

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

М. Н. Михеева, В. Г. Назин, М. Ю. Кузнецов*

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Е. Г. Максимов, С. С. Василевский

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119921, Москва, Россия*

М. В. Магницкая

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 7 июля 2005 г.

Проведены исследования электронной структуры металлического циркония и окиси циркония, а также поверхности циркония с промежуточными степенями окисления методами фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, причем измерения обоими методами проведены на одних и тех же образцах в одном экспериментальном цикле. Выявлены некоторые ранее не наблюдавшиеся особенности электронной структуры. Для объяснения полученных экспериментальных данных проведены расчеты из первых принципов электронных состояний металлического циркония для гексагональной плотноупакованной структуры и окиси циркония для кубической и моноклинной структур. Рассчитаны диэлектрическая функция и функция потерь энергии электронов для сравнения с экспериментальными данными. Несмотря на некоторые количественные различия, с качественной точки зрения имеется достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по электронной структуре циркония и его окисла.

PACS: 71.20.-b, 74.25.Jb, 78.30.-j, 79.20.-m

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных оксидах нестехиометрического состава [1] привело к значительному увеличению интереса к исследованию окислов различных металлов. Кроме того, исследование поверхности чистого металла и его взаимодействия с кислородом является чрезвычайно важной задачей для решения проблем физики поверхности и материаловедения, более точного изучения свойств металлов и, в частности, их взаимодействия с окружающей

средой. Ранее мы исследовали процессы окисления металлического лантана [2] и иттрия [3] и выявили интересные особенности их электронной структуры. Полезно было бы сравнить эти данные с результатами для очень близкого по электронной конфигурации элемента — циркония. Интерес к цирконию стимулируется также тем, что предполагается использование окиси циркония в качестве изолирующего диэлектрического слоя в современных технологических процессах при изготовлении микросхем [4]. Цирконий широко используется в атомной промышленности. Поэтому большой интерес представляют исследования электронной структуры цир-

*E-mail: nazin@issph.kiae.ru

кония и процесса его взаимодействия с кислородом методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием монохроматизированного синхротронного излучения в качестве возбуждающего. Этот метод является одним из немногих, дающих информацию о спектре заполненных электронных состояний твердого тела.

До сих пор в литературе существуют достаточно противоречивые экспериментальные данные об электронной структуре циркония и его окисла (ZrO_2). Это связано с тем, что цирконий является активным химическим элементом, и значительные трудности возникают при получении чистой поверхности. Большинство исследований электронной структуры металлического циркония проведено методом фотоэлектронной спектроскопии с фиксированной энергией фотонов на пленочных образцах (см., например, работы [5, 6]). Результаты проведенных ранее расчетов электронной структуры металлического циркония [7, 8] в основных чертах соответствуют друг другу. Для окисла циркония ситуация осложняется тем, что существуют три кристаллографические модификации ZrO_2 — моноклинная (стабильна до температуры 1443 К), тетрагональная (стабильна при температурах от 1443 до 2633 К) и высокотемпературная кубическая. Небольшие добавки примесей могут стабилизировать высокотемпературные кристаллические структуры. Кроме того, структура поверхностных слоев, исследуемых методами фотоэлектронной спектроскопии, может отличаться от структуры объема образца и может сильно зависеть от метода приготовления образцов. Данных фотоэлектронной спектроскопии по окиси циркония очень мало [9], наибольшее количество работ посвящено исследованию окислов циркония с добавками иттрия [10, 11]. Расчеты электронной структуры окиси циркония [11–15] дают в основном одинаковые результаты. Есть также некоторое количество работ, посвященных исследованиям электронной структуры металлического циркония методом спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (ХПЭЭ), как экспериментальных [16, 17], так и теоретических [18], однако согласие экспериментальных данных и расчетов не очень хорошее. Для окиси циркония есть экспериментальные данные, полученные методом спектроскопии ХПЭЭ на отражение [16, 17] и «на прострел» [19, 20]. Проведены также расчеты спектров ХПЭЭ [21], однако точность этих расчетов невелика. Уже в процессе работы над этой статьей было получено сообщение о работе [20], в которой были проведены подробные расчеты электронной структуры и спектров ХПЭЭ, а также из-

мерения спектров ХПЭЭ в геометрии на прострел. Следует отметить, что в одном цикле одновременные измерения методами фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ХПЭЭ на одних и тех же образцах ранее ни разу не проводились. Массивные образцы окиси циркония могут искажать данные вследствие зарядки поверхности. Предпочтительнее окислять металлическую поверхность в вакууме. В этом случае хорошо проходит привязка всех особенностей спектра окисла к уровню Ферми металла.

Цель настоящей работы — всесторонние экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры металлического циркония и окиси циркония, а также поверхности циркония с промежуточными степенями окисления. Одни и те же образцы экспериментально исследовались методами спектроскопии ХПЭЭ и фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Теоретические расчеты проводились из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводились на станции фотоэлектронной спектроскопии в Курчатовском центре синхротронного излучения. Использовался поликристаллический образец циркония высокой чистоты (содержание циркония 99.5 %), поверхность очищалась оригинальным методом при помощи вольфрамовой щетки. После очистки окисленной поверхности сигнал фотоэлектронной эмиссии из состояний, соответствующих окислу (что характерно для недостаточно чистых поверхностей образцов), был очень мал и в среднем соответствовал содержанию кислорода 0.1–0.2 монослоя на поверхности образца. Выбранный метод очистки поверхности образца позволял получать чистую, хотя и не идеально гладкую, поверхность. Во время измерений остаточное давление газов в камере составляло примерно 10^{-8} Па. Такие вакуумные условия позволяют проводить измерения на чистой поверхности циркония в течение 1–1.5 ч, после чего становится заметным рост эмиссии, соответствующей окислу, который образуется за счет взаимодействия с газами остаточной атмосферы. Для контролируемого окисления поверхности в исследовательскую камеру напускался кислород, наличие примесей в котором контролировалось по данным масс-спектрометрии и составляло менее 1 %. Доза окисления D далее указана в лэнгмюрах (L), однако следует отметить, что это —

экспозиционная доза, т. е. она давала бы содержание кислорода на поверхности образца в случае, если бы коэффициент аккомодации был равен единице. На самом деле коэффициент аккомодации меньше единицы, и он еще зависит от количества уже адсорбированного на поверхности количества кислорода, однако экспозиционная доза является хорошо измеряемой величиной. Все операции с образцом и измерения проводились при комнатной температуре.

Для измерения спектров фотоэлектронов использовался энергоанализатор Perkin-Elmer 15-255GAR со встроенной электронной пушкой. Энергетическое разрешение энергоанализатора составляет менее 0.1 эВ. Спектры измерялись в режиме счета электронов в зависимости от их кинетической энергии в каждой точке спектра, управление работой энергоанализатора и запись спектров осуществлялись при помощи микроЭВМ. Все фотоэлектронные спектры по шкале энергий нормировались относительно уровня Ферми.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Фотоэлектронные спектры металлического циркония измерялись в диапазоне энергий фотонов от 10 до 100 эВ. В спектре металлического циркония (рис. 1, кривая 1) наблюдается небольшой широкий пик плотности состояний в области энергий связи 0.5–1.5 эВ, обусловленный электронными $4d$ -состояниями в валентной зоне циркония. Уровень Ферми находится как бы на склоне этого пика. Изме-

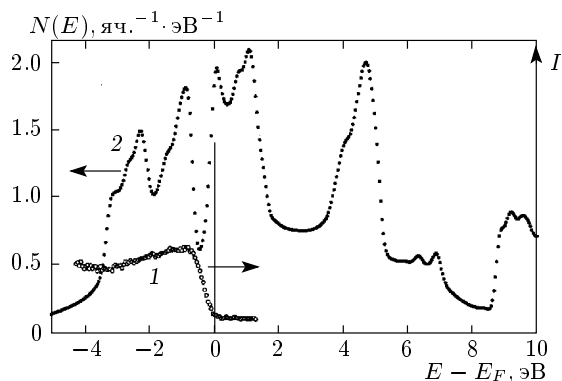


Рис. 1. Фотоэлектронный спектр свежоочищенной поверхности циркония (кривая 1) и рассчитанная плотность электронных состояний $N(E)$ на ячейку (кривая 2)

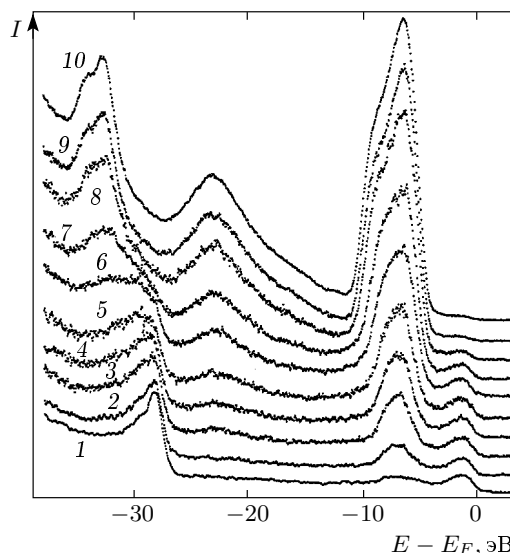


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры поверхности циркония, измеренные при энергии фотонов 67 эВ и различных дозах окисления D : 1 — 0 Л (неокисленная поверхность); 2 — 0.4 Л; 3 — 1 Л; 4 — 1.7 Л; 5 — 3 Л; 6 — 5 Л; 7 — 8 Л; 8 — 22 Л; 9 — 51 Л; 10 — 204 Л. Спектры смещены по оси ординат

ренные фотоэлектронные спектры циркония хорошо соответствуют данным работы [5], полученным для тонких пленок циркония.

