

Плотность состояний двумерных нанокластеров алюминия в модели Хаббарда

© Н.В. Тиховская, К.Н. Югай

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077 Омск, Россия

E-mail: tihovsk@omsu.ru, yugay@omsu.ru

(Поступила в Редакцию 25 июля 2007 г.)

На основе модели Хаббарда вычислена плотность состояний двумерной квадратной наносистемы размером $N \times N$ атомов алюминия со значениями $N = 3-30$. Показано, что при малом значении N плотность состояний существенно зависит от числа атомов и расположения атома в решетке. При возрастании N плотность состояний на вершине и на ребре стремится к своему значению в объеме. Температура системы учитывалась неявно заданием энергии перескока в исходном гамильтониане.

PACS: 73.22.-f, 73.20.At, 71.15.-m

1. Введение

Одним из самых загадочных и фундаментальных вопросов нанофизики является проблема огромной чувствительности свойств наносистем (физических, химических и др.) к числу составляющих ее атомов и молекул. Зачастую эти свойства изменяются скачкообразно при монотонном возрастании числа частиц; появляются магические числа, характеризующие некоторое пиковое значение параметра нанокластера (см., например, [1]). Чувствительность нанокластеров к числу составляющих их частиц определяет огромное разнообразие их необычных свойств, отличающихся от свойств отдельных атомов и молекул, а также от свойств объемного материала.

В настоящее время еще нет единообразного и вместе с тем достаточного надежного и эффективного метода решения указанной проблемы — ни экспериментального, ни теоретического: слишком разнообразны нанокластеры по химическому составу, размерам, геометрии, фазовым состояниям и т.д. Одно несомненно — описание нанокластеров возможно только на микроскопическом квантовом языке. Однако модели, используемые в настоящее время в нанофизике, — это известные ранее модели, приспособляемые с тем или иным успехом к новым задачам.

В настоящей работе использована модель Хаббарда для вычисления плотности состояний простейшего нанокластера — двумерной квадратной решетки атомов алюминия. Вопрос, на который нам хотелось найти ответ, состоял в следующем: зависит ли плотность состояний от числа атомов в кластере, и если зависит, то как?

Известно, что модель Хаббарда — это модель, описывающая систему с сильными электронными корреляциями и, в частности, переход металл–диэлектрик [2]. Двумерная система, составленная из атомов металла, в отсутствие беспорядка при плотностях электронов ниже некоторого критического значения и при низкой температуре находится в диэлектрическом состоянии [3]. Это означает, что энергия перескока электрона между узлами решетки равна нулю (моттовский диэлектрик).

При повышении температуры энергия перескока возрастает. В нашей расчетной схеме энергия перескока варьировалась от нуля до некоторого значения, существенно меньшего энергии атома в узле, что характерно для модели Хаббарда.

2. Постановка задачи и модель исследования

Плотность состояний физической системы характеризует ее физические и химические свойства, такие как электропроводность, реакционная способность и многие другие [1,4–6]. Известно, что физические и химические свойства наночастиц существенным образом отличаются от свойств материалов, размеры которых порядка микрон и более [1,4–6]. В связи с этим плотность состояний наночастицы должна отличаться от плотности состояний микро- и макрообъектов [5].

Плотность состояний наночастицы зависит от многих параметров: ее размера, типа атомов и атомной структуры [5,6]. Кроме того, поскольку свойства наночастиц зависят от числа составляющих их атомов (молекул) [6–8], плотность состояний тоже будет зависеть от числа атомов в наночастице.

Одним из основных отличий наночастиц от макрообъектов является огромное влияние поверхностных атомов, т.е. поверхности, на физико-химические свойства системы. Это связано с тем, что по сравнению с макрообъектами, где роль поверхности по сравнению с объемом пренебрежимо мала, для наночастиц доля поверхности существенно возрастает. Поэтому при моделировании таких объектов необходимо учитывать данное обстоятельство и вводить в рассмотрение поверхность как неотъемлемо важную часть поставленной задачи.

В настоящей работе предлагается модель, в которой поверхностные и объемные атомы различаются через энергию связи этих атомов с их ближайшими соседями. Представлены результаты расчета плотности состояний для кластеров алюминия в рамках указанной модели.

