

Особенности электронной структуры и оптических спектров наночастиц с сильными электронными корреляциями

© С.Г. Овчинников, Б.А. Гижевский*, Ю.П. Сухоруков*, А.Е. Ермаков*,
М.А. Уймин*, Е.А. Козлов**, Ю.А. Котов***, А.В. Багазеев***

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

** Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ технической физики им. Е.И. Забабахина,
456770 Снежинск, Россия

*** Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: gizhevskii@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 2006 г.)

Измерения оптических спектров наночастиц CuO, электронная структура которого характеризуется сильными электронными корреляциями, выявили появление необычных состояний внутри запрещенной зоны. Внутрищелевые состояния и специфика электронной структуры наночастиц CuO обсуждаются в рамках обобщенного метода сильной связи, развитого ранее для описания электронной структуры сверхпроводящих купратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН „Сильные электронные корреляции“, комплексного интеграционного проекта СО РАН–УрО РАН 74, ФАНИ (контракт № 02.434.11.7048), РФФИ (проект № 06-03-32943), программы ОФН РАН и Президиума УрО РАН „Новые материалы и структуры“.

PACS: 74.72.-h, 74.20.-z

1. Введение

При переходе от объемных классических полупроводников и диэлектриков к наночастицам естественно ожидать уширения запрещенной зоны и в результате синий сдвиг края фундаментального поглощения. Этот эффект хорошо описывается в рамках простейшей одно-электронной зонной модели как следствие размерного квантования [1]. Именно такой сдвиг и наблюдался в полупроводнике Cu₂O, электронная структура которого адекватно описывается зонной теорией [1]. Иное поведение было обнаружено для наночастиц материалов с сильными электронными корреляциями (СЭК), примером которых служит монооксид меди CuO. Здесь при переходе от объемных материалов к наночастицам обнаружен заметный красный сдвиг [2]. В настоящей работе суммируются данные экспериментальных исследований оптических спектров поглощения наночастиц CuO, полученных различными способами; результаты обсуждаются в рамках многоэлектронного подхода, развитого ранее для описания ВТСП-купратов [3]. Указанный метод предсказывает для легированных соединений с СЭК возникновение внутрищелевых уровней с высокой плотностью состояний и, следовательно, появление оптической плотности при энергиях меньше края фундаментального поглощения E_g .

2. Особенности оптических свойств наночастиц CuO

Измерения спектров оптического поглощения полупроводников являются прямым и наиболее надежным способом определения края фундаментального поглощения E_g , что соответствует ширине запрещенной зоны, а также особенностей электронной структуры при энергиях электронных переходов в ИК-, видимой и УФ-областях спектра (< 6 eV). Для проверки выдвинутых положений о появлении внутрищелевых состояний и специфике электронной структуры сильно коррелированных наноксидов были исследованы спектры поглощения ряда образцов наноструктурного оксида CuO. Монооксид меди является соединением с СЭК и представляет собой антиферромагнетик с шириной запрещенной зоны 1.45 eV [4]. На оптические свойства CuO сильное влияние оказывают характер и степень дефектности образца. Для того чтобы выявить эффекты, связанные с нестехиометрией и дефектностью, были взяты образцы наноструктурного CuO примерно с одинаковыми размерами кристаллитов, но полученные с помощью различных технологий. Способ приготовления в значительной степени определяет концентрацию и вид дефектов в образце. Размеры кристаллитов для наших образцов составляли менее 50 nm. Как было показано нами ранее, при таких размерах кристаллитов уже

начинает проявляться специфика наноструктурного состояния в оптических свойствах оксидов меди: красный сдвиг края поглощения в CuO и синий сдвиг в Cu_2O [2].