При окислении циркония в атмосфере чистого кислорода в фотоэлектронных спектрах происходили сильные изменения. На рис. 2 показаны фотоэлектронные спектры поверхности циркония с разными дозами окисления, измеренные при энергии фотонов 67 эВ. Следует отметить, что энергетическое разрешение в спектрах, показанных на рис. 2, составляло около 0.5 эВ, что приводило к некоторому уширению основных особенностей спектров. Более точная форма спектров валентной зоны была получена при измерениях спектров поверхности циркония с различными дозами окисления при энергиях фотонов менее 23 эВ (рис. 3), при этих измерениях энергетическое разрешение составляло менее 0.2 эВ. Спектры валентной зоны для циркония при его окислении в значительной степени аналогичны таковым для лантана [2] — при увеличении дозы окисления уменьшается интенсивность эмиссии из металлических электронных состояний вблизи уровня Ферми и увеличивается эмиссия из электронных состояний с энергией связи 4.5–8.5 эВ, соответствующих электронным состояниям окисла на поверхности. При дозах окисления $D > 1$ Л значительно уширяется валентная зона и увеличивается эмиссия из состоя-

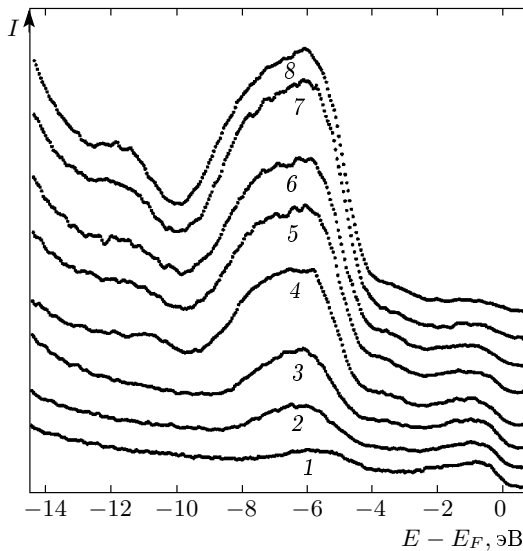


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры поверхности циркония, измеренные при энергии фотонов менее 23 эВ и различных дозах окисления D : 1 — 0 L (неокисленная поверхность); 2 — 0.5 L; 3 — 0.9 L; 4 — 2.0 L; 5 — 4.6 L; 6 — 6.5 L; 7 — 14.1 L, 8 — 21.6. Спектры смещены по оси ординат

ний с энергиями связи 4.2–9 эВ. При очень больших дозах кислорода пропадает эмиссия из электронных состояний металлического циркония в области энергий связи 0–3 эВ и формируется стабильная окисная зона шириной 4.7 эВ, отстоящая от уровня Ферми на 4.2 эВ. В спектре металлического циркония наблюдается дублет $Zr4p$ с энергиями связи 27.15 эВ для уровня $Zr4p_{3/2}$ и 28.75 эВ для уровня $Zr4p_{1/2}$. При окислении происходят существенные изменения в спектре дублета, и при высоких дозах окисления ($D > 20$ L) дублет $Zr4p$ уже наблюдается при энергиях 31.4 эВ для уровня $Zr4p_{3/2}$ и 33.0 эВ для уровня $Zr4p_{1/2}$. Изменение энергии уровней $Zr4p$ при окислении равно 4.1 эВ, что несколько превышает изменения энергии, равные 2 эВ для уровней $La5p$ [2] и 2.9 эВ для уровней $Y4p$ [22], при окислении, хотя цирконий менее химически активен, чем лантан и иттрий.

На рис. 4 показаны вычисленные из экспериментальных спектров при энергиях фотонов 17 и 67 эВ сигналы эмиссии из металлических состояний циркония и из окисной зоны в зависимости от дозы окисления D . Видно, что насыщение величин сигнала эмиссии наступает при $D \approx 40$ L. Но даже при этих дозах окисления заметен пик плотности состояний металлического циркония вблизи уровня Ферми. Пик при энергии связи 12 эВ для сильно-

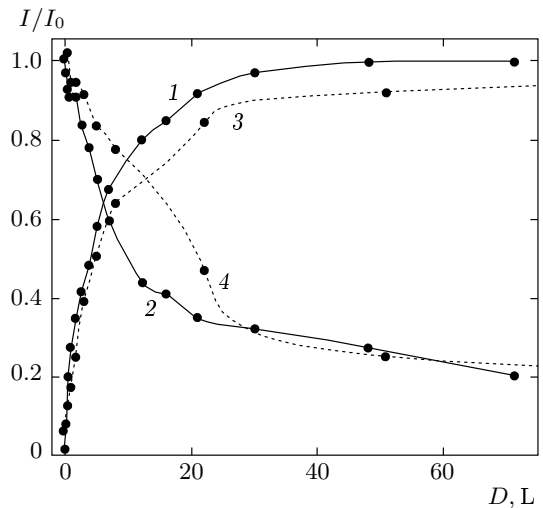


Рис. 4. Зависимости интенсивности эмиссии из электронных состояний окисной зоны (кривые 1 и 3) и из металлических состояний (кривые 2 и 4) от дозы окисления D , полученные при энергиях фотонов 17 эВ (1, 2) и 67 эВ (3, 4)

окисленных поверхностей (см. рис. 3) связан с наличием адсорбированного молекулярного кислорода и его электронными состояниями $O2p$. Следует отметить также, что при окислении поверхности промежуточными дозами в спектре присутствуют как металлические, так и окисные компоненты спектра, а увеличение степени окисления приводит только к изменению соотношения характерных особенностей металла и окисла. В то же время отсутствуют компоненты, которые могли бы принадлежать каким-то промежуточным фазам взаимодействия циркония и кислорода. Форма спектра окисной зоны мало меняется с увеличением содержания кислорода, что свидетельствует о том, что химическое состояние кислорода остается практически неизменным и достаточно близким к стехиометрическому.

При увеличении дозы окисления (см. рис. 2) в области энергий связи 10–27 эВ появляется и быстро растет по интенсивности широкий пик. Максимум этого пика (при энергии 22.5 эВ) находится в том месте, где должен находиться кислородный уровень $O2s$. Однако ширина этой особенности необычно велика. После длительной выдержки очищенной поверхности циркония в спектрометре происходит деградация поверхности образца вследствие химического взаимодействия с остаточными газами установки — водородом, парами воды и монооксида углерода. При этом в спектрах появляется и увели-

чивается эмиссия из окисной зоны, как и в случае окисления чистым кислородом, а также из состояний с энергиями связи 2–4.5 эВ, что, по-видимому, соответствует образованию гидридов и гидроксидов циркония. При очень длительной выдержке в спектрах появляется пик с энергией связи 14 эВ, что, согласно работе [23], соответствует электронным состояниям групп CO_3 , т. е. карбонатов.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ХПЭЭ

Спектры ХПЭЭ для образца циркония с различными степенями окисления поверхности показаны на рис. 5 (энергия первичного пучка электронов $E_p = 200$ эВ) и на рис. 6 ($E_p = 1000$ эВ). По оси абсцисс отложена энергия вторичных электронов, отсчитанная от энергии пика упругоотраженных электронов, по оси ординат — отношение I/I_0 для каждого спектра, т. е. сигнал I каждого спектра отнесен к максимальной интенсивности I_0 этого же спектра в пике упругоотраженных электронов. Для примера полный спектр показан на рис. 5 (кривая 9),

