

А.А. Лаврентьев, П.Н. Шкумат, Е.И. Копылова, Б.В. Габрельян,
И.Я. Никифоров, Т.Н. Бондаренко, О.Ю. Хижун

Рентгеновские спектры и особенности электронно-энергетической структуры оксидов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. М. Солониным)

Исследованы рентгеновские эмиссионные (РЭ) $TiL\alpha$ -, $OK\alpha$ - и $ZrL\beta_2$ -полосы, а также рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры валентных и остовных электронов оксидов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$. Вышеуказанные РЭ-полосы и РФ-спектры валентных электронов сопоставлены в единой энергетической шкале с результатами кластерных расчетов титанатов циркония и гафния. Достигнуто хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов для электронной структуры исследуемых титанатов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$. Результаты теоретических расчетов и рентгеноспектральных исследований свидетельствуют о сходстве электронной структуры оксидов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ и указывают на то, что наибольший вклад в валентную зону этих соединений осуществляют $O2p$ -состояния, причем их вклад наиболее существенен у потолка валентной зоны.

Для систем ZrO_2-TiO_2 и HfO_2-TiO_2 характерно подобие их фазовых диаграмм [1, 2]. Твердотельные реакции смесей порошков оксидов ZrO_2/TiO_2 и HfO_2/TiO_2 , приводящие к синтезу керамических титанатов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$, требуют продолжительных отжигов при температурах выше 1400 и 1700 °С в случае титаната циркония и гафния, соответственно [1, 3]. Керамические материалы на основе $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ широко используются в качестве резонаторов в мобильных системах связи, работающих в микроволновом диапазоне [4, 5], сенсоров влажности [6]. Указанные титанаты являются незаменимыми компонентами при создании оптических приборов, а также широко используются как высокоомные изоляционные материалы [7]. Авторам работы [8] при спекании оксидов ZrO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 удалось получить композит $Al_2TiO_5-ZrTiO_4$ с практически нулевым коэффициентом термического расширения.

Титанаты $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ — изоструктурные соединения, кристаллизующиеся в орторомбической ячейке со структурой типа $\alpha-PbO_2$ (пространственная группа $Pbcn-D_{2h}^{14}$), в которой атомы титана и циркония/гафния статистически распределяются по эквивалентным $4c$ узлам [9, 10]. Атомы кислорода в указанных титанатах занимают позиции $8d$. Вследствии неупорядоченного распределения металлических атомов по $4c$ узлам электронная структура соединений $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ изучена недостаточно. Следует отметить исследование авторами [7] рентгеновского OK -спектра поглощения в оксиде $HfTiO_4$. Для указанного титаната вблизи OK -края поглощения удалось обнаружить [7] особенности тонкой структуры с энергией фотонов ~ 530 , 533 и 536 эВ. Наличие этих особенностей было объяснено авторами [7] как результат гибридизации незаполненных $Ti3d$ - и $Hf5d$ -состояний с занятыми $O2p$ -состояниями. Рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних $Zr3d$ -, $Ti3p$ - и $O1s$ -электронов с целью измерения их энергий связи были исследованы в работе [5] для тонких пленок $ZrTiO_4$, нанесенных на кремниевую подложку.

Целью настоящей работы является исследование энергетического распределения электронных состояний составных атомов соединений $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$. В настоящей работе мы использовали возможности самосогласованного кластерного метода по программе FEFF82 [11]. Полная плотность состояний и парциальные плотности электронных состояний составных атомов оксидов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ рассчитывались с использованием кластеров, содержащих приблизительно 200 атомов. Параметры решетки ($a = 0,4786$ нм, $b = 0,5476$ нм, $c = 0,5028$ нм — для $ZrTiO_4$ и $a = 0,4758$ нм, $b = 0,5610$ нм, $c = 0,5072$ нм для $HfTiO_4$) и положения атомов в элементарной ячейке выбирались в соответствии с кристаллоструктурными данными [9, 10]. Для проверки корректности выполненных теоретических расчетов электронная структура соединений $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ исследовалась также экспериментально с привлечением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС).

Керамические титанаты $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$, исследованные в настоящей работе, были получены обычным методом спекания оксидов. Стехиометрические смеси порошков TiO_2 и ZrO_2 (HfO_2) предварительно спрессовывались при 180 бар в таблетки диаметром ~ 8 и высотой ~ 4 мм. На первом этапе синтеза полученные таблетки отжигались на воздухе на протяжении 6 ч при $1300^\circ C$, на втором — 24-часовой отжиг проводился в тех же условиях при $1700^\circ C$. Рентгеноструктурный анализ, выполненный с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (использовалось монохроматизированное $Cu K\alpha$ -излучение), подтвердил однофазность синтезированных нами титанатов циркония и гафния.

