

УДК 538.915 : 535.338.4

© 1992

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНАМИ В $ZrO_2$

*И. И. Наумов, О. И. Великохатный, Г. А. Ольховик, Н. Н. Апаров*

Методом ЛМТО проведены самосогласованные расчеты электронной структуры  $ZrO_2$  и на их основе — функции потерь. Прослежены механизмы формирования всех основных особенностей экспериментально наблюдаемых спектров характеристических потерь энергии электронами в области частот до 30 эВ.

Интерес к электронному строению диоксида циркония  $ZrO_2$  обусловлен его особой высокотемпературной стабильностью [1], наличием целой серии структурных фазовых переходов [2], а также в связи с оптическими свойствами [3]. Прямую и богатую информацию о структуре энергетических зон кристалла несут оптические характеристики, в частности спектр характеристических потерь энергии электронами (ХПЭ).

Спектры ХПЭ в  $ZrO_2$  измерены в работах [4,5] в интервале энергий до 50 эВ. Если в [4] они получены при прохождении быстрых электронов (20 кэВ) через тонкие пленки, то в [5] — при отражении низкоэнергетических электронов (100—600 эВ) от поверхности образцов; ниже, говоря о спектрах по отражению, мы будем иметь в виду тот из них, который отвечает максимальной энергии падающих электронов (600 эВ), поскольку его описание в рамках «диэлектрической» модели является наиболее оправданным [5]. Несмотря на существенную разницу начальных энергий (20 кэВ и 600 эВ) и более сглаженный характер кривых в экспериментах по отражению, спектры обнаруживают сходную структуру в области потерь  $\geq 5$  эВ (рис. 1). Так, максимумам при 14.8, 25.6 и 42.0 эВ (спектр по прохождению) соответствуют максимумы при 13.5, 26.0 и 41.0 эВ (спектр по отражению) и далее довольно резкой ступеньке при 7—8 эВ — два слабых наплыва в этой же области, а слабо выраженному максимуму при 34.7 эВ — широкий наплыв в области 33.0—36.5 эВ.

Следует отметить, что сами авторы [5] говорят не о двух слабых наплывах в области 7—8 эВ, а о плече при 9.5 эВ, что, однако, трудно увидеть из рис. 6 увеличенного масштаба в работе [5].

Основные различия между спектрами имеются в области потерь  $\leq 5$  эВ, где в [5] обнаружен заметный максимум при 3.0 эВ. Этот максимум, лежащий ниже края оптического поглощения в  $ZrO_2$ , обусловлен, по мнению авторов [5], присутствием в поверхностных слоях субокислов типа  $ZrO$  и  $Zr_2O_3$ .

Общие особенности спектров в [4,5] трактуются по-разному. Так, максимум наблюдаемых спектров в районе 13—14 эВ в [4] соотнесен с объемным плазмоном, тогда как в [5] — с коллективными возбуждениями, вызванными электронными переходами между  $2p$ - и  $3s$ -состояниями кислорода. Теоретические расчеты функции потерь  $L(\omega) = -\text{Im}(1/\epsilon)$ , выполненные методом ЛППВ [6], показали, что этот максимум связан не с  $2p \rightarrow 3s$ -переходами, как предполагалось в [5],

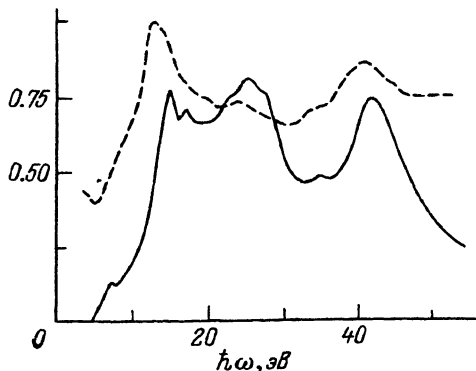


Рис. 1. Экспериментальные спектры ХПЭ в  $ZrO_2$ .

Сплошная линия — спектры по прохождению [4] (20 эВ), штриховая — спектры по отражению [2] (600 эВ).

