

УДК 535.343.2

© 1992

## МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК 40-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

А. Г. Наргизян, С. Н. Рашкеев, Ю. А. Успенский

Проведено вычисление «из первых принципов» оптических характеристик 4*d*-металлов: оптической проводимости  $\sigma(\omega)$ , функции энергетических потерь  $L(\omega) = \text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$  и коэффициента отражения  $R(\omega)$  для ВУФ диапазона. Исследован относительный вклад возбуждений остоновых и валентных электронов. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными говорит об удовлетворительном согласии расчета с экспериментом.

Исследования оптических свойств твердых тел в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) вызывает большой практический и научный интерес. Имеющиеся экспериментальные данные (см., например, [1-5]), несмотря на их неполноту, а подчас и противоречивость, говорят о далеко нетривиальном поведении оптических характеристик в этой области спектра, о наличии у них ряда хорошо различимых максимумов и минимумов. Причиной наблюдаемых особенностей могут быть как возбуждения электронов ближайших остоновых уровней, так и неравномерности распределения электронных состояний выше уровня Ферми. Выяснить, какая из этих причин работает в каждом отдельном случае и каков конкретный механизм формирования особенностей, бывает, однако, очень трудно.

Большую помощь в этом вопросе могут оказать микроскопические расчеты ВУФ спектров. До последнего времени такие расчеты практически отсутствовали. В настоящей работе сделана попытка на микроскопической основе рассчитать оптические характеристики металлов 4*d*-ряда (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) до энергий  $\hbar\omega = 70$  эВ. Вычисленные функция энергетических потерь  $L(\omega) = \text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$  и коэффициент отражения  $R(\omega)$  сравниваются с результатами экспериментов по энергетическим потерям быстрых электронов в 4*d*-металлах и с данными оптических измерений, выполненных с помощью тормозного и синхротронного излучения. При обсуждении результатов расчетов большое внимание уделяется механизму формирования особенностей в каждом из рассмотренных металлов, наблюдаемым здесь закономерностям, а также трудностям, возникающим при проведении микроскопических расчетов.

### 1. Микроскопический расчет

Наш расчет основывается на хорошо известном выражении для диэлектрической проницаемости твердых тел в приближении хаотических фаз, не включающем в себя поправок на локальное поле

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega(\omega + i\delta)} - \frac{8\pi\hbar e^2}{3\Omega m^2} \sum_{\mathbf{k}, n \neq n'} \frac{(f_{\mathbf{k},n} - f_{\mathbf{k},n'}) |\langle \mathbf{k}, n' | p | \mathbf{k}, n \rangle|^2}{(E_{\mathbf{k},n} - E_{\mathbf{k},n'})^2 (\hbar\omega - E_{\mathbf{k},n'} + E_{\mathbf{k},n} + i\delta)}, \quad (1)$$

где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $\mathbf{k}$  и  $n$  — волновой вектор в первой зоне Бриллюэна и номер ветви электронного спектра,  $p$  — оператор импульса, а внутрizonная плазменная частота  $\tilde{\omega}_p^2$  определяется электронными переходами вблизи уровня Ферми

$$\tilde{\omega}_p^2 = \frac{8\pi e^3}{3\Omega} \sum_{\mathbf{k}, n} v_{\mathbf{k},n}^2 \delta(E_{\mathbf{k},n} - E_F). \quad (2)$$

Волновые функции  $|\mathbf{k}, n\rangle$ , электронные энергии  $E_{\mathbf{k},n}$  и скорости электронов на поверхности Ферми  $v_{\mathbf{k},n} = 1/\hbar \nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},n}$  определяются в рамках теории функционала плотности. Такой подход, широко используемый при расчетах оптических характеристик металлов [6], позволяет весьма точно воспроизводить их значения в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазоне.