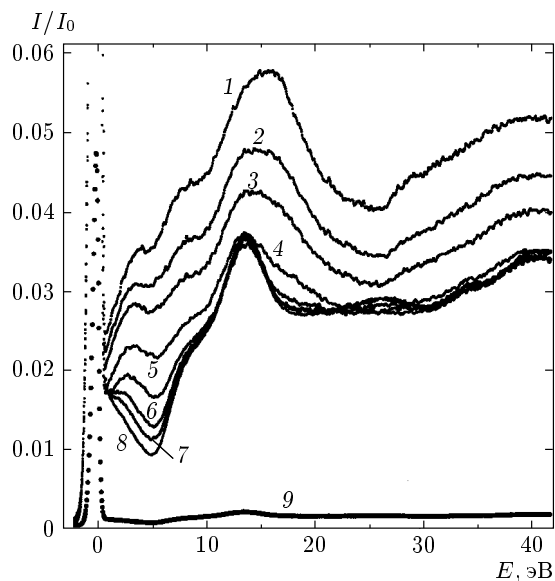


Рис. 5. Спектры ХПЭЭ поверхности циркония при различных дозах окисления D : 1 — 0 L (неокисленная поверхность); 2 — 0.7 L; 3 — 1.1 L; 4 — 2.8 L; 5 — 5.4 L; 6 — 11.7 L; 7 — 19.2 L; 8 — 38.9 L. Спектр 9 — это спектр 8, но в таком масштабе, чтобы на графике поместился пик упругоотраженных электронов. Энергия первичного пучка электронов $E_p = 200$ эВ

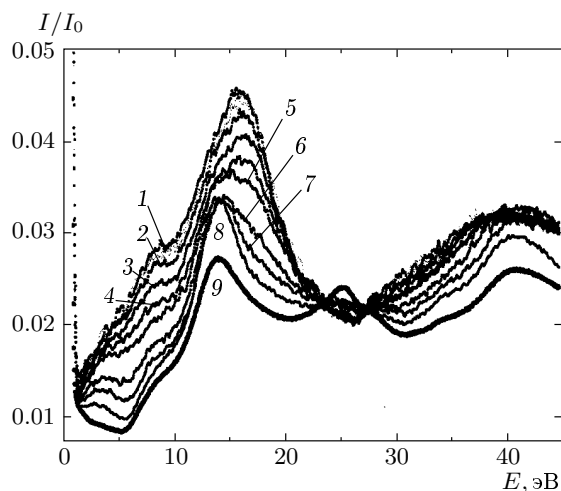


Рис. 6. Спектры ХПЭЭ поверхности циркония при различных дозах окисления D : 1 — 0 L (неокисленная поверхность); 2 — 1.1 L; 3 — 2.1 L; 4 — 4 L; 5 — 7.4 L; 6 — 13.8 L; 7 — 23.2 L; 8 — 43 L. Спектр 9 измерен после очень длительного пребывания окисленного образца в камере спектрометра. Энергия первичного пучка электронов $E_p = 1000$ эВ

здесь хорошо виден пик упругоотраженных электронов, а для других спектров этот «упругий» пик значительно превышает заданные на графике пределы. Энергетическое разрешение в спектрах определялось немонотонностью первичного пучка электронов (около 0.6 эВ) и энергетическим разрешением энергоанализатора (примерно 0.4 эВ), оценивалось по ширине упругого пика и составляло 0.7 эВ. Спектры записывались с шагом 0.05 эВ. На рис. 5 (кривая 1) и рис. 6 (кривая 1) изображены спектры характеристических потерь энергии для образца циркония с очищенной поверхностью. На обоих спектрах видны высокочастотный и низкочастотные пики потерь энергии электронов. Высокочастотный пик при энергии примерно 15.5 эВ соответствует возбуждению объемного плазмона, низкочастотный пик с энергией потерь около 8.2 эВ — объемным потерям энергии, а пик с энергией потерь около 4 эВ — поверхностным потерям энергии. Низкочастотный пик с энергией 4 эВ хорошо заметен в спектре при $E_p = 200$ эВ, когда велик вклад поверхности, и мало заметен в спектре при $E_p = 1000$ эВ, когда длина свободного пробега электрона больше и, соответственно, вклад поверхностных потерь энергии меньше. Вид спектра хорошо согласуется с результатами расчета спектров ХПЭЭ [18] и экспериментальными данными [16, 17]. Расчет в работе [18]

проведен для объемных электронных состояний циркония с кубической структурой, однако многие особенности хорошо согласуются с данными для поверхности чистого циркония в нашем случае, когда поверхность подвергалась механической обработке и имела после этого механические напряжения и большое количество дефектов. Следует отметить достаточно большую полуширину пика объемного плазмона.

При увеличении степени окисления структура спектра меняется, что отражают промежуточные кривые 2–8 на рис. 5 и 6. Пики, соответствующие объемным потерям энергии, смещаются при окислении в область меньших энергий. При больших дозах окисления значительно уменьшается полуширина объемного пика потерь. Меньше сдвигается пик, соответствующий низкочастотным поверхностным колебаниям. В основном наблюдается монотонное уменьшение интенсивности пиков по мере увеличения дозы окисления. В этом отношении поведение спектров циркония значительно отличается от характера изменения спектров ХПЭЭ при окислении иттрия [3], для которого наблюдаются плавные изменения положений и интенсивностей объемного и поверхностного пиков потерь. Для интерпретации этого поведения необходимо отметить, что глубина проникновения электронов в твердое тело существенно зависит от энергии падающих на образец электронов. При $E_p = 200$ эВ глубина проникновения обычно равна 0.5–1 нм, а при $E_p = 1000$ эВ она может составлять 3–4 нм. Тогда все данные можно объяснить, если предположить, что для циркония толщина окисного слоя при $D > 40$ Л изменяется незначительно и составляет около 1 нм. Следует отметить, что энергия низкочастотного пика меньше, чем величина запрещенной зоны окисла, превышающая величину 4.2 эВ. Можно предположить, что этот пик связан с возбуждением поверхностного плазмона на границе между окисной пленкой и металлом.

Спектры ХПЭЭ при $E_p = 1000$ эВ (см. рис. 6) свидетельствуют о том, что даже при $D > 40$ Л наблюдается заметное изменение спектров.

Кривые 8 на рис. 5 и 6 соответствуют спектрам ХПЭЭ сильноокисленной поверхности образца. На этих спектрах, так же как и на предыдущих, хорошо видны все пики, но их интенсивность по сравнению с первым спектром уменьшилась, что связано с появлением на поверхности образца окисной пленки и с изменением коэффициента квазиупругого отражения первичного пучка электронов от поверхности. Кривая 9 на рис. 6 соответствует спектру окисленного образца после длительного пребывания этого

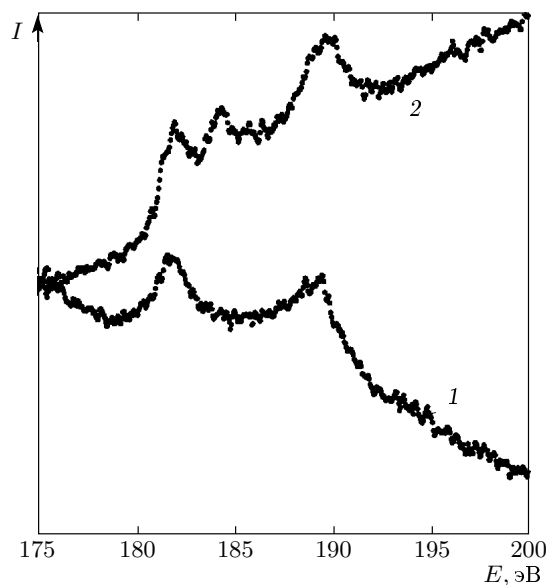


Рис. 7. Спектры ХПЭЭ окисленной поверхности циркония в области $Zr3d$ -порога поглощения. Спектр 1 измерен при энергии первичного пучка электронов $E_p = 1000$ эВ, а спектр 2 — при $E_p = 500$ эВ

образца в вакууме 10^{-6} Торр. По-видимому, в этом случае толщина окисла значительно увеличилась, и в спектре этого образца значительно более выраженным стал пик потерь с энергией около 25.5 эВ. Соотнесение различных особенностей спектра в основном совпадает с анализом, проведенным в работе [17].

