

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Фемтосекундная динамика электронов в металлах

В.П. Жуков, Е.В. Чулков

Рассмотрено современное состояние исследований в области фемтосекундной динамики низкоэнергетических электронных возбуждений в металлах. Сделан обзор наиболее важных экспериментальных подходов в исследованиях процессов затухания электронных возбуждений (двухфотонной лазерной спектроскопии с временным разрешением, фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, спинтронных методов). Дан обзор полумпирических и первопринципных подходов в исследованиях динамики электронных возбуждений. Проанализированы результаты изучения динамики электронных возбуждений в ряде простых, благородных, парамагнитных и ферромагнитных переходных металлов.

PACS numbers: 71.15. – m, 78.47. – p, 79.60. – i

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902a.0113

Содержание

1. Введение (113).
 2. Экспериментальные методы исследования фемтосекундной динамики электронов (115).
 - 2.1. Двухфотонная фотоэмиссионная спектроскопия с временным разрешением. 2.2. Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением. 2.3. Спинтронные приборы: спин-клапанный транзистор и магнитный туннельный транзистор.
 3. Теоретические подходы к фемтосекундной динамике (123).
 - 3.1. Теория возмущений и уравнение Больцмана. 3.2. Первопринципные подходы к динамике электронов во взаимодействующем свободном электронном газе. 3.3. Первопринципные GW- и T-матричные подходы. 3.4. Базисные функции и программы для расчётов.
 4. Некоторые конкретные результаты исследований фемтосекундной динамики электронов в металлах (134).
 - 4.1. Динамика электронов в алюминии. 4.2. Динамика электронов в меди, серебре и золоте. 4.3. Динамика дырок в меди, серебре и золоте. 4.4. Динамика электронов в немагнитных переходных металлах. 4.5. Динамика электронов в магнитных переходных металлах. 4.6. Длина свободного пробега возбуждённых электронов в металлах.
 5. Заключение (143).
- Список литературы (144).

1. Введение

Динамика низкоэнергетических электронных возбуждений (время жизни и длина свободного пробега возбуждённого электрона, эффекты экранирования и механизмы затухания возбуждений) играет важную роль в понимании многих физических и химических явлений в объёме и на поверхности твёрдого тела. Эти возбуждения являются ключевым механизмом переноса энергии в реакциях на поверхности твёрдого тела, в частности, в процессах окисления и десорбции [1], фотодиссоциации и фотодесорбции [2, 3], в каталитических реакциях [4, 5]. Для моделирования таких реакций был развит ряд теоретических подходов, в которых рассматриваются процессы передачи энергии в объём кристалла и к молекуле на поверхности [6]. Базисными величинами в таких моделях являются времена релаксации возбуждённых состояний молекулы и кристалла. Низкоэнергетические электронные возбуждения играют большую роль в процессах локализации электронов, в транспорте заряда и спина в объёмных металлах, на внутренних и внешних интерфейсах [7]. Время и длина релаксации возбуждённого электрона являются ценными характеристиками электронного транспорта в объёме твёрдых тел и через интерфейсы [7], поэтому они широко используются при анализе процессов в спинтронных приборах [11–13]. Такие характеристики динамики возбуждённых состояний в кристалле, как длина релаксации (attenuation length) или средняя длина свободного пробега (inelastic mean free path) очень важны в теории фотоэлектронной и оже-спектроскопии [8–10].

За последнее десятилетие весьма интенсивное развитие получили исследования фемтосекундной динамики электронов в металлах. Был развит ряд экспериментальных методов, позволяющих получить время и длину релаксации возбуждённого электрона. В частности, для этого были использованы высокоточные методы измерения ширины спектральной линии, т.е. величины, обратной времени релаксации, основанные на

В.П. Жуков. Институт химии твёрдого тела УрО РАН, ул. Первомайская 91, 620219 Екатеринбург, Российская Федерация
Тел. (343) 362-35-27
Факс (343) 374-44-95
E-mail: zhukov@ihim.uran.ru
Е.В. Чулков. Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UPV/EHU, Apdo 1072, 20080 San Sebastian, Basque Country, Spain
Тел. (1034) 943-018216. E-mail: waptctce@mailin.ehu.es

Статья поступила 28 мая 2008 г.,
после доработки 18 августа 2008 г.

фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭС-УР) [8, 14, 15]. Весьма важным является изобретение методов, позволяющих исследовать непосредственно временные характеристики динамики возбуждённых состояний, и прежде всего метода двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии с временным разрешением (2ФФС-ВР) [16, 17]. В этой спектроскопии первый фотон (фотон накачки) возбуждает электрон в промежуточное состояние, а второй фотон (фотон проверки), приходящий через некоторое время задержки, переводит электрон из промежуточного состояния в вакуум. Такие эксперименты могут проводиться при малой интенсивности лазерного излучения для исследования динамики возбуждений одиночного электрона или при большой интенсивности для изучения коллективных возбуждений. Непосредственно 2ФФС-ВР-эксперимент при малой интенсивности излучения не даёт значения времени жизни электрона в промежуточном состоянии, поэтому для извлечения времени жизни из экспериментальных 2ФФС-ВР-данных — так называемых корреляционных следов — были разработаны простые и, как показывает сопоставление с результатами первопринципных расчётов, достаточно корректные вычислительные процедуры [18–20].

Из методов определения длины релаксации весьма успешными являются методы, основанные на измерении коллекторного тока в спинтронных приборах, а именно в спин-клапанном транзисторе (СКТ) и в магнитном туннельном транзисторе (МТТ), в зависимости от толщины слоёв, входящих в состав их базы. Главное различие между СКТ и МТТ заключается в методе инжекции возбуждённых электронов: в СКТ возбуждённые электроны генерируются за счёт применения барьера Шоттки, тогда как в МТТ они получают при прохождении туннельного барьера между щупом и базой прибора. При возрастании толщины слоев базы обычно наблюдается экспоненциальное понижение коллекторного тока, что и позволяет определять длину релаксации [12].

Объектом данного обзора являются главным образом исследования динамики релаксации возбуждённых состояний в объёмных металлах, проведённые методами ФЭС-УР, 2ФФС-ВР, СКТ и МТТ, а также связанные с такими экспериментами теоретические исследования. Следует заметить, что релаксация возбуждённых состояний, изучаемая данными методами, включает в качестве основного процесса неупругое рассеяние электронов, сопровождаемое возбуждением электронно-дырочных пар, а также ряд дополнительных процессов, зависящих от вида эксперимента. Так, в случае 2ФФС-ВР-экспериментов дополнительными являются обсуждаемые в данном обзоре каскадные электронные процессы, транспортные процессы и процессы генерации оже-электронов. Существенным достижением экспериментальных работ является то, что были выявлены основные качественные черты таких процессов (их зависимость от энергии возбуждения, типа электронной структуры, наличия дефектов и др.) и предложены способы управления процессами, т.е. регулирования скорости релаксации. Для изучения неупругого рассеяния и дополнительных процессов был разработан ряд полумпирических моделей, основанных на теории рассеяния и теории Больцмана [21–24]. Их краткое описание и анализ степени их корректности также приводятся в данном обзоре.

Наиболее полные теоретические исследования были выполнены для процессов неупругого рассеяния с применением первопринципных подходов, основанных на формализме оператора собственной энергии многочастичной теории твёрдого тела. Впервые собственно-энергетический формализм был развит Куинном и Феррелем для описания релаксации возбуждённых состояний в однородном электронном газе со взаимодействием [25, 77]. В течение ряда лет теория Куинна–Ферреля использовалась для качественной интерпретации результатов измерения ширины спектральных линий и времён жизни возбуждённых состояний [26–29]. Однако со временем были обнаружены заметные разногласия между предсказаниями теории Куинна–Ферреля и экспериментальными ширинами спектральных линий и временами жизни возбуждённых состояний в благородных металлах [30–34]. Было показано, что для корректного расчёта времени жизни необходимо включить в теорию реальную зонную структуру.

Поэтому последующие расчёты времён жизни проводились на основе многочастичной теории [35], главным образом первопринципным методом GW, предложенным Л. Хедином [36–39], где в качестве стартовой информации берётся зонная структура, получаемая методами теории функционала электронной плотности (см. обзоры [40–44]). В методе GW для собственной энергии квазичастицы, т.е. возбуждённого электрона или дырки, учитывается только первый член точного разложения собственной энергии в ряд по экранированному потенциалу W . Поэтому GW-приближения недостаточно, например, для описания низкоэнергетических возбуждений в ферромагнетиках, где взаимодействующие электроны и дырки образуют стонеровские пары и (или) спиновые волны. Взаимодействие между частицами учитывается в T-матричном обобщении метода GW, так называемом методе GW+T [39, 45–47]. В сочетании с 2ФФС-ВР-экспериментами этот метод был использован для исследования времён жизни и длин свободного пробега электронов в простых, благородных, переходных и редкоземельных металлах [47–50].

Таким образом, как экспериментальные, так и теоретические исследования фемтосекундной динамики электронов в металлах ознаменовались рядом достижений. В целом, фемтосекундная динамика электронных возбуждений является быстро развивающейся частью современной физики твёрдого тела. Недавно такие исследования были проведены для ряда химических соединений простых и переходных металлов [51–56], соединений с тяжёлыми фермионами [57, 58], сверхпроводников [17, 59–64], нанотрубок [65]. Исследования проводились для состояний изображения над поверхностью металлов, для поверхностных и объёмных состояний металлов, для состояний адсорбатов на металлах [41, 42]. Экспериментальные аспекты исследований, преимущественно для состояний изображения, поверхностных и адсорбатных состояний, были рассмотрены в обзорах [12, 15, 16], а теоретические — в обзорах [17, 34, 41–44].

Исследования динамики объёмных возбуждённых состояний в металлах являются хорошей основой для понимания динамики в более сложных случаях, в частности, в практически важных исследованиях динамики химических реакций на поверхности катализаторов или электронного и спинового транспорта в спинтронных приборах. Поэтому при написании данного обзора

авторы ставили цель дать связное описание физических основ всех главных этапов исследования динамики. Вслед за введением приводится краткое описание главных экспериментальных подходов, т.е. 2ФФС-ВР-, ФЭС-УР-, СКТ-, МТТ-методик. Оно сопровождается обсуждением возможных механизмов релаксации возбуждённых состояний, а также проблем, связанных со сложностью этих процессов. Обсуждаются основные модели, используемые для извлечения характеристик релаксационных процессов из экспериментальных данных. В третьем разделе мы даем краткое описание теоретических подходов к фемтосекундным процессам релаксации. Оно включает обсуждение как полуэмпирических моделей, основанных на теории рассеяния и теории Больцмана, так и первопринципных подходов к электронным и спиновым характеристикам релаксации, основанных на теории Куинна – Ферреля, на GW- и GW + T-методах. В четвертом разделе обсуждаются конкретные результаты экспериментальных и теоретических исследований динамики релаксационных процессов в ряде простых, благородных, немагнитных и магнитных переходных металлов. При этом акцент делается на обсуждении надежности получаемых результатов и на имеющихся противоречиях между разными экспериментальными исследованиями, между теорией и экспериментом. В заключении делаются выводы о степени успешности экспериментальных и теоретических подходов в исследованиях динамики релаксации возбужденных состояний, обсуждаются нерешённые проблемы.

2. Экспериментальные методы исследования фемтосекундной динамики электронов

Вводные замечания. Существуют неопределённости в терминологии, относящейся к динамике релаксационных процессов. Например, время релаксации некоторые исследователи считают эквивалентным времени жизни. В настоящем обзоре под релаксационными характеристиками подразумеваются характеристики, получаемые из экспериментальных данных путем применения процедур обработки этих данных, описываемых в разделах 2.1.2, 2.2, 2.3. Обычно такие величины определяются вкладами нескольких релаксационных процессов. Под временем жизни и длиной свободного пробега электрона подразумеваются величины, вводимые в теории динамики электронов. Они описывают скорости конкретных процессов рассеяния возбуждённых электронов, например упругого или неупругого, электрон-фононного или электрон-магнетонного и других.

Дополнительные сведения по методам исследования фемтосекундной динамики, применяемым преимущественно для исследования поверхностных состояний, состояний изображения и состояний адсорбатов, могут быть найдены в обзорах [15–17, 34, 41–43] и статьях [50, 66].

2.1. Двухфотонная фотоэмиссионная спектроскопия с временным разрешением

2.1.1. Описание эксперимента. Двухфотонная фотоэмиссионная спектроскопия с временным разрешением (2ФФС-ВР) основана на двухступенчатом возбуждении кристалла, схематически показанном на рис. 1. Вначале электрон возбуждается фотоном из импульса накачки ($h\nu_1$) с одного из заселенных состояний на незанятое

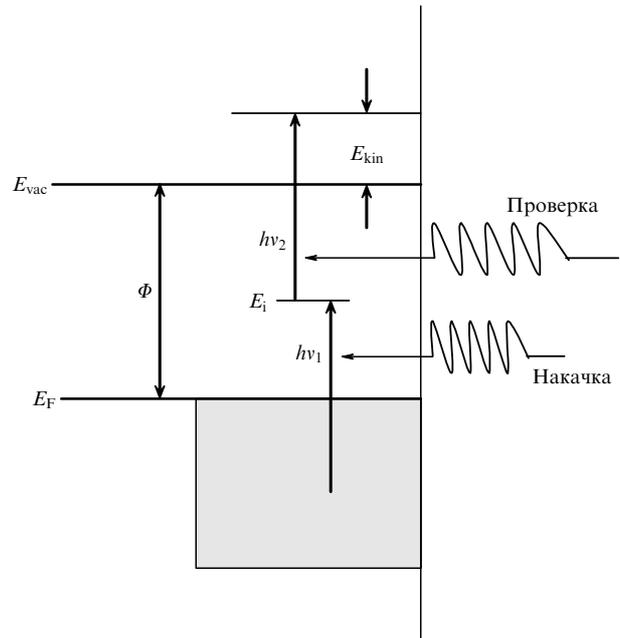


Рис. 1. Схематическое представление 2ФФС-ВР-эксперимента. Затемнённая область обозначает плотность занятых состояний, E_F — уровень Ферми, $h\nu_{1,2}$ — энергии квантов накачки и проверки, E_{kin} — анализируемая энергия фотовозбуждённого электрона, Φ — работа выхода, E_{vac} — вакуумный уровень.

промежуточное состояние (E_i) с энергией ниже вакуумного уровня. Затем фотон проверки ($h\nu_2$), приходящий с некоторой временной задержкой, возбуждает электрон с временно заселенного уровня E_i на некоторый конечный уровень выше вакуумного уровня E_{vac} , и кинетическая энергия этого электрона E_{kin} измеряется анализатором. (Существует также малая вероятность возбуждения электрона на уровень выше вакуумного путем поглощения и второго фотона из импульса накачки — см. раздел 2.1.2.) Поскольку $E_i = E_{kin} + \Phi - h\nu_2$, где Φ — работа выхода, то энергия промежуточного состояния известна. Фотоны накачки и проверки могут иметь одинаковую или разные энергии в пределах видимой области или ближнего ультрафиолета. Длительность импульсов составляет несколько десятков фемтосекунд; задержка между импульсами может варьироваться от нуля до ~ 200 фс. За время между импульсами заселенность промежуточного состояния убывает под влиянием разнообразных процессов рассеяния (электрон-электронного, электрон-фононного и т.д.). Измеряя число эмитированных электронов, можно оценить время жизни электронов в промежуточном состоянии.

В качестве конкретного примера на рис. 2 показана упрощённая схема установки для двухфотонной спектроскопии, использованной в работе [67]. Более детальное описание экспериментов может быть найдено в статьях [16, 27, 32]. Эксперимент проводится с импульсным титан-сапфировым лазером (Ti:Sa), который имеет частоту около 80 МГц, изменяемую длину волны около 800 нм и длительность импульса от 20 до 40 фс. Накачка идёт от Nd:YVO₃-лазера. На выходе из титан-сапфирового лазера получается линейно поляризованный свет с энергией кванта 1,5–1,7 эВ; форма импульса близка к sech^2 -функции. Его частота удваивается на кристалле β -бората бария (БББ). Свет пропускается через компен-

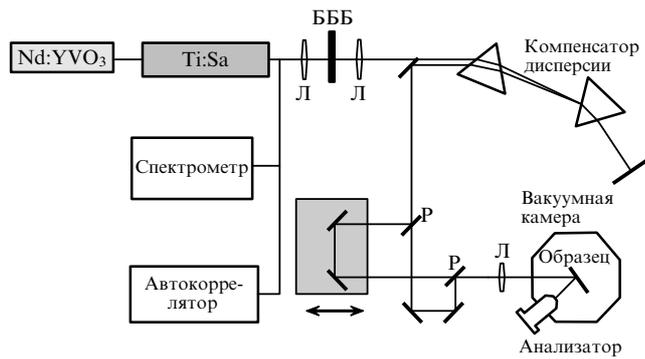


Рис. 2. Схема установки для фемтосекундной двухфотонной лазерной спектроскопии.

сатор дисперсии на основе двух призм из кварцевого стекла, который осуществляет предварительную компенсацию уширения импульса при прохождении расщепителей луча (Р), линз (Л) и окна вакуумной камеры. Затем луч расщепляется на два луча равной интенсивности для каналов накачки и проверки. Импульс в канале проверки задерживается относительно импульса в канале накачки путём пропускания его через линию задержки, управляемую компьютером. Импульсы делаются коллинеарными при прохождении второго расщепителя. Могут быть использованы два вида поляризации импульсов накачки и проверки: с электрическим полем параллельным плоскости входящего и отражённого от образца луча (р-поляризация) и перпендикулярным этой плоскости (s-поляризация). Анализатор (в данной работе — цилиндрический секторный Focus CSA300) измеряет число и кинетическую энергию фотоэлектронов, эмитируемых с максимальным отклонением $\pm 3^\circ$ от нормали к поверхности образца.

Обычно в такого рода экспериментах получают два типа первичных данных. Первый из них — это двухфотонный фотоэмиссионный спектр, т.е. зависимость числа

фотоэлектронов от кинетической энергии при фиксированном временном интервале Δ между импульсами. Второй вид — это корреляционный след $I^{2PPE}(\Delta)$, т.е. зависимость интегрального числа фотоэлектронов от задержки Δ при фиксированной кинетической энергии. Обычно он нормируется на единицу по максимуму при $\Delta = 0$. Для изучения динамики одночастичных возбуждённых состояний эксперименты проводятся при малой интенсивности излучения, около 1 нДж на импульс. При размере лазерного пятна порядка 1 мкм и глубине проникновения света около 150 Å в одном импульсе возбуждаются только $\sim 10^6$ из 10^{23} атомов, и нагрев образца практически отсутствует. В качестве примера на рис. 3 приведён вид двухфотонного фотоэмиссионного спектра Мо при трёх различных энергиях фотонов и кросскорреляционный след (при перпендикулярной поляризации импульсов накачки и проверки) для Мо [68], нормированные авторами обзора. Интерпретация изменений в фотоэлектронном спектре при изменении энергии кванта приводится в статье [68].

2.1.2. Модели для извлечения динамических характеристик из экспериментальных данных. В двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии измерения проводятся с лазерными импульсами, сильно перекрывающимися во времени. Квантово-механический анализ такого эмиссионного процесса — это крайне сложная задача, которая должна решаться на основе многочастичной теории. Полное решение такой задачи сейчас невыполнимо, хотя недавно были предприняты попытки подойти к нему в [69, 70]. Поэтому взамен был развит ряд сравнительно простых полуэмпирических моделей, которые позволяют получить динамические характеристики релаксации возбуждённых состояний из корреляционных следов. Степень успешности этих моделей характеризуется данными, приведёнными в разделах 4.1, 4.2, 4.4.

Исторически первая модель такого рода, основанная на "золотом правиле Ферми", была предложена в работе

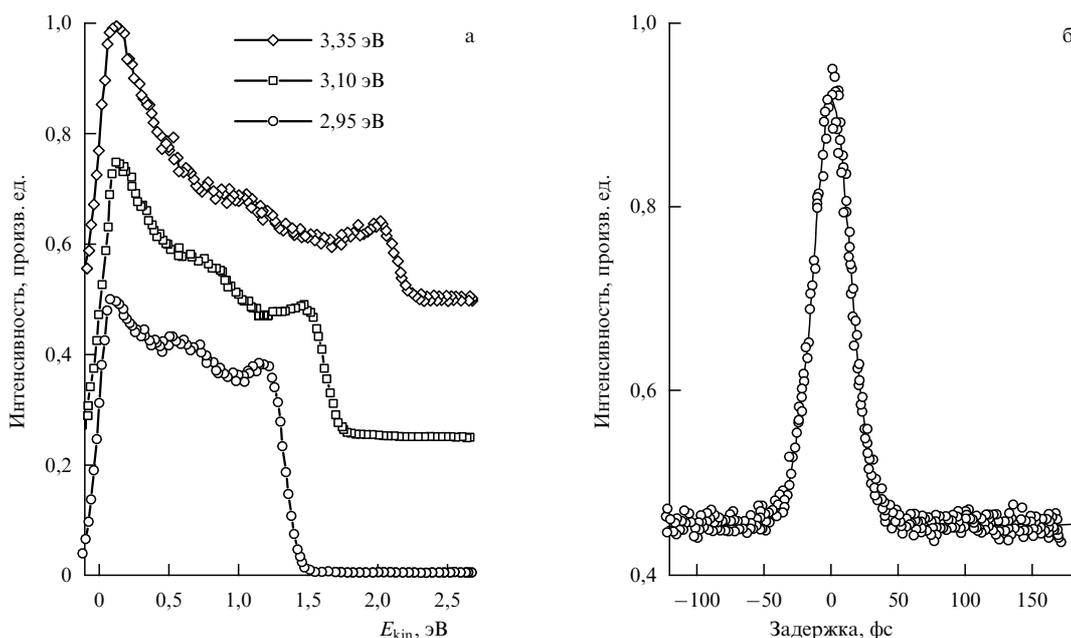


Рис. 3. Двухфотонный фотоэмиссионный спектр, записанный при трёх различных энергиях фотонов (а) и кросскорреляционный след молибдена (б) [68]. Оба вида данных нормированы на единицу по максимуму.

Кнозеля и др. [18]. В ней рассматривалась динамика в лазерном поле только двух квантовых уровней, основного и промежуточного возбуждённого, в приближении мгновенной реакции заселённости промежуточного уровня на изменение лазерного поля, присущем "золотому правилу Ферми". Хотя модель давала качественно верные результаты для времени жизни промежуточного уровня, применимость приближения мгновенной реакции не подтвердилась [19], поэтому Хертелем и др. была разработана более общая модель для двухуровневой системы [19], основанная на так называемых оптических уравнениях Блоха [71]. Модель Хертеля и др. является частным случаем трёхуровневой модели, позднее разработанной Бауэром и др. [20], которая нашла широкое применение.

Трёхуровневая модель Бауэра и др. основана на формализме матрицы плотности [71, 72]. В общем случае матрица плотности удовлетворяет уравнению Лиувилля – фон Неймана

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)^{\text{diss}}. \quad (1)$$

Здесь $H = H_0 + H_1$ — полный гамильтониан, в котором H_0 — главная часть, соответствующая электронной системе в отсутствие лазерного поля, а H_1 описывает взаимодействие системы с лазерным полем. Поскольку длина волны лазерного излучения гораздо больше периода решетки металлов, можно пренебречь пространственной вариацией амплитуды поля и принять, что электрическое поле лазерного импульса имеет вид $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0(t) \cos(\omega t)$, где ω — угловая частота поля, а \mathbf{E}_0 — зависящая от времени огибающая поля (векторная величина). Тогда возмущение H_1 может быть описано как взаимодействие между полем и дипольным моментом атома \mathbf{d} :

$$H_1 = e \mathbf{d} \mathbf{E}_0(t) \cos(\omega t), \quad (2)$$

где

$$\mathbf{d} = \sum_{j=1}^Z \mathbf{r}_j \quad (3)$$

— дипольный момент атома с Z электронами. Диссипативный член $(\partial \rho / \partial t)^{\text{diss}}$ описывает изменение матрицы плотности системы из-за взаимодействия с окружением. Для трёхуровневой модельной системы могут быть получены следующие динамические уравнения [71]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11}}{dt} &= -i\phi_{12}(\rho_{21} - \rho_{12}) + D_{11}, \\ \frac{d\rho_{22}}{dt} &= -i\phi_{12}(\rho_{12} - \rho_{21}) + \phi_{23}(\rho_{32} - \rho_{23}) + D_{22}, \\ \frac{d\rho_{33}}{dt} &= -i\phi_{23}(\rho_{23} - \rho_{32}) + D_{33}, \\ \frac{d\rho_{13}}{dt} &= -i(\phi_{12}\rho_{23} - \phi_{23}\rho_{12}) + i(\omega_1 - \omega_3)\rho_{13} + D_{13}, \\ \frac{d\rho_{12}}{dt} &= -i\phi_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) + i\phi_{23}\rho_{13} + i(\omega_1 - \omega_2)\rho_{12} + D_{12}, \\ \frac{d\rho_{23}}{dt} &= -i\phi_{23}(\rho_{33} - \rho_{22}) + i\phi_{12}\rho_{13} + i(\omega_2 - \omega_3)\rho_{23} + D_{23}. \end{aligned} \quad (4)$$

Диагональные элементы матрицы плотности представляют собой зависящие от времени заселённости уровней E_s ($s = 1$ — основной уровень, $s = 2$ — промежуточный уровень, заселяемый от первого импульса, $s = 3$ — верхний (вакуумный) уровень, заселяемый при возбуждении вторым импульсом электрона с промежуточного уровня). Величины $D_{ij} = (\partial \rho_{ij} / \partial t)^{\text{diss}}$ характеризуют изменение матрицы плотности из-за взаимодействия с окружением. Величины $\omega_s - \omega_t = (E_s - E_t)/\hbar$ — энергии возбуждения. Величины

$$\phi_{st} = \frac{e}{\hbar} \int \psi_s^* \mathbf{E}_0 \mathbf{d} \psi_t dV \quad (5)$$

— это матричные элементы дипольного момента между волновыми функциями состояний; они определяют амплитуды вероятности переходов между этими состояниями. Вероятностью ϕ_{13} прямого возбуждения из основного состояния E_1 в верхнее, вакуумное, состояние E_3 пренебрегают.