Чтобы рассчитать диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  в интересующем нас частотном интервале  $\hbar\omega \ll 70$  эВ, необходимо знать электронный спектр в области энергий от  $E_F - 100$  эВ до  $E_F + 100$  эВ. Для 4d-переходных металлов эта область может быть условно разделена на три части: а) область 4s- и 4p-остовных состояний, лежащих на 25—90 эВ ниже уровня Ферми; б) область валентных состояний и состояний зоны проводимости, расположенных от  $E_F - 10$  эВ до  $E_F + 20$  эВ; в) область высоколежащих зон проводимости от  $E_F + 20$  эВ до  $E_F + 100$  эВ. В настоящей работе вычисление электронной структуры производилось методом ЛМТО [7]. Этот метод очень хорошо описывает область б), т. е. валентную зону и нижнюю часть зоны проводимости. В области а) метод ЛМТО тоже достаточно точен и его результаты практически совпадают с результатами атомных расчетов. Наибольшие трудности вызывает вычисление электронной структуры в области в). Здесь ни один из известных методов расчета зонной структуры не работает сколько-нибудь хорошо. Например, в методе ППВ для вычисления электронной структуры при столь больших энергиях необходимо использовать порядка 1000 присоединенных плоских волн, что связано с огромным объемом вычислений.

В методе ЛМТО трудности связаны с плохой сходимостью разложения волновой функции по сферическим гармоникам. В нашем расчете области б) и в) рассчитывались с помощью двух наборов орбиталей (панелей). Первая (нижняя) панель включала в себя орбитали 5s, 5p, 4d, 4f, 5g и 6h, а вторая — 5s, 5p, 5d, 5f и 6g. К сожалению, расчетная схема метода ЛМТО не позволяет учесть гибридизацию орбиталей, относящихся к разным панелям, да и включение в базис орбиталей с орбитальным квантовым числом  $l = 5$  еще недостаточно для полной сходимости ряда по  $l$ . По этой причине можно надеяться лишь на очень грубое воспроизведение электронной структуры в области в), что может отчасти сказаться и на поведении расчетной диэлектрической проницаемости в области высоких энергий.

Несколько слов о деталях нашего расчета. Электронная структура вычислялась методом ЛМТО с учетом комбинированных поправок. Расчет для металлов с ОЦК структурой производился в 140 к-точках неприводимой части зоны Бриллюэна, для металлов с ГЦК структурой — в 175 к-точках, а для ГПУ металлов — в 126 к-точках. Поскольку при высоких энергиях анизотропия оптических постоянных очень невелика, то в ГПУ металлах мы ограничивались расчетом лишь усредненной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega) = (\varepsilon_{\parallel}(\omega) + 2\varepsilon_{\perp}(\omega))/3$ . Остальные детали расчета были такими же, как и в наших предыдущих работах [6, 8], с тем лишь

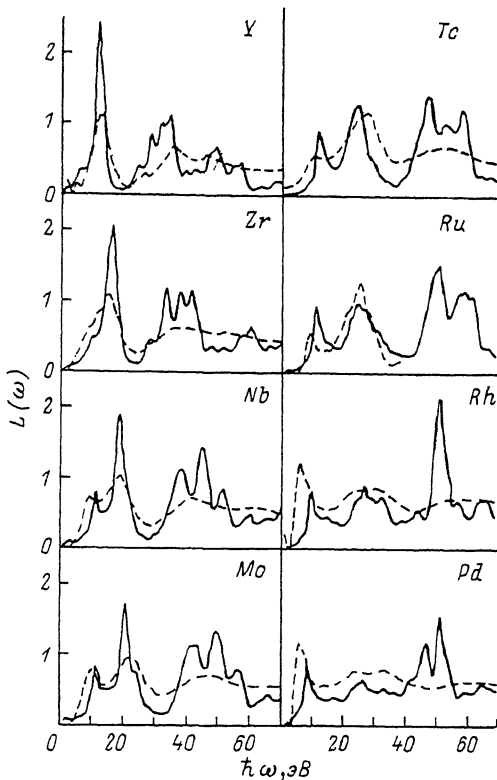


Рис. 1. Функция  $L(\omega)$  4d-металлов.

Сплошная линия — результаты расчета, штриховая — экспериментальные данные для Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd [1], Tc [2], Ru [3].