Оптические исследования проводились на высокоплотной нанокерамике и на нанопорошках CuO . Нанокерамика была приготовлена из крупнозернистого поликристаллического CuO методом нагружения сферически сходящимися ударными волнами [5,6]. Нанопорошки были получены газовой фазой методом конденсации паров меди в среде аргона, содержащей кислород, а также методом электровзрыва медной проволоки в смеси азота с кислородом [7,8]. Образцы были аттестованы методами рентгеновской дифракции, часть образцов исследовалась с помощью сканирующей электронной и сканирующей туннельной микроскопии (СЭМ, СТМ). Размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и величина микродеформаций оценивались по уширению рентгеновских дифракционных линий. Результаты оценки размеров кристаллитов согласуются с данными, полученными методами СЭМ и СТМ. Рентгенофазный анализ показал, что нанокерамика CuO является однофазной с параметрами моноклинной решетки, близкими к параметрам равновесного CuO . Нанопорошки CuO содержали фазу Cu_2O в количестве до 18%. Для оптических измерений были выбраны образцы, полученные тремя указанными методами и имеющие близкие размеры кристаллитов (15–40 nm).

Для нанопорошков оксидов меди вследствие очень высокого поглощения и неопределенности оценки толщины образца приводятся данные по спектральной зависимости оптической плотности $D = \ln 1/T$, где T — пропускание. Спектры пропускания измерялись в области 0.2–3.5 eV при комнатной температуре на спектрометрах ИК- и видимого диапазона с чувствительностью по пропусканию $\sim 10^{-4}$. Образцы нанокерамики для измерений поглощения представляли собой пластинки толщиной 40–60 μm , полученные механической полировкой. В случае порошков использовались образцы, полученные напылением нанопорошков на стеклянные и кварцевые подложки непосредственно в процессе приготовления наноматериалов. Полученные спектры сравнивались со спектрами монокристаллов оксидов меди CuO и Cu_2O (рис. 1). Присутствие в нанопорошках некоторого количества фазы Cu_2O не оказывает существенного влияния на спектр основного материала, поскольку край фундаментального поглощения Cu_2O составляет 2.1 eV, а в окне прозрачности Cu_2O имеются лишь слабые полосы поглощения при энергиях 0.14 и 0.1 eV.

Наноструктурные оксиды представляют собой неравновесные материалы со значительной концентрацией точечных и поверхностных дефектов. О высокой концентрации кислородных вакансий в нанокерамике CuO свидетельствуют измерения угловых корреляций аннигиляционного излучения [9]. Согласно этой работе, кислородные вакансии, а также небольшие кластеры вакансий

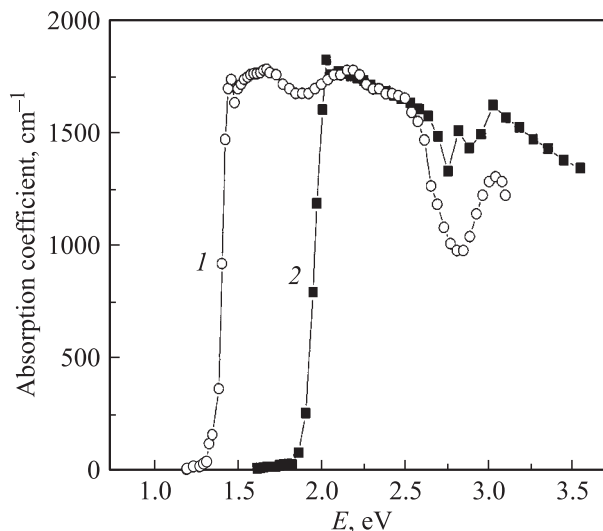


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов. 1 — CuO , 2 — Cu_2O .

сосредоточены на границах кристаллитов и с увеличением размеров кристаллитов их концентрация уменьшается. Концентрация катионов с пониженной валентностью оценивалась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [10]. При этом в образцах, однофазных по данным рентгеновской дифракции, содержится до 8–10% ионов Cu^+ . Такие высокие концентрации дефектов недостижимы в равновесных поли- или монокристаллических образцах CuO . Измерения отношения концентраций меди и кислорода методами ядерных реакций и обратного резерфордского рассеяния свидетельствуют о значительном нарушении стехиометрического состава в наноструктурном CuO [11]. Таким образом, можно считать установленным, что в наноксидах меди основным видом дефектов являются кислородные вакансии и катионы с пониженной валентностью, причем возможны как отдельные точечные дефекты, так и их кластеры.

