

Оптические свойства и электронная структура флюорита и корунда

© В.В. Соболев, А.И. Калугин, В.Вал. Соболев, С.В. Смирнов

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

E-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 августа 2001 г.)

Определены полные комплексы из двенадцати фундаментальных оптических функций кристаллов флюорита в области 5–39 eV и корунда в области 2–30 eV с помощью экспериментальных и теоретических спектров, известных для некоторых из них. Установлены их основные особенности и общие закономерности. На основе известных теоретических схем зон и спектров ϵ_2 выполнены теоретический анализ полученных оптических спектров.

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

Флюорит CaF_2 и корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) являются весьма распространенными модельными материалами среди сильно ионных кристаллов. Они широко применяются в микроэлектронике, лазерном материаловедении, катализе, радиационной дозиметрии, ядерных реакторах [1,2]. Поэтому их электронная структура в широкой области энергии изучается экспериментально в работах [3–6] (CaF_2), [7–12] (Al_2O_3) и теоретически в работах [13–18] (CaF_2), [19–24] (Al_2O_3).

Общепринято, что наиболее полную информацию об особенностях электронного строения кристалла в широкой области энергии содержат спектры обширного комплекса из двенадцати оптических фундаментальных функций: коэффициента отражения R , мнимой (ϵ_2) и реальной (ϵ_1) частей диэлектрической проницаемости ϵ , функции объемных ($-\text{Im } \epsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$) потерь электронов, n_{eff} , ϵ_{eff} и др. [25]. Для кристаллов CaF_2 и Al_2O_3 известны экспериментальные спектры R [3,4], ϵ_2 , ϵ_1 [5], $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ [6] (CaF_2), R [7–12] (Al_2O_3); в некоторых работах имеются спектры некоторых других оптических функций, рассчитанных на основе измеренных спектров. Теоретически оптические спектры были получены только для ϵ_2 в работах [17,18] (CaF_2), [22–24] (Al_2O_3). Экспериментальные данные разных работ не сопоставлялись. Теоретические кривые ϵ_2 в [17,18,23,24] сравнивались только с экспериментальными спектрами ϵ_2 из работы [5] (CaF_2) и R из [11] (Al_2O_3).

Цель настоящей работы — получение четырех полных комплексов спектров оптических функций для CaF_2 и Al_2O_3 с помощью экспериментальных спектров из работ [3–6] и [8–11], разложение их спектров ϵ_2 и $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ на компоненты, сопоставление и обсуждение экспериментальных, расчетных и теоретических данных.

1. Методы расчетов

Наиболее распространенные методы получения полного комплекса оптических функций состоят в расчетах по специальным программам на основе известного экспериментального спектра отражения в широкой об-

ласти энергии. Программы расчетов составляют с помощью интегральных соотношений Крамерса–Кронига и формул, связывающих оптические функции между собой. Таких методов известно много. В основном они различаются принятыми экстраполяциями $R(E)$ в неизмеренные области энергии [25]. Расчеты комплекса по известным спектрам ϵ_2 или $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ аналогичны.

Использованные в работе методы расчета полного комплекса оптических функций и разложения интегральных спектров ϵ_2 и $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ на элементарные компоненты подробно излагались в [25–27] и обсуждались в [28–30].

2. Результаты расчетов и их обсуждение для CaF_2

Экспериментально спектры отражения были измерены в области 6–36 eV (90 K) [3], 5–21 eV (4.2 K) [4], спектры ϵ_2 и ϵ_1 — методом эллипсометрии в области 10–35 eV (300 K) [5], спектр $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ — методом характеристических потерь электронов в области 8–39 eV (300 K) [6]. На их основе с помощью единой системы методик нами получены комплексы оптических фундаментальных функций CaF_2 в области 5–39 eV. В настоящем сообщении кратко остановимся только на спектрах R , ϵ_2 , ϵ_1 , $-\text{Im } \epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$, n_{eff} , ϵ_{eff} .

Сопоставим четыре спектра отражения (рис. 1–4). Структурно они весьма сходны. В них можно выделить десять основных интенсивных максимумов при 11.15 (1), 13.05 (2), 13.8 (3), 15.55 (4), 19.1 (5), 20.3 (6), 25.05 (7), 27.7 (8), 32.75 (9) и 34.3 eV (10) [3]. Положение многих максимумов четырех кривых $R(E)$ различаются в пределах 0.1–0.3 eV. Это обусловлено, видимо, особенностями калибровок, принятых в четырех работах [3–6]. По их структуре можно отметить два основных различия: а) самый длинноволновый и интенсивный максимум 1 в работе [5] проявился как начало очень слабой полосы; это объясняется ограничением длинноволновой области регистрации спектров, б) максимум 2 имеет триплетную [4] или дублетную [3,5,6] структуру. Гораздо

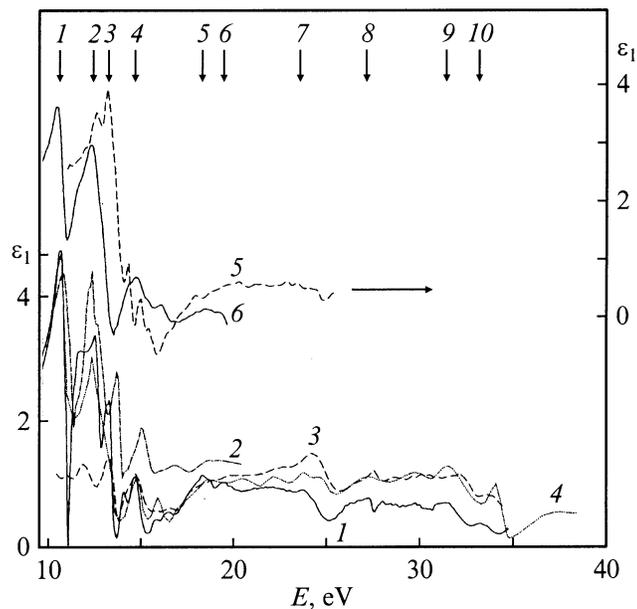


Рис. 1. Экспериментальные спектры $\epsilon_2(E)$ кристалла CaF_2 из работы [5] (3) и спектры $\epsilon_2(E)$, рассчитанные на основе экспериментальных спектров $R(E)$ из работ [3] (1) и [4] (2), $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ из работы [6] (4), и теоретические спектры $\epsilon_2(E)$ из работ [17] (5) и [18] (6); стрелками и цифрами отмечены положения максимумов на кривой 1.