При малой интенсивности лазерного поля заселённость основного состояния близка к насыщению, т.е. $\rho_{11}(t) \approx 1$ и $(\partial \rho_{11} / \partial t)^{\text{diss}} \approx 0$. Поскольку третий уровень — вакуумный (электрон ушёл из кристалла!), то можно также считать, что $(\partial \rho_{33} / \partial t)^{\text{diss}} \approx 0$. Конечность времени пребывания электрона в промежуточном состоянии вводится посредством определения диссипативного члена

$$\left(\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} \right)^{\text{diss}} = -\frac{1}{\tau_2} \rho_{22}. \quad (6)$$

Поскольку в отсутствие лазерного поля решение динамического уравнения (4) при данном определении диссипативного члена имеет вид

$$\rho_{22}(t) = \rho_{22}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (7)$$

то введённая здесь величина τ_2 — искомое время жизни электронов на промежуточном уровне при слабом лазерном поле (время релаксации), а величина $\gamma_2 = 1/\tau_2$ — скорость уменьшения заселённости уровня. Временная зависимость волновой функции электрона в трёхуровневой системе может быть представлена в виде [71]

$$\Psi(t) = C_1(t)\Psi_1(t) + C_2(t)\Psi_2(t) + C_3(t)\Psi_3(t), \quad (8)$$

где

$$\Psi_s(t) = \exp\left(-\frac{iE_s t}{\hbar}\right) \psi_s \quad (9)$$

— состояния системы в отсутствие возмущения, а ψ_s — решения уравнения $H_0 \psi_s = E_s \psi_s$. Поэтому элементы матрицы плотности выражаются как $\rho_{ss} = |C_s|^2$, $\rho_{st} = C_s C_t^*$, $\rho_{ts} = \rho_{st}^*$. Отсюда следует, что при слабом лазерном поле промежуточное состояние релаксирует по закону

$$C_2(t) = C_2(0) \exp(-\Gamma_2 t), \quad (10)$$

где скорость релаксации состояния $\Gamma_2 = \gamma_2/2 = 1/(2\tau_2)$, а соответствующее характерное время, называемое *време-*

нем дефазировки электрона, равно $1/\Gamma_2 = 2\tau_2$. Тогда естественно ввести для диагональных элементов матрицы плотности приближение

$$\left(\frac{\partial \rho_{st}}{\partial t}\right)^{\text{diss}} = -\Gamma_{st}\rho_{st}, \quad (11)$$

$$\Gamma_{st} = \Gamma_s + \Gamma_t,$$

$s, t = 1, 2, 3$. Физический смысл величин Γ_{st} становится очевидным при рассмотрении дипольного момента. Легко показать, что, поскольку оператор дипольного момента (3) антисимметричен относительно инверсии, то среднее значение дипольного момента равно

$$\langle \mathbf{d} \rangle = \sum_{s>t}^3 2 \operatorname{Re} \rho_{st} \int \psi_s^* \mathbf{d} \psi_t dV. \quad (12)$$

Отсюда следует, что величины Γ_{st} характеризуют скорость релаксации дипольного момента, наведённого при возбуждении импульсом накачки. Однако, в отличие от релаксации заселённости уровней, которая определяется в основном неупругим рассеянием, релаксация дипольного момента может происходить и за счет процессов разориентации момента, связанных с упругим рассеянием. Поэтому имеет смысл ввести в величины Γ_s поправку на упругое рассеяние, т.е. переопределить $\Gamma_s = 1/(2\tau_s) + \Gamma_s^*$. В особенности важными эти процессы могут быть для низкоэнергетического, т.е. первого состояния, из-за взаимодействия с фононами и примесями. Если пренебречь дефазировкой третьего, вакуумного состояния, и упругой дефазировкой второго состояния, то $\Gamma_{23} = \Gamma_2 + \Gamma_3 \approx \Gamma_2 \approx 1/2\tau_2$. Поскольку $\Gamma_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2$ и $\Gamma_{13} = \Gamma_1 + \Gamma_3$, то с учетом сильного упругого рассеяния первого состояния для этих величин вводится приближение "быстрой дефазировки", в котором $\Gamma_{12} = \Gamma_{13} \approx 1 \text{ фс}^{-1}$. Электрическое поле в 2ФФС-ВР-эксперименте имеет вид

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1(t)g_1(t) \cos(\omega_1 t) + \mathbf{E}_2(t)g_2(t + \Delta) \cos[\omega_2(t + \Delta)]. \quad (13)$$

Здесь $g_1(t)$ и $g_2(t + \Delta)$ (где Δ — время задержки второго импульса) — это огибающие функции импульсов, которые определяются из специальных измерений [73]. Что касается матричных элементов ϕ_{st} , то, поскольку они пропорциональны величине электрического поля, при слабом поле для них можно принять произвольные, достаточно малые значения. Как и экспериментальный, расчетный корреляционный след нормируется на единицу при $\Delta=0$, поэтому он почти не зависит от конкретного выбора $\phi_{12,23}$. В конечном счете, в динамических уравнениях (4) остается только один неизвестный параметр — время релаксации τ_2 . Пренебрегая зависимостью ρ_{22} от расстояния до поверхности, корреляционный след для электронов, возбуждённых квантом накачки $\hbar\omega$ на промежуточный уровень E_2 , можно записать как

$$I^{2\text{PPE}}(\hbar\omega + E_i, \Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} dt P(t) \rho_{22}(t), \quad (14)$$

где $P(t) = |\mathbf{E}(t)|^2$ — интенсивность лазерного поля. Для экспериментов с кросскорреляцией след может быть

записан в виде [73]

$$I^{2\text{PPE}}(\hbar\omega + E_i, \Delta) \sim$$

$$\sim \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \int_{-\infty}^t P(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_2}\right) dt dt' +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} P(t + \Delta) \int_{-\infty}^t P(t' + \Delta) \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_2}\right) dt dt' +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \int_{-\infty}^t P(t' + \Delta) \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_2}\right) dt dt' +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} P(t + \Delta) \int_{-\infty}^t P(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_2}\right) dt dt'. \quad (15)$$

Здесь два первых члена не зависят от задержки, и они образуют "фон" следа (см. рис. 3), а два последующих — "колокол" следа. Подгоняя расчётный след к экспериментальному, можно найти время релаксации τ_2 . При параллельной ориентации полей в первом и втором импульсах их сумма содержит вторую гармонику, поэтому появляется вероятность когерентного возбуждения, т.е. прямого перехода электрона из основного состояния в вакуумное. Более полная версия трёхуровневой модели, включающая возможность когерентных возбуждений, была развита в работах Петека и др. [16, 33, 74]. В экспериментальном корреляционном следе когерентные возбуждения проявляются в виде дополнительного пика около $\Delta = 0$, более узкого, чем основной "колокол". Поскольку узкий пик не несет информации о времени жизни промежуточного состояния, измерения чаще всего проводятся при ортогональных импульсах накачки и проверки.

В работах Кнозеля и др. [32], Петека и Огавы [33, 75] были развиты версии трёхуровневой модели, позволяющие оценивать времена жизни дырочных возбуждённых состояний. Однако наиболее обширные применения кросскорреляционные 2ФФС-ВР-методики в сочетании с трёхуровневой моделью нашли в исследованиях электронных возбуждений на поверхности [32, 67, 75, 76] и в объёме кристаллов [19, 67, 75], а также состояний адсорбатов на поверхности металлов [20]. В сочетании с первопринципными подходами описанные методики были также использованы для изучения динамики электронов в Та [49], Yb [50], Rh и Mo [68]. В отсутствие дополнительных процессов, обсуждаемых в следующем разделе, полученные из эксперимента времена релаксации хорошо согласуются с временами жизни, вычисленными из первых принципов (см. раздел 4.4). Статистическая ошибка в определении времен релаксации оценивается в $\pm(2-3)$ фс.

2.1.3. Неупругое рассеяние электронов и дополнительные процессы. На рисунке 4 схематически представлены процессы, которые могут влиять на время релаксации электрона, возбуждённого импульсом накачки на промежуточный уровень E_i (второй в трёхуровневой модели) выше энергии Ферми. Основным является процесс неупругого рассеяния первичного возбуждённого электрона (e_1) с возбуждением электронно-дырочной пары ($e_2 - h$) за счёт энергии, потерянной первичным электроном. Впервые это было показано измерением времен релаксации электронов в простых и благородных металлах и сопоставлением со временами жизни, полученными из теории взаимодействующего свобод-

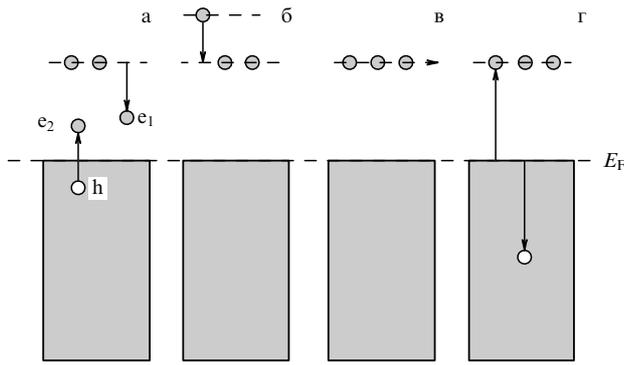


Рис. 4. Схематическое представление процессов, определяющих время жизни электрона в возбужденном состоянии (см. текст): (а) неупругое рассеяние первичного электрона (e_1) с возбуждением электронно-дырочной пары ($e_2 - h$); (б) каскадный процесс; (в) транспортный процесс; (г) возбуждение оже-электронов.

ного электронного газа [16, 19, 26–28, 76]. Позднее главная роль такого процесса была подтверждена сопоставлением экспериментальных данных со временами жизни, полученными из первопринципных расчётов на основе многочастичной теории. Подобные расчёты, выполненные главным образом методом GW, учитывающим только процессы данного типа, обсуждаются в разделе 4. Процессы б, в и г на рис. 4 являются дополнительными; они могут проявляться для ряда объектов при некоторых специфических условиях эксперимента.

Каскадные процессы. Если импульс накачки имеет энергию $\hbar\omega$, то могут возбуждаться электроны с энергией в интервале от $E_F - \hbar\omega$ до E_F , т.е. энергия возбужденного электрона E_i может быть от E_F до $E_F + \hbar\omega$. Поэтому, если $E_i < E_F + \hbar\omega$, то за время между импульсами накачки и проверки заселённость промежуточного уровня может возрасти за счёт электронов, падающих с более высоких заселённых уровней — в этом суть так называемых каскадных процессов, которые могут приводить к возрастанию времени релаксации. Более точные оценки следуют из многочастичной теории. Согласно классическим работам Куинна и Риччи в рамках теории ферми-жидкости [77, 78], при однократном рассеянии электрон теряет от 1/2 до 2/3 избыточной энергии $E_i - E_F$, поэтому за счёт каскадных процессов может возрасти заселённость уровней от E_F до $E_F + \hbar\omega/2$. Впервые эффект каскадных процессов был отмечен в работе Хертеля и др. [19] по временам релаксации возбуждённых электронов в меди. Полуэмпирический метод оценки влияния каскадных процессов на время релаксации был развит на основе уравнения Больцмана в работе Кноррена и др. [22]. Краткое описание этой теории приводится в разделе 3.1, а приложения теории сопоставляются с экспериментом в разделе 4.2. В частности, было показано, что возрастание времени релаксации, связанное с каскадными процессами, может частично компенсироваться за счёт обсуждаемых ниже транспортных процессов, и суммарный эффект может быть незначительным. Первопринципная теория каскадных процессов до сих пор отсутствует, но существуют по крайней мере два экспериментальных способа проверки их наличия. Если фотоэмиссионный спектр не зависит от времени задержки второго импульса, это означает, что каскадные процессы не влияют на заселённость проме-

жуточного уровня. С другой стороны, влияние каскадных электронов на время релаксации для некоторого уровня E_i зависит от энергии фотона накачки, и если такая зависимость отсутствует, то вклад каскадных процессов во время релаксации для уровня E_i также незначителен.

Транспортные процессы. Вторым типом дополнительных процессов является транспорт электронов из области, облучённой лазером. Он может понизить зависящую от времени электронную заселённость промежуточного состояния, т.е. уменьшить его время релаксации. Основные черты транспортных процессов впервые были рассмотрены для благородных металлов в работах [26, 27]. В частности, было показано, что транспорт электронов в монокристаллических плёнках идет со скоростью, сопоставимой со скоростью электронов на уровне Ферми, $\sim 10^8$ см s^{-1} , т.е. является преимущественно баллистическим. Поскольку размер пятна облучения является величиной макроскопической — около 100 мкм, а глубина проникновения света около 100 Å, то транспорт происходит в основном перпендикулярно поверхности, так как транспорт в каком-то направлении, параллельном поверхности, компенсируется транспортом в противоположном направлении. Учитывая эти условия, авторы работы [27] пришли к выводу, что в течение 20–30 фс после максимума первого импульса транспортные эффекты в благородных металлах заметно понижают время релаксации.

Согласно правилу Маттиссена [79], если в релаксации какого-либо состояния участвуют несколько независимых процессов, то скорости релаксации, соответствующие этим процессам, суммируются. В частности, если распад возбужденного состояния определяется неупругим электрон-электронным рассеянием (inel) и транспортными процессами (trans), то полное время релаксации определяется как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{inel}}} + \frac{1}{\tau_{\text{trans}}}, \quad (16)$$

где τ_{inel} характеризует влияние неупругого рассеяния, а τ_{trans} — вклад транспортных процессов. В рамках данного приближения в работе [32], исходя из первопринципных зонных энергий и скоростей электронов в меди, была оценена зависимость транспортных эффектов от энергии электрона на промежуточном уровне E_i . Было показано, что величина τ_{trans} слабо зависит от E_i . Поскольку согласно теории ферми-жидкости τ_{inel} убывает с энергией по закону, качественно подобному $(E_i - E_F)^{-2}$ [25, 77], то роль транспортных эффектов относительно неупругого рассеяния возрастает с уменьшением E_i . В этой же работе было показано, что транспортные эффекты существенно зависят от индексов поверхности.

Очевидно, что для переходных металлов транспортные эффекты гораздо менее существенны, чем для благородных металлов, поскольку в последних скорости d-электронов в несколько раз ниже скоростей почти свободных электронов (см. раздел 4.6). Для простых и благородных металлов при необходимости оценить только неупругое время жизни τ_{inel} могут быть предприняты меры по уменьшению транспортных эффектов. Транспорт может быть уменьшен за счёт упругого рассеяния на границах зёрен, т.е. при использовании поликристаллических плёнок вместо монокристаллических.

При таком рассеянии происходит хаотизация направлений волновых векторов возбуждённых электронов, вследствие чего отток электронов из облучённой области может уменьшиться. Аналогично действует упругое рассеяние возбуждённых электронов на фононах и дефектах. Если же эксперименты проводятся на тонких монокристаллических плёнках, то транспорт можно уменьшить при использовании в качестве подложек изоляторов, препятствующих оттоку возбуждённых электронов из плёнки [80].

Оже-электроны и роль d-зон. Весьма интересным дополнительным процессом, который может увеличить время релаксации возбуждённых электронов в благородных металлах, является процесс генерации оже-электронов, впервые наблюдавшийся на меди в работах [32, 74] и эмоционально названный "катастрофой d-зон". Он связан с существованием двух типов дырок, генерируемых импульсом накачки одновременно с возбуждёнными электронами. Если энергия фотона накачки меньше пороговой энергии d-зон (~ 2 эВ для меди), то и электроны, и дырки возникают в s-, p-зонах. Они имеют относительно малое время жизни, которое качественно соответствует теории ферми-жидкости. Если энергия фотона накачки превышает пороговую энергию d-зон, то электроны возникают в s-, p-зонах, подобных зонам свободных электронов, но дырки генерируются частично в d-зонах, и они имеют значительно большее время жизни (см. результаты первопринципных расчётов в разделе 4.2). При этом возникает процесс генерации оже-электронов, отражённый на рис. 4г: электроны с уровней выше d-состояний заполняют дырки в d-зонах, а освобождённый при этом квант энергии расходуется на новое возбуждение электронов. Если энергия исследуемого уровня E_i меньше пороговой энергии d-зон, то заселённость этого уровня увеличивается, что эквивалентно возрастанию времени релаксации. В работе [81] аналогичный процесс был обнаружен и в золоте. Если изучается время жизни и есть необходимость освободиться от влияния оже-электронов, то эксперимент проводится при энергии фотона меньше порога d-зон, т.е. при красном свете лазера. Такие измерения были сделаны для меди в работе [28]; их данные гораздо лучше, чем данные измерений при энергии кванта 3 эВ, соответствуют результатам первопринципных расчётов (см. раздел 4.2).

Электрон-фононное рассеяние. Электрон-фононное рассеяние также в принципе может влиять на время релаксации электрона в промежуточном возбуждённом состоянии. Но, в отличие от неупругого электрон-электронного рассеяния, потери энергии возбуждённым электроном при генерации фононов ограничены малой энергией фононов. В 2ФФС-ВР-экспериментах избыточная энергия электрона $E_i - E_F$ обычно гораздо больше энергии фононов, поэтому электрон-фононное рассеяние можно считать квазиупругим процессом, т.е. отнести его к процессам дефазировки.

Вклад электрон-фононного рассеяния может быть проконтролирован путем проведения 2ФФС-ВР-экспериментов при температуре окружающей среды достаточно низкой для погашения фононов. Такие эксперименты были проведены, например, Петеком и др. для меди [82]. При избыточной энергии $E_i - E_F > 1$ эВ время релаксации практически не зависит от температуры, но при меньшей энергии наблюдается некоторый незначи-

тельный эффект. Измерения при различных температурах были проведены для иттербия [50]; они также показали независимость времени релаксации от температуры. Теоретические исследования вклада электрон-фононного взаимодействия в величину времени жизни электронов в бериллии и палладии были выполнены в работах [83, 84].

2.2. Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением

Возможность оценки времён жизни возбуждённых электронов и дырок с помощью ФЭС-УР вытекает из принципа неопределённости [72], который утверждает, что неопределённость в энергии состояния ΔE связана с его временем жизни Δt как

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar. \quad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что для того чтобы получить ошибку в определении времён жизни, равную ± 3 фс, как в 2ФФС-ВР-методе, в ФЭС-УР-спектроскопии необходимо иметь разрешение не хуже 10 мэВ. Подобным разрешением обладают многие из коммерчески поставляемых спектрометров (см., например, [8]). Однако в исследовании динамики электронов методом ФЭС-УР имеется много проблем, и количество работ по этой теме невелико.

Поскольку в фотоэмиссии посредством одного фотона одновременно создаются почти свободный электрон, попадающий в анализатор, и дырка в кристалле, то ширина линии в ФЭС-УР определяется временами жизни и электрона, и дырки. Здесь возникает существенное осложнение, связанное с влиянием поверхности на форму спектральной линии. Оно происходит от несохранения компоненты волнового вектора, перпендикулярной поверхности, приводящего к уширению линии. Величина этого эффекта сильно зависит от угла эмиссии, что было проанализировано в работах [8, 14, 15, 85]. Обычно фотоэмиссионный спектр регистрируется в виде зависимости числа фотоэлектронов от кинетической энергии при фиксированном угле эмиссии θ и энергии фотона $\hbar\omega$. В работе [85] было показано, что, в предположении лоренцевой формы невозмущенной спектральной линии и линейной дисперсии зон для электрона и дырки, с учётом влияния поверхности полная ширина линии на полувысоте (ПШПВ) становится равной

$$\Gamma = \frac{\Gamma_h/|v_{h\perp}| + \Gamma_e/|v_{e\perp}|}{|1/v_{h\perp}(1 - mv_{h\parallel} \sin^2 \theta/\hbar k_{\parallel}) - 1/v_{e\perp}(1 - mv_{e\parallel} \sin^2 \theta/\hbar k_{\parallel})|}. \quad (18)$$

(Предупреждение: В многочастичной теории и ряде экспериментальных работ ПШПВ обозначается как $2\Gamma!$) Здесь Γ_e , Γ_h — обратные времена релаксации (скорости релаксации) электрона и дырки:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}, \quad (19)$$

величина $v_{\perp} = \hbar^{-1} \partial E / \partial k_{\perp}$ — компонента групповой скорости, перпендикулярная поверхности, а k_{\parallel} — компонента волнового вектора, параллельная поверхности. Таким образом, Γ — это не обратное время релаксации электрона или дырки, а их комбинация, зависящая от

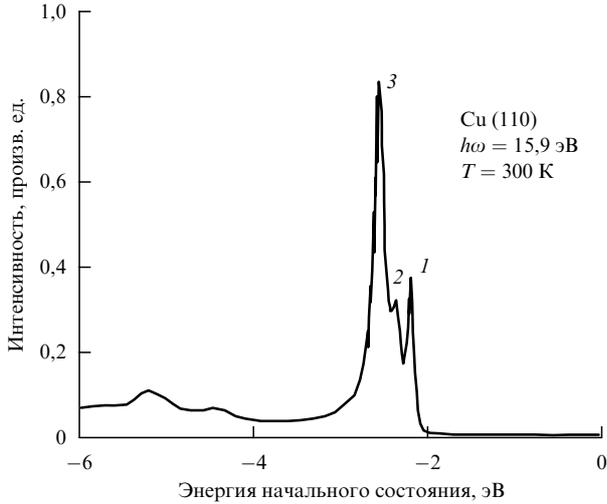


Рис. 5. Спектр фотоэмиссии меди, записанный от образца Cu(110) при энергии фотона $\hbar\omega = 15,9$ эВ [88]. Энергия начального (дырочного) состояния приведена по отношению к энергии Ферми E_F .

условий эксперимента. Обычно избыточная энергия эмитированного электрона, т.е. его энергия по отношению к уровню Ферми, достигает нескольких десятков электронвольт. Она гораздо больше избыточной энергии дырки и поэтому $\Gamma_e \gg \Gamma_h$, т.е. ПШПВ определяется главным образом временем жизни электрона. Обратные времена релаксации высокоэнергетичных электронов с энергией до 100 эВ удовлетворяют эмпирическому соотношению

$$\Gamma_e = a(E - E_F), \quad (20)$$

где $a = 0,13 \pm 0,1$ [86], т.е. они сильно отклоняются от закона $\Gamma \sim (E - E_F)^2$, следующего из теории ферми-жидкости; это, по-видимому, определяется участием плазмонов в электронной релаксации [87]. Тем не менее при некоторых специфических условиях возможно определение времён жизни дырок. Так, при нормальной эмиссии, т.е. при $\theta = 0$, $v_{\parallel} = 0$,

$$\Gamma = \left(\Gamma_h + \frac{v_{h\perp}}{v_{e\perp}} \Gamma_e \right) \left(\left| 1 - \frac{v_{h\perp}}{v_{e\perp}} \right| \right)^{-1}. \quad (21)$$

Если $v_{h\perp} = 0$, то $\Gamma = \Gamma_h$. Это означает, что, например, в случае ГЦК-структуры измерения времени релаксации дырок возможны для состояний с волновым вектором вдоль азимута $\Gamma - K - X$. Такие исследования были проведены для меди [88] и серебра [89]. На рисунке 5 для примера показан вид фотоэмиссионного спектра, записанного от плёнки Cu(110) при $\hbar\omega = 15,9$ эВ. Ниже 2 эВ, т.е. ниже порога d-зоны, спектр содержит три узкие линии, которые относятся к эмиссии из состояний X_{7+} (1), X_{6+} (2), X_{7+} (3); разложив спектр на лоренцевы компоненты, можно определить их ПШПВ и соответственно времена релаксации. Но измерения времён релаксации состояний с энергией от 2 эВ до E_F невозможны из-за сильного уширения зон ввиду несохранения вектора k_{\perp} . Заметим, что поверхностные состояния свободны от эффекта уширения по k_{\perp} , поэтому измерения времён жизни для них проводятся относительно легко [90].

Ширина линии Γ включает также уширение, происходящее от поверхностных дефектов Γ_{def} и от электрон-фононного взаимодействия $\Gamma_{e\text{-ph}}$. Уширение Γ_{def} можно устранить, если записать ФЭС-УР-спектры при разных концентрациях поверхностных дефектов и экстраполировать Γ_{def} на нулевую концентрацию дефектов [88, 91]. Число дефектов можно изменять, варьируя режимы отжига образцов после ионной бомбардировки [88]. Аналогично, проводя измерения при различных температурах и экстраполируя результаты на нулевую температуру, можно оценить вклад $\Gamma_{e\text{-ph}}$. Согласно многочастичной теории электрон-фононного взаимодействия [92], эта величина выражается как

$$\Gamma_{e\text{-ph}}(T) = 2\pi\hbar\lambda \int_0^{\omega_D} d\omega' \left(\frac{\omega'}{\omega_D} \right)^2 [1 - f(\omega - \omega') + 2n(\omega') + f(\omega + \omega')]. \quad (22)$$

Здесь $f(\omega)$ — ферми-распределение для электронов, $n(\omega)$ — бозе-распределение для фононов, $\hbar\omega_D$ — максимальная энергия фононов в приближении Дебая. Получив из эксперимента температурную зависимость $\Gamma_{e\text{-ph}}$, можно определить константу электрон-фононного взаимодействия λ .

Следует заметить, что 2ФФС-ВР- и ФЭС-УР-методы исследования релаксации возбуждённых состояний являются взаимно дополняющими. 2ФФС-ВР-метод позволяет извлечь времена релаксации электронов с избыточной энергией от нуля до энергии фотона накачки, но времена релаксации не разрешены по волновому вектору. Напротив, метод ФЭС-УР позволяет получать времена жизни для состояний с точно определённым волновым вектором, но только в случае, если отсутствует дисперсия состояния по вектору k_{\perp} .

2.3. Спинтронные приборы: спин-клапанный транзистор и магнитный туннельный транзистор

Спин-клапанный транзистор (СКТ) и магнитный туннельный транзистор (МТТ) — это приборы с гигантским откликом электронного транспорта на приложенное магнитное поле, являющиеся прототипами промышленных наноэлектронных приборов (магнитных сенсоров, ячеек памяти и др.). Исследования по физике СКТ и МТТ были описаны в обзорах [11–13], поэтому в настоящем разделе мы ограничиваемся обсуждением роли электронной релаксации в функционировании СКТ и МТТ и способов извлечения данных по релаксации возбуждённых электронов из экспериментов с СКТ и МТТ.