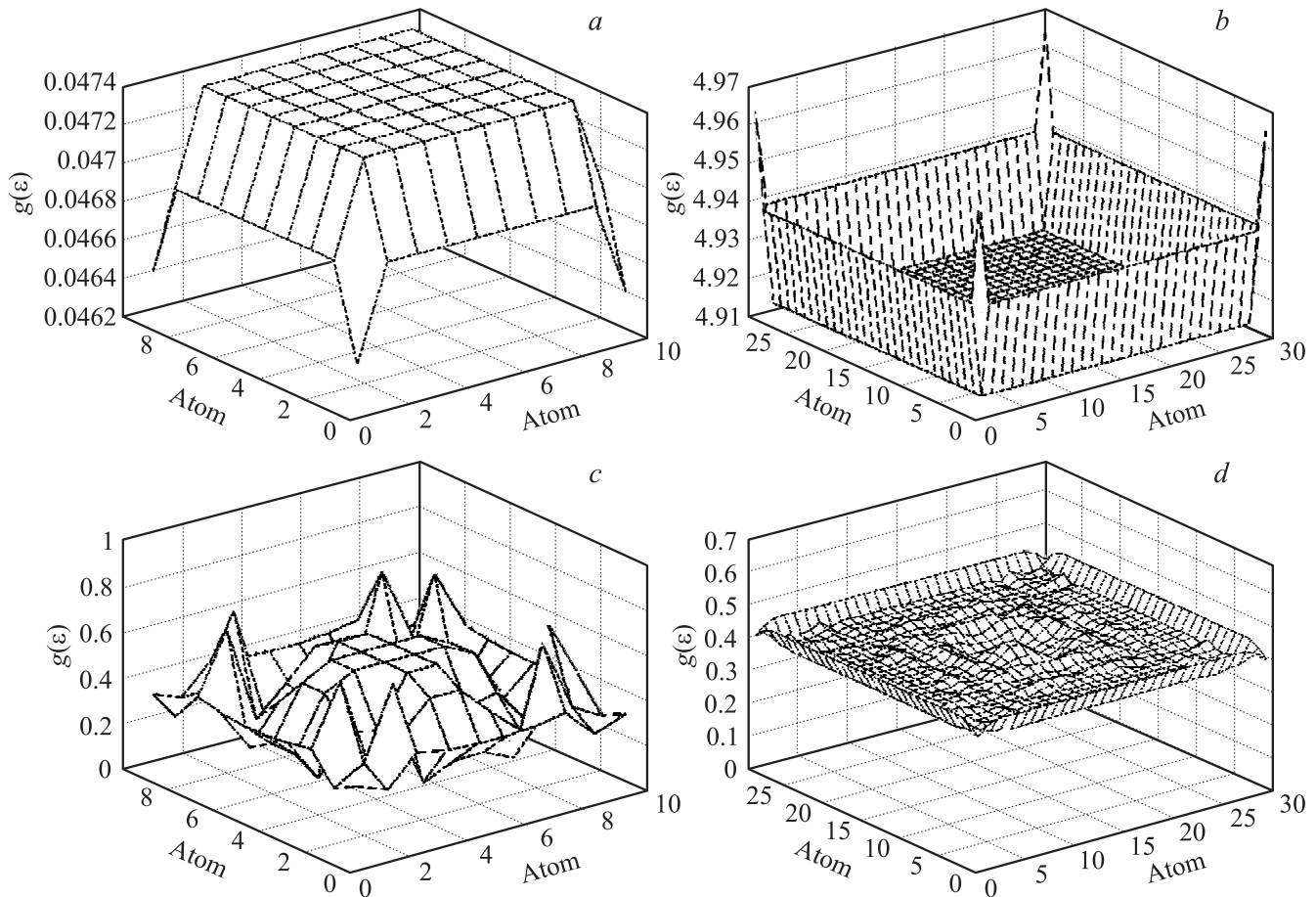


Рис. 2. Зависимость $g(\varepsilon)$ при $N = 10$ (a, c) и 30 (b, d); $t = 0$ (a, b) и 0.9 eV (c, d), $\varepsilon = 4.41 \text{ eV}$.

рассматривается состояние электрона. Поскольку увеличение числа соседей атома понижает энергию связи электрона [8], имеем

$$\begin{aligned} E_{\text{top}} &= E_0 - 2E_{\text{bond}} \quad (k = 2), \\ E_{\text{edge}} &= E_0 - 3E_{\text{bond}} \quad (k = 3), \\ E_{\text{bulk}} &= E_0 - 4E_{\text{bond}} \quad (k = 4), \end{aligned} \quad (7)$$

где E_{top} — энергия связи электрона с кластером относительно вершинного атома, E_{edge} — энергия связи электрона с кластером относительно атома ребра, E_{bulk} — энергия связи электрона с кластером относительно атома в объеме, E_0 — энергия ионизации атома, E_{bond} — энергия связи электрона с атомом, которая зависит от ближайших соседей k , а также от числа частиц в кластере [8,11], и может быть записана в виде

$$E_{\text{bond}} = \frac{(n-1)(n+k)}{n^2} \xi E_i, \quad (8)$$

где $\xi = (E_0 - A)/A$, E_i — экспериментальные значения энергии ионизации кластеров алюминия [8]. Легко проверить, что формулы (7) и (8) удовлетворяют указанным выше условиям.

Рассмотрим два случая: 1) $t = 0 \text{ eV}$, что соответствует случаю моттовского диэлектрика, когда электрон полностью локализован на атоме; 1) $t = 0.9 \text{ eV}$, что соответствует металлу, ширина s -зоны которого равна $B = 11 \text{ eV}$, а энергия Ферми $E_F = 3t + B/2 = 8.2 \text{ eV}$ и отсчитывается от дна зоны: $E_F/B = 0.75$ — типичное значение для металлов [7,12].

В данной работе $\eta = 0.05t$, что говорит о том, что основной вклад в уширение уровней вносит туннелирование, т.е. $\eta_0 > k_B T$. Это согласуется с экспериментами по измерению проводимости [7,13].

