

На правах рукописи

Тимонов Александр Петрович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ТРЁХ ФАЗ УГЛЕРОДА И ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Специальность: 01.04.01 – "Приборы и методы экспериментальной физики"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико–математических наук

Ижевск – 2005

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Удмуртский государственный университет”

Научный руководитель: доктор физико–математических наук, профессор
Соболев Валентин Викторович

Официальные оппоненты: доктор физико–математических наук
Михеев Геннадий Михайлович;
кандидат физико–математических наук, доцент
Бовин Владимир Павлович

Ведущая организация: Физико–технический институт УрО РАН,
г. Ижевск

Защита состоится “ 10 ” июня 2005 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.275.03 при ГОУВПО “Удмуртский государственный университет” по адресу: 426034, Ижевск, ул. Университетская, д.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к. ф–м. н., доцент

_____ **Крылов П.Н.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из фундаментальнейших проблем физики твёрдого тела является исследование электронной структуры в широкой области энергии собственного поглощения (от энергии запрещённой зоны E_g до нескольких десятков эВ). Известно большое количество экспериментальных методов изучения этой проблемы: по *спектрам отражения R* и *характеристических потерь электронов $-\text{Im}\epsilon^{-1}$* в широкой области энергии (от ~ 1 до ~ 50 эВ), спектрам *диэлектрической проницаемости* в узком диапазоне (ϵ ; $1 \div 5$ эВ). Наиболее корректную и полную информацию предоставляют спектры зеркального отражения. Все другие методы существенно уступают ему. Но спектры отражения содержат косвенную информацию даже для энергий переходов. Существует также большое количество теоретических расчётов зон для разнообразных материалов с использованием самых разных моделей (или приближений). Однако, теоретические модельные расчёты даже для простейших материалов очень отличаются друг от друга. Для выполнения корректных расчётов зон не хватает данных по фундаментальным параметрам электронной структуры. В то же время, в широкой области энергии накоплен богатый экспериментальный базис, в первую очередь по спектру отражения $R(E)$, из которого до сих пор не извлечена эта важнейшая информация.

Наиболее полная информация об электронной структуре содержится в обширном комплексе оптических фундаментальных функций, которых более десятка. Для широкой области энергии экспериментально удаётся измерить лишь спектры R , $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$, а спектры ϵ_1 и ϵ_2 (и *показатели преломления n* и *поглощения k* , *коэффициент поглощения μ*) измеряются в узком диапазоне энергий – в области прозрачности, вблизи края собственного поглощения или в области 1–5 эВ, а их измерение в широкой области энергии затруднительно из-за отсутствия соответствующих методик; измерение функций $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ или $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ требует очень дорогих опытных установок, а точность этих спектров по интенсивности и энергии ($\sim 0.2 \div 0.5$ эВ) сравнительно невысока, особенно, – в области краевого поглощения. Это означает, что расчёты при моделировании зон вынуждены использовать данные (энергии максимумов), взятые из $R(E)$, а не из $\epsilon_2(E)$, как было бы правильнее, ибо, только энергии максимумов $\epsilon_2(E)$ точно соответствуют энергиям электронных переходов. Но энергии максимумов спектров $R(E)$ и $\epsilon_2(E)$ могут отличаться на $\sim 0.1 \div 1.0$ эВ, что заведомо вносит в расчёт зон большую погрешность. Помимо этого, экспериментальные данные для аналогичных образцов разных работ могут заметно различаться. Как правило, в теоретических работах на основе зон вычисляется только одна функция $\epsilon_2(E)$ из всего обширного комплекса. Иногда бывает, что она неплохо согласуется по общей форме с опытно-расчётной функцией $\epsilon_2(E)$. Однако, при сравнении теоретико-расчётных с опытными (и опытно-расчётными) спектрами остальных оптических функций (R , μ и др.), часто проявляются существенные различия. Это означает, что, сравнивая все (а не одну) оптические функции, можно наглядно увидеть границы применимости

теоретических зонных расчётов. Знание спектров оптических функций их обширного комплекса позволяет с самых общих позиций объяснять и предсказывать оптические свойства, а также определять область применения материалов и параметры приборов на их основе.

Экспериментальные кривые являются интегральными, т.е. суммируют вклады элементарных полос переходов. Это приводит к тому, что кроме явно наблюдаемых переходов, заметная часть переходов скрыта в интегральных кривых и явно в виде максимумов не наблюдается. Поэтому существует важная задача – выявление скрытых в интегральных кривых переходов и определение их параметров. Важнейшими параметрами полос являются *энергия перехода* E_i , его *сила осциллятора* f_i (пропорциональна площади полосы S_i и её интенсивности), *полуширина* Γ_i и *высота* I_i в максимуме полосы перехода. Интенсивность перехода (или пропорциональные ей f_i , S_i) невозможно экспериментально определить в широкой области энергии, а известные теоретические методы определения f_i часто слишком упрощены и неточны.

Самыми популярными материалами в физике твёрдого тела являются *алмаз, графит, аморфный углерод и кремний*. Они являются классическими модельными материалами в теории электронной структуры твёрдых тел с простейшим типом межатомных связей. С давних лет проводятся экспериментальные и многочисленные теоретические исследования их энергетических уровней разными методами. Но, несмотря на это, результаты расчётов зон и спектров многих работ заметно различаются.