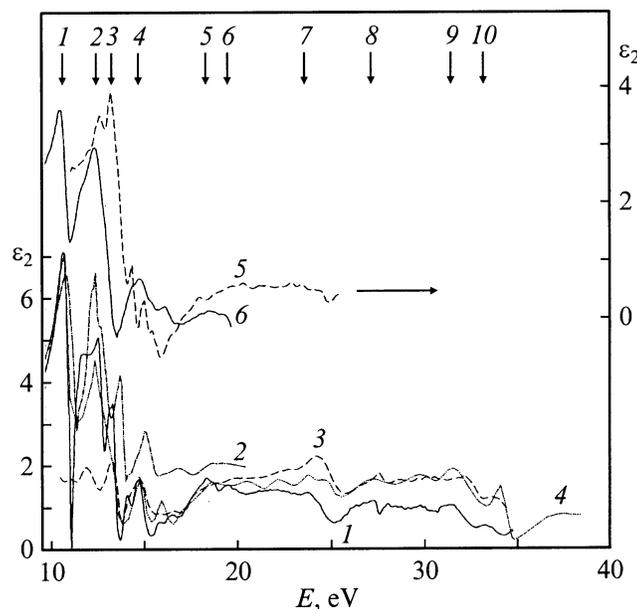


Рис. 2. Экспериментальный спектр $\epsilon_1(E)$ кристалла CaF_2 из работы [5] (3) и спектры $\epsilon_1(E)$, рассчитанные на основе экспериментальных спектров $R(E)$ из работ [3] (1) и [4] (2), $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ из работы [6] (4) и теоретических спектров $\epsilon_2(E)$ из работ [17] (5) и [18] (6); стрелками и цифрами отмечены положения максимумов на кривой 1.

большие различия четырех спектров $R(E)$ проявились в распределении интенсивности. Относительно данных работы [3]: значения $\Delta R/R$ равны +0.25 [4], -0.10 [6]

(пик 1), +0.22 [4], -0.18 [6], -0.50 [5] (пик 2), 0.0 [4], -0.3 [5,6] (пик 3), ~ -0.1 [4-6] (пик 4), +0.7 [4], ~ -1 [5], -0.5 [6] (дублет 5, 6), ~ 0.5 [5,6] (пики 7, 8). Спектры R в работе [3] и ϵ_2, ϵ_1 в работе [5] были получены с помощью сплошного высокоинтенсивного синхротронного излучения, а спектр R в работе [4] — с использованием лабораторного линейчатого сравнительно малоинтенсивного источника света. В спектре потерь $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ все максимумы наблюдаются очень слабыми по сравнению с самой интенсивной и очень широкой полосой возбуждения плазмонов. Авторы уникальной эллипсометрической методики регистрации спектров ϵ_2 и ϵ_1 в области энергии $E > 6 \text{ eV}$ [5] отмечают возможные большие погрешности расчетов значений ϵ_2 и ϵ_1 благодаря наложению порядков дифракции решетки в области 8–20 eV. Учет особенностей методик измерений работ [3–6] приводит к заключению, что

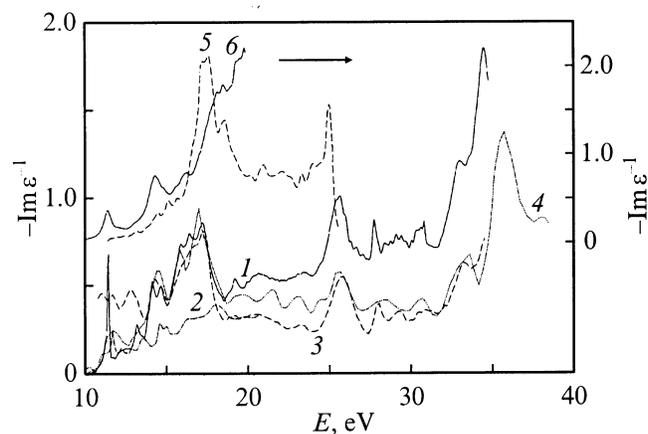


Рис. 3. Экспериментальный спектр объемных потерь электронов $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ кристалла CaF_2 из работы [6] (4) и спектры $-\text{Im} \epsilon^{-1}$, рассчитанные по экспериментальным спектрам $R(E)$ из работ [3] (1), [4] (2); $\epsilon_1(E), \epsilon_2(E)$ из работы [5] (3) и теоретическим спектрам $\epsilon_2(E)$ из работ [17] (5), [18] (6).

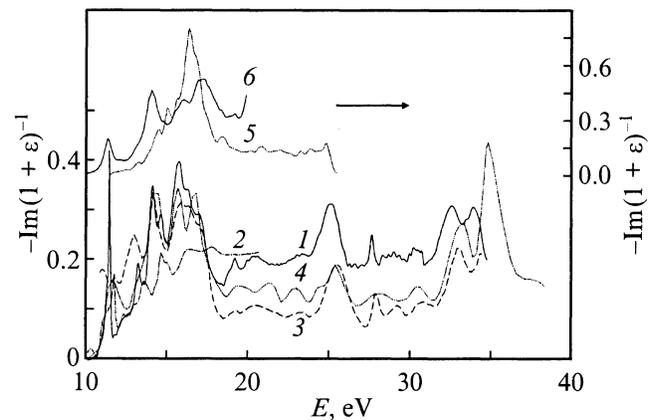


Рис. 4. Спектры поверхностных потерь электронов $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ кристалла CaF_2 , рассчитанные по $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ из работы [6] (4), $R(E)$ из работ [3] (1), [4] (2) и $\epsilon_1(E), \epsilon_2(E)$ из работ [5] (3) и $\epsilon_2(E)$ из работ [17] (5), [18] (6).

в области 8–18 eV наиболее правильный спектр $R(E)$ CaF_2 получен в работе [3]. Интересно отметить хорошее согласие экспериментального спектра $R(E)$ скола монокристалла [3] со спектром $R(E)$, рассчитанным нами на основе измеренного спектра потерь $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ в тонких поликристаллах [6]. В области энергии 18–33 eV спектр $R(E)$, полученный в работе [3], приблизительно в 2 раза выше, чем спектры, приведенные в работах [5,6]. Это обусловлено, возможно, различием в методах учета рассеянного света в [3,5] и особенностями калибровки функции потерь $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ в [6]. Это впервые выполненное непосредственное сопоставление спектров $R(E)$ кристалла CaF_2 , полученных четырьмя существенно различающимися методами, позволило установить и количественно оценить особенности их сходства и различий, возможные погрешности определения энергий и интенсивностей максимумов оптических переходов.