Целью настоящей работы является выявить причины возникновения основных особенностей спектров ХПЭ [4,5] в интервале энергий до 30 эВ; при больших энергиях следовало бы учитывать возбуждение 4*p*-электронов остова Zr, чего не делалось. Даже в этой ограниченной области потерь корректное вычисление спектра требует достаточно точного описания вакантных состояний, отвечающего разложению волновых функций по сферическим гармоникам вплоть до  $l_{\max} = \{3, 2\}$ , где первое число относится к Zr, а второе — к O. Это сравнительно широкий базис, и расчеты с ним моноклинной фазы (12 атомов на ячейку) потребовали бы значительных затрат машинного времени на отечественных ЭВМ. Выход из положения был найден таким: для интерпретации низкоэнергетической части спектра (0—15 эВ) использовать расчеты моноклинной фазы с  $l_{\max} = \{2, 1\}$ , тогда как для интерпретации высокоэнергетической части спектра (13—30 эВ) — расчеты кубической фазы с  $l_{\max} = \{3, 2\}$ ; кристаллическая структура последней (структура флюорита) намного проще и содержит всего 4 атома на ячейку. Законность такой «подмены» была установлена нами ранее [7] сравнением рассчитанных оптических характеристик кубической и моноклинной фаз  $ZrO_2$ : в пренебрежении тонкими особенностями они имеют сходную структуру, особенно при  $h\omega \geq 13$  эВ.

Экспериментальному спектру ХПЭ, как обычно, сопоставлялась функция потерь

$$L(\omega) = -\text{Im} \left( \frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (1)$$

выраженная через действительную  $\epsilon_1(\omega)$  и мнимую части  $\epsilon_2(\omega)$  макроскопической диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$ . Сама проницаемость  $\epsilon(\omega)$  в RPA-приближении и без учета эффектов локального поля вычислялась в рамках метода ЛМТО через одноэлектронные энергии  $E(k)$  и матричные элементы оператора тока  $P_{kk}^M$ , как это описано в [8,9]. Расчеты проводились в приближении ASA с учетом так называемых комбинированных поправок (см., например, [10]). Отношение радиусов ASA атомов кислорода к соответствующим радиусам атомов циркония было выбрано равным 1.2. Обменно-корреляционные эффекты в потенциале учитывались по Кону-Шему [11], параметры решетки брались следующими:  $a = 5.272$  Å (кубическая фаза),  $a = 5.142$ ,  $b = 5.206$ ,  $c = 5.313$  Å и  $\gamma = 90^\circ 18'$  (моноклинная) [2].

а с переходами из 2*p*-зоны кислорода в 4*d*-циркония в соответствии с представлениями [4]. Вопрос о том, отвечает ли рассматриваемый максимум объемному плазмону, в [6] не рассматривался. Помимо пика при 13 эВ в расчетах [6] обнаружен еще один, более слабый пик при 10 эВ, который был сопоставлен с плечом при 9.5 эВ из [5] — с особенностью, которая, как уже упоминалось, далеко не очевидна. В то же время расчеты не привели к каким-либо особенностям спектра при 7—8 эВ, экспериментально наблюдаемым в обеих работах [4,5]. Данное расхождение, как показывает анализ, обязано тому обстоятельству, что рассчитывалась кубическая фаза, тогда как экспериментальные относятся к моноклинной фазе  $ZrO_2$ .

