

УДК 539.192/194 : 541.6 : 546.883

ВЛИЯНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В ОКСИДЕ ТАНТАЛА

А. Л. Губский, С. Д. Ханин

Методом ССП X_α -РВ в рамках кластерной модели $Ta_6O_{12}^{6+}$ проведены расчеты электронного строения аморфного и кристаллического оксидов тантала. Предложен метод определения оптимальной геометрии кластера по данным о ближнем порядке моделируемого соединения. Увеличение ширины запрещенной щели в аморфном оксиде связывается с различиями ближнего порядка в кристаллическом и аморфном оксидах.

Широкое применение оксида тантала в диэлектрических приборах вызвало интерес к электронному строению (ЭС) этого материала, в значительной степени определяющему его электрофизические свойства [1-5]. Полученные экспериментальные результаты показывают, что энергетический спектр электронов в оксиде тантала тесно взаимосвязан с ближним порядком (БП) в атомной структуре, а последний в свою очередь зависит от условий получения и эксплуатации образцов [6, 7].

Первая попытка определения корреляций между ЭС и БП в оксиде Ta_2O_5 предпринята в [8], где в рамках метода кластерного моделирования получены зависимости ЭС кластеров TaO_n^{5-2n} от координационного числа (КЧ) n_{Ta} и симметрии ближайшего окружения атома Ta. Для анализа ЭС оксида Ta_2O_5 предложен кластер $Ta_6O_{12}^{6+}$ симметрии O_h . В этом кластере КЧ атомов Ta и O равны 4 и 2 соответственно, а геометрия расположения атомов полностью определяется двумя параметрами БП: межатомным расстоянием R_{Ta-O} и отношением $\beta = R_{Ta-Ta}/R_{O-O}$.

Экстраполяция полученных в [8] результатов на твердое тело дает основание отнести оксид Ta_2O_5 к классу ионно-ковалентных соединений. Ионная составляющая химической связи обусловлена некоторым смещением электронной плотности в направлении $Ta \rightarrow O$, что подтверждается наличием положительного химсдвига основного $4f$ -уровня Ta в рентгеноэлектронных спектрах оксида Ta_2O_5 [5, 9]. Структура валентной полосы и полосы проводимости определяется ковалентным взаимодействием $Ta5d$ - и $O2p$ -атомных орбиталей (АО) соседних атомов. Запрещенная щель расположена между несвязывающими $Ta5d$ -АО (дно полосы проводимости) и $O2p$ -АО (потолок валентной полосы), $\epsilon_g = \epsilon_a - \epsilon_p$. Такая структура энергетического спектра валентных электронов пятиокиси тантала находится в качественном согласии с феноменологической схемой ЭС Гудинафа [10], зонными расчетами ЭС ряда оксидов переходных металлов [11], моделью Ребана для ЭС альтернативных соединений [12], а также наблюдается в рентгеноэлектронных спектрах валентных электронов оксида Ta_2O_5 [1, 5].

Вместе с тем определенные из расчетов кластера $Ta_6O_{12}^{6+}$ значения ширины валентной и запрещенной ϵ_g полос оказались почти в два раза меньше экспериментальных для аморфного оксида Ta_2O_5 [1]. Однако корректное описание величины ϵ_g в расчетах весьма важно при моделировании ЭС реального оксида, так как наиболее существенные, с практической точки

зрения, явления электропереноса, оптического поглощения и фотопроводимости связаны с электронными состояниями, локализованными в запрещенной щели оксида [2-5].

В соответствии с принципом Иоффе—Регеля следует ожидать, что отмеченное выше количественное отличие ЭС связано прежде всего с различиями БП для атомов в кластере и оксиде, наиболее существенными из которых являются меньшие значения КЧ атомов Та и О в кластере $Ta_6O_{12}^{6+}$ (табл. 1). Рассмотрим в связи с этим качественные зависимости матричных элементов эффективного одночастичного гамильтониана кластера [8] от КЧ n_{Ta} и n_O .

