

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.231

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ГЦК ФАЗЫ
УГЛЕРОДА ПО МЕТОДУ ХАББАРДА****В. С. Гудень, М. Б. Гусева, В. Г. Бабаев, В. В. Хвостов, Ю. А. Коробов***(кафедра физической электроники)*

E-mail: babaev@ph-elec.phys.msu.su

По расчетам, сделанным методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) [2], гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза углерода должна являться металлом. Но это противоречит экспериментальным результатам. Метод ЛКАО неправильно описывает электронную структуру ГЦК фазы углерода, поскольку не учитывает кулоновского отталкивания электронов и, как следствие, не описывает ее диэлектрических свойств. Описание электронной структуры ГЦК фазы углерода необходимо производить при помощи модели Хаббарда в приближении «Хаббард-1».

Введение

Впервые гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза углерода была обнаружена на кафедре физической электроники в начале 1980-х годов [1]. В аморфном углероде, полученном методом ионно-стимулированной конденсации при энергии ионов аргона 30 эВ, при нагреве до 400°C возникали микрокристаллы размером порядка 100 Å. Исследование электронных состояний показало наличие пика электронной плотности на уровне Ферми, что характерно для сильно вырожденных систем, в том числе для металлов. Кроме того, анализ картин электронной дифракции показал, что кристаллическая решетка имеет плотно упакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, характерную для большинства металлов.

Именно тогда на основании полученных результатов впервые было высказано предположение, что существует новая, ранее не наблюдавшаяся металлическая фаза углерода. Кроме того, расчеты, произведенные по методу ЛКАО, подтверждали металлические свойства ГЦК фазы. Чтобы подтвердить или опровергнуть данное утверждение, было необходимо получить пленки, состоящие из чистой ГЦК фазы углерода без вкраплений других углеродных фаз.

Детали эксперимента

Образцы для данной работы получали плазмохимическим (CVD) методом. В вакуумной камере в атмосфере водорода и метана создавали шнуровой разряд, и происходил рост пленки. Параметры разряда выбирались такими, при которых наблюдался наиболее быстрый рост пленки, но при этом не возникало травление катодной иглы. Ток разряда составлял 5 А, напряжение — от 700 В до 800 В, температура подложки — от 750 до 950°C, время роста пленки — до 10 часов, при этом толщина

пленки составляла 1–2 мкм. Данный метод является стандартным для получения алмазных пленок. Однако подложка предварительно покрывалась ультрадисперсным алмазом (УДА) в виде водного раствора либо в виде порошка.

После этого проводился вакуумный отжиг пленки при температуре 900–1000°C. Содержание новой фазы в полученной пленке зависит от степени покрытия подложки УДА. При низкой степени покрытия ГЦК фаза получается в виде кластеров в алмазной матрице, при высокой — практически полностью состоящая из пленки ГЦК-углерода.

Экспериментальные результаты

Структура полученных образцов исследовалась электронно-микроскопическим методом. Типичная картина распределения интенсивности электронной дифракции полученных пленок показана на рис. 1. На ней отчетливо видны три пика, которые запрещены в алмазе. Расчет, проведенный по картине электронной дифракции, показал, что все пики на ней соответствуют ГЦК фазе углерода. В таблице приведены экспериментальные и теоретически рассчитанные межплоскостные расстояния и индексы Миллера для ГЦК фазы углерода [2]. Постоянная кристаллической решетки, вычисленная по экспериментальным данным, составляет $a = 3.549 \text{ \AA}$.

Согласно вольт-амперной характеристике (рис. 2), ГЦК фаза является диэлектриком. Следовательно, метод ЛКАО, который является первым приближением, описывающим электронную структуру, не подходит. Надо искать другие методы, учитывающие более высокие приближения.

Предварительные соображения

Модель Хаббарда является одной из фундаментальных для описания систем сильно взаимодействующих электронов в кристалле. Она была предложена