Измерены также спектры ХПЭЭ для сильно окисленной поверхности циркония в области энергий потерь, соответствующих возбуждению глубокого уровня $Zr3d$ в свободные состояния выше уровня Ферми. Эти спектры показаны на рис. 7 — спектр 1 измерен при $E_p = 1000$ эВ, а спектр 2 — при $E_p = 500$ эВ. Можно предположить, что в спектре 1 низкочастотный пик связан с переходами из состояний $Zr3d_{5/2}$ в электронные состояния $Zr4d_{3/2}$ на дне зоны проводимости, а высокочастотный пик — с переходами из состояний $Zr3d_{3/2}$ в электронные состояния $Zr4d_{5/2}$. Впрочем, возможны и другие варианты происхождения этих пиков. Заметно большее различие этих спектров — на спектре 2 заметен новый пик, который сдвинут на 2.5 эВ в сторону больших энергий относительно низкоэнергетического пика. Согласно работе [24], спектры ХПЭЭ, измеренные при большой энергии первичного пучка электронов, когда велика энергия испытываемого неупругое рассеяние электрона, определяются пря-

мыми оптическими переходами в соответствии с правилами оптического отбора. Если же энергия рассеявшегося электрона невелика, то он не успевает уйти из области возбуждения потерь, эффективно влияет на процесс возбуждения и может получить добавочный импульс в процессе рассеяния (или даже момент импульса), что приводит к появлению в спектрах ХПЭЭ особенностей, связанных с оптически запрещенными переходами [24]. Поэтому появление добавочного пика в спектре 2, измеренном при $E_p = 500$ эВ, обусловлено как раз таким запрещенным переходом. Возможным вариантом природы добавочного пика может быть дублетная структура уровня $Zr3d$. В пользу этого свидетельствует величина расщепления между пиками в спектре 2, совпадающая по величине с данными работы [25] по расщеплению электронных состояний $Zr3d_{5/2}$ и $Zr3d_{3/2}$. Другим вариантом может быть проявление структуры плотности электронных состояний выше уровня Ферми.

Совокупность экспериментальных данных достаточно трудно описать, используя уже проведенные расчеты электронных структур циркония и оксида циркония. Поэтому необходимо более точно рассчитать электронные структуры циркония и его оксида и вычислить электронные характеристики, непосредственно связанные с полученными нами экспериментальными данными.

5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Для вычисления плотности электронных состояний в кристалле в настоящее время используется метод функционала плотности, предложенный Коном и сотр. [26, 27]. Этот метод подробно изложен в нобелевской лекции Кона [28]. Суть метода заключается в том, что решение многочастичной задачи о поведении электрона в кристалле сводится к решению одночастичной задачи об электроне, находящемся во внешнем самосогласованном потенциале, зависящем от распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Для этого необходимо решить уравнения Шредингера для электронов в самосогласованном потенциале. Обычно это уравнение называется уравнением Кона–Шэма и имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где m и $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ — масса и энергия электрона, \mathbf{k} — квазиимпульс, λ — номер зоны, $V_{tot}(\mathbf{r})$ — самосогласованный кристаллический потенциал,

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_l V_{ei}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$V_{ei}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l)$ — электрон-ионный потенциал, R_l — координата иона, $V_{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал, зависящий от плотности электронов $\rho(\mathbf{r})$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Построение обменно-корреляционного потенциала представляет собой одну из серьезных проблем в методе функционала плотности, и мы не имеем здесь возможности излагать ее детально. Соответствующее обсуждение имеется в уже упомянутой нобелевской лекции Кона [28]. Существует большое количество хорошо разработанных методов решения самосогласованного уравнения Кона–Шэма, но их рассмотрение выходит за рамки данной работы. В своих расчетах зонной структуры Zr и ZrO_2 мы использовали пакет программ WIEN2K [29] и некоторые детали расчета обсудим чуть позднее. В данный момент мы хотели бы отметить, что метод функционала плотности позволяет определять не только электронные зонные структуры и плотность электронных состояний, но и оптические характеристики кристалла, т. е. действительную $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимую $\varepsilon_2(\omega)$ части диэлектрической проницаемости. С этой целью находятся внутризонный и межзонный вклады в $\varepsilon_2(\omega)$. Для описания внутризонного вклада, существующего, естественно, только для металлов, используется простое приближение Друде–Лоренца

$$\varepsilon_2^{min}(\omega) = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (4)$$

где ω_p — плазменная частота электронов проводимости,

$$\omega_p^2 = \frac{8\pi e^2}{3V} \sum_{\lambda,\mathbf{k}} \left| \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}}{\partial k} \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_F), \quad (5)$$

V — объем кристалла, ε_F — энергия Ферми, а суммирование ведется по зонам, выходящим на поверхность Ферми.

Релаксационную частоту $\gamma = \hbar/\tau$, где τ — время жизни электрона, связанную с рассеянием электрона на примесях, фононах и т. п., можно приближенно оценить из экспериментально измеряемого удельного сопротивления ρ :

$$\gamma = \frac{\rho \omega_p^2}{4\pi}. \quad (6)$$

Вклад $\varepsilon_2^{inter}(\omega)$, определяемый межзонными переходами, рассчитывается по формуле

$$\varepsilon_2^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{3\pi m^2 \omega^2} \sum_{n \neq n'_{BZ}} \int d\mathbf{k} |M_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}}|^2 \theta(E_{\lambda'}^{\mathbf{k}} - E_F) \times \theta(E_F - E_{\lambda}^{\mathbf{k}}) \delta(E_{\lambda'}^{\mathbf{k}} - E_{\lambda}^{\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (7)$$

Здесь $M_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}}$ — матричный элемент межзонных оптических переходов, который выражается через оператор импульса \mathbf{p} :

$$M_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k}\lambda | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | \mathbf{k}\lambda' \rangle, \quad (8)$$

\mathbf{e} — вектор поляризации электромагнитной волны. После этого действительная часть диэлектрической проницаемости определяется из соотношений Крамера — Кронига

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int d\omega' \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (9)$$

Вычислив диэлектрическую проницаемость в рамках метода функционала плотности, можно легко получить функцию характеристических потерь энергии быстрыми частицами при передаваемом импульсе, т. е. величину

$$\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (10)$$

Процесс эмиссии электрона из кристалла при облучении фотонами высокой энергии представляет собой крайне сложное физическое явление. Оно включает в себя возбуждение электрона (точнее, электрон-дырочной пары) под действием падающего на кристалл фотона, распространение электрона с большой энергией внутри кристалла и его выход в вакуум, при котором ему приходится преодолевать поверхностный барьер. Все эти три процесса, вообще говоря, не могут быть разделены на независимые части и должны рассматриваться теоретически как единое явление. Последовательная микроскопическая теория подобного одношагового описания процесса фотоэмиссии достаточно хорошо развита к настоящему времени [30]. Эта теория, однако, является крайне трудоемкой и требует больших затрат времени на мощных ЭВМ. В целом ряде случаев проблема расчета фотоэмиссионного тока может быть существенно упрощена. В частности, для системы слабозадействующих электронов, описываемых периодическими блоховскими волновыми функциями, достаточно давно была предложена относительно простая трехшаговая модель фотоэмиссии [31]. В рамках этой модели процесс фотоэмиссии

делится на три независимых шага, уже упомянутых выше. Информация об электронной структуре кристалла содержится в первом из этих шагов, т. е. в процессе возбуждения электрона падающим фотоном. В конечном итоге в рамках трехшаговой модели [31] можно получить простое выражение для измеряемого фототока:

$$I(E) = A(E)N(E)n(E), \quad (11)$$

где $A(E)$ — амплитуда фототока, слабо зависящая от энергии, $N(E)$ — плотность состояний электрона,

$$N(E) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}), \quad (12)$$

$n(E)$ — фермиевская функция распределения электронов. При этой записи мы учли, что энергия $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ электронов в кристалле зависит от квазиимпульса \mathbf{k} и номера зоны λ . Энергия E отсчитывается от уровня Ферми, т. е.

$$E = E_{kin} - E_{max}, \quad (13)$$

где E_{kin} — кинетическая энергия электронов, а энергия E_{max} отвечает возбуждению электрона с поверхности Ферми. Таким образом, в простейших приближениях фототок определяет плотность заполненных электронных состояний.