Установленные особенности спектров $R(E)$, естественно, проявились и в спектрах других оптических функций (рис. 1–4). В четырех спектрах $\epsilon_2(E)$, $\epsilon_1(E)$ и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ также наблюдаются аналоги десяти самых интенсивных максимумов $R(E)$. Для $\epsilon_2(E)$ они почти не смещены (максимумы 1, 2, 5) или сдвинуты в область меньших энергий \sim на 0.12 (максимумы 3, 6, 8), 0.35 (максимум 4), 0.6 eV (максимумы 7, 9, 10). При этом особенно наглядно видно, что завышение $R(E)$ данных работы [4] (занижение — работы [5]) приводит к заметному завышению (занижению) значений $\epsilon_2(E)$ в областях энергий 5–21 eV (10–14 eV). Различия в положениях максимумов четырех спектров $\epsilon_2(E)$ находятся в пределах 0.0–0.2 eV (10–20 eV); в области больших энергий они увеличиваются до 0.5–1 eV.

Сопоставление спектров ϵ_2 и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ показывает, что максимумы потерь смещены относительно максимумов ϵ_2 в область больших энергий на \sim 0.1–0.2 (максимумы 1, 2, 5, 8) или 0.4–0.9 eV (максимумы 3, 4, 6, 7, 9, 10). Эти смещения определяют энергии продольно-поперечных расщеплений десяти наиболее интенсивных переходов флюорита.

Максимумы функции поверхностных потерь $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ совпадают с максимумами спектра объемных потерь $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ для переходов 1, 2, 3, 5, 8 или смещены в область меньших энергий на \sim 0.3 (максимумы 4, 6, 7), 2.6 (максимум 9), 1.9 eV (максимум 10).

Анализ спектров R , ϵ_2 , ϵ_1 , $-\text{Im}\epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ кристалла CaF_2 , полученных четырьмя различными методами их регистрации, показал, что наиболее правильными, видимо, следует признать данные первого из них для R в области 10–33 eV и спектры остальных функций, рассчитанные на его основе (кривые 1 на рис. 1–4). В области 20–33 eV с ними конкурируют результаты двух других методов (кривые 3, 4). Поэтому наиболее правильно именно их сопоставлять с теоретическими спектрами ϵ_2 , полученными в [17,18], и спектрами других функций, рассчитанными на их основе.

Теоретические спектры $\epsilon_2(E)$ флюорита были получены в области 10–27 eV тремя методами [17]: са-

мосогласованным методом OLCAO из первых принципов в приближении LDA без учета ($G1$) или с учетом ($G2$) поправок на самовзаимодействие, а также с дополнительным простым сдвигом зон проводимости вверх \sim на 5.1 eV для согласования теоретической величины E_g с экспериментальной ($G3$). В работе [18] спектры $\epsilon_2(E)$ рассчитаны в области 8–20 eV в приближении LDA и квазичастиц из первых принципов без учета ($B2$) или с учетом ($B1$) взаимодействия электронно-дырочных пар. Две ($B1$, $G2$) из этих пяти теоретических моделей $\epsilon_2(E)$ наиболее согласуются с экспериментальными и экспериментально-расчетными данными. Поэтому для краткости далее рассмотрим спектры $\epsilon_2(E)$ моделей $B1$, $G2$ и теоретико-расчетные $\epsilon_1(E)$, $R(E)$, $-\text{Im}\epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$, полученные нами на основе спектров $\epsilon_2(E)$ моделей $B1$ и $G2$.

Общепринято, что самый длинноволновый максимум I оптических спектров обусловлен свободным экситоном. И действительно, теоретически в спектре $\epsilon_2(E)$ он наблюдается только при учете электронно-дырочного взаимодействия (кривая 6 на рис. 1). Он расположен при 11.1 eV, что всего на 0.1 eV меньше, чем следует из наших экспериментально-расчетных данных на основе $R(E)$ [3] (кривая 1). Это очень хорошее согласие теории [18] с экспериментально-расчетным результатом достигнуто увеличением E_g в [18] на 5 eV с 6.8 до 11.8 eV; при этом для энергии связи экситона получено значение 0.7 eV, характерное для сильно ионных кристаллов. Последующие теоретические структуры работы [18] находятся при 12.0 eV (ступенька), 13.0 и 13.4 eV (неразрешенный дублет), 14.7 eV (ступенька), 15.4, 15.8 и 16.5 eV (три сильно перекрывающиеся максимума), 18.3 и 19.0 eV (слабые максимумы), которые отличаются от экспериментально-расчетных данных \sim лишь на 0.2–0.4 eV. Теоретический спектр $\epsilon_2(E)$ ($B1$) хорошо согласуется с экспериментально-расчетным не только по структуре, но и по распределению интенсивности.

Экспериментально-расчетные максимумы и ступеньки $\epsilon_2(E)$ наблюдаются и в теоретическом спектре работы [17] ($G2$) с примерно тем же рассогласованием по энергии \sim 0.2–0.4 eV. Однако по распределению интенсивности они сильно отличаются в области энергии $E < 13.3$ eV. Это расхождение в основном можно искусственно уменьшить, сдвинув теоретический спектр для $E > 12.9$ eV в область меньших энергий \sim на 1 eV, но не уменьшая E_g .

Различия в спектральном распределении структур и интенсивностей между теоретическими (кривые 5, 6 на рис. 1), экспериментальными (кривые 3, 4), экспериментально-расчетными (кривые 1, 2) функциями $\epsilon_2(E)$, естественно, проявились и в спектрах $\epsilon_1(E)$, но в меньшей степени (рис. 2). Положение основных теоретико-расчетных структур 1–4 (2–4) с точностью до ± 0.1 eV согласуются с экспериментально-расчетными данными без сдвига (со сдвигом на ~ 1 eV в область меньших энергий) для модели $B1$ ($G2$). Теоретически по методам $B1$ ($G2$) и $B1$ ($G2$) интенсивности структур 3 (4) и 7 получились существенно заниженными.

