

Вероятность оптических переходов в кристалле Al_2O_3 в области 9–30 eV

© В.В. Соболев, С.В. Смирнов, В.Вал. Соболев

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

E-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2000 г.
В окончательной редакции 29 марта 2001 г.)

Впервые определены спектры элементарных осцилляторов оптических переходов корунда в области 8–30 eV. Параметры осцилляторов рассчитаны с помощью экспериментальных спектров отражения из четырех различных работ. Установлены основные особенности спектров.

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

Оксид алюминия (корунд, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) является радиационно-стойким, химически инертным изолятором с высокой оптической прозрачностью в широкой области длин волн [1]. В силу сложности межатомных взаимодействий его структуру обычно упрощенно рассматривают как ромбоэдрическую или тригональную. Разнообразные экспериментальные исследования свидетельствуют о весьма сложном электронном строении корунда [1–8]. Теоретические валентные полосы и полосы проводимости состоят из очень большого количества тесно расположенных зон [9–13]. Поэтому следует ожидать, что измеряемые оптические спектры корунда будут содержать много полос переходов, в том числе и сильно перекрывающихся — вплоть до их исчезновения в интегральной кривой. В настоящее время экспериментальная и теоретическая информация об электронной структуре корунда весьма противоречива и неполна.

Цель настоящей работы — получить новую информацию о структуре элементарных переходов корунда в наиболее актуальной области энергии фундаментального поглощения (8–30 eV), особенно о вероятности переходов, которую экспериментально определить весьма нелегко, а теоретически вычислить очень сложно.