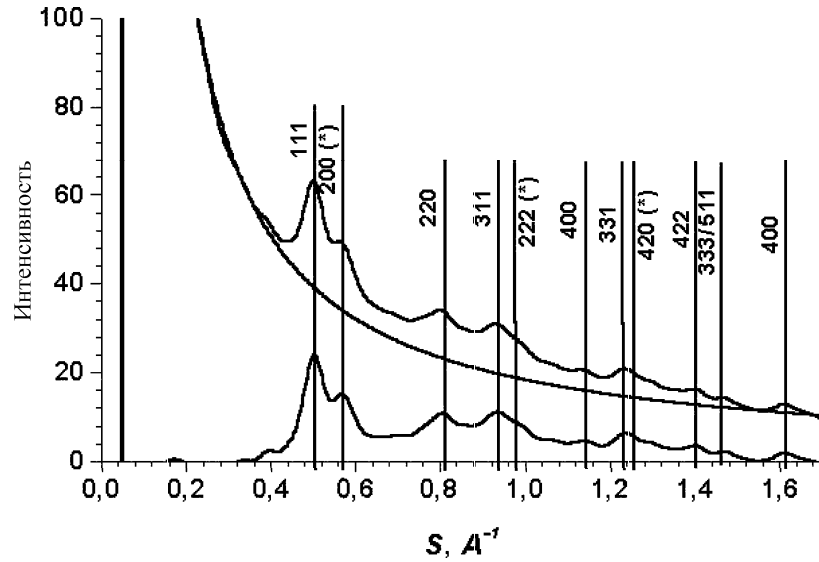


Рис. 1. Картина распределения интенсивности электронной дифракции ГЦК фазы, полученной после отжига алмазной пленки при $T = 1200^\circ\text{C}$ без напуска водорода в течение 10 минут. ГЦК фаза углерода. (*) — рефлекс, запрещенный в алмазе

Межплоскостные расстояния и индексы Миллера ГЦК фазы в сравнении с теоретическими после отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 10 минут

$d_{\text{теор}}, \text{Å}$	hkl	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$
2.057	111	2.048
1.781	200*	1.767
1.260	220	1.246
1.074	311	1.071
1.029	222*	1.031
0.891	400	0.889
0.817	331	0.812
0.797	420*	0.797
0.727	422	0.723
0.686	333/511	0.683
0.630	440	0.629

* рефлекс, запрещенный в алмазе.

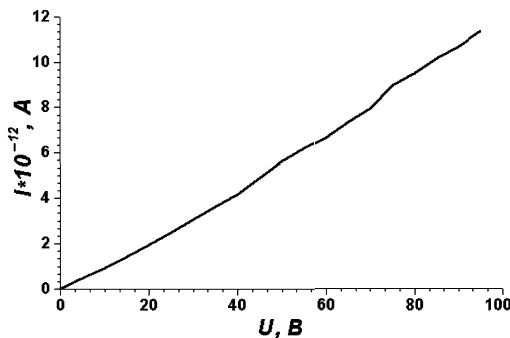


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика ГЦК фазы углерода

в 1963–1965 гг. Дж. Хаббардом [3] и получила широкое развитие в последующие годы. Ее достоинствами являются простота и физическая содержательность. Модель Хаббарда учитывает электронное отталкивание на каждом уровне, поэтому согласно

этой модели вещества с наполовину заполненной валентной зоной являются диэлектриками [4].

Гамильтониан модели Хаббарда

Для объяснения полученных данных по электропроводности мы привлекли модель Хаббарда, которая является основной для описания зонного магнетизма в металлах, фазового перехода металл-диэлектрик и различных аспектов взаимосвязи магнитных и электрических свойств твердых тел.

В модели Хаббарда рассматриваются невырожденные по орбитальному состоянию электроны, движущиеся в кристаллической решетке посредством квантовых переходов (перескоков) с узла на узел и обладающие локальным кулоновским взаимодействием на одном узле [4]. Таким образом, гамильтониан модели содержит всего два параметра: матричный элемент перехода электрона с i -го на j -й узел t_{ij} и параметр электрон-электронного кулоновского отталкивания на i -ом узле U :

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1)$$

где $t_{ij} = \langle i | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) | j \rangle$.

Первое слагаемое в (1) описывает зонную структуру в приближении ЛКАО, а второй — кулоновское отталкивание на i -ом узле. $C_{i\sigma}^+$ ($C_{j\sigma}$) — ферми-оператор рождения (уничтожения) электрона на узле i со спином σ , $n_{i\sigma} = C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma}$ — среднее число электронов на i -ом узле.

Первое слагаемое в гамильтониане (1) описывает электронную зону со спектром

$$\varepsilon_k = 2t \sum_{\alpha=1}^d \cos k_\alpha, \quad (2)$$

(для кубической решетки в пространстве размерностью d), причем параметр решетки положен равным единице. Вместо t можно взять другую величину — ширину зоны $W = 2zt$, где 2 — число ближайших соседей [3].

В двух предельных случаях физическая картина, описываемая гамильтонианом (1), относительно проста. При $U \ll W$ система представляет ферми-жидкость, так что затухание электронов на поверхности Ферми равно нулю. Другой предел $U \gg W$ соответствует сильно коррелированной системе, в которой одночастичное описание (имеющее место для ферми-жидкости) невозможно, поскольку важными становятся многоэлектронные эффекты (корреляции).

