

Оже-спектроскопическое проявление корреляции электронов поверхности Ферми графита

© С.С. Моливер

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

E-mail: moliver@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 8 октября 2003 г.)

Показано, что в Оже-электронных спектрах трехмерного полуметаллического графита и двумерного графита (полупроводника с нулевой запрещенной зоной) должна наблюдаться энергетическая щель между порогами (краями) прямого и обратного процессов. В одноэлектронном приближении щель равна нулю, поскольку порог прямого Оже-спектра — минимальная энергия дырок в валентной зоне, а порог обратного спектра — минимальная энергия электронов проводимости. Учет электронной корреляции на поверхности Ферми в квантово-химическом приближении одной открытой оболочки для мультиплетных структур ограниченного метода Хартри–Фока позволил получить величину искомой щели 1.5 eV для 48-атомной циклической модели трехмерного графита и 2.0 eV для 24-атомной модели двумерного. Она не содержит значения энергии Ферми в отличие от дающих ее в сумме порогов Оже-спектров $\frac{1}{2}(4.0 \text{ eV} - \varepsilon_F)$ для прямого Оже-спектра (дырки) и $\frac{1}{2}(-1.1 \text{ eV} + \varepsilon_F)$ для обратного (электроны проводимости). Проведено сравнение с полученными экспериментально данными для прямых Оже-спектров трехмерного графита и показано, что модель и расчет согласуются с ними, в том числе и в выводе о малой величине электронной корреляции дырок верхних валентных зон при Оже-процессе.

Работа выполнена при поддержке Государственной научно-технической программы „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“.

1. Введение

Оже-электронная спектроскопия (AES) и ее обращение по времени (inverse) — iAES — имеют особое значение для совершенствования электронной теории полуметаллического трехмерного графита, поскольку несут информацию об электронной корреляции. В одноэлектронном приближении спектр AES описывает процесс, в конце которого образуются две дырки в валентной зоне ниже уровня Ферми ε_F , т. е. происходит переход одного из валентных электронов с уровня ε_{v1} на уровень предварительно созданной глубокой остоной дырки $\varepsilon_{\text{core}}$ (состояние, близкое к атомной орбитали $C1s$ в случае графита) и переход второго валентного электрона с уровня ε_{v2} в свободное состояние с кинетической энергией ε_{kin} . Спектр iAES в том же приближении описывает процесс, в конце которого образуются два электрона проводимости, т. е. происходит захват электрона из пробного пучка с кинетической энергией ε_{kin} на свободный уровень проводимости ε_{c1} и переход второго электрона с остоного уровня на другой уровень проводимости ε_{c2} . Заметим, что аббревиатура iAES не является общепринятой и введена для объединения различных вариантов электронной спектроскопии с обратным Оже-процессом, например арреаранс-потенциальной спектроскопии (APS).

Далее нас будут интересовать только края (пороги) спектров системы с металлическим заполнением, связанные с низшими возбуждениями дырок (AES) и электронов проводимости (iAES) на поверхности Ферми. В одноэлектронном приближении спектры представляют собой двукратные свертки плотности состояний с матричным элементом кулоновского взаимодействия двух

конечных частиц. Зависимость матричного элемента от энергии является предметом одноэлектронного приближения, а многоэлектронное приближение изменяет сам вид вероятности перехода и содержит корреляционные поправки следующих типов.

1) Взаимодействие валентных электронов с глубокой дыркой. Эта часть почти не влияет на форму спектров и сводится к константе, включенной в эмпирический параметр $\varepsilon_{\text{core}} = 284.35 \pm 0.05 \text{ eV}$ [1]. Последний непосредственно измерен как порог внутренней фотоэлектронной эмиссии в спектре рентгеновского поглощения.

2) „Прямая“ корреляция, связанная с взаимодействием двух конечных частиц — дырок (AES) или электронов проводимости (iAES). В случае изолятора (полупроводника) с делокализованными носителями заряда эта часть корреляции мала, она рассматривается по схеме экситонов большого радиуса; в частности, содержит статическую диэлектрическую проницаемость и тем самым эффективно учитывает „непрямую“ корреляцию всех электронов кристалла. Обратный предельный случай сильной локализации (например, узкие $3d$ -зоны переходных металлов) при условии полностью заполненных зон также удобен для аналитического рассмотрения в приближении Хаббарда.

3) „Непрямая“ корреляция, связанная со всеми валентными электронами. Строгую границу между этим и предыдущим вкладом провести нельзя, но в случае металлического заполнения зон и краев спектров, связанных с мелкими делокализованными возбуждениями вблизи уровня Ферми, как раз этот тип корреляции становится основным. Данная работа направлена на его численное моделирование.