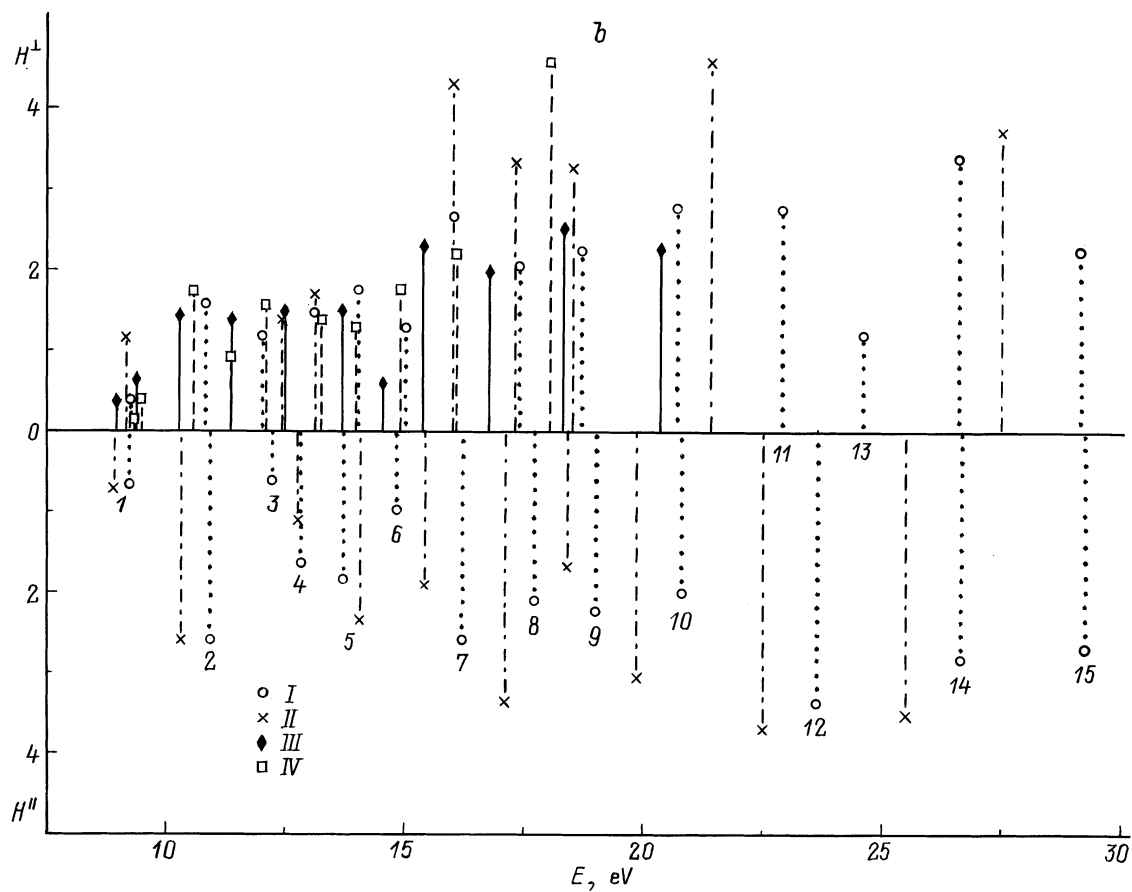
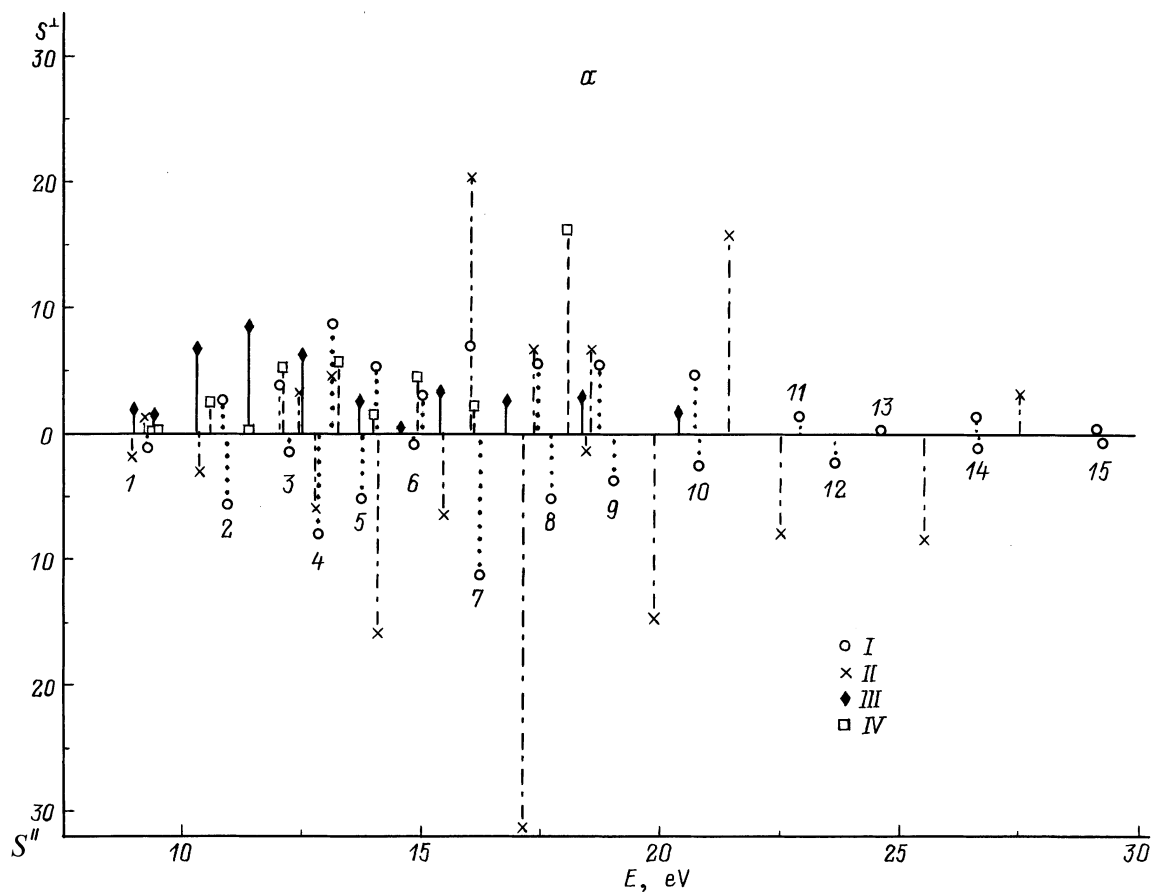
1. Методы расчетов

Для выполнения поставленной цели вначале были рассчитаны комплексы оптических фундаментальных функций корунда (ε_2 , ε_1 и др.) с помощью интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул. Далее рассчитанные спектры диэлектрической проницаемости были разложены на элементарные составляющие и определены их основные параметры: энергии максимумов E_i и полуширины H_i полос, их площади S_i , пропорциональные вероятности переходов. Методы расчетов комплекса оптических функций и разложения спектра диэлектрической проницаемости на компоненты подробно описаны и неоднократно применялись [14–17].

