

Спектры характеристических потерь алмаза

© В.В. Соболев, А.П. Тимонов, В.Вал. Соболев

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Поступила в Редакцию 16 марта 1999 г.)

Определен полный комплекс оптических фундаментальных функций алмаза в области 4–32 eV. Рассмотрены особенности спектров объемных и поверхностных характеристических потерь, а также функции $n_{\text{eff}}(E)$ и $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$. Установлены энергии объемных и поверхностных плазмонов.

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментального естествознания (С.-Петербургский университет).

Среди квазичастиц твердого тела плазмоны занимают особое место благодаря своим уникальным особенностям [1]. Спектры объемных и поверхностных плазмонов описываются функциями $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1}$ соответственно. Экспериментально они изучены в основном методом характеристических потерь электронов W . В общем случае измеряемая функция имеет сложный вид благодаря наложению многих эффектов, в том числе процессов возбуждения плазмонов, междузонных переходов и метастабильных экситонов.

Выделение из W функций $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1}$ представляет сложную задачу. Ее решают после многочисленных упрощений, приближений и калибровок. Обычно полуширина главного максимума W превышает 5.5 eV. Интенсивность структур W сильно зависит от ориентации образца и энергии потока электронов. При этом спектральное разрешение не меньше 0.5 eV. Все это существенно затрудняет получение истинных спектров плазмонов и определение их энергии. Поскольку неслучайно, что даже для такого простейшего кристалла, как алмаз, экспериментальные данные спектров потерь весьма противоречивы по природе механизмов и энергии плазмонов обоих типов [2–4]. В связи с этим большой интерес представляет опытно-расчетная методика получения спектров плазмонов с помощью экспериментальных спектров отражения и интегральных соотношений Крамерса–Кронига [5].

Цель настоящего сообщения — получение спектров обоих типов плазмонов опытно-расчетным методом, их сопоставление с известными данными спектров потерь алмаза и установление энергий объемных и поверхностных плазмонов алмаза типов I и IIa.

1. Методика расчетов

Функции плазмонов можно определить через одну из двух пар других функций (ε_1 и ε_2 или n и k) при помощи формул

$$-\text{Im} \varepsilon^{-1} = \varepsilon_2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1} = 2nk(n^2 + k^2)^{-2}, \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} -\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1} &= \varepsilon_2[(\varepsilon_1 + 1)^2 + \varepsilon_2^2]^{-1} \\ &= 2nk[(n^2 + k^2)^2 + 2(n^2 - k^2) + 1]^{-1}. \end{aligned} \quad (1b)$$

Общепринято полный комплекс оптических фундаментальных функций, в том числе ε_1 и ε_2 (n и k), рассчитывать при помощи интегральных соотношений Крамерса–Кронига и экспериментального спектра отражения в широкой области энергии. Используемый в работе метод расчета полного комплекса оптических функций алмаза подробно изучен и многократно применялся [5–8].