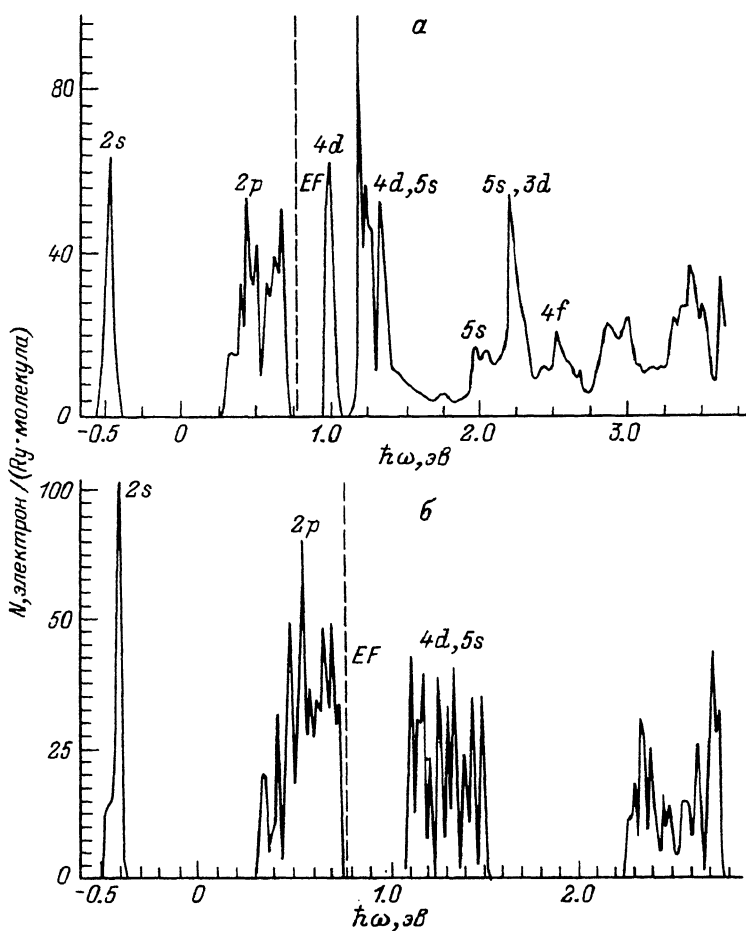


Рис. 2. Плотность электронных состояний в  $ZrO_2$ .

а — кубическая фаза ( $l_{\max} = \{3, 2\}$ ), б — моноклинная фаза ( $l_{\max} = \{2, 1\}$ ). Над пиками указаны типы состояний, вносящие наибольший вклад.

При интегрировании квадратов блоховских орбиталей по занятым  $k$ -состояниям, необходимом для определения валентной плотности в циклах самосогласования, использовался метод тетраэдров, причем для кубической структуры бралось 36, а для моноклинной — 40 опорных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Процесс самосогласования считался завершенным, если максимальное отличие собственных значений энергии  $E(k)$  в этих точках для двух последовательных итераций не превышало 0.003 Ry (отвечает нахождению внутреннего давления с точностью  $\sim 1$  кбар и переносу заряда с точностью  $\sim 0.001$ ).

Обсуждение высокоэнергетической части спектра ХПЭ предварим рассмотрением плотности электронных состояний  $N(E)$  кубической фазы, вычисленной с  $l_{\max} = \{3, 2\}$  в интервале энергий до 30 эВ (2.2 Ry), рис. 2, а. Она характеризуется четырьмя неперекрывающимися зонами, каждая из которых генетически связана с атомами определенного сорта. Действительно, анализ парциальных вкладов в плотность состояний показывает, что первая и вторая зоны сформированы в основном 2s- и 2p-состояниями кислорода соответственно, третья — 4d-состояниями циркония и, наконец, четвертая — 4d-, 5s- и 5p-состояниями циркония (последние, гибридизируясь, дают сплошную зону). Первые две зоны (2s и 2p)

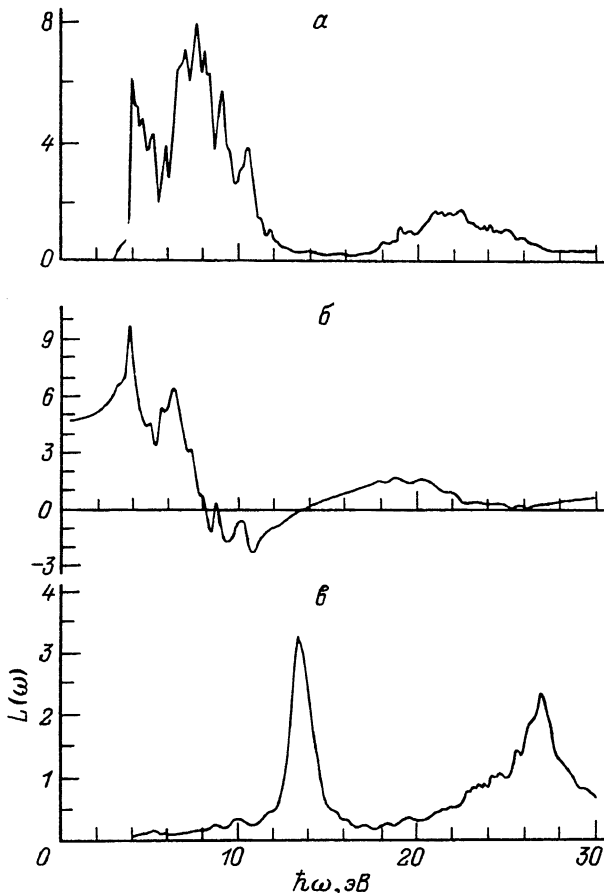


Рис. 3. Кубическая фаза  $ZrO_2$  ( $l_{\max} = \{3, 2\}$ ).