исключением, что в данной работе электронная структура в областях а), б) и в) описывалась с помощью разных панелей и при расчете  $\epsilon(\omega)$  по формуле (1) были учтены как электронные переходы внутри одной панели, так и электронные переходы между разными панелями. Вычисленная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  использовалась затем для нахождения функции энергетических потерь  $L(\omega)$  и коэффициента отражения  $R(\omega)$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Результаты расчета функции  $L(\omega)$  для всех 4d-металлов представлены на рис. 1. Там же приведены данные экспериментов по измерению энергетических потерь быстрых электронов, взятые из работ [1-3]. Нетрудно заметить, что во всех металлах, кроме Rh и Pd, согласие между теорией и экспериментом достаточно хорошее. Что касается двух упомянутых металлов, то у них на расчетных зависимостях имеются сильные максимумы в области 50 эВ, которые на эксперименте еле заметны и смещены почти на 10 эВ в сторону более высоких энергий. В остальных металлах основное различие между теорией и экспериментом заключается в более слаженном характере экспериментальных зависимостей, особенно при энергиях выше 30-40 эВ.

К сожалению, экспериментальные данные о величине коэффициента отражения в области высоких энергий очень ограничены. На рис. 2 вычисленные нами зависимости  $R(\omega)$  сопоставляются с экспериментальными данными, взятыми

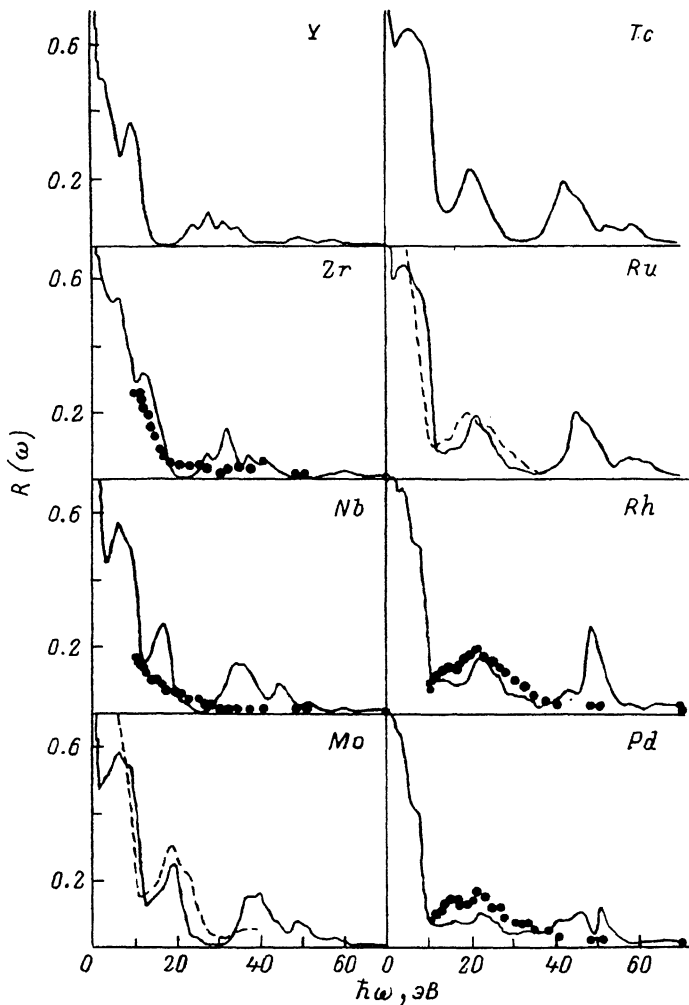


Рис. 2. Коэффициент отражения 4d-металлов.

Сплошная линия — результаты расчета, штриховая — экспериментальные данные из работы [3], точки — экспериментальные данные из работы [4].

из работ [3,4]. Максимум  $R(\omega)$  при  $\hbar\omega \approx 20$  эВ, имеющийся на всех расчетных кривых (в Y и Zr он имеет энергию около 10 эВ), подтверждается результатами измерений в Zr, Mo, Ru, Rh и Pd, но не заметен на экспериментальной зависимости  $R(\omega)$  для Nb. Сравнивая расчетные кривые  $R(\omega)$  и  $L(\omega)$ , нетрудно заметить, что данный максимум приходится как раз на область между двумя максимумами функции  $L(\omega)$ , т. е. связан с наличием двух плазменных краев спектра поглощения — одного около 10 эВ, а другого — в области 20—25 эВ. Отсутствие соответствующего максимума на экспериментальной зависимости  $R(\omega)$  в Nb вызвано, вероятно, неточностью самих экспериментальных данных, приведенных в работе [4].