Для кристаллов зонная теория построена на некоторых упрощениях и, тем не менее, моделирование их энергетических зон во всей зоне Бриллюэна очень сложная проблема. Аморфные материалы, в отличие от кристаллов, характерны ближним порядком в расположении атомов, т.е. отсутствием подобной кристаллам строгой периодичности положений атомов на большом протяжении. Это ещё больше усложняет проблему электронной структуры и пока нет аналога зонной теории для аморфных тел.

Пористый кремний (PSi) получают травлением объёмного *кристаллического кремния (c-Si)*, который является одним из самых распространённых и дешёвых материалов на планете, и технология его получения хорошо разработана. Образцы PSi, в отличие от c-Si, приобретают ряд полезных качеств – интервал непрямых переходов $\Delta E = E_{gd} - E_{gi}$ значительно уменьшен, интенсивность краевого поглощения на несколько порядков больше, площадь поверхности стала огромной (до $\sim 800 \text{ м}^2/\text{см}^3$). Основные отличия оптических и электронных свойств PSi (а также *нанокластеров кремния nSi*) от c-Si связаны с квантовыми размерными эффектами. Поэтому к PSi и nSi проявлены большой прикладной и теоретический интерес. Поскольку PSi является многокомпонентной средой, состоящей, в основном из пор и *матрицы o-Si*, то определённый интерес представляют индивидуальные спектры *матрицы o-Si пористого кремния PSi*.

Заметим, что именно в широкой области энергии собственного поглощения из всех известных экспериментальных оптических спектров по каждому материалу известны лишь единичные и больше работ посвящено более узкому

диапазону энергий ($1 \div 5$ эВ). До сих пор неизвестны ни полный набор оптических функций, ни важнейшие параметры полос переходов. Во многих теоретических работах часто приводятся либо зоны *алмаза* и *графита*, либо спектры ε_2 и, реже – зоны со спектром ε_2 . В них отсутствует сравнение теоретико– и опытно–расчётных спектров для всего их обширного комплекса, т.е. неясно – насколько теоретическое моделирование выполнено удачно и в чём оно имеет недостатки.

Цель работы. Главная цель – решение двух классических фундаментальных задач спектроскопии: **1)** получение спектров всего обширного их комплекса и **2)** разложение спектров ε_2 на элементарные компоненты и определение их важнейших параметров (энергии и интенсивности). Дополнительная цель – **3)** сравнить опытно–расчётные комплексы между собой и с теоретическими комплексами и **4)** предложить возможную природу установленных переходов с использованием наиболее корректных схем теоретических зон.

Положения, выносимые на защиту. **1)** Усовершенствованный метод определения спектров комплексов оптических функций фундаментальных функций изученных материалов.

2) Метод расчёта спектров оптических функций *матрицы пористого кремния*.

3) Беспараметрический метод разложения диэлектрической проницаемости на элементарные компоненты и определения их основных параметров.

4) Природа установленных компонент оптических полос переходов *алмаза* и *графита* по модели междузонных переходов.

5) Установлены большие различия между оптическими спектрами *объёмного кремния* и *матрицы пористого кремния*, обусловленные квантовыми размерными эффектами.

Научная новизна. **1)** Впервые решена первая фундаментальная задача спектроскопии для *алмаза*, *графита*, *некристаллического углерода* (g–C, a–C, a–C:H), *пористого кремния* PSi и его *матрицы* o–Si, т.е. получены их наиболее полные комплексы спектров оптических фундаментальных функций в широкой области энергии собственного поглощения.

2) Определены энергии максимумов и интенсивности полос спектров всех вариантов комплексов оптических функций. Установлены особенности спектров (сходства, различия, корректность) разных вариантов комплексов. Основные их отличия от теоретических спектров показывают необходимость корректного учёта вероятности переходов и учёта экситонов.

3) Впервые интегральные спектры ε_2 всех опытно–расчётных комплексов трёх важнейших фаз углерода и *матрицы* o–Si разложены на элементарные компоненты; кроме нескольких явно наблюдаемых максимумов на интегральных спектрах установлено в несколько раз больше полос переходов; определены важнейшие параметры полос переходов (энергии, интенсивности).

4) Предложена возможная природа установленных полос переходов на основе известных теоретических схем зон (для *алмаза* и *графита*).

Научная и практическая значимость. 1) Полученные результаты по оптическим свойствам и электронной структуре для алмаза, графита, некристаллического углерода (g-C, a-C, a-C:H), пористого кремния PSi и его матрицы o-Si позволяют более полно и детально проводить обсуждение их свойств и параметров приборов на их основе, а также теоретические расчёты зон и спектров $\varepsilon_2(E)$, в том числе, степень корректности схем зон. Знание наиболее истинных схем зон и теоретических спектров на их основе позволяет предсказывать неизученные свойства материалов.

2) В данной работе собрана самая полная и глубокая информация как по комплексам опытно-расчётных спектров и их теоретических расчётов, так и по электронной структуре изученных материалов (параметры и природа переходов, зоны, спектры).