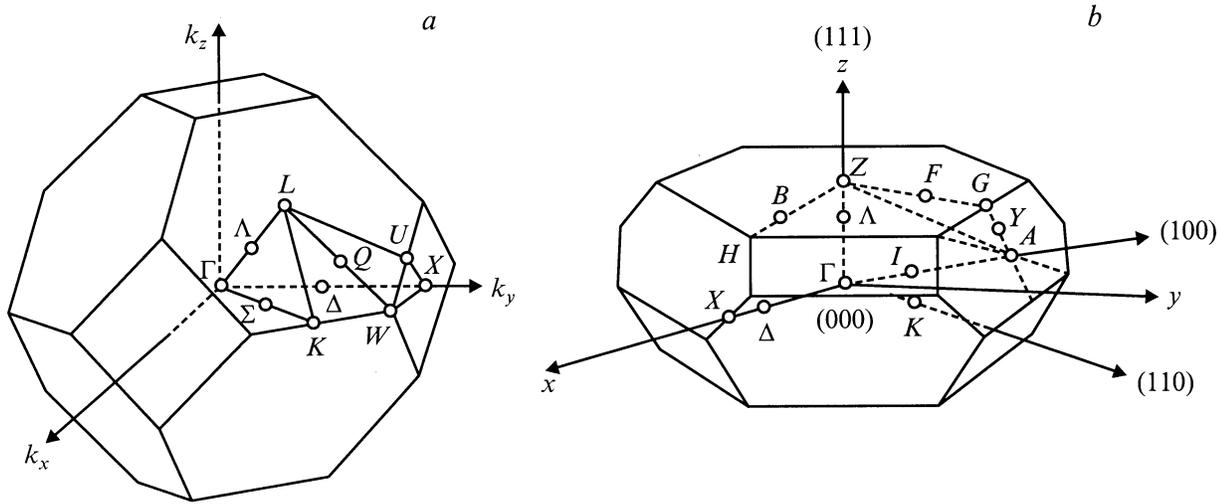


Рис. 5. Зоны Бриллюэна кристаллов CaF₂ (a) и Al₂O₃ (b).

Теоретический спектр $\epsilon_2(E)$ в [18] был рассчитан при 0 К. Энергии максимума ~ 11.1 eV и полуширины ~ 0.8 eV самой длинноволновой экситонной полосы отражения *I* по теоретико-расчетным и экспериментальным данным почти одинаковы. Однако экспериментальная дисперсионная структура полосы *I* выражена гораздо отчетливее: значения $R(E)$ в максимуме (минимуме) равны 0.2 (0.02) при 90 К [3] и ~ 0.15 (0.05) по нашим расчетам на основе теоретического спектра $\epsilon_2(E)$ [18]. При учете экситон-фононного взаимодействия эти различия могут еще более возрасти и существенно увеличить расхождения теории и эксперимента. Полоса отражения в области 12–15 eV состоит из двух узких интенсивных максимумов 2, 3 и боковых слабых ступеньки и пика [3]. Теоретически [18] она получена как одна очень широкая полоса с максимумом приблизительно в области максимума 3 и слабо выраженной ступеньки примерно в области максимума 2. Вместо экспериментальных интенсивного максимума 4 и последующих двух слабо выраженных ступенек в области 15–18 eV теоретически (B1) получены две интенсивные полосы с весьма сложной тонкой (дублетной и квинтетной) структурой. Теоретический спектр $R(E)$ другой работы [17] (G2) можно хорошо согласовать с экспериментальным спектром по положению основных максимумов и их интенсивности, за исключением максимума *I*, который нужно сместить в область меньших энергий примерно на 1 eV.

Теоретические спектры $\epsilon_2(E)$ [17,18] сопоставлены с явно несовершенными экспериментальными данными работы [5] без обсуждения конкретной природы максимумов. В [17] даны три модели зон (G1, G2, G3) по направлениям ΓL , ΓX , ΓK (рис. 5). Наиболее правильная из них модель G2 занижает E_g на $\Delta E \approx 3.4$ eV. С учетом этой поправки оценены энергии возможных наиболее интенсивных междузонных переходов при ~ 12.9 для $\Gamma (V_1-C_2)$ и 13.0 eV для $\Gamma X (V_1-C_1)$ (максимум 2),

13.5 для $\Gamma (V_2-C_1)$, 13.4 для $\Gamma X (V_1-C_2)$ и 14.4 eV для $\Gamma L (V_1-C_1)$ (максимум 3), 15.4 eV для $\Gamma (V_1-C_3)$, $\Gamma X (V_1-C_3, C_4)$ и $\Gamma L (V_2-C_2)$ (максимум 4), 17.5 eV для $\Gamma L (V_2-C_3)$ (максимум 5), 19.5 eV для $\Gamma (V_2-C_3)$ и $\Gamma L (V_2-C_4)$ (максимум 6), 25.4 eV для $\Gamma L (V_2-C_4)$ (максимум 7). Многие максимумы $\epsilon_2(E)$ и $R(E)$ могут быть обусловлены метастабильными экситонами. В этом случае они смещены в область меньших энергий приблизительно на величину энергии связи относительно энергий междузонных переходов.

Полоса объемных плазмонов легко определяется в экспериментальном спектре $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ работы [6]; ее максимум находится при энергии $E_{pv} = 35.8$ eV (кривая 4 на рис. 3). Ее аналог, поверхностные плазмоны, наблюдается в экспериментально-расчетном спектре $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ при энергии $E_{ps} = 35.0$ eV (кривая 4 на рис. 4). Согласно модели плазмонов ожидается, что $E_{pv} \approx A E_{ps}$, а постоянный множитель $A \approx 1.4$ [31]. Для графита и халькогенидов молибдена $A \approx 1.2-1.3$ [32]. В нашем случае флюорита он оказался значительно меньшим и весьма близким к единице ($A \approx 1.02$). Это сильно противоречит общей простейшей модели плазмонов. Теоретически [31] величину E_{pv} можно оценить по точке пересечения кривой $\epsilon_1(E)$ оси энергии, что хорошо соблюдается для ковалентных кристаллов группы A^4 . Однако в случае сильно ионного кристалла CaF₂ и этой закономерности не наблюдается.

Спектры потерь, рассчитанные на основе теоретических $\epsilon_2(E)$ из работ [17,18] (кривые 5 и 6 на рис. 3, 4), по интенсивности сильно противоречат экспериментальным и экспериментально-расчетным данным. По структуре расчетные результаты по модели B1 согласуются, а по модели G2 сильно отличаются от них.

Сильное завышение (занижение) коэффициента отражения в работах [4] ([5]) привело к соответствующим искажениям спектров n_{eff} и ϵ_{eff} . Наиболее правильно они получены при использовании экспериментальных

Таблица 1. Энергия (eV) максимумов и ступенек отражения корунда

№	E C			E ⊥ C				
	[9]	[10]	[7]	[9]	[10]	[7]	[11]	[8]
1	8.975	8.65	~ 8.9	9.057	8.65	9.0	8.85	9.24
2'	–	–	(10.4)	(10.7)	(10.7)	(10.2)	10.4	(10.6)
2	(11.5)	–	11.4	–	–	11.5	(10.7)	–
3'	–	–	–	12.08	–	–	11.8	12.08
3	12.25	–	–	–	–	–	–	–
		12.65	–	–	–	–	–	–
4	12.93	–	–	–	–	–	–	–
4'	–	–	–	13.25	12.70	–	12.8	13.25
5	(13.7)	14.0	14.0	–	–	–	–	–
5'	–	–	–	(13.9)	–	–	–	–
6	–	15.5	–	15.1	~ 15.0	(14.5)	14.6	15.1
7	(17.1)	–	–	–	–	–	–	–
		17.7	16.7	(17.6)	17.7	16.5	17.3	17.2
8	(18.1)	–	–	–	–	–	–	–
9'	–	–	–	19.2	–	18.8	19.2	19.0
9	19.45	–	–	–	–	–	19.6	–
		20.0	20.3	–	–	–	–	–
10	21.7	–	–	21.45	–	–	21.65	–
10'	–	–	(~ 22.3)	–	22.4	(~ 22.0)	(22.1)	–
11	(24.2)	–	–	(24.2)	–	–	–	–
12	(26.7)	(26.0)	–	(26.7)	~ 27	–	~ 27	–

спектров $R(E)$ [3] и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ [6]. Учет экситонов по модели $B1$ и в этих случаях дает результаты, близкие к экспериментально-расчетным, в отличие от заниженных данных по теоретической модели $G2$.