РФ-спектры валентных и остовных электронов были получены с применением установки UHV-Analysis-System (SPECES, Германия), оборудованной полусферическим анализатором PHOIBOS 150. РФ-спектры возбуждали рентгеновским $AlK\alpha$ -излучением ($E = 1486,6$ эВ). Эффекты поверхностной зарядки образцов учитывали путем измерения энергии связи $C1s$ -остовных электронов от углеводородных адсорбатов (значение энергии их связи принимали равным 285,0 эВ). Для сравнения были получены также РФ-спектры остовных электронов в исходных порошках TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , которые использовались при синтезе исследованных титанатов.

Ультрамягкие РЭ $OK\alpha$ - и $TiL\alpha$ -полосы, отображающие, соответственно, энергетическое распределение $O2p$ - и преимущественно $Ti3d$ -состояний, в титанатах $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ исследовались с помощью рентгеновского спектрометра РСМ-500. $ZrL\beta_{2,15}$ -полосу эмиссии (преимущественно $Zr4d$ -состояния) в $ZrTiO_4$ исследовали на спектрометре типа СТЕАРАТ. Энергетическое разрешение спектрометров в области длин волн, соответствующих положению $OK\alpha$ -, $TiL\alpha$ - и $ZrL\beta_{2,15}$ -полос, составляло 0,3–0,4 эВ.

Результаты совмещения кривых полной и парциальных плотностей состояний в пределах валентной зоны и дна зоны проводимости, а также экспериментальных рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров титанатов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ представлены на рис. 1. Для удобства на указанных рисунках приведены только кривые наиболее значимых парциальных состояний для каждого атома исследуемых титанатов (вклады Tis, p - и Zrs, p (Hfs, p)-состояний в пределах валентной зоны и зоны проводимости $ZrTiO_4$ ($HfTiO_4$), согласно настоящим кластерным расчетам, существенно меньше таковых Op -, Tid - и Zrd (Hfd)-состояний). Следует отметить, что в теоретических расчетах электронной структуры титанатов циркония и гафния уровень Ферми обычно полагают расположенным у потолка валентной зоны. В настоящей работе для сравнения теоретических и экспериментальных данных в единой энергетической шкале все теоретические кривые плотностей электронных состояний на рис. 1 сдвинуты вниз по шкале энергий на величину 2,0 эВ.

