

УДК 538.915

РЕЗОНАНСНЫЕ МЕЖАТОМНЫЕ ОЖЕ-ПЕРЕХОДЫ

© 2020 г. В. И. Гребенников^{a, *}, Т. В. Кузнецова^{a, b, **}

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620099 Россия

^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: vgrebennikov@list.ru

**e-mail: kuznetsovaups@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 26.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Теоретически и экспериментально изучаются межатомные оже-переходы в соединениях, содержащих атомы с близкими по энергии внутренними уровнями. Построена теория кулоновских переходов дырок между такими уровнями, предсказывающая резонансное (по разности энергий уровней) усиление оже-спектров. Межатомные оже-переходы с участием вышележащих уровней ~ 20 эВ формируются за счет встряхивания электронов динамическим полем фотодырок, образующихся при поглощении рентгеновского излучения и в процессе перехода. Эти эффекты демонстрируются на примере спектров материалов для фотоэлектрических преобразователей CuInSe_2 .

Ключевые слова: рентгеновская спектроскопия, эффекты фотодырки, CuInSe_2 , оже-переходы.

DOI: 10.31857/S1028096020050052

ВВЕДЕНИЕ

Исследование межатомных оже-переходов имеет принципиальное значение для изучения эволюции возбужденных состояний в веществе. Особенно важно понимание оже-процессов в фотоэлектрических преобразователях, поскольку они определяют потери энергии и ограничивают эффективность работы [1]. В статьях [2, 3] было показано, что фотоэмиссия, связанная с определенным основным электронным уровнем данного атома “А”, может быть значительно изменена по интенсивности при прохождении энергии фотона через край поглощения внутреннего уровня соседнего атома “Б”. Этот эффект был назван многоатомной резонансной фотоэмиссией (МАРФЭ). Его макроскопическое описание может быть дано в рамках резонансной оптической диэлектрической модели, которая учитывает изменение комплексной диэлектрической проницаемости при прохождении соответствующего резонанса [4–6].

В данной работе теоретически и экспериментально рассматриваются оже-процессы, в которых нет резонансных фотонов. Фотодырка распадается посредством нерезонансного оже-перехода с выбросом электрона из соседнего атома. Мы показываем, что этот процесс существенно усиливается, если внутренние уровни соседних элементов имеют почти одинаковые энергии. В этом смысле можно говорить о резонансном взаимо-

действию внутренних уровней, участвующих в оже-переходе.

ОЖЕ-ПРОЦЕСС В СОЕДИНЕНИИ С ДВУМЯ УРОВНЯМИ БЛИЗКИМИ ПО ЭНЕРГИИ

Рассмотрим схему (рис. 1) межатомного оже-перехода на примере соединения CuInSe_2 . Возникающая в результате фотоионизации $\text{Cu } 2p$ -дырка (энергия связи 933 эВ) за счет кулоновского взаимодействия заполняется электроном из вышележащего $\text{Cu } 3p$ -состояния (75 эВ), а выделяющаяся при этом энергия идет на выброс электрона, находящегося на соседнем атоме индия $\text{In } 4d$ (17 эВ), в свободное состояние f . Детектор измеряет интенсивность выхода таких электронов и их кинетическую энергию, или оже спектры $\text{Cu } L_3M_{2,3}$, $\text{In } N_{4,5}$. Обычно интенсивность межатомного перехода исчезающе мала, по сравнению с внутриатомным переходом, скажем $\text{Cu } (L_3M_{2,3}V)$ (V обозначает валентное состояние), поскольку расстояние, определяющие энергию кулоновского взаимодействия $e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между электронами, внутри атома значительно меньше межатомного расстояния.