Личный вклад. Автор выполнил расчёты спектров комплексов оптических функций и провёл моделирование разложения интегральных спектров $\varepsilon_2(E)$. Постановка цели и задач, подбор литературных данных, обсуждение и анализ полученных результатов выполнены совместно с Соболевым В.В. и Соболевым В.Вал.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- 4-я (1999) и 5-я (2001) Рос. Унив.-акад. н.-практ. конференции (Ижевск, УдГУ).
- XIII-ая Урал. междунар. зимняя школа (Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 1999).
- Всероссийская научная конф. "Физика полупроводников и полуметаллов" (С.-Петербург, РГПУ им. Герцена, 2002).
- Междунар. конф. "Физические процессы в неупорядоченных полупроводниковых структурах" (Ульяновск, УлГУ, 1999).
- Междунар. конф. "Оптика, оптоэлектроника и технологии" (Ульяновск, УлГУ, 2001 и 2002).
- Междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)" (Кемерово, КемГУ, 2004).
- III междунар. н.-техническая конф. "Фундаментальные и прикладные проблемы физики" (Саранск, Мордов. гос. пед. ин-т, 2001).
- II-ая (2000) и III-я (2002) междунар. конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (С.-Петербург, ФТИ РАН).
- Совецание "Нанопотоника" (Н. Новгород, ИФМ РАН, 2000).
- 7-ой междунар. симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ОДРО-2004, (Сочи, 2004).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 25 научных работ: 9 статей, 7 трудов и 9 тезисов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, библиографического списка использованной (146 ссылок) и опубликованной по теме работы (25 ссылок) литературы и дополнительного

тома из семи приложений. Всего в работе 371 страница, 105 рисунков и 62 таблицы, в том числе, в приложениях – 89 страниц, 5 рисунков и 42 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрены актуальность, цели, методы, новизна, значимость работы и приведены её апробация, положения для защиты и общая структура работы.

В **главе 1** обсуждаются литературные экспериментальные спектроскопические данные и данные по моделированию (расчёту) электронной структуры алмаза, графита, некристаллического углерода (g-C, a-C, a-C:H), пористого кремния (PSi) и нанокластеров кремния (nSi). Приведены некоторые общие характеристики материала. Поставлены цель и задачи.

В **главе 2** коротко рассмотрены фундаментальные оптические функции, общие теоретические положения (классические и квантовые) по диэлектрической проницаемости и применённые нами методы моделирования оптических функций и параметров электронной структуры.

Наиболее полный комплекс спектров фундаментальных оптических функций (КОФ) составляют: коэффициенты отражения R и поглощения μ ; реальная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon}$; показатели преломления n и поглощения k ; фаза отражённого света θ ; электропроводимость σ ; функции объёмных $-\text{Im}\tilde{\epsilon}^{-1}$ и поверхностных $-\text{Im}(1+\tilde{\epsilon})^{-1}$ характеристических потерь электронов; функция $E^2\epsilon_2$, равная связанной плотности состояний с точностью до постоянного множителя и при постоянстве силы осциллятора; $n_{\text{ef}}(E_0)$ – эффективное число валентных электронов, участвующих в переходах до данной энергии E_0 ; $\epsilon_{\text{ef}}(E_0)$ – эффективная диэлектрическая проницаемость. Если известны и реальная, и мнимая части одной из комплексных функций $\tilde{\epsilon}$, \tilde{n} , \tilde{r} , $\tilde{\epsilon}^{-1}$ или $(1+\tilde{\epsilon})^{-1}$ (т.е. ϵ_1 и ϵ_2 , n и k , R и θ , $\text{Re}\tilde{\epsilon}^{-1}$ и $\text{Im}\tilde{\epsilon}^{-1}$ или $\text{Re}(1+\tilde{\epsilon})^{-1}$ и $\text{Im}(1+\tilde{\epsilon})^{-1}$), то по одной из пар функций по аналитическим формулам можно вычислить все остальные. Другими словами – любая функция определяется аналитическими выражениями через две другие функции (кроме μ и σ). Эти формулы просты в наиболее распространённом случае нормального падения света. При этом, отсутствуют аналитические формулы, связывающие реальные и мнимые части в этих комплексных функциях. Однако, связь между ними устанавливается интегральными соотношениями Крамерса–Кронига.

Для решения первой задачи применены наиболее общепринятые методы, которые основаны на использовании опытных спектров $R(E)$ и $-\text{Im}\tilde{\epsilon}^{-1}(E)$ в широкой области энергии собственного поглощения, а также $\epsilon_2(E)$ и $\epsilon_1(E)$ в узкой области спектра. Для расчётов спектров КОФ использованы известные соотношения Крамерса–Кронига и Френеля, а также некоторые методы экстраполяции (Филиппа–Тафта для R) [1].

Вторую фундаментальную задачу спектроскопии решали однозначно без использования подгоночных параметров с помощью моделирования разложения

$\varepsilon_2(E)$ на элементарные компоненты методом объединённых диаграмм Арганда. Он основан на модели изолированных симметричных лорентцевских осцилляторов и одновременном использовании сразу двух спектров – $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$. Для лорентцевских осцилляторов спектры ε_2 и ε_1 имеют простой вид:

$$\varepsilon_1 = 1 + A \frac{E_0^2 - E^2}{(E_0^2 - E^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, \quad \varepsilon_2 = A \frac{\Gamma E}{(E_0^2 - E^2)^2 + \Gamma^2 E^2},$$

где $A = E_0 \Gamma \varepsilon_2(E_0)$, E_0 – собственная энергия осциллятора, совпадающая с максимумом полосы при $E_0 \geq 3\Gamma$, Γ – ширина полосы.