Области ненулевых значений плотности состояний

N	$t = 0.0 \text{ eV}$	$\Delta\varepsilon$	$t = 0.9 \text{ eV}$	$\Delta\varepsilon$
3	1.4 ÷ 3.3	1.9	0.0 ÷ 5.5	5.5
4	1.9 ÷ 3.5	1.6	0.5 ÷ 5.5	5.0
5	2.4 ÷ 3.7	1.3	0.5 ÷ 5.5	5.0
6 ÷ 8	2.5 ÷ 3.8	1.3	0.5 ÷ 5.5	5.0
9 ÷ 10	3.4 ÷ 4.2	0.8	1.5 ÷ 6.0	4.5
11 ÷ 15	3.6 ÷ 4.4	0.8	2.0 ÷ 6.5	4.5
16 ÷ 22	3.8 ÷ 4.6	0.8	2.0 ÷ 6.5	4.5
23 ÷ 30	4.0 ÷ 4.8	0.8	2.0 ÷ 6.5	4.5

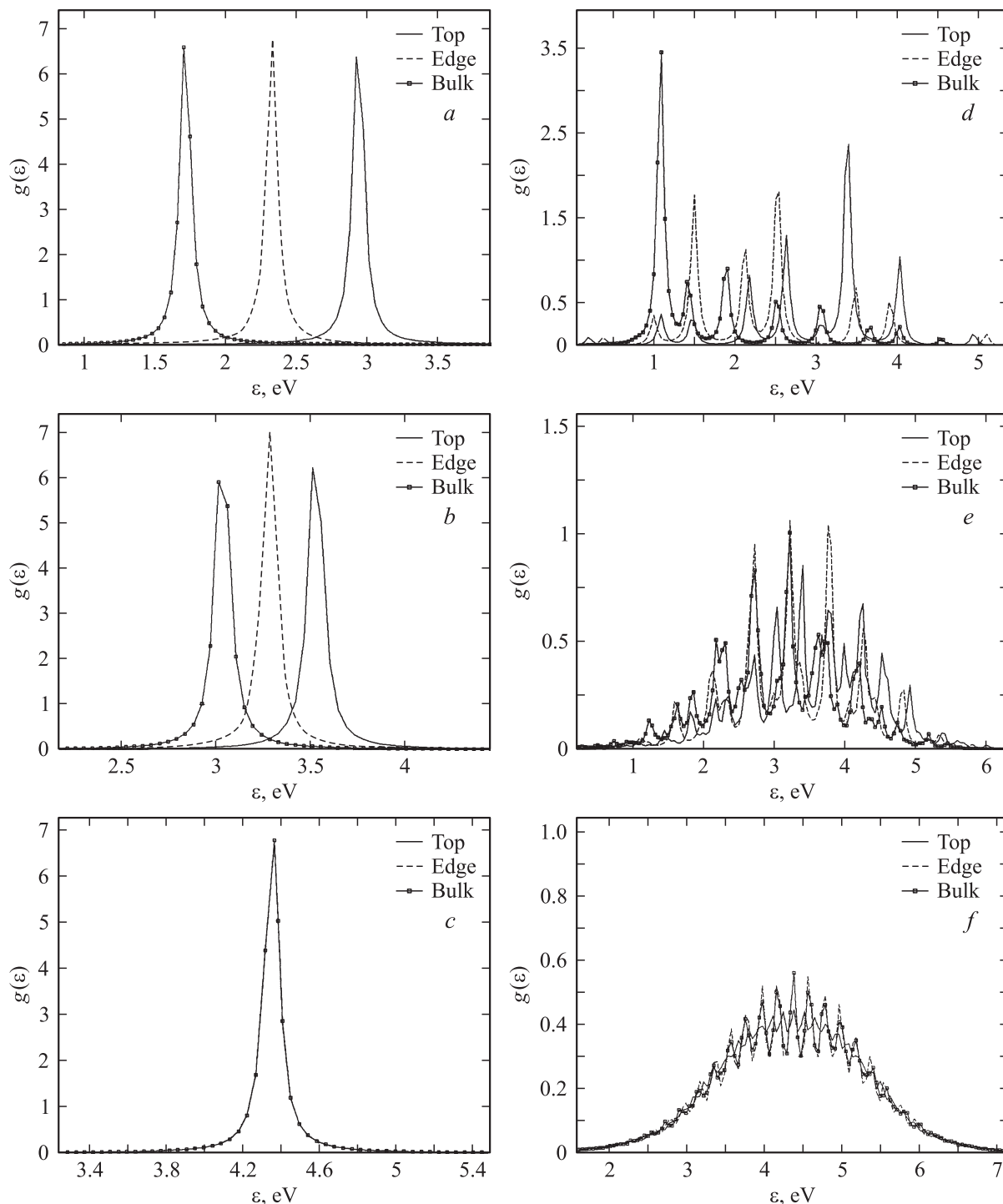


Рис. 3. Зависимость $g(\varepsilon)$ при $N = 3$ (*a, d*) 8 (*b, e*) и 25 (*c, f*); $t = 0$ (*a-c*) и 0.9 eV (*d-f*).