Гигантский отклик электронного транспорта на приложенное магнитное поле является следствием разницы в длине релаксации для электронов со спином "вверх", т.е. с намагнитченностью параллельно приложенному полю, и для электронов со спином "вниз", т.е. с намагнитченностью антипараллельно полю. На рисунке 6 показана упрощённая схема СКТ и энергетические диаграммы, поясняющие реакцию прибора на приложенное поле. Электронная проводимость прибора в основном баллистическая, и носителями являются электроны с энергией выше барьера Шоттки, локализованного на границе между полупроводниковым эмиттером n-типа (Si) и первым немагнитным слоем базы (NM1). База имеет три немагнитных слоя (Pt, или Pd, или Au) и два магнитных слоя с разной коэрцитивностью (Fe, или Co, или пермаллой). Преодолев барьер Шоттки, электроны

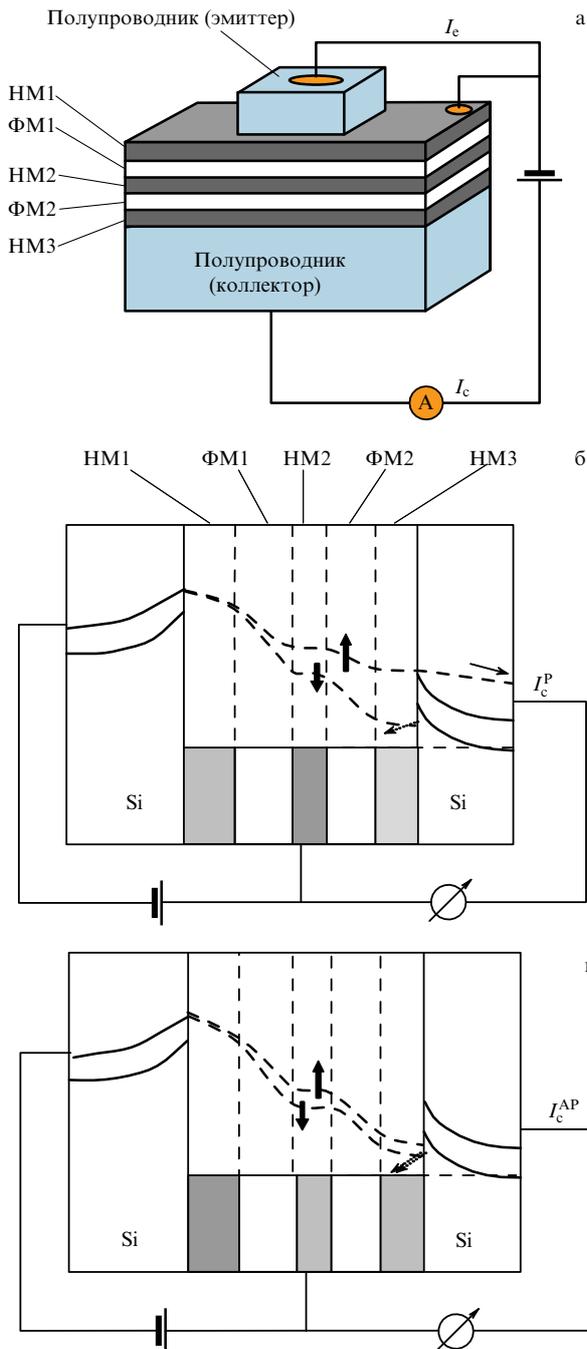


Рис. 6. Схематическое изображение спин-клапанного транзистора (а), энергетической диаграммы транзистора при параллельной ориентации намагниченности в ферромагнитных слоях ФМ1 и ФМ2 (б) и при антипараллельной ориентации намагниченности в ФМ1 и ФМ2 (в). NM1, NM2 и NM3 — немагнитные слои транзистора.

перемещаются в базе, теряя энергию. Электроны с остаточной энергией выше, чем второй барьер Шоттки между последним слоем базы (NM3) и коллектором проникают в коллектор и образуют коллекторный ток I_c . Поскольку коэрцитивность ферромагнитных (ФМ) слоёв разная, они могут иметь параллельную или антипараллельную намагниченность. При правильно подобранной высоте барьеров Шоттки и толщине ФМ-слоев коллекторные токи для параллельной и антипараллельной намагниченностей, I_c^P и I_c^{AP} , могут быть очень разными. На рисунке 6б, в схематически показаны также

изменения энергии при движении электронов. Электроны со спином вверх имеют в ферромагнетике время релаксации и длину релаксации гораздо большие, чем электроны со спином вниз. Причины этого обсуждаются в разделах 4.5 и 4.6. При параллельной намагниченности ФМ-слоев можно подобрать такую их толщину, что электроны со спином вверх будут проникать в коллектор, а электроны со спином вниз будут отражаться вторым барьером Шоттки. Если намагниченности слоев антипараллельны, то электроны, которые в слое ФМ1 имели спин вверх, переходя в слой ФМ2, становятся электронами со спинами вниз. Скорость их релаксации возрастает, и при подходящей толщине слоя ФМ2 они также отражаются от второго барьера. Поле перемагничивания в Co равно 22 Э, а в Ni — 5 Э. Поэтому в полях $22 > H > 5$ Э намагниченности в слоях антипараллельны, а в полях свыше 22 Э — параллельны. Практически интересная характеристика СКТ — это так называемый магнетоток, определенный как

$$I_{MC} = \frac{I_c^P - I_c^{AP}}{I_c^{AP}}; \quad (23)$$

его величина может достигать 500 % [12, 93].

Очевидно, что наличие разности в длинах релаксации для электронов со спином вверх и со спином вниз весьма важно для переключения коллекторного тока. Экспериментальное определение длины релаксации электрона основано на определении зависимости коллекторного тока от толщины ферромагнитных слоев. Коллекторный ток для параллельной и антипараллельной ориентации намагниченностей в ФМ-слоях может быть записан как [12]

$$I_c^P \propto T_{FM1}^M T_{FM2}^M + T_{FM1}^m T_{FM2}^m, \quad (24)$$

$$I_c^{AP} \propto T_{FM1}^M T_{FM2}^m + T_{FM1}^m T_{FM2}^M.$$

Здесь введены коэффициенты пропускания электронов в слоях ФМ1 и ФМ2 для спина вверх (M) и спина вниз (m). Предполагается, что они зависят от толщины слоев d и структуры интерфейсов как

$$T_{FMi}^\mu = \Gamma_{in}^\mu \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{FMi}^\mu}\right) \Gamma_{out}^\mu, \quad (25)$$

$\mu = M$ или m . Здесь Γ_{in} — коэффициент пропускания интерфейса для электронов, входящих в слой, Γ_{out} — коэффициент пропускания интерфейса для электронов, покидающих слой. Величины Γ зависят от рассогласования зонной структуры по обеим сторонам интерфейса, от степени разупорядочения интерфейса, от наличия примесей и ряда других факторов. Для толщин слоёв $d > 40$ Å экспоненциальная зависимость от d подтверждается экспериментами [94]. Величины λ , длины релаксации, определяются неупругим и упругим рассеянием электронов, электрон-фононным и электрон-магнонным взаимодействиями (см. ниже). Эксперименты показывают наличие весьма слабой зависимости величин Γ_{in} и Γ_{out} от направления спина. Эти величины, вместе с длинами релаксации, могут быть найдены подгонкой расчётных коллекторных токов к экспериментальным, используя уравнение (24).

Магнитный туннельный транзистор отличается от спин-клапанного транзистора главным образом тем,

что в МТТ инжекция возбуждённых электронов в базу идёт не через барьер Шоттки, а через туннельный барьер между щупом и поверхностью базы. Физика электронной проводимости в МТТ близка к таковой в СКТ, и длина релаксации возбуждённых электронов в МТТ измеряется аналогичным образом.

Подобно времени релаксации, длина релаксации в значительной мере определяется неупругим рассеянием, но влияют также и дополнительные процессы. Согласно правилу Маттиссена, величину $1/\lambda^\mu$ можно представить в виде суммы вкладов от разных процессов рассеяния:

$$\frac{1}{\lambda^\mu} = \frac{1}{\lambda_{\text{inel}}^\mu} + \frac{1}{\lambda_{\text{el}}^\mu} + \frac{1}{\lambda_{\text{phon}}^\mu} + \frac{1}{\lambda_{\text{swa}}^\mu} + \frac{1}{\lambda_{\text{swe}}^\mu}. \quad (26)$$

Здесь $\lambda_{\text{inel}}^\mu$ — длина неупругой релаксации, λ_{el}^μ соответствует упругой релаксации, а $\lambda_{\text{phon}}^\mu$ — релаксации за счет электрон-фононного рассеяния. Два последних члена являются ненулевыми только для ферромагнетиков: λ_{swa}^μ связано с абсорбцией спиновых волн, а λ_{swe}^μ — с эмиссией спиновых волн.

Длина неупругой релаксации $\lambda_{\text{inel}}^\mu$ является самым важным вкладом в полную длину релаксации λ^μ , но процессы упругой релаксации также могут давать соразмерный вклад. Это подтверждается как экспериментальными, так и теоретическими данными. Если доминирует неупругая релаксация, то следует ожидать монотонного уменьшения λ^μ с энергией из-за уменьшения неупругого времени жизни, что наблюдается, например, для слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ в СКТ $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiFe}$ [95]. Однако такая тенденция не наблюдается, например, для слоя платины в СКТ $\text{Si}/\text{Pt}/\text{NiFe}/\text{Au}/\text{Co}/\text{Au}/\text{Si}$ [96] или для слоя железа в структуре $\text{NiFe}/\text{Au}/\text{Fe}$ [93]. Попытка включения упругого и неупругого рассеяния в феноменологическую модель коллекторного тока в СКТ была сделана в работе [97], однако в ней была проигнорирована зависимость рассеяния от энергии электрона. Серия первопринципных расчетов для $\lambda_{\text{inel}}^\mu$ обсуждается в разделе 4.6. Сопоставление расчётных значений $\lambda_{\text{inel}}^\mu$ с экспериментальными λ^μ подтверждает существенную роль процессов упругого рассеяния.

Два следующих члена в уравнении (26), $\lambda_{\text{phon}}^\mu$ и λ_{swa}^μ , являются температурно-зависимыми. Они соответствуют абсорбции тепловых фононов и магнонов возбуждённым электроном, поэтому должны стремиться к бесконечности при $T \rightarrow 0$ К. Температурная зависимость λ^μ была изучена экспериментально для слоев $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ и Co в работе [94]. Было зафиксировано существенное повышение λ^μ при понижении температуры до 100 К. Но даже при комнатной температуре эта величина больше, чем λ^μ или $\lambda_{\text{inel}}^\mu$, т.е. абсорбция магнонов — процесс малозначительный по сравнению с неупругим рассеянием.

В противовес членам $\lambda_{\text{phon}}^\mu$ и λ_{swa}^μ , член λ_{swe}^μ , отвечающий эмиссии спиновых волн, не стремится к бесконечности при $T \rightarrow 0$, так как электроны в ферромагнетиках могут терять энергию, эмитируя спиновые волны при любой температуре. (Эмиссия фононов, возможная и при 0 К, отнесена к квазиупругому рассеянию — см. раздел 2.1.2.) Потеря энергии возбуждёнными электронами посредством генерации спиновых волн изучалась на основе многочастичной теории в работах [46, 48, 98] (см. разделы 4.5, 4.6). Из-за сохранения полного спинового момента только электроны со спином вниз могут

терять энергию, генерируя спиновые волны. Первопринципные расчёты были проведены для Fe и Ni. Они показали, что генерация спиновых волн важна лишь для электронов со спином вниз в железе при избыточной энергии до 1 эВ [46, 48].

3. Теоретические подходы к фемтосекундной динамике

Замечание. В данном разделе, посвящённом в значительной мере многочастичной теории релаксации возбуждённого электрона, мы используем преимущественно систему атомных единиц Хартри, что типично для данной теории. Принимается, что $\hbar = m_e = e = 1$, единица длины — боровский радиус $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, единица энергии (часто называемая 1 Хартри) — $e^2/a_0 = 27,2116 \text{ эВ}$, единица скорости — скорость электрона на первой боровской орбите $v_0 = \alpha c = 2,19 \times 10^8 \text{ см с}^{-1}$.

3.1. Теория возмущений и уравнение Больцмана

Серия полуэмпирических исследований динамики электронов в объёме твёрдых тел была проведена с использованием комбинации теории Больцмана и теории возмущений (см. работы [21–24, 97, 99–103]). Теория Больцмана в данном случае применяется для описания электронной функции распределения $g_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, зависящей от спина σ , координаты \mathbf{r} , импульса \mathbf{k} (в системе единиц Хартри равного волновому вектору) и времени t . Временная эволюция функции распределения для электрона во внешнем электромагнитном поле описывается уравнением

$$\frac{dg_\sigma}{dt} = \frac{\partial g_\sigma}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} g_\sigma + \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \nabla_{\mathbf{k}} g_\sigma = S_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) + \left(\frac{dg_\sigma}{dt} \right)^{\text{coll}}. \quad (27)$$

В нём $\partial \mathbf{k} / \partial t = \mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + (1/c)\mathbf{v} \times \mathbf{H})$ — сила Лоренца, S_σ — функция источника, а член $(dg_\sigma/dt)^{\text{coll}}$ описывает изменение g_σ из-за "столкновений" с другими электронами, примесями и фононами [79, 104, 105]. Для последнего члена обычно используется приближение времени релаксации, в котором предполагается, что столкновения стремятся привести систему к состоянию равновесия с функцией распределения g_0 , которая была бы в отсутствие внешнего поля. Для макроскопически однородной системы в слабом лазерном поле с малой энергией кванта можно принять, что $\nabla_{\mathbf{r}} g = 0$, пренебречь членом $\partial \mathbf{k} / \partial t \nabla_{\mathbf{k}} g$ и интенсивностью источника. Тогда в приближении времени релаксации для такой системы будет справедливо выражение

$$\left(\frac{dg_\sigma}{dt} \right)^{\text{coll}} = \frac{g_{\sigma 0}(\mathbf{k}) - g_\sigma(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (28)$$

где $\tau(\mathbf{k})$ — время релаксации. При малой интенсивности источника функция распределения $g_{\sigma 0}$ для однородной системы — это обычное распределение Ферми–Дирака.

Для начала можно принять, что потеря энергии первичного возбуждённого электрона происходит через возбуждение вторичного электрона, взаимодействующего с первичным посредством динамически экранированного потенциала $W(\omega)$, зависящего от передаваемой энергии ω . Тогда для вычисления времени релаксации можно использовать теорию возмущений [72]. В данной

теории, согласно "золотому правилу Ферми", вероятность перехода первичного электрона в единицу времени из состояния i в состояние с меньшей энергией f при возбуждении вторичного электрона из состояния i' в более высокое состояние f' равна

$$p_{f,f'}^{i,i'} = 2\pi |W_{f,f'}^{i,i'}(\omega)|^2 \delta(\epsilon_i + \epsilon_{i'} - \epsilon_f - \epsilon_{f'}). \quad (29)$$

Здесь W — матричный элемент динамически экранированного потенциала взаимодействия $W(\omega)$:

$$W_{f,f'}^{i,i'}(\omega) = \langle i, i' | W(\omega) | f, f' \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_{i'}^*(\mathbf{r}') W(\omega, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_f(\mathbf{r}) \psi_{f'}(\mathbf{r}'). \quad (30)$$

Суммирование вероятностей всех возможных возбуждений вторичного электрона с учётом функции распределения даёт полную вероятность перехода $i \rightarrow f$ первичного электрона с понижением энергии:

$$P(i, f) = \sum_{i', f'} p_{f,f'}^{i,i'} g(\epsilon_{i'}) [1 - g(\epsilon_{f'})]. \quad (31)$$

При дальнейшем суммировании по нижним состояниям f с учётом их заселённости получается вероятность перехода за единицу времени, т.е. скорость релаксации

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_i)} = \sum_f P(i, f) [1 - g(\epsilon_f)]. \quad (32)$$

В работах [99, 100, 106] были рассмотрены различные типы процессов электрон-электронного рассеяния: прямые и обменные, с сохранением энергии в спиновом канале первичного электрона и с переносом энергии к состояниям с противоположным спином. Реальные расчёты базируются на предположении о том, что вместо матричных элементов $W_{f,f'}^{i,i'}(\omega)$ можно использовать элементы, усреднённые по волновому вектору. Это приближение "случайного \mathbf{k} ", впервые введённое в работах [107, 108]. Если переходы $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$ происходят между состояниями одного и того же типа (например, d-состояниями), то выражение для скорости релаксации электрона с избыточной энергией ϵ в этом приближении сводится к формуле с одним только матричным элементом $M(\omega)$:

$$\frac{1}{\tau_\sigma(\epsilon)} = 2\pi \int_{E_F}^{\epsilon} dE' \rho_\sigma^>(E') \int_{E_F - \omega}^{E_F} dE \times [\rho_\sigma^<(E) \rho_\sigma^>(E + \omega) + \rho_\sigma^<(E) \rho_\sigma^>(E + \omega)] |M(\omega)|^2. \quad (33)$$

Здесь $\omega = \epsilon - E'$ — энергия, потерянная первичным электроном, $\rho_\sigma^>(\epsilon) = [1 - g(\epsilon)] \rho_\sigma(\epsilon)$, $\rho_\sigma^<(\epsilon) = g(\epsilon) \rho_\sigma(\epsilon)$, где $g(\epsilon)$ — функция распределения, а $\rho(\epsilon)$ — плотность состояний. Можно предположить, что в узком интервале энергий матричный элемент M постоянен. Если внутренний интеграл в уравнении (33) слабо зависит от энергии, то скорость релаксации определяется внешним интегралом

$$\frac{1}{\tau_\sigma(\epsilon)} \sim N_\sigma(\epsilon) = \int_{E_F}^{\epsilon} dE' \rho_\sigma^>(E'), \quad (34)$$

который представляет "фазовое пространство" для релаксации электрона, т.е. число состояний, допусти-

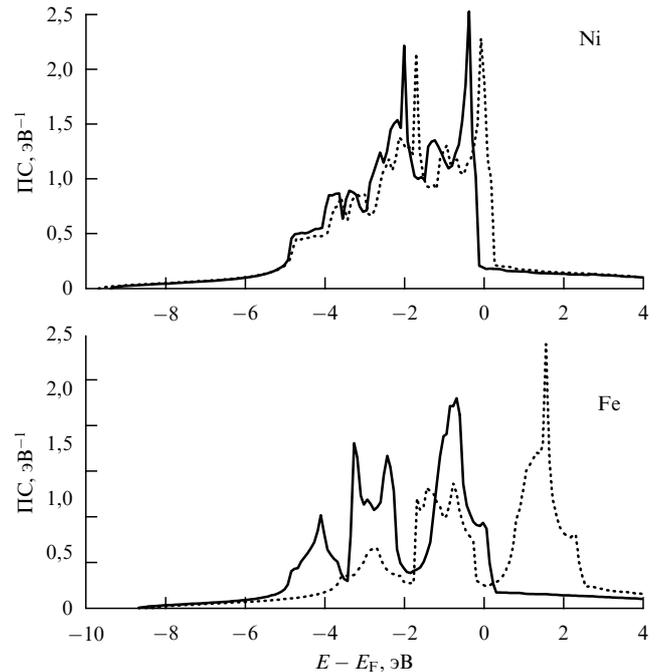


Рис. 7. Плотность зонных состояний (ПС) в Fe и Ni [110]. Сплошные линии показывают ПС для спина вверх, а штриховые — ПС для спина вниз.

мых для переходов. Интерпретация измерений времён жизни электронов, основанная на фазовом пространстве, широко использовалась в экспериментальных работах (см., например, [109]). Надёжность такого подхода была проверена авторами обзора на расчётах времён жизни Al, Nb [110], Mo, Rh, Pd, Ag [111], Fe, Ni, Pt и Au [48] (см. обсуждение в разделе 4). Общее заключение, следующее из сопоставления результатов, полученных в приближении фазового пространства, с первопринципными данными состоит в том, что в ряде случаев приближение фазового пространства правильно описывает зависимость времён жизни от энергии и спина, но в целом лучшие результаты получаются из уравнения (33) приближения случайного \mathbf{k} .

В общем случае вблизи уровня Ферми могут присутствовать разные состояния (s-, или p-, или d-тип). Примерами могут служить довольно сложные зонные структуры никеля или железа (рис. 7). В случае никеля при обменном расщеплении зон, равном 0,3 эВ, можно пренебречь разницей в плотностях состояний (ПС) для спина вверх и вниз, и считать, что занятые состояния являются только состояниями d-типа, а пустые — почти свободными состояниями p-типа. Тогда переходы первичного электрона будут $p \rightarrow p$ -типа, а возбуждения вторичных электронов — $d \rightarrow p$ -типа. Поэтому для Ni можно использовать уравнение (33) с одним матричным элементом $M \equiv M_{pp}^{pd}$ (расположение индексов — как в уравнении (30)). В случае железа также можно допустить, что состояния со спином вверх ниже уровня Ферми являются d-состояниями, а выше уровня Ферми — p-состояниями. Однако d-состояния со спином вниз имеются и выше уровня Ферми — это пик ПС с максимумом при 1,7 эВ. Поэтому приходится вводить три различных типа матричных элементов (см. детали в статье [100]). Аналогичные выражения можно получить и для других объектов, базировавшись на их зонной структуре.

Матричные элементы определяются путем подгонки расчётных скоростей релаксации к экспериментальным данным. Впервые подобный метод оценки скоростей релаксации был использован Пенном и др. [99, 100, 106] в изучении времени и длины релаксации для Fe, Ni, Co. Подобные методы при несколько иных приближениях для плотностей состояний и матричных элементов были использованы в работах [21, 23, 24, 102] для ряда ферромагнитных и немагнитных металлов.

Более строгая теория релаксации возбуждённых состояний должна учитывать неоднородность системы, т.е., как минимум, присутствие поверхности, а также включать дополнительные процессы, описанные в разделе 2.1.2 для 2ФФС-ВР-спектроскопии. Впервые учёт транспорта и каскадных процессов был проведён в работах Пенна и др. [99, 100, 106]. Позднее более подробный анализ дополнительных процессов был выполнен в работах Кноррена и др. для Cu, Fe, Co и Ni [22, 103, 112, 113]. В этих работах функция распределения для электрона с энергией ϵ вблизи поверхности характеризуется проекцией волнового вектора на поверхность k_{\parallel} , номером зоны n и расстоянием от поверхности z , т.е. $g_{\sigma} = g_{\sigma}(\epsilon, k_{\parallel}, n, z, t)$, а уравнение Больцмана представлено в виде

$$\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} = P(t) - \frac{g_{\sigma}}{\tau^*}. \quad (35)$$

Здесь $P(t)$ — интенсивность лазерного поля, играющая роль функции источника, а $\partial g_{\sigma}/\partial t$ содержит члены, соответствующие неупругому электрон-электронному рассеянию и дополнительным процессам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} = & \left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{opt}} + \left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{e-ph}} + \left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{inel}} + \\ & + \left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{casc}} + \left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{trans}} + \left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{Au}}. \end{aligned} \quad (36)$$

Поскольку включены дополнительные процессы, то время τ^* в этом уравнении является не временем жизни, а временем релаксации. В нижеследующем изложении теории опущены детали, связанные с наличием р- и d-типов зон; они могут быть найдены в работах [22, 103, 112, 113]. Член $(\partial g_{\sigma}/\partial t)^{\text{opt}}$ соответствует оптически индуцированным переходам электрона из возбуждённого в более низкие состояния, т.е. тем, для которых в качестве возмущения выступает лазерное поле. Поскольку лазерное поле слабое (доля возбуждённых атомов составляет $\sim 10^{-6}$), то этот член пренебрежимо мал по сравнению с членом $(\partial g_{\sigma}/\partial t)^{\text{inel}}$, зависящим от экранированного потенциала электрон-электронного взаимодействия W . Также можно опустить малый второй член, соответствующий квазиупругому электрон-фононному взаимодействию (простая модель в приближении случайного \mathbf{k} была предложена для него в работе [112]). Член $(\partial g_{\sigma}/\partial t)^{\text{inel}}$ — это скорость релаксации посредством неупругого электрон-электронного рассеяния, которая обсуждалась выше:

$$\left[\frac{\partial g_{\sigma}(\epsilon)}{\partial t} \right]^{\text{inel}} = -\frac{g_{\sigma}(\epsilon)}{\tau_{\sigma}^{\text{inel}}}. \quad (37)$$

Здесь время неупругих процессов дается уравнениями (33) или аналогичными из работ [99, 100, 106]. Следующий член описывает повышение заселённости возбуж-

дённого уровня за счёт переходов электронов с более высоких уровней, заселённых импульсом накачки; он включает время $\tau_{\sigma}^{\text{casc}}$, характеризующее интенсивность каскадных процессов:

$$\left[\frac{\partial g_{\sigma}(\epsilon)}{\partial t} \right]^{\text{casc}} = \frac{1 - g_{\sigma}(\epsilon)}{\tau_{\sigma}^{\text{casc}}}. \quad (38)$$

Выражение для $\tau_{\sigma}^{\text{casc}}$ легко получается в приближении случайного \mathbf{k} ; оно учитывает плотности состояний, функцию распределения и отличается от уравнения (34) только пределами интегрирования:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\sigma}^{\text{casc}}(\epsilon)} = & 2\pi \int_{\epsilon}^{E_F + \hbar\nu} dE' \rho_{\sigma}^{\geq}(E') \int_{E_F - \omega}^{E_F} dE \times \\ & \times \sum_{\sigma'} \rho_{\sigma'}^{\leq}(E) \rho_{\sigma'}^{\geq}(E + \omega) |M|^2. \end{aligned} \quad (39)$$

Как было показано в разделе 2.1.2, при анализе транспортных эффектов можно пренебречь транспортом параллельно поверхности и рассматривать только транспорт перпендикулярно поверхности. Нужное выражение получается с использованием теоремы Лиувилля [114]:

$$\left(\frac{\partial g_{\sigma}}{\partial t} \right)^{\text{trans}} = -v_z \nabla_z g_{\sigma}. \quad (40)$$

Последний член в уравнении (36) соответствует вкладу оже-процессов (см. раздел 2.1.2). Он удовлетворяет уравнению, подобному уравнению (38), но с другим характеристическим временем, $\tau_{\sigma}^{\text{Au}}(\epsilon)$, которое также может быть получено в приближении случайного \mathbf{k} по аналогии с уравнением (33). А именно можно показать, что $\tau_{\sigma}^{\text{Au}}(\epsilon)$ определяется конволюцией

$$\begin{aligned} C_{\sigma}^{\text{Au}}(\epsilon) = & \int_{-\infty}^0 dE' \rho_{\sigma}^{\leq}(E') \int_{E_F - \hbar\nu}^0 dE \times \\ & \times \sum_{\sigma'} \rho_{\sigma'}^{\leq}(E) \rho_{\sigma'}^{\geq}(E + \omega). \end{aligned} \quad (41)$$

В этом выражении первый интеграл суммирует все электроны, которые могут быть возбуждены в рассматриваемый уровень энергии ϵ с уровней с плотностью состояний $\rho_{\sigma}(E')$ за счёт энергии, потерянной первичной дыркой (т.е. той, которая генерирована импульсом накачки). Второй интеграл суммирует все возможные пути потери энергии первичной дырки. Потеря энергии происходит при падении электронов из состояний с плотностью $\rho_{\sigma'}(E + \omega)$ в состояния с плотностью $\rho_{\sigma'}(E)$, занятые дыркой; здесь $\omega = \epsilon - E'$ — энергия, потерянная дыркой. Чем меньше время жизни первичной дырки $\tau_h(\epsilon - \hbar\nu)$, где $\hbar\nu$ — энергия кванта накачки, тем больше число оже-электронов, поэтому можно допустить, что

$$\frac{1}{\tau_{\sigma}^{\text{Au}}(\epsilon)} = R \tau_h(\epsilon - \hbar\nu) C_{\sigma}^{\text{Au}}(\epsilon) |M|^2, \quad (42)$$

где R — эмпирическая константа. Поскольку все члены в уравнении (36) определены, можно решить уравнение Больцмана (35) и вычислить корреляционный след по уравнению (14) с пробными значениями параметров $|M|$ и R . Затем параметры можно уточнить путём подгонки к экспериментальному корреляционному следу.

3.2. Первопринципные подходы к динамике электронов во взаимодействующем свободном электронном газе

Модель свободного электронного газа со взаимодействием между электронами (ВСЭГ), часто именуемая также теорией ферми-жидкости, является одной из простейших моделей многочастичной теории твёрдого тела. Однако она достаточно хорошо описывает динамику почти свободных электронов в металлах, например в алюминии или меди. Кроме того, она позволяет анализировать некоторые физические явления, которые игнорируются в более сложных методах многочастичной теории. Свойства электронного газа в данной теории зависят от электронной плотности n_0 , которая обычно бывает выражена через параметр электронной плотности r_s , определяемый соотношением $1/n_0 = (4/3)\pi(r_s a_0)^3$, т.е. r_s — это радиус сферы (в единицах боровского радиуса a_0), вмещающей один электрон. Основные результаты теории ВСЭГ по динамике электронов были получены в классических работах Куинна, Ферреля [25, 77] и Риччи [78, 115]. Обзор данных работ и последующих улучшений теории был сделан Эченике и другими [40], поэтому в данном разделе приводятся лишь некоторые базисные результаты теории и замечания по связям теории ВСЭГ с другими теориями.