Покажем, что интенсивность межатомного оже-перехода существенно увеличивается, если соседний атом имеет внутренний уровень, близкий по энергии к уровню центрального атома. В нашем примере это $\text{In } 4p$ -уровень с энергией

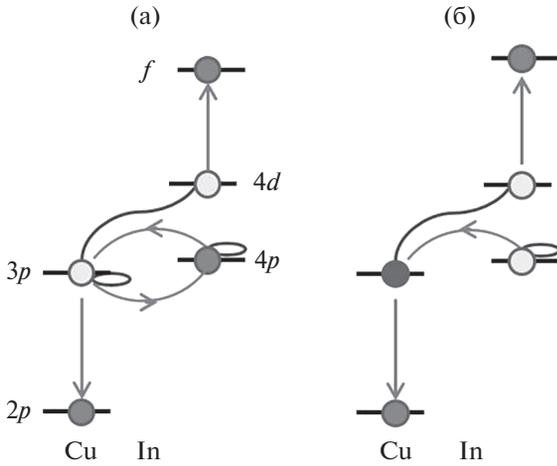


Рис. 1. Диаграмма межатомного оже-процесса Cu 2p Cu 3p In 4d (а) и Cu 2p In 4p In 4d (б) в соединении CuInSe₂ с учетом взаимодействия внутренних уровней Cu 3p и In 4p.

связи 73.5 эВ, которая сдвинута всего на 1.5 эВ от энергии Cu 3p-уровня. Возрастает вероятность виртуальных переходов дырки между уровнями (рис. 1а), также появляется возможность реального (в конечном состоянии) перехода дырки с одного атома на другой (рис. 1б). Скорость перехода из начального состояния i в конечное состояние j (вообще говоря, затухающее) определяется величиной

$$I_{ji} = \frac{1}{\hbar\pi} \text{Im} G_{ji}(E_i) |A_{ji}(E_i)|^2. \quad (1)$$

Здесь

$$A_{ji}(E) = (V + VG(E)V)_{ji}, \quad (2)$$

$$G(E) = (E - H - V - i\gamma)^{-1}$$

— полная функция Грина с кулоновским взаимодействием V , приводящем к оже-переходам между собственными состояниями i и j нулевого гамильтониана H . Мнимая добавка в равенстве (1) отражает закон сохранения энергии (при $\gamma \rightarrow 0$) с учетом затухания состояний (при конечном γ).

В первом порядке амплитуда оже-перехода равна матричному элементу кулоновского взаимодействия между начальным и конечным состояниями:

$$A_{ji} = V_{ji} = \langle 1,3|V|c,f \rangle. \quad (3)$$

Применительно к диаграмме (рис. 1), состояние c — дырка на Cu 2p-уровне, f — оже-электрон, регистрируемый детектором, состояние 1 — Cu 3p-дырка и 3 — дырка на In 4d-уровне. Амплитуда (диа-

грамма 1а) оже-перехода с учетом взаимодействия состояний 1 и 2 (In 4p) запишется в виде:

$$A_{ji} = \frac{\langle 1,1'|V|2,1' \rangle}{E - E_2 - E_3 - i\gamma} \times \frac{\langle 2,2'|V|1,2' \rangle}{E - E_1 - E_3 - i\gamma} \langle 1,3|V|c,f \rangle. \quad (4)$$

В дальнейшем матричный элемент кулоновского переноса электрона между уровнями атомов 1 и 2 (числитель в (4)) будем кратко обозначать символом W , а матричный элемент (3) символом V . Вычисляя первые члены ряда по взаимодействию, получим интенсивности оже-переходов в разных порядках теории рассеяния.

Интенсивность оже-линии в зависимости от кинетической энергии электрона и ее интегральная интенсивность (мощность линии) в низшем порядке даются равенствами:

$$I_0(e) = \frac{V^2}{\pi} \frac{\gamma}{e^2 + \gamma^2}, \quad S_0 = \int de I_0 = V^2. \quad (5)$$

Величина $e = E_{\text{kin}} - (E_1 + E_3 - E_c)$ показывает отклонение кинетической энергии оже-электрона от ее номинального значения.

