

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.915 : 538.958

© 1990

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА  
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ  $ZrO_2$ 

И. М. Блувштейн, Г. П. Нижникова, О. В. Фарберович

Несмотря на широкое практическое применение диоксида циркония, электронная структура этого соединения исследована мало. Расчеты электронной энергетической структуры и спектральных характеристик монокристаллов и пленок диоксида циркония отсутствуют. Проведены только кластерные расчеты методом  $X_\alpha$ -дискретного варьирования [1] и методом дискретного варьирования с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарсона—Лундквиста [2]. В связи с этим в настоящей работе приводятся результаты самосогласованного расчета электронной структуры и оптических характеристик монокристалла  $ZrO_2$  в кубической фазе.

Расчет электронной структуры диоксида циркония был проведен линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ) в формализме функционала электронной плотности [3]. Применение скалярно-релятивистского приближения позволило учесть скалярные релятивистские поправки к энергетическому положению уровней. В вычислениях использовалось «muffin-tin» (MT) приближение для кристаллического потенциала. Радиусы MT-сфер определялись по точке пересечения потенциалов атомоподобных областей на нулевой итерации. Энергии линейаризации метода ЛППВ выбирались вблизи центров соответствующих зон. В зонный расчет были включены 4d- и 5s-электроны циркония, 2s- и 2p-электроны кислорода. Остальные электроны были отнесены в остов, состояния которого пересчитывались на каждой итерации.

Согласно нашим расчетам, диоксид циркония в кубической фазе представляет собой прямозонный диэлектрик с прямым переходом в точке  $X$  зоны Бриллюэна (рис. 1). Ширина запрещенной зоны  $ZrO_2$  составляет 3.7 эВ. Это значение занижено по сравнению с тем, что должно наблюдаться на эксперименте, поскольку зонные расчеты в формализме функционала локальной плотности недооценивают величину щели в энергетическом спектре, как правило, на 30—50 % [4]. Согласно кластерным расчетам, ширина запрещенной зоны составляет 7.2 [1] и 5.3 эВ [2]. Валентная зона  $ZrO_2$  состоит из двух полос. Нижняя полоса генетически связана с 2s-состояниями кислорода, верхняя — с 2p-состояниями кислорода. В верхней полосе имеется небольшая примесь 4d-состояний циркония. Ширина нижней полосы составляет 2.6 эВ, верхней — 5.8 эВ, энергетическое расстояние между полосами 9.8 эВ. Дно зоны проводимости образовано 4d-состояниями циркония с небольшой примесью 2p-состояний кислорода.

Представление о типе химической связи в  $ZrO_2$  можно получить по величине заряда в MT-сфере циркония, который составляет +2.49 e. Отсюда следует, что химическая связь носит ионно-ковалентный характер с выраженной долей ионности. Полученное значение заряда хорошо

согласуется со значением эффективного заряда на Zr из кластерных расчетов:  $+3.1 e$  [1] и  $+2.6 e$  [2]. Вместе с тем следует отметить большую величину заряда в промежуточной области ( $3.06 e$ ), что указывает на роль не МТ-эффектов, не учитываемых в нашем расчете.

По результатам зонного расчета  $ZrO_2$  построены плотность электронных состояний и мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$  [5]. Матричные элементы прямых межзонных переходов рассчитаны в дипольном приближении. По соотношению Крамерса—Кронига восстановлена действительная часть функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$ . Из  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  можно получить ряд функций, допускающих непосредственное сопоставление с экспериментом. В частности, нами получена функция потерь  $-\text{Im}(1/\epsilon)$ . Поскольку отсутствуют данные для монокристаллов и пленок  $ZrO_2$  в кубической фазе, мы сравниваем рассчитанную функцию потерь монокристалла диоксида циркония в кубической фазе с экспериментальными спектрами характеристических потерь электронов для моноклинных пленок  $ZrO_2$  [6, 7]. Другая кристалличе-

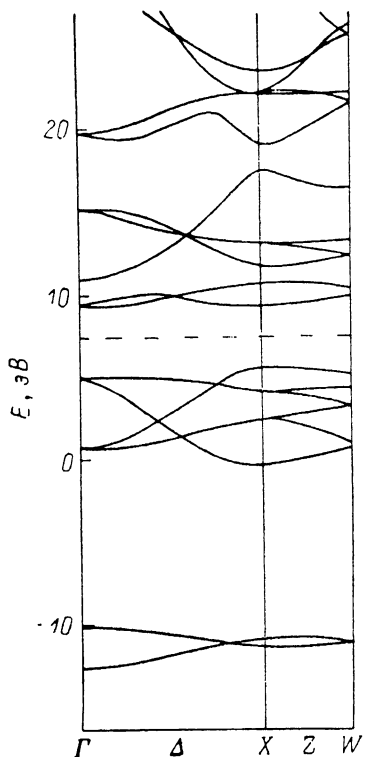


Рис. 1. Зонная структура диоксида циркония. Штрихпунктирная линия — уровень Ферми.