Электронная структура, оптические свойства и спектры ХПЭЭ для ZrO_2 и гексагонального плотноупакованного циркония рассчитывались с помощью комплекса программ WIEN2K [29], реализующего метод линейных присоединенных плоских волн с кристаллическим потенциалом, обладающим полной симметрией решетки (FP-LAPW). Использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) для обменно-корреляционного потенциала; $4s$ - и $4p$ -состояния циркония и $2s$ -состояния кислорода включались в базис как локальные орбитали. Оптические свойства рассчитывались на большом числе \mathbf{k} -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна при экспериментальных параметрах решетки. Тестовые расчеты оптических спектров ZrO_2 для трех кристаллических структур — кубической, тетрагональной и моноклинной — показали, что различия, обусловленные симметрией решетки, не приводили к существенному изменению результатов. Поэтому окончательный расчет (на множестве из примерно 1200 \mathbf{k} -точек) проводился для ZrO_2 с кубической структурой, что позволило на порядок сократить затраты вычислительных ресурсов.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Цирконий

На рис. 1 показана рассчитанная нами плотность электронных состояний для металлического циркония с гексагональной структурой (кривая 2). Согласие экспериментальных данных с теоретическим расчетом плотности электронных состояний не очень хорошее, расчеты предсказывают расщепление основного пика и более широкую d -зону. Данные расчета лучше согласуются с экспериментальными спектрами, измеренными при энергиях 8.4 и 10 эВ [6], где хорошо видно расщепление и очень хорошо видна соответствующая расчетам тонкая структура вблизи уровня Ферми. Однако положения основных пиков в спектрах при энергиях связи 1.1 и 2.5 эВ отличаются от рассчитанных (0.7 и 1.8 эВ). Такое различие может быть объяснено тем обстоятельством, что для описания электронных возбуждений в системах с d -состояниями необходим более точный учет эффектов обмена и корреляции или даже выход за рамки метода функционала плотности [28]. Отсутствие аналогичной четкой структуры в наших спектрах валентной зоны циркония может быть связано с тем, что очищенная поверхность образца после механической обработки имеет большое количество дефектов и напряжений и структура поверхности может отличаться от объемной гексагональной плотноупакованной структуры, что должно приводить к размыванию характерных особенностей плотности электронных состояний.

Для получения информации об объемных характеристиках вещества очень важно при измерении фотоэлектронных спектров иметь большую глубину L выхода электронов (escape length), которая зависит от энергии E электронов. Энергетическая зависимость $L(E)$ в области энергий, типичных для фотоэлектронной спектроскопии, определяется в основном рассеянием фотоэлектронов на плазменных колебаниях кристалла и, в меньшей степени, интенсивностью возбуждения электрон-дырочных пар. Для многих веществ зависимость $L(E)$ имеет обычно [32] минимум в области энергий 150–200 эВ, а глубина выхода в минимуме составляет около 0.5 нм. При больших энергиях фотоэлектронов величина L растет при увеличении энергии электронов. В области энергий фотоэлектронов вблизи плазменной частоты глубина выхода очень сильно меняется по величине, а при энергиях фотоэлектронов меньше плазменной частоты рассеяние фотоэлектронов незначительно и глубина выхода может достигать 5–10 нм. Для металлического циркония в спектрах ХПЭЭ

основной пик плазменных колебаний расположен при энергиях 13–16 эВ (см. кривую 1 на рис. 5 и 6). Эта величина превышает энергию использовавшихся в работе [6] энергий фотонов (8.4 и 10 эВ). Следовательно, рассеяние фотоэлектронов мало, и особенности спектра в работе [6] хорошо видны вследствие большой глубины выхода фотоэлектронов. В нашей работе использовались энергии фотонов от 19 до 100 эВ и энергии фотоэлектронов были в промежутке между плазменной частотой и минимумом зависимости $L(E)$. Для таких энергий фотоэлектронов глубина выхода составляет обычно 0.5–1 нм [32].

Нами рассчитана плотность электронных состояний для дублета $Zr4p$. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению дублета, и по данным расчета расщепление составляет 0.55 эВ. Рассчитанная величина энергии связи уровня $Zr4p_{3/2}$ равна 26.57 эВ, а экспериментальная составляет 27.15 эВ. Данные расчета для уровня $Zr4p$ неплохо согласуются с нашими экспериментальными величинами.

6.2. Окись циркония

Структура. Прежде всего необходимо понять, какова кристаллическая структура исследовавшихся образцов окиси циркония. Согласно экспериментальным данным по структурным параметрам [33], объем, приходящийся на один атом циркония и два атома кислорода (ZrO_2), составляет 222.48 (в ат. ед.) для кубической модификации, 222.96 для тетрагональной и 237.71 для моноклинной, т. е. кубическая и тетрагональная структуры более плотные, чем моноклинная. В то же самое время структура нашего образца с окисленной поверхностью неизвестна. Можно приблизительно оценить толщину окисной пленки из того факта, что даже при очень больших дозах кислорода (см. рис. 4) замечен пик плотности состояний металлического циркония вблизи уровня Ферми. Это позволяет утверждать, что насыщение происходит при толщине окисла порядка глубины выхода фотоэлектронов, которая при используемых нами энергиях возбуждающего излучения составляет 0.5–1 нм. Поэтому на основании полученных данных можно предположить, что при окислении циркония образуется слой окисла толщиной около 1 нм, а затем рост окисной пленки очень сильно замедляется. По-видимому, окисный слой очень плотен и препятствует диффузии кислорода внутрь образца. При этом поверхность металла, на которой выращивается пленка окисла, может иметь большие механические напряжения после чистки. При такой толщине

и большом влиянии поверхности на межплоскостные расстояния можно ожидать, что из соображений симметрии (выделенное направление — перпендикулярное поверхности) наиболее вероятной является тетрагональная структура окисной пленки.

Обычно вблизи поверхности межплоскостные расстояния уменьшаются, поэтому поверхностные слои имеют большую плотность, чем в объеме материала. Можно предположить, что нашему случаю лучше отвечают более плотные слои. Впрочем, подобные рассуждения применимы к поверхностным слоям любого вещества. По-видимому, пленка окисла имеет мелкокристаллическую структуру, а, как показано в работе [34], частицы окисла циркония размерами менее 5 нм могут иметь тетрагональную или даже аморфную структуру. В нашем случае кристаллиты окиси циркония на поверхности металла имеют еще меньшие размеры, и их структуру нельзя оценивать с точки зрения наблюдаемых в объеме. Вполне возможно, что эти кристаллиты имеют какую-то вполне определенную форму и упорядоченное расположение атомов, однако обычными методами измерения структур (с помощью рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции) они будут идентифицироваться как аморфные. Наилучшим образом электронная структура таких кристаллитов может быть описана путем кластерных расчетов. Однако в нашем случае форма и размер кристаллитов не известны. Можно предположить, что для описания экспериментальных данных неплохо и с одинаковой степенью достоверности подойдут результаты расчетов электронной структуры и кубической, и тетрагональной, и моноклинной структур. Структура образцов окиси циркония, исследуемая различными экспериментальными группами, по-видимому, в значительной степени зависит от способа получения образцов и метода измерения. Имеет смысл сравнивать только экспериментальные данные, полученные на схожих образцах.

Запрещенная зона. На рис. 8 показаны полученный нами экспериментальный фотоэлектронный спектр сильноокисленной поверхности циркония и рассчитанная плотность электронных состояний для ZrO_2 с кубической структурой. В фотоэлектронных спектрах привязка по абсолютной энергетической шкале проводится относительно химического потенциала материала энергоанализатора (и вакуумного уровня). При измерении спектра металлов химический потенциал исследуемого металла совмещается с химическим потенциалом спектрометра, т. е. положение уровня Ферми определяется однозначно. Для точно скомпенсированных по заряду диэлектриков

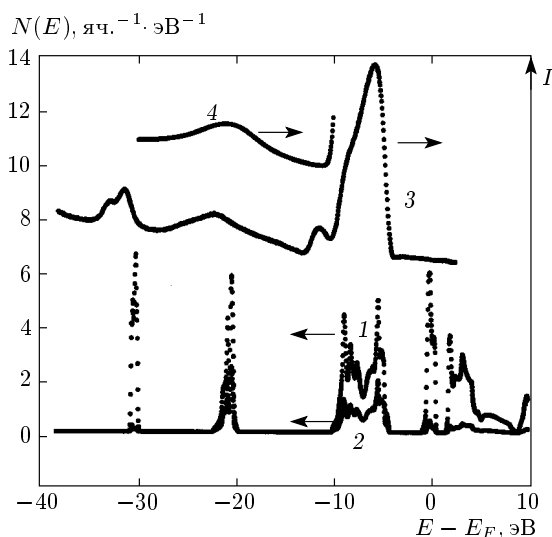


Рис. 8. Сравнение рассчитанных плотностей $N(E)$ электронных состояний на ячейку (кривая 1 — полная плотность, кривая 2 — парциальная плотность кислородных состояний) для ZrO_2 с кубической структурой и экспериментального фотоэлектронного спектра сильноокисленного образца (кривая 3). Кривая 4 — рассчитанная из экспериментальных данных функция потерь энергии электронных состояний валентной зоны окисла

положение химического потенциала строго не определено — в точке зарядового равновесия наблюдается скачок химического потенциала от величины, соответствующей наивысшим по энергии электронным состояниям валентной зоны, до величины, соответствующей электронным состояниям дна зоны проводимости. В реальном случае для диэлектриков при измерении фотоэлектронных спектров химический потенциал может быть привязан еще и к примесным уровням или к поверхностным состояниям.