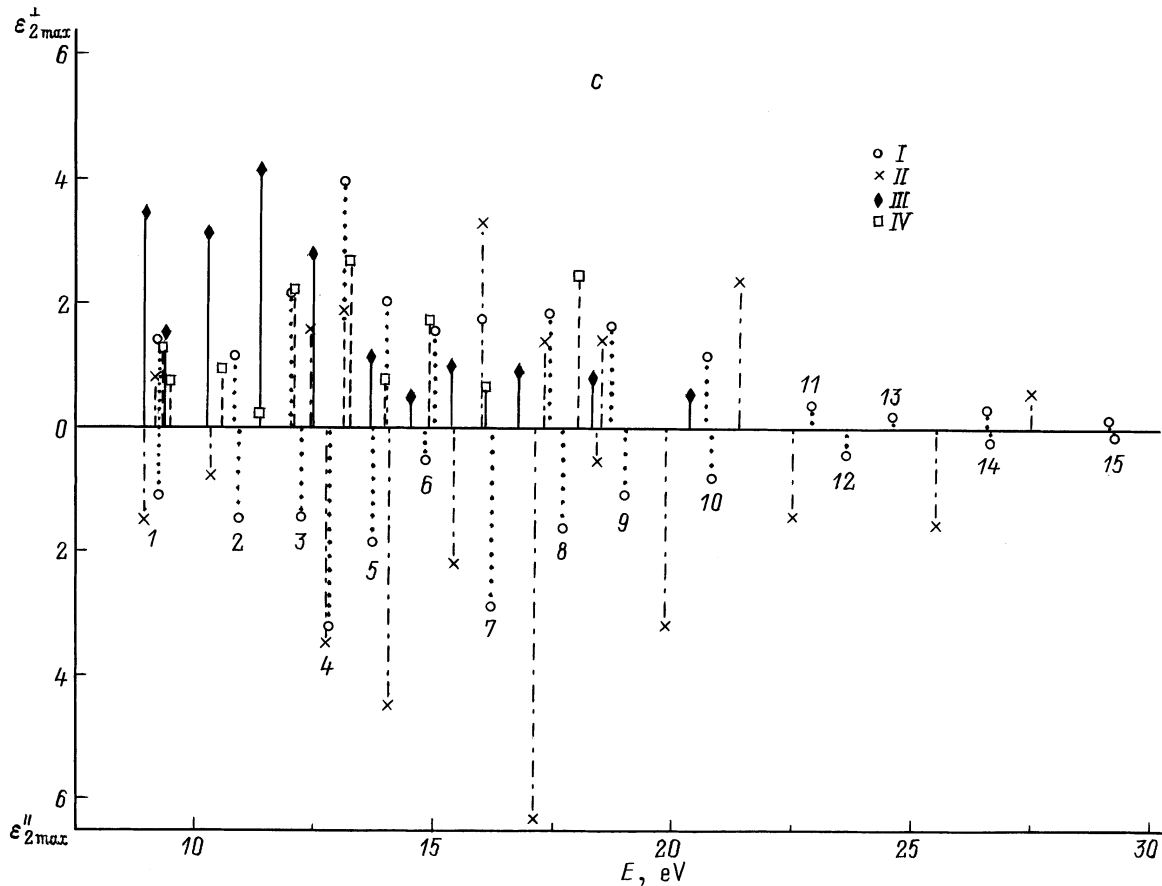
2. Результаты расчетов и их обсуждение

Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ известны поляризованные спектры отражения при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, полученные в работах [7] (2–110 eV) и [6] (5–30 eV), а также спектры $R(E)$ [8] (5–43 eV) и [5] (7–20 eV), — видимо, для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$. На основе спектров $R(E)$ этих четырех работ нами были рассчитаны четыре комплекса фундаментальных оптических функций корунда, в том числе $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$. Далее спектры $\varepsilon_2(E)$ были разложены на компоненты и определены параметры E_i , H_i , S_i и высоты $\varepsilon_{2\max}$ полос, которые на рисунке представлены вертикальными отрезками четырех типов: I [7], II [6], III [8] и IV [5], отложенными вверх (вниз) для поляризации света $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$). Эти четыре комплекса оптических функций были детально проанализированы с учетом специфики методик регистрации спектров отражения работ [5–8]. В результате установлены особенности различий спектров функций четырех групп.