На диаграмме с абсциссами $[\varepsilon_1(E)-1]$ и ординатами $\varepsilon_2(E)$ изолированная полоса поглощения, связанная с одноосцилляторным переходом соответствует окружности, параметры которой связаны с параметрами полосы перехода. Из-за перекрытия полос переходов, опытная кривая $\varepsilon_2(E)$ является интегральной. Поэтому на объединённой диаграмме Арганда материала такое перекрытие полос приводит к перекрытию соответствующих им окружностей. В этом случае, на объединённой диаграмме отдельным осцилляторам будут соответствовать уже фрагменты окружности, т.е. дуги. По этим дугам можно восстановить окружности и вычислить параметры окружностей и, следовательно, параметры полос. Разложение происходит последовательно, начиная с самой интенсивной.

При расчёте спектров *матрицы* o-Si *пористого кремния* PSi использовали теорию эффективной среды в простейшем приближении Бруггемана и в предположении двухфазности PSi (только поры и o-Si).

В общем случае неоднородное вещество может состоять из нескольких различных сред с диэлектрическими проницаемостями $\tilde{\varepsilon}_j$ и долями их объёмного содержания p_j . Интегральная эффективная диэлектрическая проницаемость $\tilde{\varepsilon}_{ef}$ вещества связана с параметрами $\tilde{\varepsilon}_j$ и p_j соотношением

Бруггемана:
$$\sum_{j=1}^N p_j \frac{\tilde{\varepsilon}_j - \tilde{\varepsilon}_{ef}}{\tilde{\varepsilon}_j + 2\tilde{\varepsilon}_{ef}} = 0,$$
 где j – номер фазы многофазной среды,

состоящей из N фаз ($j=1, 2, \dots, N$), p_j – объёмная доля j -ой фазы ($\sum_{j=1}^N p_j = 1$),

$\tilde{\varepsilon}_j = \varepsilon_{1,j} + i\varepsilon_{2,j}$ – диэлектрическая проницаемость j -ой фазы, $\tilde{\varepsilon}_{ef} = \varepsilon_{1,ef} + i\varepsilon_{2,ef}$ – диэлектрическая проницаемость многофазной (эффективной) среды.

Обычно образцы PSi состоят, в основном, из пор и *матрицы* кремния (o-Si), если они только что приготовлены и неподвергнуты специальным воздействиям света и температуры. В настоящей работе принята простейшая модель PSi, состоящего только из двух фаз (из пор и o-Si). Такая модель позволяет рассчитать по соотношению Бруггемана диэлектрическую

проницаемость o-Si , если известны значения $\tilde{\epsilon}_{ef}$ образцов P*Si* и *пористость* (*P*). Диэлектрическая проницаемость пор в очень широкой области энергии постоянна и равна 1. Из формулы Бруггемана получили аналитические выражения зависимости ϵ_2 и ϵ_1 o-Si от значений реальной ϵ_{1ef} и мнимой ϵ_{2ef} частей экспериментальной интегральной функции $\tilde{\epsilon}_{ef}$ образца P*Si*, а также пористости *P*.

Использованные компьютерные программы созданы сотрудниками отдела спектроскопии твёрдых тел УНИЭ ГОУВПО "Удмуртский госуниверситет" и неоднократно применялись и проверялись.

Главы 3–7 посвящены результатам расчётов спектров КОФ в широкой области энергии и разложений $\epsilon_2(E)$ на компоненты, а также их теоретический анализ. В них последовательно и подробно рассмотрены полученные данные расчётов КОФ и разложений $\epsilon_2(E)$ (по несколько вариантов для каждого материала), их сравнение для каждого материала и сопоставление для родственных соединений, а также их теоретический анализ на основе теоретических зон и спектров. В конце каждой главы приведён краткий вывод.

В **главе 3** рассмотрены результаты расчётов оптических спектров и параметров электронной структуры *алмаза*. 1) На основе экспериментальных спектров отражения *R* в области 5.5–(24÷31) эВ трёх разных образцов работ [2,3] рассчитали (смоделировали) три варианта КОФ.