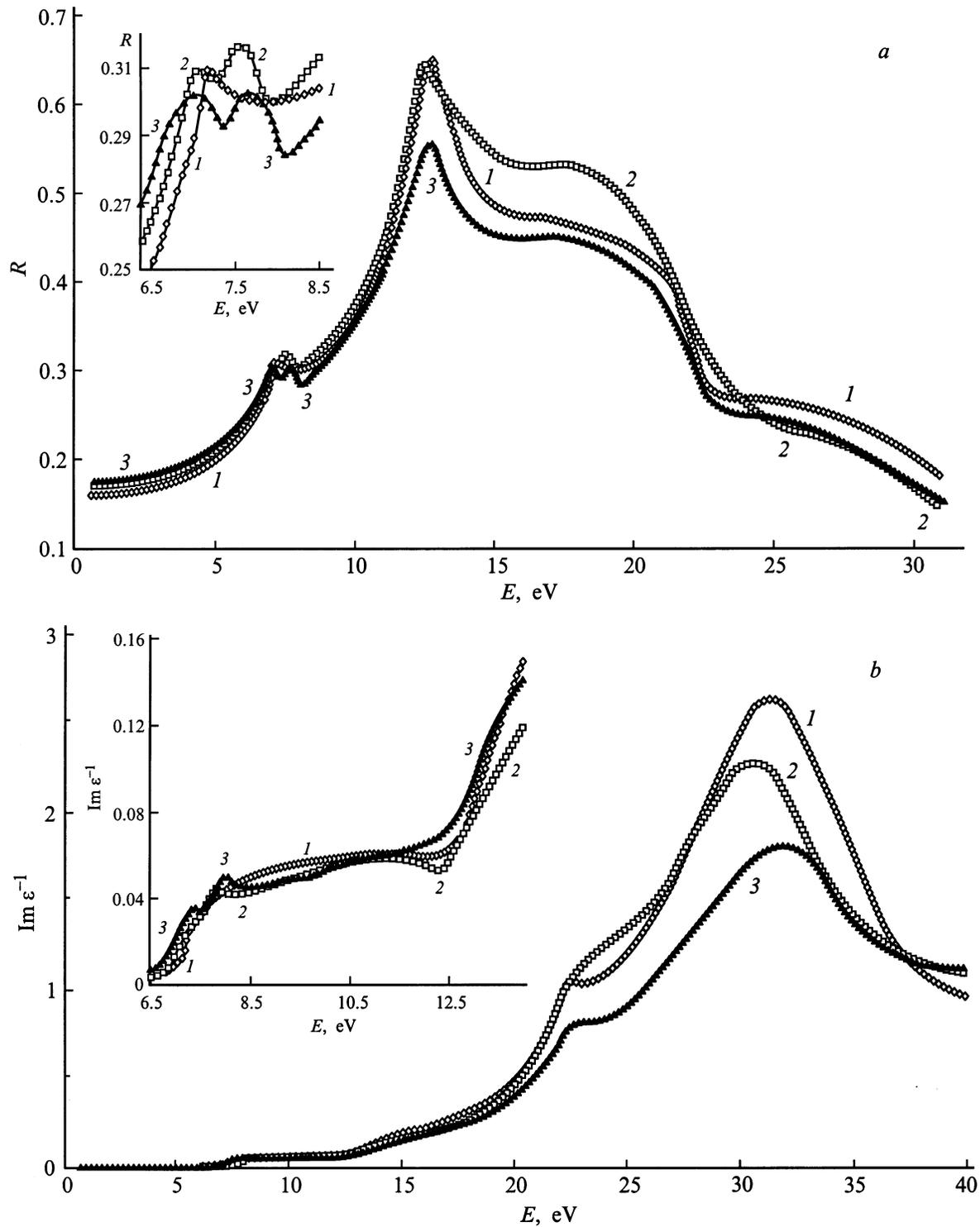
2. Результаты расчетов

Для алмаза известны спектры отражения в области 0–32 eV трех различных образцов: двух механически полированных [9,10] (№ 1, 2) и скола [10] (№ 3). На их основе нами рассчитаны полные комплексы оптических фундаментальных функций, в том числе $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$, $-\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1}$, $n_{\text{eff}}(E)$, $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ (см. рисунок).

Спектры отражения трех образцов алмаза работ [9,10] содержат самый интенсивный максимум при 12.85 (№ 1), 12.55 (№ 2) и 12.77 eV (№ 3), слабый длинноволновый максимум при ~ 7.25 (№ 1), 7.15 (№ 2) и 7.10 eV (№ 3) и его коротковолновую компоненту при ~ 7.62 (№ 2), 7.67 eV (№ 3). В области больших энергий $E \approx 15$ –22 и 22–35 eV наблюдаются очень широкие и сильно перекрывающиеся полосы, максимумы которых можно оценить весьма приближенно при ~ 18 и 26 eV.

В спектрах $\varepsilon_2(E)$, рассчитанных нами по этим спектрам отражения, имеются самый интенсивный максимум при ~ 11.8 eV, слабо выраженные максимумы при ~ 7.5 eV (№ 1), 7.3 и 7.75 eV (№ 2), 7.3 и 7.9 eV (№ 3), а также очень слабая и широкая полоса при ~ 23.5 eV. Интересно отметить, что очень широкая и интенсивная полоса отражения в области 15–22 eV структурно в спектрах $\varepsilon_2(E)$ трех образцов алмаза не проявляется.