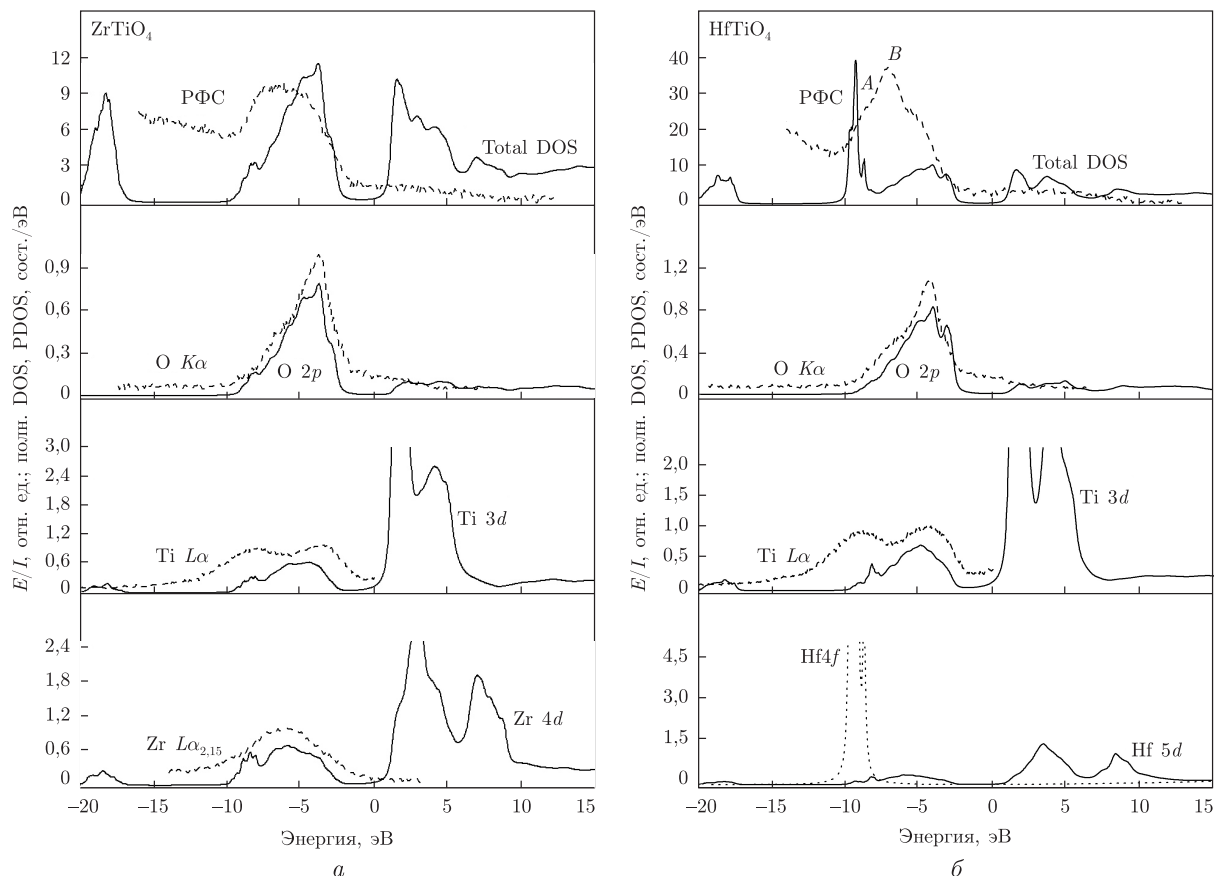


Рис. 1. Совмещение в единой энергетической шкале кривых полной и частичных плотностей состояний, а также рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров соединений $ZrTiO_4$ (а), $HfTiO_4$ (б)

Из рис. 1 видно сходство электронной структуры соединений $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$. Форма кривых общей плотности состояний в $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ свидетельствует о преимущественном вкладе $O2p$ -состояний в валентную зону титанатов. $O2p$ -состояния вносят вклад, главным образом, в верхней части валентной зоны (в пределах от $-2,0$ до $-10,0$ эВ) обоих исследованных титанатов. Вышеупомянутые состояния вносят существенный вклад также и в других энергетических областях в пределах валентной зоны оксидов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$. Из рис. 1, а видно, что $Zr4d$ - и $Ti3d$ -состояния вносят основной вклад соответственно в центральную и верхнюю части валентной зоны $ZrTiO_4$. Эта особенность характерна и для энергетического распределения $Hf5d$ - и $Ti3d$ -состояний в области валентной зоны $HfTiO_4$ (рис. 1, б).

Результаты теоретических кластерных расчетов оксидов $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ по программе FEFF82 хорошо согласуются с экспериментальными данными для этих соединений, выполненными методами РФС и РЭС. Как видно из рис. 1, в согласии с теоретическими данными, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что основной вклад $O2p$ - и $Ti3d$ -состояний наблюдается в верхней части валентной зоны $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$, в то время как вклад $Zr4d$ -состояний преобладает в центральной части валентной зоны титаната циркония. Все вышеуказанные состояния также вносят определенный вклад и в других энергетических диапазонах в пределах валентной зоны изучаемых титанатов.