В соответствии с соотношениями

$$\epsilon_d = \epsilon_d^a - \alpha_d (n_{Ta}) / R_{Ta-O}, \quad \epsilon_p = \epsilon_p^a + \alpha_p (n_O) / R_{Ta-O}, \quad (1)$$

которые определяют значения ϵ_d , ϵ_p диагональных матричных элементов в электростатическом поле окружения, где $\alpha_d (n_{Ta})$, $\alpha_p (n_O)$ — возрастающие функции КЧ (аналог констант Маделунга в твердых телах), а ϵ_d^a ,

Таблица 1

Параметры ближнего порядка аморфного и кристаллического оксидов Ta_2O_5

Ta_2O_5	R_{Ta-O} , Å	n_{Ta}	n_O	\bar{R}_{Ta-O} , Å
Аморфный	1.97	7.5	3.0	1.71
Кристаллический	2.12	6.5	2.6	1.93

ϵ_p^a — соответствующие атомные энергии, с уменьшением КЧ n_{Ta} и n_O уменьшается и разность $\epsilon_p = \epsilon_d - \epsilon_p$. Отметим, что близкое к экспериментальному значение ϵ_p в оксиде PdO удалось получить в кластере $Pd_6O_8^{4-}$, в котором КЧ как Pd, так и O близки к реальным [13].

Другим результатом неполной координации атомов Та и О в кластере $Ta_6O_{12}^{6+}$ будут меньшие по сравнению с оксидом Ta_2O_5 значения недиагональных матричных элементов V_{pd}^τ [8], описывающих ковалентное взаимодействие $Ta5d$ - и $O2p$ -АО соседних атомов и определяющих ширину валентной полосы и полосы проводимости. Зависимость V_{pd}^τ (τ — номер неприводимого представления группы симметрии кластера) от КЧ n_{Ta} , n_O и расстояния R_{Ta-O} имеет весьма сложный вид и определяется взаимной ориентацией $Ta5d$ - и $O2p$ -АО соседних атомов в τ -представлении. Однако для качественных рассуждений можно воспользоваться формулой, справедливой в случае взаимодействия s-функций на каждом атоме

$$V_{pd}^\tau \sim \sqrt{n_{Ta} n_O} (pd\tau) = \sqrt{n_{Ta} n_O} A_\tau \exp[-\kappa_\tau R_{Ta-O}], \quad (2)$$

где $(pd\tau)$ — двухцентровый молекулярный интеграл (интеграл перескока); A_τ , κ_τ — параметры, определяющие его зависимость от расстояния R_{Ta-O} .

Из формул (1), (2) сразу же следует, что отличия матричных элементов гамильтониана кластера и оксида, связанные с неполной координацией атомов Та и О в кластере, можно эффективно уменьшить путем перенормировки длины связи R_{Ta-O} . Из условия равенства величин V_{pd}^τ в кластере и соединении получим

$$\bar{R}_{Ta-O} = R_{Ta-O} - \frac{1}{2\kappa_\tau} \ln \frac{n_{Ta} n_O}{\bar{n}_{Ta} \bar{n}_O}, \quad (3)$$

где величины с волной относятся к кластеру. К сожалению, аналогичная оценка \bar{R}_{Ta-O} по формуле (1) затруднительна в силу неопределенности функций α_d и α_p в аморфных структурах, однако тенденция в изменении \bar{R}_{Ta-O} будет та же.

Предложенный метод выбора параметра \bar{R}_{Ta-O} в кластерах использован в настоящей работе для определения ЭС как аморфной, так и кристаллической фаз оксида Ta_2O_5 . Необходимые для расчетов параметры БП в аморфной [7] и кристаллической [14] пятиокиси тантала сведены в табл. 1.

Таблица 2

Энергии МО, числа заполнения и парциальные заряды (в %) в атомных сферах кластера $Ta_6O_{12}^{6+}$