Выражение для времени жизни возбужденного электрона в теории ВСЭГ может быть получено исходя из теории возмущений, описанной в предыдущем разделе, с применением некоторых результатов многочастичной теории. Если начальные и конечные состояния свободных электронов в уравнениях (29), (30) представить в виде плоских волн

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (43)$$

с энергией $e_{\mathbf{k}} = k^2/2$ и нормировочным объёмом Ω , то уравнение (29) сводится к

$$p_{f,f'}^{i,i'} = 2\pi |W(\mathbf{q}, \omega)|^2 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}'_f + \mathbf{k}'_i) \delta(\omega - e_{\mathbf{k}'_f} + e_{\mathbf{k}'_i}). \quad (44)$$

Здесь $W(\mathbf{q}, \omega)$ — фурье-образ экранированного взаимодействия, который зависит от потери энергии возбуждённого электрона $\omega = e_{\mathbf{k}_i} - e_{\mathbf{k}_f}$ и потери импульса $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$. Дираковские δ -функции обеспечивают сохранение энергии и импульса. Тогда выражение для обратного времени жизни приводится к виду

$$\frac{1}{\tau(e_{\mathbf{k}_i})} = \frac{4\pi}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'_i}^{\text{cond}} |W(\mathbf{q}, \omega)|^2 g_{\mathbf{k}'_i}(1 - g_{\mathbf{k}'_i+\mathbf{q}}) \times \delta(\omega - e_{\mathbf{k}'_i+\mathbf{q}} + e_{\mathbf{k}'_i}). \quad (45)$$

Индекс "cond" означает, что суммирование по \mathbf{q} подчиняется условию $0 < \omega < e_{\mathbf{k}_i} - E_F$, поскольку первичный электрон не может перейти в занятое состояние ферми-жидкости. Из многочастичной теории следует, что экранированный потенциал $W(\mathbf{q}, \omega)$ в свободном электронном газе связан с обычным кулоновским потенциалом $V(\mathbf{q})$ посредством диэлектрической функции $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ [79, 105]:

$$W(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) V(\mathbf{q}). \quad (46)$$

Из многочастичной теории следует также, что сумма по состояниям в уравнении (45) выражается через мнимую

часть диэлектрической функции, полученной в приближении случайных фаз (ПСФ, или RPA) [116]:

$$\text{Im } \epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\Omega} V(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}(1 - g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\omega - e_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + e_{\mathbf{k}}). \quad (47)$$

Если экранированный потенциал также выразить через диэлектрическую функцию ПСФ, то в пределе бесконечно большого нормировочного объёма выражение (45) сведётся к виду

$$\frac{1}{\tau(e_{\mathbf{k}})} = 2 \int^{\text{cond}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} v(\mathbf{q}) \text{Im} [-\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]^{-1}. \quad (48)$$

Здесь $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)$, а cond вновь означает, что интегрирование в пространстве \mathbf{q} ограничено условием $0 < \omega = e_{\mathbf{k}} - e_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} < e_{\mathbf{k}} - E_F$.

Куинн, Феррель и Риччи впервые изучили электронную динамику, используя собственно-энергетический формализм многочастичной теории. В этом формализме скорость затухания возбуждённого состояния (обратное время жизни) определяется мнимой частью собственной энергии электрона (см. раздел 3.3). Для получения собственной энергии они применили метод эквивалентный GW-приближению, которое обсуждается ниже. Конечное выражение, которое они получили, подобно уравнению (48), но с *точной* диэлектрической функцией. Аналогичное выражение было получено и для скорости затухания дырок, но с областью интегрирования, модифицированной так, чтобы включить все занятые электронные состояния, доступные для перехода на них дырки (см. детали в обзоре [40]). В многочастичной теории доказывается, что диэлектрическая функция в ПСФ становится точной при $r_s \rightarrow 0$ [105]. Но при конечных значениях r_s точная диэлектрическая функция неизвестна, поэтому неизбежно применение каких-то приближений. Простейшее приближение — это использовать уравнение (48) в его буквальном виде, подставив аналитическое выражение для ПСФ-диэлектрической функции, полученное Линдхардом (см. учебник [105]). При конечном r_s интеграл, полученный таким образом, не может быть решён аналитически, но Куинн и Феррель получили аналитическое решение при $r_s \rightarrow 0$ для малой избыточной энергии электрона. Оно имеет вид

$$\tau(E_i) = 263r_s^{-5/2}(E_i - E_F)^{-2} \quad (49)$$

(в единицах фс и эВ). Отсюда следует, что так называемое скалированное время жизни $\tau(E_i - E_F)^2$ не зависит от энергии и определяется только значением параметра r_s . Зависимость времени жизни от энергии, близкая к той, что следует из уравнения (49), наблюдается для электронных возбуждений в благородных металлах [117, 118]. Позднее Риччи [78] и Куинн [77] нашли аналитическое решение при $r_s \rightarrow 0$, но при энергии вдали от уровня Ферми (см. обзор [40]).

Для реальных металлов с почти свободными электронами значение параметра r_s велико (например 2,06 для алюминия), поэтому для расчётов требуются численные методы. Впервые такие методы для собственной энергии и времён жизни были реализованы в GW-приближении Хедином [119] и Лундквистом [120]. Однако в конкретных расчётах для взаимодействующего газа была использована только диэлектрическая функция в ПСФ. Такие

расчёты в принципе подобны расчётам в GW-приближении для реальных кристаллов, описываемым в следующих разделах.

3.3. Первопринципные GW- и T-матричные подходы

3.3.1. Собственная энергия, квазичастичное уравнение и уравнения Хедина. Современные расчёты для динамики одночастичных возбуждений в реальных кристаллах основаны на собственно-энергетическом формализме многочастичной теории [35, 36, 105, 121, 122]. В этом формализме эволюция системы с одним электроном или с одной дыркой, добавленной к системе из N взаимодействующих электронов, описывается одночастичной функцией Грина, определённой как [35, 36]

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = -i\langle N | T\Psi(\mathbf{x}t)\Psi^\dagger(\mathbf{x}'t') | N \rangle. \quad (50)$$

Здесь $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ обозначает пространственные и спиновую координаты, $|N\rangle$ — волновая функция основного состояния системы со взаимодействием между электронами, Ψ^\dagger и Ψ — гейзенберговские операторы рождения и уничтожения электрона, а T — оператор временного упорядочения. При $t > t'$ функция Грина описывает эволюцию системы с электроном, добавленным в момент t' , а при $t < t'$ — эволюцию системы с электроном, удаленным в момент t .

Для функции Грина системы с обычным кулоновским взаимодействием между электронами $V_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ существует формально строгое уравнение движения, включающее двухчастичную функцию Грина [35, 36, 105], однако решение этого уравнения в настоящее время невозможно. Проблема упрощается при замене двухчастичной функции Грина на собственную энергию. Подробное описание формализма собственной энергии имеется в монографиях [35, 105], поэтому обсуждение в данном разделе ограничено лишь некоторыми моментами, связанными с динамикой релаксации возбуждённых состояний. В частности, было показано, что если система погружена в поле со слабым электростатическим потенциалом $\phi(\mathbf{x}, t)$, то *точно* уравнение движения для функции Грина можно представить в виде

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{x}) - V(\mathbf{x}, t) \right] G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') - \int d\mathbf{x}'' dt'' \Sigma(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') G(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (51)$$

Здесь $h(\mathbf{x})$ — кинетическая энергия квазичастицы, т.е. электрона или дырки, $\Sigma(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'')$ — собственная энергия квазичастицы, а $V(\mathbf{x}, t)$ — полный электростатический потенциал

$$\begin{aligned} V(\mathbf{x}, t) &= \phi(\mathbf{x}, t) + V_H(\mathbf{r}, t), \\ V_H(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{r}' V_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \Psi^\dagger(\mathbf{x}'t) \Psi(\mathbf{x}'t) | N \rangle = \\ &= \int d\mathbf{r}' V_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (52)$$

V_H в уравнении (52) — электростатический потенциал Хартри, зависящий от электронной плотности ρ . Уравнение (51) эквивалентно хорошо известному уравнению

Дайсона [122]

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') + \\ &+ G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') \Sigma(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'''t''') G(\mathbf{x}'''t''', \mathbf{x}'t'), \end{aligned} \quad (53)$$

в котором G_0 — функция Грина для системы без взаимодействия между электронами, т.е. с нулевой собственной энергией. Подразумевается, что по повторяющимся переменным ведётся интегрирование.

В отсутствие внешнего поля ϕ , т.е. когда свойства системы зависят от $t - t'$, а не от конкретных значений t и t' , уравнение (51) в результате временного фурье-преобразования приводится к виду

$$\begin{aligned} [\omega - h(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x})] G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) - \\ - \int d\mathbf{x}'' \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'', \omega) G(\mathbf{x}'', \mathbf{x}', \omega) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (54)$$

Общий подход к расчёту функции Грина заключается в использовании спектрального представления

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \sum_k \frac{\psi_k(\mathbf{x}, \omega) \psi_k^*(\mathbf{x}', \omega)}{\omega - E_k(\omega)}, \quad (55)$$

где ψ_k — волновые функции квазичастичных состояний. Можно доказать, что они удовлетворяют квазичастичному уравнению

$$\begin{aligned} [E_k(\omega) - h(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x})] \psi_k(\mathbf{x}, \omega) - \\ - \int d\mathbf{x}' \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \psi_k(\mathbf{x}', \omega) = 0. \end{aligned} \quad (56)$$

Собственные значения этого уравнения, квазичастичные энергии, являются комплексными, $E_k = \text{Re } E_k + i \text{Im } E_k$. Из разложения (55) следует, что мнимая часть G (спектральная функция) состоит из набора лоренцевых пиков с максимумами при частотах $\omega_k = \text{Re } E_k$ и шириной на полувысоте, равной $\Gamma_k = 2 \text{Im } E_k$. В многочастичной теории доказывается, что для электронной функции Грина эти пики точно соответствуют энергиям возбуждённых состояний $(N + 1)$ -электронной системы (с одним добавленным электроном), а для дырочной функции Грина — энергиям возбуждённых состояний $(N - 1)$ -электронной системы (т.е. с одной дыркой). Доказывается также, что временная эволюция функции Грина при энергии $\omega = E_k$ следует закону $\exp(-\Gamma_k t)$, т.е. если уравнение (56) решено, то получена скорость затухания возбуждённого состояния Γ_k и время жизни $\tau_k = 1/\Gamma_k$.

Для решения уравнения (56) обычно используются численные методы, основанные на теории функционала электронной плотности (ФЭП) [123]. Методы теории ФЭП позволяют получить одночастичные волновые функции $\psi_{\mathbf{q}, \sigma}$ и собственные значения $\epsilon_{\mathbf{q}, \sigma}$ (\mathbf{q} — волновой вектор) — решения уравнения Кона–Шэма. Оценки времени жизни из уравнения Кона–Шэма невозможны, однако энергии возбуждений часто корректно получаются в рамках теории ФЭП. Поэтому принимается, что волновые функции Кона–Шэма $\psi_{\mathbf{q}, \sigma}$ являются хорошим приближением к квазичастичным волновым функциям ψ_k , а квазичастичные энергии отличаются от кон-шэмовских лишь на малые поправки, определяемые собственной энергией. Замещая ψ_k на $\psi_{\mathbf{q}, \sigma}$, переопределяя собственную энергию как $\Delta\Sigma_\sigma(\omega) = \Sigma_\sigma(\omega) - V_\sigma^{xc}$ и вычисляя средние по состояниям $\psi_{\mathbf{q}, \sigma}$, в отсутствие смешива-

ния спинов квазичастичное уравнение можно представить в виде

$$E_{q,\sigma}(\omega) = e_{q,\sigma} + \Delta\Sigma_{q,\sigma}(\omega), \quad (57)$$

где $\Delta\Sigma_{q,\sigma}(\omega) = \langle \psi_{q,\sigma} | \Delta\Sigma_{\sigma}(\omega) | \psi_{q,\sigma} \rangle$. В реальных расчетах часто полагается, что $\omega = e_{q,\sigma}$; в этом суть так называемого приближения "на энергетической поверхности" [117, 124, 125]. Другой путь — это сохранить лишь линейную часть зависимости собственной энергии от частоты ω около энергии $e_{q,\sigma}$. В этом приближении собственно-энергетические поправки к энергиям Кона–Шэма имеют вид

$$\Delta e_{q,\sigma} \equiv E_{q,\sigma} - e_{q,\sigma} = Z_{q,\sigma} \Delta\Sigma_{q,\sigma}(e_{q,\sigma}), \quad (58)$$

где

$$Z_{q,\sigma} = \left[1 - \frac{\partial \Delta\Sigma_{q,\sigma}(\omega)}{\partial \omega} \right]_{\omega=e_{q,\sigma}}^{-1} \quad (59)$$

— ренормализационный фактор функции Грина. Расчеты Лундквиста для газа взаимодействующих электронов [120] в довольно широком диапазоне значений параметра r_s (2–5) и энергии ($\pm 1,5$ Хартри по отношению к E_F) показали, что Z — медленно меняющаяся с импульсом комплексная функция, у которой реальная часть близка к 0,7. Мнимая часть Z много меньше реальной, поэтому ею обычно пренебрегают. Ниже данное приближение именуется приближением "вычисляемого Z ". Если предположить, что $Z = 1$, то получается приближение "на энергетической поверхности". Наконец, скорость затухания квазичастичного состояния, электронного или дырочного, вычисляется как

$$\frac{1}{\tau_{q\sigma}} = 2|\text{Im} \Delta e_{q,\sigma}|. \quad (60)$$

Поскольку приближение "вычисляемого Z " является математически более корректным, можно предположить, что времена жизни, вычисляемые в этом приближении, должны быть более точными. Однако конкретные расчёты для ряда металлов, обсуждаемые в разделе 4, этого не подтверждают.

Поскольку функция Грина G в соответствии с уравнением (55) определяется квазичастичными энергиями, а сами квазичастичные энергии зависят от собственной энергии Σ , величины G и Σ должны быть самосогласованными. Формально точная система уравнений, в принципе позволяющая получить самосогласованное решение для G и Σ , была получена Хедином [36]. Вывод этих уравнений [36, 37, 122] основан на анализе реакции системы на слабое внешнее поле $\phi(\mathbf{x}, t)$. Ниже используются сокращения вида $(1) = (\mathbf{x}_1, t_1) = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$. В уравнениях Хедина собственная энергия представлена в виде ряда по динамическому экранированному потенциалу электрон-электронного взаимодействия, определенному как

$$W(12) = \int v_C(13) \epsilon^{-1}(32) d(3). \quad (61)$$

Здесь $v_C(13) = V_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \delta(t_1 - t_3)$ — обычный кулоновский потенциал. Обратная диэлектрическая функция ϵ^{-1} — это обобщение классической диэлектрической

функции. Она описывает реакцию полного внутреннего поля $V = \phi + V_H$ на малое приложенное внешнее поле ϕ , выраженную в виде функциональной производной

$$\epsilon^{-1}(12) = \frac{\delta V(1)}{\delta \phi(2)} = \delta(1-2) + \int d(3) v_C(13) \frac{\delta \rho(3)}{\delta \phi(2)}. \quad (62)$$

Вторая часть этого уравнения следует из уравнения (52). В уравнении (62) присутствует так называемая функция отклика

$$R(12) = \frac{\delta \rho(1)}{\delta \phi(2)}, \quad (63)$$

которая описывает реакцию электронной плотности на приложенное *внешнее* поле. Ещё одна величина, используемая в уравнениях Хедина — это неприводимая поляризационная функция, связанная с ϵ соотношением

$$\epsilon(12) = \delta(1-2) - \int d(3) v_C(13) P(32). \quad (64)$$

Она представляет изменение электронной плотности при изменении *полного* поля ($\phi + V_H$):

$$P(12) = \frac{\delta \rho(1)}{\delta V(2)}. \quad (65)$$

Из уравнений (52), (62) и (65) прямо следует связь между R и P :

$$\begin{aligned} R(12) &= \int d(3) P(13) \epsilon^{-1}(32) = \\ &= P(12) + \int d(3) d(4) P(13) v_C(34) R(42). \end{aligned} \quad (66)$$

Введение поляризации позволяет представить экранированный потенциал как

$$W(12) = v_C(12) + \int d(3) d(4) W(13) P(34) v_C(42) \quad (67)$$

или как

$$W(12) = v_C(12) + \int d(3) d(4) v_C(13) R(34) v_C(42). \quad (68)$$

И, наконец, в подходе Хедина вводится вершинная функция

$$\Gamma(12; 3) = -\frac{\delta G^{-1}(12)}{\delta V(3)}. \quad (69)$$

При данных обозначениях уравнения Хедина имеют вид

$$\Sigma(12) = i \int d(3) d(4) W(13) G(14) \Gamma(42; 3), \quad (70)$$

$$W(12) = v_C(12) + \int d(3) d(4) W(13) P(34) v_C(42), \quad (71)$$

$$P(12) = -i \int d(3) d(4) G(23) G(42) \Gamma(34; 1), \quad (72)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(12; 3) &= \delta(12) \delta(13) + \int d(4) d(5) d(6) d(7) \frac{\delta \Sigma(12)}{\delta G(45)} \times \\ &\times G(46) G(75) \Gamma(67; 3). \end{aligned} \quad (73)$$

Уравнения Хедина крайне сложны; их точное решение невозможно даже для свободного электронного газа. Вместо этого их можно использовать для того, чтобы генерировать ряды, представляющие разложения Σ , P , G по степеням экранированного потенциала W . Систематическая процедура для таких построений описана в учебнике [122]. После этого можно удалить предположительно малые члены рядов (или просуммировать ряды, поддающиеся суммированию) и решить уравнения.

Следует отметить общий характер уравнений Хедина. Поскольку собственная энергия зависит от двух спиновых координат, уравнения в принципе применимы к немагнитным и магнитным системам, к системам без смешивания и со смешиванием спиновых координат. В работе [126] аналогичные уравнения были получены в формализме функций Грина – Мацубары, т.е. для случая конечных температур. В работе [127] был предложен способ включения в уравнения Хедина спин-орбитального взаимодействия.

3.3.2. GW-приближение. Если в качестве начального приближения для расчетов вершинной функции Γ взять $\Sigma = 0$, то получаем $\Gamma(12; 3) = \delta(12)\delta(13)$. Это значительно упрощает уравнения Хедина: они приобретают вид

$$\Sigma(12) = iW(12)G(12), \quad (74)$$

$$W(12) = v_C(12) + \int d(3)d(4)W(13)P(34)v_C(42), \quad (75)$$

$$P(12) = -iG(12)G(21). \quad (76)$$

В совокупности с уравнениями (62)–(68) эти уравнения представляют так называемый GW-метод, достаточно простой для программирования и конкретных расчетов. Собственная энергия в GW-методе содержит только экранированный потенциал в первом порядке; члены более высокого порядка по W опущены. Обычно собственная энергия в приближении GW интерпретируется как энергия взаимодействия квазичастицы, электрона или дырки, с полем поляризации, производимым этой же квазичастицей. Она характеризуется диаграммой Фейнмана, представленной на рис. 8. Чтобы провести конкретные вычисления, для всех величин метода делают

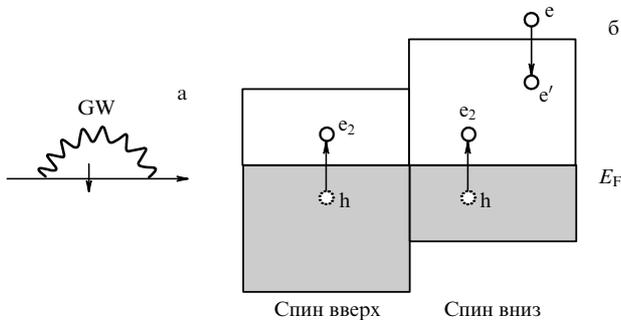


Рис. 8. (а) Диаграмма Фейнмана для собственной энергии в методе GW. Прямая линия представляет функцию Грина, а волнистая — экранированный потенциал. (б) Схематическое представление электронных переходов, учитываемых в расчетах времени жизни по методу GW. $e \rightarrow e'$ обозначает процесс затухания возбуждений первичных электронов, $h \rightarrow e_2$ — процесс возбуждения вторичных электронно-дырочных пар в двух спиновых каналах (см. текст).

фурье-преобразование от временных координат к частоте, а величины, зависящие от пространственных координат, разлагают по полным наборам базисных орбиталей. Поскольку точный экранированный потенциал неизвестен, то поляризацию, а затем ϵ и W обычно вычисляют исходя из функции Грина без взаимодействия G_0 . Это эквивалентно приближению случайных фаз, в котором

$$P_0(12) = -iG_0(12)G_0(21). \quad (77)$$

Функцию Грина G_0 можно построить, используя уравнение (55) и подставив в него волновые функции и энергии, получаемые из теории ФЭП. Полученный таким образом вариант метода GW обычно обозначается как G_0W_0 .

Мы опускаем обсуждение различных вариантов улучшения GW-метода путём вычисления вершинных поправок Γ , опираясь на теорию ФЭП, т.е. переходом от GW-метода к GWГ-методу. Обзор данных работ был сделан в [37–39]. Результаты расчетов в приближении GWГ в целом противоречивы. GWГ-подход был использован в основном для коррекции зон, получаемых методами теории ФЭП. Некоторые улучшения в энергиях зон в GWГ-методе по сравнению с результатами GW-расчетов были зафиксированы для Li, Na, Al в работе [128], для алмаза, Si, Ge — в работе [129]. Однако для величины запрещенной щели GWГ-метод даёт значения или очень близкие к G_0W_0 -результатам (Al, работа [130]) или хуже, чем в приближении G_0W_0 (алмаз, Si, Ge, LiCl, работа [129]). В работе [131] было показано, что влияние вершинных поправок на времена жизни в Cu, Ag, Au очень мало, однако неясно, достаточна ли точность расчета Γ -поправок, основанного на теории ФЭП.

Между тем, анализ основных выражений метода GW в частотном представлении позволяет сопоставить его с теорией рассеяния, выявить физические процессы, игнорируемые в GW-методе, и наметить пути его улучшения. Собственная энергия в данном методе диагональна по спину и может быть представлена в виде

$$\Sigma_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega'). \quad (78)$$

Разлагая собственную энергию и все связанные с ней величины (P , R , ϵ , ϵ^{-1}) в ряд по некоторому полному базису блоховских функций B_{ki} , можно вычислить ожидаемую величину $\text{Im} \Sigma_{\mathbf{q}, n, \sigma}(\omega) = \langle \psi_{\mathbf{q}, n, \sigma} | \Sigma_\sigma(\omega) | \psi_{\mathbf{q}, n, \sigma} \rangle$, $\omega \simeq e_{\mathbf{q}, n, \sigma}$, которая определяет время жизни квазичастицы в состоянии $\psi_{\mathbf{q}, n, \sigma}$. Для электронных возбуждений ($\omega > E_F$) она равна

$$\begin{aligned} \text{Im} \Sigma_{\mathbf{q}, n, \sigma}(\omega) = & - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n'}^{\text{occ}} \sum_{i, j} \text{Im} W_{i, j}(\mathbf{k}, \omega - e_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, n', \sigma}) \times \\ & \times \langle \psi_{\mathbf{q}, n, \sigma} | \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, n', \sigma} | B_{ki} \rangle \langle B_{kj} | \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, n', \sigma} | \psi_{\mathbf{q}, n, \sigma} \rangle \times \\ & \times \Theta(\omega - e_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, n', \sigma}). \end{aligned} \quad (79)$$

Поляризационная матрица в ПСФ в базисе блоховских функций равна

$$\begin{aligned} P_{i, j}^0(\mathbf{q}, \omega) = & \sum_{\sigma, t, \mathbf{k}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{n'}^{\text{unocc}} \frac{1}{i\omega - e_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n', \sigma} + e_{\mathbf{k}, n, \sigma} + i\delta} \times \\ & \times \langle B_{\mathbf{q}, i} | \psi_{\mathbf{k}, n, \sigma} | \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n', \sigma} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n', \sigma} | \psi_{\mathbf{k}, n, \sigma} | B_{\mathbf{q}, j} \rangle, \end{aligned} \quad (80)$$

где $t = 1, -1$. Прочие уравнения метода (в матричных обозначениях) принимают вид

$$\mathbf{R}(\omega) = \mathbf{P}^0(\omega) + \mathbf{P}^0(\omega)\mathbf{v}_C\mathbf{R}(\omega), \quad (81)$$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \mathbf{v}_C\mathbf{P}^0(\omega), \quad (82)$$

$$\epsilon^{-1}(\omega) = 1 + \mathbf{v}_C\mathbf{R}(\omega), \quad (83)$$

$$\mathbf{W} = \epsilon^{-1}(\omega)\mathbf{v}_C. \quad (84)$$

Отсюда для экранированного взаимодействия следует

$$\begin{aligned} \text{Im } \mathbf{W}(\omega) &= \mathbf{v}_C \text{Im } \mathbf{R}(\omega)\mathbf{v}_C = \\ &= \mathbf{v}_C \text{Im} [1 - \mathbf{P}^0(\omega)\mathbf{v}_C]^{-1} \mathbf{P}^0(\omega)\mathbf{v}_C. \end{aligned} \quad (85)$$

В приближении "на энергетической поверхности" $\omega = e_{q,l,\sigma}$. Полюсы функции $[1 - \mathbf{P}\mathbf{V}]^{-1}$ определяют энергии плазмонов. Обычно эти энергии значительно выше, чем максимальные энергии изучаемых квазичастиц, ~ 3 эВ в методе 2ФФС-ВР. Только в MgB_2 они около 2 эВ [132] и в серебре около 3,8 эВ [133]. Следовательно, в расчётах времён жизни при малых энергиях можно пренебречь плазмонными полюсами и считать, что затухание возбуждений сопровождается только возбуждением вторичных электронно-дырочных пар с энергиями, соответствующими нулям знаменателей в выражении (80). В таком приближении

$$\text{Im } \mathbf{W}(\omega) = \mathbf{v}_C \text{Im } \mathbf{P}^0(\omega)\mathbf{v}_C. \quad (86)$$

Применяя к выражению (79) приближение единого матричного элемента, включающего произведение матричного элемента $W_{ij} = W_{00}\delta_{0j}\delta_{0i}$ и интегралов вида $\langle \psi\psi|B \rangle$, т.е. приближение случайного \mathbf{k} , можно прийти к уравнению для скорости затухания состояния, подобному уравнению (33) при нулевой температуре. Хорошее соответствие между временами жизни, вычисленными методом G_0W_0 и методами теории рассеяния, было продемонстрировано в работах [110, 111].

