

МЕТОДИКА НАБЛЮДЕНИЯ ЭКСИТОНОПОДОБНЫХ СИЛЬНОСКОРРЕЛИРОВАННЫХ ДЫРОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ В LVVОЖЕ-СПЕКТРАХ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

**В. И. ТРОЯН*, М. А. ПУШКИН*, П. В. БОРИСЮК*, В. Н. ТРОНИН*,
В. Д. БОРМАН*, А. В. КРАСАВИН*, В. А. КАШУРНИКОВ*,
П. А. КРАСОВСКИЙ****

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, Россия, e-mail: VITroyan@mephi.ru

**Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических
и радиотехнических измерений, Москва, Россия

Представлены результаты экспериментального исследования экситоноподобных двухдырочных состояний в нанокластерах узкозонных металлов (Ni, Cu) на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (0001). На основе выявленных особенностей рентгеновских фотоэлектронных и оже-спектров нанокластеров предложена методика измерения долгоживущих двухдырочных состояний в нанометровом диапазоне размеров.

Ключевые слова: нанокластеры, двухдырочные экситоны, сильноскоррелированные состояния, рентгеновская фото- и оже-электронная спектроскопия.

The results of experimental research of exciton-like two-hole states in nanoclusters of narrow-band metals (Ni, Cu) on surface of high-oriented pyrolytic graphite (0001) are presented. The technique for measurement of long-live two-hole states in nanometer range of sizes is offered on the basis of revealed features of x-ray photoelectron and Auger spectra.

Key words: nanoclusters; two-hole excitons, strong correlated states, Auger and x-ray photoelectron spectroscopy.

Электронные свойства нанокластеров сильноскоррелированных металлов, в частности, плотность состояний на уровне Ферми, представляют значительный научный интерес, с точки зрения как фундаментальной

науки в области наноразмерных систем, так и всевозможных приложений нанокластеров металлов в электронике, катализе и медицине.

Одной из особенностей электронных и дырочных состояний в наноразмерных системах является образование локализованных электронных и сильноскоррелированных дырочных состояний (аналог слабого экситона Ванье–Мотта в дырочных состояниях) [1, 2]. Локализованные дырочные состояния в металлах могут проявляться, в частности, в оже-электронных LVV спектрах. Это обусловлено тем, что для LVV оже-переходов с участием двух валентных электронов форма оже-электронных линий определяется взаимодействием двух дырок в конечном состоянии [3]. Действительно, если энергия взаимодействия двух дырок в конечном состоянии $F \approx 0$ (особенно с учетом электронного экранирования), то можно считать, что дырки в валентной зоне полностью делокализованы. Тогда форма линии удовлетворительно описывается самосверткой одноэлектронной плотности состояний. Если же энергия F велика по сравнению с шириной W зоны одночастичных состояний, то такие локализованные дырки отщепляются от зоны делокализованных состояний, так что две дырки оказываются связанными. В этом случае основной вклад в оже-переход вносят эти связанные состояния. Так, в [3] показано, что с возрастанием энергии F взаимодействия дырок центр тяжести двухдырочной плотности состояний смещается на связанное двухдырочное состояние, в котором две дырки, оставаясь связанными друг с другом, могут перемещаться в твердом теле подобно экситону.

Таким образом, в зависимости от соотношения энергии F взаимодействия дырок и ширины W валентной зоны в LVV оже-спектрах металла наблюдаются либо узкие (атомоподобные), либо уширенные (зонные) линии. Известно [3], что для никеля $F < W$, в то время как для меди $F > W$, т. е. возможно отщепление локализованного дырочного состояния. В оже-спектре это проявляется в виде узкой, атомоподобной оже-электронной LVV линии Cu, которая оказывается значительно уже, чем у Ni (рис. 1, а, б).

В рамках указанного подхода в настоящее время удастся качественно описать особенности оже-электронных LVV спектров узкозонных металлов. В случае наноразмерных систем, в частности, нанокластеров сильноскоррелированных металлов, электронные характеристики которых отличаются от характеристик объемных металлов, вопрос об образовании и распаде экситоноподобных дырочных состояний представляет фундаментальный интерес.