Кинетическая энергия первичных электронов (в прямой Оже-спектроскопии) или вторичных (в обратной) пересчитывается в энергии связи

$$\begin{aligned}\varepsilon_v &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{core}} - \varepsilon_{\text{kin}}^{\text{AES}} - \varepsilon_F), \\ \varepsilon_c &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{kin}}^{\text{iAES}} - \varepsilon_{\text{core}} + \varepsilon_F).\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь все энергетические параметры берутся положительными: ε_F отсчитывается вниз от нулевого потенциала, при котором $\varepsilon_{\text{kin}} = 0$, т.е. значение энергии Ферми численно совпадает с работой выхода. Энергии частиц (приближение независимых электронов) также взяты положительными: ε_v отсчитывается вниз от уровня Ферми, ε_c — вверх.

Первый из Оже-спектров (1) недавно был измерен для трехмерного полуметаллического графита в тех же условиях, что и спектр фотоэлектронной эмиссии (PES) (один образец в одной камере без разгерметизации, один детектор электронов) [1]. Хотя каждый из измеренных электронных спектров по отдельности совпал по форме с полученными ранее для графита рентгеновскими [2,3] и Оже-спектрами [4], точная фиксация контактного потенциала с детектором [1] позволила установить совпадение критических точек спектров AES и PES методом двукратного дифференцирования (формы спектров сильно различаются). Поскольку спектр фотоэмиссии является одноэлектронным и его особенности совпадают с высокосимметричными точками зонной структуры $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = 2.3, 4.8, 7.8 \text{ eV}, \dots$, совпадение критических точек (1) с ними интерпретировано как малость „прямой“ корреляции конечных дырок из верхних валентных зон в Оже-процессе.

Однако имеет место сильное различие форм краев спектров AES и PES в диапазоне от уровня Ферми до первой критической точки [1]: различие форм спектров видно непосредственно, а дифференцирование выявляет дополнительную критическую точку в Оже-спектре, которая не может быть интерпретирована как зонная. С учетом того, что привязка электронных Оже-спектров к уровню Ферми всегда имеет погрешность не менее 0.1 eV , есть основания считать, что электронная корреляция состояний поверхности Ферми (включая и „прямую“ корреляцию двух конечных частиц на этой поверхности) является основным эффектом, определяющим положение порога Оже-спектра полуметаллического графита. Подобная трактовка применима и для порога обратного Оже-спектра iAES, экспериментальных данных для которого пока нет.

Отметим, что при корреляции с остовной дыркой (см. пункт 1) на форму края спектра AES графита влияет Оже-процесс с начальным состоянием в виде экситона, образованного остовной дыркой и валентным электроном. Такой вклад в результирующий Оже-спектр был исследован с помощью свертки одноэлектронной плотности валентных зон графита с модельной дельтаобразной плотностью состояний экситона в предпо-

ложении, что энергия связи экситона мала и совпадает с порогом Оже-спектра [4]. Фактически, речь идет о сателлите основного Оже-процесса, порог которого сдвинут на величину энергии связи экситона остовной дырки, а спектр сужается из-за того, что в интеграле свертки для вероятности Оже-процесса одна из валентных плотностей состояний заменяется на экситонную полосу. Экспериментально вклад экситонного сателлита может быть выделен, поскольку время жизни свободной остовной дырки значительно превосходит время жизни дырки в составе экситона. Исследуемое в данной работе влияние электронной корреляции на пороговые энергии спектров у этого сателлита точно такое же, как и у основного Оже-процесса.

Развиваемый далее подход полностью применим и для двумерного графита — полупроводника с нулевой запрещенной зоной, т.е. для системы с поверхностью Ферми, выродившейся в точку. Излагаемые далее результаты расчетов порогов Оже-спектров и их сравнение для случаев двумерного (плоского) и трехмерного гексагонального графита показывают, что эти величины могут оказаться важными экспериментальными характеристиками электронных свойств кластерных углеродных материалов.

2. Оже-процессы и квантово-химические модели

В квантово-химическом расчете получается полная энергия модели кристалла, которая состоит из определенного числа атомных остовов и валентных электронов (или голых ядер и всех электронов). Пусть модель кристалла содержит N валентных электронов. Полная энергия основного состояния $E(N)$, как минимум, является самосогласованным приближением Хартри—Фока более или менее точным в зависимости от уровня расчета (полуэмпирический или неэмпирический — *ab initio* — метод для матричных элементов межэлектронного взаимодействия), а также может включать электронную корреляцию, если к самосогласованной многоэлектронной волновой функции применить конфигурационное взаимодействие или теорию возмущений [5].