Таким образом, согласно GW -приближению процесс затухания возбуждений первичных электронов сопровождается процессом возбуждения вторичных электронно-дырочных пар в обоих спиновых каналах (см. рис. 8). Энергия и импульс, теряемые первичным электроном, переносятся ко вторичным квазичастицам. При этом игнорируется возможность взаимодействия между первичным электроном и вторичными квазичастицами. Однако она может быть важной для ферромагнетиков, в которых взаимодействующие электроны и дырки из разных спиновых каналов могут образовывать спиновые волны. Это ограничение обходится в методе $GW+T$, описываемом в следующем разделе.

3.3.3. Приближение Т-матрицы. Концепция Т-матрицы была введена как средство описания эволюции системы, включающей две взаимодействующие квазичастицы [134]. Т-матрица входит в интегральные уравнения, описывающие эволюцию двухчастичного пропагатора [104, 121, 135, 136]. Существует тесная связь между Т-матрицей и собственной энергией, следующая из уравнений Хедина. А именно, при подстановке Т-матрицы вместо экранированного потенциала в собственную энергию квазичастицы, вычисляемой в GW -приближении, получается новая собственная энергия, соответствующая эволюции квазичастицы, сопровождаемой

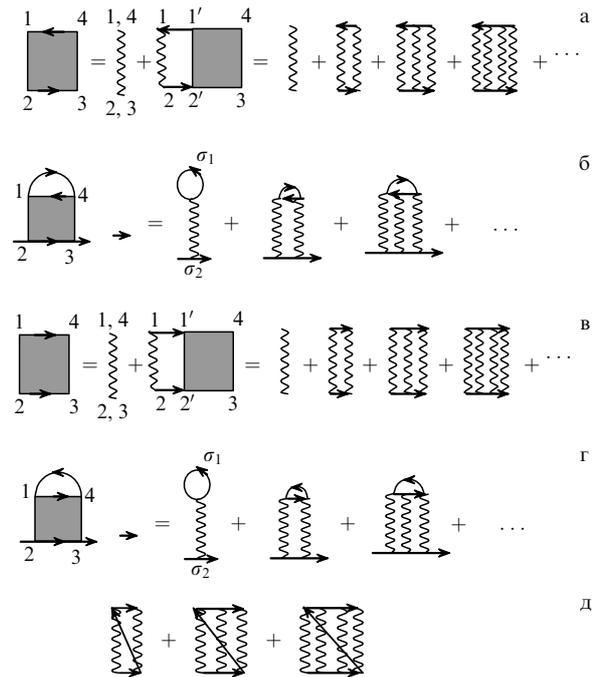


Рис. 9. (а) Диаграмма Фейнмана для уравнения Бете–Солпитера при взаимодействии между электроном и дыркой. (б) Диаграмма для прямого члена собственной энергии в методе Т-матрицы при электронно-дырочном взаимодействии. (в) Диаграмма для уравнения Бете–Солпитера при электрон-электронном взаимодействии. (г) Диаграмма для прямого члена собственной энергии при электрон-электронном взаимодействии. (д) Диаграмма для обменного члена собственной энергии. Стрелки обозначают функции Грина, а зигзаги — экранированное взаимодействие.

эмиссией бозонов. Для немагнитных систем такими бозонами могут быть экситоны, а для магнитных систем — магноны. Если взаимодействие, описываемое Т-матрицей, недостаточно сильно, чтобы обеспечить эмиссию бозонов с большим временем жизни, оно, тем не менее, может заметно изменить спектральные свойства и динамику электронов.

Динамика электронов в ферромагнетиках, сопровождаемая генерацией спиновых волн, на полуэмпирическом уровне изучалась в работах [98, 137, 138]. Влияние Т-матрицы на спектральные свойства никеля изучалось в работе [139]. Позднее была развита первопринципная версия теории Т-матрицы, которая была приложена к расчетам магнонов в Fe и Ni [126, 140] и плазмонного сателлита в Ni [45]. Более полный первопринципный вариант теории, адаптированный к изучению динамики электронов, был опубликован в работе [47].

В теории эволюции двух взаимодействующих квазичастиц Т-матрица определяется как решение уравнения Бете–Солпитера

$$\begin{aligned} T_{\sigma_1, \sigma_2}(1, 2|3, 4) &= W(1, 2)\delta(1-3)\delta(2-4) + \\ &+ W(1, 2) \int d(1')d(2')K_{\sigma_1, \sigma_2}(1, 2|1', 2')T_{\sigma_1, \sigma_2}(1', 2'|3, 4) \end{aligned} \quad (87)$$

(в этом разделе используются сокращения вида $(\mathbf{r}_1, t_1) = 1$). Соответствующие диаграммы Фейнмана для случая со взаимодействием электрона и дырки показаны на рис. 9а. Ядро K интегрального уравнения

(87) — это электронно-дырочный пропагатор для невзаимодействующих частиц, т.е. произведение электронной и дырочной функций Грина:

$$K_{\sigma_1, \sigma_2}^{\text{ch}}(1, 2|1', 2') = iG_{\sigma_1}(1, 1')G_{\sigma_2}(2', 2). \quad (88)$$

При подстановке Т-матрицы вместо экранированного взаимодействия в выражение для собственной энергии в приближении GW получается прямой Т-матричный член собственной энергии для взаимодействия электрон–дырка, диаграмма которого для электронного возбуждения показана на рис. 9б. Интерпретация этого члена состоит в том, что квазичастица теряет часть своей энергии и импульса, которые передаются генерируемой электронно-дырочной паре (стонеровской паре или спиновой волне, если электрон и дырка имеют разные проекции спина). Второй тип ядра — это ядро электрон-электронного взаимодействия, т.е. произведение двух электронных функций Грина:

$$K_{\sigma_1, \sigma_2}^{\text{ee}}(1, 2|1', 2') = iG_{\sigma_1}(1', 1)G_{\sigma_2}(2', 2). \quad (89)$$

Соответствующие этому пропагатору диаграммы Т-матрицы и собственной энергии приведены на рис. 9в. В отличие от электронно-дырочного взаимодействия, для электрон-электронного взаимодействия возникают два типа собственной энергии. Первый тип, прямой, показан на рис. 9г и аналогичен прямому электронно-дырочному. Второй тип, обменный, возникает при обмене точек 3 и 4 в диаграмме для прямого члена (рис. 9д). Подобные диаграммы также присутствуют в рядах для собственной энергии, следующих из уравнения Хедина. Далее обсуждаются собственные энергии только электронов; дополнительный материал по дыркам содержится в работе [47]. Есть существенная разница между собственной энергией прямого электронно-дырочного или электрон-электронного взаимодействия и собственной энергией обменного взаимодействия. В прямом члене спиновая координата σ_2 релаксирующего электрона может быть равной или противоположной спиновой координате σ_1 электрона или дырки в поляризационной петле. Таким образом, прямой Т-матричный член описывает электрон-электронное и электронно-дырочное взаимодействие между квазичастицами с одинаковым или противоположным спином. Обменный член действует только между электронами с одним и тем же спином, по аналогии с обычным методом Хартри–Фока.

Явные выражения для собственной энергии получаются по обычным правилам Фейнмана [122, 105]. Для электрон-электронного взаимодействия прямой член собственной энергии представлен формулой [45]

$$\Sigma_{\sigma_2}^d(4, 2) = -i \sum_{\sigma_1} \int d1 d3 G_{\sigma_1}(1, 3) T_{\sigma_2, \sigma_1}(1, 2|3, 4), \quad (90)$$

а обменный — как

$$\Sigma_{\sigma_2}^x(4, 2) = i \int d1 d3 G_{\sigma_2}(1, 3) T_{\sigma_2, \sigma_2}(1, 2|4, 3). \quad (91)$$

Для электронно-дырочного взаимодействия функция Грина в уравнении (90) заменяется на функцию $G_{\sigma_1}(3, 1)$.

При низкой энергии возбуждения можно принять для W в уравнении (87) статическое приближение $W(1, 2) =$

$= W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$. В общем случае фурье-образ экранированного потенциала зависит от частоты, $W(\omega)$, тогда как в статическом приближении $\omega = 0$. В расчётах Т-матрицы и собственной энергии можно также принять локальное приближение, т.е. предположить, что в уравнениях (87), (90) и (91) $1 = 2$, $1' = 2'$ и $3 = 4$. Это приближение, предложенное в работе [140], является хорошим по крайней мере для переходных металлов, что подтверждается успешными расчётами дисперсии магнов в железе и никеле. При таком приближении ядра превращаются в функции, подобные поляризации, например, $K_{\sigma_1, \sigma_2}^{\text{ch}}(1, 1') = iG_{\sigma_1}(1, 1')G_{\sigma_2}(1', 1)$; они зависят только от двух координат, что приводит к значительному упрощению расчетов. Кроме того, в данном приближении обменная собственная энергия $\Sigma_{\sigma_2}^x$ сокращается с частью прямой собственной энергии $\Sigma_{\sigma_2}^d$ с той же спиновой координатой, что также ведет к упрощению расчётов.

Фурье-образ для уравнения Бете–Солпитера имеет вид

$$T_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) + W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) \int d\mathbf{r}_1' K_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1', \omega) T_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2, \omega), \quad (92)$$

где 0 означает, что принято статическое приближение $\omega = 0$. Явные выражения для фурье-образов ядер и мнимой части собственной энергии приведены в работах [45, 140, 47]. При разложении всех величин в ряд по функциям некоторого полного базиса получаются выражения для средней Т-матричной части собственной энергии, т.е. для вклада Т-матрицы в скорость затухания возбужденного состояния [47]. В соответствии с уравнением (92) Т-матрица в полном базисе выражается как

$$\mathbf{T}_{\sigma_1, \sigma_2}(\omega) = [1 - \mathbf{W}K_{\sigma_1, \sigma_2}(\omega)]^{-1} \mathbf{W}. \quad (93)$$

Если ввести восприимчивости как величины, определяемые матрицами

$$\mathbf{R}_{\sigma_1, \sigma_2} = \mathbf{K}_{\sigma_1, \sigma_2} [1 - \mathbf{W}K_{\sigma_1, \sigma_2}^{-1}]^{-1}, \quad (94)$$

то для мнимой части будет справедливо выражение

$$\text{Im } \mathbf{T}_{\sigma_1, \sigma_2}(\omega) = \mathbf{W} \text{Im } \mathbf{R}_{\sigma_1, \sigma_2}(\omega) \mathbf{W}, \quad (95)$$

по аналогии с уравнением (86). Если матрицы аппроксимировать их главными элементами, то

$$\text{Im } R_{\sigma_1, \sigma_2} = \frac{\text{Im } K_{\sigma_1, \sigma_2}}{(1 - W \text{Re } K_{\sigma_1, \sigma_2})^2 + (W \text{Im } K_{\sigma_1, \sigma_2})^2}, \quad (96)$$

т.е. вклады Т-матрицы в собственную энергию определяются продольными $R_{\sigma, \sigma}$ и поперечными $R_{\sigma, -\sigma}$ восприимчивостями. Для парамагнитных кристаллов эти восприимчивости одинаковы.

Из уравнения (96) следует, что восприимчивости имеют два типа полюсов. Полюсы функции $\text{Im } K_{\sigma_1, \sigma_2}$ соответствуют образованию электронно-дырочных пар с дыркой в спиновом канале σ_2 и электроном со спином σ_1 (стонеровские пары при $\sigma_1 \neq \sigma_2$). Существенным преимуществом Т-матричного подхода по сравнению с GW-подходом является учет также полюсов функции $[1 - \mathbf{W}K]^{-1}$, которые могут быть важными для низких

энергий. Это, например, случай ферромагнитных металлов, для которых функция $\text{Im } R_{-1/2,1/2}$ является спектральной функцией возбуждения спиновых волн. Как будет показано в разделе 4.5, на энергиях магнонов, т.е. около 0,5 эВ, вклад Т-матрицы в собственную энергию больше, чем вклад GW-члена. Будет также показано, что Т-матричный член с электронно-дырочным взаимодействием, хотя и менее важный, чем GW-член, обеспечивает заметный вклад в скорость затухания электронных возбуждений в парамагнитных металлах Ta, Mo, Rh, приводя к лучшему согласию с экспериментом. Важным оказывается и Т-матричный вклад во время жизни электронов в итербии [50, 66].

3.3.4. GW + Т-приближение. Метод GW+Т является альтернативным по отношению к вышеупомянутому GWТ-подходу методом включения в собственную энергию высших по W членов. Вероятно, впервые идея объединить GW- и Т-матричный подходы была опубликована Маганом [141]. Он привлек внимание к тому обстоятельству, что просто сложить GW- и Т-матричную собственную энергию было бы некорректно. Действительно, составляя ряд собственно-энергетических диаграмм, соответствующих уравнениям Хедина, например, по алгоритму, предложенному Инксоном [122], легко понять, что Т-матричный член первого порядка по W в уравнениях Хедина отсутствует. Также отсутствует член второго порядка, содержащий поляризационную петлю (так называемый член двойного счета, ниже обозначенный как $D(P)$). В упрощенных обозначениях этот член имеет вид $GWPI$. Проводя расчёты времён жизни со статическим экранированным потенциалом, можно пренебречь хартри-подобным членом собственной энергии первого порядка, так как этот член не имеет мнимой части. Тогда простейшим путём расчётов было бы отдельно вычислить член $D(P)$ и вычесть его из собственной энергии $\Sigma^{GW} + \Sigma^T$. Другой подход, предложенный Маганом в [141] и впервые реализованный в [68], — это проводить суммирование Т-матричных членов, начиная с члена, пропорционального W^3 . Проблемы в расчёте члена $D(P)$ были выявлены в первых расчётах собственной энергии и спектральной функции никеля [45]. Было показано, что такой путь ликвидации двойного счёта приводит к тому, что для некоторых энергий спектральная функция оказывается отрицательной, что не имеет физического смысла. Последующие расчёты показали, что при такой трактовке двойного счёта нефизические результаты могут появиться и для времени жизни [47]: когда Т-матричные члены малы, например, для палладия, такой способ коррекции двойного счёта приводит к повышению времени жизни.

Более корректный способ компенсации двойного счета был предложен в работе [45]. Было показано, что собственная энергия в методе GW содержит член, подобный $D(P)$, но вместо поляризационной функции он определяется функцией отклика; ниже он именуется $D(R)$. Этот член компенсирует двойной счёт в GW-части и Т-части собственной энергии при учёте электронно-дырочного взаимодействия. Если же включены Т-матричные члены с электрон-электронным взаимодействием, то член второго порядка по W надо скомпенсировать снова. Если учесть, что обменный Т-матричный член сокращается со спин-диагональной частью Т-матричной собственной энергии, то второй член двойного

счета должен быть равен $D(P)/2$. Таким образом, в GW+Т-подходе собственная энергия определяется как $\text{Im } \Sigma^{GW+T} = \text{Im } \Sigma^{GW} + \text{Im } \Sigma^T - \text{Im } \Sigma^{D(R)} - \text{Im } \Sigma^{D(P)/2}$. Обычно электрон-электронный член мал по сравнению с электронно-дырочным, поэтому этот член и $\text{Im } \Sigma^{D(P)/2}$ опускаются. Конкретные формулы для вычисления членов двойного счета приведены в работе [47].

3.4. Базисные функции и программы для расчётов

Конкретные детали компьютерных программ для расчёта характеристик релаксации электронов или дырок в значительной мере определяются типом базисных функций, используемых для представления зонных состояний и многочастичных характеристик твёрдых тел (поляризации, функции отклика и др.). С этой точки зрения следует различать две группы вычислительных методов.

3.4.1. Методы, основанные на разложении в плоские волны.

Были предложены два метода такого типа, оба в рамках GW-приближения. Первый из них был использован Кампильо и др. для расчётов времён жизни электронов в меди и алюминии [117], магнии и бериллии [125], дырок в меди [124, 88], электронов в золоте [142]. Это метод, основанный на псевдопотенциальном зонном методе плоских волн (ППВ). Уравнение Кона–Шэма в нём решается со стандартным обменно-корреляционным потенциалом и электрон-ионным псевдопотенциалом для зонных состояний, раскладываемых по большому числу плоских волн (600–900). Поскольку последующие GW-расчёты при столь длинном базисе (ППВ GW) весьма затруднены, используется так называемое приближение "локального поля". В этом приближении пренебрегают недиагональными элементами диэлектрической матрицы, т.е. элементами $\epsilon_{GG'}$ с неравными волновыми векторами \mathbf{G} и \mathbf{G}' , что позволяет избежать обращения слишком больших матриц. Разумность такого приближения подтверждается сопоставлением с результатами, полученными в базисе линейных "muffin-tin" орбиталей, в которых расчёты без приближения локального поля не представляют проблем. Времена жизни вычисляются в приближении "на энергетической поверхности", т.е. избегая расчётов ренормализационного фактора.

Другая версия GW-метода [143] была разработана для базиса плоских волн на основе формализма функций Грина–Мацубары для конечных температур [105, 121]. В этой версии фурье-образы функции Грина и собственной энергии определяются для мнимых частот, т.е. вместо интегрирования по реальной частоте в уравнении для собственной энергии (78) идёт суммирование по мнимым частотам Мацубары. Практически авторы вычисляют функцию Грина для мнимых частот, скорректированную на эффект собственной энергии, а затем находят её аналитическое продолжение на вещественной оси. Мнимая часть функции Грина на вещественной оси — это спектральная функция возбуждённых состояний. Положение пиков этой функции определяет энергии возбуждённых состояний, а ширины пиков — скорость затухания. Времена жизни для Al и Cu, вычисленные по данной программе [143], находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными, но заметно отличаются от результатов расчётов с помощью других методов (см. разделы 4.1, 4.2).

Главным препятствием для широкого использования методов, основанных на плоских волнах, является большая длина базиса, что затрудняет их применение для объектов с локализованными электронными состояниями. В таких случаях более эффективным может быть применение обсуждаемых в разделе 3.4.2 методов с базисными состояниями, согласованными с эффективным потенциалом в кристалле.

3.4.2. Методы, основанные на разложении в парциальные волны. Парциальные волны — это функции, являющиеся приближёнными решениями уравнений Кона – Шэма для приближённого потенциала в кристалле. Их построение осуществляется довольно сложными процедурами, но в результате достигается ряд преимуществ по сравнению с плосковолновыми методами. Чтобы построить парциальные волны, пространство кристалла подразделяется на muffin-tin-сферы, в которых потенциал считается сферически симметричным, и межсферное пространство, в котором потенциал считается постоянным. Парциальные волны являются решениями уравнения Кона – Шэма внутри muffin-tin-сфер, плавно соединёнными с решениями в межсферном пространстве. Такие решения зависят от энергии и могут быть выбраны разными способами. В частности, можно взять линеаризованное решение, которое является точным в сфере какого-то атома для средней энергии занятых зон и линейно изменяется с отклонением от этой энергии ("голова" орбитали). Если его плавно соединить на сфере с решением в межсферном пространстве, убывающим с расстоянием от центра этой сферы ("хвостом"), и разложить хвост по решениям уравнений Кона – Шэма в других сферах, то получается линейная muffin-tin-орбиталь (ЛМТО) [144]. Если же линеаризованные коншэмовские решения в сферах соединить с плоскими волнами в межсферном пространстве, то получается так называемая линейная присоединённая плоская волна (ЛППВ) [144].

Наиболее быстрые вычисления зонной структуры достигаются при использовании ЛМТО-сильной связи (ЛМТО-СС). Описание весьма остроумных методов построения таких орбиталей содержится в работе [145]. В данной работе показано, что возможен такой выбор межсферного решения, при котором значение хвоста ЛМТО-СС в атомных сферах, ближайших к "головной" сфере, оказывается на порядок меньше значения ЛМТО-СС в головной сфере, а для атомов третьей координационной сферы хвост пренебрежимо мал. При данных атомоподобных орбиталях достаточно точные коншэмовские решения для плотноупакованных структур получаются в минимальном s, p, d, f -наборе базисных орбиталей. Дополнительное ускорение расчётов достигается при использовании приближения атомных сфер, в котором вместо неперекрывающихся muffin-tin-сфер вводят сферы увеличенного объёма, покрывающие весь объём кристалла, и вычисление матричных элементов гамильтониана ведут только по атомным сферам.

Способ построения полного, но очень короткого базисного набора для многочастичных расчётов, основанный на ЛМТО-методе, был предложен в работе Ариасетиавана [146]. Его идея следует из выражений (79), (80) для поляризации: так как матричные элементы поляризации определяются произведениями зонных состояний, то и базис в ЛМТО-подходе следует строить

из произведений ЛМТО. Поскольку просто произведения ЛМТО не являются взаимно ортогональными и могут быть линейно зависимыми, следует построить ортонормированный базис так называемых продукт-орбиталей путём ортогонализации матрицы интегралов перекрытия произведений ЛМТО. После этого линейные зависимости могут быть устранены путём удаления продукт-орбиталей с малыми весами, которые можно оценить по соответствующим собственным значениям матрицы перекрытия. Число полученных таким образом продукт-орбиталей, достаточное для расчётов динамики электронов, составляет 40–50 для атомов с валентными $s-, p-, d$ -орбиталями и 70–100 для атомов с $s-, p-, d-, f$ -орбиталями.

Большинство расчётов для динамики электронов, обсуждаемых в последующих разделах, было выполнено в базисе продукт-орбиталей. Это ЛМТО-СС GW-расчёты для времён жизни возбуждённых электронов в Cu, Ag, Au [147], в Nb, Mo, Rh, Pd, Ag [111], в Nb и Al [110]. Результаты ЛМТО-СС GW+T-расчётов были опубликованы для времени жизни электронов в Fe и Ni [46, 148], в Pd, Ta, Al [47], в V, Nb, Ta, Mo, W, Rh, Ir [149], для длины свободного пробега электронов в Fe, Ni, Pt, Au [48]. Были также сделаны ЛМТО-СС GW-расчёты с учётом спин-орбитального взаимодействия для времени и длины деполяризации спина в Al, Cu, Au, Nb, Ta [127].

Расчёты в базисе продукт-орбиталей являются наиболее быстрыми и достаточно точными для плотноупакованных структур или структур, которые можно искусственно сделать плотноупакованными путём введения в междоузлия дополнительных атомных сфер с базисом, но без атомного ядра (экстрасфер). Однако для многих структур, например слоёвых, это невозможно, и тогда требуются более сложные методы. Один из таких методов, основанных на полнопотенциальном зонном методе ЛМТО (ПП-ЛМТО), был разработан М. ван Шильфгаарде и др. [150, 151]. В отличие от метода ЛМТО-СС, метод ПП-ЛМТО основан на геометрии потенциала с неперекрывающимися muffin-tin-сферами. Принимаемые в нём базисные функции имеют большую пространственную протяжённость; способ их построения и методы вычисления матричных элементов гамильтониана в таком базисе описаны в работе [151]. Для увеличения точности расчётов могут вводиться "плавающие" орбитали с центрами в экстрасферах и "локальные орбитали" с центрами в реальных атомах. Уравнение Кона – Шэма в методе ПП-ЛМТО решается для полного потенциала, а не потенциала, сферически симметричного в атомных сферах, как в методе ЛМТО-СС.

Многочастичный метод, реализованный на основе зонного метода ПП-ЛМТО, является самосогласованным GW-методом. Как и в методе ЛМТО-СС GW, в методе ПП-ЛМТО GW используются продукт-орбитали, локализованные внутри атомных сфер, но базис расширен путём добавления плоских волн, необходимых для расчёта межсферных частей матричных элементов (см. детали в [151]). В конечном счёте, авторы пришли к методу, который работает медленнее, чем GW-метод на основе орбиталей ЛМТО-СС, но имеет более широкую сферу применения и не содержит никаких дополнительных приближений, кроме самого GW-приближения. Метод был широко использован для расчёта зонных структур с собственно-энергетическими поправками [151], но имеются лишь два примера применения метода

к динамике затухания возбуждений: работа [152] для дырок в Cu и Au и работа [153] для дырок в Ag.

В работе [154] была разработана также версия метода GW в базе ЛППВ парциальных волн (ЛППВ GW). Она была использована в расчёте времён жизни для Al, Cu, Au и Pd. Результаты расчётов сопоставляются с результатами ЛМТО-СС GW-расчётов в разделе 4.1.

4. Некоторые конкретные результаты исследований фемтосекундной динамики электронов в металлах

4.1. Динамика электронов в алюминии

Зонная структура алюминия хорошо известна (см., например, [155]). Он имеет относительно низкую плотность состояний, которая весьма близка к плотности состояний в свободном электронном газе при значении параметра электронной плотности $r_s = 2,06$, которое следует из его кристаллической структуры. Поэтому алюминий — хороший объект для проверки теории динамики возбуждённых состояний. Времена релаксации возбуждённых электронов в алюминии впервые были определены методом 2ФФС-ВР в работе [156]. Недавно были проведены новые измерения времён релаксации; при этом вклады каскадных электронов, транспорта и рассеяния на фонах были исключены [81]. При энергии выше 1,2 эВ результаты работы [81] почти совпадают с предыдущими данными [156], поэтому при такой энергии результаты Бауэра и др. [156] можно считать подтверждёнными и относящимися к релаксации за счёт только электрон-электронного рассеяния. Расхождения между данными указанных работ при энергии ниже 1,2 эВ автор работы [81] относит к проблемам с вакуумом в экспериментах Бауэра и др. [156].

Первые расчёты времён жизни возбуждённых электронов были выполнены в работах [146, 157] методом GW в формализме функций Грина–Мацубары. Их результаты значительно отклоняются от результатов более поздних и более корректных расчётов, поэтому далее они не обсуждаются. Более полные расчёты времён жизни, с усреднением по направлениям импульса для каждой избыточной энергии электрона, были выполнены методом ППВ GW в работе [125]. Затем последовали расчёты методом GW в базе ЛМТО-СС [110] и ЛППВ [154]. Собственно-энергетические члены высокого порядка по W были включены в расчёты методом GW+T [47].

Результаты измерений и первопринципных расчётов времени жизни в алюминии показаны на рис. 10. Усреднённые по волновому вектору времена жизни, вычисленные в плосковолновом базисе, практически совпадают с данными, полученными в базе ЛМТО-СС и в теории взаимодействующего свободного электронного газа (ВСЭГ). Кроме того, эти данные весьма близки к результатам расчётов в модели случайного k [110]. Времена жизни, вычисленные в базе ЛППВ, несколько выше, но при возрастании энергии возбуждённого электрона показывают очень похожую тенденцию. Однако все расчёты (проведенные в рамках G_0W_0 -версии метода, т.е. с применением приближения случайных фаз и функции Грина, нескорректированной на собственную энергию) дают времена жизни заметно большие, чем и старые, и новые эксперименты.