$a - \epsilon_1(\omega)$ ,  $б - \epsilon_2(\omega)$ ,  $в - L(\omega)$ .

отвечают занятым состояниям, остальные — вакантным или возбужденным; в целом рассматриваемая система представляет типичный диэлектрик с энергетической щелью между  $2p$ - и  $4d$ -зонами, приблизительно равной 3.0 эВ (0.22 Ry).

Рассчитанная нами электронная структура качественно и количественно хорошо согласуется с таковой, полученной методом ЛКАО [12]. Так, ширины двух занятых зон и энергетическая щель между ними в нашем расчете равны соответственно 2.31, 6.39 и 8.72 эВ, тогда как в [12] — 2.57, 5.90 и 9.42 эВ.

Фигурирующая в плотности электронных состояний диэлектрическая щель (3.0 эВ) является непрямой, поэтому она меньше края оптического поглощения (3.5 эВ), вычисленного с учетом прямых переходов, см. кривую  $\epsilon_2(\omega)$  на рис. 3,  $a$ . Особенностью кривой  $\epsilon_2(\omega)$  является наличие двух четко разделенных областей, первая из которых определяется в основном  $2p \rightarrow 4d$ -, а вторая  $2p \rightarrow 5s$ -переходами, т. е. переходами, поляризующими ионы Zr и O. Относительно высокая вероятность данных переходов связана с тем, что оператор тока связывает состояния с  $\Delta l = \pm 1$ . Данное обстоятельство объясняет также, почему вклад во вторую область от благоприятных по энергии  $2s \rightarrow 4d$ -переходов оказался сравнительно малым: такие переходы характеризуются  $\Delta l = 2$  и имеют отличную от нуля вероятность лишь в силу подмешивания к  $s$ - и  $d$ -орбитальям состояний с  $l = 1$ .

В области интенсивных  $2p \rightarrow 4d$ -переходов функция  $\epsilon_1(\omega)$  (рис. 3, б) с ростом  $\omega$  резко убывает от положительных до отрицательных значений; такое поведение типично для диэлектриков. Выше  $2p \rightarrow 4d$ -переходов  $\epsilon_1(\omega)$  снова становится положительной, проходя в последний раз через нуль при 13.5 эВ. Этой точке в спектре характеристических потерь  $L(\omega)$  соответствует резкий максимум (плазменный резонанс, рис. 3, в). Формальная причина появления плазменного резонанса связана с тем, что в указанной точке не только  $\epsilon_1(\omega)$ , но и  $\epsilon_2(\omega)$  достаточно мала ( $\sim 0.3$ ), в результате чего функция  $L(\omega)$  (1) проходит через резкий максимум, равный  $1/\epsilon_2(\omega)$ . Второй ярко выраженный пик в спектре  $L(\omega)$  появляется на частоте  $\sim 27.0$  эВ, вблизи которой  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  также малы, причем  $\epsilon_2(\omega)$  убывает, а  $\epsilon_1(\omega)$  возрастает. Эта частота отнюдь не совпадает с частотой, при которой  $\epsilon_1(\omega)$  наиболее близко подходит к нулю ( $\sim 26$  эВ), а доставляет достаточно резкий максимум функции  $1/(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))$ .