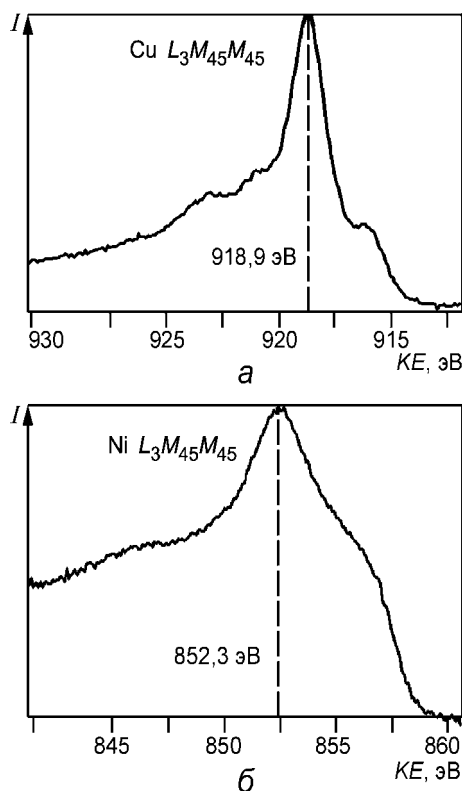


Рис. 1. Экспериментальные оже-спектры металлических Cu (а) и Ni (б)

Ниже представлены результаты экспериментального исследования экситоноподобных двухдырочных состояний в нанокластерах узкозонных металлов с сильными электронными корреляциями (Ni, Cu) в зависимости от размера кластеров. Используемая методика анализа оже- и фотоэлектронных спектров нанокластеров отличается тем, что в *LVV*-оже-процессе автоматически происходит образование двухдырочного конечного состояния в валентной зоне нанокластера, что наблюдается в измеряемых спектрах.

Ансамбль нанокластеров Cu и Ni был сформирован на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) при комнатной температуре методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Модуль ИЛО, встроенный в сверхвысоковакуумную камеру препарирования электронного спектрометра XSAM-800 «Kratos»

(давление остаточных газов $p \approx 10^{-9}$ Торр), включает лазер YAG:Nd³⁺ с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, работающий в режиме модулированной добротности (длительность импульса $\tau = 15$ нс, частота повторения импульсов $f = 25$ Гц, энергия в импульсе 80 мДж, плотность мощности порядка 10^8 Вт·см⁻²), систему сканирования, фокусирующую линзу и набор мишеней, жестко закрепленных внутри камеры препарирования. Были исследованы серии образцов с числом импульсов осаждения $N = 50 \dots 16000$, что соответствовало среднему размеру кластеров $d = 1 \dots 7$ нм.

Выбор ВОПГ в качестве подложки кристалла обусловлен удобством его использования при исследованиях методом сканирующей туннель-

ной микроскопии (СТМ) благодаря высокой проводимости и атомно-гладкой поверхности. Согласно результатам, полученным методом СТМ, размер террас, образующихся на поверхности ВОПГ(0001) при сколе кристалла, превышает 500 нм. Атомарно чистую поверхность ВОПГ(0001) готовили путем скола монокристалла на воздухе непосредственно перед осаждением. Контроль химического состава поверхности проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Анализ размеров полученных на поверхности ВОПГ нанокластеров выполняли *ex situ* СТМ-методом в сверхвысоком вакууме ($p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Торр) с применением микроскопа Omicron UHV AFM/STM LF1 с $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ -зондом при туннельном токе силой около 0,8 нА и напряжении порядка 2 – 4 мВ. Типичные СТМ-изображения нанокластеров Ni/ВОПГ, полученных методом ИЛО, представлены на рис. 2, откуда видно, что с увеличением количества осажденного вещества размер нанокластеров увеличивается. При анализе большого числа СТМ-изображений, аналогичных рис. 2, были получены распределения кластеров по латеральным размерам. Размер d кластера вычисляли по значению его площади $S = \pi d^2/4$ в предположении, что кластеры имеют одинаковую форму.