Конечным состояниям прямого и обратного Оже-процессов соответствуют энергии $E(N \pm 2)$, которые можно вычислить, изменяя на 2 число электронов модели. При этом возникает проблема ненулевого полного заряда модели. Например, если модель представляет собой ячейку безграничного кристалла, а метод расчета учитывает только валентные электроны, необходимо поместить малый компенсирующий заряд на остовы. Обозначим через $\Delta(N \pm 1)$ поправку к полной энергии модели, связанную с отличием электронного заряда модели, содержащей только валентные электроны, от заряда выделенного объема кристалла при Оже-процессах. Цель введения этой поправки состоит в том, что ее можно определять по результатам квантово-химических расчетов, в то время как непосредственные расчеты $E(\pm 1)$

могут и не иметь смысла, например из-за нечетного полного спина модели.

В прямом Оже-процессе начальная энергия равна $E(N) - \Delta(N - 1) + \varepsilon_{\text{core}}$, а конечная составляет $E(N - 2) + \varepsilon_{\text{kin}}$. Зарядовая поправка учитывает, что выделенный объем кристалла в Оже-процессе изменяет свой заряд на +1, в то время как заряд валентных электронов модели изменяется на +2. Подставляя в (1), получаем теоретическую формулу для абсолютного положения края спектра AES

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2} [E(N - 2) - E(N) + \Delta(N - 1) - \varepsilon_F]. \quad (2)$$

В обратном Оже-процессе начальная энергия равна $E(N) + \varepsilon_{\text{kin}}$, а конечная составляет $E(N + 2) - \Delta(N + 1) + \varepsilon_{\text{core}}$, что приводит к теоретической формуле для абсолютного положения края спектра iAES

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} [E(N + 2) - E(N) - \Delta(N + 1) + \varepsilon_F]. \quad (3)$$

Зарядовые поправки составляют фиксированную долю электростатической энергии остовов в поле друг друга и всех электронов; обе они не зависят от электронной корреляции и примерно одинаковы. Поэтому, складывая (2) с (3), получаем

$$\begin{aligned} U_F = \varepsilon_v + \varepsilon_c &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{kin}}^{\text{iAES}} - \varepsilon_{\text{kin}}^{\text{AES}}) \\ &= \frac{1}{2} [E(N + 2) + E(N - 2) - 2E(N)]. \end{aligned} \quad (4)$$

В системе с металлическим заполнением в одноэлектронном приближении энергии дырок и электронов проводимости сколь угодно близки к энергии Ферми. Таким образом, энергетическая щель между порогами прямого и обратного Оже-спектров (4) представляет собой характерную энергию электронной корреляции, которая может быть измерена экспериментально. Для этого требуется не только получить прямой и обратный Оже-спектры, но и определить их пороговые энергии, входящие в (4), что, разумеется, является сложной задачей. Ее решение облегчается тем, что не нужно определять абсолютное положение уровня Ферми, требуется только выдержать постоянство контактного потенциала образца с электронным спектрометром.

Наконец, если в качестве $E(N \pm 2)$ рассчитывать энергии не основных, а отобранных определенным образом возбужденных состояний, то с помощью (2) и (3) можно искать не только пороги, но и особенности форм Оже-спектров.

3. Метод открытой оболочки для двумерного и трехмерного графита

Хотя сделанный вывод относится к произвольной многоэлектронной системе с открытой оболочкой, адекватную квантово-химическую модель для вычисления

полных энергий можно построить лишь в единичных случаях. Благодаря тому, что внутри поверхности Ферми полуметаллического графита заключен малый фазовый объем, его (графита) электронную структуру адекватно отражает циклическая модель, т.е. небольшое расширение примитивной элементарной ячейки кристалла, позволяющее рассчитать волновые функции в нескольких высокосимметричных точках зоны Бриллюэна, в том числе и в точках, близких к поверхности Ферми, например внутри электронных „карманов“. Поверхность Ферми двумерного графита стянута в одну высокосимметричную точку зоны Бриллюэна (полупроводник с нулевой запрещенной зоной), так что для него модель одной открытой оболочки точная. Такая модель и метод расчета ее электронных свойств [6] характеризуются следующими особенностями.

1) Кристалл моделируется квазимолекулярной расширенной элементарной ячейкой, которая имеет точечную симметрию D_{3h} , k -набор $\{\Gamma + 6T + 3M(Q) + 2K(P)\}$ и состоит из двух кристаллических плоскостей, по 24 атома углерода в каждой. Модель двумерного графита (симметрия D_{6h}) состоит из единственной плоскости, но ее k -набор точно такой же, и все теоретико-групповые построения сохраняют справедливость благодаря простому удвоению неприводимых представлений. В названии модели „квази“ означает, что на молекулярные орбитали (МО) налагаются периодические граничные условия, т.е. вся совокупность блоховских состояний кристалла редуцируется до указанного k -набора (в скобках даны альтернативные широко распространенные обозначения точек высокой симметрии зоны Бриллюэна гексагонального графита). Таким образом, число валентных электронов в моделях начальных состояний Оже-процессов составляет $N = 192$ в случае трехмерного и $N = 96$ в случае двумерного графита (см. (2)–(4)).