Заметное улучшение первопринципных результатов достигается при включении в собственную энергию членов высших порядков по экранированному потенциалу в рамках GW+T-подхода. После включения T-матричных членов с электронно-дырочным взаимодействием расчётные времена жизни становятся только на 20–30% выше экспериментальных. После включения

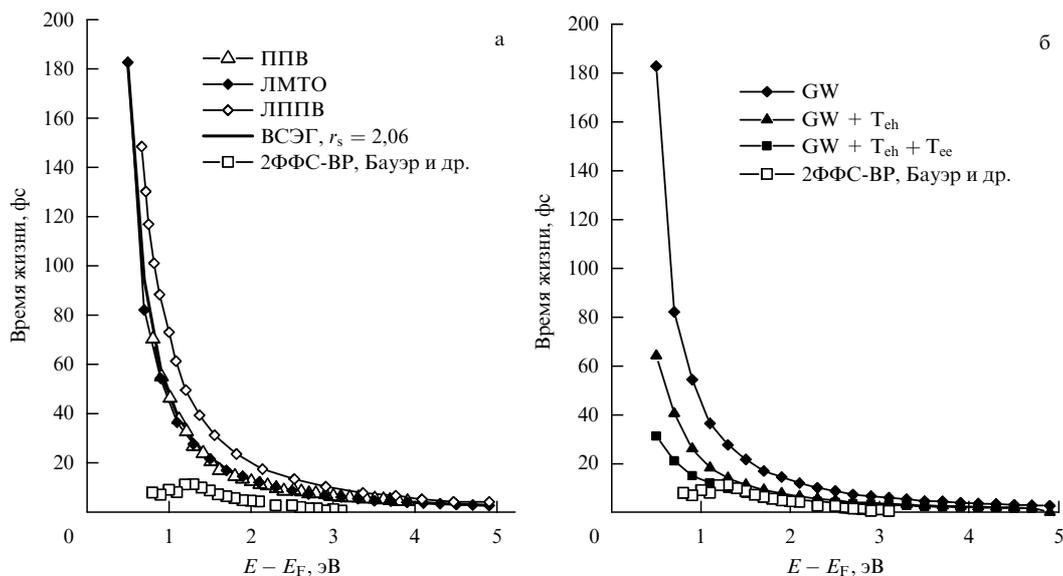


Рис. 10. Результаты экспериментов и первопринципных расчётов для времени жизни возбуждённых электронов в алюминии. Светлые квадраты — экспериментальные 2ФФС-ВР-результаты Бауэра и др. [156]. (а) Светлые треугольники — ППВ GW-результаты [125], тёмные ромбы — ЛМТО GW-результаты [110], светлые ромбы — ЛППВ GW-результаты [154], сплошная жирная линия — результаты расчётов по теории ВСЭГ. (б) Тёмные ромбы — ЛМТО GW-результаты [110], тёмные треугольники — ЛМТО GW+T-результаты при включённом в T-матрицу электронно-дырочном взаимодействии [47], тёмные квадраты — ЛМТО GW+T-результаты при включённых в T-матрицу электронно-дырочном и электрон-электронном взаимодействиях [47].

Т-матричных членов с электрон-электронным взаимодействием расчётные времена жизни при избыточной энергии свыше 1 эВ практически совпадают с экспериментальными, но при энергии ниже 1 эВ они становятся ниже экспериментальных [81]. Таким образом, очевидной является необходимость учёта высших по W собственно-энергетических членов, но проблема их корректного расчёта полностью ещё не решена. Проведённые для алюминия первопринципные расчёты не являются совершенными. Возможными путями улучшения теории могут быть вычисления экранированного потенциала за пределами приближения случайных фаз (ПСФ) и учёт эффектов собственной энергии в функции Грина, т.е. самосогласование. Альтернативную возможность представляет также GW-метод. В работах [158, 159] утверждалось, что приближение статического экранированного потенциала, использованное в расчётах Т-матрицы, для материалов с почти свободными электронами переоценивает Т-матрицу примерно в 1,5 раза, но расчёты с уменьшенной Т-матрицей привели к результатам лишь немного лучшим, чем GW-расчёты в приближении ПСФ. Таким образом, в данной сфере исследований требуются дальнейшие усилия.

4.2. Динамика электронов в меди, серебре и золоте

На рисунке 11 приведены полные плотности состояний для меди, серебра и золота, полученные методом ЛМТО-СС [147]. Высокие пики плотности состояний принадлежат зонам d-типа; они расположены в диапазоне энергий

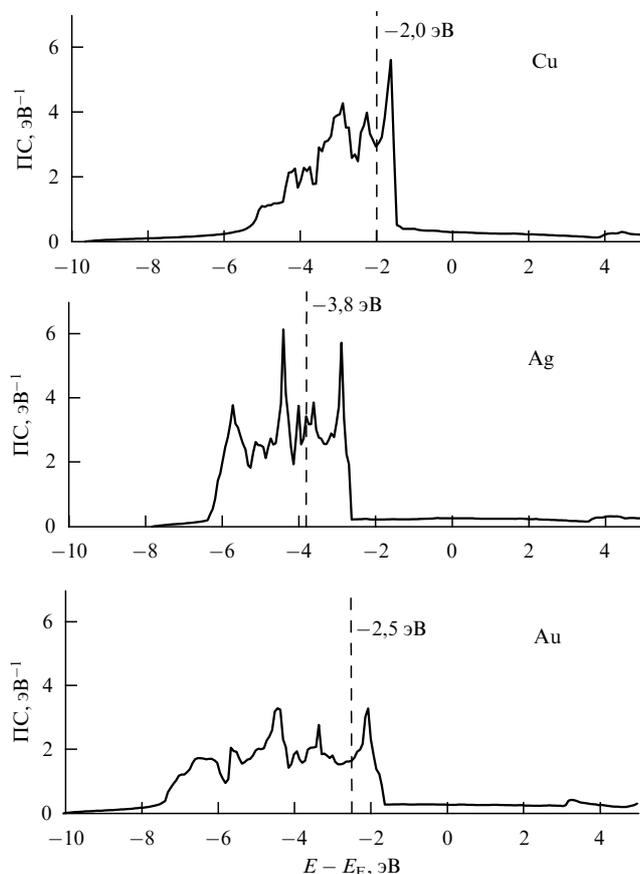


Рис. 11. Плотности состояний в Cu, Ag и Au, вычисленные методом ЛМТО-СС. Штриховыми линиями показаны экспериментальные значения максимальной энергии d-зон [8].

от -6 до $-1,5$ эВ для меди, от $-6,3$ до $-2,6$ эВ для серебра и от $-7,5$ до $-1,6$ эВ для золота. Состояния с более низкой энергией построены главным образом из валентных s-орбиталей металлов, а с более высокой энергией — из валентных p-орбиталей. Поэтому можно ожидать, что динамика релаксации электронных возбуждений в этих металлах должна быть подобна динамике в металлах с почти свободными электронами. Это предположение, как будет показано ниже, оправдывается лишь частично ввиду сложности процессов релаксации, включающих неупругое рассеяние и ряд дополнительных процессов.

Следует заметить, что энергия d-зон для данных металлов вычисляется не совсем корректно, что является ошибкой всех зонных методов теории ФЭП. Сравнение с данными фотоэмиссионной спектроскопии показывает, что энергии d-зон в меди завышены на 0,5 эВ, в серебре — на 1,2 эВ, в золоте — на 0,9 эВ. Попытки скорректировать энергии d-зон собственно-энергетическими методами многочастичной теории пока не привели к положительному результату. В работе [147] было изучено влияние энергии d-зон на времена жизни электронных возбуждений. Энергия зон варьировалась путём изменения специфического параметра метода ЛМТО — так называемого обобщенного главного квантового числа d-орбиталей. Было показано, что это влияние незначительно.

Экспериментальные исследования времени релаксации электронных возбуждений в Cu, Ag, Au были выполнены в основном 2ФФС-ВР-методом. Первые исследования для меди [19, 26] показали монотонное убывание времени релаксации при возрастании энергии электрона, как это ожидается из теории ВСЭГ, что, однако, не было подтверждено впоследствии. Напротив, в работе Паулик и др. [160] было зафиксировано немонотонное изменение времени релаксации, с резким возрастанием при энергии от 1,5 до 2,5 эВ (рис. 12). Наличие этого эффекта было подтверждено в работах [161] и [32]. Авторы отнесли это явление к эффекту генерации оже-электронов при заполнении первичных дырок в d-зоне, т.е. к "d-зонной катастрофе" (см. раздел 2.1.2). Величина этого эффекта зависит от энергии кванта накачки. Поскольку максимальная энергия d-зон в меди на 2 эВ меньше энергии Ферми, при энергии кванта накачки меньше 2 эВ данный эффект должен отсутствовать. Это вполне подтверждается данными Као и др., полученными при энергии кванта накачки 1,63 эВ [28]. Результаты Паулик и др., Као и др. приведены на рис. 12 вместе с временами жизни, вычисленными по методу GW. Первые расчётные времена жизни, полученные Кампильо и др. [117], не вполне надежны, так как при энергии ниже 1,5 эВ они трудно объяснимым образом отклоняются от более поздних данных. Но почти полное совпадение результатов, полученных независимо Шоне и др. [143] в базе плоских волн и Жуковым и др. в базе ЛМТО, показывает надёжность более поздних расчётов. Результаты ЛМТО GW-расчётов далеко отстоят от времён жизни, которые могут быть получены по теории ВСЭГ при $r_s = 2,65$, следующем из числа s-электронов и периода решётки. Однако, варьируя r_s , можно получить хорошее соответствие между результатами теории ВСЭГ и ЛМТО GW-расчётов при $r_s = 2,1$.

Поскольку экспериментальные времена релаксации Као и др. свободны от эффектов оже-электронов, имеет смысл сравнить их с расчётными временами жизни. Видно, что согласие наблюдается при избыточной энер-

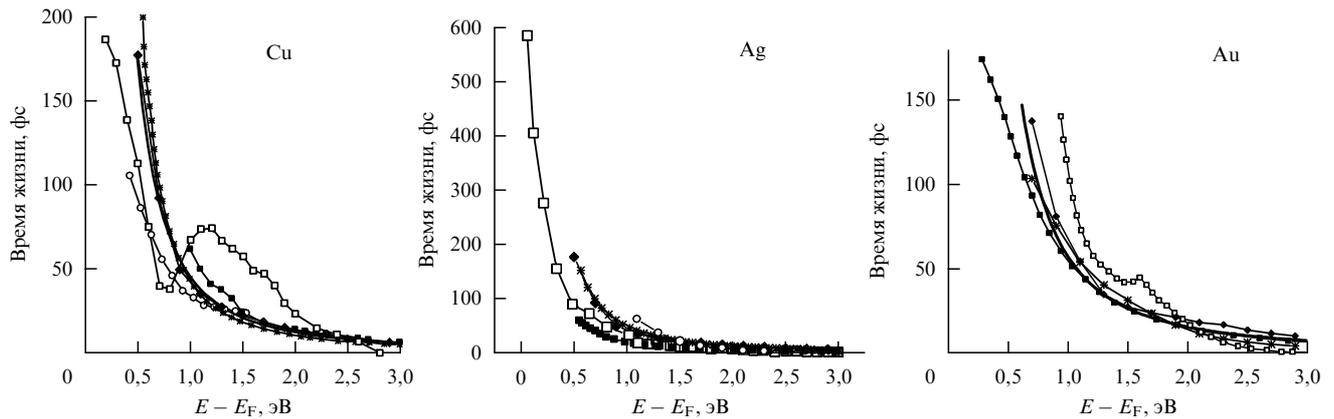


Рис. 12. Экспериментальные времена релаксации и расчётные времена жизни для Cu, Ag и Au. Для меди светлые квадраты — 2ФФС-ВР-данные работы Паулик и др. [160], светлые кружки — 2ФФС-ВР-данные Као и др. [28], тёмные квадраты — расчётные ППВ GW-результаты Кампилио и др. [117], тёмные ромбы — расчётные ЛМТО GW-результаты Жукова и др. [147], звёздочки — расчётные ППВ GW-результаты Шоне и др. [143], сплошная линия — расчётные данные по теории ВСЭГ. Для серебра светлые квадраты — 2ФФС-ВР-данные Вольфа и др. [162], светлые кружки — 2ФФС-ВР-данные Эшлимана и др. [80], тёмные квадраты — расчётные ППВ GW-времена жизни Гуртубай и др. [131], сплошная жирная линия — времена жизни по теории ВСЭГ, звёздочки — времена жизни в приближении случайного k (Жуков и др.), тёмные ромбы — расчётные ЛМТО GW-результаты Жукова и др. [147]. Для золота светлые квадраты — 2ФФС-ВР-результаты Эшлимана и др. [80], сплошная жирная линия — времена жизни по теории ВСЭГ, чёрные квадраты — времена жизни из ППВ GW-расчётов Кайлинга и др. [118], чёрные ромбы — времена жизни из ЛМТО GW-расчётов Жукова и др. [147], звёздочки — результаты расчётов в приближении случайного k .

гии электронов свыше 1,2 эВ. При более низкой энергии расчётные времена жизни заметно выше времени релаксации. Наиболее вероятным из эффектов, ответственных за это различие, может быть транспорт электронов из облучённого пятна, понижающий время релаксации. С точки зрения теории, приближение невзаимодействующей функции Грина G_0 , а также приближение случайных фаз в расчётах экранированного взаимодействия и пренебрежение высшими по W членами собственной энергии также могут внести погрешности в расчёты.

Времена релаксации возбуждённых электронов в серебре в наиболее широком энергетическом диапазоне были изучены методом 2ФФС-ВР Вольфом и др. [162]. При энергии до 0,5 эВ они близки к более ранним результатам Кнозеля и др. [163], а при энергии свыше 1,5 эВ подтверждаются данными Мершдорфа и др. [164]. Однако при энергии от 0,5 до 1,5 эВ времена релаксации по Эшлиману выше времён релаксации по Вольфу. Это объясняется разными условиями проведения экспериментов: в то время как эксперименты Вольфа проводились на толстых металлических плёнках, измерения Эшлимана были выполнены на тонких, от 10 до 30 нм, (100)-плёнках на оксиде магния. Это препятствует транспорту возбуждённых электронов и в результате наблюдается возрастание времени релаксации при уменьшении толщины пленки. С другой стороны, поскольку эксперименты проводились при энергии кванта накачки около 3,3 эВ, эффект оже-электронов можно исключить ввиду слишком низкой энергии d-зон, ниже $-3,8$ эВ.

Было выполнено два первопринципных расчёта времени жизни возбуждённых электронов с усреднением по волновому вектору: ППВ GW-расчёт Гуртубай и др. [131] и ЛМТО GW-расчёт Жукова и др. [147]. Времена жизни по ППВ, вероятно, некорректны, так как, несмотря на подобие зонных структур благородных металлов, они в 2–3 раза меньше времён жизни для меди и золота. Времена жизни по ЛМТО немного ниже, чем времена релаксации по Эшлиману, что можно объяснить положительным вкладом каскадных электронов.

Времена релаксации по Вольфу меньше времён жизни из ЛМТО-расчётов, по-видимому, из-за транспортных эффектов.

Для золота времена релаксации электронных возбуждений были измерены Эшлиманом и др. на тонких (111)-плёнках Au на MgO, что позволило, как в случае серебра, устранить транспортный эффект. Расчёты времён жизни были проведены Кайлингом и др. методом ППВ GW [118] и Жуковым и др. [147]. Более надёжны вторые результаты, так как результаты Кайлинга не экстраполируются на бесконечное время жизни при нулевой избыточной энергии возбуждённого электрона. Однако при избыточной энергии электрона свыше 1 эВ соответствие между результатами этих расчётов хорошее. Как и в случае серебра, расчётные времена жизни меньше экспериментальных времён релаксации. Частично это можно объяснить эффектом каскадных электронов. Однако, поскольку максимальная энергия d-зон удалена от уровня Ферми на 2,5 эВ, что меньше энергии кванта накачки, должна быть эффективной и генерация оже-электронов, увеличивающая время релаксации. Действительно, на экспериментальной зависимости времени релаксации от энергии имеется локальный максимум при 1,7 эВ.

На рисунке 13 показаны результаты оценки времени релаксации для Cu, Ag, Au по теории Больцмана. Для меди приведены данные, которые получаются путём последовательного включения членов $\delta g_\sigma / \delta t$ уравнения (36), описывающего различные механизмы изменения заселённости возбуждённого уровня. Времена релаксации, вычисленные только с членом $inel$ уравнения (36), находятся в хорошем соответствии с результатами ЛМТО GW-расчётов. Включение эффекта каскадных электронов (casc), падающих на изучаемый возбуждённый уровень с более высоких уровней, существенно увеличивает время релаксации, но включение эффекта транспорта электронов из облучённой зоны почти полностью компенсирует каскадный эффект. При включении эффекта оже-электронов (Au) на зависимости времени

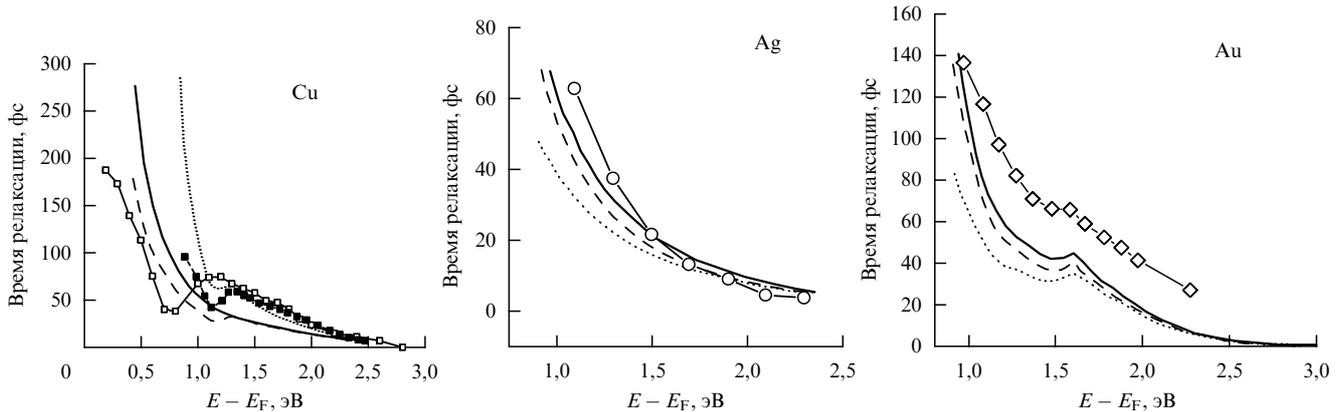


Рис. 13. Времена релаксации возбуждённых электронов в Cu, Ag и Au, вычисленные по теории Больцмана (см. раздел 3.1). Для меди [22, 103, 113] сплошная линия — расчёты проведены только для неупругого рассеяния, пунктирная линия — добавлен эффект каскадных электронов, штриховая линия — вычтен транспортный эффект, чёрные квадраты — добавлен эффект оже-электронов; светлые квадраты — экспериментальные данные Паулик и др. Для серебра [80] пунктирная линия — расчёты проведены для объёмного образца при включённых неупругом рассеянии и транспортном эффекте, штриховая линия — аналогичные результаты для плёнки толщиной 30 нм, сплошная линия — аналогично для плёнки 15 нм; светлые кружки — экспериментальные времена релаксации для плёнки 15 нм. Для золота [80] пунктирная линия — расчёты проведены при включённых неупругом рассеянии и транспортном эффекте для объёмного образца, штриховая линия — аналогичные расчёты для плёнки 26 нм, сплошная линия — аналогичные расчёты для плёнки 10 нм; светлые ромбы — экспериментальные времена релаксации для плёнки 10 нм.

релаксации от энергии электрона появляется локальный максимум при 1,3 эВ. Он соответствует максимуму на экспериментальной кривой вблизи 1,2 эВ. На качественном уровне расчётная зависимость времени релаксации от энергии соответствует экспериментальным данным. Однако имеются значительные количественные различия: повышение времени релаксации при уменьшении $E - E_F$ на расчёте наблюдается начиная с 1,15 эВ, а в эксперименте — с 0,75 эВ.

Расчёты по теории Больцмана для Ag и Au были проведены в работе Эшлимана и др. [80]. В них были включены члены *inel*, *transp* и *Au*, но опущен эффект каскадных электронов. Расчёты транспортного эффекта выполнялись как для объёмного кристалла, так и для тонких плёнок. И для Ag, и для Au было отмечено понижение транспортного эффекта при уменьшении толщины плёнок. Как и ожидается из эксперимента и зонной структуры, в серебре эффект оже-электронов отсутствует, но в золоте он существенно увеличивает время релаксации и приводит к появлению локального максимума при 1,6 эВ. Поскольку первопринципный GW-подход включает только неупругое рассеяние, расчётные времена жизни по методу ЛМТО GW оказываются значительно меньше, чем экспериментальные и рассчитанные по теории Больцмана.

4.3. Динамика дырок в меди, серебре и золоте

Можно ожидать, что время релаксации дырок в d-состояниях благородных металлов, из-за их меньшей пространственной протяжённости, заметно отличается от времени жизни электронов или дырок в почти свободных состояниях. Поэтому динамика дырок в d-зонах привлекала внимание многих исследователей. Первые измерения времён релаксации d-дырок были проведены Кнаппом и др. [165] методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Они показали уменьшение времени релаксации от верхних состояний d-зоны к нижним, но значения времени релаксации были в 5–7 раз меньше результатов более поздних

измерений. Примечательно, что первые корректные результаты по динамике дырок были получены не методом ФЭС-УР, подходящим для таких измерений по своей физической сути, а методом 2ФФС-ВР, развитым для исследования динамики электронных возбуждений. Соответствующая модификация трёхуровневой модели и измерения были выполнены Кнозелем и др. [32], Петekom и др. [33, 74, 75]. Проблема этого подхода в том, что в результате получается усреднённое время релаксации, без разрешения по энергии дырки. Поэтому мы ограничиваемся рассмотрением лишь более полных данных, полученных методом ФЭС-УР.

Первые времена релаксации, разрешённые по энергии дырки, были рассчитаны Мацдорфом и др. [31] из спектров ФЭС-УР высокого разрешения, полученных для меди в работе [166]; они составляли 26 фс для состояний на верхнем краю d-зоны и ~3,5 фс для нижнего края зоны. Более полные исследования были выполнены Герлахом и др. для состояний в точках Г и X зоны Бриллюэна меди [88] и для состояний в точке X серебра [89]. Один из их спектров высокого разрешения приведён на рис. 5. Измерения были выполнены при различных температурах и результаты были экстраполированы на 0 К, что позволило устранить вклад электрон-фононного взаимодействия в ширину линии, т.е. в обратное время релаксации. Кроме того, были проведены измерения при различной длительности отжига, т.е. при различной концентрации дефектов. Концентрация дефектов w была оценена по ширине линий дифракции низкоэнергетичных электронов, затем времена релаксации были экстраполированы на значение $w = 0$. Таким образом, данные, полученные Герлахом и др., свободны от эффектов электрон-фононного взаимодействия и дефектности образца и поэтому могут быть сопоставлены с первопринципными временами жизни.

Для меди впервые расчёты времён жизни дырок (не совсем удачные) были выполнены Кампильо и др. с усреднением по волновым векторам методом ППВ GW [124, 125]. Затем последовали расчёты Жукова и др. [147]

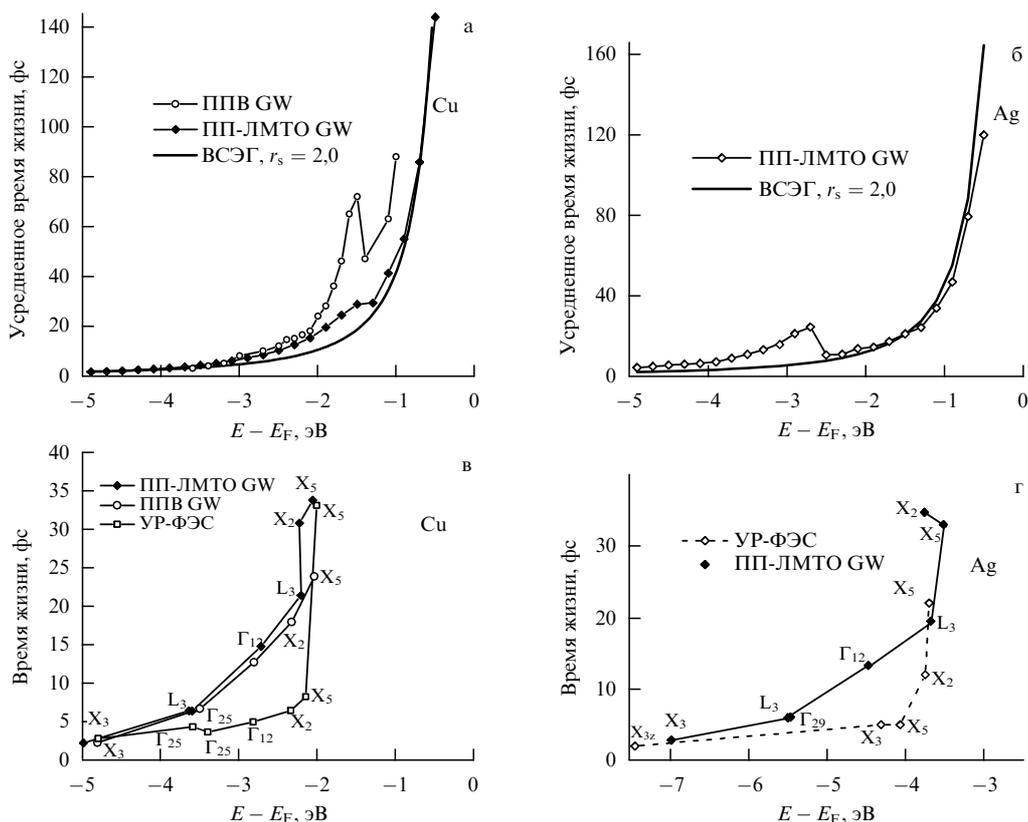


Рис. 14. Экспериментальные и теоретические времена жизни для возбуждённых дырок в меди и серебре. (а, б) Расчётные времена жизни, усреднённые по волновому вектору. Здесь ППВ GW — результаты работ [124, 125], ПП-ЛМТО GW — результаты работы [152], ВСЭГ — результаты расчётов по теории взаимодействующего электронного газа при $r_s = 2,0$. (в, г) Времена жизни для некоторых состояний в точках симметрии зоны Бриллюэна. Здесь ПП-ЛМТО GW — результаты теоретических работ [152, 153], ППВ GW — результаты расчётов в [88], ФЭС-УР — результаты экспериментальных работ [88, 89].

методом GW в базе ЛМТО-орбиталей сильной связи (ЛМТО-СС GW) и GW-расчёты Жукова и др. [152] на основе полнопотенциального метода ЛМТО (ПП-ЛМТО GW). Времена жизни для состояний в точках X и Г были вычислены также Герлахом и др. методом ППВ GW [88]. Для серебра расчёты времён жизни дырок были выполнены Жуковым и др. методом ЛМТО-СС GW [147] и методом ПП-ЛМТО GW [153]. Результаты экспериментальных исследований и первопринципных расчётов приведены на рис. 14.

Из рисунка 14 очевидно, что согласно ПП-ЛМТО GW-расчётам средние времена жизни дырок в почти свободных дырочных состояниях хорошо соответствуют данным теории ВСЭГ при значении $r_s = 2,0$, при котором хорошо описываются времена жизни и почти свободных электронных возбуждений. Однако результаты ППВ GW-расчётов для меди [124, 125] выше почти в 2 раза. Для дырок в d-зонах подтверждается отклонение от модели ВСЭГ, но величина отклонения гораздо выше в ППВ GW-расчётах, чем в ПП-ЛМТО GW-расчётах. Для серебра времена жизни, рассчитанные для состояний в точках L, Г, X по методу ПП-ЛМТО, кроме состояний X_5, X_2 на вершине d-зоны, соответствуют результатам ППВ GW-расчётов. Но и те, и другие расчётные данные как для меди, так и для серебра значительно выше экспериментальных данных. Таким образом, на качественном уровне первопринципные расчёты дают корректное описание времён жизни дырочных d-состояний, подтверждая их убывание от потолка

d-зоны к дну зоны; однако имеются заметные различия между экспериментальными данными и результатами расчётов в GW-приближении.