При исследовании диэлектриков часто происходит также зарядка поверхности. В этом случае спектры сдвигаются по шкале энергий на величину потенциала зарядки, который может составлять десятки вольт. Для привязки расчетных спектров к вакуумному уровню необходимо рассчитать также работу выхода, что является самостоятельной задачей, и нами эта задача не решалась. Поэтому представлялось разумным провести совмещение расчетных и экспериментальных спектров по шкале энергий по верхним занятым состояниям валентной зоны. В нашем эксперименте верх валентной зоны находится на глубине 4.2 эВ под уровнем Ферми. Аналогичная величина в работе [9] была оценена как 3.8 эВ, в работе [25] верх валентной зоны был на 3.15 эВ ни-

же верха валентной зоны кремния, что должно соответствовать по экспериментальным данным расстоянию по энергии на 4.26 эВ ниже химического потенциала. Приведенные выше величины дают оценку величины запрещенной зоны снизу, т. е. реальная запрещенная зона может быть больше указанных величин в случае, если химический потенциал расположен в зоне примесных уровней.

Наши расчеты для кубической и моноклинной структур дают величину запрещенной зоны 3.5 эВ, как и в работе [15]. Однако следует заметить, что занижение значений энергетической щели — достаточно хорошо известный дефект подобных расчетов [28]. Интересно, что для тетрагональной структуры в работе [15] получено значение запрещенной зоны 4.1 эВ, что достаточно близко к нашему значению 4.2 эВ. В нашем случае эволюция спектров от поверхности с дефицитом кислорода (см. рис. 3) к спектрам сильноокисленной поверхности показывает, что заметного сдвига валентной зоны при сильном окислении не происходит.

Можно предположить, что в нашем случае уровень Ферми привязан к примесным состояниям (на самом деле к дефицитным состояниям) кислорода. В работе [15] было рассчитано положение этих кислородно-дефицитных уровней, и оказалось, что они расположены на 3.5 эВ выше валентной зоны (при полной запрещенной зоне 5.2 эВ), что достаточно сильно отличается от нашего значения 4.2 эВ. Кроме того, обычно примесные уровни не очень сильно смещаются от границы запрещенной зоны, и из достаточно общих соображений можно предположить, что не более чем на 0.5 эВ. Действительно, расчеты, проведенные в работе [14], предсказывают, что при дефиците кислорода в запрещенной зоне появляются электронные состояния, которые лежат на 0.5 эВ ниже дна зоны проводимости. Поэтому для исследованных нами образцов с сильноокисленной поверхностью можно ожидать, что величина запрещенной зоны составляет 4.2–4.7 эВ. Из экспериментов по спектроскопии ХПЭЭ на прострел были получены величины запрещенной зоны 4.2 эВ [19] и 3.8 и 5.2 эВ (по разным методикам оценки) [20]. Из данных аналогичных экспериментов при возбуждении $O1s$ -электронов фотонами в работе [25] была получена оценка величины щели 5.5 эВ, однако большая полуширина упругого пика не позволяет верить в точность этой оценки. Наши данные (см. рис. 5 и 6) и данные других авторов [17] дают величину запрещенной зоны пределах 4.2–5.8 эВ. Такая неопределенность этой величины связана с тем, что трудно указать, какой энергии соответствует начало роста

интенсивности потерь в области энергий около 5 эВ.

Следует отметить тонкую структуру рассчитанных электронных состояний выше уровня Ферми (см. рис. 8) — небольшая часть нижней части зоны проводимости (шириной около 1.2 эВ) отделена от остальной зоны небольшой щелью (примерно 1.2 эВ). Это можно рассматривать как энергетическую щель величиной 5.9 эВ, в которой расположена «узкая» зона. Вполне возможно, что при исследовании окиси циркония с помощью люминесценции (эти эксперименты цитируются в работе [15]) для оптически разрешенных переходов будет проявляться такая большая запрещенная зона (5.9 эВ), если прямые переходы из электронных состояний на дне зоны проводимости в электронные состояния в валентной зоне имеют меньшую вероятность, чем для переходов из узкой зоны. Для этого нужно, чтобы электронные состояния в узкой зоне отличались по своей симметрии от остальных, а в пользу этого могут свидетельствовать наши данные по спектрам ХПЭЭ в области $Zr3d$ -порога поглощения (см. рис. 7). Если низкочастотный пик связан с переходами из состояний $Zr3d_{5/2}$ в электронные состояния $Zr4d_{3/2}$ на дне зоны проводимости, а высокочастотный пик — с переходами из состояний $Zr3d_{3/2}$ в максимум плотности электронных состояний $Zr4d_{5/2}$, то добавочный пик может быть обусловлен тогда переходами в узкую $Zr4d_{3/2}$ -зону (если принять во внимание рассчитанную плотность электронных состояний выше уровня Ферми). То, что добавочный пик проявляется только при малых энергиях E_p первичного пучка электронов, свидетельствует о том, что узкая зона и более высоколежащие электронные состояния $Zr4d_{5/2}$ имеют различные, с точки зрения оптических переходов, электронные структуры, что как раз и может проявляться в экспериментах по люминесценции. Если рассчитать из экспериментальных данных величину большой запрещенной щели, то она окажется равной 6.7 эВ. Расстояние между электронными состояниями $Zr4d_{5/2}$ и $Zr4d_{3/2}$ составляет примерно 4.5 эВ, что несколько превышает величину расщепления пиков кислородных электронных состояний, измеренных в работе [19] методом спектроскопии ХПЭЭ на прострел. Впрочем, возможен вариант, когда высокочастотный пик в спектрах на рис. 7 обусловлен переходами в состояния $Zr5p$. Максимум плотности электронных состояний $Zr5p$ в этом случае находится примерно на 13.5 эВ выше верха валентной зоны.

Наши экспериментальные данные и данные других авторов по фотоэлектронной спектроскопии позволяют сделать вывод, что запрещенная зона не пре-

вышает 5 эВ, в запрещенной зоне находятся дефицитные по кислороду электронные состояния, от которых будет очень трудно избавиться при отладке технологии получения толстых окисных пленок и которые будут вносить свой вклад в ухудшение диэлектрических свойств пленок окиси циркония. Поэтому не видно больших перспектив использования окиси циркония для замены окиси кремния при производстве современных электронных приборов.

Валентная зона. При сравнении рассчитанных и экспериментальных плотностей электронных состояний (см. рис. 8) видно несоответствие относительных интенсивностей эмиссии из валентной зоны и уровня $Zr4p$. На самом деле сравнение рассчитанных плотностей электронных состояний и измеренных спектров не вполне корректно, так как электронные орбитали разных атомов, различающиеся по симметрии, имеют различные сечения фотовозбуждения в зависимости от энергии фотонов [35], поэтому правильнее было бы сравнивать экспериментальные данные с теоретически рассчитанным спектром при данной энергии. Однако расчеты фотоэлектронных спектров очень трудоемки и нами не проводились, поэтому не будем обращать внимания на относительные интенсивности различных особенностей спектра. При использованных энергиях фотонов основной вклад в фотоэлектронную эмиссию из валентной зоны должны вносить кислородные электронные состояния $O2p$ [35]. Наблюдается хорошее соответствие с рассчитанной плотностью кислородных электронных состояний (см. рис. 8, кривая 2). Вклад состояний циркония на порядок меньше, и надежно выделить его не представляется возможным. Экспериментальная величина ширины зоны составляет 4.7 эВ, теоретическая — 5.1 эВ. При энергии возбуждения 21 эВ (см. рис. 3) в соответствии с работой [35] вклад в фотоэмиссию $4d$ -состояний циркония был бы соизмерим с вкладом кислорода, а при энергиях свыше 30 эВ доминируют кислородные состояния $O2p$. В обзорной работе [36] на основании данных рентгеновского порогового поглощения [37] образцов окислов, полученных схожим с нашим экспериментальным методом, утверждается, что у всех переходных металлов с одним и двумя валентными d -электронами (в том числе и у циркония) при окислении в валентной зоне происходит замещение d -электронов на p -электроны, однако расчеты показывают, что наибольший вклад дают электронные $4d$ -состояния циркония.

Уровень $Zr4p$. Для уровня $Zr4p$ расчеты дают дублетную структуру для уровней $Zr4p_{3/2}$ и $Zr4p_{1/2}$ с расщеплением 0.55 эВ и энергией связи 29.62 эВ

для уровня $Zr4p_{3/2}$ и 30.17 эВ для уровня $Zr4p_{1/2}$. Эти величины сильно отличаются от экспериментальных значений энергий связи 31.4 эВ для уровня $Zr4p_{3/2}$ и 33.0 эВ для уровня $Zr4p_{1/2}$ (см. рис. 8). Экспериментально наблюдаемое нами расщепление между компонентами дублета составляет 1.6 эВ. Похожая ситуация наблюдается и в экспериментальных работах [9, 11]. Еще одной возможностью наблюдения такой структуры уровня $Zr4p$ могло бы быть изменение энергии связи атома, находящегося на поверхности образца, и появление в связи с этим двух компонент, однако и для этого случая сдвиг представляется слишком большим и неправдоподобным. Данные работы [9] были получены, по-видимому, на недостаточно чистой поверхности: большая эмиссия из области запрещенной щели связана с достаточно деградировавшей поверхностью образца, а полученная энергия связи 30.6 эВ для уровня $Zr4p_{3/2}$ не очень достоверна.

