

Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита

В. Д. Борман, П. В. Борисюк, О. С. Васильев, М. А. Пушкин, В. Н. Тронин, И. В. Тронин, В. И. Троян¹⁾,
Н. В. Скородумова⁺, Б. Йоханссон^{+*2)}

Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 115409 Москва, Россия

⁺ Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, Uppsala University, Uppsala Box 530, Sweden

* Applied Materials Physics, Department of Materials Science and Engineering,
The Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

Поступила в редакцию 18 июля 2007 г.

Представлены результаты исследования электронных состояний нанокластеров Au на поверхности графита методом сканирующей туннельной спектроскопии. Установлено, что туннельный ток в разных точках нанокластера с шероховатой поверхностью различается. Измеренная дифференциальная вольт-амперная характеристика кластеров вблизи энергии Ферми носит немонотонный характер, а туннельная проводимость уменьшается почти в два раза с изменением объема кластера от 1 до 0.1 нм^3 , что может свидетельствовать об изменении плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Обнаруженные особенности качественно описаны в рамках механизма локализации электронов в неупорядоченных системах.

PACS: 71.30.+h, 73.20.Fz, 73.22.Dj

В нанокластерах металлов электронные свойства изменяются с уменьшением их размера d [1, 2]. Известно [3], что с уменьшением d увеличивается влияние поверхностных состояний на электронные свойства кластера. При этом возрастание разупорядочения в приповерхностной области кластера, сопровождающееся увеличением концентрации вакансий [4, 5], может быть причиной изменения электронных свойств кластера с уменьшением его размера.

Однако, как показано в работе [6], туннельные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных термическим осаждением гладких кластеров Ag, в которых, как можно ожидать, приповерхностная область обогащена вакансиями (вакансионное разупорядочение [7]), не имеют особенностей вблизи уровня Ферми. Если бы такие особенности наблюдались, то это могло бы свидетельствовать о явлении локализации электронов [8].

При импульсном лазерном осаждении (ИЛО) атомов Au на поверхность высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ(0001) формируются нанокластеры золота с латеральным размером $d \leq 3 \text{ нм}$ и шероховатой поверхностью [9]. В [9] мы наблюдали различие наклонов прямых участков ВАХ, измеренных в разных точках одного кластера, то

есть пространственно локальный характер зависимости туннельного тока от напряжения.

В настоящей работе обнаружены максимумы в дифференциальных туннельных ВАХ нанокластеров Au с шероховатой поверхностью, полученных методом ИЛО, и уменьшение их дифференциальной туннельной проводимости dI/dV при напряжении $V = 0$ при объеме кластера $v < v_c \approx 0.5 \text{ нм}^3$. Показано, что наблюдаемые особенности электронных характеристик в нанокластерах Au могут быть объяснены в рамках механизма локализации электронов в неупорядоченных системах. Однако в данном случае, в отличие от бесконечных кристаллов [7], разупорядочение и локализация происходят вследствие рассеяния электронов на случайных неоднородностях шероховатой поверхности нанокластера.

Ансамбль нанокластеров Au был сформирован на поверхности ВОПГ при комнатной температуре с помощью ИЛО. Методика эксперимента подробно описана в работе [1]. Химический состав поверхности ВОПГ и Au контролировался (на уровне 0.1%) с помощью рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии. Размер и форма нанокластеров измерялась путем анализа изображений, полученных на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) Omicron UHV AFM/STM LF1 с использованием платино-иридиевого зонда при значениях тока и напряжения обратной связи $I_0 = 1 \text{ нА}$ и $V_0 = 0.1 \text{ В}$.

¹⁾ e-mail: troyan@mephi.ru

²⁾ B. Johansson.

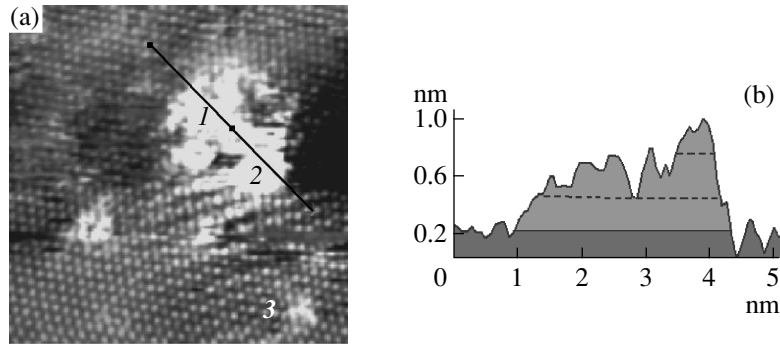


Рис.1. СТМ изображение размером 7×7 нм шероховатых нанокластеров Au на поверхности ВОПГ (а) и профиль высоты неоднородного нанокластера, показанного в правой верхней части СТМ изображения (б). Области 1, 2 и 3 на кластерах соответствуют номерам туннельных вольт-амперных характеристик на рис.2