3. Результаты и обсуждение

Далее приведены результаты расчета плотности состояний для кластеров алюминия с $N = 3-30$ в обоих случаях (диэлектрик, металл) и выявлены следующие закономерности.

1) Плотность состояний зависит от общего числа атомов и положения атома в кластере (рис. 2). На

рис. 2 приведена поверхность плотности состояний для $N = 10$ и 30 при одной и той же энергии. Видно, что во всех случаях (рис. 2, *a-d*) плотность состояний зависит от того, в какой части кластера находится выбранный атом и сколько атомов содержит кластер. Например, для $N = 10$ для атома вершины (при $t = 0$ eV) наблюдается минимум (рис. 2, *a*), а для $N = 30$ для этого же атома — максимум (рис. 2, *b*).

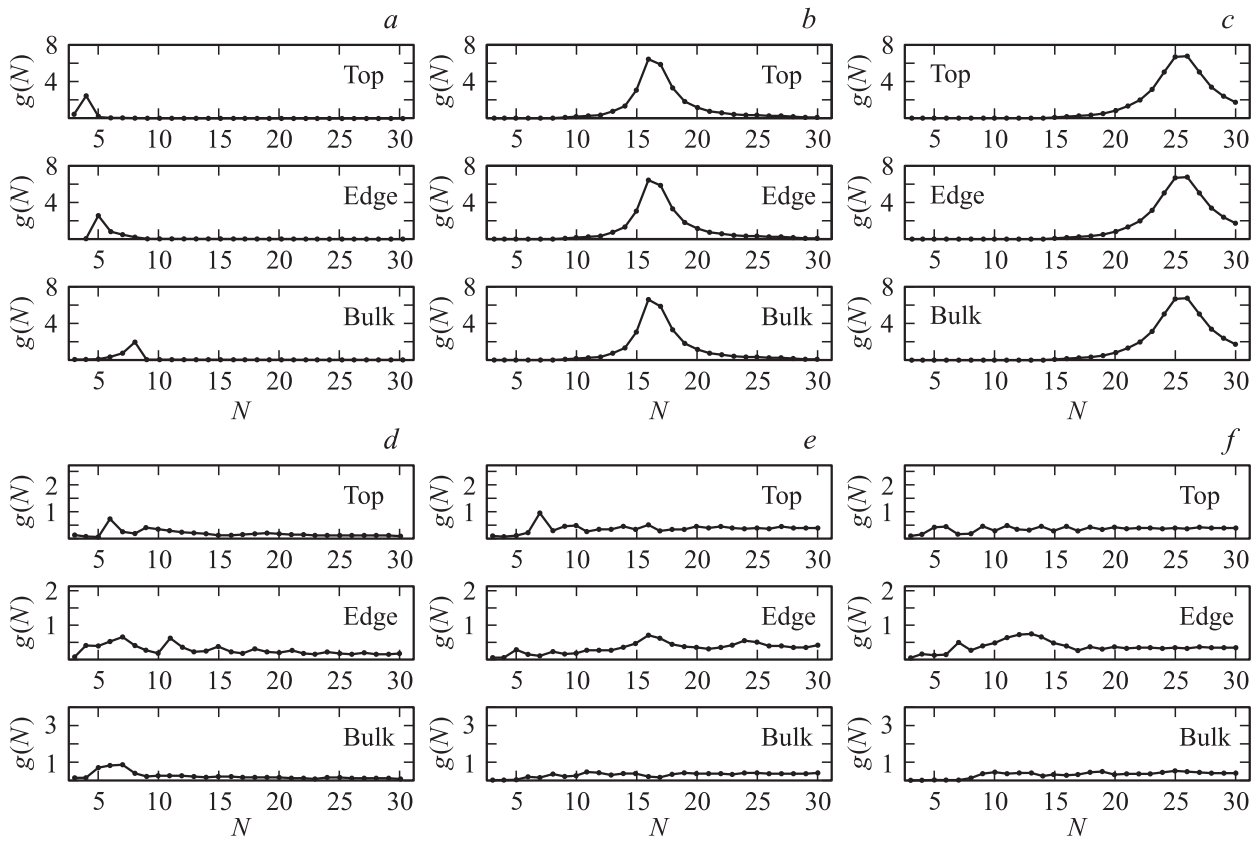


Рис. 4. Зависимость $g(N)$ при $\epsilon = 3.105$ (a, d), 4.140 (b, e) и 4.365 eV (c, f); $t = 0$ (a-c) и 0.9 eV (d-f).