Уровень $O2s$. Заметно значительное несоответствие между формой рассчитанного уровня $O2s$ и экспериментально наблюдаемым широким пиком треугольной формы с максимумом при энергии 22.5 эВ. Большую ширину этой особенности можно было бы объяснить, если предположить, что она связана с очень большой гибридизацией уровня $O2s$. Однако это не так. Согласно работе [35], при энергии фотонов 67 эВ сечение возбуждения уровня $O2s$ намного меньше, чем уровней $O2p$, $Zr4p$ и $Zr4d$, а вклад состояний $O2s$ в общий спектр должен быть пренебрежимо мал. Следовательно, эта широкая особенность связана не с состояниями $O2s$, а с какими-то другими процессами, происходящими при взаимодействии фотона с твердым телом. Возможно, что это вызвано возбуждением сателлитов, т. е. сильной релаксацией фотовозбужденного состояния при возбуждении $Zr4d$ - или $O2p$ -электрона из валентной зоны. Действительно, такое может происходить при появлении зарядовой асимметрии для ионного кристалла, однако ничего похожего ранее не наблюдалось. Мы предполагаем, что реализуется другая возможность — широкий пик при энергии 22.5 эВ возникает следующим образом: при возбуждении электрона из электронных состояний $O2p$ образуется возбужденный электрон достаточно большой энергии, затем этот электрон теряет часть энергии на возбуждение плазмона, его энергия уменьшается на некоторую характерную энергию (при этом необходимо, чтобы сечение рассеяния на плазмоне было велико), и формируется некий спектр с шириной не меньшей, чем ширина валентной зоны (о возможности рассеяния фотоэлектрона с возбуждени-

ем плазмона упомянуто в работе [10]). Более строго этот спектр определяется сверткой спектра валентной зоны с так называемой функцией потерь, определяемой мнимой частью обратной величины полной комплексной диэлектрической проницаемости, называемой также спектром характеристических потерь энергий электронов. Действительно, нечто похожее уже наблюдалось при исследовании тонких пленок окиси циркония [25]: при возбуждении фотонами больших энергий рядом со спектром уровня $O1s$ наблюдался достаточно заметный спектр характеристических потерь энергий фотовозбужденных $O1s$ -электронов.

Из экспериментальных данных по фотоэмиссии (см. рис. 2, кривая 8) и экспериментальных спектров ХПЭЭ (рис. 6, кривая 8) можно вычислить спектр фотовозбужденных электронов в области энергий 10–25 эВ и сравнить с экспериментальными данными. Результаты расчетов показаны на рис. 8, кривая 4. Видно хорошее соответствие экспериментальных данных и рассчитанных, небольшое различие в положении максимума может быть связано с тем, что в рассчитанном спектре не учитывался уровень $O2s$. Это свидетельствует в пользу сделанного предположения о природе пика с энергией связи 22.5 эВ.

По всей видимости, образующийся на поверхности окисел близок к стехиометрическому составу ZrO_2 . Действительно, согласно данным работы [9], после бомбардировки ионами аргона поверхности окисла циркония (и происходящего при этом селективного распыления кислорода) уменьшается количество кислорода и возникает эмиссия из электронных состояний, находящихся внутри запрещенной зоны. Однако данные работы [9] не очень надежны, так как наблюдавшееся увеличение эмиссии могло быть связано с появлением деградированной поверхности, обусловленной адсорбцией водяных паров на поверхности образца. Обычно при ионной бомбардировке с внутренних поверхностей исследовательской камеры десорбируется очень большое количество водяных паров.

Весь процесс окисления циркония в основном очень близок к процессам окисления лантана [2] и иттрия [3], однако есть некоторое различие, связанное с тем, что поверхность циркония является менее активной, а толщина стабильной окисной пленки гораздо меньше. В работе [38] были проведены расчеты энергии кислородной вакансии для поверхности окиси титана. Оказалось, что наименьшей энергией обладает вакансия, находящаяся не в первом поверхностном слое, а непосредственно под ним, т. е. верх-

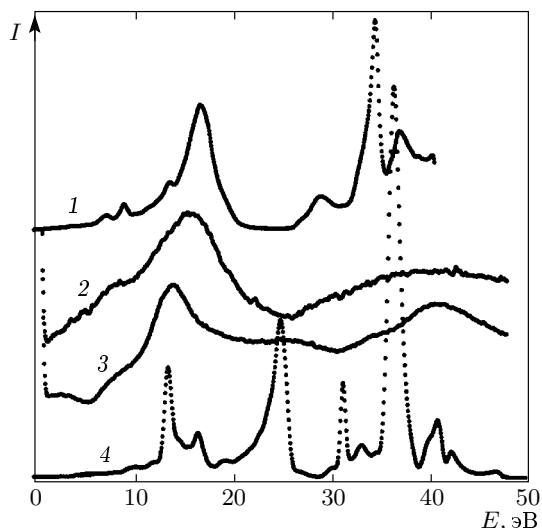


Рис. 9. Сравнение спектров ХПЭЭ: 1 и 4 — рассчитанные спектры соответственно для металлического циркония с гексагональной плотноупакованной структурой и для ZrO_2 с кубической структурой; 2 и 3 — экспериментальные спектры соответственно для свежеочищенной и для сильноокисленной поверхности циркония

ний слой должен быть полностью стехиометричен. Поскольку титан является почти полным аналогом циркония по конфигурации внешней электронной оболочки, можно предположить, что для циркония реализуется аналогичная ситуация, а наблюдающаяся малая скорость окисления металлического циркония в нашем случае обусловлена тем, что в верхнем слое поверхности находится окисел с насыщенными химическими связями, мало реагирующий с молекулами кислорода, непрерывно попадающими на поверхность при окислении.

Спектры ХПЭЭ. Интересно также сравнить полученные спектры ХПЭЭ с расчетами (рис. 9). Видно, что, несмотря на схожие черты, экспериментальные энергетические положения основных максимумов для металлического циркония отличаются от рассчитанных на величину порядка электроновольта. Рассчитанные спектры ХПЭЭ для гексагонального плотноупакованного циркония незначительно отличаются от рассчитанных ранее для металлического циркония с гранцентрированной кубической структурой [18]. Рассчитанные спектры ХПЭЭ для окиси циркония очень хорошо согласуются с экспериментальными в области 11–15 эВ, в частности, пик объемных потерь соответствует энергии 13.5 эВ. Такое же положение для пика объемных потерь да-

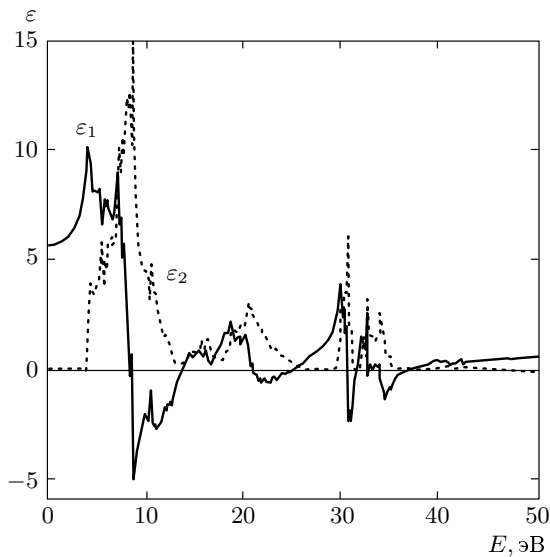


Рис. 10. Рассчитанные действительная (ϵ_1) и мнимая (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости для окиси циркония с кубической структурой

ют расчеты, проведенные в работе [21], а согласно расчетам в работе [20], аналогичные пики для окиси циркония находятся при энергиях 14.5, 14.9 и 15.9 эВ соответственно для кубической, тетрагональной и моноклинной структур. Экспериментальное значение положения этого пика объемных потерь составляет 13.5 эВ при измерениях ХПЭЭ по отражению [17], как и в нашем случае, а в геометрии на прострел были получены значения 14.2 эВ [19] и 14.4 эВ [20]. По-видимому, различие этих значений определяется не столько геометрией измерения спектров, сколько различием способов получения исследуемых образцов окиси циркония. Пик в районе 25–26 эВ в нашем экспериментальном спектре слабо выражен, его форму и положение трудно сравнивать с расчетными данными. В области переходов из электронных состояний $Zr4p$ экспериментально наблюдается пик при энергии около 40.5 эВ, а в рассчитанном спектре он находится при энергии 37 эВ, т. е. сдвинут на 3.5 эВ. Однако следует заметить, что этот сдвиг в значительной степени проистекает из разности энергетического положения рассчитанного и экспериментальных пиков обоих компонентов дублета уровня $Zr4p$.