4.4. Динамика электронов в немагнитных переходных металлах

Первые экспериментальные исследования времени релаксации электронов в переходных металлах были выполнены для тантала Эшлиманом и др. [27], Кнозлем и др. [163]. Позднее времена релаксации изучались методом 2ФФС-ВР для Та [49], Мо и Rh [68]. Первые расчёты времени жизни, с усреднением по волновому вектору, были выполнены Жуковым и др. методом ЛМТО-СС GW для Nb [110, 111], Мо, Rh, Pd [111]. В работе [167] были проведены расчёты методом ППВ GW времени жизни электронов в некоторых симметричных точках в зоне Бриллюэна Y, Rh, Nb, Mo, Pd. Затем последовали первопринципные расчёты методом GW+T для Та [49, 47], Pd [47] и Pt [48]. Позднее новая версия метода GW+T, с суммированием T-матрицы начиная с члена $\sim W^3$, была применена в расчётах для Мо и Rh [68], V, Nb, Ta, Mo, Rh и Ir [149].

Некоторые заключения о динамике релаксации электронов в переходных металлах можно почерпнуть из плотностей состояний, которые для наиболее изученных случаев Та, Мо и Rh приведены на рис. 15. Во всех этих случаях уровень Ферми располагается в зоне высокой плотности d-состояний, поэтому для этих металлов можно ожидать более короткого времени жизни как для

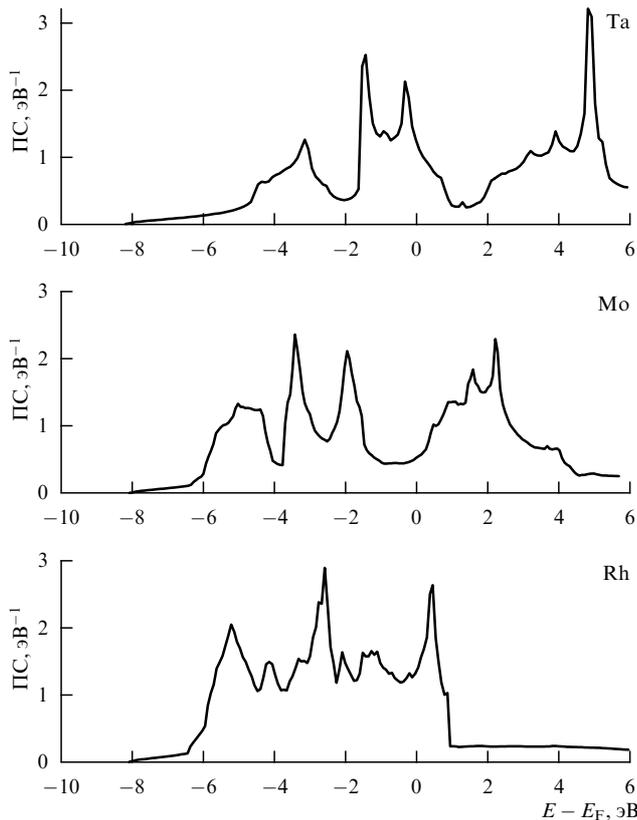


Рис. 15. Плотности состояний в Ta, Mo и Rh, вычисленные по методу ЛМТО в базисе орбиталей сильной связи.

электронов, так и для дырок. Ввиду короткого времени жизни дырок, влияние оже-электронов должно быть слабым. Поскольку d-зонные электроны имеют (по сравнению с почти свободными электронами) большую эффективную массу и малую скорость, также можно ожидать, что транспортные эффекты будут слабыми. Это вполне подтверждается результатами экспериментов [81], показавших отсутствие заметных изменений корреляционных следов при изменении толщины плёнок Ta, Mo и Rh. Ввиду отсутствия перечисленных вторичных процессов, для переходных металлов можно ожидать лучшего, чем для благородных металлов, соответствия между экспериментальными временами релаксации и первопринципными временами жизни.

Экспериментальные и расчётные данные по динамике электронов в тантале, молибдене и родии приведены на рис. 16. Видно, что уже на GW-уровне первопринципные расчёты хорошо соответствуют экспериментальным тенденциям. Более того, воспроизводятся и тонкие детали: плавное изменение времени жизни с возрастанием энергии состояния в молибдене, наличие изгиба на данной кривой при 1 эВ в тантале и резкий изгиб при 1 эВ в родии. Введение в расчёты вклада Т-матрицы в собственную энергию несколько понижает времена жизни, приводя их в лучшее соответствие с экспериментом. Однако в целом Т-матричные вклады, в отличие от случая алюминия, несущественны. Качественное объяснение этого обстоятельства приводится в работе [47]. Ввиду высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми, в переходных металлах имеется более эффективное экранирование электрон-электронного взаимодействия. Вследствие этого экранированный потенциал W в переходных

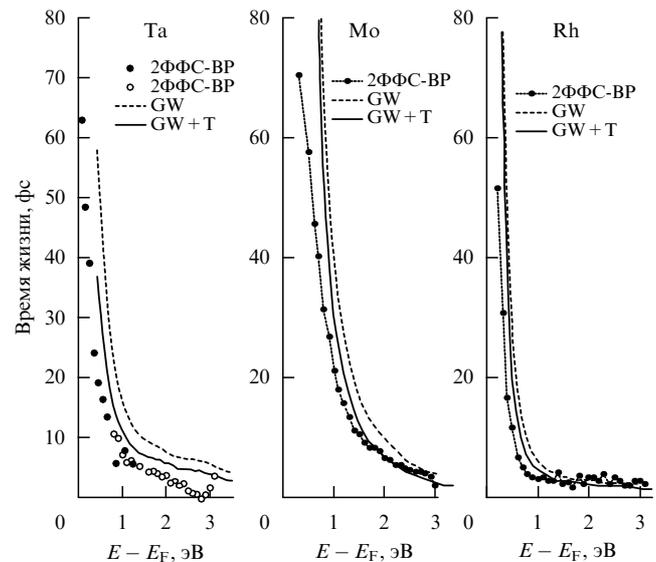


Рис. 16. Экспериментальные времена релаксации и первопринципные времена жизни возбуждённых электронов в Ta, Mo и Rh. Для тантала чёрные кружки — экспериментальные 2ФФС-ВР-результаты работы [163], светлые кружки — 2ФФС-ВР-данные работы [81], штриховая линия — ЛМТО GW-результаты работы [149], сплошная линия — ЛМТО GW+T-результаты работы [149]. Для молибдена и родия чёрные кружки — 2ФФС-ВР-результаты работы [68], штриховая и сплошная линии — соответственно ЛМТО GW и ЛМТО GW+T-результаты той же работы.

металлах заметно ниже, чем в алюминии, что обеспечивает, в силу уравнения (93), малость Т-матрицы.

4.5. Динамика электронов в магнитных переходных металлах

Первые исследования динамики релаксации возбуждённых электронов в магнитных металлах были выполнены Эшлиманом и др. для Co методом 2ФФС-ВР [109]. Схема эксперимента была похожей на изображённую на рис. 2, однако эксперименты проводились с разрешением по спине, что позволило определить спин-зависимые времена релаксации. Аналогичные исследования были затем проведены для железа и никеля [22].

Первые теоретические оценки динамики возбуждённых электронов в ферромагнитных металлах были выполнены Пенном и др. [99, 100, 106] в рамках полуэмпирической теории рассеяния. Они изучали для Fe, Co и Ni энергетическую зависимость спиновой поляризации возбуждённых электронов, длину свободного пробега и спиновую асимметрию времени жизни, т.е. отношение времени жизни электронов со спином вверх к времени жизни электронов со спином вниз. Позднее в работе [22] к исследованию времени релаксации электронов в Fe, Co, Ni была приложена теория Больцмана, причём, в отличие от работ Пенна и др., в рассмотрение были включены транспортные процессы, каскадные процессы и генерация оже-электронов. Теория рассеяния с несколько иным выбором параметров была также применена для расчётов времени жизни в работе [21].

В целом, правильный подбор параметров теории приводит к корректному описанию тенденций в изменениях характеристик релаксации. Однако все отмеченные подходы имеют общий недостаток. Все они основаны на первом борновском приближении, т.е. исключают ве-

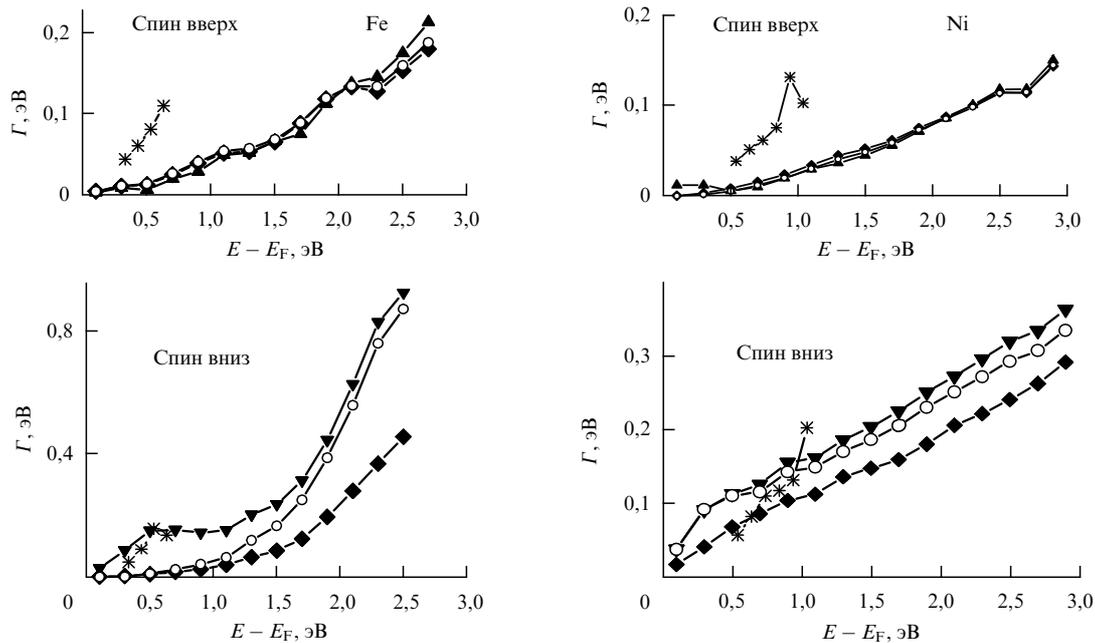


Рис. 17. Расчётные [46] и экспериментальные [22] (звёздочки) обратные времена жизни (скорости затухания) Γ для железа и никеля. Чёрные ромбы показывают GW-вклады в Γ , светлые кружки — сумму GW- и спин-диагональных T-матричных вкладов в Γ , чёрные треугольники — сумму всех вкладов в Γ , т.е. GW-вклада и T-матричных спин-диагональных и спин-недиагональных вкладов.

роятность многократного взаимодействия частиц. Как следствие, они игнорируют потерю энергии электронами в магнетиках посредством генерации спиновых волн. Как было показано в разделе 3.3.3, возможность учёта таких процессов предоставляет теория T-матрицы. На модельном уровне T-матричный формализм для собственной энергии и спиновой магнитной восприимчивости был развит в работах Герца и Эдвардса [137]. Более реалистичский подход, основанный на приближении случайных фаз и модифицированном гамильтониане Хаббарда, был развит в работах Миллса и др. [98, 138, 168–170]. Кроме корреляционного члена Хаббарда, их гамильтониан включал и обменный член, вычисляемый на первопринципных d-орбиталях. Авторы вычисляли энергию спиновых волн, зависящие от спина времена жизни электронов и длину свободного пробега. Однако их подход не был полностью первопринципным.

Многочастичный формализм для спиновой восприимчивости и собственной энергии электронов в ферромагнетиках был предложен Ариасетиаваном и др. [45, 126, 140] на основе функций Грина–Мацубары. Первые полностью первопринципные расчёты собственной энергии и времён жизни возбуждённых электронов, включающие продольные и поперечные T-матричные члены, были выполнены Жуковым и др. для Fe и Ni [46] (см. описание метода в разделе 3.3.3). Затем авторы выполнили расчёты длины свободного пробега электронов в Fe и Ni [48]. Главные результаты работы [46] приведены на рис. 17. Поскольку интересные эффекты наблюдаются при малых энергиях, они показаны в виде обратного времени жизни Γ , т.е. скорости затухания, эквивалентной ширине спектральной линии.

Возможность генерации спиновых волн при потере энергии первичным электроном в ферромагнетике определяется законом сохранения полного спина. Поскольку при появлении спиновой волны магнитный момент ферромагнетика убывает на один магнетон Бора [114],

то переход первичного электрона должен быть с повышением его спинового момента на магнетон Бора. Следовательно, только электроны со спином вниз могут терять энергию, генерируя спиновые волны. Это вполне соответствует результатам расчетов скорости затухания Γ для железа. Видно, что Γ для электронов со спином вверх в железе определяется GW-вкладом, тогда как и спин-диагональные, и спин-недиагональные T-матричные вклады в Γ пренебрежимо малы. Расчетная скорость затухания электронов со спином вверх заметно выше экспериментальной. Поскольку эксперименты проводились для ориентированных толстых плёнок, выращенных на Cu(001), то вероятной причиной этого различия является транспорт электронов из облучённой зоны.

Расчёты показывают, что в железе затухание электронов со спином вниз является случаем, когда важны и спин-диагональные, и спин-недиагональные T-матричные члены. Спин-диагональные члены малы при энергии электрона ниже 1 эВ, но становятся существенными при более высокой энергии. Это объясняется возрастанием пропагатора $K_{-1/2, -1/2}$, связанным с возбуждением вторичных электронов из состояний со спином вниз, образующих пик плотности состояний с максимумом около -1 эВ, в состоянии, образующие пик около $+1$ эВ (см. рис. 7). Напротив, спин-недиагональные члены, соответствующие релаксации, сопровождаемой генерацией спиновых волн, важны при энергии электронов ниже 1 эВ; на кривой зависимости $\Gamma(E - E_F)$ им соответствует максимум около 0,5 эВ.

Процессы затухания электронов со спином вверх в никеле похожи на процессы в железе: вклад T-матричных членов также мал, а расчетная скорость затухания ниже экспериментальной, вероятно, по тем же причинам. Однако процессы затухания электронов со спином вниз в железе и никеле заметно различаются. В никеле спин-диагональные T-матричные члены заметно возрастают при возрастании энергии электронов вблизи 0,3 эВ. Это

связано с возбуждением электронов со спином вниз в пределах полосы с высокой плотностью состояний, в которую погружен уровень Ферми (см. рис. 7). При этом генерируются не магноны, а волны зарядовой плотности. Однако вклад спин-недиагональных Т-матричных членов, связанных с генерацией спиновых волн, гораздо меньше в Ni, чем в Fe. Качественно это объясняется разницей в величине экранированного потенциала. Для железа при близком к нулю волновом векторе главный матричный элемент этого потенциала W_{11} равен 1,3 Ry (где Ry — энергия Ридберга), а в никеле — только 0,63 Ry. Поскольку, согласно уравнению (71), при близких для Fe и Ni спектральных функциях $\text{Im } R_{1/2, -1/2}$ соотношении скоростей затухания

$$\frac{\Gamma_{1/2, -1/2}(\text{Ni})}{\Gamma_{1/2, -1/2}(\text{Fe})} \sim \frac{W_{11}^2(\text{Ni})}{W_{11}^2(\text{Fe})},$$

то $\Gamma(\text{Ni})$ значительно ниже, чем $\Gamma(\text{Fe})$.

Таким образом, первопринципные GW+Т-расчёты показывают, что эффекты Т-матрицы, соответствующие генерации магнонов в железе и волн зарядовой плотности в никеле, важны для релаксации возбуждённых электронов с энергией ниже 1 эВ. В дальнейшем будет показано, что они важны и для длины свободного пробега при энергии ниже 1 эВ, тогда как при более высокой энергии доминирует GW-член.

4.6. Длина свободного пробега возбуждённых электронов в металлах

Вычисляемая в первопринципных подходах длина свободного пробега возбуждённого электрона в состоянии с энергией e_{qns} и групповой скоростью \mathbf{v}_{qns} обычно бывает определена как расстояние, проходимое электроном за время жизни состояния τ_{qns} , т.е. $\lambda_{qns} \equiv v_{qns}\tau_{qns}$. Групповая скорость здесь определена как $\mathbf{v}_{qns} = \partial e_{qns} / \partial \mathbf{q}$ [114]. При этом предполагается, что за время жизни скорость электрона не изменяется, т.е. его движение является баллистическим. Вычислив из первых принципов скорость и неупругое время жизни, можно найти *неупругую* длину свободного пробега.

Практически во всех экспериментальных работах предполагается, что движение электрона с избыточной энергией около 1 эВ (типичной для СКТ и МТТ) является баллистическим, т.е. вероятность прохождения им пленки толщиной d можно определить как $p(d) = \exp(-d/\lambda_b)$, где λ_b — баллистическая длина свободного пробега, которая, однако, определяется не только неупругим рассеянием возбуждённого электрона, но и рядом других процессов, описываемых уравнением (26). Опустив члены, связанные со спиновыми волнами, и включив электрон-фононное взаимодействие в член, описывающий упругое рассеяние, для парамагнитных материалов можно получить

$$\frac{1}{\lambda_b} = \frac{1}{\lambda_{\text{inel}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{el}}}. \quad (97)$$

Величину λ_b можно определить из экспериментов по прохождению электронами пленок различной толщины (см. раздел 2.3). Но эксперименты не позволяют получить раздельно величины λ_{inel} и λ_{el} , и здесь могут быть полезны первопринципные расчёты.

Таблица. Экспериментальные значения длины свободного пробега λ_b и расчётные значения неупругой (λ_{inel}) и упругой (λ_{el}) длины свободного пробега при энергии возбуждённого электрона $E - E_F = 1$ эВ

Металл	$\lambda_b, \text{ \AA}$	Литература	$\lambda_{\text{inel}}, \lambda_{\text{el}}, \text{ \AA}$ GW-метод	$\lambda_{\text{inel}}, \lambda_{\text{el}}, \text{ \AA}$ GW+Т-метод	Литература
Al	100	[173]	670, 117	270, 159	[48]
Ag	265	[173]	797, 397	414, 736	[127]
Au	220	[173]	1300, 283	470, 460	[48]
	220–230	[172]			
	230–280	[174]			
Pd	31	[171]	89, 47	—	[127]
	87	[173]			
Fe(↑)	16	[93]	60	—	[48]
Fe(↓)	4	[93]	1	—	
Ni(↑)	78,43	[95, 94]	95	—	[48]
Ni(↓)	12,10	[95, 94]	12	—	

Однако возникает вопрос, при каких условиях движение можно считать баллистическим, т.е. уравнение (97) справедливым? В работе [171] было показано, что учёт упругого рассеяния на дефектах и примесях по теории марковских процессов приводит к тому, что в выражении для $p(d)$ появляется диффузионный член и оно приобретает вид

$$p(d) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_b}\right) + \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{el}}}\right)\right) \exp\left(-\frac{n\lambda_{\text{el}}}{\lambda_{\text{inel}}}\right). \quad (98)$$

При малых d , порядка 10 \AA , $\ln p$ сходится к $-1/\lambda_{\text{inel}}$, т.е. движение электрона определяется только неупругим рассеянием, а при больших d , более 50 \AA , $\ln p$ сходится к $-1/\lambda_b$, т.е. движение является баллистическим, но могут влиять и упругое, и неупругое рассеяние. При промежуточных d движение электрона является комбинацией этих двух типов движений.

Большинство экспериментов по определению длины свободного пробега проводилось на толстых пленках, для которых уравнение (97) является корректным. Такие эксперименты при избыточной энергии возбуждённого электрона около 1 эВ были сделаны для Al, Ag, Au, Pd [172, 173], снова для Au [174], для пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ [94, 95] и для железа [93]. В таблице эти экспериментальные данные сопоставлены с результатами первопринципных расчетов неупругой длины свободного пробега, вычисленной с временами жизни, полученными из GW- и GW+Т-расчетов. Здесь же приведены значения упругой длины свободного пробега λ_{el} , вычисленные из экспериментальных λ_b и первопринципных λ_{inel} по уравнению (97). Видно, что во всех случаях значения λ_{inel} и λ_{el} сопоставимы, т.е. важную роль играют и процессы неупругого рассеяния, связанные с конечностью времени жизни возбуждённого состояния, и процессы упругого рассеяния, т.е. хаотизация направления движения возбуждённого электрона из-за упругого рассеяния на дефектах и примесях. Между тем, какие-либо теоретические подходы к расчетам упругой длины рассеяния, полуэмпирические или первопринципные, отсутствуют. Для алюминия и благородных металлов имеются лишь первопринципные данные по зависимости неупругой длины свободного пробега от энергии электрона; на рис. 18 в качестве примера они приведены для золота. Оценки упругой и неупругой длины свободного пробега

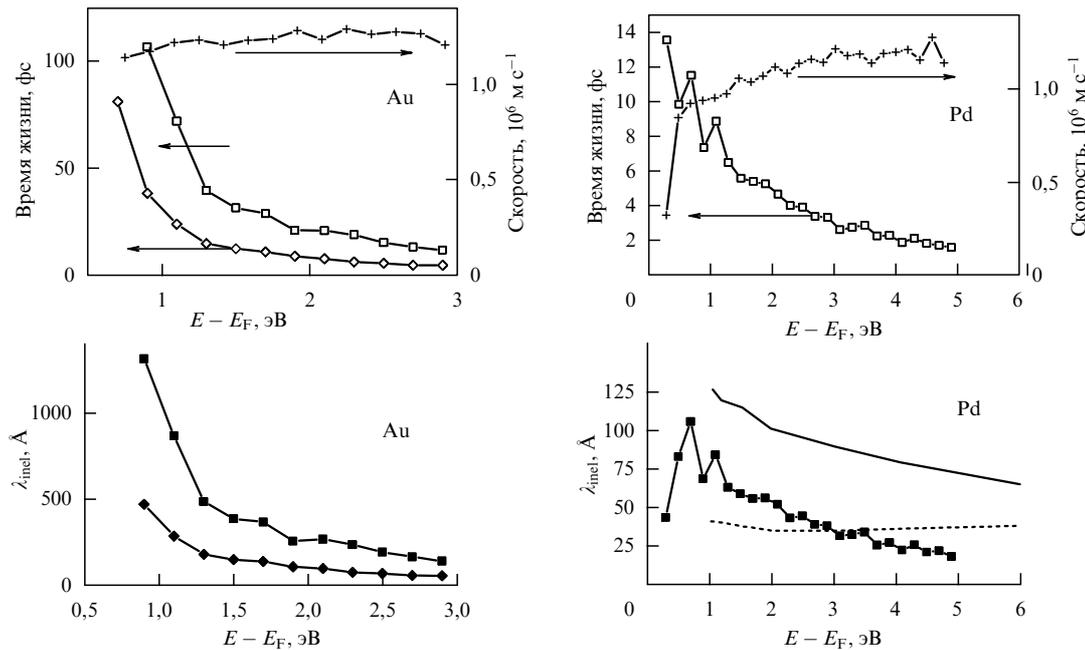


Рис. 18. Скорости, времена жизни и длины свободного пробега для возбуждённых электронов в золоте и палладии. Для золота крестики показывают скорость электронов, светлые квадраты — время жизни в GW-приближении, светлые ромбы — время жизни в приближении GW+T, чёрные квадраты — неупругую длину свободного пробега с временами жизни в приближении GW+T. Для палладия крестики показывают скорость электронов, светлые квадраты — время жизни в GW-приближении, чёрные квадраты — неупругую длину свободного пробега с временами жизни в приближении GW [127], сплошная линия — экспериментальную неупругую длину свободного пробега, штриховая линия — экспериментальную упругую длину свободного пробега [171].

по имеющимся экспериментальным данным были сделаны только для палладия [171]. Вместе с соответствующими первопринципными данными они показаны на рис. 18.

"Экспериментальные" значения λ_{inel} и λ_{el} для палладия [171] были получены подгонкой к экспериментальным данным проходящего через плёнку тока, рассчитанного с помощью уравнения (98) при варьируемых λ_{inel} и λ_{el} . Значение λ_{el} почти не зависит от энергии возбуждённого электрона, тогда как зафиксированное в эксперименте понижение величины λ_{inel} с энергией электрона соответствует результатам первопринципных расчетов. Для палладия состояния с энергией $E - E_F > 0,3$ эВ являются почти свободно-электронными. Их скорость медленно возрастает с энергией, тогда как время жизни убывает гораздо быстрее, по закону $\tau \sim (E - E_F)^{-2}$, что и объясняет понижение λ_{inel} с увеличением энергии электрона. Аналогично объясняется изменение λ_{inel} и для золота.

Теоретические и экспериментальные характеристики динамики электронов в железе и никеле приведены на рис. 19. В обоих случаях неупругая длина свободного пробега электронов со спином вверх в 5–7 раз больше, чем для электронов со спином вниз. Однако причины этого различия для Fe и Ni разные. В железе электроны со спином вверх являются почти свободными, а электроны со спином вниз — d-подобными. Поэтому скорость электронов со спином вверх значительно выше, и при сопоставимых временах жизни различие в длинах свободного пробега определяется разностью скоростей. В никеле, наоборот, оба типа электронов являются почти свободными (при $E - E_F > 0,3$ эВ), и различие в скоростях электронов со спином вверх и вниз значительно

меньше различия во временах жизни. Поэтому главной причиной спиновой зависимости неупругой длины свободного пробега является различие во временах жизни. Более подробно эти обстоятельства обсуждаются в работе [48].

Роль эффекта генерации спиновых волн в релаксации возбуждённых состояний со спином вниз выявляется при сопоставлении неупругой длины свободного пробега, вычисленной для железа при времени жизни из GW- и GW+T-расчётов. Видно, что для железа включение T-матричных членов, учитывающих генерацию спиновых волн, резко понижает длину свободного пробега при энергии возбуждённого состояния $E - E_F < 1$ эВ, но при более высокой энергии этот эффект незначителен. Аналогичный эффект понижения длины свободного пробега при включении T-матричных членов, незначительный при энергии выше 1 эВ, имеется и в никеле.

Экспериментально длины релаксации электронов в железе были исследованы в работе [93]. Было показано, что измеренная спиновая асимметрия длины релаксации $\lambda_{\uparrow}/\lambda_{\downarrow} \sim 2$, гораздо меньше теоретической, $\sim 5-7$, главным образом из-за более короткой теоретической длины свободного пробега для электронов со спином вверх. Авторы [93], используя свои результаты и данные первопринципных расчетов [48], оценили упругую длину свободного пробега как почти не зависящую от энергии и равную 20 Å. Таким образом, как и для Al, Ag, Au и Pd, длина свободного пробега электронов в железе определяется процессами как неупругого, так и упругого рассеяния.

