

УДК 539.2

© 1990

КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВАКАНСИЙ В ЧИСТОМ И СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

А. Б. Соболев, А. Н. Вараксин, О. А. Кеда, А. П. Хайменов

Проведены расчеты электронной структуры кислородных вакансий в чистом и стабилизированном оксидом кальция кристалле ZrO_2 . Использован кластерный самосогласованный метод рассеянных волн в модели кристаллического кластера для периодического дефекта. Учет искажения кристаллической решетки вблизи дефектов проведен методом молекулярной статистики. Исследованы два типа дефектов: 1) периодический F -центр (анионная вакансия V_a , захватившая два электрона) в чистом кубическом ZrO_2 ; 2) периодический диполь ($Ca^{2+}-V_a$) в кубическом ZrO_2 , стабилизированном CaO (25 мольн. % CaO). Показано, что для периодического F -центра в запрещенной зоне идеального кристалла появляются состояния, локализованные на вакансиях и имеющие s -подобный характер. Электронная плотность, соответствующая этим состояниям, в значительной мере локализована на вакансиях. В случае периодического диполя ($Ca^{2+}-V_a$) одноэлектронные состояния, локализованные на вакансиях, попадают в зону незаполненных состояний кластера ($Zr\ 4d$ -зона кристалла), что приводит к зарядовому состоянию вакансии, близкому к нулю (вакансия без электронов).

В настоящей работе исследуется электронная структура дефектов кубической фазы диоксида циркония. Как известно, кристалл ZrO_2 имеет кубическую структуру при $T \gtrsim 2500\text{ K}$ [1]. При низких температурах стабилизация кубической фазы достигается добавками CaO либо Y_2O_3 , причем замена четырехзарядного иона Zr^{4+} на Ca^{2+} или Y^{3+} приводит к появлению вакансий кислорода V_a в анионной подрешетке.

В предыдущей работе [2], посвященной кластерному моделированию электронной структуры одиночной вакансии в чистом кристалле ZrO_2 , показано, что вакансия V_a порождает локальные состояния a_1^* и t_1^* (обозначения соответствуют неприводимым представлениям точечной группы T_d), имеющие s и p характер соответственно и расположенные выше $O\ 2p$ состояний, окружающих вакансию ионов кислорода. Заполнение этих состояний электронами связано с захватом электронов на вакансиях с образованием F^+ -центра (вакансия+электрон) и F -центра (вакансия+2 электрона). Расчеты [2] показывают, что одноэлектронный уровень a_1^* , соответствующий основному состоянию вакансии без электрона V_a и захвативший один электрон F^+ -центра, попадает в валентную зону идеального кристалла ZrO_2 .

В рамках кластерного расчета заполнение одноэлектронных состояний по статистике Ферми должно приводить к заполнению основного состояния a_1^* двумя электронами и перемещению уровня a_1^* в запрещенную зону идеального кристалла. Иными словами, вакансия должна при этом захватить добавочные электроны и превратиться в F -центр. Данный результат расчета трактуется нами как существование в идеальном кристалле ZrO_2 вакансии преимущественно в виде F -центра, т. е. в зарядовом состоянии, близком к -2 .

Аналогичные результаты относительно чистой вакансии в кристалле MgO получены в [3] в рамках кластерного моделирования с учетом эф-

фектов релаксации и поляризации ионов окружения; экспериментальные сведения о существовании чистой вакансии в кристалле ZrO_2 нам неизвестны.

Данная работа посвящена исследованию различий в электронном строении вакансий в кристалле ZrO_2 и кристалле ZrO_2 , стабилизированном CaO , с учетом периодического распределения вакансий.

1. Метод расчета

Расчеты электронной структуры проводились кластерным самосогласованным методом рассеянных волн в модели «кристаллического кластера» (КК), показавшей свою работоспособность в моделировании электронной структуры оксидов. Модель достаточно хорошо описана в литературе [4, 5]; отметим лишь, что в данной работе модель КК впервые применена к анализу свойств периодических дефектов. Для расчета дефектов, периодически распределенных по кристаллу, необходимо перейти от элементарной ячейки (ЭЯ) исходного кристалла к расширенной элементарной ячейке (РЭЯ). В дальнейшем по аналогии с моделью «периодического дефекта» [6] РЭЯ исходного кристалла принимается за ЭЯ кристалла с дефектом, отличающегося от исходного «сверхрешеткой», образуемой периодически трансляруемым дефектом. Выбор РЭЯ производился исходя из двух условий: во-первых, должна иметь место электронейтральность РЭЯ и, во-вторых, пространственные размеры РЭЯ должны существенно превышать радиус дефекта [6].