Расчитанные нами спектры объемных характеристических потерь $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ содержит самый интенсивный максимум при ~ 31.5 (№ 1), 30.6 (№ 2) и 32.0 eV (№ 3) (см. рисунок, *b*). Ранее его положение было получено при ~ 32 (№ 1) [9], 29 (№ 2) и 29.7 eV (№ 3) [10]. Максимум потерь $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ расположен вблизи коротковолновой границы спектров отражения, которая равна 35 [9] и 31.5 eV [10]. Расширение спектра $R(E)$ до 40 eV позволило нам более точно, чем в [9,10], определить энергию основного максимума объемных потерь: энергия



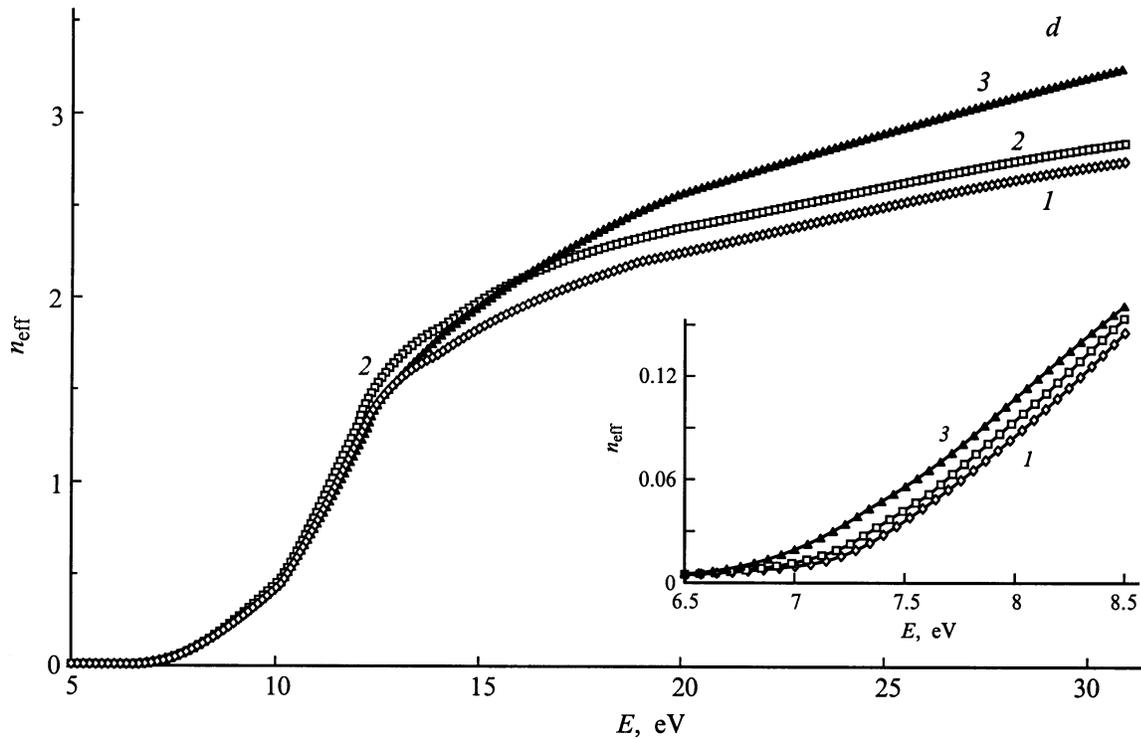
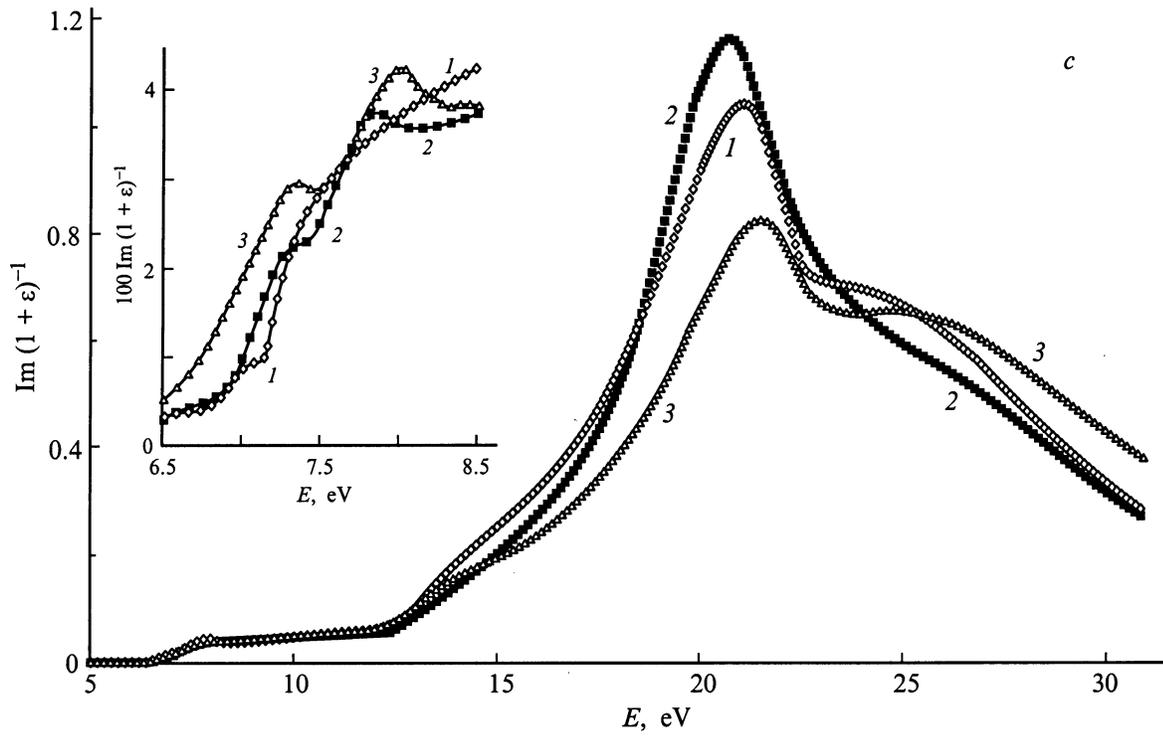
Экспериментальные спектры отражения $R(E)$ (a), расчетные спектры $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ (b), $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ (c), n_{eff} (d), ε_{eff} (e) трех образцов алмаза (№ 1, 2, 3).