Поднятие дырки с уровня 1 на уровень соседнего атома 2 (рис. 1б) уменьшает энергию атомного остатка на величину $E_{21} = E_2 - E_1$ и дает спектральную линию вида

$$I_1(e; E_{21}) = W^2 V^2 \frac{1}{\pi} \frac{1}{e^2 + \gamma^2} \frac{\gamma}{(e - E_{21})^2 + \gamma^2}, \quad (6)$$

$$S_1 = \frac{2W^2 V^2}{E_{21}^2 + 4d^2}.$$

Виртуальный переход дырки между уровнями $1 \leftrightarrow 2$ вносит добавку:

$$I_2(e; E_{21}) = W^4 V^2 \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(e^2 + \gamma^2)^2} \frac{1}{(e - E_{21})^2 + \gamma^2}, \quad (7)$$

$$S_2 = \frac{W^4 V^2}{E_{21}^2 + 4\gamma^2} \left\{ \frac{1}{2\gamma^2} + \frac{4}{E_{21}^2 + 4\gamma^2} \right\}.$$

Перенос дырки с уровня 1 на соседний уровень 2 с учетом виртуального перехода $2 \leftrightarrow 1$ порождает линию

$$I_3(e; E_{21}) = \frac{W^6 V^2}{\pi} \frac{1}{(e^2 + \gamma^2)^2} \frac{\gamma}{((e - E_{21})^2 + \gamma^2)^2}, \quad (8)$$

$$S_3 = \frac{W^6 V^2}{(E_{21}^2 + 4\gamma^2)^2} \left(\frac{1}{\gamma^2} + \frac{16}{(E_{21}^2 + 4\gamma^2)} \right).$$

На рис. 2 приведены вклады в оже-спектры от рассмотренных выше каналов рассеяния (формулы (5)–(8)) при разности энергий уровней, равной их ширине $E_{21} = 2\gamma$. Тонкая сплошная линия

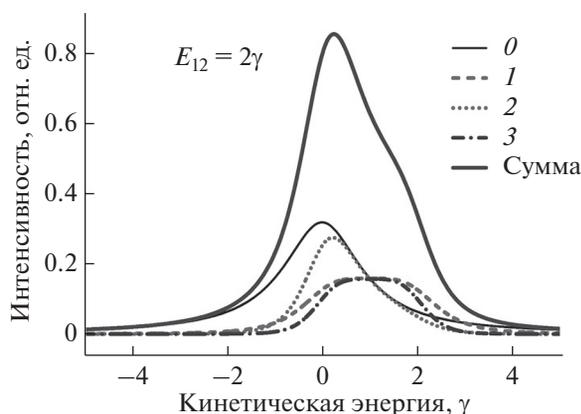


Рис. 2. Интенсивность оже-эмиссии (сплошная жирная линия) и вклады каналов (5)–(8) при разности энергий равной ширине уровней $E_{12} = 2\gamma$.

показывает интенсивность в низшем порядке I_0 (5). Прерывистыми линиями изображены графики функций $I_1(e)$, $I_2(e)$, $I_3(e)$ и, наконец, жирная сплошная линия показывает сумму всех четырех вкладов. Учет взаимодействия уровней соседних атомов приводит существенному увеличению интенсивности оже-эмиссии в случае $E_{21} = 2\gamma$. Заметим, что мы складываем интенсивности, а не амплитуды переходов, поскольку сильное рассеяние приводит к хаотизации фаз волновых функций и ослаблению эффектов интерференции [7].

На рис. 3 представлена зависимость мощности процессов $S_0 - S_3$ от величины энергетической раздвижки уровней E_{21}/γ при фиксированном значении матричного элемента кулоновского переноса $W = 1.41\gamma$. Использование конечного ряда теории возмущений при нулевой раздвижке является не совсем оправданным, однако уже при $E_{21} = 2\gamma$ этот ряд быстро сходится, и двух-трех кратное увеличение мощности оже-эмиссии за счет взаимодействия внутренних уровней соседних атомов вполне реально. Эффект усиления быстро убывает с ростом разности энергий и при $E_{21} > 5\gamma$ становится пренебрежимо малым.