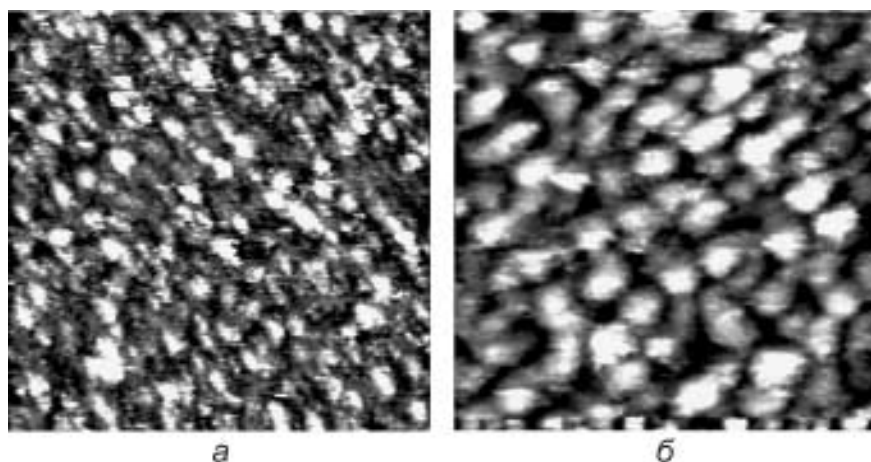


Рис. 2. Изображения размером 50×50 нм ансамбля нанокластеров Ni, сформированных импульсным лазерным осаждением на поверхности (0001) высокоориентированного пиролитического графита, полученные методом сканирующей туннельной микроскопии; средний размер кластеров 2 (а) и 5 нм (б)

Исследование экситоноподобных двухдырочных состояний в нанокластерах Cu и Ni в зависимости от их размеров проводили *in situ* методами РФЭС и возбуждаемой рентгеновским излучением оже-электронной спектроскопии. Фотоэлектронные спектры остовных и валентных уровней атомов нанокластеров и подложки, а также спектры оже-электронов были получены с использованием излучения $MgK\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1253,6$ эВ). Погрешность измерений энергии связи определяется погрешностью измерений положения максимума спектральной линии и зависит от погрешностей энергоанализатора и детектора электронов, калибровки шкалы энергии связи и достоверности аппроксимации спектральной линии. Кинетическую энергию электронов измеряли с шагом 0,1 эВ, что обеспечивало погрешность измерений $\pm 0,05$ эВ. В дополнительной серии экспериментов была получена воспроизводимость положения максимума интенсивности спектральных линий объемных металлов $\pm 0,05$ эВ. Калибровку шкалы энергии связи выполняли по положению спектральной линии $Au4f_{7/2}$ металлического золота. Энергия связи уровня $Au4f_{7/2}$ химически чистого золота составляет $83,96 \pm 0,01$ эВ [4]. При этом положение линии $C1s$ ВОПГ, используемого в качестве подложки для нанокластеров, соответствовало значению $284,50 \pm 0,05$ эВ, что согласуется с известными значениями энергии связи линии $C1s$ графита [5]. Относительно данной линии определяли положение спектральных линий для нанокластеров исследуемых металлов. Получили значения энергии связи электронов остовных уровней $2p_{3/2}$ объемных (металлических) образцов Cu и Ni $932,6 \pm 0,05$ эВ и $862,9 \pm 0,05$ эВ, которые согласуются с известными данными [5]. Разброс значений энергии связи BE для нанокластеров также не превышает $\pm 0,05$ эВ. Достоверность экспериментальных данных подтверждается воспроизводимостью спектров для серии образцов нанокластеров, измеренных в одинаковых условиях.

В ходе выполненных исследований были измерены РФЭ- и оже-спектры нанокластеров Ni и Cu. Типичные спектры для Cu/ВОПГ представлены на рис. 3. При обработке большого числа полученных спектров для кластеров Ni и Cu было установлено, что положения как фотоэлектронных, так и оже-линий нанокластеров сдвигаются относительно положений линий объемных металлов в сторону большей энергии связи и меньшей кинетической энергии. Другими словами, энергия связи остовного электрона в нанокластере превышает энергию связи электрона в объемном металле и увеличивается с уменьшением размера нанокластера.