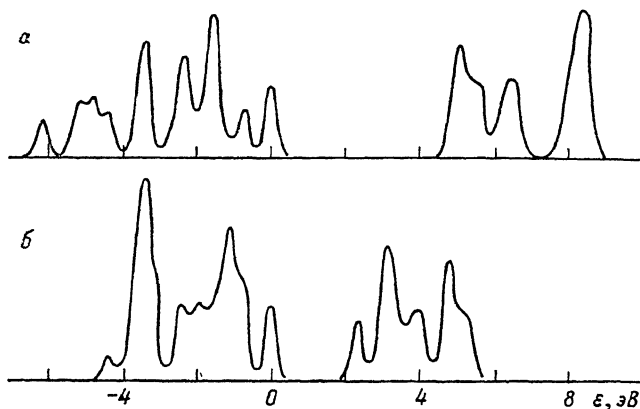
МО O_h	ϵ , эВ	n	Сфера O		Сфера Ta		
			$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$	$l=2$
5t _{2u}	13.41	0	4.8	20.0		1.0	54.8
5e _g	11.96	0	6.8	10.0	2.6	0.1	51.4
4a _{1g}	11.54	0	10.8	1.0	1.0	0.4	0.1
5t _{2g}	8.47	0	2.3	24.8		3.6	60.8
4t _{2u}	8.32	0	2.2	24.4		3.4	68.8
6t _{1u}	8.04	0	0.6	25.2	0.5	3.7	48.7
2b _{2u}	6.59	0		22.2			57.5
3t _{1g}	6.50	0		14.6		4.6	47.8
4e _g	6.18	0	2.0	5.0	1.7	0.2	69.2
3a _{1g}	5.54	0	0.7	7.8	0.0	0.0	65.5
4t _{2g}	5.51	0	0.4	11.9		0.1	58.6
5t _{1u}	5.08	0	0.6	4.6	1.7	0.7	80.0
2e _u	5.03	0		19.7			55.0
2t _{1g}	0.0	6		62.8		1.9	9.8
3e _g	-0.75	4	0.1	66.7	1.2	1.1	0.7
4t _{1u}	-1.44	6	0.5	55.3	2.9	3.1	7.9
1t _{1g}	-1.56	6		53.6		3.3	13.6
3t _{1u}	-1.76	6	1.1	57.2	0.0	0.2	2.8
3t _{2u}	-2.30	6	0.1	55.2		0.0	12.6
1e _u	-2.38	4		46.1			13.7
2a _{1g}	-2.72	2	0.0	52.1	1.2	2.9	4.0
3t _{2g}	-3.40	6	0.0	47.2		0.0	15.8
2t _{2u}	-3.51	6	1.7	45.2		3.5	25.9
2e _g	-4.37	4	0.2	44.4	2.8	0.3	22.0
2t _{1u}	-4.80	6	0.1	40.9	0.0	1.9	16.3
2t _{2g}	-5.20	6	1.6	43.9		0.2	11.0
1b _{2g}	-6.09	2		44.3			30.6
1b _{2u}	-6.18	2		39.7			11.4
1t _{2g}	-15.26	6	60.0	0.2		10.7	3.5
1t _{1u}	-16.20	6	59.2	0.4	1.9	7.2	2.3
1t _{2u}	-16.30	6	62.3	0.8		4.3	6.8
1a _{1g}	-17.0	2	59.9	0.1	3.5	3.6	1.4
1e _g	-17.05	4	64.6	0.1	0.8	0.8	6.9
Электронный заряд в сфере (в ед. e)			1.25	3.06	0.09	0.40	1.73

Здесь же даны значения \tilde{R}_{Ta-O} , вычисленные по формуле (3). Параметры A_c и χ_c определены из независимых кластерных расчетов с вариацией R_{Ta-O} методом наименьших квадратов и равны 154.0 эВ и 1.976 Å⁻¹ соответственно. Расчеты ЭС кластеров проведены методом самосогласованного поля X_α -рассеянных волн (подробнее см. [15]). Этот метод интенсивно используется в практике расчетов ЭС молекул, комплексов, кластеров твердых тел, удачно сочетая быстрдействие и высокую точность получаемых результатов, сопоставимую с точностью неэмпирических методов МО ЛКАО [15, 16]. В центр кластера $Ta_6O_{12}^{6+}$ помещалась пустая сфера с большим положительным потенциалом для исключения влияния на ЭС размерных МО, локализованных между атомными сферами и внешней сферой Ватсона. Отношение радиусов атомных сфер Ta и O принято равным 1.6. Остальные детали вычислений подробно описаны в [8].

Рассмотрим результаты расчетов ЭС кластера $Ta_6O_{12}^{6+}$ с параметрами, соответствующими БП аморфного оксида тантала [6, 7], которые сумми-

рованы в табл. 2. МО классифицируются по неприводимым представлениям группы O_h . За нуль отсчета энергии принято положение последней заполненной МО. В нижней строке таблицы приведены суммарные парциальные заряды в одной атомной сфере O и Ta. Отметим, что как заполненные, так и вакантные МО сосредоточены внутри внешней сферы: электронный заряд в центральной сфере и за сферой Ватсона не превышает 3 %.