Наличие резонансного (с близкой энергией) уровня на соседнем атоме существенно увеличивает вероятность оже-перехода. Вклады от высокоэнергетического уровня деформируют линию в сторону увеличения кинетической энергии. Виртуальные возбуждения делают спектр более узким. Следует учитывать, что в реальных атомах конечные состояния представляют мультиплет уровней, поэтому возникает не одна, а несколько линий с разными энергиями.

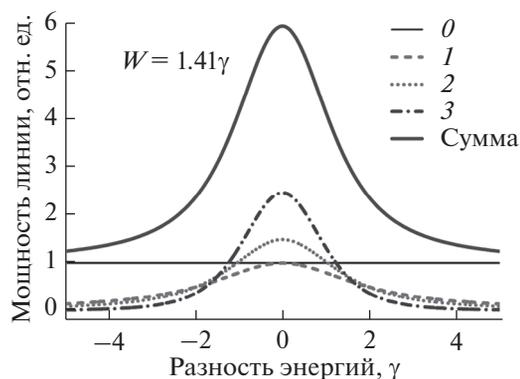


Рис. 3. Интегральная интенсивность оже-линии в зависимости от разности энергий уровней E_{21} при $W = 1.41\gamma$; мощность процессов $S_0 - S_3$ и их сумма (сплошная жирная линия).

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОЖЕ-СПЕКТРОВ

Экспериментальные рентгеновские фотоэмиссионные спектры (РФЭС) и оже-спектры халькопирита CuInSe_2 при разных энергиях возбуждения были получены в российско-германской лаборатории BESSY II (Берлин). На рис. 4 приведены оже-спектры меди в CuInSe_2 , полученные при энергии фотонов 1200 эВ. Для сравнения показан также оже-спектр металлической меди, полученный на $\text{MgK}\alpha$ -излучении 1253.6 эВ [8]. На обеих кривых хорошо видны внутриатомные оже переходы CuL_3VV (максимум кинетической энергии 918 эВ) и тройная оже-линия, сформированная $\text{CuL}_3M_{2,3}V$ -переходом (основной максимум 838 эВ, мультиплетное расщепление в результате сложения моментов двух дырок $3p$ и $3d$). На 20 эВ выше основных линий можно заметить их реплики, происходящие от CuL_2 -дырки. Формирование CuL_3VV -оже-линии в родственном соединении $\text{Cu}(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2)$ по мере прохождения энергии фотонов через край возбуждения $2p$ -уровня, тонкая структура линии и энергия хаббардовского отталкивания двух дырок в валентной полосе более подробно исследованы в статье [9].

На рис. 4 видно, что в CuInSe_2 на 14 эВ ниже пика CuL_3VV начинается межатомная $\text{CuL}_3\text{InN}_{4,5}V$ -оже-линия протяженностью 25 эВ, которая отсутствует в спектре чистой меди. Подобная структура видна также и ниже $\text{CuL}_3M_{2,3}V$ -линий. Это результат второго межатомного перехода $\text{CuL}_3M_{2,3}\text{InN}_{4,5}$. Заметим, что $\text{CuM}_{2,3}$ -дырка может быть дополнена $\text{InN}_{2,3}$ -дыркой, энергия связи которой всего на 1.5 эВ меньше. Таким образом, в РФЭС-спектрах халькопирита CuInSe_2 наблюдаются межатомные оже-переходы. Их интенсивность усилена за счет резонансного взаи-

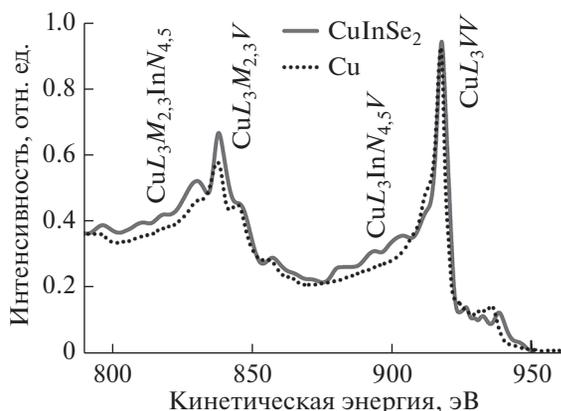


Рис. 4. Внутриатомные $CuLMM$ и межатомные $CuLM$ InN оже-линии в соединении $CuInSe_2$ (жирная линия) и спектр чистой меди [7] (пунктир).