Двенадцать электронов верхних шести валентных зон CaF_2 полностью участвуют в переходах при энергии $E \approx 27$ eV. При больших энергиях кривая $n_{\text{eff}}(E)$ плавно растет без признаков насыщения в области $E < 35$ eV. Это обусловлено, видимо, участием более глубоких валентных зон, образованных состояниями $3p\text{Ca}^{2+}$.

Эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} равна 1.9 при 40 eV, а длинноволновое значение составляет $\varepsilon_0 \approx 2.0$ [2]. Близость величин ε_{eff} (40 eV) и ε_0 свидетельствует о правильности расчетов оптических функций по данным экспериментального отражения из работы [3].

3. Результаты расчетов и их обсуждение для Al_2O_3

Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ известны поляризованные спектры отражения при $E \perp C$ и $E \parallel C$, полученные в работах [9] (2–110 eV), [10] (5–25 eV), [7] (5–25 eV), а также спектры $R(E)$ из работ [11] (5–43 eV) и [8] (7–20 eV), видимо, при поляризации $E \perp C$. Учитывая исключительную большую популярность корунда в науке и технике, интересно сопоставить спектры отражения пяти разных работ в области 5–30 eV. Наиболее подробно поляризованные спектры отражения измерены в работе [9]. По данным этой работы (табл. 1; энергии слабых максимумов и ступенек заключены в скобки), спектры

отражения кристалла корунда содержат слабо поляризованные пики $1, 10$ и ступеньки $11, 12$, сильно поляризованный пик 6 и поляризованные полосы с триплетной (пики $3, 4, 5$ ($E \parallel C$) и $3', 4', 5'$ ($E \perp C$)) или дублетной (пики $7, 8$ и $9, 10$ ($E \parallel C$)) структурой. По интенсивности отражение сравнительно слабо поляризовано, за исключением узкой области энергии от 12.5 до 16 eV. Параметры поляризованного отражения работ [9,10] существенно различаются: 1) все максимумы [10] очень сильно уширены (\sim в 2–3 раза), особенно в области самого длинноволнового максимума 1 и 15–19 eV; 2) во всей области энергии интенсивность отражения при $E \parallel C$ существенно выше, чем для поляризации $E \perp C$; 3) тонкая структура полос $3, 4, 7-10$, полученных в работе [9], в [10] не проявляется; 4) максимумы полос из работы [10] смещены в область меньших на ~ 0.3 (максимум 1), 0.6 (максимум $4'$), 0.1 eV (максимум 6) или больших на ~ 0.45 eV (максимум $4'$) энергий. Результаты работы [7] также очень сильно отличаются от данных работы [9]: 1) неполяризованный с высокой точностью максимум 1 из работы [9] в [7] зарегистрирован как сильно поляризованный и более интенсивный (чем в [9] при $E \perp C$) приблизительно в 1.5 раза; 2) на месте слабой и сильно поляризованной ступеньки 2 [9] в [7] обнаружен очень интенсивный и слабо поляризованный максимум, а вместо интенсивного максимума 6 [9] очень слабый пик [7].

Отражение, видимо, только при одной поляризации $E \perp C$ измерено также в областях $6-42$ [11] и $4-20$ eV [8]. В [11] наблюдались почти все структуры, отмеченные в работе [9], но сдвинутые в область мень-

ших энергий на 0.3–0.5 eV (структуры 1, 2', 3', 4', 6, 8). При этом отражение в области 8–15 eV, определенное в [11], существенно (~ на 0.07) превышает значения $R(E)$. Наоборот, отражение, измеренное в [8], меньше, чем полученное в [9] примерно на 0.02–0.05; в основном структура $R(E)$ в работах [8,9] почти совпадает.

Итак, поляризованные спектры отражения корунда в области 8–30 eV содержат 18 максимумов и ступенек. Они наиболее полно обнаружены в работе [9] и характерны, видимо, для наиболее совершенных кристаллов. Все интенсивные максимумы обнаружены во всех пяти работах со сравнительно небольшими расхождениями по энергии. В спектрах $R(E)$ работ [7,10] в области $E < 8.5$ eV наблюдаются интенсивные примесные полосы. Поэтому часть расхождений данных этих работ обусловлена несовершенствами образцов, а их спектры $R(E)$ характерны, видимо, для часто встречающихся недостаточно совершенных образцов, что представляет определенный интерес. Природа различий в интенсивности отражения при $E \perp C$ в [9,11] в области 8–13 eV трудно объяснима. Одна из возможных причин уста-

Таблица 2. Энергии (eV) максимумов и ступенек ϵ_2 корунда

№	E C		E ⊥ C			
	A'	B'	A	B	C	D
1	9.12	8.90	9.20	9.10	8.95	9.30
2'	–	(10.6)	(10.8)	–	(10.4)	(~10.6)
2	(11.55)	(11.75)	–	–	(10.7)	–
3'	–	–	~12.2	–	11.35	12.15
3	12.30	–	–	–	–	–
4	–	12.85	–	–	–	–
4'	–	–	13.15	12.8	12.1	13.2
5	~13.55	~14.25	–	–	–	–
6	–	~15.5	14.90	–	(14.45)	14.9
7	16.4	–	–	–	–	–
8	–	17.10	17.30	16.5	(16.7)	(17.1)
8	~17.8	–	–	–	–	–
9'	–	–	18.3	–	(~18.5)	–
9	~19.0	–	–	–	–	–
10	–	19.7	–	–	–	–
10	~20.6	–	20.5	–	–	–
10'	–	–	–	~20.7	–	–
11	~23.5	–	–	–	–	–
12	–	~25	–	~26	–	–