Во всех экспериментах напряжение прикладывалось к образцу относительно заземленного зонда. Исследуемые в работе нанокластеры Au имеют латеральные размеры $d \sim 1 \div 5$ нм и высоты $h \sim 0.3 \div 0.9$ нм. Среднее расстояние между нанокластерами составляет $d_{nn} \sim 6$ нм при плотности $n \approx 3 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$, то есть взаимодействие кластеров друг с другом отсутствует. Нанокластеры имеют близкую к 2D форму и шероховатую поверхность, что является характерной особенностью ИЛО [9]. С увеличением размера нанокластера шероховатость уменьшается [9].

Все наблюдаемые нанокластеры можно условно разделить на три группы: малые изолированные кластеры высотой один атомный слой ($d \sim 1$ нм, $h \sim 0.3$ нм), неоднородные по высоте кластеры ($d \sim 2 \div 4$ нм, $h \sim 0.3 \div 0.9$ нм), в которых можно выделить области с высотой 1, 2 и 3 атомных слоя, и большие однородные по высоте кластеры ($d \sim 2 \div 5$ нм, $h \sim 0.5 \div 0.9$ нм).

СТМ изображение и профиль типичного неоднородного по высоте кластера приведены на рис.1. Видно, что поверхность представляет собой сильно неоднородную структуру. Неоднородность по высоте составляет $\xi = h(x) - \langle h \rangle \approx 0.2$ нм и, следовательно, $\xi/h \approx 0.4$.

Электронные свойства нанокластеров Au на ВОПГ исследовались методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Для металлического образца измеряемая данным методом дифференциальная туннельная проводимость зависит от плотности электронных состояний исследуемого объекта $(dI/dV)(eV) = A\rho(E)$ [10] и, таким образом, несет информацию о качественном поведении $\rho(E)$. Однако для кластеров металла разных размеров (латерального размера d и высоты h) коэффициент пропорциональности A в силу особенностей метода СТС, как будет показано ниже, сам является функ-

цией размера кластера $A(d, h)$. Действительно, в приближении идеального ферми-газа при низких температурах ($kT \ll E_F$), следуя [10, 11], туннельный ток между кластером и зондом СТМ можно представить в виде

$$I(\mathbf{r}, V, d, h) = \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_t(E + eV) \rho_s(\mathbf{r}, E, d, h) T(\mathbf{r}, E, eV), \quad (1)$$

где $\rho_t(E + eV)$ и $\rho_s(\mathbf{r}, E, d, h)$ – плотности электронных состояний зонда и кластера с латеральным размером d и высотой h в точке с радиус-вектором \mathbf{r} в плоскости поверхности подложки, $T(\mathbf{r}, E, eV)$ – прозрачность туннельного барьера (вероятность туннелирования электрона с энергией E между зондом и образцом в точке \mathbf{r} при данной разности потенциалов V). Величина $T(\mathbf{r}, E, eV)$ в квазиклассическом приближении [10] представляется как

$$T(\mathbf{r}, E, eV) = \exp \left(-\frac{2s(\mathbf{r})\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E} \right). \quad (2)$$

Здесь, $s(\mathbf{r})$ – расстояние между зондом и образцом, которое в режиме постоянного тока задается током I_0 и напряжением обратной связи V_0 ; ϕ_s и ϕ_t – работы выхода материала зонда и образца, соответственно, m – масса электрона.