По положению указанные пики отлично согласуются с экспериментальными максимумами (рис. 1). До сих пор не было ясности, отвечают ли эти особенности объемным плазмонам (как, например, было предложено в [4]) или каким-то иным возбуждениям. Наши данные однозначно показывают, что первый максимум при 13—14 эВ отвечает типичному объемному плазмону, тогда как второй связан с коллективными возбуждениями, обусловленными  $2p \rightarrow 5s$ -переходами (вопреки предложениям [4,5], где он также был соотнесен с объемным плазмонам). Против последнего вывода, казалось бы, можно выдвинуть следующее возражение. Если все 16 валентных электронов (на «молекулу»  $ZrO_2$ ) принять свободными, то длинноволновые колебания такой системы соответствовали бы резонансу при  $\sim 23$  эВ. Отсюда обсуждаемый максимум при 26—27 эВ логично было бы связать с объемным плазменным колебанием всех валентных электронов (это и было сделано в [4,5]). Приведенное возражение, однако, снимается прямым расчетом эффективного числа электронов  $n_{\text{eff}}$ , участвующих в переходах до данной энергии  $\hbar\omega$ . Для  $\hbar\omega = 27.2$  эВ оно равнялось не 18, а всего лишь 8.4; это еще раз указывает на слабую интенсивность  $2p \rightarrow 5s$ -переходов и медленный рост  $n_{\text{eff}}$  вместе с  $\omega$ . Интересно отметить, что в случае первого плазмона ( $\hbar\omega = 13.6$  эВ) расчетное значение  $n_{\text{eff}} = 4.5$  хорошо согласуется со значением  $\sim 4.9$  — эффективным числом электронов, которое бы соответствовало плазмону с такой энергией в модели свободных электронов.

Прежде чем перейти к обсуждению низкоэнергетической части спектра ХПЭ, перечислим те изменения в  $N(E)$ , которые возникают при переходе от кубической к моноклинной фазе (рис. 2). Во-первых, увеличивается изрезанность кривой  $N(E)$ , что выражает эффект учетверения числа зон в элементарной ячейке обратной решетки. Возрастает диэлектрическая щель: 3.0  $\rightarrow$  4.5 эВ, и, наконец, исчезает энергетическая щель между третьей и четвертой зонами. Последний факт становится понятным, если учесть, что рассматриваемая щель в кубической фазе генетически связана с расщеплением атомных  $d$ -состояний циркония на дву- и трехкратно вырожденные состояния симметрии  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma_{25}$ . В моноклинной фазе вырождение  $d$ -состояний полностью снимается, в связи с чем обусловленные ими зоны образуют сплошную  $d$ -зону.

В силу существенного увеличения диэлектрической щели при переходе от кубической к моноклинной фазе кривые  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $\epsilon_1(\omega)$  и  $L(\omega)$  испытывают сдвиг в сторону больших энергий (ср. рис. 3 и 4). При этом расщепление электронных состояний приводит к более сглаженному поведению этих кривых, в результате чего структура  $L(\omega)$  в области  $\hbar\omega \leq 10$  эВ меняется принципиальным образом — вместо трех слабых максимумов при 5.5, 8.6 и 10.0 эВ (последний из них указывался также в [6])

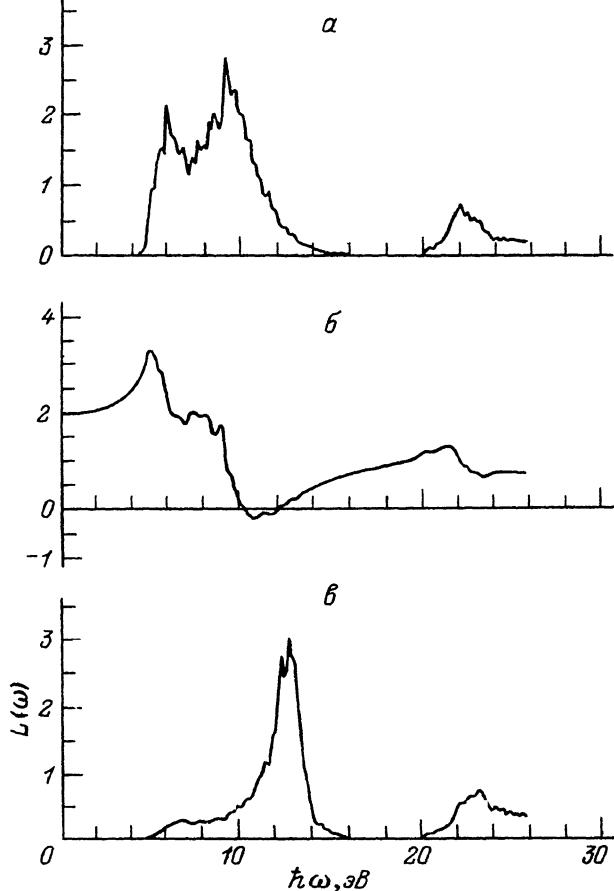


Рис. 4. Моноклинная фаза  $ZrO_2$  ( $l_{\max} = \{2, 1\}$ ).  
 $a - \epsilon_1(\omega)$ ,  $б - \epsilon_2(\omega)$ ,  $в - L(\omega)$ .