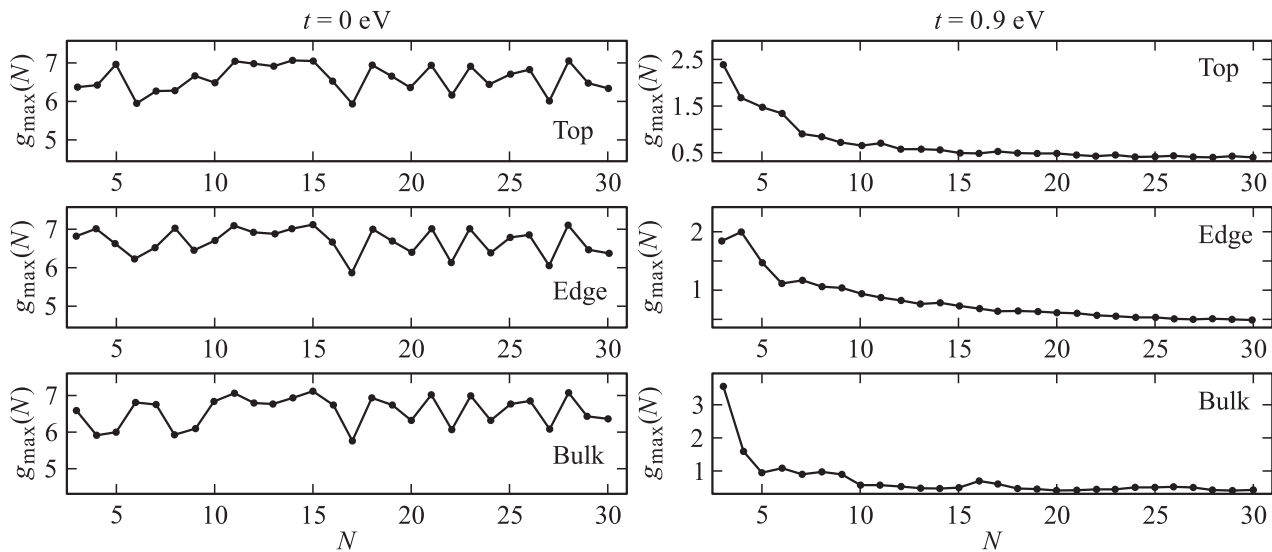


Рис. 5. Изменение максимального значения плотности состояний с увеличением N ; $t = 0$ (слева) и 0.9 eV (справа).

2) Плотность состояний существенно отлична от нуля только в ограниченном диапазоне энергий. Анализ полученных результатов позволил выделить области значений плотности состояний, размер и границы которых зависят от числа частиц в кластере (см. таблицу, рис. 3).

Самый широкий диапазон в обоих случаях наблюдается для $N = 3$. Это связано с тем, что здесь пики плотности состояний для разных атомов максимально разнесены друг от друга, причем для случая $t = 0.0$ eV пик для атома на ребре находится ровно посередине между

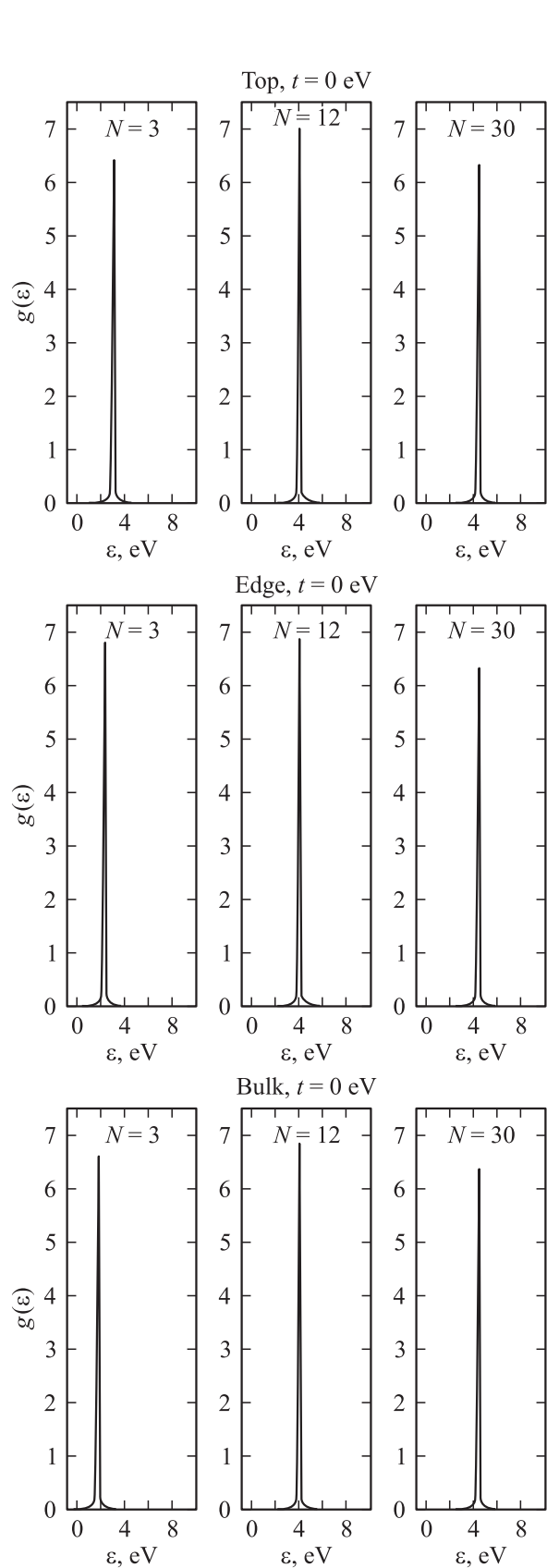


Рис. 6. Зависимость $g(\varepsilon)$ с изменением N ($t = 0$ eV).