В том случае, когда плотность электронных состояний зонда $\rho_t(E)$ можно считать не зависящей от энергии электронов, дифференциальная туннельная проводимость кластера имеет вид [10]

$$\frac{dI}{dV}(V, \mathbf{r}, d, h) = \rho_t(E_F) \rho_s(\mathbf{r}, E_F + eV, d, h) T(\mathbf{r}, eV, eV) + \rho_t(E_F) \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\mathbf{r}, E, d, h) \frac{d}{dV} [T(\mathbf{r}, E, eV)] dE. \quad (3)$$

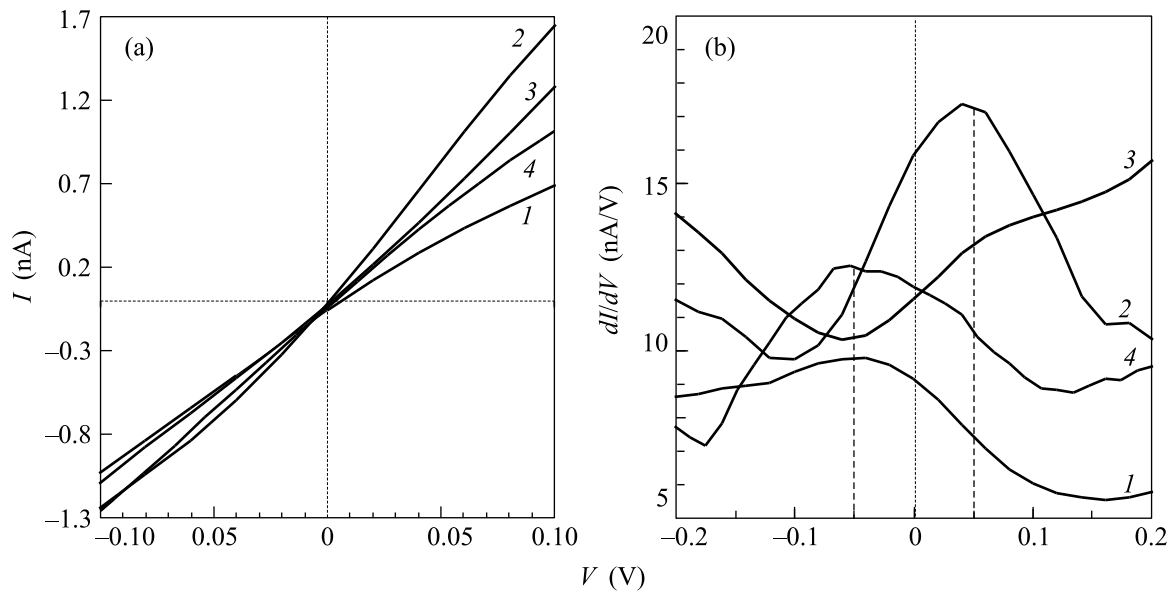


Рис.2. Экспериментальные туннельные вольт-амперные (а) и дифференциальные вольт-амперные (б) характеристики, полученные для разных точек неоднородного по высоте нанокластера Au с латеральным размером ~ 3 нм и локальной высотой $h = 0.3$ нм (1) и $h = 0.9$ нм (2, см. области на рис.1), а также для кластеров Au с размерами $d \sim 1$ нм, $h \sim 0.3$ нм (3) и $d \sim 2 \div 5$ нм, $h \sim 0.5 \div 0.9$ нм (4)

Поскольку в условиях эксперимента величина $eV = \pm 0.1$ эВ, то $eV \ll (\phi_s + \phi_t)/2$ ($\phi_s \approx 5.2$ эВ, $\phi_t \approx 5.3$ эВ (Pt) – работы выхода золота и зонда [12]) и можно предполагать, что величина $T(\mathbf{r}, E, eV)$ в соответствии с (2) не зависит от eV . В этом случае дифференциальную проводимость кластера можно представить в виде

$$\left. \frac{dI}{dV}(V, d, h) \right|_{V=0} = A(I_0, eV_0, d, h) \rho_s(E_F, d, h), \quad (4)$$

где

$$A(I_0, eV_0, d, h) = I_0 [N_{E_F + eV_0}(d, h) - N_{E_F}(d, h)]^{-1},$$

$$N_{E_F}(d, h) = \int_0^{E_F} \rho_s(E, d, h) dE$$

– спектральная плотность состояний электронов на уровне Ферми кластера, зависящая от его латерального размера d и высоты h ; I_0 и V_0 – величины, остающиеся постоянными для всех кластеров в режиме сканирования при постоянном токе обратной связи. Используя интегральное уравнение (4), из измеренных методом СТС туннельных ВАХ нанокластеров можно определить зависимость $\rho_s(E, d, h)$ для каждого кластера с точностью до некоторой величины, зависящей от его размеров (d и h). Поэтому определение туннельной плотности состояний $\rho_s(E_F, d, h)$

как функции размера кластера напрямую из эксперимента оказывается невозможно. Однако в том случае, когда плотность электронных состояний кластера вычислена в рамках определенной модели, выражение (4) позволяет определить параметры модели из сравнения экспериментальных и расчетных значений $dI/dV|_{V=0}(d, h)$.