Коэффициент поглощения $\mu(E)$ больше $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о собственной природе всех структур спектров (**рис.1а**). Энергии основных пиков

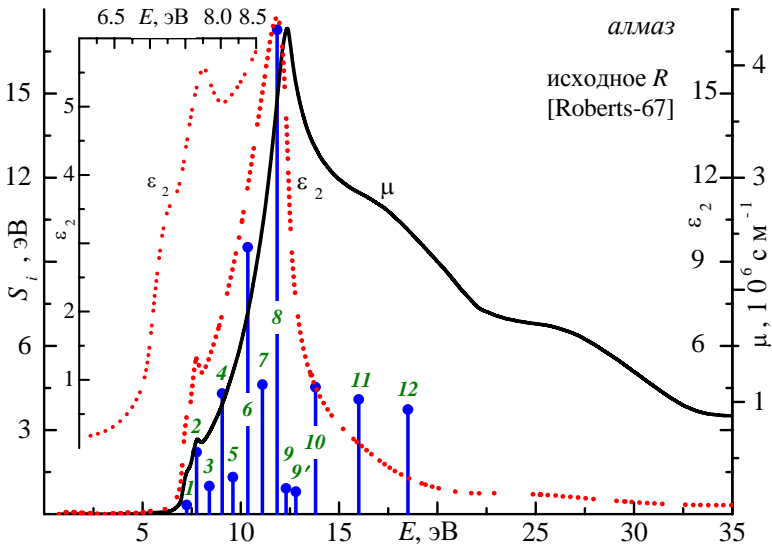


Рис.1а. Расчётные спектры μ и ϵ_2 *алмаза* (на основе *R* [3]) и спектры площадей S_i полос разложения ϵ_2 ; цифрами обозначены номера *i* осцилляторов

спектров $\mu(E)$ составляют ~ 7.4 , ~ 7.9 , ~ 12.4 , ~ 24.2 эВ и широкая полоса имеется при ~ 14 – 21 эВ. Установленные энергии пиков полос объёмных ($E_{pv}=31.4$ эВ) и поверхностных ($E_{ps}=21.2$ эВ) плазмонов определены точнее, чем известно из опытных EELS-спектров и меньше их на 2–3 эВ (EELS – спектр энергетических потерь электронов). По форме спектры трёх КОФ очень близки и наибольшие их различия по интенсивности проявились в R (и меньше в ϵ_1 , n , k , μ , и $E^2\epsilon_2$) в области 13–20 эВ: спектры скола [3] занижены по сравнению с полированными образцами работ [2,3]. Это расхождение, видимо, связано с различием качества и структуры поверхности разных образцов этих работ.

2) Большинство из теоретических спектров $\epsilon_2(E)$ десятка работ хорошо согласуется по положению самого интенсивного максимума при ~ 12 эВ и общей форме кривой с нашими данными. Однако по интенсивности они заметно отклоняются от них. Это означает, что матричные элементы переходов теоретически рассчитаны некорректно (сильно завышены или занижены).

3) Интегральные спектры ϵ_2 трёх вариантов КОФ разложили на элементарные компоненты. Вместо трёх–четырёх явных максимумов интегральных спектров установили 12–13 полос переходов. Определили их важнейшие параметры – энергии и интенсивности. Установленные полосы компонент $\epsilon_2(E)$ обусловлены междзональными переходами или метастабильными экситонами.

Самые интенсивные три компоненты $\epsilon_2(E)$ находятся при ~ 10.5 , ~ 11.8 и ~ 14.4 эВ, а другие слабее самой интенсивной при ~ 11.8 эВ в ~ 4 – 5 (~ 9.1 , ~ 11.1 , ~ 12.4 , ~ 16.3 , ~ 17.3 , ~ 18.8 и ~ 23.8 эВ) и ~ 8 – 22 раза (~ 7.3 , ~ 7.8 , ~ 8.4 , ~ 9.8 , ~ 12.8 эВ). Половина из осцилляторов всех трёх вариантов слабо отличается по параметрам (рис.1а).

4) Предложена возможная природа 12-ти переходов установленных полос разложения в области 7–24 эВ с использованием двух схем теоретических зон по OPW- и NEPP-методам (рис.1б). Для многих полос переходов она имеет два

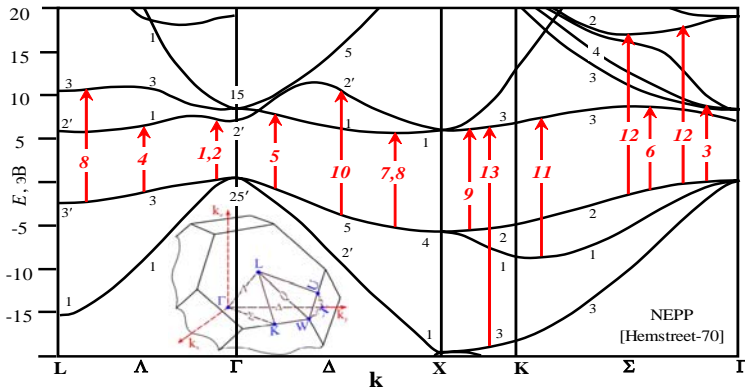


Рис.1б. Возможная интерпретация природы установленных переходов на основе схем NEPP-зон [4] для алмаза; переходы обозначены стрелками с номерами i

варианта, что связано с различием дисперсии зон обеих теоретических моделей.