В таком кристалле выбирается фрагмент — кластер — и проводится расчет электронной структуры по схеме внедрения, принятой в модели КК. Подчеркнем, что периодичность дефекта учитывается лишь в отношении кулоновских взаимодействий, дающих, однако, основной вклад в формирование электронной структуры диэлектриков.

Образование в кристалле дефектов структуры приводит к искажению геометрии и поляризации кристалла около дефекта. Оба этих фактора должны быть учтены при расчете электронной структуры дефектов. Однако степень их влияния на электронную структуру неодинакова: вследствие того, что мы рассматриваем только нейтральные дефекты (см. ниже), поляризация кристалла дефектом должна быть очень мала; в то же время искажения геометрии в непосредственной близости от дефекта могут быть велики, и их учет является необходимым. Расчет искажения геометрии кристаллов, содержащих периодические дефекты, проводился нами методом молекулярной статистики по программе MOLSPRD (разработчики А. Н. Вараксин и Ю. Н. Колмогоров).

Идеальный кристалл ZrO_2 описывается кластером $[Zr_4O_{19}]^{22-} = [OZr_4O_6O_{12}]^{22-}$, имеющим точечную симметрию T_d относительно центра, в котором расположен ион кислорода.

Дефектный кристалл моделировался расширенной элементарной ячейкой, состоящей из 12 элементов. Дефект первого типа — периодический F -центр — образовывался заменой одного из ионов кислорода РЭЯ на F -центр; в этом случае РЭЯ содержит 4 иона Zr^{4+} , 7 ионов O^{2-} и один F -центр. Дефект второго типа — периодический диполь ($Ca^{2+} - V_a$) — получается заменой одного иона Zr^{4+} на ион Ca^{2+} и одного иона O^{2-} на анионную вакансию V_a (25 мольн. % оксида кальция в ZrO_2).

Для расчета электронной структуры F -центров с учетом их периодического распределения выбирался кластер $[(V_a + 2e)Zr_4O_6O_{12}]^{22-} = [(V_a + 2e)Zr_4O_{18}]^{22-}$, который отличается от фрагмента $[Zr_4O_{19}]^{22-}$ идеальной структуры наличием F -центра на месте центрального иона и изменением расстояний между ионами кластера при сохранении тетраэдрической симметрии. Периодический диполь моделировался кластером $[V_aCaO_3Zr_3]^{8+}$, имеющим точечную симметрию C_{3v} и отличающимся от фрагмента идеального кристалла $[Zr_4O_4]^{8+}$ удалением центрального иона кислорода и заменой Zr^{4+} на Ca^{2+} при соответствующем изменении расстояний.

Таблица 1

Распределение электронного заряда Q по MT -областям кластеров

Атом	$[Zr_4O_{16}]^{22-}$				$[(V_a + 2e)Zr_4O_{16}]^{22-}$			
	O ₁	Zr	O ₂	O ₃	V _a	Zr	O ₂	O ₃
R_{MT}	1.232	1.030	1.232	1.232	1.232	1.030	1.232	1.232
Q	8.72	35.78	8.72	0.64	35.97	8.86	8.80	8.80

Продолжение

Атом	$[V_aCaO_3Zr_4]^{8+}$			
	V _a	CaO	O	Zr
R_{MT}	1.232	1.16	1.01	0.99
Q	0.13	17.66	7.87	35.51

Примечание. Q — в единицах заряда электрона, R_{MT} — в ангстремах. Приведены параметры атомов представителей координационных сфер относительно центра кластера.

В расчетах электронной структуры использовался локальный обменно-корреляционный потенциал в форме Воско—Вилка—Нузара [7, 8]. Радиусы MT -сфер выбирались из условия минимизации различий в одноэлектронном потенциале на границах MT -областей; полученные значения приведены в табл. 1.

Радиус внешней сферы выбирался из условия касания периферийных атомов кластера. Парциальные вклады в MT -сферах учитывались до следующих значений l : $l_{Zr} = l_{Ca} = 2$, $l_O = l_V = 1$, $l_{вн} = 5$.