возникает несколько размытый наплыв при 7.0 эВ (ср. рис. 3, в и 4, в). Возникновение этого наплыва обусловлено окончанием переходов из верхней половины раздвоенной  $2p$ -зоны (рис. 2, б) в нижнюю часть ( $d$ -типа) зоны проводимости: ему соответствует падение мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$ , а также коэффициента отражения  $R(\omega)$ .

Интересно, что данная особенность трансформируется в ступеньку в результате свертки  $\epsilon_2(\omega)$  с лоренцианом при  $\gamma = 0.1$  эВ ( $\gamma$  — эффективная частота столкновений, имитирующая конечное время жизни возбужденных электронов). Поскольку в [4] также наблюдалась ступенька при этих же энергиях (рис. 1), можно говорить о хорошем соответствии теоретического и экспериментального (по прохождению) спектров. Данное соответствие отражает то обстоятельство, что применение используемой теоретической модели к описанию спектров по прохождению является более оправданным, чем к описанию спектров по отражению. В этой модели предполагается, что переданный импульс равняется нулю, а это не имеет места при отражении низкоэнергетических электронов, когда передача импульса становится соизмеримой с вектором обратной решетки и в рассеянии возникает вклад, обусловленный процессами переброса [5].

Таким образом, расчеты настоящей работы воспроизводят все основные особенности экспериментальных спектров в  $ZrO_2$  в интервале до 30 эВ, включая таковые и при 7—8 эВ. Последнее может показаться неожиданным, если учесть, что описание одночастичных возбуждений в диэлектриках в рамках теории функционала электронной плотности испытывает известные трудности (так называемая проблема диэлектрической щели [<sup>13</sup>]). В данном случае, однако, эта проблема не возникла, возможно, в силу случайных причин. В самом деле, экспериментальная оценка диэлектрической щели в моноклинной фазе  $ZrO_2$  составляет 4.5 эВ [<sup>4</sup>], что в точности совпадает с расчетной величиной.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФИАНа И. И. Мазину, Е. Г. Максимова, С. Н. Рашкееву, С. Ю. Саврасову, Д. Ю. Саврасову и Ю. А. Успенскому за любезное предоставление компьютерных программ, а также за многочисленные консультации по расчету электронной структуры и оптических свойств.

#### Список литературы

- [1] Fisher G. // *Ceramic Bulletin*. 1986. V. 65. P. 1155—1360.
- [2] Negita K. // *Acta Met.* 1989. V. 37. N 1. P. 313—317.
- [3] Соколова Р. С. // *Опт.-мех. пром.* 1974. № 10. С. 20—24.
- [4] Frandon J., Brosseau B., Pradal F. // *Phys. Stat. Sol.* 1980. V. B98. N 1. P. 379—385.
- [5] Corallo G. R., Asbury D. A., Gilbert R. E., Hoflund G. R. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 18. P. 9451—9459.
- [6] Блувштейн И. М., Нижникова Г. П., Фарберович О. В. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 3. С. 929—931.
- [7] Наумов И. И., Великохатный О. И., Ольховик Г. А., Апаров Н. Н. // *Препр. Томск. науч. центра СО АН СССР*. 1990. № 35. 21 с.
- [8] Uspenski Yu. A., Maksimov E. G., Rashkeev S. H., Mazin I. I. // *Z. Phys. B*. 1983. V. 53. P. 263—270.
- [9] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Рашкеев С. Н., Успенский Ю. А. // *ЖЭТФ*. 1990. Т. 90. № 3. С. 1092—1110.
- [10] Anderson O. K. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. N 8. P. 3060—3083.
- [11] Kohn W., Sham L. J. // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 140. P. 1133—1138.
- [12] Zandiehnam F., Murray R. A. // *Physica B*. 1988. V. 150. P. 19—24.
- [13] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 9. С. 2629—2637.

Институт физики прочности  
и материаловедения СО РАН  
Томск

Поступило в Редакцию  
18 апреля 1991 г.