Обращают на себя внимание весьма сильный максимум  $R(\omega)$  при энергиях 40—50 эВ (в Y и Zr порядка 30 эВ), имеющийся на всех расчетных кривых. Нетрудно установить его корреляцию с мощным максимумом зависимости  $L(\omega)$ , сдвинутом в сторону более высоких энергий на

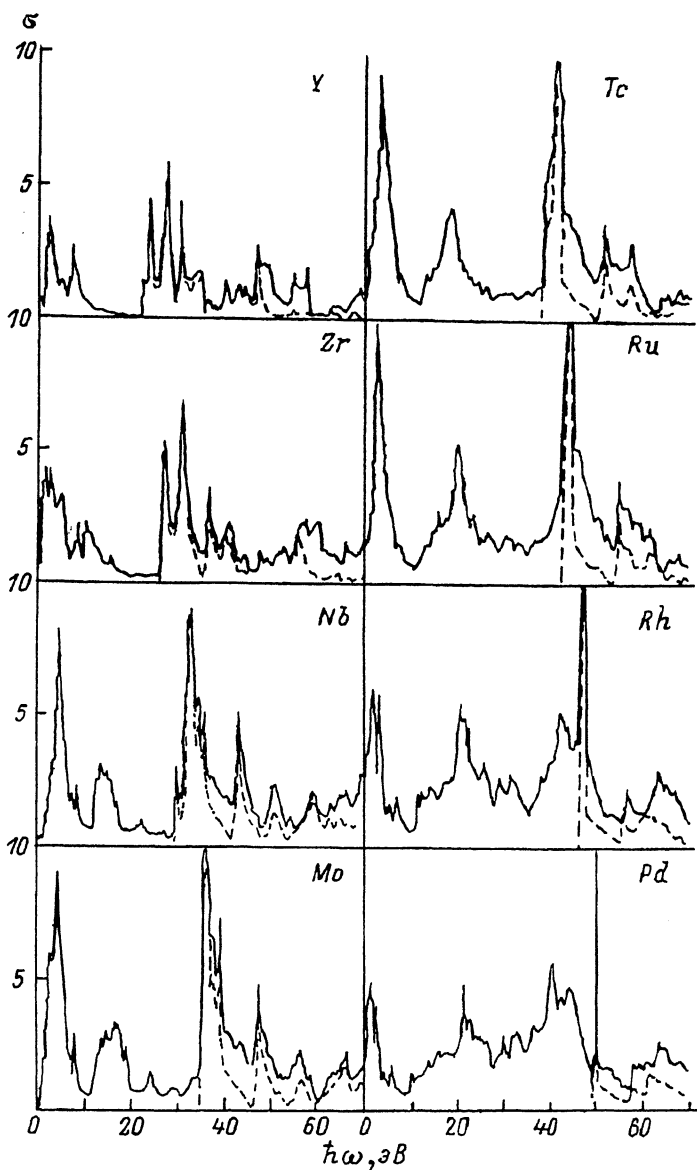


Рис. 3. Рассчитанная оптическая проводимость  $\sigma$  4d-металлов.

Сплошная линия — полное значение, штриховая — вклад от возбуждений остовных электронов.

5—8 эВ (рис. 1). Эксперименты вполне надежно подтверждают существование такого максимума функции энергетических потерь  $L(\omega)$  во всех металлах, кроме Rh и Pb. В связи с этим можно ожидать, что соответствующие максимумы  $R(\omega)$  также должны наблюдаться во всех 4d-металлах, кроме Rh и Pd. Существующие экспериментальные данные [3,4] указывают, однако, на существование такого максимума только в Zr и в очень ослабленном виде — в Mo. Но, учитывая скудность экспериментальных данных по величине коэффициента тратения  $R(\omega)$  в области частот  $h\omega \sim 40-60$  эВ и их явное расхождение с данными экспериментов по

характеристическим потерям быстрых электронов в  $4d$ -металлах, вопрос этот нельзя считать решенным. Было бы очень желательно провести более тщательные оптические измерения в этом частотном интервале.