Кроме параметров t и U модель Хаббарда характеризуется еще одним параметром — электронной концентрацией n (среднее число электронов на один узел решетки). В этой невырожденной модели n меняется в пределах $0 < n < 2$, причем поведение системы существенно зависит от величины n . За счет электрон-электронных взаимодействий при $n = 1$ должна открываться щель на поверхности Ферми, так что в этих условиях система должна быть диэлектриком. При отклонении от половинного заполнения в системе появляется проводимость. Наиболее интересные явления наблюдаются в области промежуточных значений $U \sim W$, где теория возмущений не работает, поэтому необходимо использовать при анализе модели Хаббарда другие приближенные подходы, не основанные на разложениях по параметрам U/W или W/U . Для решения уравнения (1) необходимо произвести расщепление уравнений движения [4], которые имеют эвристический характер и проверяются разумностью физических результатов. В частности, это расщепление производят, используя метод запаздывающих функций Грина. Затем для расчета плотности электронных состояний пользуются различными приближениями. Одно из таких приближений называется “Хаббард-1”.

Приближение «Хаббард-1»

При расщеплении цепочки уравнений необходимо руководствоваться физическими соображениями. В условиях $U \sim W$ Хаббард предложил точно учитывать электронные корреляции на одном узле, а корреляции на разных узлах приближенно сводить к одноузельным. В этом случае функция Грина имеет вид

$$G_0^\sigma(k, \omega) = \frac{1}{F_0^\sigma(\omega) - \varepsilon_k}, \quad (3)$$

где $F_0^\sigma(\omega)$ определяется соотношением

$$\frac{1}{F_0^\sigma(\omega)} = \sum_\alpha \frac{n_{-\sigma}^\alpha}{\omega - \varepsilon_\alpha} = \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega + \mu} + \frac{n_{-\sigma}}{\omega - U + \mu}. \quad (4)$$

В выражении (3) величина ε_k описывает распространение электрона с узла на узел решетки, $F_0^\sigma(\omega)$

учитывает резонансные свойства атома. В определении (4) первый член описывает резонанс на свободном атомном уровне, а второй член — резонанс на атоме, на котором уже есть электрон.

Относительный вес этих резонансных вкладов определяется вероятностью $n_{-\sigma}$ нахождения электрона на данном узле. Таким образом, приближение «Хаббард-1» (3) описывает движение электрона по решетке с некоторым средним распределением всех других электронов на ее узлах. Это — приближение среднего поля.

Выражение (3) можно представить в виде

$$G_0^\sigma(k, \omega) = \frac{P_{1\sigma}(k)}{\omega - E_{1\sigma}(k) + \mu} + \frac{P_{2\sigma}(k)}{\omega - E_{2\sigma}(k) + \mu}, \quad (5)$$

где

$$E_{1,2\sigma}(k) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_k + U \mp \sqrt{\varepsilon_k^2 - 2\varepsilon_k U(1 - 2n_{-\sigma}) + U^2} \right], \quad (6)$$

$$P_{1,2\sigma}(k) = \frac{1}{2} \left[1 \mp \frac{\varepsilon_k - U(1 - 2n_{-\sigma})}{\sqrt{\varepsilon_k^2 - 2\varepsilon_k U(1 - 2n_{-\sigma}) + U^2}} \right]. \quad (7)$$

Таким образом, приближение «Хаббард-1» дает две ветви энергетического спектра (хаббардовские подзоны), расщепляющиеся на величину порядка U . Это расщепление остается конечным при любом, даже сколь угодно малом кулоновском взаимодействии. Действительно, при половинном заполнении зоны в парамагнитном состоянии плотность состояний

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_k G(k, \omega) \quad (8)$$

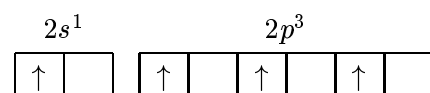
является симметричной функцией. Обе подзоны симметрично раздвинуты относительно уровня Ферми, поэтому система является диэлектриком. Она остается таковым при любом значении параметра U .

Электронная структура гцк фазы углерода

Рассмотрим электронную конфигурацию изолированного атома углерода. Ее можно символически записать в виде



При переходе к описанию ГЦК фазы углерода в этой конфигурации методом ЛКАО, очевидно, получится металл, так как валентная 2 зона заполнена на треть. Поэтому будем считать, что при переходе к гибридованному описанию по модели Хаббарда исходная электронная конфигурация изменяется и принимает вид



То есть один электрон переходит из $2s$ на $2p$ оболочку. Таким образом, зона $s + p$ оказывается заполненной на половину и с учетом кулоновского отталкивания делает ГЦК фазу диэлектриком.