В следующей **главе 4** рассмотрены расчёты КОФ и моделирование разложения $\epsilon_2(E)$ *графита*. 1) Всего получено 13-ть вариантов КОФ, рассчитанных с использованием экспериментальных и теоретических спектров: трёх R [5,6], двух $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ [7,8] и одного $\epsilon_{\text{теор}}$ [9] в области $(0\div 3)-(26\div 40)$ эВ при поляризации $\bar{E} \perp \bar{C}$ (6 КОФ); одного R (2–10.5 эВ) [10] и одного R [6], двух $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ [7,8] и одного $\epsilon_{\text{теор}}$ [9] $((0\div 6)-(30\div 40)$ эВ) при $\bar{E} \parallel \bar{C}$ (5 КОФ); *использовались и некоторые другие опытные (R в области 0.006–0.13 эВ) и теоретические спектры ($\epsilon_{\text{теор}}$ при $\bar{E} \perp \bar{C}$ и $\bar{E} \parallel \bar{C}$ в области 0–40 эВ (2 КОФ))*.

2) Коэффициент поглощения $\mu(E)$ превышает 10^6 см^{-1} в областях самых интенсивных структур (**рис.2a,b**). Энергии основных пиков спектров $\mu(E)$ оказались при $\sim 4.8, \sim 14, \sim 15.1, \sim 16, \sim 19, \sim 25$ эВ ($\bar{E} \perp \bar{C}$) и $\sim 4.7, \sim 6.1, \sim 11.3, \sim 14.8, \sim 17.4, \sim 32$ эВ ($\bar{E} \parallel \bar{C}$). Установили энергии E_{pv} и E_{ps} для плазмонов π - и $(\pi+\sigma)$ -типов: $E_{\text{pv}} \sim 7.0$ (π) и ~ 26.8 ($\pi+\sigma$), $E_{\text{ps}} \sim 6.3$ (π) и ~ 20.4 эВ ($\pi+\sigma$) для поляризации $\bar{E} \perp \bar{C}$, а также $E_{\text{pv}} \sim 4.5$ (π) и ~ 18.8 ($\pi+\sigma$), $E_{\text{ps}} \sim 4.3$ (π) и ~ 18.2 эВ ($\pi+\sigma$) для $\bar{E} \parallel \bar{C}$. Они хорошо согласуются с известными опытными данными, определёнными с меньшей точностью ($\Delta E \sim 0.5$ эВ).

Наибольшие различия спектров проявились по структурности и интенсивности аналогов в области 12–25 эВ при $\bar{E} \perp \bar{C}$, причём, в спектрах

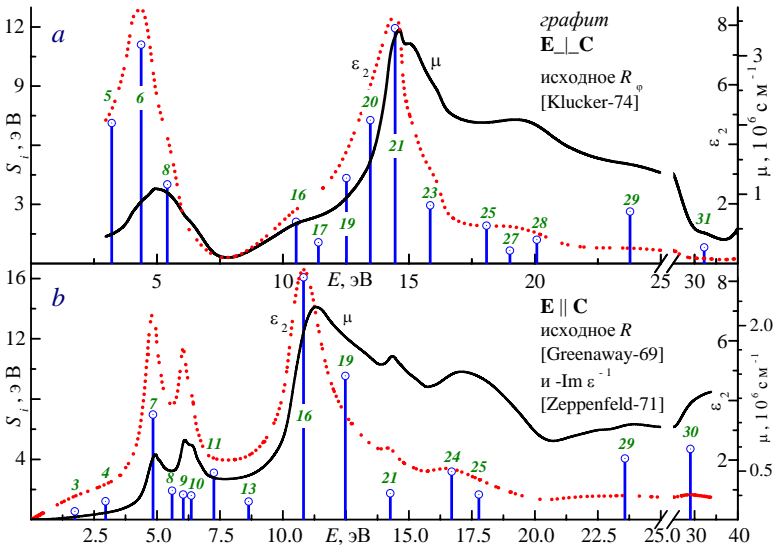


Рис.2. Расчётные спектры μ и ϵ_2 и спектры площадей S_i полос разложения ϵ_2 *графита* при $\bar{E} \perp \bar{C}$ (на основе R_ϕ [6]) (a) и $\bar{E} \parallel \bar{C}$ (на основе R [10] и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ [7]) (b); цифрами обозначены номера i осцилляторов

КОФ на основе $-\text{Im}\epsilon^{-1}$, в отличие от КОФ по R , есть дополнительная интенсивная полоса при ~ 14 эВ; при $\bar{\mathbf{E}} \parallel \bar{\mathbf{C}}$ спектры КОФ на основе R , в отличие от трёх КОФ (по $-\text{Im}\epsilon^{-1}$), в области $0-14$ эВ, сильно занижены по интенсивности.

3) Основное влияние поляризации ($\bar{\mathbf{E}} \perp \bar{\mathbf{C}} \rightarrow \bar{\mathbf{E}} \parallel \bar{\mathbf{C}}$) на спектры всех КОФ проявилось в смещении к меньшим энергиям на ~ 3.8 эВ самой интенсивной полосы при ~ 15.1 эВ, а длинноволновая полоса при ~ 4.8 эВ из простой стала дублетной с пиками при ~ 4.7 и ~ 6.1 эВ.

4) При сравнении полученных данных с пятью теоретическими спектрами $\epsilon_2(E)$ установили, что почти все они подтверждают существование двух характерных полос в областях $\sim 4.0-4.5$ и $\sim 14.0-14.5$ эВ. И только в двух из них они наиболее близки по общей форме к нашим опытно-расчётным данным. Однако и в этих двух разных работах спектры ϵ_2 значительно расходятся между собой по интенсивности аналогов. Самые большие отличия других спектров двух КОФ, полученных нами на основе теоретических данных, от опытно-расчётных проявились в интенсивности идентичных структур и их взаимном положении. Это, видимо, обусловлено некорректным учётом матричных элементов переходов в теоретических $\epsilon_2(E)$.