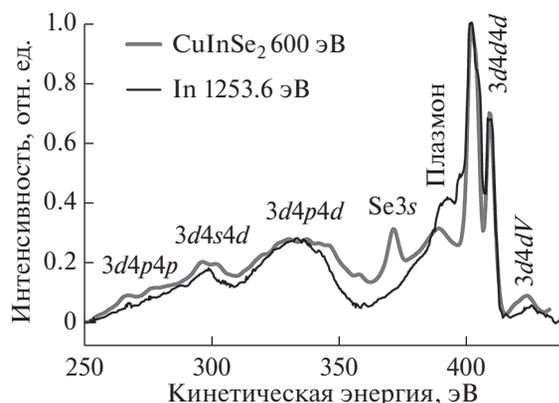


Рис. 5. Фотоэмиссионный спектр $CuInSe_2$, полученный при энергии фотонов 600 эВ (жирная линия) и спектр чистой индия при 1253.6 эВ [7] (пунктир).

модействия близких по энергии уровней $Cu 3p$ и $In 4p$.

Модель, развитая в предыдущем разделе, применима к межатомным оже-переходам $CuL_3M_{2,3}InN_{4,5}$ и $CuL_3InN_{2,3}InN_{4,5}$ непосредственно. Но каков механизм усиления $Cu L_3 In N_{4,5} V$ перехода? Нам представляется весьма вероятным сценарий, в котором сначала $Cu 2p$ -дырка заполняется $Cu 3p$ -электроном с выбросом оже-электрона из валентного состояния, далее $Cu 3p$ -дырка переходит на атом индия в $In4p$ -состояние, и весь процесс завершается внутриатомным переходом электрона на атоме индия $In4d \rightarrow In4p$ с передачей избытка энергии оже-электрону. В результате мы приходим из начального $Cu 2p$ -дырочного состояния в конечное $In N_{4,5}V$ -дырочное состояние путем двух внутриатомных переходов и резонансного переноса дырки между атомами, которые имеют достаточно большие вероятности.

На рис. 5 изображен участок фотоэлектронного спектра $CuInSe_2$ в области оже-переходов, сопровождающих распад $In 3d_{3/2,5/2}$ -дырочного дублета (энергия связи 451.4 и 443.9 эВ), полученный при энергии фотонов 600 эВ, а также спектр чистого индия на MgK_{α} -излучении 1253.6 эВ [8]. Оба спектра имеют одинаковую структуру, если исключить вклад прямой фотоэмиссии из $Se 3s$ -состояния (370 эВ) в $CuInSe_2$. Все оже-переходы носят внутриатомный характер. Самая интенсивная линия — это дублет $In 3d4d4d$ с кинетической энергией 401.5 и 408.5 эВ. Далее по убыванию интенсивности идут широкие линии с двумя дырками в состояниях $4p4d$ (с центром 336 эВ), $4s4d$ (296.5 и 301.5 эВ), $3p3p$ (267.5 и 278.5 эВ). Максимум с энергией на 13 эВ ниже главного пика, по видимому, происходит от потери на рождение плазмона. Аналогичная характеристическая потеря на 8.5 эВ наблюдается и в металлическом индии.