2) Открытая электронная оболочка такой квазимолекулярной расширенной ячейки моделирует поверхности Ферми неограниченного трехмерного кристалла согласно следующей схеме. Ближайшие к поверхности Ферми зонные состояния графита имеют π -тип, т.е. складываются из p_z атомных орбиталей (АО). В свою очередь в точке K , находящейся в центре главного электронного кармана поверхности Ферми, верхнее зонное π -состояние двукратно вырождено и представляет собой дно частично заполненной зоны проводимости и потолок валентной зоны. Как указано в k -наборе модели, зона Бриллюэна графита содержит две точки K , не переводимые друг в друга переносом на вектор обратной решетки; в дальнейшем они обозначаются как K' и K'' . Открытая оболочка, образованная на МО с этими квазимпульсами, включает четыре вырожденные МО, группирующиеся в две подоболочки с разными волновыми векторами. Каждая из подоболочек представляет собой пространственный дублет МО, преобразующийся по одному из двумерных представлений E' или E'' точечной группы D_{3h} . На МО открытой оболочки можно образовать три бесспиновые

конфигурации вида $(K')^m(K'')^{n-m} = (2K)^n$ с четным числом электронов $n = 2, 4, 6$. Все отмеченное относится и к модели „поверхности Ферми“ двумерного графита, вырожденной в точки K : в теоретико-групповых формулах нужно просто изменить обозначения неприводимых представлений.

В таблицах [6] собраны все термы каждой конфигурации, т.е. указаны спектроскопические комбинации детерминантов Слэтера, теоретико-групповой отбор и обозначения которых произведены в соответствии с: а) определенным волновым вектором, Γ или K , который получается суммированием волновых векторов n электронов, расселенных по четырем МО открытой оболочки; б) неприводимыми представлениями точечной группы D_{3h} (кристаллический класс гексагонального полуметаллического графита и точечная группа 48-атомной расширенной ячейки); с) типом заполнения МО открытой оболочки: χ — спаривающий (в открытой оболочке только двукратно заполненные МО), ψ — обменный (в открытой оболочке только однократно заполненные МО), φ — смешанный.

Например, основное состояние модели в начале Оже-процессов с энергией $E(N)$, согласно самосогласованному расчету, представляется термом конфигурации $(K')^2(K'')^2$, волновая функция которого составлена из четырех детерминантов Слэтера, различающихся заполнением четырех МО открытой оболочки (5).

Собственно теоретико-групповой анализ мультиплетной структуры открытой электронной оболочки циклической модели полуметаллического графита [6] и составляет основу предлагаемого теоретического описания Оже-процессов, остальное относится к методу расчета электронных свойств.

3) Описанное построение модели полуметаллического графита определило и способ расчета ее свойств — ограниченной метод Хартри–Фока–Рутана для открытой электронной оболочки. Хотя для него используется та же аббревиатура ROHF, что в квантово-химической номенклатуре [5], здесь подразумевается открытая оболочка с любым типом вырождения (орбитальным и/или по волновому вектору), а не только простейший вариант с половинным заполнением верхней МО, как в стандартных пакетах. Такое расширенное прочтение ROHF потребовало развить метод Мак-Вини проектирования матрицами электронной плотности для вычисления матрицы Фока, введя систему коэффициентов открытой оболочки [6], а также процедуру симметризации при наличии подоболочек в моделях кристаллов. В результате этих модификаций цикл самосогласования учитывает часть электронной корреляции, связанную с открытой оболочкой, за счет неоднородности рассчитываемых термов. В полной мере используется и высокая пространственная симметрия модели (например, при отборе молекулярных орбиталей для начального приближения, для расчета энергий переходов с применением правил отбора).

4) Остальные особенности проведенного расчета технические, они связаны с базисом АО (полуэмпирические

слэтеровские АО $C2s2p$), параметризацией матричных элементов взаимодействия электронов (INDO), методикой суммирования по бесконечной решетке и т.п. Используемые ограничения по размеру базиса и кулоновским интегралам связаны исключительно с возможностями использовавшейся вычислительной техники и накопленным опытом исследования твердотельных систем из углерода (алмаз, его поверхность и структурные дефекты; фуллерен, его кристаллы и химические соединения).

Подчеркнем, что циклическая модель и представление ее электронной структуры в приближении одной открытой оболочки ROHF не привязаны к полуэмпирическому уровню расчета и вполне реализуемы в *ab initio* квантовой химии. Поэтому подробности геометрической параметризации графита и его свойств далее опускаются.