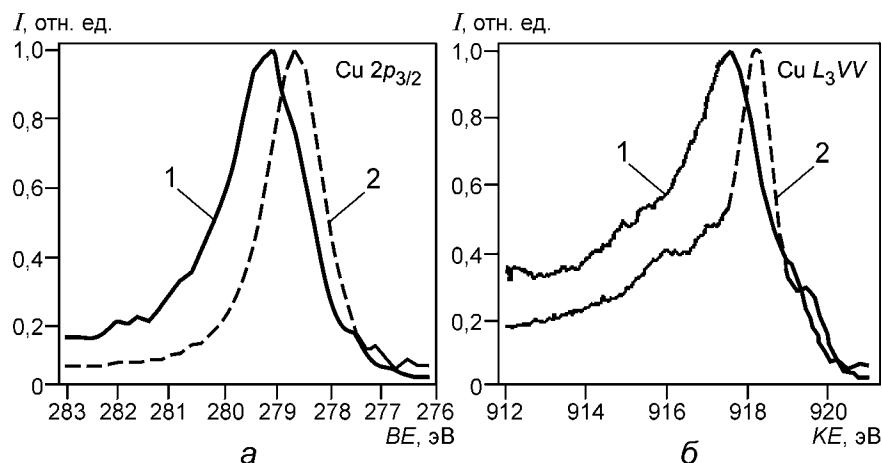


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры основных уровней $2p_{3/2}$ (а) и L_3VV оже-спектры (б) атомов нанокластеров Cu $d \approx 1,5$ нм (1) и металлической Cu (2)

Отметим, что вследствие распределения нанокластеров по размерам полученные спектры характеризуют ансамбль нанокластеров с определенным средним размером кластеров $\langle d \rangle$. В силу монотонной зависимости положения спектральных линий от размера кластеров (что подтверждается результатами исследований сдвига энергии связи в системах монодисперсных нанокластеров металлов [6, 7]) экспериментально определяемые значения отвечают нанокластерам размерами, соответствующими среднему размеру кластеров в исследуемом ансамбле.

Для расчета потенциала эффективного двухдырочного взаимодействия $U_{\text{эфф}}$ между дырками в валентной зоне, образующимися в результате L_3VV оже-перехода, использовали соотношение [9]:

$$KE_{L_{VV}} = BE_L - 2BE_d - U_{\text{эфф}}, \quad (1)$$

где $KE_{L_{VV}}$ – кинетическая энергия оже-электрона; BE_L – энергия связи основного электрона; BE_d – положение центра валентной зоны; $U_{\text{эфф}} = F - \Delta R_{VV}$; F – энергия взаимодействия двух дырок в валентной зоне; $\Delta R_{VV} = R_W - 2R_V$ – разность энергии R_{VV} релаксации двухдырочного состояния и удвоенной энергии R_V релаксации однодырочного состояния.

Соотношение (1) позволяет при известных $BE_L(d)$, $KE_{LV}(d)$ и $BE_d(d)$ получить зависимость энергии $U_{\text{эфф}}$ эффективного взаимодействия двух дырок в валентной зоне нанокластеров от их размеров. Однако, как уже отмечалось, параметром, определяющим возможность образования экситоноподобных двухдырочных состояний в валентной зоне металлов, является отношение энергии F двухдырочного взаимодействия к ширине W валентной зоны. Тем не менее, если вместо F подставить $U_{\text{эфф}}$ и при этом будет выполняться неравенство $U_{\text{эфф}}/W > 1$, то можно утверждать, что неравенство $F/W > 1$ будет заведомо выполнено, так как $U_{\text{эфф}} < F$. С использованием значений ширины валентной зоны, энергии связи электронов основных уровней $2p$, кинетической энергии оже-электронов для LVV -переходов и положения центроида валентной d -зоны, полученных из фотоэлектронных и оже-спектров нанокластеров исследуемых металлов, были построены зависимости $U_{\text{эфф}}/W$ от размера d кластеров Cu и Ni (рис. 4).