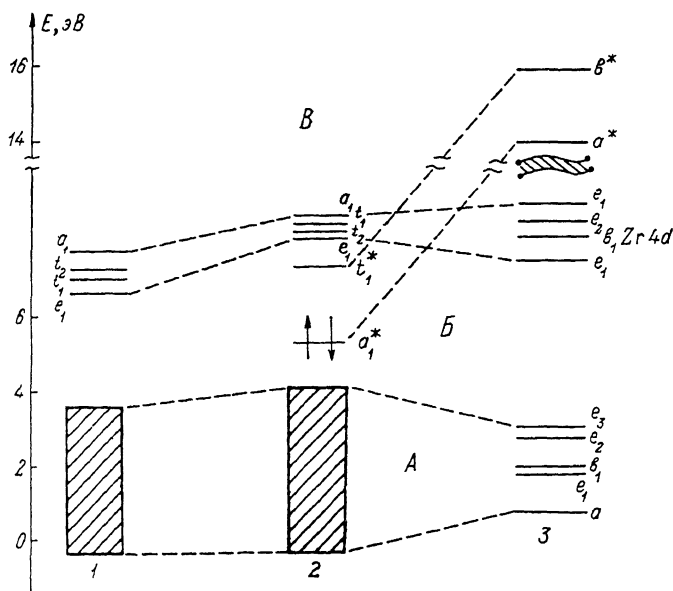
Оптимизация геометрии (расчет искажений) кристалла вблизи дефектов была осуществлена методом молекулярной статики по программе MOLSPRD, которая является в известной мере аналогом программ PLUTO и CASCADE [9]. Параметры потенциалов межионного взаимодействия, используемые в методе молекулярной статики, взяты из работы [10]. Оказалось, что для периодического F -центра ближайшие к нему ионы Zr^{4+} смещаются в сторону F -центра примерно на 3.5 % от постоянной решетки a_0 , а ионы кислорода не смещаются вообще. Для периодического диполя ($Ca^{2+} - V_a$) отмечены следующие характерные особенности: 1) ионы Ca^{2+} и ионы Zr^{4+} смещаются от вакансии V_a примерно на 2.5 % a_0 ; 2) ближайшие к вакансии ионы O^{2-} смещаются на 9 % a_0 ; направление смещений ионов O^{2-} зависит от их положения относительно иона Ca^{2+} (вблизи Ca^{2+} ионы O^{2-} смещаются от вакансии, а остальные — в сторону к вакансии).

2. Результаты

Одноэлектронные диаграммы рассчитываемых кластеров приведены на рисунке, а данные по электронному строению в табл. 1, 2. Полученные результаты, касающиеся электронной структуры идеального кристалла ZrO_2 , в основном аналогичны данным других работ [6, 11], поэтому в дальнейшем обсуждаются лишь результаты, касающиеся электронной структуры кислородных вакансий в чистых и примесных кристаллах.

1. Анализ основных параметров одноэлектронного спектра рассчитываемых кластеров позволяет утверждать, что при переходе от идеального кристалла ZrO_2 к примесному основные зонные параметры E_g и E_c изменяются слабо. Волновые функции ионов Ca^{2+} дают пренебрежимо малый вклад в состояние валентной зоны и дна зоны проводимости. Т. е. анало-

точно кластеру $[Zr_4O_{19}]^{22-}$ в кластере $[V_aCaO_3Zr_3]^{6+}$ верхние заполненные состояния формируются $2p$ -состояниями кислорода с небольшим вкладом $4d$ -состояний Zr. Последние, однако, почти полностью определяют формирование вакантных уровней. Таким образом, ионы Ca^{2+} не образуют заметной химической связи с окружением и влияние их на кристалл носит в основном электростатический характер.



Одноэлектронные диаграммы кластеров.

1 — кластер $[Zr_4O_{19}]^{22-}$, моделирующий идеальный кристалл ZrO_2 ; 2 — кластер $[(V_a+2e)Zr_4O_{19}]^{22-}$, моделирующий периодически распределенный F -центр; 3 — кластер $[V_aCaO_3Zr_3]^{6+}$, моделирующий периодически распределенный диполь $V_a - Ca^{2+}$. А — валентная зона $O2p$ -состояния, В — основное состояние вакансии (F -центра), В — основное состояние вакансии.