4. Вычисление порогов Оже-процессов

Следует подчеркнуть еще раз, что изложенный выше метод расчета порогов Оже-процессов может быть реализован на любом уровне квантовой химии с МО: *ab initio*, полуэмпирика, метод сильной связи. Однако, поскольку далее приводятся численные результаты, этот раздел начинается с обсуждения квантово-химического формализма программного комплекса, разработанного автором. Эти данные опубликованы частями (полуэмпирические реализации стандартного метода Хартри–Фока–Рутана всегда различаются некоторыми деталями, связанными с кругом решаемых задач): построение матрицы Фока для цикла самосогласования [7]; реализация методом Δ SCF для электронных возбуждений [8]; процедура ортогонального преобразования МО вырожденной электронной оболочки, необходимая для того, чтобы разнести эти МО по эквивалентным волновым векторам — подоболочкам [9]; особенности расчета, связанные с циклической моделью кристалла, что существенно для оценки зарядовых поправок в моделях Оже-процессов (2) и (3) [9].

Чтобы подтвердить качество полуэмпирической параметризации, на рис. 1 показаны спектры энергий молекулярных орбиталей, полученные самосогласованным расчетом ROHF диагональной слэтеровской суммы конфигурации $(2K)^4(\Gamma + K)$ двух циклических моделей начального состояния Оже-процессов: 1) двумерного графита — графена, полупроводника с нулевой запрещенной зоной, т.е. с поверхностью Ферми, стянутой в точку K зоны Бриллюэна (24-атомная расширенная ячейка); 2) трехмерного гексагонального графита — полуметалла с малой поверхностью Ферми (48-атомная расширенная ячейка).

Оптимальные базисные межатомные расстояния $d = 2.90a_B = 1.53 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение 1.42 \AA) и $c = 6.79a_B = 3.59 \text{ \AA}$ (3.35 \AA). Оба спектра подтверждают надежность расчетов, демонстрируя слабое рас-

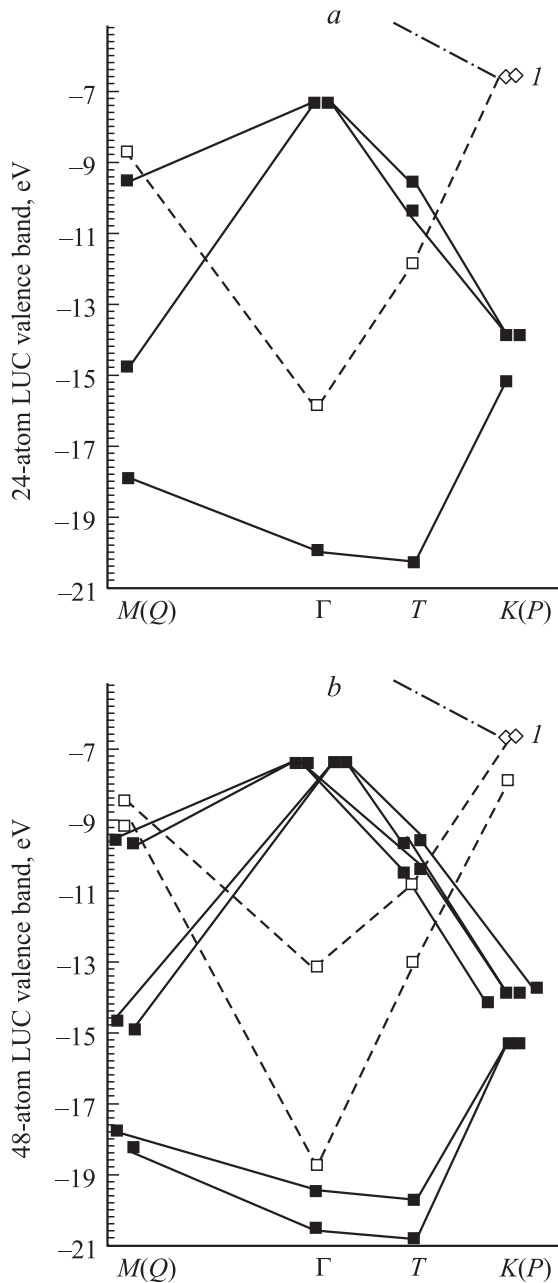


Рис. 1. Спектры молекулярных орбиталей циклических моделей графита — двумерного (а) и трехмерного (b). Темные символы и сплошные линии — σ -зоны, светлые символы и штриховые линии — π -зоны, I — состояния открытой оболочки.

щепление (удвоение) зон графена при включении межплоскостного взаимодействия в трехмерном графите, за исключением π -зон в центре зоны Бриллюэна Γ [10].