5) Интегральные спектры ϵ_2 девяти вариантов КОФ разложили на элементарные компоненты. Вместо трёх-четырёх явно наблюдаемых максимумов спектров установили 14-17 ($\bar{\mathbf{E}} \perp \bar{\mathbf{C}}$) и 11-15 ($\bar{\mathbf{E}} \parallel \bar{\mathbf{C}}$) полос переходов. Определили их основные параметры. Установленные полосы компонент $\epsilon_2(E)$ обусловлены междузонными переходами или метастабильными экситонами.

а) Самые интенсивные компоненты расчётов при $\bar{\mathbf{E}} \perp \bar{\mathbf{C}}$ находятся при ~ 3.1 , ~ 4.2 , ~ 4.5 и ~ 12.7 , ~ 13.5 , ~ 13.9 , ~ 14.8 эВ; в области $\sim 7-10$ эВ они гораздо слабее, а при $E > 10$ эВ самые интенсивные из них, рассчитанные на основе $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ (~ 12.7 эВ) и по R (~ 14.8 эВ), сильно не совпадают по энергии (**рис.2а**).

б) При поляризации $\bar{\mathbf{E}} \parallel \bar{\mathbf{C}}$ наиболее интенсивные компоненты трёх вариантов по $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ имеются при ~ 4.4 , ~ 10.8 , ~ 12.3 эВ, а их аналоги в варианте по R в $\sim 3-23$ раза слабее (**рис.2б**).

с) Влияние поляризации ($\bar{\mathbf{E}} \perp \bar{\mathbf{C}} \rightarrow \bar{\mathbf{E}} \parallel \bar{\mathbf{C}}$), в основном, проявилось в очень сильном перераспределении интенсивности некоторых аналогов: почти исчезли четыре интенсивные компоненты (~ 3.1 , ~ 4.2 , ~ 13.5 , ~ 14.8 эВ), а компонента при ~ 10.8 эВ стала самой интенсивной.

б) Для полос разложения предложена возможная природа 20-ти ($\bar{\mathbf{E}} \perp \bar{\mathbf{C}}$) и 16-ти ($\bar{\mathbf{E}} \parallel \bar{\mathbf{C}}$) переходов полос осцилляторов в области $4-35$ эВ с использованием известных схем трёх теоретических зон, рассчитанных методами: HRG FP, FPLMTO и DVM LCAO. Согласно трём разным схемам зон природа отдельной полосы перехода может иметь три варианта, что обусловлено различием дисперсии зон теоретических моделей (**рис.2с**).

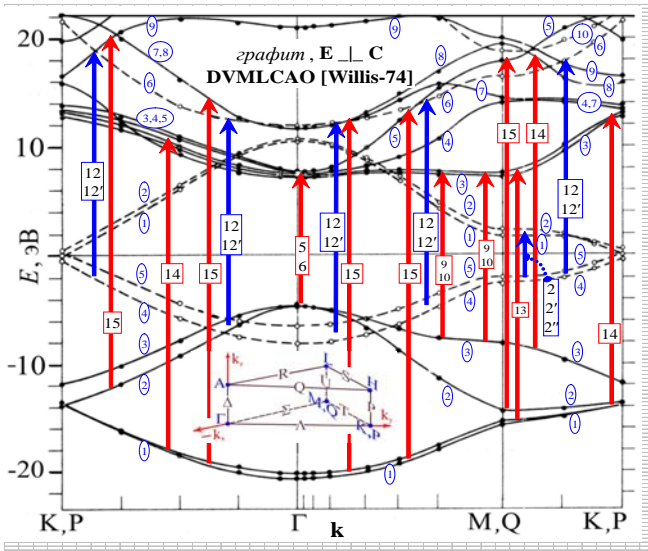


Рис.2с. Возможная интерпретация природы установленных переходов на основе схем DVMLCAO-зон [11] при $\bar{E} \perp \bar{C}$ для графита; переходы обозначены стрелками с номерами i ; нумерация зон (в кружках) условно принята снизу–вверх для валентных зон и зон проводимости

Глава 5 посвящена расчётам КОФ и моделированию разложения $\varepsilon_2(E)$ некристаллического углерода. 1) Для стеклоуглерода ($g-C$) и аморфного ($a-C$, $a-C:H$) углерода всего определено 12-ть вариантов КОФ с использованием экспериментальных спектров: двух R в области $0-(26 \div 82)$ эВ [5,12] для $g-C$ (2 КОФ); одного k [13] и двух $-Im\varepsilon^{-1}$ [14,15] ($0 \div 0.5$)– $(60 \div 80)$ эВ) для $a-C$ (3 КОФ); шести $-Im\varepsilon^{-1}$ [15,16] ($0 \div 0.5$)– $(60 \div 80)$ эВ) для $a-C:H$ (7 КОФ); использовались и некоторые другие опытные спектры (R в области $0.006-0.13$ эВ; ε $1.4-5$ эВ, 1 КОФ)).