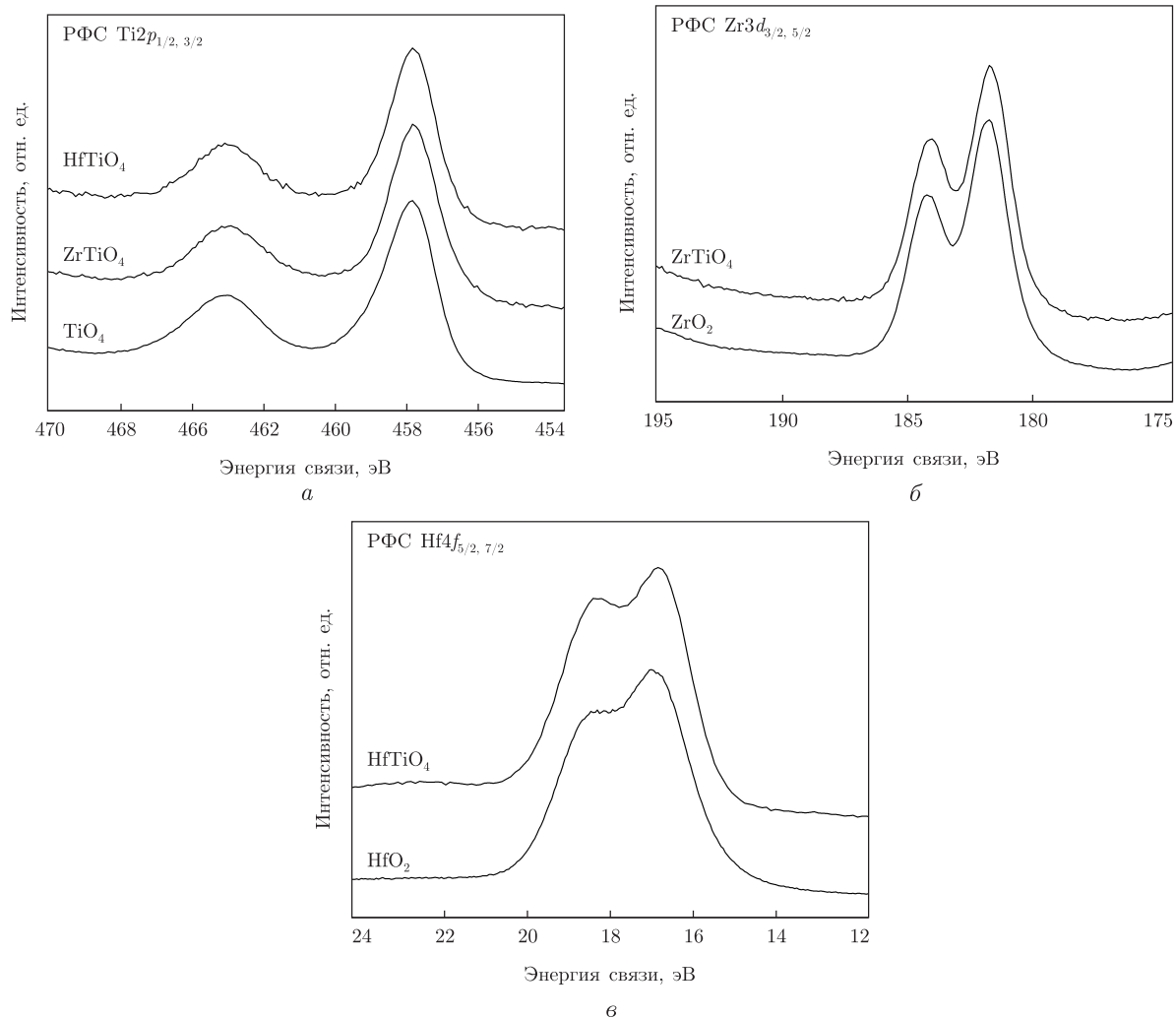


Рис. 2. РФ-спектры остовных Ti2p- (а), Zr3d- (б) и Hf4f- (в) электронов в ZrTiO₄ и HfTiO₄ титанатах (для сравнения представлены также аналогичные спектры оксидов TiO₂, ZrO₂ и HfO₂)

Главным отличием электронной структуры титанатов циркония и гафния является наличие достаточно интенсивной полосы, связанной с вкладом Hf4f-состояний для соединения HfTiO₄. Вклад Hf4f-состояний преобладает вблизи дна валентной зоны указанного титаната. Необходимо отметить, что в HfTiO₄ спектр Hf4f_{7/2,5/2}-остовных электронов, возбужденный рентгеновским излучением AlK $\alpha_{3,4}$ -сателлитов, накладывается на РФ-спектр валентных электронов в этом соединении. В результате этого РФ-спектр валентных электронов соединения HfTiO₄, представленный на рис. 1, б содержит особенности тонкой структуры A и B, причина появления которых указана выше.

РФ-спектры остовных Ti2p-, Zr3d- и Hf4f-электронов исследуемых титанатов циркония и гафния представлены на рис. 2. На этом же рисунке для сравнения представлены также аналогичные спектры оксидов TiO₂, ZrO₂ и HfO₂. Как видно из рис. 2, РФ-спектры остовных Ti2p-, Zr3d- и Hf4f-электронов в изучаемых титанатах являются спин-дублетами, причем значения энергий связи Ti2p_{3/2}-, Zr3d_{5/2}- и Hf4f_{7/2}-электронов соответствуют титану, цирконию и гафнию с формальной валентностью +4 [12]. Из рис. 2 видно, что

при переходе от $ZrTiO_4$ к $HfTiO_4$ энергия связи внутренних $Ti2p$ -электронов не изменяется в пределах точности настоящих исследований.