Спектры поглощения всех образцов наноксида меди характеризуются сильным размытием края фундаментального поглощения и смещением оптической плотности в сторону малых энергий, что указывает на возникновение в запрещенной зоне уровней с высокой плотностью состояний. Появление внутрищелевых состояний приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны. Если оценивать эффективную ширину запрещенной зоны образцов наноксида меди по величине окна прозрачности, то она уменьшается до 0.7–0.5 eV, в то время как в монокристаллах CuO она составляет 1.45 eV [4]. На фоне сравнительно монотонного уменьшения оптической плотности при понижении энергии ниже ~ 1.5 eV выделяются особенности, которые можно охарактеризовать как отдельные широкие полосы поглощения. Это отчетливо видно для нанопорошка, полученного газоконденсатным методом (кривая 2 на рис. 2), для которого наблюдается широкая „примесная“ полоса при ~ 0.6 eV.

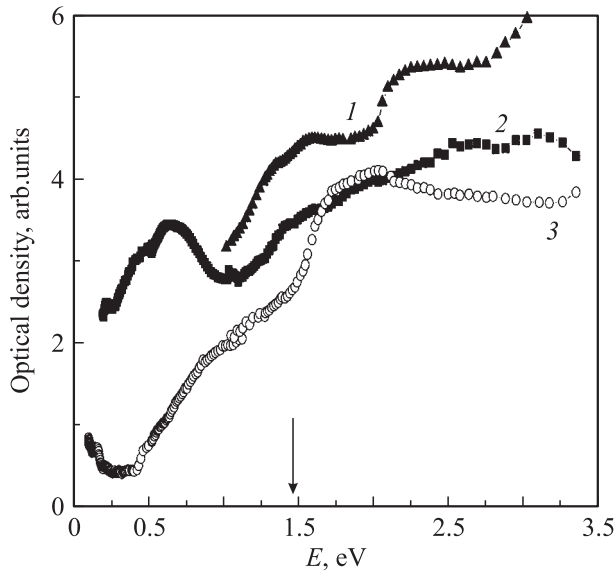


Рис. 2. Спектры поглощения наноксидов CuO. 1 — нанокерамика, 2 — газоконденсатный нанопорошок, 3 — нанопорошок, полученный электровзрывом. Стрелкой указан край фундаментального поглощения монокристалла CuO.

В случае нанокерамики и нанопорошка, приготовленного методом электровзрыва, видны изломы на спектральной зависимости оптической плотности соответственно при энергиях ~ 1.3 и ~ 1 eV (рис. 2). Следует указать, что подобные полосы поглощения при энергиях 0.8–1.0 eV наблюдались в монокристаллах CuO, облученных электронами или ионами He⁺ [12,13]. Появление этих полос связывалось с возникновением ионов Cu⁺ и кластеров на их основе. Различие в положениях примесных полос может быть связано как с разной концентрацией примесей и дефектов, так и с разным характером реализации высокой дефектности в различных образцах. Так, например, могут возникать небольшие кластеры кислородных вакансий („двойки“, „тройки“ и т.д.), а также комплексы в составе кислородных вакансий и ионов Cu⁺. В размытии края поглощения играют роль также микродеформации, достигающие в нанокерамике величины 0.5% [6]. Во всех случаях, по нашему мнению, возникновение внутрищелевых состояний и обусловленное этим красное смещение края поглощения в наноструктурном CuO связаны с высокой концентрацией дефектов нестехиометрии и особенностями электронной структуры сильно коррелированных оксидов.