Обратимся теперь к происхождению отмеченных выше максимумов на зависимостях  $L(\omega)$  и  $R(\omega)$ . На рис. 3 представлены расчетные зависимости оптической проводимости  $\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) / 4\pi$ . Сплошной линией показана полная проводимость, а штриховой — ее часть, связанная с возбуждением  $4s$ - и  $4p$ -электронов остова  $\sigma_{\text{core}}(\omega)$ . Максимум проводимости с энергией 10—20 эВ обусловлен возбуждением валентных  $4d$ -электронов в пустую  $5p$ -зону, что приводит к наличию максимумов с энергиями около 10 эВ на кривых  $L(\omega)$ . Подробное обсуждение этого вопроса можно найти в нашей ранней работе [8]. Следующий за ним мощный максимум  $\sigma(\omega)$  с энергией около 40 эВ (в Y и Zr — 25—30 эВ) имеет весьма сложную структуру. Из рис. 3 легко понять, что данный максимум целиком обусловлен возбуждением электронов остова, более точно — возбуждением  $4p$ -электронов остова в пустую часть  $4d$ -зоны и в вышележащие состояния зоны проводимости. По мере того как к концу  $4d$ -ряда происходит заполнение  $4d$ -зоны, мощность этого максимума уменьшается. Например, в Pd, где  $4d$ -зона заполнена почти полностью, данный максимум имеет вид очень узкого всплеска с энергией 50 эВ и с шириной, пропорциональной ширине незанятой части  $4d$ -зоны. Возбуждения  $4p$ -электронов в пустую  $5p$ -зону являются причиной следующего за ним всплеска  $\sigma_{\text{core}}(\omega)$ , имеющего энергию почти на 10 эВ больше. Правила отбора не запрещают таких переходов, так как  $5p$ -зона содержит значительную примесь состояний с  $l=0$  и  $l=2$ . Что касается возбуждения  $4s$ -электронов остова, то они имеют значительно более высокую энергию (порядка 70 эВ) и весьма малую интенсивность. На представленных на рис. 3 кривых  $\sigma(\omega)$  и  $\sigma_{\text{core}}(\omega)$  их вклад почти неразличим.

Наконец, отметим, что при движении от начала к концу  $4d$ -ряда (от Y к Pd) вклад возбуждений валентных электронов, описываемый разностью  $\sigma(\omega) - \sigma_{\text{core}}(\omega)$ , заметно усиливается. Такая закономерность вполне естественна, так как данный вклад должен быть пропорционален полному числу валентных электронов, которое от Y к Pd увеличивается от 3 до 10. В конце периода в металлах Rh и Pd этот вклад во много раз превышает вклад в проводимость от возбуждения электронов остова. Именно этот вклад обуславливает существование в Rh и Pd сильных максимумов расчетных зависимостей  $L(\omega)$  и  $R(\omega)$  при энергии около 50 эВ. Заметное расхождение вычисленных и измеренных зависимостей  $L(\omega)$  в этих металлах говорит о недостаточно хорошем описании в наших расчетах возбуждений валентных электронов в верхнюю часть зоны проводимости (в области в). Причиной этого могут быть как слишком грубое описание высоколежащих зон проводимости, так и многоэлектронные эффекты, не учитываемые формулами (1), (2). Для того чтобы внести полную ясность в этот вопрос, требуются сложные дополнительные расчеты, далеко выходящие за рамки настоящей работы.

#### Список литературы

- [1] Lynch M. S., Swan J. B. // Aust. J. Phys. 1968. V. 21. N 6. P. 811—816.
- [2] Горобченко В. Д., Жарников М. В., Максимов Е. Г., Молдосанов К. А. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 2. С. 597—608.
- [3] Кириллова М. М. // Автореф. докт. дис. Свердловск, 1984. 342 с.
- [4] Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J. et al. // Atomic Data and Nuclear Data Tabl. 1982. V. 27. N 1. P. 1—172.

- [5] Palik E. D. (ed.) // Handbook of Optical Constants of Solids. New-York: Academic Press, 1985. 804 p.
- [6] Uspenskii Yu. A., Maksimov E. G., Rashkeev S. N., Mazin I. I. // Z. Phys. 1983. V. 53. N 1. P. 263—270.
- [7] Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 6. P. 3060—3080.
- [8] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Рашкеев С. Н., Успенский Ю. А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 3. С. 1092—1110.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
5 ноября 1991 г.