В проведенных экспериментах измерялась зависимость туннельного тока от напряжения, $I(V)$. Такие зависимости, полученные в разных точках одного неоднородного по высоте нанокластера с латеральным размером $d \approx 3$ нм, представлены на рис.2а (кривая 1 соответствует $h \approx 0.3$ нм, кривая 2 – $h \approx 0.9$ нм). Видно, что ВАХ кластера Au в исследуемом интервале напряжений $V = \pm 0.1$ В линейны в пределах погрешности измерений и их наклон зависит от локальной высоты, что может свидетельствовать о пространственной локализации электронов в таком кластере. На рис.2а для сравнения также представлены ВАХ для малого ($d \sim 1$ нм, $h \sim 0.3$ нм, кривая 3) и большого ($d \sim 4$ нм, $h \sim 0.7$ нм, кривая 4) нанокластеров.

Дифференциальные ВАХ для различных кластеров, соответствующие показанным на рис.2а, представлены на рис.2б. Видно, что в исследуемом диапазоне прикладываемых напряжений в зависимостях dI/dV нанокластеров Au появляется характерный максимум в окрестности энергии Ферми ($V = 0$).

Положение этого максимума для неоднородного кластера Au (кривые 1 и 2) с уменьшением локальной высоты кластера от 3 до 1 атомного слоя сдвигается в сторону отрицательных напряжений, а его интенсивность при этом убывает. Аналогичные максимумы вблизи энергии Ферми наблюдаются также в дифференциальных ВАХ изолированных малых нанокластеров Au высотой один атомный слой (кривая 3) и больших кластеров высотой $2 \div 3$ атомных слоя (кривая 4), причем относительная интенсивность максимумов убывает с уменьшением высоты кластера. Положение максимума для малых однослойных кластеров (кривая 3) и трехслойной части неоднородного кластера (кривая 2) соответствует свободным электронным состояниям в зоне проводимости ($V > 0$), в то время как для двумерной части неоднородного кластера максимум дифференциальной ВАХ расположен в области занятых электронных состояний ($V < 0$). Отметим, что указанное поведение зависимостей $I(V)$ и dI/dV наблюдалось на всех исследованных нанокластерах. В то же время измеренная дифференциальная ВАХ сплошной пленки золота в исследуемом диапазоне энергий постоянна, что отражает плотность состояний металлического Au в окрестности уровня Ферми [13].

Аналогичные наблюдаемым нами в дифференциальных ВАХ нанокластеров Au максимумы вблизи энергии Ферми наблюдались методом СТС на ступеньках и протяженных дефектах поверхности ВОПГ [14]. Проведенные расчеты [15] указывают на существование локализованных электронных состояний на уровне Ферми в таких системах. В то же время туннельные дифференциальные ВАХ нанокластеров Ag размером $d \sim 5$ нм с гладкой поверхностью, полученных термическим осаждением на поверхности ВОПГ [6], не имели особенностей вблизи энергии Ферми ($V = 0$) и совпадали для различных точек в пределах одного кластера.

Наблюдаемые в наших экспериментах особенности могут быть обусловлены шероховатостью поверхности сформированных методом ИЛО нанокластеров Au, приводящей к существованию в них локализованных электронных состояний.

В случае кластера с шероховатой поверхностью многократное рассеяние электронов проводимости на случайных неоднородностях поверхности кластера может приводить к их локализации, сопровождающейся изменением спектра электронов, а следовательно, плотности электронных состояний на уровне Ферми ρ_{E_F} [16].

Для вычисления плотности состояний в такой системе необходимо решить уравнение Шредингера на

волновую функцию электрона с соответствующими граничными условиями на шероховатой поверхности. Такое уравнение можно привести [17, 18] к виду, отвечающему граничным условиям на гладкой поверхности. Это приводит к появлению в гамильтониане случайного потенциала $U(r)$.

Как показано в [7], плотность электронных состояний для бесконечных однородных неупорядоченных систем со случайным потенциалом независимо от размерности системы в асимптотике при $E < 0$, $|E^\alpha| \gg D$ имеет вид

$$\rho(E) \sim \exp[-E^\alpha/D], \quad (5)$$

где показатель степени α в зависимости от E меняется в пределах от 0.5 до 2, а D – амплитуда коррелятора случайного потенциала [7].