3. Специфика электронной структуры и внутрищелевые состояния в наночастицах CuO

Один из основных результатов эксперимента — рост числа вакансий по кислороду и концентрации ионов Cu⁺ в наночастицах по сравнению с объемными CuO. С точки зрения электронной структуры мотт-халлбардовского

диэлектрика, к которым принадлежит CuO, эти же дефекты обуславливают электронное легирование. Как и в слоистых ВТСП-купратах, легирование приводит к появлению внутрищелевых состояний. Рассмотрим механизм формирования применительно к CuO подробнее.

Ввиду сильных электронных корреляций, будем обсуждать электронную структуру CuO в рамках обобщенного метода сильной связи (ГТВ-метода), специально созданного для систем с СЭК [3]. На первом этапе ГТВ-метода делается точная диагонализация многоэлектронного кластера, моделирующего элементарную ячейку, на втором по теории возмущений учитываются перескоки между многоэлектронными термами соседних ячеек, приводящие к их дисперсии и появлению зонной структуры. В качестве элементарной ячейки можно выбрать кластер CuO₄; вследствие электронейтральности кристалла в стехиометрическом случае можем приписать ионам следующие валентности: Cu²⁺O₄²⁻. Будем нумеровать многоэлектронные термы ячейки числом дырок; так, в конфигурации 3d⁹2p⁶ имеем одну дырку на ячейку, $n_h = 1$. Добавление одного электрона приводит к формированию 3d¹⁰2p⁶-конфигурации с $n_h = 0$ (или Cu⁺). Добавление одной дырки порождает двухдырочные термы с $n_h = 2$, описываемые суперпозицией конфигураций 3d⁸2p⁶, 3d⁹2p⁵, 3d¹⁰2p⁵2p⁵, 3d¹⁰2p⁴ (с конечной вероятностью появляются ионы Cu³⁺).

В точности такой же кластер CuO₄ рассматривался в ГТВ-методе при расчетах электронной структуры Nd₂CuO₄ — ВТСП *n*-типа [14]. На рис. 3 показаны схематично три ортогональных подпространства гильбертова пространства с числом дырок $n_h = 0(n_0)$, $1(n_1)$ и $2(n_2)$ и многоэлектронными термами E_0 ($S = 0$), $E_{1\sigma}$ ($S = 1/2$, $\sigma = \pm 1/2$), E_2 ($S = 0$). Спиновый дублет $E_{1\sigma}$ показан расщепленным внутренним двухподрешеточным молекулярным полем, крестиком отмечен спиновый подуровень, заполненный при $T = 0$. Стрелками показаны одноэлектронные фермиевские возбуждения: добавление электрона (зонный индекс 0 соответствует дну пустой зоны проводимости $\Omega_{\sigma}^{(c)} = E_{\sigma} - E_0$) и добавление дырки (зонный индекс 1 соответствует потолку валентной зоны $\Omega_{\sigma}^{(v)} = E_2 - E_{1,\bar{\sigma}}$). Здесь $\bar{\sigma} = -\sigma$. Щель между заполненной зоной и пустой зоной проводимости (в данном случае щель с переносом заряда) равна

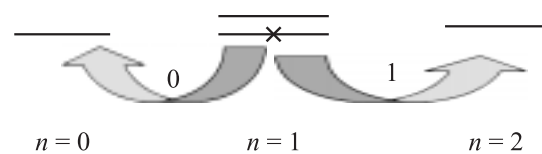


Рис. 3. Схема многоэлектронных уровней в различных подпространствах гильбертова пространства, определяемых числом дырок на ячейку 0, 1 и 2. Крестик указывает заполненный при $T = 0$ уровень в стехиометрическом CuO, стрелки с номерами 0 и 1 обозначают одноэлектронные квазичастицы, соответствующие дну зоны проводимости и потолку валентной зоны.