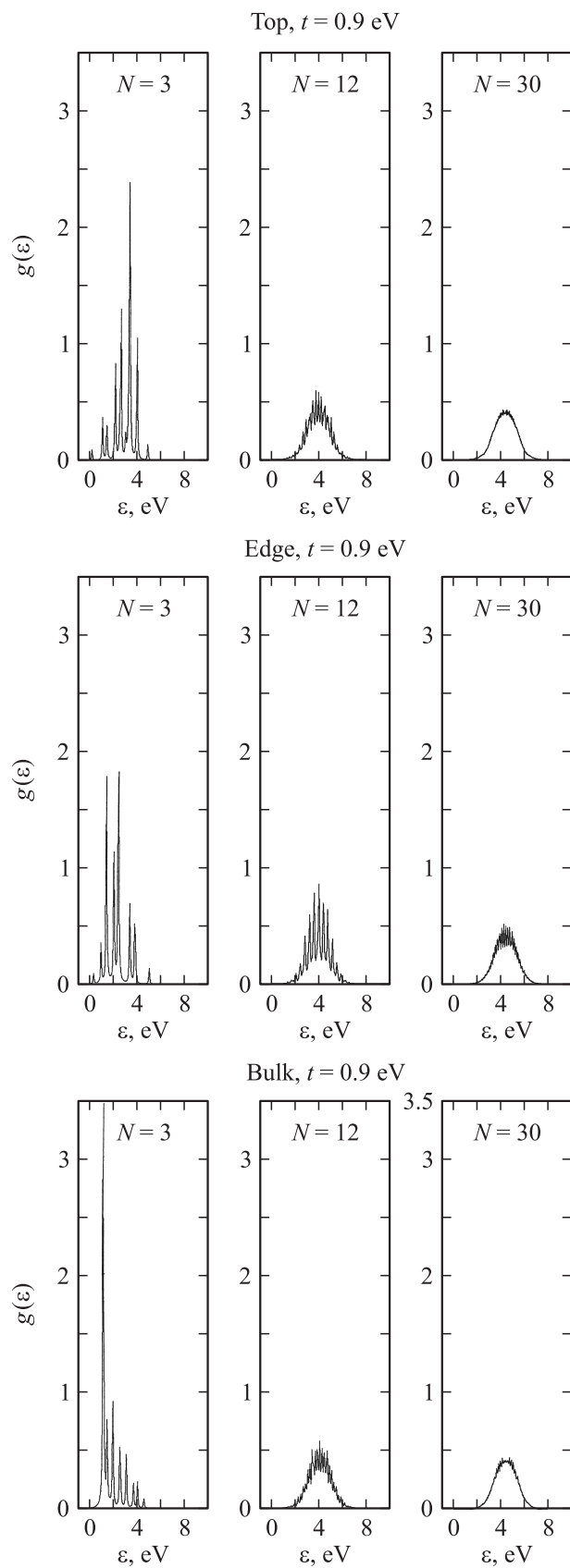


Рис. 7. Зависимость $g(\varepsilon)$ с изменением N ($t = 0.9$ eV).

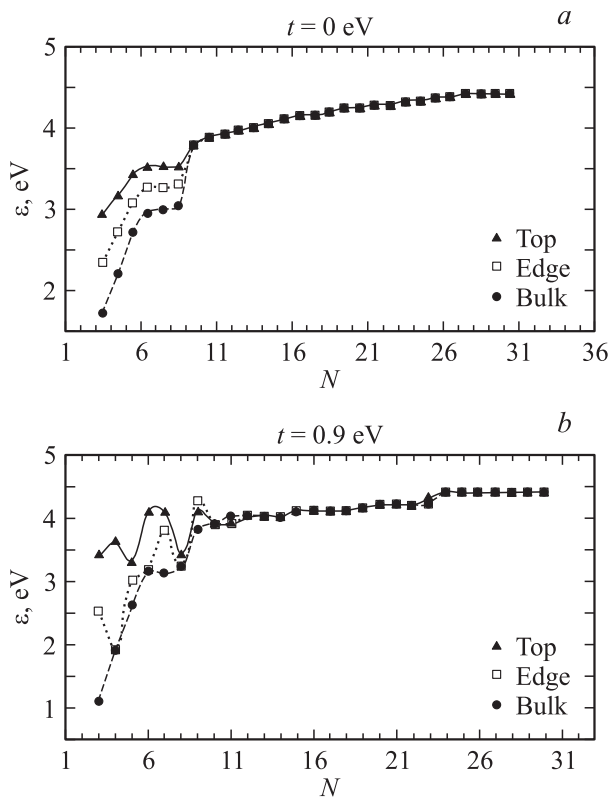


Рис. 8. Зависимость положения главных максимумов $g(\epsilon)$ от N ; $t = 0$ (a) и 0.9 eV (b).

пиками для атомов вершины и объема. С увеличением N пики сближаются, поэтому и область ненулевых значений сужается.

