминия.

Для моделирования стационарного поля вакансии в основном уровне было использовано  $(Z + 1)$ -приближение для центрального атома расширенной ячейки. Локальная плотность состояний  $\tilde{N}_\mu$ , возмущенная потенциалом дырки, была получена для атома, находящегося в центре расширенной ячейки. Невозмущенная плотность состояний  $N_\mu$  была получена с использованием того же зонного расчета путем проектирования на валентную орбиталь атома, находящегося на границе LUC и не содержащего остальной вакансии.

Коэффициенты разложения  $c_{\mu n}(\mathbf{k})$  кристаллической орбитали  $\psi_{n\mathbf{k}}$  по атомным функциям  $\varphi_\mu$ , которые определяются выражением

$$c_{\mu n}(\mathbf{k}) = \langle \varphi_\mu | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (17)$$

были вычислены с использованием приближенной формулы [11]:

$$c_{\mu n}(\mathbf{k}) \approx \langle p_\mu^{ps} | \psi_{n\mathbf{k}}^{ps} \rangle. \quad (18)$$

Здесь  $\psi_{n\mathbf{k}}^{ps}$  — кристаллическая псевдоволновая функция, а  $p_\mu^{ps}$  — так называемая проекционная функция метода PAW [11].

Полученные коэффициенты  $c_{\mu n}(\mathbf{k})$  использовались для построения функций Грина и парциальных плотностей состояний в расчетах формы эмиссионного спектра  $I(E)$  с учетом MND-рассеяния. Затем была рассчитана свертка спектра с лоренцевским распределением с постоянной полной шириной на половине высоты (ПШПВ) для учета естественной ширины основного уровня и с лоренцевским распределением, ПШПВ которого подчиняется закону (14), для учета оже-процессов в валентной зоне металлов и с гауссианой для учета аппаратурной функции искажения. Величины естественных ширин  $K$ - и  $L$ -уровней заимствовались из работы [25]. Естественные ширины  $L$ -оболочек металлов ( $\leq 0.004$  эВ) оказались малы по сравнению с аппаратурной функцией и поэтому не учитывались. В остальных случаях ПШПВ гауссиан бралась равной энергетическому разрешению экспериментальных спектров, полученных цитируемыми авторами. Для удобства сопоставления с данными экспериментов, а также для наглядного представления энергетического распределения электронов в валентной зоне рассматриваемых кристаллов все спектры были сдвинуты по

энергетической шкале таким образом, чтобы уровень Ферми находился в нуле.

## 5. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

$L_{2,3}$ -РЭП поликристаллов магния и алюминия были получены по стандартной методике на модернизированном спектрометре РСЛ-1500 [26] с возбуждением ультрамягких рентгеновских спектров электронным пучком с энергией 2.0 кэВ. Поверхности образцов механически очищались для удаления слоя оксидов, спектры которых могли бы исказить РЭП чистых металлов. Толщина этих слоев по завышенной оценке не превышала 3 нм. По данным работ [27, 28] излучение  $L_{2,3}$ -РЭП магния и алюминия, формирующееся почти целиком в слое такой толщины, возникает при энергии возбуждающих электронов 250 эВ. При использованной энергии электронов пучка 2 кэВ вклад интенсивности слоя толщиной 3 нм в полную интенсивность РЭП не превышает 0.1%. Кроме того, спектральное проявление РЭП оксидов отсутствовало, что свидетельствует о достаточной чистоте поверхности для получения качественных спектров металлов. Об отсутствии других загрязнений поверхности свидетельствовало отсутствие характеристических линий других элементов. Вторичный электронный умножитель ВЭУ-6М с фотокатодом из CsJ в импульсном режиме регистрации сигнала использовался в качестве детектора. Второй детектор с фотокатодом из бериллиевой бронзы был расположен на нулевом (зеркальном) пучке отражения дифракционной решетки и служил монитором интенсивности пучка. Спектры регистрировались при постоянном волновом разрешении и после учета показаний монитора переводились в режим постоянного энергетического разрешения.

Эффективность детектора (спектральная зависимость квантового выхода CsJ) определялась относительно квантового выхода золота, который считался примерно постоянным в спектральной области 25–80 эВ. Энергетическое разрешение получаемых спектров составляло 0.06 эВ и 0.04 эВ в высокоэнергетической части спектров соответственно алюминия и магния.