1. *McHale A. E., Roth R. S.* Low-Temperature Phase Relationships in the System ZrO_2-TiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – **69**. – P. 827–832.
2. *Coutures J. P., Coutures J.* The System HfO_2-TiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – **70**. – P. 383–387.
3. *Tilloca G.* Ultralow expansion ceramics in the HfO_2-TiO_2 system synthesized by an hydrolysis and polycondensation technique // J. Mater. Sci. – 1992. – **27**. – P. 5671–5675.
4. *Jammy R., Wills L. A.* High frequency electrical characterization of BST capacitors // Integr. Ferroelectr. – 1997. – **15**. – P. 235–243.
5. *Victor P., Krupanidhi S. B.* Impact of microstructure on electrical characteristics of laser ablation grown $ZrTiO_4$ thin films on Si substrate // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – **38**. – P. 41–50.
6. *Cosentino I. C., Muccillo E. N. S., Muccillo R.* Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors // Sensors Actuators B. – 2003. – **96**. – P. 677–683.
7. *Fulton C. C., Lucovsky G., Zhang Y. et al.* Studies of the coupling of final d^* -states in mixed Hf and Ti oxides $(HfO_2)_x(TiO_2)_{1-x}$ and other complex oxides // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2005. – **144** – **147**. – P. 913–916.
8. *Kim I. J., Kim H. C.* Zero level thermal expansion materials based on $ZrTiO_4-Al_2TiO_5$ ceramics synthesized by reaction sintering // J. Ceram. Processing Research. – 2004. – **5**. – P. 308–312.
9. *Harari A., Bocquet J. P., Huber M., Collongues R.* Structure cristalline de l'oxyde mixte $HfTiO_4$ // Compt. Rend. Hebd. des Seances de l'Acad. Sci., Série C. – 1968. – **267**. – P. 1316–1318.
10. *Siggel A., Jansen M.* $ZrSn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ als Wirtsstruktur für keramische Farbkörper. Strukturuntersuchungen an $ZrTiO_4$ und $ZrSn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 1990. – **582**. – P. 93–102.
11. *Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J., Conradson S. D.* Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**. – P. 7565–7576.
12. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. – Москва: Химия, 1984. – 256 с.

Донской государственной технической
университет, Ростов-на-Дону
Институт проблем материаловедения
и.м. И. М. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 13.12.2011

**А. О. Лаврентьев, П. М. Шкумат, К. І. Копилова, Б. В. Габрельян,
І. Я. Нікіфоров, Т. М. Бондаренко, О. Ю. Хижун**

Рентгенівські спектри та особливості електронно-енергетичної структури оксидів $ZrTiO_4$ і $HfTiO_4$

Досліджено рентгенівські емісійні (РЕ) $TiL\alpha$ -, $OK\alpha$ - і $ZrL\beta_2$ -смуги, а також рентгенівські фотоелектронні (РФ) спектри валентних та основних електронів оксидів $ZrTiO_4$ і $HfTiO_4$. Вказані вище РЕ-смуги та РФ-спектри валентних електронів зіставлені в єдиній енергетичній шкалі з результатами кластерних розрахунків титанатів цирконію і гафнію. Досягнута хороша відповідність теоретичних та експериментальних результатів для електронної структури досліджуваних титанатів $ZrTiO_4$ і $HfTiO_4$. Результати теоретичних розрахунків та рентгеноспектральних досліджень свідчать про подібність електронної структури оксидів $ZrTiO_4$ і $HfTiO_4$ та вказують на те, що найбільший внесок у валентну зону цих сполук здійснюють $O2p$ -стани, причому їх внесок найбільш істотний поблизу верхньої частини валентної зони.

A. A. Lavrent'yev, P. N. Shkumat, E. I. Kopylova, B. V. Gabrel'yan,
I. Ya. Nikiforov, T. N. Bondarenko, O. Yu. Khizhun

X-Ray spectra and electronic-energy structure of ZrTiO_4 and HfTiO_4 oxides

X-ray emission (XE) $\text{OK}\alpha$, $\text{TiL}\alpha$, and $\text{ZrL}\beta_2$ bands, as well as X-ray photoelectron (XP) valence-band and core-level spectra, have been derived for ZrTiO_4 and HfTiO_4 oxides. The above XE bands and XP valence-band spectra have been compared on a single energy scale with the results of cluster calculations of zirconium and hafnium titanates. A good agreement of the theoretical and experimental results regarding the electronic structure of ZrTiO_4 and HfTiO_4 has been achieved. Both the theoretical data and X-ray results show the similarity of the electronic structure of both titanates and indicate that their valence bands are dominated by the contributions of $\text{O}2p$ states. These states contribute predominantly in the upper portion of the valence band.