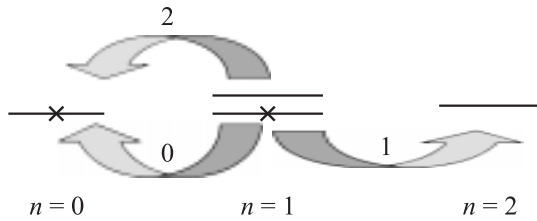


Рис. 4. Схема формирования квазичастиц при легировании n -типа. Стрелка с номером 2 соответствует внутрищелевому состоянию.

$E_{g0} = \Omega^{(c)} - \Omega^{(v)} = 2E_{1\sigma} - E_0 - E_2$, при типичных для купратов параметрах $E_{g0} \approx 2$ eV. Отличие Nd_2CuO_4 от CuO с точки зрения теории их электронной структуры заключается лишь в способе трехмерной упаковки элементарных ячеек, что, конечно, проявится в отличии закона дисперсии электронных квазичастиц вблизи потолка заполненной валентной зоны и дна пустой зоны проводимости. Однако сама дисперсия мала (с типичной шириной около 0.3–0.4 eV), поэтому отличие способа упаковки ячеек в CuO от такового в Nd_2CuO_4 может дать изменения в ширине зоны порядка 0.1 eV.

Физический механизм появления новых внутрищелевых состояний при легировании как n -, так и p -типа легко пояснить с помощью рис. 4. При электронном типе легирования (пусть x — концентрация ионов Cu^+) числа заполнения термов, показанных на рис. 3, меняются (они находят из решения уравнения самосогласования на химпотенциал). При $T = 0$ получаем

$$n_0 = x, \quad n_{1-} = 1 - x, \quad n_{1+} = 0, \quad n_2 = 0. \quad (1)$$

Каждая квазичастица в ГТВ-методе характеризуется не только энергией, но и спектральным весом, определяемым суммой чисел заполнения начального и конечного многоэлектронного термов. Так что с легированием перераспределяются спектральные веса зон $\Omega^{(c)}$ и $\Omega^{(v)}$

$$F_0 = 1 - x + x = 1, \quad F_1 = 1 - x, \quad (2)$$

а также появляется новая квазичастица, спектральный вес которой пропорционален легированию (на рис. 4 показана сплошной стрелкой с зонным индексом 2)

$$\Omega_2 = E_{1,\sigma} - E_0, \quad F_2 = x. \quad (3)$$

Это и есть внутрищелевое состояние, индуцированное легированием n -типа; в двухдырочном представлении Ω_2 лежит выше уровня Ω_0 на величину внутреннего молекулярного поля $\sim J$ [15]. В электронном представлении внутрищелевое состояние лежит внутри щели близко к дну зоны проводимости. Переход в пустые внутрищелевые состояния даст пик в спектре поглощения, отщепленный от края поглощения E_{g0} на величину порядка J . Для купратов $J \sim 0.1$ eV. Интенсивность пика пропорциональна концентрации легирования, т.е. концентрации Cu^+ и вакансий по кислороду. Исходя из этих соображений можно полагать, что

полосы поглощения в области энергий 1–1.3 eV непосредственно ниже края фундаментального поглощения „невозмущенного“ CuO , обнаруженные нами в образцах наноструктурного CuO , относятся к внутрищелевым состояниям, отщепленным от зоны проводимости. В то же время полоса поглощения при 0.6 eV для нанопорошка, полученного газозольным способом (рис. 2, кривая 2), принадлежит, по нашему мнению, дефектной зоне в глубине щели.

4. Заключение

Размерное квантование одноэлектронных зонных состояний, типичное для наночастиц со свободными электронами, в случае CuO и других наночастиц в режиме СЭК не проявляется, так как основной вклад в формирование квазичастиц вносит центральная элементарная ячейка и ее ближайшие соседи. Поэтому основное изменение в электронной структуре и оптических спектрах поглощения обусловлено специфическим для систем с СЭК механизмом появления внутрищелевых состояний со спектральным весом, пропорциональным концентрации легирования.