Полученные  $L_{2,3}$ -полосы имеют очень высокую контрастность (отношение интенсивности в пике к интенсивности тормозного излучения составляло более 50). После вычета тормозного излучения

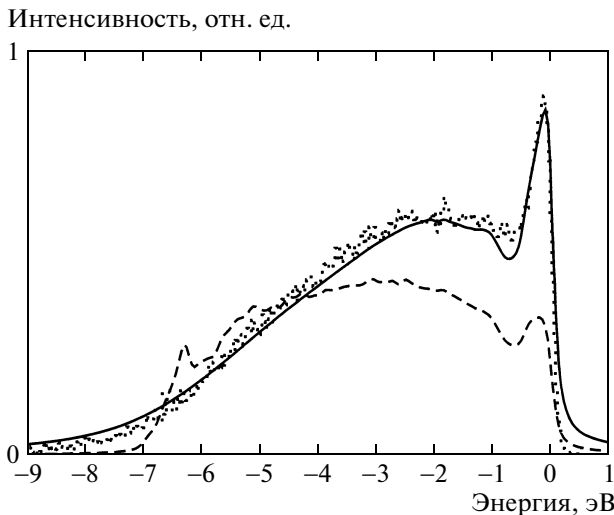


Рис. 1.  $L_3$ -РЭП в металлическом магнии. Экспериментальная  $L_3$ -полоса (точки), теоретические  $L_3$ -спектры в одноэлектронном приближении конечного состояния (штриховая линия) и с учетом многоэлектронных эффектов (сплошная линия)

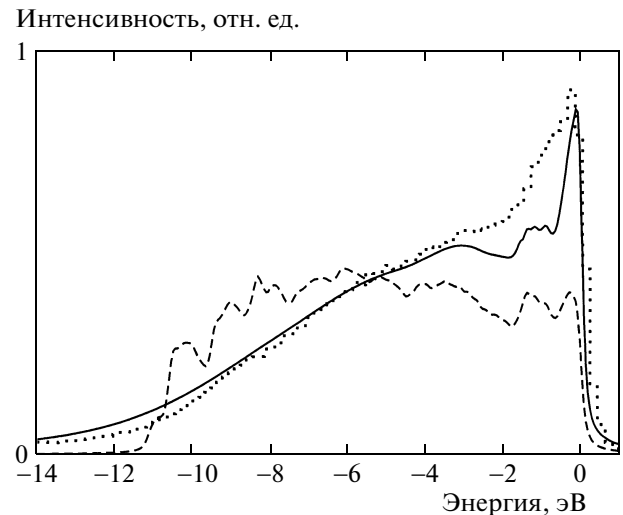


Рис. 2.  $L_3$ -РЭП в металлическом алюминии. Экспериментальная  $L_3$ -полоса (точки), теоретические  $L_3$ -спектры в одноэлектронном приближении конечного состояния (штриховая линия) и с учетом многоэлектронных эффектов (сплошная линия)

$L_{2,3}$ -спектры разлагались на составляющие  $L_3$ - и  $L_2$ -РЭП в предположении идентичности их формы.

### 6. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ ПОЛОСЫ МЕТАЛЛОВ

На рис. 1, 2 представлены экспериментальные  $L_3$ -РЭП металлического магния и алюминия, а также теоретические кривые в одноэлектронном приближении и с учетом многочастичных поправок.

Приведенные одноэлектронные спектры Mg и Al (штриховые линии на рис. 1, 2) рассчитаны с использованием формулы (1) в приближении полной статической экранировки остовой вакансии и фактически отражают  $s$ -парциальную плотность состояний валентной зоны.

Как видно из рис. 1, 2, для  $L_3$ -полосы одноэлектронное приближение плохо описывает особенности и форму экспериментального спектра. Экспериментальная кривая в низкоэнергетической области убывает медленнее теоретической, образуя затянутый «хвост». Такое поведение объясняется оже-распадом вакансии в валентной зоне металлов [18, 19]. Кроме того, экспериментальный спектр имеет узкий пик вблизи уровня Ферми, являющийся следствием многоэлектронного эффекта рассеяния электронов зоны проводимости на вакансии во внутренней оболочке металла (MND-сингулярность [4, 19]). На рис. 1, 2

также приведены теоретические спектры с многоэлектронными поправками (сплошные линии). Очевидно, что в данном случае согласие с экспериментом значительно лучше. Многоэлектронная теория хорошо описывает поведение спектра как в области энергии Ферми (интенсивность пика, его энергетическое положение, полуширина), так и в низкоэнергетической области (форма хвоста, его протяженность).

Хорошей проверкой корректности наших вычислений является применение MND-формализма для вычисления  $K$ -эмиссионных полос. Из классической MND-теории [2, 4] в приближении однородного электронного газа следует, что MND-сингулярности в  $K$ -РЭП проявляться не должно. Интенсивность  $K$ -эмиссионных полос вблизи уровня Ферми должна быть значительно подавлена [3] и плавно убывать до нуля. В наших расчетах учитывается *ab initio* MND-эффект и специфика данного материала, поэтому проверка совпадения MND-спектра с одноэлектронным и с экспериментальной полосой может рассматриваться в качестве теста корректности наших расчетов.