объемных плазмонов алмаза E_{pv} равна 31.2 ± 0.6 eV. Это значение E_{pv} совпадает с теоретически предсказанной величиной ~ 31 eV [1].

Экспериментальные спектры характеристических потерь электронов изучены методом отражения электронов с энергией $E_0 = 1150$ [2], 700 и 1500 [3], 200–1200 eV [4]

и разрешением около 1–2 eV. Согласно данным этих трех работ, энергии объемных плазмонов находятся в интервале 31–34 eV.

Спектр поверхностных потерь алмаза $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ рассчитан нами впервые (см. рисунок, c). Основной максимум расположен при ~ 21.1 (№ 1), 20.8 (№ 2)

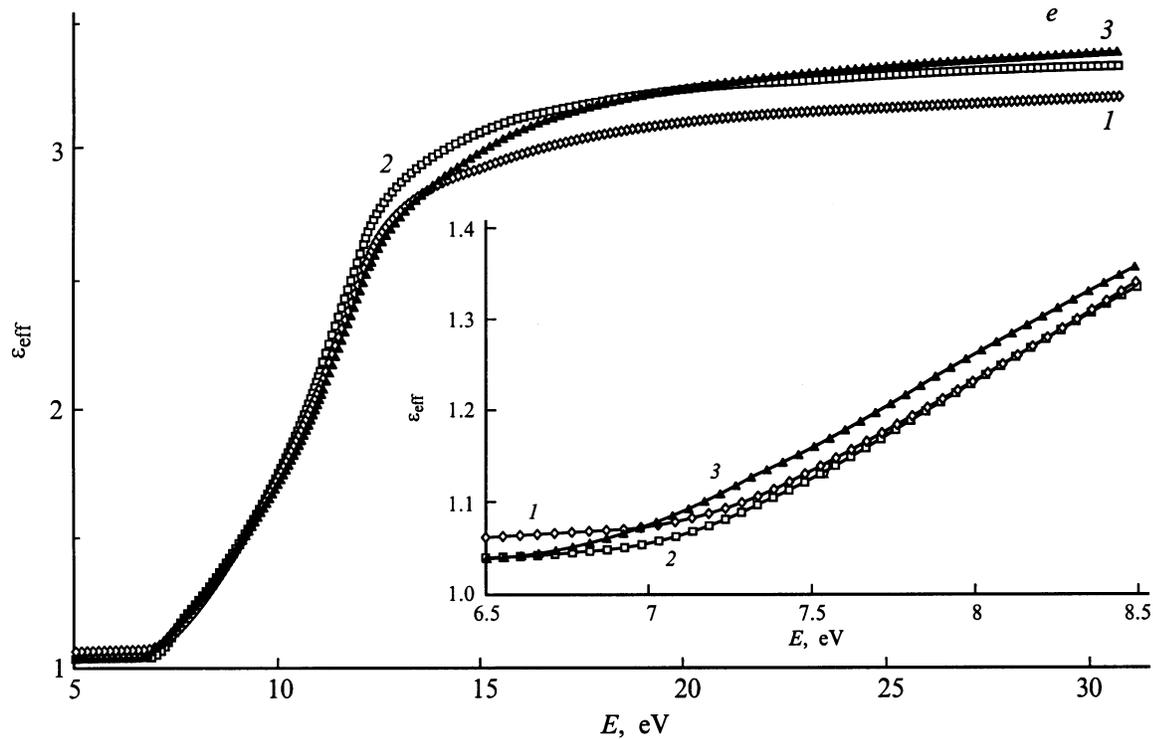


(Продолжение рисунка).

и 21.6 eV (№ 3). Согласно нашим оценкам, энергия поверхностных плазмонов алмаза E_{ps} равна 21.2 ± 0.3 eV. Экспериментальные оценки, полученные из измерений характеристических потерь электронов, дают эту величину E_{ps} в интервале 23–25 eV [2–4].

Расхождение между нашими данными и результатами экспериментальных работ [2–4] для величин E_{ps} и E_{pv}

можно объяснить следующими причинами. Общепринято [1,5,6], что самые интенсивные максимумы спектров $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ соответствуют энергиям плазмонов. Наши данные о E_{ps} и E_{pv} получены согласно этому определению. Расчет спектров этих двух функций из экспериментальных измерений характеристических потерь электронов представляет непростую задачу. Ее ре-



(Продолжение рисунка).

шают после многочисленных упрощений, приближений и калибровок. В [2–4] спектры $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ не выделены, а энергии E_{ps} и E_{pv} оценены непосредственно по измеренным спектрам потерь электронов W . Это неминуемо должно было привести к ошибкам в определении E_{ps} и E_{pv} . Поэтому наши данные об энергиях объемных и поверхностных плазмонов алмаза, видимо, наиболее точные.

Кратко рассмотрим также другие особенности спектров потерь. Самый длинноволновый дублет ε_2 при ~ 7.5 eV проявляется и в спектрах $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$, но смещенный в область больших энергий на ~ 0.05 – 0.1 eV. Переходы происходят при поперечном возбуждении в $\varepsilon_2(E)$ и продольном — в спектрах потерь. Поэтому различие в положении дублета обоих типов спектров свидетельствует о продольно-поперечном расщеплении переходов алмаза $\Delta E \approx 0.05$ – 0.1 eV.