2. Из одноэлектронных диаграмм (см. рисунок) следует, что как основное a_1^* , так и вакантное t_1^* состояния F -центра в кристалле ZrO_2 лежат в запрещенной зоне идеального кристалла, что должно проявляться в оп-

Таблица 2

Параметры одноэлектронного спектра рассчитываемых кластеров (эВ)

	$[Zr_4O_{19}]^{22-}$	$[(V+2e)Zr_4O_{19}]^{22-}$	$[V_aCaO_3Zr_3]^{6+}$
E_g	3.32	3.67	4.32
E_g^*	4.04	4.32	1.91
ΔE	—	1.66	—
δE	—	1.22	14.22

Примечание. E_g — разность между первым вакантным и последним заполненным состоянием кластера, моделирующая запрещенную зону идеального кристалла; E_g^* — ширина группы верхних заполненных состояний кластера, моделирующих валентную зону кристалла; $\Delta E = E(t_1^*) - E(a_1^*)$ — энергия поглощения F -центра, вычисленная как разность одноэлектронных энергий, соответствующих вакантному состоянию t_1^* и основному a_1^* дефекта; δE — энергия основного состояния дефекта относительно заполненных состояний кластера ($2p$ -зоны кислорода).

тическом поглощении дефекта ~ 2 эВ. Экспериментальные оценки для энергии оптического поглощения одиночных F -центров в поликристаллических образцах ZrO_2 дают величину ~ 3 эВ [12]. Заниженное значение теоретической величины оптического поглощения связывается нами в пер-

вую очередь с погрешностями функционала локальной плотности в оценке энергий элементарных возбуждений в ионных кристаллах [13].

В расчетах кластера $[V_aCaO_3Zr_3]^{8+}$, моделирующего кристалл ZrO_2 с периодическим распределением дефекта ($Ca^{2+} - V_a$), основное (a^*) состояние вакансии попадает далеко в область вакантных состояний кластера, моделирующих зону проводимости идеального кристалла. Расстояние от потолка $O2p$ зоны составляет ~ 14.2 эВ. Этот уровень сформирован на 10 % из s -состояний вакансии (V_a), на 20 % из p -состояний кислорода (O^{2-}), на 30 % — d -состояниями Ca^{2+} и на 40 % — межатомной областью кластера (Ω_{II}). Следующий уровень вакансии симметрии b_1^* имеет следующие парциальные вклады: 5 % — pV_a , 30 % — dCa^{2+} , 15 % — pO^{2-} , 50 % — Ω_{II} .

Предположим теперь, что в кластер $[V_aCaO_3Zr_4]^{8+}$ мы помещаем добавочный электрон. Тогда, согласно статистике Ферми, он заполняет вакантные состояния кластера, которые имеют характер $4dZr$. Таким образом, вакансии в таком кластере, а следовательно, и в кристалле ZrO_2 , стабилизированном CaO , не может захватить электрон и заряд такой вакансии близок к нулю. Данный вывод подтверждается анализом распределения электронного заряда по областям кластера (табл. 2).

Проведенные расчеты показывают принципиальную разницу в электронном строении и как следствие в зарядовом состоянии вакансий в чистых и стабилизированных кристаллах диоксида циркония: в чистом ZrO_2 с точки зрения результатов кластерного моделирования вакансии существуют в виде F -центров, а в стабилизированном $ZrO_2 + CaO$ в виде «идеальных» (без электронов) вакансий.

Количественное уточнение полученных результатов должно быть связано с выходом за рамки приближения функционала локальной плотности для более корректного расчета уровней дефекта относительно зон идеального кристалла.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александров В. И., Батыгов С. Х., Вишнякова М. А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1313—1318.
- [2] Соболев А. Б., Вараксин А. Н., Хайменов А. П., Рыжков И. М. // Тез. докл. VII Всес. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Т. 2. С. 350.
- [3] Безель А. В. // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1989. Ч. 2. С. 350—351.
- [4] Brescansin L. M., Ferreira L. G. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 8. P. 3415—3421.
- [5] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3132.
- [6] Эварестов Р. А., Лео А. В., Соколов А. Р. // ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1185—1190.
- [7] Vosko S. H., Vilk L., Nusair C. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200—1210.
- [8] Painter G. S. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 8. P. 4264—4270.
- [9] Catlow C. R. A., Mackrodt W. C. // Lect. Notes Phys. 1982. V. 166. P. 3—20.
- [10] Butler U., Catlow C. R. A., Fender B. E. E. // Sol. St. Ionics. 1981. V. 5. N 7. P. 539—542.
- [11] Фрейдман С. П., Ходос М. Я., Кривошеев Н. В., Губанов В. А. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. № 4. С. 24—28.
- [12] Михайлов М. М., Дворецкий М. И., Кузнецов Н. Я. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1984. Т. 20. № 3. С. 449—453.
- [13] Кош Э., Вапшта П. Теория неоднородного электронного газа. М.: Мир, 1987.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
18 января 1990 г.