Орбитальная энергия открытой оболочки обозначена ромбами I на рис. 1; штрихпунктиром показано, что от нее начинается зона проводимости. Эта энергия не подчиняется теореме Купманса [7], поэтому в отличие от случая орбитальных энергий замкнутой и виртуальной оболочек ее нельзя применять для оценки энергий одно-электронных возбуждений, в частности для определения

уровня Ферми. Уменьшая или увеличивая на 2 число электронов расширенной ячейки, получаем квантово-химические модели конечных состояний Оже-процессов — диагональные слэтеровские суммы конфигураций $(2K)^2(\Gamma + K)$ и $(2K)^6(\Gamma + K)$ с их коэффициентами открытых оболочек [6]. В результате основными оказались следующие термы или слэтеровские суммы почти вырожденных термов (указаны лишь состояния открытой оболочки, α и β — базисные функции спина, численные значения для 24-атомной модели двумерного графита даны в скобках):

$$E(N) = A'_{1\chi}(\Gamma) = \frac{\alpha\beta\alpha\beta}{\sqrt{4}} \sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} K'_i K'_j K''_j K''_i = -5657.65 \text{ eV} (-2828.53 \text{ eV}), \quad (5)$$

$$E(N-2) = \frac{1}{4} [A'_{1\psi}(\Gamma) + A'_{2\psi}(\Gamma) + 2E'_{\psi}(\Gamma)] = -5658.67 \text{ eV} (-2829.02 \text{ eV}), \quad (6)$$

$$E(N+2) = \frac{1}{4} [A'_{1\varphi}(\Gamma) + A'_{2\varphi}(\Gamma) + 2E'_{\varphi}(\Gamma)] = -5653.65 \text{ eV} (-2823.96 \text{ eV}). \quad (7)$$

Спектроскопические комбинации слэтеровских детерминантов для термов, вошедших в диагональные слэтеровские суммы (6) и (7), и их коэффициенты открытой оболочки можно найти в таблицах [6]

$$A'_{1\psi}(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{11} + \psi_{22}) (\alpha\beta - \beta\alpha),$$

$$A'_{2\psi}(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{4}} (\psi_{12} - \psi_{21}) (\alpha\beta - \beta\alpha),$$

$$E'_{\psi}(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{8}} [(\psi_{11} - \psi_{22}) \pm (\psi_{12} + \psi_{21})] (\alpha\beta - \beta\alpha),$$

$$\psi_{ij} = K'_i K''_j.$$

Аналогичные термы смешанного типа заполнения φ , участвующие в (7), имеют другие коэффициенты открытой оболочки и получаются по тем же формулам путем замены

$$\psi \rightarrow \varphi, \quad (\alpha\beta - \beta\alpha) \rightarrow \alpha\beta\alpha\beta(\alpha\beta - \beta\alpha),$$

$$\varphi_{ij} = (\bar{K}'_i \bar{K}'_i) (\bar{K}''_j \bar{K}''_j) K'_i K''_j.$$

Формально эти термы должны расщепляться комбинациями трех нехартрифовских кулоновских интегралов, получающихся с участием всех четырех МО открытой оболочки [6]. Фактически же все эти интегралы строго обращаются в нуль. Теоретико-групповое доказательство можно и не проводить, поскольку прямое вычисление с применением процедуры симметризации дает нулевые значения для всех трех интегралов при любых параметрах (еще один аргумент в пользу максимально полного учета симметрии при квантово-химическом расчете).