Вместо самого интенсивного и очень широкого максимума $\varepsilon_2(E)$ при ~ 11.8 eV в обоих спектрах потерь наблюдается очень широкое и слабое плато в области 8–12 eV. Зато очень слабая полоса $\varepsilon_2(E)$ при ~ 23.5 eV проявляется в спектре $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ в виде интенсивного максимума при ~ 22.4 eV. Конкретную природу этих структур можно обсуждать по моделям зон или метастабильных экситонов [11–13], что сделано в другой работе на основе рассмотрения тонкой структуры спектра $\varepsilon_2(E)$.

По спектрам отражения трех образцов алмаза нами впервые были получены спектры количества валентных

электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , а также спектры $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ (см. рисунок, *d* и *e*).

Длинноволновое поглощение алмаза определяется непрямыми и прямыми переходами с $E_{gi} = 5.47$, $E_{gd} = 7.02$ eV при 295 K [6]. Величина $n_{\text{eff}}(E)$, начиная с 7 eV, растет быстро \sim до 1.5 в основном максимуме ε_2 при 11.8 eV, а потом медленно до ~ 2.5 – 3 при 30 eV.

Спектр $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ аналогичен спектру $n_{\text{eff}}(E)$ по форме. Значение ε_{eff} равно 1 в области энергии $E < 7$ eV, резко возрастает до ~ 2.8 при ~ 13 eV и далее увеличивается до ~ 3.3 при 30 eV по кривой без насыщения. Диэлектрическая проницаемость при очень больших длинах волн ε_0 должна, согласно определению $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$, примерно равняться ε_{eff} при очень больших энергиях.

В [14] измерен спектр отражения алмаза в области 200–610 eV, по которому приблизительно рассчитан спектр $n_{\text{eff}}(E)$ в области 0–900 eV. Согласно данным этой работы, все валентные электроны ($n_{\text{eff}} = 4$) исчерпываются при энергии $E > 200$ eV, что хорошо согласуется с нашими данными о том, что насыщение кривых $n_{\text{eff}}(E)$ и $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ находится при гораздо больших энергиях, чем граничная энергия наших расчетов ~ 40 eV.

В настоящем сообщении впервые получены наиболее точные спектры объемных и поверхностных характеристических потерь электронов в области 7–40 eV, а также спектры эффективного числа валентных электронов, участвующих в переходах. Установлены наиболее точные значения энергий объемных и поверхностных плазмонов.

Список литературы

- [1] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах. Мир, М. (1965) [D. Pines. Elementary excitation in solids. W.A. Benjamin. N.Y.–Amsterdam (1963). 382 p.].
- [2] N.R. Whetten. Appl. Phys. Lett. **8**, 135 (1966).
- [3] H.G. Maguire. Phys. Stat. Sol. (b) **76**, 715 (1976).
- [4] H. Armon, J.P.F. Sellschop. Phys. Rev. **26**, 3289 (1982).
- [5] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 423 с.
- [6] В.В. Соболев. Собственные энергетические уровни твердых тел группы A^4 . Штиинца, Кишинев (1978). 207 с.
- [7] В.В. Соболев, В.Вал. Соболев. ФГТ **36**, 2560 (1994).
- [8] В.В. Соболев. Труды Международной конференции "Оптика полупроводников". Изд-во Ульяновского ун-та, Ульяновск (1998). С. 3.
- [9] H.R. Philipp, E.A. Taft. Phys. Rev. **A136**, 1445 (1964).
- [10] R.A. Roberts, W.C. Walker. Phys. Rev. **161**, 730 (1967).
- [11] L.A. Hemstreet, C.Y. Fong, M.L. Cohen. Phys. Rev. **B2**, 2054 (1970).
- [12] V.J. Gavrilenko, F. Bechstedt. Phys. Rev. **B55**, 4343 (1997).
- [13] L.X. Benedict, E.L. Shirley, R.B. Bohn. Phys. Rev. **B57**, 9385 (1998).
- [14] J. Nithianandam, J.C. Rife. Phys. Rev. **B47**, 3517 (1993).