На рис. 4 можно наблюдать, что при уменьшении размеров кластеров отношение $U_{\text{эфф}}/W$ возрастает. В случае Cu значения $U_{\text{эфф}}/W > 1$ как

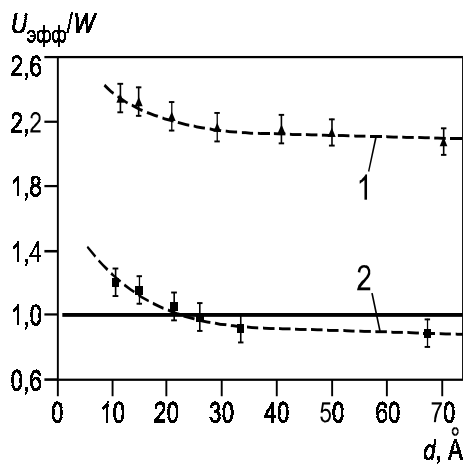


Рис. 4. Зависимости отношения эффективной энергии взаимодействия двух дырок к ширине валентной зоны нанокластеров Cu (1) и Ni (2) от их размера

для металла, так и для нанокластеров размерами $d > 1$ нм. Из этого следует, что долгоживущие экситоноподобные двухдырочные состояния в валентной зоне, обуславливающие аномально узкие оже-спектры металлической меди, также должны быть присущи и нанокластерам Cu. В случае металлического Ni значения $U_{\text{эфф}}/W \approx 0,9 < 1$, т. е. в нем не образуются экситоноподобные состояния. С уменьшением размеров кластеров Ni наблюдается рост $U_{\text{эфф}}/W$ до значения порядка единицы при $d \approx 2,5$ нм. При меньших размерах кластеров это отношение становится больше единицы, что соответствует возможному су-

существованию долгоживущих двухдырочных состояний. Таким образом, можно предполагать, что в валентной зоне нанокластеров Ni размерами $d \leq 2,5$ нм возможно образование долгоживущих двухдырочных экситоноподобных состояний. Увеличение времени жизни двухдырочных состояний в нанокластерах должно приводить к сужению LVV оже-линии. На рис. 5 представлены зависимости изменения ширины оже-линии $\Delta W_{LVV} = W_{LVV}^{кл} - W_{LVV}^{об}$, где $W_{LVV}^{кл}$, $W_{LVV}^{об}$ – ширина оже-линий нанокластеров и объемных металлов, от размера нанокластеров Cu и Ni, откуда видно, что с возрастанием размера нанокластеров $W_{LVV}^{кл} \rightarrow W_{LVV}^{об}$. Для системы Cu/ВОПГ с уменьшением d значение ΔW_{LVV} монотонно растет во всем интервале размеров. Отметим, что такое монотонное уширение оже-линии нанокластеров Cu на поверхности графита уже рассматривали в [9], где показано, что характер наблюдаемой зависимости может быть обусловлен распределением ансамбля нанокластеров по размерам. Действительно, ввиду того, что в кластерах исследуемых металлов наблюдается размерный сдвиг кинетической энергии оже-электронов (см. рис. 3), следует ожидать, что интегральный спектр ансамбля немонодисперсных нанокластеров будет уширен по отношению к такому же спектру ансамбля монодисперсных частиц. С учетом результатов [9] и принимая во внимание, что метод формирования нанокластеров для исследуемых систем Ni/ВОПГ и Cu/ВОПГ одинаков, для Ni/ВОПГ также следует ожидать уширения оже-линии с уменьшением размера кластеров.