В соответствии с результатами [8] получена следующая структура энергетического спектра электронов в кластере $Ta_6O_{12}^{6+}$ (см. также рисунок, а). Нижние по энергии МО образованы из $O2s$ -АО и локализованы ниже валентной полосы на 9 эВ в энергетическом интервале шириной ~ 1.8 эВ. МО валентной полосы и полосы проводимости составлены преимущественно из $O2p$ - и $Ta5d$ -АО, а вклад $Ta6s$ - и $6p$ -АО весьма незначителен. В верхней части валентной полосы можно выделить несвязываю-



Полная плотность электронных состояний кластеров $Ta_6O_{12}^{6+}$, соответствующих аморфному (а) и кристаллическому (б) оксидам тантала.

щую $O2p$ -МО $3e_g$, тогда как дно и середину ее образуют связывающие МО σ - и π -типов, различающиеся взаимной ориентацией $5d$ - и $2p$ -функций соседних атомов Ta и O. Вблизи дна полосы проводимости находится несвязывающая МО $5t_{1u}$, а выше по энергии расположены разрыхляющие МО π - и σ -типов. Запрещенная щель образуется между МО $2e_u$ (дно полосы проводимости) и $2t_{1g}$ (потолок валентной полосы), которые имеют существенные вклады как $Ta5d$ -, так и $O2p$ -АО, тогда как, по данным [8, 12], запрещенная щель находится между несвязывающими МО. Причина таких изменений в ЭС заключается в том, что сжатие кластера приводит к уменьшению расстояния R_{O-O} от 2.59 Å в [8] до 2.25 Å в настоящей работе и, как следствие, к возрастанию величины двухцентрового молекулярного интеграла ($pp\sigma$) между $O2p$ -АО. Заметим, что оценки величины V_{pp}^+ по формуле (2) с учетом определенной в [8] зависимости интеграла ($pp\sigma$) от расстояния R_{O-O} , полученные для кластера $Ta_6O_{12}^{6+}$ и аморфного оксида Ta_2O_5 ($n_{O-O}=8$), оказались близкими. Разброс энергий ϵ_p^+ $O2p$ -АО в разных τ -представлениях группы симметрии кластера, пропорциональный V_{pp}^+ , достигает величины $2(pp\sigma) \approx 2.2$ эВ. Таким образом, наряду с определяющим ЭС оксида взаимодействием $Ta5d$ - и $O2p$ -АО заметный (особенно вблизи краев зон) вклад вносит и взаимодействие $O2p$ -АО между собой.

Запрещенная щель в кластере $Ta_6O_{12}^{6+}$ расположена между МО $2e_u$ и $2t_{1g}$ и равна 5.0 эВ (2.35 эВ в [8]), что сопоставимо с экспериментальной величиной 4.6 эВ в аморфном оксиде Ta_2O_5 [1]. В соответствии с (2) возросла также и ширина валентной полосы от 4.1 до 6.2 эВ. Предлагаемый метод учета неполной координации атомов в кластере по сравнению с моделируемым соединением позволили более корректно передать эти важные характеристики ЭС аморфного оксида Ta_2O_5 .

Для сравнения ЭС аморфного и кристаллического оксидов Ta_2O_5 мы провели также расчет энергетического спектра электронов кластера $Ta_6O_{12}^{6+}$, параметры \bar{R}_{Ta-O} и β которого соответствуют БП кристалла [14]. На рисунке показаны полные плотности электронных состояний в аморфной (а) и кристаллической (б) фазах Ta_2O_5 , полученные размытием энергии каждой МО на гауссову кривую с $\Gamma=0.25$ эВ. За нуль отсчета принято положение последнего заполненного состояния. Качественная структура энергетического спектра кристалла осталась, как и следовало ожидать, прежней. Запрещенная щель расположена между несвязывающими МО $2t_{1g}$ и $5t_{1u}$ и равна 2.3 эВ, что существенно меньше экспериментальной величины 3.6 эВ [17, 18]. Такое расхождение расчетных и экспериментальных значений ϵ_g связано, на наш взгляд, с неточностью определения длины связи R_{Ta-O} в [14]. Действительно, в этой работе оксид $\beta-Ta_2O_5$ рассматривается как структура вычитания, получающаяся из состава M_2O_6 путем удаления одного атома О из элементарной ячейки. В связи с отсутствием точных данных о положении атомов О в кристалле $\beta-Ta_2O_5$ [6, 7] для определения расстояний R_{Ta-O} и R_{O-O} использовались координаты атомов О в элементарной ячейке M_2O_6 в модели Захариазена, причем релаксация структуры на создание вакансии не учитывалась. Для количественного сравнения расчетных и экспериментальных величин ϵ_g необходимы более точные данные о БП в кристалле Ta_2O_5 .