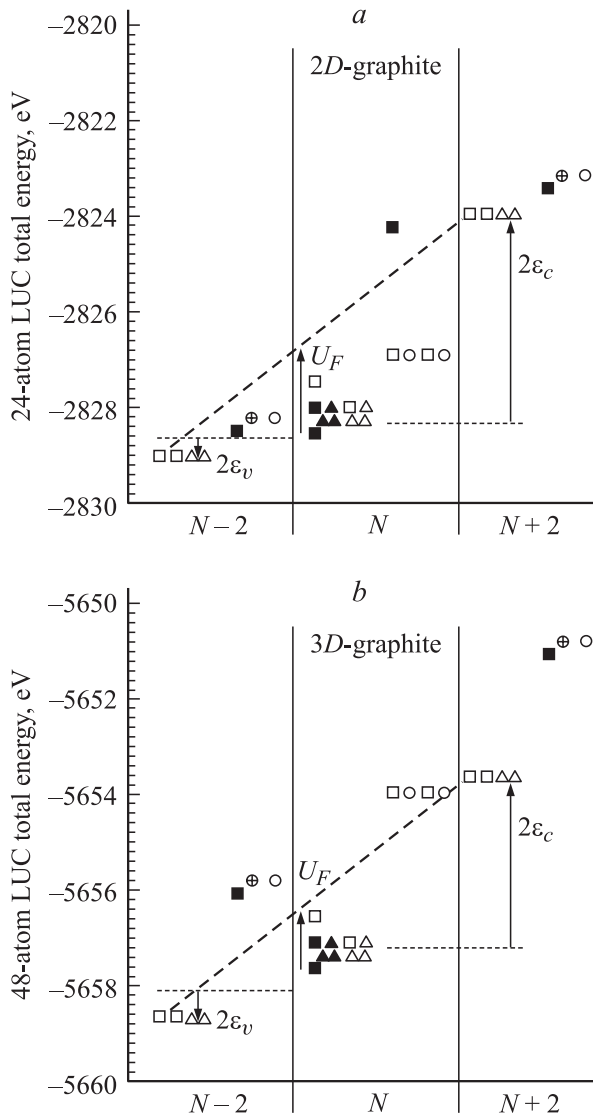


Рис. 2. Определение порогов Оже-процессов для циклических моделей графита — двумерного (а) и трехмерного (b). Термы трех мультиплетов разделены вертикальными линиями и сгруппированы в пары столбцов каждый. В левых столбцах — волновой вектор Γ , в правых — вектор K . Квадратами обозначены термы, принадлежащие представлениям A' , треугольниками — E' (при двукратном вырождении значки спаренные), кружками — (E', i) . Темными символами показан спаривающий тип заполнения χ . Обозначения позволяют установить вид терма по таблицам [6].

На рис. 2 представлены полные мультиплетные структуры моделей начального и конечных состояний Оже-процессов, полученные самосогласованным расчетом. Для удобства поиска в таблицах [6] термы обозначены разными символами (см. а–с в пункте 2 описания модели). Применяя определение (4) к значениям энергий (5)–(7), сразу получаем, численную оценку наблюдаемой величины эффективной электронной корреляции на поверхности Ферми трехмерного (в скобках

двумерного) графита

$$U_F = 1.5 \text{ eV} \quad (2.0 \text{ eV}). \quad (8)$$

Пороги Оже-процессов (2) и (3) оценим, находя зарядовые поправки. Согласно их определению, требуется оценить изменение полной энергии модели, связанное с изменением полного заряда остовов при фиксированном состоянии системы валентных электронов. Та часть полной энергии, в которой заключена зарядовая поправка, присутствует в любом квантово-химическом расчете в той или иной форме. В нашей модели это „моделунговская“ энергия E^M , определенная как энергия атомных остовов в поле друг друга (отталкивание) и в самосогласованном поле валентных электронов (притяжение). Вычисление этой компоненты полной энергии необходимо для контроля сходимости решеточных сумм [11], конкретная реализация [9] не имеет принципиального значения. Поскольку данная часть энергии пропорциональна квадрату заряда атомного остова (все остовы модели идентичны), а при изменении количества валентных электронов на i на каждый остов помещается одинаковая добавка заряда для нейтральности модели в целом, имеется простая пропорциональность

$$E^M(N \pm i) \sim \left(1 \pm \frac{i}{N}\right)^2.$$

Отсюда следует (и это подтверждает расчет), что „моделунговские“ энергии для последовательности состояний (6), (5) и (7) с равномерно возрастающим числом электронов образуют равномерный ряд. Поэтому для оценки зарядовых поправок (в eV) достаточно провести простое усреднение (в скобках приведены значения для двумерного графита)

$$\Delta(N \pm 1) \approx \pm \frac{1}{2} [E^M(N \pm 2) - E^M(N)] = \begin{matrix} 5.047 & (4.697), \\ 5.052 & (4.798). \end{matrix}$$

Погрешность линейности имеет тот же порядок малости, что и разность найденных зарядовых поправок. Графическое вычитание для нахождения порогов Оже-процессов, проведенное при значении энергии Ферми 4.6 eV [2] (работа выхода полуметаллического трехмерного графита), показано на рис. 2: уровень $E(N)$ сдвинут на $\pm [\Delta(N \pm 1) - \varepsilon_F]$. Половины разностей между получившимися уровнями и конечными состояниями $E(N \pm 2)$ и дают искомые пороги в соответствии с (2) и (3). Для трехмерного графита (рис. 2, b)

$$\begin{aligned} \varepsilon_v &= \frac{1}{2}(4.0 \text{ eV} - \varepsilon_F) = -0.3 \text{ eV}, \\ \varepsilon_c &= \frac{1}{2}(-1.1 \text{ eV} + \varepsilon_F) = +1.8 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (9)$$

Эти формулы отвечают проведенному расчету, в рамках которого ε_F нельзя определить точно; указанные численные оценки сделаны с экспериментальным значением 4.6 eV [2]. Это же значение подставлено и в формулы

порогов для двумерного графита (рис. 2, а)

$$\begin{aligned}\varepsilon_v &= \frac{1}{2}(4.2 \text{ eV} - \varepsilon_F) = -0.2 \text{ eV}, \\ \varepsilon_c &= \frac{1}{2}(-0.2 \text{ eV} + \varepsilon_F) = +2.2 \text{ eV},\end{aligned}\quad (10)$$

хотя энергия Ферми в графене, видимо, другая, чем в трехмерном графите. Заметим, что указанные численные оценки порогов и эффективной корреляции мало зависят от выбора условий суммирования обменных матричных элементов в отличие от других свойств модели (верхние уровни валентной зоны, упругие модули, уровни мультиплета открытой оболочки в основном состоянии) [9]. Кроме того, найденные величины порогов Оже-процессов размерно согласованы, т.е. не содержат пропорциональной зависимости от размера модели, как показывает рис. 2 с одинаковыми энергетическими диапазонами 10 eV для обеих моделей (24- и 48-атомной). Это свидетельствует о надежности методики расчета, отражающей именно свойства электронов открытой оболочки, а не игру квантово-химических параметров.