3) Зависимость $g(N)$ с увеличением ϵ носит „волнообразный“ характер (рис. 4). Характер данного процесса схож в обоих случаях (металл, диэлектрик). Выделим некоторые особенности распространения „волн“ для каждого случая.

а) Для $t = 0$ eV (рис. 4, a–c) „волна“ возникает при $\epsilon \approx 1.170$ eV только для центрального объемного атома, затем при $\epsilon \approx 1.755$ eV возникает для центрального атома ребра и при $\epsilon \approx 2.385$ eV — для вершинного атома, продолжая распространение для атомов объема и ребра, и полностью затухает при $\epsilon \approx 5.13$ eV.

б) Для $t = 0.9$ eV (рис. 4, d–f) „волна“ возникает при $\epsilon \approx 0.045$ eV только для атома вершины, затем при $\epsilon \approx 0.225$ eV возмущение возникает для центрального атома ребра и при $\epsilon \approx 0.315$ eV — для атома объема, и продолжается вплоть до $\epsilon \approx 7.110$ eV, причем сначала затухает „волна“ объемного атома, затем вершинного и реберного. Интересно отметить, что для реберного атома при $\epsilon \approx 4.635$ – 7.110 eV „волна“ меняет свое направление на противоположное (движется в сторону уменьшения N).

4) Максимальные значения плотности состояний при $t = 0.9$ eV с увеличением N уменьшаются, а при $t = 0$ eV эта зависимость немонотонна (рис. 5). На рис. 5 пред-

ставлена зависимость максимальных значений плотности состояний от числа частиц в кластере: для каждого значения N бралось максимальное значение плотности состояний, соответствующее данному типу атома — вершинный, реберный или объемный.

5) Характер зависимости $g(\epsilon)$ с увеличением N для всех атомов кластера одинаков.

а) При $t = 0$ eV для всех N наблюдается только один пик плотности состояний; это свидетельствует о жесткой локализации электрона в этом состоянии, что и должно наблюдаться в случае мотовского диэлектрика (рис. 6, сверху вниз: центральный объемный атом, атом в центре ребра, атом на вершине).

б) При $t = 0.9$ eV с увеличением N зависимость $g(\epsilon)$ становится более сглаженной, что связано с коллективизацией энергетических уровней при увеличении числа частиц (рис. 7, сверху вниз: центральный объемный атом, атом в центре ребра, атом на вершине).

б) В зависимости положения главных максимумов распределений $g(\epsilon)$ от N для вершинного (M_{top}), центрального реберного (M_{edge}) и центрального объемного (M_{bulk}) атомов можно выделить три области (рис. 8, 9).

а) Для кластеров с $N = 3$ – 7 (при $t = 0$ eV для $N = 3$ – 8) наблюдается четкое разделение положений M_{edge} , M_{bulk} и M_{top} с постепенным смещением M_{edge} и M_{bulk} в сторону M_{top} .

б) Для кластеров с $N = 8$ – 11 (при $t = 0$ eV эта область отсутствует) положения M_{top} , M_{edge} и M_{bulk} практически неразделимы.

в) Для кластеров с $N = 12$ – 30 (при $t = 0$ eV для $N = 8$ – 30) M_{top} , M_{edge} и M_{bulk} наблюдаются при одном и том же значении энергии стремящемся к $\epsilon_M \approx 4.4$ eV.

7) Зависимости $g(\epsilon)$ можно с хорошей точностью считать зеркально-симметричными начиная уже с $N = 9$, причем степень симметричности увеличивается с ростом N (рис. 3, 6, 7, 9).

4. Заключение

Таким образом, в рамках модели Хаббарда с гамильтонианом (1) для квадратного нанокластера алюминия размером $N \times N$ показано, что плотность состояний такой системы обладает рядом интересных свойств.

1) Плотность состояний существенно зависит от общего числа атомов в кластере.

2) Значение плотности состояний для фиксированного N меняется в зависимости от положения атома в кластере.

3) Плотность состояний существенно отлична от нуля только в ограниченном диапазоне энергий, величина и границы которого зависят от энергии перескока t .

4) С увеличением энергии электрона наблюдается „волнообразный“ характер изменения плотности состояний по оси изменения числа частиц, причем характер данного процесса схож в обоих случаях (металл, диэлектрик).