Выполненные расчеты показывают, что значение ϵ_g возрастает при переходе от кристаллического к аморфному оксиду Ta_2O_5 . Этот неожиданный с позиций сложившихся представлений результат находит свое объяснение при анализе изменений в БП, имеющих место при аморфизации. Из табл. 1 следует, что при этом уменьшается средняя длина связи R_{Ta-O} (этот факт отмечается и в [6, 7]) и увеличиваются КЧ как Та, так и О. Согласно (1), (2), такие изменения БП приводят к росту ширины валентной полосы и запрещенной щели ϵ_g . Последнее коррелирует с экспериментально наблюдаемым уменьшением электронной проводимости при аморфизации оксида Ta_2O_5 [19].

В заключение отметим, что установленные в [8] и в настоящей работе качественные зависимости ЭС от длины связи R_{M-O} и координационных чисел n_M и n_O могут быть использованы для оценки изменений ЭС в оксидах переходных металлов при вариации БП. Предлагаемый метод определения параметров кластера по данным о БП моделируемого соединения позволяет получить более точное соответствие между матричными элементами эффективного гамильтониана и, следовательно, ЭС кластера и твердого тела. Полученная, согласно (3), длина связи \bar{R}_{M-O} соответствует наименьшему в рамках данной кластерной модели «расстоянию» между точками в пространстве параметров БП, соответствующими кластеру и соединению.

Л и т е р а т у р а

- [1] Костров Д. В. // Автореф. канд. дис. Л., 1979. 22 с.
- [2] Брыксин В. В., Дьяконов М. Н., Ханин С. Д. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1403—1410.
- [3] Брыксин В. В., Дьяконов М. Н., Муждаба В. М., Ханин С. Д. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1516—1518.
- [4] Моргунов М. С., Муждаба В. М., Таиров В. Н. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3431—3436.
- [5] Костиков Ю. П., Костров Д. В., Томиленко Г. Ф., Ханин С. Д. // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 11. С. 2189—2196.
- [6] Алешина Л. А. // Автореф. канд. дис. М., 1983. 18 с.
- [7] Aleshina L. A., Malinenko V. P., Phoughanov A. D., Jakovleva N. M. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 87. P. 350—360.
- [8] Губский А. Л., Ковтун А. П., Ханин С. Д. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1067—1075.
- [9] Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М., 1984. 256 с.
- [10] Goodenough J. B. // Metallic oxides. Progr. Sol. St. Chem. 1975. V. 5. P. 145—399.
- [11] Mattheiss L. F. // Phys. Rev. 1972. V. 6. N 12. P. 4718—4740.
- [12] Ребаве Т. К. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1368—1374.

- [13] Гагарин С. Г., Тетерин Ю. А., Ковтун А. П., Губский А. Л. // Ж. неорг. химия. 1983. Т. 28. № 11. С. 2750—2755.
- [14] Calvert L. D., Draper P. H. J. // Can. J. Chem. 1962. V. 40. N 6. P. 1943—1950.
- [15] Слетер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М., 1978. 662 с.
- [16] Губанов В. А., Курмаев Э. З., Ивановский А. Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984. 304 с.
- [17] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М., 1975. 396 с.
- [18] Данилюк Ю. Л., Костров Д. В., Муждаба В. М. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3504—3506.
- [19] Дьяконов М. Н., Муждаба В. М., Хания С. Д. // Обзоры по электронной технике, сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1982. В. 3 (866).

Ростовский-на-Дону
государственный университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
12 мая 1988 г.
В окончательной редакции
7 сентября 1988 г.