Наибольшее доверие вызывают экспериментальный спектр отражения работы [7] и спектры остальных функций, рассчитанные на его основе. Спектр $\varepsilon_2(E)$, рассчитанный на основе $R(E)$ [7] в области 8–30 eV, разложен нами на 15 компонент при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ (соответственно, первое и второе число в скобках): № 1 (9.22, 9.22), 2 (10.8, 10.9), 3 (12.0, 12.2), 4 (13.1, 12.8), 5 (14.0, 13.7), 6 (15.0, 14.8), 7 (16.0, 16.2), 8 (17.4, 17.7), 9 (18.7, 19.0), 10 (20.7, 20.8), 11 (22.9, –), 12 (–, 23.65), 13 (24.6, –), 14 (26.6, 26.65), 15 (29.15, 29.25 eV) (на рисунках цифрами указаны номера компонент). Из 15 компонент полностью поляризованы только три (№ 11–13). Площади полос компонент с точностью до постоянного множителя определяют их интенсивность и вероятность перехода. Анализ площадей компонент показал, что вероятность переходов при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ больше, чем для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, в ~ 2 (№ 2), 1.6 (№ 7, 14), 1.3 раза (№ 15) и меньше, чем при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, в ~ 4 (№ 6), 3 (№ 3), 2 (№ 10) и 1.5 раза (№ 9); для компонент № 1, 4, 5, 8 вероят-



Спектры параметров переходов корунда S (a), H (b), ε_{2max} (c) по четырем расчетам (I–IV).



Продолжение рисунка.

ность переходов слабо зависит от поляризации. Энергия расщепления компонент ΔE_p при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, отнесенная к половине полуширины H_i , равна 0.6 (№ 3), 0.4 (№ 4–6), 0.3 (№ 8, 9), 0.16 (№ 7), 0.10 (№ 2, 10, 15), 0.04 (№ 14), 0.00 (№ 1). Теоретические зоны (валентные и проводимости) корунда в широких интервалах энергии расположены тесно, с очень небольшими промежутками между ними. Поэтому естественно предположить, что отмеченные сравнительно большие различия между энергиями E_i и площадями S_i для полос, составляющих тонкую дублетную структуру компонент $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, могут быть связаны со случайной близостью по энергии двух различно поляризованных переходов, происходящих между разными парами зон в различных точках ЗБ. Имеются также заметные зависимости параметров H_i и $\epsilon_{2\max}$ от поляризации света.

Кратко остановимся на результатах расчетов параметров компонент $\epsilon_2(E)$, выполненных нами по спектрам $R(E)$ трех других работ [5,6,8]. Большие отличия данных $R(E)$ этих работ от спектров $R(E)$ работы [7] и расхождения между результатами работ [5,6,8], естественно, проявились в рассчитанных нами на их основе параметрах полос спектров ϵ_2 . В наших расчетах группы II, выполненных на основе $R(E)$ работы [6] (5–30 eV), установлены компонен-

ты № 1, 2, 4, 5, 7–10, 12, 14 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$), т.е. компоненты № 3, 6, 13, 14 (№ 2, 5, 6, 11, 12, 15) не проявились для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$). Спектры отражения работы [5] были изучены только для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и в меньшем интервале энергии: 7–20 eV. Из-за сильного занижения $R(E)$ [8] в области энергии $E > 20$ eV рассчитанные значения $\epsilon_2(E)$ оказались слишком малыми, чтобы выполнить разложение на компоненты. Поэтому для них определены компоненты только для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и меньшее их количество: № 1–10 и 1–7, 9 для групп расчетов III и IV.

В поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ полосы спектров группы II по сравнению с данными группы I, как правило, сильно смещены по энергии, $\epsilon_{2\max}$ завышены в несколько раз при сохранении полуширины H_i . Полосы № 3, 6, 13, 15 не проявились совсем, а интенсивности других — № 5, 8, 10, 12, 14 (2, 4, 7, 9) — оказались сильно завышенными (заниженными). При другой поляризации ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) данные групп II, III и IV для параметров S_i , H_i , $\epsilon_{2\max}$, как правило, заметно различаются между собой и с данными группы I. В этой поляризации для групп расчетов II, III и IV нами было идентифицировано 8, 10 и 8 полос соответственно. При этом не обнаружены компоненты № 3, 5, 6, 11–13, 15 (группа II), 11–15 (группа III) и 8, 10–15 (группа IV).

Кратко укажем на возможные причины заметных различий экспериментальных спектров работ [5–8]. Образцы Al_2O_3 , видимо, наиболее совершенны в работе [7]: 1) интенсивные примесные полосы вблизи длинноволнового края поглощения наблюдаются только в работах [5,6,8]; 2) в работе [7] уделено особое внимание приготовлению наиболее совершенной поверхности; обработка поверхности в работах [5,6,8] не описывается. Общепризнано, что применение синхротронного излучения позволяет значительно точнее измерять спектры отражения по сравнению с другими методами, использующими свечение газов в разряде. Синхротронное излучение применено в [6,7], свечение газов в разряде — в работах [5,8]. Именно с учетом всех этих обстоятельств мы предполагаем, что наиболее ”правильные” спектры отражения получены в работе [7], и наиболее ”правильные” параметры компонент $\varepsilon_2(E)$ определены на их основе.

В широкой области энергии спектры отражения и диэлектрической проницаемости различаются очень сильно. Поэтому заранее неизвестно, как изменения в $R(E)$ повлияют на деформацию $\varepsilon_2(E)$. Интересно было изучить этот вопрос на примере четырех спектров отражения кристалла сапфира, измеренных различными методами и на различных образцах.

Итак, впервые установлены все параметры наиболее интенсивных оптических переходов корунда в области 8–30 eV, в том числе их энергии и интенсивности, поляризационные зависимости. Продемонстрировано большое влияние на эти результаты расхождения четырех различных экспериментальных методик измерения спектров отражения. На основе анализа особенностей спектров комплекса оптических фундаментальных функций выделен наиболее надежный из четырех известных спектр отражения корунда и по нему определены наиболее правильные параметры переходов.

Обнаружение большого количества компонент, скрытых в интегральных кривых спектров оптических функций, установление вероятности и энергии компонент переходов позволяют по-новому объяснить многие свойства корунда, ближе подойти к построению теоретических моделей электронного строения и оптических спектров корунда и оксидов группы M_2O_3 .

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.А. Фомичев. ФТТ **8**, 2892 (1966).
- [3] И.А. Брытов, Ю.Н. Ромашенко. ФТТ **20**, 664 (1978).
- [4] A. Balzarotti, A. Bianconi, E. Burrattini. Phys. Stat. Sol. (b) **63**, 77 (1974).
- [5] В.Н. Абрамов, М.Г. Карин, А.И. Кузнецов, К.К. Сидорин. ФТТ **21**, 80 (1979).
- [6] В.В. Арутюнян, А.К. Бабаян, В.А. Геворкян. ФТТ **37**, 443 (1995).
- [7] T. Tomiki, Y. Ganaha, T. Shficenbaru et al. J. Phys. Soc. Japan **62**, 573 (1993).
- [8] R.H. French, D.J. Jones, S.J. Loughin. J. Amer. Ceramic Soc. **77**, 412 (1994).
- [9] J.P. Batra. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. **15**, 5399 (1982).
- [10] S. Ciraci, J.P. Batra. Phys. Rev. **B28**, 982 (1983).
- [11] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando. Molecular Physics **72**, 267 (1991).
- [12] W.J. Ching, J.-N. Xu. J. Amer. Ceramic Soc. **77**, 404 (1994).
- [13] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, B.J. Lundqvist. Phys. Rev. **B59**, 19 777 (1999).
- [14] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 422 с.
- [15] В.В. Соболев. ЖПС **63**, 143 (1996).
- [16] В.В. Соболев. А.И. Калугин. ФТТ **41**, 1614 (1999).
- [17] А.Н. Тимошкин, В.Вал. Соболев, В.В. Соболев. ФТТ **42**, 37 (2000).