Обычные примеси, конечно, тоже могут давать глубокие уровни и похожие пики поглощения, которые трудно разделить в эксперименте. В теории же легкопримесные уровни имеют одноэлектронную природу и связаны с нерегулярностью и дефектами решетки. Для их отщепления в трехмерном случае требуется достаточно глубокая потенциальная яма. Рассмотренные выше внутрищелевые состояния имеют многоэлектронную природу и не требуют дефектов решетки. Достаточно лишь изменения концентрации носителей, которое может быть и регулярным, т.е. эффектом переменной валентности. Реально в кристалле есть оба механизма. Отметим, что подобный эффект красного смещения края поглощения наблюдался для нанокристаллического Fe_2O_3 , а также в железо-иттриевом гранате при возникновении высокой дефектности под действием квазигидростатического давления [16,17]. Возникновение внутрищелевых уровней с высокой плотностью состояний в наноксидах $3d$ -металлов позволяет управлять спектральными характеристиками этих материалов, в частности изменять эффективную ширину запрещенной щели, т.е. варьировать окно прозрачности. Как было показано в нашей работе [18], это открывает новые возможности в создании эффективных материалов для селективных покрытий солнечных нагревателей на основе оксидных наноматериалов.

Список литературы

- [1] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТТ **16**, 1209 (1982).
- [2] Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Е.В. Мостовщикова, А.Е. Ермаков, Е.А. Козлов, М.А. Уймин, В.С. Гавико. ЖЭТФ **129**, 336 (2006).

- [3] В.В. Вальков, С.Г. Овчинников. Квазичастицы в сильно коррелированных системах. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001). 241 с.
- [4] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, А.А. Самохвалов. *ЖЭТФ* **108**, 1821 (1995).
- [5] Е.А. Козлов, Е.В. Абакшин, В.И. Таржанов. Патент РФ № 2124716 от 24.12 1998.
- [6] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, А.Е. Ермаков, Н.В. Лукин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М.В. Дегтярев. *ФММ* **92**, 52 (2001).
- [7] И.Н. Шабанова, А.Е. Ермаков, В.А. Трапезников, Я.С. Шур. *ФММ* **38**, 38 (1974).
- [8] Ю.А. Котов, Н.А. Яворский. *Физика и химия обраб. материалов* **4**, 24 (1978).
- [9] A.P. Druzhkov, B.A. Gizhevskii, V.L. Arbuzov, E.A. Kozlov, K.V. Shalnov, D.A. Perminov. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 7981 (2002).
- [10] Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Л.В. Елохина, Т.А. Белых, Е.А. Козлов, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М. Нойманн. *ФТТ* **44**, 1318 (2002).
- [11] A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, V.R. Galakhov, A.A. Mysik, O.V. Koryakova, V.G. Kharchuk, V.A. Vykhodetz, V.S. Gaviko, K. Kuepper, S. Robin, M. Neumann. *J. Metastable Nanocryst. Mat.* **24–25**, 43 (2005).
- [12] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, В.Л. Арбузов, С.В. Наумов. *Письма в ЖТФ* **24**, 7 (1998).
- [13] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, А.С. Москвин, Т.А. Белых, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. *ФТТ* **40**, 419 (1998).
- [14] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников. *ЖЭТФ* **125**, 630 (2004).
- [15] S.G. Ovchinnikov, A.A. Borisov, V.A. Gavrichkov, M.M. Korshunov. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, L93 (2004).
- [16] J.K. Vassiliou, V. Mehrota, M.W. Russell, E.P. Giannelis, R.D. McMichael, R.D. Shull, R.F. Ziolo. *J. Appl. Phys.* **73**, 5109 (1993).
- [17] А.Г. Гаврилюк, В.В. Любутин, И.А. Троян. *Письма в ЖЭТФ* **82**, 61 (2005).
- [18] Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, Е.В. Мостовщикова, А.Е. Ермаков, С.Н. Тугушев, Е.А. Козлов. *Письма в ЖТФ* **32**, 81 (2006).