Первый из найденных порогов (9) для дырок согласуется с заключением, сделанным на основе экспериментальных данных [1], о том, что корреляционная поправка к прямому Оже-процессу мала, по крайней мере имеет тот же порядок, что и экспериментальная погрешность определения энергии Ферми. Есть и еще одно совпадение с экспериментом: отрицательную эффективную корреляцию ε_v можно было бы сопоставить с отрицательной критической энергией прямого Оже-спектра [1]. Ее точное значение авторами не приводится, поскольку одноэлектронного объяснения для этой части спектра нет, а другие (экситонный сателлит первичной остоной дырки, корреляция конечных дырок) не рассматривались. Эта величина была определена в рамках единой методики для всех критических точек и, судя по приведенным спектрам, составляет около -0.8 eV .

Как видим, наиболее значительно эффект электронной корреляции на поверхности Ферми графита должен проявиться в обратном Оже-процессе. Сумма вычисленных порогов не содержит неопределенности, связанной с расчетными значениями зарядовой поправки и энергии Ферми (9), поэтому именно значение (8) этой наблюдаемой (4) составляет основное численное предсказание данной работы.

5. Заключение

Квантово-химический подход к вычислению порогов Оже-электронных спектров, представленный в настоящей работе, предназначен для анализа эффектов электронной корреляции конечных частиц, образующихся на поверхности Ферми полуметаллического графита: двух дырок в прямом Оже-процессе или двух электронов проводимости в обратном. Будучи ориентированным на вполне определенную электронную систему, т.е. по сути

являясь материаловедческим, этот подход проигрывает в общности аналитическим методам, использующим приближения типа модели Хаббарда [12–15]. Однако у него есть и определенные преимущества.

1) Не требуется специальных приближений для описания „прямой“ корреляции конечных частиц Оже-процесса. В квантово-химической модели это кулоновское взаимодействие автоматически присутствует на уровне самосогласованного приближения Хартри–Фока и корреляции в приближении одной открытой оболочки.

2) Область приложения определяется не ограничениями на эффективный гамильтониан (точное описание достигается при замкнутых оболочках, для атомоподобных спектров адсорбатов или примесей, испытывающих слабое влияние зонных электронов), а возможностями построения квантово-химической модели.

Полученное в расчете различие между порогом Оже-электронных спектров двумерного и трехмерного графита (9) и (10), а также их связь с энергией Ферми показывают, что экспериментальная методика измерения пороговых энергий имеет перспективы в спектроскопии материалов, основанных на двумерном графите, в том числе за счет влияния на энергию Ферми со стороны подложки и/или адсорбата.

Список литературы

- [1] L. Calliari, G. Speranza, J.C. Lascovich, A. Santoni. *Surf. Sci.* **501**, 3, 253 (2002).
- [2] F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak, D.A. Shirley. *Phys. Rev. B* **9**, 12, 5268 (1974).
- [3] P. Skytt, P. Glans, D.C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, Y. Ma. *Phys. Rev. B* **50**, 15, 10457 (1994).
- [4] J.E. Houston, J.W. Rogers, Jr., R.R. Rye, F.L. Hutson, D.E. Ramaker. *Phys. Rev. B* **34**, 2, 1215 (1986).
- [5] J.A. Pople. Nobel Prize Lecture. Stockholm (1998). [*УФН* **172**, 3, 349 (2002)].
- [6] С.С. Моливер. *ФТТ* **42**, 8, 1518 (2000).
- [7] С.С. Моливер. *ФТТ* **41**, 3, 404 (1999).
- [8] С.С. Моливер, Ю.Ф. Бирюлин. *ФТТ* **43**, 5, 944 (2001).
- [9] С.С. Моливер. Докт. дис. Ульянов. ун-т. Ульяновск (2001). 203 с.
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg. *Graphite fibers and filaments*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1988).
- [11] A. Shluger, E. Stefanovich. *Phys. Rev. B* **42**, 15, 9664 (1985).
- [12] M. Cini, C. Verdozzi. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 40, 7457 (1989).
- [13] C. Verdozzi, M. Cini, J.A. Evans, R.J. Cole, A.D. Laine, P.S. Fowles, L. Duo, P. Weightman. *Europhys. Lett.* **16**, 8, 743 (1991).
- [14] G.A. Zawatzky, A. Lanselink. *Phys. Rev. B* **21**, 5, 1790 (1980).
- [15] W. Nolting, G. Geipel, K. Ertl. *Phys. Rev. B* **45**, 11, 5790 (1992).