Как видно из рис. 3, 4, для  $K$ -РЭП обоих металлов Mg и Al, в отличие от  $L_3$ -РЭП, одноэлектронные спектры и спектры, рассчитанные с учетом MND-эффекта, хорошо совпадают друг с другом и с экспериментальными полосами. Очевидно, что учет

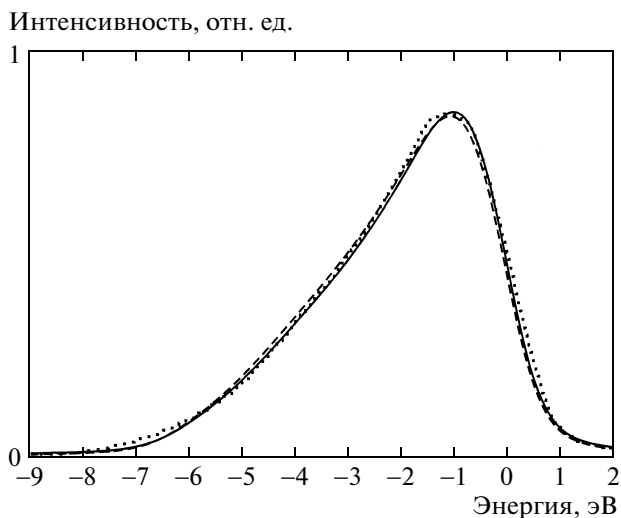


Рис. 3.  $K$ -РЭП в металлическом магнии. Экспериментальная полоса (точки), теоретические спектры в одноэлектронном приближении конечного состояния (штриховая линия) и с учетом MND-эффекта (сплошная линия)

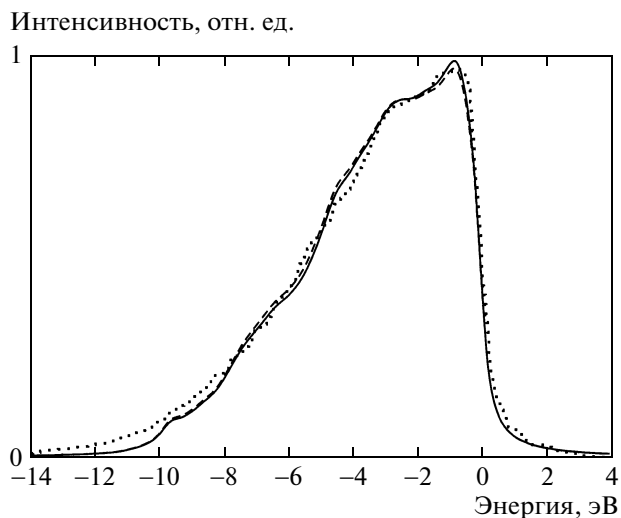


Рис. 4.  $K$ -РЭП в металлическом алюминии. Экспериментальная полоса (точки), теоретические спектры в одноэлектронном приближении конечного состояния (штриховая линия) и с учетом MND-эффекта (сплошная линия)

искажений, вызываемых оже-эффектом в валентной зоне, не требуется.

## 7. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ШИРИНЫ УРОВНЯ В ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЕ МЕТАЛЛОВ НА ФОРМУ РЭП

Для того чтобы учесть влияние оже-эффекта в валентной зоне металлов мы вычислили свертку (15) MND-спектра с функцией Лоренца (16), которая учитывает уширение уровней из-за дополнительного канала оже-распада. Зависимость ПШПВ от энергии уровня аппроксимировалась квадратичной функцией (14) с коэффициентом пропорциональности  $\beta$ . Этот коэффициент подбирался таким образом, чтобы результирующий теоретический спектр как можно лучше совпадал с экспериментальной полосой. Очевидно, что подобная простая зависимость ширины уровня от его энергии корректна только вдали от энергии Ферми.

Для магния и алюминия оже-эффект был учтен для состояний, лежащих в интервале  $(E_B, E_f - 2 \text{ эВ})$ , где  $E_B$  — энергия дна валентной зоны металла. Такой выбор интервала, с одной стороны, позволял исключить из рассмотрения MND-пик, а с другой стороны, обеспечивал гладкое поведение многоэлектронного спектра в точке «включения» оже-эффекта. Значения феноменологического параметра  $\beta$  для  $L_3$ -эмиссионной полосы металлических Al и Mg равны  $0.05 \text{ эВ}^{-1}$  и  $0.06 \text{ эВ}^{-1}$ , а ПШПВ вблизи дна валентной зоны принимает значения 6 и 3 эВ соответственно. Вероятность оже-процесса в валентной зоне металлического магния больше, чем в металлическом алюминии для состояний с той же энергией, однако за счет значительно большей ширины РЭП в алюминии оже-эффект оказывает большее влияние на форму его «низкоэнергетического хвоста».