ская структура пленки приведет к изменению тонкой структуры спектра, но не должна заметно повлиять на основные особенности. В обоих экспериментах [6, 7] в области спектра 7—15 эВ наблюдаются два макси-

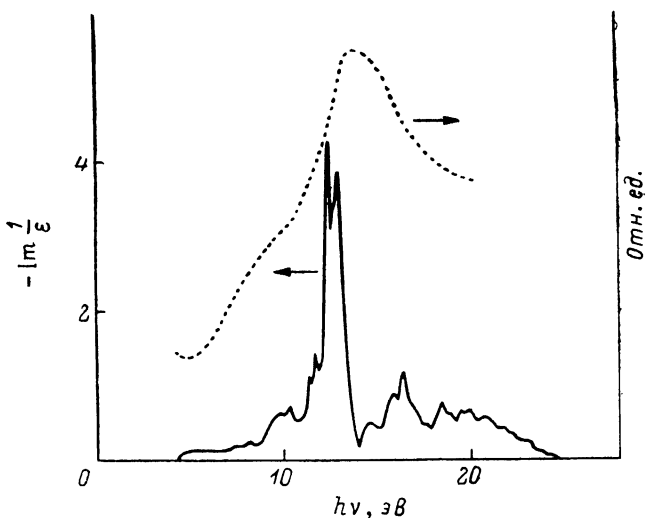


Рис. 2. Функция потерь  $-\text{Im}(1/\epsilon)$  (сплошная линия) и экспериментальный спектр характеристических потерь электронов [6] (штриховая линия) диоксида циркония.

мум. Их положение, согласно [7], 7 и 14.8 эВ, а согласно [6], 9.5 и 13.5 эВ. В нашем расчете положение этих особенностей 10 и 13 эВ соответственно. В работе [7] первый максимум интерпретируется как

группа неразрешенных возбуждений валентных электронов в пустые состояния зоны проводимости, второй — как объемный плазмон. В работе [6] оба максимума связываются с межзонными переходами, где начальными состояниями являются  $2p$ -состояния кислорода, а конечными соответственно  $5s$ -состояния циркония и  $3s$ -состояния кислорода в зоне проводимости. Из наших расчетов (рис. 1, 2) следует, что обе указанные особенности экспериментальных спектров обусловлены межзонными переходами, но в отличие от [6] конечными состояниями следует считать  $4d$ -состояния циркония, поскольку  $5s$ -состояния циркония и  $3s$ -состояния кислорода лежат слишком высоко по энергии.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Morinaga M., Adachi H., Tsukada M. // J. Phys. Chem. Sol. 1983. V. 44. N 4. P. 301—306.
- [2] Фрейдман С. П., Ходос М. Я., Кривошеев Н. В. и др. // Журн. структурной химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 24—28.
- [3] Блувштейн И. М., Власов С. В., Нижникова Г. П. и др. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 2791-B88. 41 с.
- [4] Wang C. S., Pickett W. E. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 7. P. 597—600.
- [5] Власов С. В., Куркина Л. И., Нижникова Г. П. и др. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 4125-B88. 28 с.
- [6] Corallo G. R., Asbury D. A., Gilbert R. E. e. a. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 18. P. 9451—9459.
- [7] Frandon J., Brousseau B., Pradal F. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 98. N 1. P. 379—385.

Воронежский государственный университет  
Воронеж

Поступило в Редакцию  
15 марта 1989 г.

УДК 538.935

© Физика твердого тела, том 32, № 3, 1990  
[Solid State Physics, vol. 32, N 3, 1990

## ОБ АНИЗОТРОПИИ ДИФФУЗИОННОЙ ТЕРМОЭДС ВБЛИЗИ ЭЛЕКТРОННОГО ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА

В. С. Егоров

Изменение формы и размеров поверхности Ферми под влиянием тех или иных факторов может приводить к электронным топологическим переходам (ЭТП), когда изменяется топология Ферми поверхности: зарождается или исчезает ее отдельная полость, закрытая поверхность становится открытой или наоборот. Лифшиц указал на тот факт, что при подобных переходах (переходах  $2^{1/2}$  рода) должны проявляться определенные аномалии в термодинамических и кинетических свойствах металла [1], обусловленные корневой особенностью в электронной плотности состояний. В дальнейшем эта идея была подробнейшим образом разработана как теоретически, так и экспериментально. (см., например, обзор [2]). В частности, Вакс, Трефилов и Фомичев [3] обратили внимание на особую чувствительность термоэдс металла к ЭТП, что экспериментально наблюдалось в виде наиболее резких аномалий [4, 5]. В настоящей заметке хотелось бы обратить внимание еще на одну нетривиальную особенность в поведении термоэдс вблизи ЭТП, а именно на возможность возникновения гигантской анизотропии диффузионной термоэдс в анизотропном металле.

Действительно, в металле даже при наличии сильной анизотропии проводимости диффузионная термоэдс, обусловленная рассеянием на примесях и статических дефектах и преобладающая в низких температурах, является изотропной. Этот результат был впервые строго сформу-