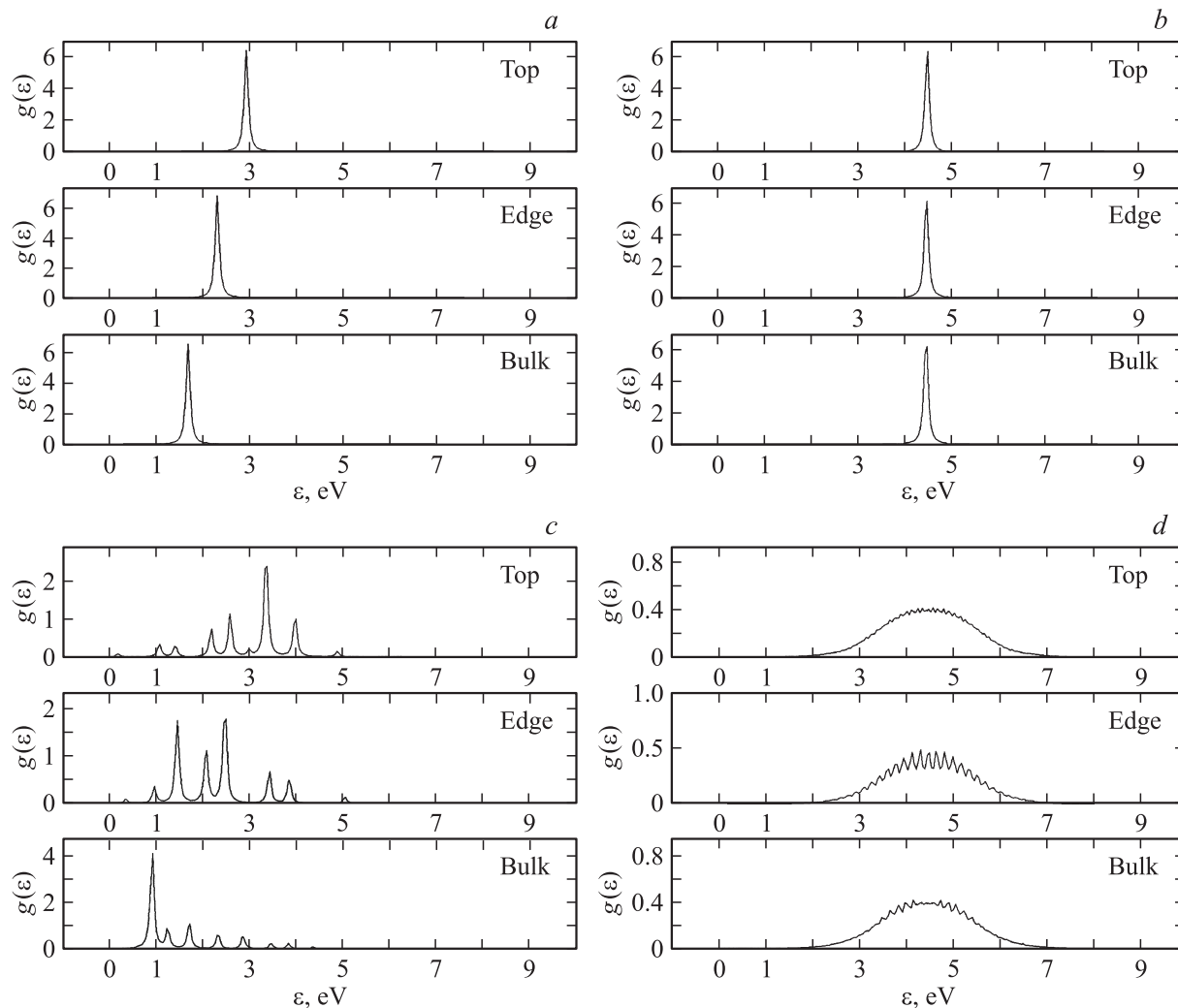


Рис. 9. Зависимость $g(\varepsilon)$ для $N = 3$ (a, c) и 30 (b, d); $t = 0$ (a, b) и 0.9 eV (c, d).

5) Значение плотности состояний металлического кластера уменьшается с увеличением N , а для диэлектрической наночастицы эта зависимость немонотонна.

6) Характер зависимости плотности состояний от энергии с увеличением N не зависит от положения атома в кластере: эта зависимость сглаживается с увеличением числа частиц.

7) Энергия, при которой достигается максимум распределения плотности состояний для атомов вершины, ребра и объема, различная при малых N с увеличением числа частиц стремится к одному и тому же значению.

8) Зависимости плотности состояний от энергии зеркально-симметричны при $N > 8$, причем степень симметричности увеличивается с ростом N .

Список литературы

- [1] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Техносфера, М. (2005). 336 с.
- [2] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.

- [3] E. Abrahams, S.V. Kravchenko, M. Sarachik. Rev. Mod. Phys. **73**, 251 (2001).
- [4] Л.И. Гречихин. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. Технопринт, Минск (2004). 399 с.
- [5] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. Основы наноэлектроники. Физматкнига, М. (2006). 496 с.
- [6] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.
- [7] J.A. Gascon, H.M. Pastawski. Cond-mat/0512160 (2005).
- [8] K.E. Shtiver, J.L. Persson, E.C. Honea, R.L. Whetten. Phys. Rev. Lett. **64**, 2539 (1990).
- [9] H.M. Pastawski, J.F. Weisz, S. Albornoz. Phys. Rev. B **28**, 6896 (1983).
- [10] K.B. Efetov, V.N. Prigodin. Phys. Rev. Lett. **70**, 1315 (1993).
- [11] D.M. Wood. Phys. Rev. Lett. **46**, 749 (1981).
- [12] S.H. Yang, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos. Phys. Rev. B **57**, R 2012 (1998).
- [13] F.C. Fritschij, H.B. Brom, de L.J. Jongh, G. Schmid. Phys. Rev. Lett. **82**, 2167 (1999).