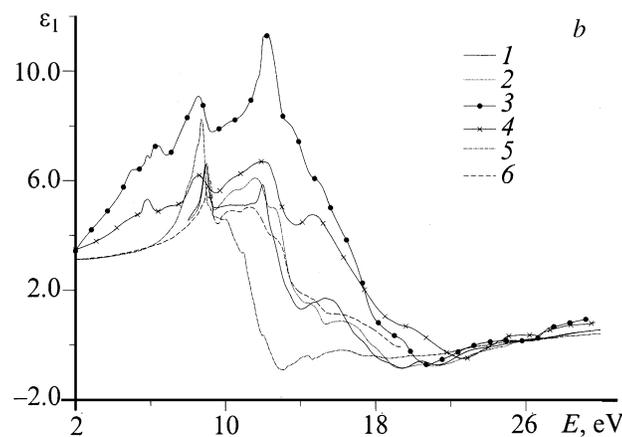
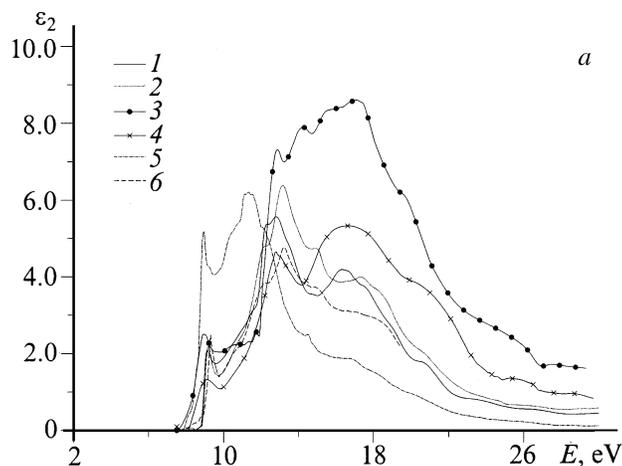


Рис. 6. Спектры ϵ_2 (a) и ϵ_1 (b) кристалла Al_2O_3 , рассчитанные на основе экспериментальных спектров R из работ [9] (1, 2), [10] (3, 4), [11] (5), [8] (6), поляризованных при $E \perp C$ (1, 3), $E \parallel C$ (2, 4) и неполяризованных (5, 6).

новленных отличий в спектрах $R(E)$ пяти различных работ обусловлена применением в них монокристаллов, выращенных по различным технологиям. В этом случае рассмотренные спектры $R(E)$ являются характерными для многих известных методов получения корунда, в том числе работ [7,10], с большой концентрацией примесей или дефектов, о чем свидетельствует наличие интенсивных полос в области энергии $E < 8.5$ eV.

На основе спектров отражения, полученных в работах [8–11], были рассчитаны спектры полных комплексов оптических функций кристалла корунда. Для краткости рассмотрим основные результаты для спектров ϵ_1, ϵ_2 (рис. 6). В табл. 2 приведены положения основных максимумов и ступенек (они заключены в скобки) спектров $\epsilon_2(E)$, установленных нами на основе спектров отражения, полученных в четырех работах: [9] (A, A'), [10] (B, B'), [11] (C), [8] (D).

Рассчитанные спектры $\epsilon_2(E)$ начинаются с энергией ~ 8.5 [9], 8 [8], 7.8–7.5 eV [10,11], которые определяют положение длинноволнового края фундаментального поглощения. Этот край поглощения весьма резок и без заметного „хвоста“ в области меньших энергий (A, A') или смещен в область меньших энергий с заметным наклоном (B, B', C, D), что объясняется меньшим совершенством образцов работ [8,10,11]. Самый длинноволновый максимум 1 поляризован по энергии [$E(E \perp C) - E(E \parallel C) = 0.08$ (A, A'), 0.20 eV (B, B')] и по интенсивности [$\epsilon_2(E \parallel C) = 2.08$ (A'), 2.5 (B'), $\epsilon_2(E \perp C) = 2.19$ (A), 1.3 (B)]. С ростом энергии значения ϵ_2 растут вначале медленно (9.5–11.0 eV), потом очень быстро до наибольших величин ~ 5.6 (максимум 4, $E \parallel C$), ~ 6.4 (максимум 4', $E \perp C$).

Далее ε_2 быстро уменьшается с интенсивными максимумами 6, 7+8 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$), 7, 8 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$) до значений $\varepsilon_2 < 1$ при $E > 24 \text{ eV}$ для случаев А, А'. Для менее совершенных образцов корунда распределения интенсивностей между максимумами $\varepsilon_2(E)$ (случаи В, В', С) сильно отличаются от случаев А, А'. Важно отметить, что по положению максимумов и ступенек рассчитанные спектры $\varepsilon_2(E)$ четырех ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) и двух ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$) случаев оказались весьма сходными. Различия между ними достигают величины, равной $\sim 0.1\text{--}0.5 \text{ eV}$, т.е. всего лишь $\sim 1\text{--}5\%$ и менее.

Рассчитанные спектры $\varepsilon_1(E)$ весьма сходны со спектрами отражения для всех рассмотренных случаев в области энергии $E < 13.5 \text{ eV}$. При больших энергиях значения $\varepsilon_1(E)$ очень сильно уменьшаются с ~ 6 (13.5 eV) до ~ -0.5 (20 eV) и 0.5 (30 eV).

В случае изолированной полосы переходов общепринято классическое относительное расположение максимумов R , ε_1 , ε_2 : $E(\varepsilon_1) < E(R) < E(\varepsilon_2)$ [25]. Однако при сильном перекрытии полос для максимумов их интегральных кривых это классическое неравенство может не выполняться. Нами был выполнен анализ положения максимумов $R(E)$, $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$ корунда. Для самой длинноволновой полосы 1 классическое неравенство выполняется: $E(R)$ больше $E(\varepsilon_1)$ на 0.06 eV и меньше $E(\varepsilon_2)$ на 0.12 eV . Для многих максимумов в случае А' $E(\varepsilon_2)$ меньше $E(R)$ примерно на величину 0.1 (максимум 4), 0.3 (максимум 8), 0.6 (максимумы 7, 9, 11), 1.1 eV (максимум 10).

Для большинства твердых тел часто известны только экспериментальные спектры отражения. Поэтому при отсутствии спектров $\varepsilon_2(E)$ энергии переходов и междузонных промежутков приходится определять по энергиям максимумов $R(E)$, предполагая $E(R) \approx E(\varepsilon_2)$. Наш анализ взаимного расположения максимумов интегральных кривых $R(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ свидетельствует о возможности ошибки такого вынужденного предположения до 1 eV , причем максимум $\varepsilon_2(E)$ может быть расположен относительно максимума $R(E)$ не в области больших, а в области меньших энергий. К сожалению, это обстоятельство не учитывается в многочисленных теоретических расчетах зон, подбирающих подгоночные параметры по энергиям максимумов отражения.