Для качественного описания полученных результатов рассмотрим случай кластера с латеральным размером d и средней высотой $\langle h \rangle \ll d$ с шероховатой поверхностью, флуктуации которой составляют $\xi(r) = h(r) - \langle h \rangle$. В этом случае, следуя [7], плотность электронных состояний можно записать в виде

$$\rho(E) = \frac{d}{dE} \left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) D^{-1/3} \times \int_0^\infty \frac{dz}{\sqrt{z}} \exp \left(-\frac{z^3}{24} - z \frac{E}{D^{2/3}} \frac{\hbar^2}{2m} \right) \right)^{-2}, \quad (6)$$

где $D(r) = 2\sqrt{2\pi}(E_j(r))^2 R(l/h(r))^2$ – амплитуда коррелятора случайного δ -коррелированного потенциала с нулевым средним:

$$U(r) \approx 2 \frac{\xi(r)}{h} E_j,$$

$$\langle U(r) \rangle = 0, \quad \langle U(r_1)U(r_2) \rangle = 2D(r)\delta(r_2 - r_1),$$

$l = |\xi|$ и R – амплитуда и радиус корреляции поверхностных флуктуаций, $E_j(r) = (\pi j \hbar)^2 / 2m h^2(r)$, $j = 1$ – энергия квантового движения электронов в поперечном направлении кластера. Отметим, что в отличие от выражения (5) для бесконечной системы в нашем случае для кластера конечного размера амплитуда коррелятора является функцией координаты в плоскости поверхности подложки $D(r)$. Это соответствует экспериментальным данным о различии в наклонах ВАХ в пределах одного неоднородного по высоте нанокластера.

Для сравнения полученной плотности состояний с экспериментальными значениями дифференциальной туннельной проводимости для разных нанокластеров Au, которая, как следует из экспериментальных данных, зависит от их латерального размера и

высоты, перейдем в выражении (6) к зависимости от объема кластера v . Такую зависимость можно получить, используя экспериментальное соотношение между латеральным размером исследуемых кластеров d и их средней высотой $\langle h \rangle$ [1].

Анализ выражения (6) показывает, что с увеличением объема кластера электронная плотность состояний на уровне Ферми стремится к величине 0.18 эВ^{-1} , что близко к значению электронной плотности для бесконечной плоской пластины [19]. Граница области локализованных электронных состояний, согласно [20], может быть определена из соотношения

$$E_{10c} = m^{1/3} (D/\hbar)^{2/3} + E_j. \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) видно, что с уменьшением высоты и, следовательно, объема кластера, величина E_{10c} возрастает, сдвигаясь к энергии Ферми. При этом значение $E_{10c} = E_F = 5.2 \text{ эВ}$ достигается при высоте кластера $h_c \sim 0.5 \text{ нм}$, что соответствует латеральному размеру $d_c \sim 1.3 \text{ нм}$ и объему кластера $v_c \sim 0.5 \text{ нм}^3$. Полученное значение h_c также позволяет оценить радиус локализации R_{10c} электрона в шероховатом кластере. Электрон будет локализован, если его потенциальная энергия в “яме” с размером R_{10c} больше кинетической, то есть $R_{10c} \geq h(\hbar/l)^{1/2} \sim 0.7 \text{ нм}$ (при $l \sim 0.2 \text{ нм}$, $h \sim 0.5 \text{ нм}$). Это согласуется с наблюдаемым различием экспериментальных ВАХ в различных точках неоднородного по высоте нанокластера Au.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные и рассчитанная по (4), (6) зависимость дифференциальной туннельной проводимости $dI/dV|_{V=0}$ от объема кластера. Видно, что расчетная зависимость качественно описывает экспериментальные данные. Это свидетельствует о возможной локализации электронов в шероховатых нанокластерах.