Экспериментальные данные по длине релаксации для электронов в чистом никеле отсутствуют, поэтому на рис. 19 первопринципные результаты сопоставлены с

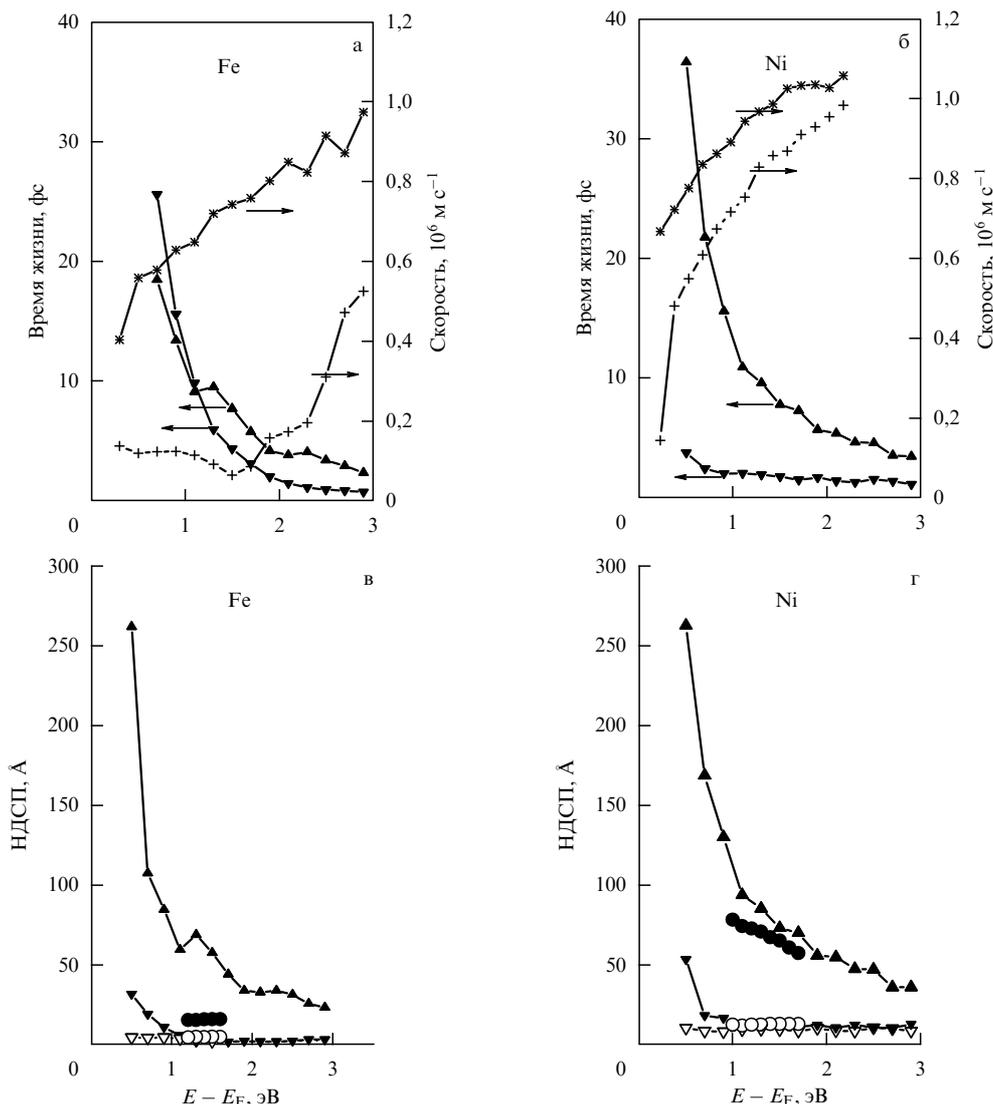


Рис. 19. Характеристики электронной динамики в железе и никеле. (а, б) Звёздочки показывают скорости электронов со спином вверх, крестики — скорости при спине вниз, треугольники, направленные вверх, — GW-времена жизни для электронов со спином вверх, а треугольники, направленные вниз, — GW-времена жизни при спине вниз. (в, г) Чёрные треугольники, направленные вверх, показывают неупругую длину свободного пробега (НДСП) для электронов со спином вверх, вычисленную с GW-временами жизни, чёрные треугольники, направленные вниз, — аналогичные данные при спине вниз, тогда как белые треугольники, ориентированные вниз, — времена жизни для электронов со спином вниз, вычисленные с временами жизни из GW+Т-расчётов. Приведены также экспериментальные длины свободного пробега при спине вверх (чёрные кружки) и при спине вниз (белые кружки). Это данные для чистого железа [93] и для пермаллоя [95].

экспериментальными данными для пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ из работ [94, 95]. Видно, что соответствие между расчётом и экспериментом здесь лучше, чем для железа. Однако мы склонны считать это случайным, так как аналогичные эксперименты, опубликованные в [94], дают для спина вверх при $E - E_F = 0,9$ эВ гораздо меньшее значение $\lambda_{\text{ex}} = 43 \pm 0,3$ Å. Кроме того, эксперименты [95, 94] были проведены на плёнках толщиной менее 100 Å. Согласно уравнению (98), при этих толщинах может быть важной диффузия электронов, тогда как в работах [95, 94] экспериментальные данные подгонялись к функции $\exp(-d/\lambda_{\text{ex}})$, которая соответствует только баллистическому движению.

5. Заключение

Описанные в настоящем обзоре исследования по динамике электронов в металлах привели к ряду достиже-

ний, но одновременно и высветили некоторые трудные проблемы.

С точки зрения эксперимента наиболее важным результатом является, вероятно, то, что была выявлена довольно сложная природа релаксации возбуждённых состояний, включающая набор процессов, влияющих на заселённость возбуждённого уровня: электрон-электронное и электрон-фононное рассеяние, процессы электронного транспорта, генерация оже-электронов, упругое рассеяние на примесях и дефектах и др. Было предложено несколько методов управления этими процессами: варьирование энергии кванта накачки, эксперименты с плёнками различной толщины на изолирующей подложке при отжиге различной длительности и др. Были разработаны методы извлечения из экспериментальных данных характеристик релаксации электронов: времени релаксации и длины свободного пробега. На основе теории рассеяния и уравнения Больцмана были развиты

полуэмпирические модели наиболее важных процессов релаксации. Несмотря на их простоту, модели качественно верно описывают экспериментальные данные. Однако точность таких расчетов зачастую невелика, и нередко имеются значительные расхождения между экспериментальными данными и результатами расчетов.

С точки зрения теории наиболее важным достижением является, по-видимому, то, что была проведена конкретизация первопринципного GW-метода и созданы надёжные компьютерные программы, позволяющие вычислять характеристики электронной динамики. Выполненные для достаточно большого числа объектов первопринципные расчеты позволяют считать, что в случаях, когда из всех возможных механизмов релаксации доминирует неупругое электрон-электронное рассеяние, метод GW (при необходимости дополненный методом T-матрицы) может приводить к хорошим результатам. Примерами являются тантал, молибден, родий, иттербий.

Однако в ряде случаев с почти свободными электронами (алюминий, благородные металлы, состояния со спином вверх в ферромагнитных металлах) имеются заметные отклонения первопринципных времён жизни от экспериментальных данных. Причины отклонений пока неясны. Ими могут быть как влияние релаксационных процессов, имеющих место в эксперименте, но не учитываемых в GW-подходе, так и погрешности, присущие самому первопринципному подходу. В этом отношении были бы полезны новые эксперименты, которые позволили бы вычленив из наблюдаемой релаксации только процессы электрон-электронного рассеяния и получить их временные характеристики. Поскольку метод GW нашел широкое применение для расчёта зонной структуры реальных объектов за пределами теории функционала электронной плотности, представляется весьма важным и продолжение исследований, направленных на повышение точности и быстродействия метода. Расчёты времени жизни могут служить хорошей проверкой точности новых версий метода. Поскольку получаемое в GW-методе время жизни почти свободных возбуждённых электронов в металлах хорошо воспроизводится GW-расчётами для взаимодействующего свободного электронного газа (с оптимизированным r_s), то интерес представляют и дальнейшие исследования динамики электронов в модели ВСЭГ.

Пока неясной является и сама причина относительного успеха GW-подхода в исследованиях электронной динамики, так как, будучи основанным на формализме *одночастичной* функции Грина, он не совсем соответствует экспериментальному 2ФФС-ВР-методу, в котором квант накачки порождает электронно-дырочные пары. Качественное объяснение феномена успеха GW-подхода основывается на предположении о том, что взаимодействие электрон-дырка экранируется весьма быстро, за несколько фемтосекунд, и в дальнейшем электрон и дырка ведут себя как независимые частицы. Однако динамика электронно-дырочных пар — это сфера исследований, в которой внедрение первопринципных подходов лишь начинается.

Отметим также, что еще не разработаны первопринципные подходы к таким процессам, которые характеризуются в данном обзоре как *дополнительные*. Это, например, процессы упругого рассеяния электронов в экспериментах со спинтронными приборами или каскад-

ные, транспортные, оже-процессы в 2ФФС-ВР-экспериментах.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Международного физического центра в Доности (г. Сан-Себастьян, Испания), участвовавшим вместе с ними в теоретических исследованиях по фемтосекундной динамике, в особенности П.М. Эченике и И.А. Нечаеву. Авторы благодарят за плодотворное сотрудничество также экспериментаторов Университета Кайзерслаутерна (Германия), а именно М. Эшлимана, А. Мариенфельда, М. Чинчетти. Авторы признательны за полезные обсуждения Р. Янсену и Т. Банержи из Университета провинции Твенте (Нидерланды).

Список литературы

1. Bonn M et al. *Science* **285** 1042 (1999)
2. Dai H-L, Ho W (Eds) *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces* (Singapore: World Scientific, 1995)
3. Ho W *J. Phys. Chem.* **100** 13050 (1996)
4. Nienhaus H *Surf. Sci. Rep.* **45** 1 (2002)
5. Lindstrom C D, Zhu X-Y *Chem. Rev.* **106** 4281 (2006)
6. Gadzuk J W *Surf. Sci.* **342** 345 (1995)
7. Güdde J, Berthold W, Höfer U *Chem. Rev.* **106** 4261 (2006)
8. Hüfner S *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 82) (Berlin: Springer-Verlag, 1995)
9. Kevan S D (Ed.) *Angle-Resolved Photoemission: Theory and Current Applications* (Studies in Surface Science and Catalyses, Vol. 74) (Amsterdam: Elsevier, 1992)
10. Jablonski A, Powell C J *Surf. Sci. Rep.* **47** 33 (2002)
11. Žutić I, Fabian J, Das Sarma S *Rev. Mod. Phys.* **76** 323 (2004)
12. Jansen R *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R289 (2003)
13. Bobo J F, Gabillet L, Bibes M *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S471 (2004)
14. Inglesfield J E, Plummer E W, in *Angle-Resolved Photoemission: Theory and Current Applications* (Ed. S D Kevan) (Amsterdam: Elsevier, 1992)
15. Matzdorf R *Surf. Sci. Rep.* **30** 153 (1998)
16. Petek H, Ogawa S *Prog. Surf. Sci.* **56** 239 (1997)
17. Bennemann K H *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R995 (2004)
18. Knoesel E et al. *Chem. Phys. Lett.* **240** 409 (1995)
19. Hertel T et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 535 (1996)
20. Bauer M, Pawlik S, Aeschlimann M *Phys. Rev. B* **60** 5016 (1999)
21. Zarate E, Apell P, Echenique P M *Phys. Rev. B* **60** 2326 (1999)
22. Knorren R et al. *Phys. Rev. B* **61** 9427 (2000)
23. Drouhin H-J *Phys. Rev. B* **56** 14886 (1997)
24. Drouhin H-J *Phys. Rev. B* **62** 556 (2000)
25. Quinn J J, Ferrell R A *Phys. Rev.* **112** 812 (1958)
26. Schmuttenmaer C A et al. *Phys. Rev. B* **50** 8957 (1994)
27. Aeschlimann M, Bauer M, Pawlik S *Chem. Phys.* **205** 127 (1996)
28. Cao J et al. *Phys. Rev. B* **56** 1099 (1997)
29. McDougall B A, Balasubramanian T, Jensen E *Phys. Rev. B* **51** 13891 (1995)
30. Matzdorf R et al. *Solid State Commun.* **92** 839 (1994)
31. Matzdorf R et al. *Appl. Phys. B* **68** 393 (1999)
32. Knoesel E, Hotzel A, Wolf M *Phys. Rev. B* **57** 12812 (1998)
33. Petek H, Nagano H, Ogawa S *Phys. Rev. Lett.* **83** 832 (1999)
34. Kliewer J et al. *Science* **288** 1399 (2000)
35. Абрикосов А А, Горьков Л П, Дзялошинский И Е *Методы квантовой теории поля в статистической физике* (М.: Физматгиз, 1962) [Abrikosov A A, Gor'kov L P, Dzyaloshinskii I E *Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1965)]
36. Hedin L, Lundqvist S, in *Solid State Physics* Vol. 23 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1969)
37. Aryasetiawan F, Gunnarsson O *Rep. Prog. Phys.* **61** 237 (1998)
38. Aulbur W G, Jönsson L, Wilkins J W *Solid State Phys.* **54** 1 (1999)
39. Aryasetiawan F, in *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations* (Ed. V I Anisimov) (Amsterdam: Gordon and Breach, 2000)

40. Echenique P M et al. *Chem. Phys.* **251** 1 (2000)
41. Pitarke J M et al. *ChemPhysChem.* **5** 1284 (2004)
42. Chulkov E V et al. *Chem. Rev.* **106** 4160 (2006)
43. Echenique P M et al. *Surf. Sci. Rep.* **52** 219 (2004)
44. Chulkov E V, Silkin V M, Machado M *Surf. Sci.* **482–485** 693 (2001)
45. Springer M, Aryasetiawan F, Karlsson K *Phys. Rev. Lett.* **80** 2389 (1998)
46. Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M *Phys. Rev. Lett* **93** 096401 (2004)
47. Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M *Phys. Rev. B* **72** 155109 (2005)
48. Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M *Phys. Rev. B* **73** 125105 (2006)
49. Zhukov V P et al. *Phys. Rev. B* **70** 233106 (2004)
50. Zhukov V P et al. *Phys. Rev. B* **76** 193107 (2007)
51. Fleszar A, Hanke W *Phys. Rev. B* **62** 2466 (2000)
52. Kidd T E et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 107003 (2005)
53. Murzyn P et al. *Phys. Rev. B* **67** 235202 (2003)
54. Nohara Y et al. *Phys. Rev. B* **74** 064417 (2006)
55. Perfetti L et al. *Phys. Rev. B* **64** 115102 (2001)
56. Tanaka A, Watkins N J, Gao Y *Phys. Rev. B* **67** 113315 (2003)
57. Ahn K H et al. *Phys. Rev. B* **69** 045114 (2004)
58. Demas J, Sarrao J L, Taylor A J *J. Phys.: Condens. Matter* **18** R281 (2006)
59. Bansil A et al. *Phys. Rev. B* **71** 012503 (2005)
60. Dahm T et al. *Phys. Rev. B* **72** 214512 (2005)
61. Koitzsch A et al. *Phys. Rev. B* **69** 140507 (2004)
62. Kordyuk A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 257006 (2004)
63. Kordyuk A A et al. *Phys. Rev. B* **71** 214513 (2005)
64. Zhang Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 890 (2001)
65. Zamkov M et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 056803 (2005)
66. Marienfeld A et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 496213 (2007)
67. Bauer M, Aeschlimann M *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **124** 225 (2002)
68. Mönnich A et al. *Phys. Rev. B* **74** 035102 (2006)
69. Timm C, Bennemann K H *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 661 (2004)
70. Vernes A, Weinberger P *Phys. Rev. B* **71** 165108 (2005)
71. Loudon R *The Quantum Theory of Light* 2nd ed. (New York: Oxford Univ. Press, 1983)
72. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1969) [Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)]; Schiff L I *Quantum Mechanics* 3rd ed. (New York: McGraw-Hill, 1968) [Шифф Л И *Квантовая механика* (М.: ИЛ, 1959)]
73. Bauer M "Real-time investigations of the lifetime of electronic excitations at clean and adsorbate-covered metal surfaces", Dissertation ... Doctor Natural Sciences (Zurich: ETH, 1998)
74. Petek H et al. *Chem. Phys.* **251** 71 (2000)
75. Ogawa S *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **124** 245 (2002)
76. Ogawa S et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1339 (1997)
77. Quinn J J *Phys. Rev.* **126** 1453 (1962)
78. Ritchie R H *Phys. Rev.* **114** 644 (1959)
79. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976) [Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)]
80. Aeschlimann M et al. *Appl. Phys. A* **71** 485 (2000)
81. Mönnich A "Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission", Dissertation (Keiserslautern: Technische Univ. Keiserslautern, 2007)
82. Petek H, Nagano H, Ogawa S *Appl. Phys. B* **68** 369 (1999)
83. Sklyadneva I Yu et al. *Phys. Rev. B* **71** 174302 (2005)
84. Sklyadneva I Yu et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 7923 (2006)
85. Smith N V, Thiry P, Petroff Y *Phys. Rev. B* **47** 15476 (1993)
86. Goldmann A, Altmann W, Dose V *Solid State Commun.* **79** 511 (1991)
87. Berge K et al. *Surf. Sci.* **498** 1 (2002)
88. Gerlach A et al. *Phys. Rev. B* **64** 085423 (2001)
89. Gerlach A et al. *Surf. Sci.* **497** 311 (2002)
90. Matzdorf R *Chem. Phys.* **251** 151 (2000)
91. Theilmann F et al. *Phys. Rev. B* **56** 3632 (1997)
92. Grimvall G *The Electron–Phonon Interaction in Metals* (Amsterdam: North-Holland, 1981)
93. Banerjee T, Lodder J C, Jansen R *Phys. Rev. B* **76** 140407(R) (2007)
94. Vlutters R et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 027202 (2001)
95. van Dijken S, Jiang X, Parkin S P *Phys. Rev. B* **66** 094417 (2002)
96. van 't Erve O M J et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 3787 (2002)
97. Vlutters R et al. *Phys. Rev. B* **65** 024416 (2001)
98. Hong J, Mills D L *Phys. Rev. B* **59** 13840 (1999)
99. Rendell R W, Penn D R *Phys. Rev. Lett.* **45** 2057 (1980)
100. Penn D R, Apell S P *Phys. Rev. Lett.* **55** 518 (1985)
101. Valet T, Fert A *Phys. Rev. B* **48** 7099 (1993)
102. Drouhin H-J *J. Appl. Phys.* **89** 6805 (2001)
103. Knorren R, Bouzerar G, Bennemann K H *J. Phys.: Condens. Matter* **14** R739 (2002)
104. Nozières P *Theory of Interacting Fermi Systems* (Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1997)
105. Mahan G D *Many-Particle Physics* 2nd ed. (New York: Plenum Press, 1990)
106. Penn D R, Apell S P, Girvin S M *Phys. Rev. B* **32** 7753 (1985)
107. Berglund C N, Spicer W E *Phys. Rev.* **136** A1030 (1964)
108. Kane E O *Phys. Rev.* **159** 624 (1967)
109. Aeschlimann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 5158 (1997)
110. Zhukov V P, Chulkov E V *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 1937 (2002)
111. Zhukov V P et al. *Phys. Rev. B* **65** 115116 (2002)
112. Knorren R, Bouzerar G, Bennemann K H *Phys. Rev. B* **63** 125122 (2001)
113. Knorren R, Bouzerar G, Bennemann K H *Phys. Rev. B* **63** 094306 (2001)
114. Ziman J M *Principles of the Theory of Solids* 2nd ed. (Cambridge: Univ. Press, 1972) [Займан Дж М *Принципы теории твердого тела* (М.: Мир, 1974)]
115. Ritchie R H, Ashley J C *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1689 (1965)
116. Pines D *Elementary Excitations in Solids* (New York: W.A. Benjamin, 1963) [Пайнс Д *Элементарные возбуждения в твердых телах* (М.: Мир, 1965)]
117. Campillo I et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2230 (1999)
118. Keyling R, Schöne W-D, Ekaradt W *Phys. Rev. B* **61** 1670 (2000)
119. Hedin L *Phys. Rev.* **139** A796 (1965)
120. Lundqvist B I *Phys. Status Solidi B* **32** 273 (1969)
121. Fetter A L, Walecka J D *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (San Francisco: McGraw-Hill, 1971)
122. Inkson J C *Many-Body Theory of Solids: An Introduction* (New York: Plenum Press, 1984)
123. Dreizler R M, Gross E K U *Density Functional Theory* (Berlin: Springer-Verlag, 1990)
124. Campillo I et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3241 (2000)
125. Campillo I et al. *Phys. Rev. B* **61** 13484 (2000)
126. Aryasetiawan F, Karlsson K *Phys. Rev. B* **60** 7419 (1999)
127. Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M *Phys. Status Solidi A* **205** 1296 (2008)
128. Northrup J E, Hybertsen M S, Louie S G *Phys. Rev. Lett.* **59** 819 (1987); *Phys. Rev. B* **39** 8198 (1989)
129. Hybertsen M S, Louie S G *Phys. Rev. B* **34** 5390 (1986)
130. Mahan G D, Sernelius B E *Phys. Rev. Lett.* **62** 2718 (1989)
131. Gurtubay I G, Pitarke J M, Echenique P M *Phys. Rev. B* **69** 245106 (2004)
132. Zhukov V P, Silkin V M, Chulkov E V, Echenique P M *Phys. Rev. B* **64** 180507 (2001)
133. Palik E D (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando: Academic Press, 1985)
134. Kanamori J *Prog. Theor. Phys.* **30** 275 (1963)
135. Baym G, Kadanoff L P *Phys. Rev.* **124** 287 (1961)
136. Kadanoff L P, Baym G *Quantum Statistical Mechanics* (Redwood City, Calif.: Addison-Wesley, 1989)
137. Hertz J A, Edwards D M *J. Phys. F: Met. Phys.* **3** 2174 (1973); **3** 2191 (1973); *Phys. Rev. Lett.* **28** 1334 (1972)
138. Plihal M, Mills D L *Phys. Rev. B* **58** 14407 (1998)
139. Liebsch A *Phys. Rev. B* **23** 5203 (1981)
140. Karlsson K, Aryasetiawan F *Phys. Rev. B* **62** 3006 (2000)
141. Mahan G D *Comm. Condens. Matter Phys.* **16** 333 (1994)
142. Campillo I et al. *Phys. Rev. B* **62** 1500 (2000)
143. Schöne W-D et al. *Phys. Rev. B* **60** 8616 (1999)
144. Andersen O K *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975)

145. Andersen O K, Jepsen O, Sob M *Lecture Notes Phys.* **283** 1 (1987)
146. Aryasetiawan F, Gunnarsson O *Phys. Rev. B* **49** 16214 (1994)
147. Zhukov V P et al. *Phys. Rev. B* **64** 195122 (2001)
148. Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 466 (2004)
149. Нечаев И А, Жуков В П, Чулков Е В *ФТТ* **49** 1729 (2007) [Nechaev I A, Zhukov V P, Chulkov E V *Phys. Solid State* **49** 1811 (2007)]
150. van Schilfgaarde M, Kotani T, Faleev S *Phys. Rev. Lett.* **96** 226402 (2006)
151. van Schilfgaarde M, Kotani T, Faleev S V *Phys. Rev. B* **74** 245125 (2006)
152. Zhukov V P, Chulkov E V, Echenique P M *Phys. Rev. B* **68** 045102 (2003)
153. Zhukov V P, Usuda M, Chulkov E V, Echenique P M *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **129** 127 (2003)
154. Ladstädter F et al. *Phys. Rev. B* **70** 235125 (2004)
155. Moruzzi V L, Janak J F, Williams A R *Calculated Electronic Properties of Metals* (New York: Pergamon Press, 1978)
156. Bauer M, Pawlik S, Aeschlimann M *Proc. SPIE* **3272** 201 (1998)
157. Ekardt W, Schöne W-D, Keyling R *Appl. Phys. A* **71** 529 (2000)
158. Nechaev I A, Chulkov E V *Phys. Rev. B* **71** 115104 (2005)
159. Nechaev I A, Chulkov E V *Phys. Rev. B* **73** 165112 (2006)
160. Pawlik S, Bauer M, Aeschlimann M *Surf. Sci.* **377–379** 206 (1997)
161. Ogawa S, Nagano H, Petek H *Phys. Rev. B* **55** 10869 (1997)
162. Wolf M, Aeschlimann M *Phys. Blätter* **54** 145 (1998)
163. Knoesel E et al. *Surf. Sci.* **368** 76 (1996)
164. Merschorf M, Kennerknecht C, Pfeiffer W *Phys. Rev. B* **70** 193401 (2004)
165. Knapp J A, Himpfel F J, Eastman D E *Phys. Rev. B* **19** 4952 (1979)
166. Purdie D et al. *Surf. Sci.* **407** L671 (1998)
167. Bacelar M R et al. *Phys. Rev. B* **66** 153101 (2002)
168. Tang H, Plihal M, Mills D L *J. Magn. Magn. Mater.* **187** 23 (1998)
169. Plihal M, Mills D L, Kirschner J *Phys. Rev. Lett.* **82** 2579 (1999)
170. Costa A T (Jr.), Muniz R B, Mills D L *Phys. Rev. B* **69** 064413 (2004)
171. Ludeke R, Bauer A *Phys. Rev. Lett.* **71** 1760 (1993)
172. Crowell C R, Sze S M *Phys. Rev. Lett.* **15** 659 (1965)
173. Sze S M et al. *J. Appl. Phys.* **37** 2690 (1966)
174. Weilmeyer M K, Rippard W H, Buhrman R A *Phys. Rev. B* **59** R2521 (1999)
175. Jedema F J et al. *Phys. Rev. B* **67** 085319 (2003)
176. Johnson M *Appl. Phys. Lett.* **65** 1460 (1994)
177. Jedema F J et al. *Nature* **416** 713 (2002)
178. Elezzabi A Y, Freeman M R, Johnson M *Phys. Rev. Lett.* **77** 3220 (1996)

Femtosecond dynamics of electrons in metals

V.P. Zhukov

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 91, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (7-343) 362-35 27. Fax (7-343) 374-44 95
E-mail: zhukov@ihim.uran.ru*

E.V. Chulkov

*Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas,
UPV/EHU, Apdo 1072, 20080 San Sebastian, Basque Country, Spain
Tel. (1034) 943-018216. E-mail: waptetce@mailin.ehu.es*

The current state of research into the femtosecond dynamics of low-energy excited electronic states in metals is reviewed. Some of the major approaches to the experimental study of the decay of excited states are discussed, including time-resolved two-photon photoemission spectroscopy, angle-resolved photoemission spectroscopy and spintronics techniques. Semi-empirical and first principles theoretical approaches to electronic dynamics are presented. Results on electronic dynamics in some simple, noble, paramagnetic and ferromagnetic metals are analyzed.

PACS numbers: **71.15. –m**, **78.47. –p**, **79.60. –i**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902a.0113

Bibliography — 178 references

Received 28 May 2008, revised 18 August 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (2) 113–146 (2009)

Physics–Uspekhi **52** (2) (2009)