Общепринято [1,7–9,11], что самый длинноволновый максимум отражения 1 корунда обусловлен свободными экситонами Френкеля с квантовым числом $n = 1$. Экспериментально длинноволновое поглощение измерено только в небольшом интервале коэффициента поглощения до $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ и области энергии $E \leq 9 \text{ eV}$ [9]. Анализ этого слабо поляризованного поглощения по эмпирическому правилу Урбаха привел в работе [9] к заключению, что максимум экситонной полосы расположен при 9.25 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$), 9.31 eV ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) с $\mu \approx 4 \cdot 10^6$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$), $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$). Однако эти данные имеют лишь оценочный характер. Согласно нашим экспериментально-расчетным данным, экситонный максимум поглощения расположен при 9.17 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$), 9.20 eV ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) с $\mu \approx 4 \cdot 10^5$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$). Отсюда следует, что

применение эмпирического правила Урбаха в [9] очень сильно зависило значения μ в максимуме экситонной полосы, особенно для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$.

Для свободных экситонов корунда нет ни экспериментальных данных для состояний с $n > 1$ ни соответствующих теоретических расчетов, а энергия их связи E_b неизвестна. Поэтому для E_g и E_b имеется лишь несколько оценочных значений $E_g \approx 9.4$, ≤ 9.5 [8,11], $E_b \approx 0.4$, 0.1 eV [8,11]. Поглощение свободных экситонов и междузонных переходов корунда сильно перекрывается. По нашим данным, минимумы на интегральных кривых $\varepsilon_2(E)$ находятся при ~ 9.5 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$), 9.5 eV ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$). Поэтому значения E_g расположены, видимо, в интервалах энергий между нами и экситонными максимумами: $9.2 < E_g(\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}) < 9.5 \text{ eV}$, $9.3 < E_g(\mathbf{E} \perp \mathbf{C}) < 9.7 \text{ eV}$. Полуширина экситонной полосы составляет $\sim 0.4 \text{ eV}$. Из этих оценок и особенностей спектров $\varepsilon_2(E)$ можно предположить, что для корунда $E_g \approx 9.35$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$), 9.45 eV ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$), $E_b \approx 0.15 \text{ eV}$.

Остальные максимумы и ступеньки спектров $R(E)$, $\varepsilon_2(E)$ и других оптических функций могут быть обусловлены междузонными переходами, метастабильными экситонами и их интерференцией [25]. Теоретически электронная структура корунда известна лишь в модели зон без учета свободных и метастабильных экситонов. Очень кратко рассмотрим основные результаты теоретических расчетов зон и спектров $R(E)$, $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$.

Общепринято, что интенсивные максимумы поглощения образуются переходами между теми парами зон, которые параллельны на наиболее протяженных участках направлений зоны Бриллюэна (ЗБ). На основе этой качественной модели нами были рассмотрены энергетические зоны работ [20–23], определены энергии и природа возможных наиболее интенсивных междузонных переходов на направлениях ГХ, ГZ, ГА, АД, ГМ, МК, ГК, АL, АН (табл. 3). Теоретическая величина $E_g(\Gamma)$ оказалась равной 8 [20], 18 [21], 6 eV [23], т.е. заниженной примерно на 1.5 [20], 3.5 eV [23] и завышенной почти в 2 раза [21]. Это было учтено нами при определении энергий междузонных переходов. Теоретически верхняя валентная зона в интервале энергий около 7 eV состоит из 24 подзон, некоторые из которых вырождены. Расстояния между подзонами в различных точках ЗБ находятся в интервале $0.1\text{--}1 \text{ eV}$. Многочисленные подзоны проводимости также располагаются весьма тесно. Поэтому для каждого максимума $\varepsilon_2(E)$ возможно несколько вариантов объяснения его природы в схеме прямых междузонных переходов по различным направлениям ЗБ. В табл. 3 приведены наиболее вероятные из них. Интенсивные полосы могут принадлежать переходам в различных частях объема ЗБ, что в работах [20–23] совсем не рассмотрено. Конечно, природу максимумов $\varepsilon_2(E)$ можно рассматривать по альтернативной модели метастабильных экситонов [25]. Однако для корунда теоретических расчетов по ней нет.

На основе теоретических схем зон на направлениях ГХ, ГZ, ГА, ГD, ЗА, ДА в [22–24] рассчитаны

Таблица 3. Теоретические энергии (eV) переходов в корунде и их природа на направлениях ЗБ

№	[23] (E C)	[23] (E ⊥ C)	[20]	[21]	[22]
1	–	–	–	–	–
2'	(~ 10) GX	(10.6) GX	11.5 GZ, ГУ	10.5 GM	10.6 LGZ
2	13.2 GX, GZ, AD	–	–	–	12 LZ
3'	–	(11.5) GX, AZ	12.6 GX, GZ, ГУ	12.5 GM	13 LZ
3	14.1 GZ, AD	–	–	–	13.7 GZ
4	14.8 GX, GZ, AD	–	–	–	14.4 LZ
4'	–	13.4 GX, GZ, GA	14.0 GX, GZ, ГУ	13.5 GMK	–
5	15.5 GX, GZ, GA	–	–	–	15 GZ
6	–	15.7 GX, GZ, GA	15.0 GX, GZ, ГУ	16.5 GM, MK, AL	15.5 LZ
7	16.5 GX, GZ, GA	17.2 GX, GA, AD	17.3 GX, ГУ	17.0 GMK, AL	16.5 LZГ
8	17.8 GX, GZ, GA	(17.9) GX, GZ	17.3 GX, ГУ	17.0 GMK, AL	17.3 GZ
9'	18.5 GX, GZ, GA	18.7 GX, GZ, GA	18.4 GX, GZ, ГУ	~ 18.0 GMK, AL	19 LZГ
9	19.0 GX, GZ, GA	–	–	–	–
10	20.0 GX, GZ, GA	19.8 GA, GX	19.4 GX, GZ	~ 19.5 GMK, AH	20 LZГ
10'	–	–	–	–	–
11	22.0 GX	–	–	–	21.5 LZГ
12	–	–	–	–	–

спектры ϵ_2 , ϵ_1 и R в области 0–40 eV. К сожалению, это сделано без учета вероятности переходов и зон в объеме ЗБ, а спектры приведены как интегральные кривые всех переходов без идентификации природы максимумов. В [23] теоретические спектры ϵ_2 сопоставлены с расчетно-экспериментальной кривой из работы [11], полученной на основе экспериментального спектра отражения, однако это сделано без учета сдвига теоретического спектра $\epsilon_2(E)$ по шкале энергии на $\Delta E \approx 3.5$ eV благодаря теоретическому занижению E_g . Естественно, эта грубая ошибка заранее обусловила недостоверность основного вывода работы [23] о хорошем согласии теории и опыта для кривых $\epsilon_2(E)$. Непосредственное сопоставление теоретических спектров $\epsilon_2(E)$ с нашими расчетными данными, полученными на основе спектров отражения работ [8–11], свидетельствует о больших расхождениях между ними как по структуре, так и по распределению интенсивности между максимумами спектров $\epsilon_2(E)$ и $R(E)$. Подробнее эти вопросы будут рассмотрены в другой работе.