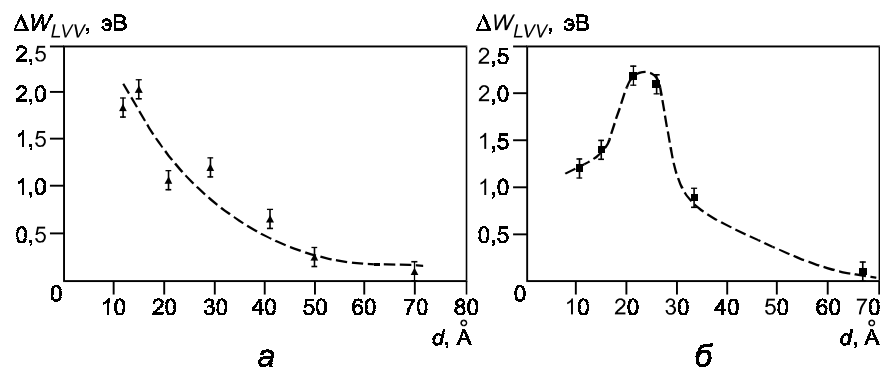


Рис. 5. Изменение ширины оже-линии нанокластеров относительно объемного металла для нанокластеров Cu (а) и Ni (б) различных размеров

Однако представленная на рис. 5, б зависимость $\Delta W_{LVV}(d)$ для системы Ni/ВОПГ имеет немонотонный характер. В области размеров нанокластеров $d > 2,5$ нм значение ΔW_{LVV} возрастает с уменьшением d , а в области $d < 2,5$ нм снижается. Размер нанокластеров Ni, соответствующий наблюдаемому сужению оже-линии, составляет $d \approx 2,5$ нм. Вероятно, при таких d возникают долгоживущие двухдырочные состояния, которые согласно [3, 10, 11] приводят к сужению оже-линии. Действительно, при достижении кластерами размеров $d \leq 2,5$ нм для системы Ni/ВОПГ можно ожидать появление долгоживущих двухдырочных состояний: $F/W=1$ (см. рис. 4). Таким образом, наблюдаемое на рис. 5, б немонотонное поведение зависимости $\Delta W_{LVV}(d)$ для нанокластеров Ni, по-видимому, обусловлено двумя процессами: уширением оже-линии LVV с уменьшением размера кластеров из-за наличия распределения нанокластеров по размерам и ее сужением вследствие появления долгоживущих двухдырочных состояний.

Таким образом, экспериментально обнаружено, что эволюция электронной структуры в нанокластерах Ni с уменьшением их размера может приводить к возникновению в валентной зоне долгоживущих экситоноподобных двухдырочных состояний, которые отсутствуют в металлическом объемном Ni. Полученные результаты исследования особенностей оже-спектров нанокластеров Cu и Ni на поверхности ВОПГ можно использовать при создании методики измерения долгоживущих двухдырочных состояний кластеров металлов в нанометровом диапазоне размеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Федерального агентства по образованию РФ в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.1/6112) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт № 14.740.11.0600).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
2. Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d - и f -металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.

3. **Вудраф Д., Делчер Т.** Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989.
4. **Seah M. P., Gilmore I. S., Beamson G.** XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 5 - a re-assessment of the reference energies //Surf. Interface Anal. 1998. V. 26. P. 642.
5. **Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A.** NIST x-ray photoelectron spectroscopy Database: NIST standard reference Database 20, version 3.5. [Электрон. ресурс]. <http://srdata.nist.gov/xps> (дата обращения: 10.09.2010).
6. **DiCenzo S. B., Berry S. D., Hartford E. H.** Photoelectron spectroscopy of single-size Au clusters collected on a substrate //Phys. Rev. 1988. V. B 38. P. 8465.
7. **Eberhardt W. e. a.** Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 780.
8. **Немошкालенко В. В., Алешин В. Г.** Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976.
9. **De Crescenzi M. e. a.** Size effects on the linewidths of the auger spectra of Cu clusters //Surf. Sci. 1986. V. 178. P. 282.
10. **Cini M.** Theory of auger lineshapes of solids //Solid State Commun. 1977. V. 24. P. 681.
11. **Sawatzky G. A.** Quasiatomic auger spectra in narrow-band metals //Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 504.

Дата принятия 18.10.2010 г.