Наблюдаемые особенности (максимумы) в дифференциальных туннельных ВАХ также могут быть объяснены наличием локализованных электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Локализованные состояния связаны с существованием уровня, положение которого определяется размером кластера, шириной валентной зоны, сдвижкой энергии Ферми с изменением размера кластера. Это может объяснить наблюдаемое различие в положении максимума дифференциальных ВАХ для кластеров различного размера. Например, для 2D кластера Au высотой $h \sim 0.3 \text{ нм}$ энергия первого уровня E_1 , отсчитываемая от дна валентной зоны, составляет 5 эВ , то есть величину, близкую к энергии Ферми ($E_F = 5.2 \text{ эВ}$). С уменьшением размера кластера валентная зона сужается [3] и, следовательно, локализованный уровень E_1

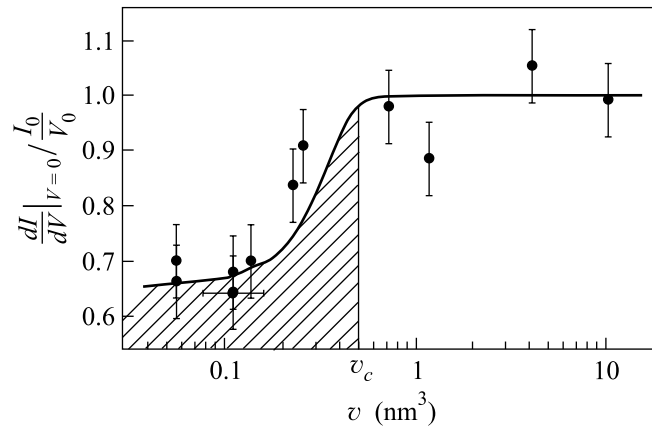


Рис. 3. Зависимость дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров Au, нормированной на отношение тока и напряжения обратной связи ($I_0 = 1 \text{ нА}$, $V_0 = 0.1 \text{ В}$), от объема кластера v (сплошная линия соответствует расчетной зависимости, построенной в соответствии с выражениями (4) и (6)). Заштрихованная область отвечает наличию локализованных электронных состояний на энергии Ферми

будет смещаться к уровню Ферми. Действительно, в наблюдаемых экспериментально дифференциальных ВАХ максимум вблизи энергии Ферми смещается из области занятых состояний с энергией $E < E_F$ ($V < 0$) в область свободных состояний с $E > E_F$ ($V > 0$) при переходе от области высотой один атомный слой неоднородного кластера размером $d \sim 3 \text{ нм}$ (рис. 2b, кривая 1) к малому нанокластеру размером $d \sim 1 \text{ нм}$ и такой же высоты (кривая 3).

Таким образом, наблюдаемые особенности электронных состояний в нанокластерах Au с шероховатой поверхностью с размерами, характерными для перехода металл – неметалл [1], качественно объясняются эффектом локализации электронов в таких кластерах.

Авторы выражают благодарность А.В. Зенкевичу, Ю.Ю. Лебединскому, Г.А. Максимова, Д.О. Филатову и Д.А. Антонову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 07-02-01372-а и Королевской Академии Наук Швеции.

1. В. Д. Борман, П. В. Борисюк, В. В. Лебидько и др., ЖЭТФ **129**, 1 (2006).
2. A. Bifone, L. Casalis, and R. Riva, Phys. Rev. B **51**, 11043 (1995).
3. T. L. Barr, *Modern ESCA: the principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1994, Chap. 9, p. 313.

4. Ю. Н. Девятко, С. В. Рогожкин, В. И. Троян и др., *ЖЭТФ* **116**, 2038 (1999).
5. В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, А. В. Зотеев, *Основы физики поверхности твердого тела*, М.: Издательство Московского университета, Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 1999.
6. J. Vanneman, S. H. Baker, C. Binns et al., *Surf. Sc. Rep.* **56**, 189 (2005).
7. И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, М.: Наука, 1982.
8. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, М.: Физматлит, 2003.
9. В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, В. Н. Неволин и др., *ЖЭТФ* **130**, 984 (2006).
10. R. J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 531 (1989).
11. J. A. Kubby and J. J. Borland, *Surf. Sci. Rep.* **26**, 61 (1996).
12. *Физические величины*, справочник под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991.
13. V. P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E. V. Chulkov et al., *Phys. Rev. B* **64**, 195122 (2001).
14. Z. Klusek, Z. Waqar, E. A. Denisov et al., *Appl. Surf. Sci.* **161**, 508 (2000).
15. K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **48**, 1757 (1993).
16. А. В. Чаплик, М. В. Энтин, *ЖЭТФ* **55**, 990 (1968).
17. А. Б. Мигдал, *Качественные методы в квантовой теории*, М.: Наука, 1975.
18. А. Е. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. B* **51**, 17116 (1994).
19. Т. Андо, Ф. Фаулер, Ф. Стерн, *Электронные свойства двумерных систем*, М.: Мир, 1985.
20. М. В. Садовский, *Диалог*, М., Ижевск, Институт компьютерных исследований, 2004.