Что касается происхождения различных пиков в спектрах ХПЭЭ (см рис. 8), то для понимания этого вопроса нужно обратить внимание на рассчитанные действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости для окиси циркония с кубиче-

ской структурой, показанные на рис. 10. Видно, что действительная часть диэлектрической проницаемости многократно проходит через нулевые значения. Действительная часть диэлектрической функции в области очень больших энергий должна стремиться к единице, а значит, надо учитывать пороги возбуждения глубоких остовных уровней. Такой учет приводит к тому, что ко всей рассчитанной зависимости добавляется небольшая положительная величина, при этом может происходить сдвиг точки прохождения через нуль. Так как вид спектра ХПЭЭ определяется формулой (10), это приводит к появлению большого числа экстремумов на рассчитанном спектре ХПЭЭ, а какой из максимумов чему соответствует, говорить вообще бессмысленно. Так что понятие «плазмон» в традиционном классическом понимании становится совершенно неопределенным в случае диэлектриков с большой запрещенной зоной. Следует также обратить внимание на то, что в нашем случае спектры ХПЭЭ, показанные на рис. 5 и 6, свидетельствуют о плавном изменении энергетического положения основного пика потерь при окислении. При промежуточных дозах окисления спектры не могут быть сведены к сумме спектров окисла и металла (как в случае данных по фотоэмиссии), что свидетельствует о том, что в неоднородном веществе происходит усреднение сигнала ХПЭЭ в некотором объеме вещества с характерным размером порядка нанометра. Следовательно, спектроскопия ХПЭЭ не столь локальна, как фотоэлектронная спектроскопия.

Нами также проводился расчет оптической проводимости окиси циркония с кубической структурой, которая оказалась в хорошем соответствии с данными по оптической проводимости окиси циркония, полученными в работах [10, 11, 39, 40] на основе оптических измерений.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования электронной структуры металлического циркония и окиси циркония, а также поверхности циркония с промежуточными степенями окисления методами фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения и методом спектроскопии ХПЭЭ, причем впервые измерения обоими методами проведены на одних и тех же образцах и в одном экспериментальном цикле. Получены фотоэлектронные спектры и спектры ХПЭЭ поверхности циркония с промежуточными дозами окисления. При

окислении поверхности промежуточными дозами в фотоэлектронных спектрах присутствуют как металлические, так и окисные компоненты спектра. Увеличение степени окисления приводит только к изменению соотношения характерных особенностей металла и окисла. Компоненты, которые могли бы принадлежать каким-то промежуточным фазам взаимодействия циркония и кислорода, отсутствуют. В то же время при промежуточных дозах кислорода спектры ХПЭЭ дают усредненную картину. Оценена толщина окисного слоя. Определены точные формы спектров для окиси циркония. Для окиси циркония определена природа пика с энергией связи 22.5 эВ — он образован фотоэлектронами, возбужденными из окисной зоны и потерявшими часть энергии на возбуждение плазменных колебаний. Оценена запрещенная зона для окиси циркония. Ее величина не превышает 4.5 эВ. Для объяснения полученных экспериментальных данных проведены расчеты из первых принципов электронных состояний металлического циркония с гексагональной плотноупакованной структурой и окиси циркония с кубической и моноклинной структурами. Рассчитаны диэлектрическая функция и функция потерь для сравнения с данными, полученными методом спектроскопии ХПЭЭ. С качественной точки зрения имеется достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по электронной структуре окисла циркония. Некоторые количественные различия, например, в ширине запрещенной зоны, в положении узких зон, происходящих из состояний $Zr4p$ и $O2s$, связаны с хорошо известным дефектом теории функционала плотности в определении спектров возбуждений электронов в диэлектриках. К тому же фотоэлектронные спектры необходимо вычислять с учетом зависимости матричных элементов от энергии, реального рассеяния электронов в процессе их распространения в кристалле и т.д., а спектры характеристических потерь энергии — с учетом зависимости диэлектрической проницаемости не только от энергии, но и от переданного импульса. Тем не менее наша работа показывает, что основные черты экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ХПЭЭ даже в диэлектриках можно понять и качественно описать в рамках стандартных расчетов из первых принципов.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ (№№ 01-02-17307, 05-02-17359), РФФИ-ГФЕН (№ 05-02-39012) и NWO-РФФИ (№ 047.016.005).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. В. Г. Назин, М. Б. Цетлин, М. Н. Михеева и др., *Поверхность* **9**, 102 (1996).
3. М. Н. Михеева, В. Г. Назин, А. С. Кипароидзе, *ФТТ* **45**, 1329 (2003).
4. A. I. Kingon, J. P. Maria, and S. K. Streier, *Nature* **406**, 1032 (2000).
5. D. E. Eastman, *Sol. St. Comm.* **7**, 1697 (1969).
6. I. Buribayev, N. A. Nurmatov, and N. Talipov, *Turkish J. Phys.* **23**, 463 (1999).
7. T. L. Loucks, *Phys. Rev.* **159**, 544 (1967).
8. Z.-W. Lu, D. Singh, and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **36**, 7335 (1987).
9. C. Morant, A. Fernandez, A. R. Gonzalez-Elipe et al., *Phys. Rev. B* **52**, 11711 (1995).
10. P. Camagni, G. Samoggia, L. Sangaletti et al., *Phys. Rev. B* **50**, 4292 (1994).
11. R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi et al., *Phys. Rev. B* **49**, 5133 (1994).
12. R. Orlando, C. Pisani, C. Roetti, and E. V. Stefanovich, *Phys. Rev. B* **45**, 592 (1992).
13. H. J. F. Jansen, *Phys. Rev. B* **43**, 7267 (1991).
14. G. A. Ol'khovich, I. I. Naumov, and O. I. Velikhov, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1273 (1995).
15. B. Kralik, E. Chang, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **57**, 7027 (1998).
16. M. S. Lynch and J. B. Swan, *Australian J. Phys.* **21**, 811 (1968).
17. G. R. Corallo, D. A. Asbury, R. E. Gilbert, and G. B. Hoflund, *Phys. Rev. B* **35**, 9451 (1987).
18. И. И. Мазин, Е. Г. Максимов, С. Н. Рашкеев, Ю. А. Успенский, *ЖЭТФ* **90**, 1092 (1986).
19. D. W. McComb, *Phys. Rev. B* **54**, 7094 (1996).
20. L. K. Dash, N. Vast, P. Baranek et al., *Phys. Rev. B* **70**, 245116 (2004).
21. И. И. Наумов, О. И. Великохатный, Г. А. Ольховик, Н. Н. Апаров, *ФТТ* **34**, 1015 (1992).
22. M. N. Mikheeva, V. G. Nazin, M. Y. Kuznetsov et al., in *BESSY-Annual Report 2002, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.*, Berlin, Germany (2002), p. 129.

23. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, *Успехи химии* **73**, 588 (2004).
24. H. R. Moser, B. Delley, W. D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **6**, 2947 (1984).
25. S. Miyazaki, M. Narasaki, M. Ogasavara, and M. Hirose, *Sol. St. Electron.* **46**, 1679 (2002).
26. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
27. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
28. В. Кон, *УФН* **172**, 336 (2002).
29. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2.
30. J. Braun, *Rep. Progr. Phys.* **59**, 1267 (1996).
31. Е. Г. Максимов, С. Ю. Саврасов, *УФН* **160** (9), 155 (1990).
32. I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **3**, 409 (1974).
33. E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, and C. R. Catlow, *Phys. Rev. B* **49**, 11560 (1994).
34. M. Jouanne, J. F. Morhange, M. A. Kanehisa et al., *Phys. Rev. B* **64**, 155404 (2004).
35. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
36. J. G. Chen, *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1 (1997).
37. L. Soriano, M. Abbate, J. C. Fuggle et al., *Sol. St. Comm.* **87**, 699 (1993).
38. S. Munnix and M. Scmeits, *Phys. Rev. B* **31**, 3369 (1985).
39. D. W. Lynch, C. G. Olsen, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **11**, 3617 (1975).
40. N. Thromat, C. Noguera, M. Gautier et al., *Phys. Rev. B* **44**, 7904 (1991).