Расчет плотности состояний ГЦК углерода производился в два этапа. На первом этапе использовалась первая часть гамильтониана (1)

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma},$$

которая описывает зонную структуру $\varepsilon(\mathbf{k})$ в приближении ЛКАО. Далее, используя приближение Хаббард-1, производился расчет плотности состояний с учетом второго слагаемого гамильтониана (1):

$$\rho(\omega) = - \sum_k \text{Im} G(k, \omega), \quad (9)$$

где мнимая часть $G(k, \omega)$ в (5) равна

$$\text{Im} G(k, \omega) = P_{1\sigma}(k) \delta(\omega - E_{1\sigma}(k) + \mu) \pi + P_{2\sigma}(k) \delta(\omega - E_{2\sigma}(k) + \mu) \pi.$$

Результаты расчетов

1. Расчет без учета кулоновского отталкивания

По формуле (8) был произведен теоретический расчет плотности электронных состояний в ГЦК фазе углерода. Сначала рассмотрим случай $U = 0$, то есть в отсутствие кулоновского отталкивания. В этом случае подставляя U в эти формулы, получаем $E_{12\sigma} = \varepsilon(k)$, где $\varepsilon(k)$ — собственные значения матрицы гамильтониана, что совпадает с результатом, который дает метод ЛКАО. Кроме того, как показывают результаты расчетов, собственные функции гамильтониана, которые получаются в этом случае, соответствуют негибридованным орбиталям: s, p_x, p_y, p_z , что соответствует sp^0 гибридизации орбиталей (угол между орбитальями равен 90°).

На рис. 3 показана плотность электронных состояний в ГЦК фазе углерода, полученная при $U = 0$.

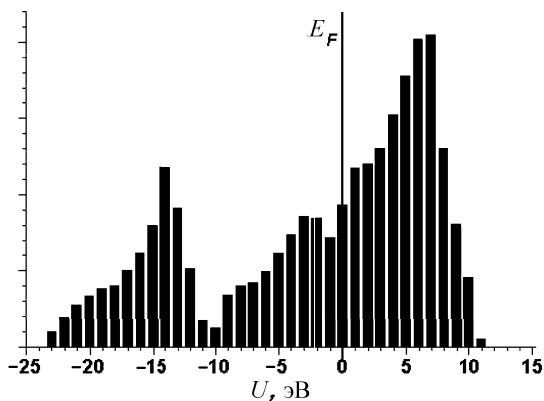


Рис. 3. Плотность электронных состояний ГЦК фазы без учета кулоновского отталкивания ($U = 0$)

Из рисунка хорошо видно, что уровень Ферми находится внутри зоны, то есть в данном приближении ГЦК фаза углерода является металлом.

Средняя энергия связи на один электрон, рассчитанная по формуле

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_0^{E_F} E n(E)}{\sum_0^{E_F} n(E)}, \quad (10)$$

составляет $\langle E \rangle = 9.7$ эВ.

2. Расчет с учетом кулоновского отталкивания

Если учесть кулоновское отталкивание ($U \neq 0$), то плотность электронных состояний ГЦК фазы углерода существенно изменяется. Результаты расчетов приводятся на рис. 4. Как видно, теперь у ГЦК фазы углерода появилась в энергетическом спектре запрещенная зона. При половинном заполнении

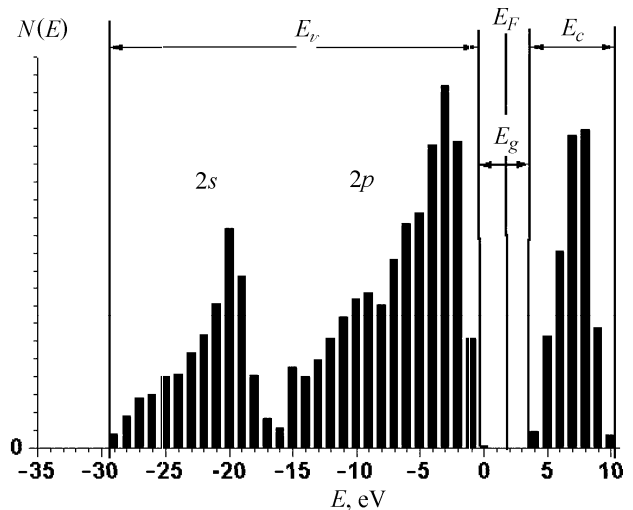


Рис. 4. Плотность электронных состояний ГЦК фазы углерода, полученная по модели Хаббарда с учетом кулоновского отталкивания

все электроны находятся в валентной зоне, а зона проводимости пуста. Кроме того, уровень Ферми E_F находится в запрещенной зоне, что подтверждает диэлектрические свойства ГЦК фазы углерода. Средняя энергия связи на один электрон, рассчитанная по формуле (10), составляет $\langle E \rangle = 11.03$ эВ.

Литература

1. Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. // Diamond and Related materials. 1994. **3**. Р. 328.
2. Konyashin I., Zern A., Mayer J., Aldinger F., Babaev V., Khvostov V., Guseva M. // Diamond and Related Materials. 2001. **10**. Р. 99.
3. Физическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. А. М. Прохорова и др. М., 1988.
4. Изюмов Ю.А. // УФН. **165**, № 4. С. 403.

Поступила в редакцию
05.05.03