Предложенная оценка ширины уровней корректна только для  $s$ -состояний валентной зоны, так как именно они формируют дно зоны [29]. Вклад  $d$ -состояний в полную интенсивность в той области, где оже-процессы значительно искажают спектр, пренебрежимо мал. Из рис. 1–4 следует, что оже-процессы значительно искажают форму  $L$ -спектров металлов, а их влияние на  $K$ -РЭП незначительно. Это может объясняться малой плотностью  $p$ -состояний у дна валентной зоны [29]. Одноэлектронные  $K$ -полосы сами образуют затянутый «хвост» в низкоэнергетической области спектра ( $\sim E^{3/2}$ ), поэтому влияние дополнительного оже-уширения приводит лишь к небольшому затягиванию «хвоста», в то время как низкоэнергетическая область  $L$ -спектров значительно деформируется.

Тем не менее, практическое отсутствие признаков протекания оже-процесса в валентной зоне при

формировании  $K$ -РЭП позволяет усомниться в универсальности этого механизма распада конечных состояний РЭП металлов и требует дополнительного изучения.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для учета влияния на форму характеристических РЭП металлов многоэлектронного процесса динамического экранирования основной вакансии электронами проводимости мы объединили MND-теорию с *ab initio* методом расчета электронной структуры кристаллов. Влияние оже-эффекта на РЭП было учтено в рамках феноменологического подхода. Мы применили развитый нами метод для расчета  $K$ - и  $L_3$ -РЭП в кристаллах металлов Mg и Al. Было получено хорошее согласие теоретических кривых с экспериментальными спектрами. Эффект динамического экранирования основной вакансии значительно искажает форму РЭП металлов в области энергии Ферми, в то время как оже-процессы в валентной зоне приводят к появлению затянутого «хвоста» в низкоэнергетической области  $L_3$ -РЭП. Предложено лишь качественное объяснение отсутствия влияния оже-эффекта на  $K$ -РЭП, поэтому этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (грант № 11.37.24.2011), РФФИ (№ 12-03-01140-а) и G-RISC (№ C-2011b-3).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *X-Rays in Nanoscience*, ed. by Jinghua Guo, John Wiley&Sons (2011).
2. G. D. Mahan, Phys. Rev. **163**, 612 (1967).
3. P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **18**, 1049 (1967).
4. P. Nozieres and C. T. De Dominicis, Phys. Rev. **178**, 1097 (1969).
5. V. I. Grebennikov et al., Phys. Stat. Sol. b **79**, 423 (1977).
6. V. I. Grebennikov et al., Phys. Stat. Sol. b **80**, 73 (1977).
7. O. Wessely, M. I. Katsnelson, and O. Eriksson, Phys. Rev. Lett. **94**, 167401 (2005).
8. O. Wessely, O. Eriksson, and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **73**, 075402 (2006).
9. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
10. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
11. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** 17953 (1994).
12. Shang-Peng Gao, C. J. Pickard, A. Perlov, and V. Milman, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 104203 (2009).
13. E. Lindroth and P. Indelicato, Phys. Scripta T **46**, 139 (1993).
14. Teruyasu Mizoguchi, Isao Tanaka, Masato Yoshiya, Fumiyasu Oba, Kazuyoshi Ogasawara, and Hirohiko Adachi, Phys. Rev. B **61**, 2180 (2000).
15. Y. Mizuno and K. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 627 (1968).
16. K. Ohtaka and Y. Tanabe, Rev. Mod. Phys. **62**, 929 (1990).
17. P. Bruhwiler et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 614 (1995).
18. P. T. Landsberg, Proc. Phys. Soc. A **62**, 806 (1949).
19. В. В. Немощкаленко, В. Г. Алешин, *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии*, Наук. думка, Киев (1974).
20. P. Livins and S. E. Schnatterly, Phys. Rev. B **37**, 6731 (1988).
21. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
22. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
23. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
24. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
25. M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 329 (1979).
26. А. П. Лукирский, В. А. Фомичев, А. В. Руднев, в сб. *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*, Машиностроение, Ленинград (1970), вып. VI, с. 89. [А. P. Lukirsky, V. A. Fomichev, and A. V. Rudnev, in *Apparatus and Methods for X-Ray Analysis* [in Russian] VI, 89 (1970).
27. А. С. Шулаков, С. Ю. Тверьянович, О. В. Цыгулин, ФТТ **52**, 1824 (2010).
28. А. С. Шулаков, ЖСХ **52**, 7 (2011).
29. Р. Е. Овчаренко, И. И. Тупицын, В. Г. Кузнецов, А. С. Шулаков, Опт. и спектр. **111**, 984 (2011).