В спектре заметен маленький пик 423 эВ от $In 3d4dV$ оже-перехода и совсем не проявляется $In 3dVV$ -переход. Возникающая при распаде $In 4p$ -дырка может с заметной вероятностью перемещаться на атом меди в $Cu 3p$ -состояние, однако вероятность перехода валентного электрона V на $Cu 3p$ -уровень мала (значительно меньше, чем вероятности переходов $V \rightarrow Cu 2p$ и $In 4d \rightarrow In 4p$, инициированных распадом $Cu 2p$ -дырки). В результате смешивания $Cu 3p$ и $In 4p$ -состояний не проявляется в оже-спектрах, порожденных распадом $In 3d$ -дырки. Между тем, при эволюции возбужденного состояния с дыркой на $Cu 2p$ создаются благоприятные условия для протекания межатомных оже-процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дано теоретическое обоснование и получено экспериментальное подтверждение того, что усиление сечения оже-процессов за счет взаимодействия близких по энергии внутренних уровней соседних атомов позволяет наблюдать межатомные оже-переходы в рентгеновском диапазоне. Полученные экспериментальные РФЭС-спектры соединений на основе халькопирита $CuInSe_2$ показывают интенсивные межатомные оже-переходы $CuL_3M_{2,3}InN_{4,5}$ и $CuL_3InN_{4,5}$. Резонансное усиление межатомной оже-электронной эмиссии $Cu L_3M_{2,3}In N_{4,5}$ описывается теорией многократного рассеяния с учетом энергетической близости $Cu 3p$ - и $In 4p$ -уровней. Внезапное появление фото- и оже-дырок создает динамическое поле с широким частотным спектром, что вызывает встряхивание электронов соседних атомов. Этот процесс существенно увеличивает вероятность межатомного оже-перехода $CuL_3InN_{4,5}V$. В соединениях с узкой валентной

зоной (например, $3d$ -типа) и локализованным внутренним уровнем с не очень большой энергией связи (In $4d$, 17 эВ) возникает сильное кулоновское взаимодействие между электронами и дырками на соседних атомах, что создает благоприятные условия для появления интенсивных межатомных переходов в мягком рентгеновском диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Квант”, Г. р. № АААА-А18-118020190095-4, тема “Спин” номер регистрации АААА-А18-118020290104-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navruz T.S., Saritas M. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2009 V. 93. P. 1913.
2. Kay A., Arenholz E., Mun B.S., Garcia de Abajo F.J., Fadley C.S., Denecke R., Hussain Z., Van Hove M.A. // Science. 1998. V. 281. P. 679.
3. Mannella N., Yang S.-H., Mun B.S., Garcia de Abajo F.J., Kay A.W., Sell B.C., Watanabe M., Ohldag H., Arenholz E., Young A.T., Hussain Z., Van Hove M.A., Fadley C.S. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 165106.
4. Garcia de Abajo F.J., Fadley C.S., Van Hove M.A. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 4126.
5. Kay A.W., Garcia de Abajo F.J., Yang S.-H., Arenholz E., Mun B.S., Mannella N., Hussain Z., Van Hove M.A., Fadley C.S. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 115119.
6. Arai H., Fujikawa T. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 075102.
7. Гребенников В. И., Кузнецова Т.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 664.
8. Handbook on Electron Spectroscopy / Ed. J. Chastain. Perkin-Elmer Corporation. Minnesota USA. 1995.
9. Гребенников В.И., Кузнецова Т.В., Якушев М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 1282.

Resonance Interatomic Auger Transitions

V. I. Grebennikov^{1,2,*}, T. V. Kuznetsova^{1,2}

¹Miheev Institute of Metal Physics, UD RAS, Yekaterinburg, 620099 Russia

²Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: vgrebennikov@list.ru

The interatomic Auger transitions in compounds containing atomic components with core levels close in energy are studied theoretically and experimentally. The Coulomb transitions of a hole between such levels lead to a resonant enhancement of the Auger spectra (with respect to the energy difference between the levels). Interatomic Auger transitions involving high lying levels are formed by shaking up electrons due to the dynamic field of photo holes produced during the transition. These effects were observed experimentally in XPS and Auger spectra of CuInSe₂ type materials.

Keywords: XPS spectra, Auger spectra, photo hole effects, CuInSe₂.