Итак, для кристаллов флюорита и корунда впервые по единой методике определены спектры полных комплексов оптических фундаментальных функций в широкой области энергии собственного поглощения. Расчеты выполнены на основе спектров R [3,4], ϵ_2 , ϵ_1 [5], $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ [6] для CaF_2 и спектров R , полученных в работах [8–11]. Анализ экспериментальных спектров показал, что наиболее правильные данные получены, видимо, в работах [3,9]. Установлены основные особенности спектров оптических функций. На основе наиболее полных последних теоретических работ предложены модели происхождения максимумов ϵ_2 обоих кристаллов в схеме прямых междузонных переходов. Для флюорита теоретические спектры $\epsilon_2(E)$ моделей $B1$ из работы [18] и $G2$ из работы [17], а также теоретико-расчетные спектры $\epsilon_1(E)$ и $R(E)$ в основном хорошо согласуются

с экспериментально-расчетными спектрами R , ϵ_2 , ϵ_1 по структуре и заметно хуже по интенсивности. При этом особенно большое преимущество во всей широкой области энергии собственного поглощения демонстрирует теория [18], учитывающая электронно-дырочное взаимодействие, несмотря на упрощенность ее варианта.

Полученные результаты позволяют получить существенно более точные фундаментальные спектры $\epsilon_2(E)$, $\epsilon_1(E)$ и $R(E)$ кристаллов флюорита и корунда в области 8–35 eV. Это дает возможность развивать теорию электронной структуры флюорита и корунда с учетом экситонных эффектов в широкой области энергии и детального обсуждения природы многочисленных максимумов $\epsilon_2(E)$ и $R(E)$.

Авторы благодарны В.П. Жукову, В.М. Зайнуллиной, Н.В. Старостину, Р.А. Эварестову, W.Y. Ching, G.W. Rubloff, J. Frandon, R.H. French за отписки работ.

Список литературы

- [1] В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. Наука, М. (1983). 239 с.
- [2] В.В. Соболев. Зоны и экситоны галогенидов металлов. Штиинца, Кишинев (1988). 264 с.
- [3] G.W. Rubloff. Phys. Rev. **5**, 662 (1972).
- [4] В.А. Ганин, М.Г. Карин, В.К. Сидорин, К.К. Сидорин, Н.В. Старостин, Г.П. Старцев, М.П. Шепилов. ФТТ **16**, 3 554 (1974).
- [5] J. Barth, R.L. Johnson, M. Cardona, D. Fuchs, A.M. Bradshaw. Phys. Rev. **41**, 3 291 (1990).
- [6] J. Frandon, B. Lahaye, F. Pradal. Phys. Stat. Sol. (b) **53**, 565 (1972).
- [7] Б.Н. Милешкин, В.В. Михайлов, В.Е. Орановский. Труды ФИАН СССР **80**, 140 (1975).

- [8] В.Н. Абрамов, М.Г. Карин, А.И. Кузнецов, К.К. Сидорин. ФТТ **21**, 80 (1979).
- [9] T. Tomiki, Y. Ganaha, T. Shifcenbaru. J. Phys. Soc. Japan **62**, 573 (1993).
- [10] В.В. Арутюнян, А.К. Бабаян, В.А. Геворкян. ФТТ **37**, 443 (1995).
- [11] R.H. French, D.J. Jones, S.J. Loughin. J. Amer. Ceramic Soc. **77**, 412 (1994).
- [12] A.K. Harman, S. Ninomiya, S. Adachi. J. Appl. Phys. **76**, 8 032 (1994).
- [13] В.Н. Старостин, М.П. Шепилов. ФТТ **17**, 822 (1975).
- [14] Р.А. Эварестов, И.В. Мурин, А.В. Петров. ФТТ **30**, 292 (1988).
- [15] Л.К. Ермаков, П.А. Родный, Н.В. Старостин. ФТТ **33**, 2 542 (1991).
- [16] N.C. Amaral, B. Maffeo, D. Guenzburger. Phys. Stat. Sol. (b) **117**, 141 (1983).
- [17] F. Gan, Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W.Y. Ching. Phys. Rev. **B45**, 8 248 (1992).
- [18] L.X. Benedict, E.L. Shirley. Phys. Rev. **B59**, 5 441 (1999).
- [19] R.A. Evarestov, A.N. Ermoshkin, V.A. Lovchikov. Phys. Stat. Sol. (b) **99**, 387 (1980).
- [20] J.P. Batra. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. **15**, 5 399 (1982).
- [21] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando. Molecular Physics **72**, 267 (1991).
- [22] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, B.J. Lundqvist. Phys. Rev. **B59**, 12 777 (1999).
- [23] W.J. Ching, J.-N. Xu, J. Amer. Ceramic Soc. **77**, 404 (1994).
- [24] Sh.-Di Mo, W.J. Ching. Phys. Rev. **B57**, 15 219 (1998).
- [25] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 422 с.
- [26] В.В. Соболев. ЖПС **63**, 143 (1996).
- [27] В.В. Соболев, А.П. Тимонов, В.Вал. Соболев. ФТТ **42**, 632 (2000).
- [28] В.В. Соболев. Труды Международной конференции „Оптика полупроводников“. Изд-во Ульяновского ун-та, Ульяновск (1998). С. 3.
- [29] В.Вал. Соболев, В.В. Соболев. Тезисы докладов IV Российской конференции по физике полупроводников. Изд-во ИФР РАН, Новосибирск (1999). С. 100.
- [30] В.Вал. Соболев, Л.В. Асылгареева, В.В. Соболев. Тезисы докладов II Международной конференции „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. Изд-во ФТИ РАН, СПб (2000). С. 116.
- [31] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах. Мир, М. (1965). 382 с. [D. Pines. Elementary excitations in solids. W.A. Benjamin, N.Y.-Amsterdam (1963). 340 p.]
- [32] А.Н. Тимошкин, В.Вал. Соболев, В.В. Соболев. ФТТ **42**, 37 (2000).