2) Величины спектров $\mu(E)$ самых интенсивных полос превышают $\sim 10^6$ $см^{-1}$. Энергии пиков основных полос μ равны ~ 5.0 и ~ 15.5 для $g-C$, ~ 14.3 для двух и ~ 19.2 для третьего вариантов для $a-C$, ~ 6.5 эВ и (в зависимости от доли водорода) ~ 15.7 , ~ 16.4 , ~ 16.5 , ~ 17.8 и ~ 19.2 эВ для $a-C:H$; кроме пиков в $a-C$ и $a-C:H$ есть ещё одна–две слабовыраженные полосы–ступеньки в области $1-5$ эВ.

Установлены энергии E_{pv} и E_{ps} для π и $(\pi+\sigma)$ -плазмонов: $E_{pv} \sim 5.6$ (π) и ~ 20.7 ($\pi+\sigma$), $E_{ps} \sim 5.2$ (π) и ~ 16.4 эВ ($\pi+\sigma$) для $g-C$; $E_{pv} \sim 5.5$ (π), ~ 22.0 ($\pi+\sigma$) и $E_{ps} \sim 4.8$ (π), ~ 17.7 эВ ($\pi+\sigma$) для $a-C$, которые меньше на $\sim 2-4$ эВ известных опытных значений [14,15] для $(\pi+\sigma)$ -плазмонов. Это отличие от опытных данных для $a-C$, видимо, обусловлено различиями в составе образцов, использованных в измерениях оптическими методами (по R и k) [5,12,13] и по $-Im\varepsilon^{-1}$ -данным [14,15].

Спектры $g-C$ обоих КОФ между собой хорошо согласуются. Но они значительно отличаются от спектров двух КОФ $a-C$ (на основе [13,15]): длинноволновый пик $a-C$ при ~ 1.4 эВ (ϵ_2 , R) меньше по энергии на ~ 3 эВ и интенсивнее, чем в $g-C$; вклад свободных носителей при $E < 1$ эВ есть только у $g-C$. Существенно другой вид имеет КОФ $a-C$ с использованием $-Im\epsilon^{-1}$ -данных [14]: имеется одна полоса, а не две, как в двух других КОФ для $a-C$. Увеличение доли водорода ($15 \div 60\%$) в $a-C:H$ смещает обе полосы $a-C$ к большим (от ~ 1.4 до ~ 6.3 эВ) и меньшим (от ~ 13.6 до ~ 11.3 эВ) энергиям. Такие большие различия между спектрами $g-C$ и $a-C$ (или между $a-C$ разных работ) связаны, видимо, с самими методами измерения (спектроскопическими и EELS), а также с очень разным соотношением связей sp^2 - и sp^3 -типов в изученных образцах; на это соотношение влияют методы и режимы получения образцов.

3) При разложении спектров ϵ_2 десяти вариантов КОФ вместо двух-четырёх явно наблюдаемых пиков интегральных кривых установили 10 или 16 ($g-C$), 10 или 12 ($a-C$), 10–13 ($a-C:H$) полос переходов. Определили важнейшие их параметры. Установленные полосы компонент $\epsilon_2(E)$ обусловлены переходами между максимумами плотностей состояний или метастабильными экситонами. Различия в количестве установленных полос связаны с разной шириной изученной области энергии вариантов расчётов и различиями интегральных спектров.

Максимумы самых интенсивных компонент переходов аморфных образцов находятся при ~ 4.2 , ~ 11.3 , ~ 12.8 , ~ 14.7 , ~ 16.8 ($g-C$), ~ 4.3 , ~ 6.7 , ~ 9.6 , ~ 11.8 , ~ 13.7 , ~ 15.0 , ~ 17.8 ($a-C$) и ~ 11.4 – 12.8 , ~ 15.2 – 16.2 эВ ($a-C:H$). Относительное распределение площадей двух вариантов компонент $g-C$ мало различается, но по интенсивности некоторых из них заметно различаются (до ~ 2 – 3 раз); по положению самые интенсивные в области 13 – 15 эВ различаются на ~ 1.4 эВ. Половина компонент вариантов на основе $-Im\epsilon^{-1}$ и $k(E)$ у $a-C$ слабо различается по интенсивности, а остальная – сильно (до ~ 2 раз). Общие относительные распределения интенсивности компонент трёх фаз при $E > 10$ эВ различаются слабо. Интенсивности всех полос $g-C$ меньше, чем в $a-C$, особенно в области 6 – 10 эВ (до ~ 6 – 8 раз). Понижение доли водорода в $a-C:H$ уменьшает энергию пяти длинноволновых ($E < 7$ эВ) осцилляторов и увеличивает энергию двух самых интенсивных (от ~ 11.4 до ~ 12.8 , от ~ 15.2 до ~ 16.2 эВ); заметно не совпадают положения (на ~ 2 эВ) самых интенсивных полос переходов (~ 12.5 и ~ 14.4 эВ) двух образцов разных работ с одинаковой долей водорода (40%).

В следующей **главе 6** сравнены расчёты спектров КОФ и моделирование разложения $\epsilon_2(E)$ разных модификаций углерода. 1) Для трёх разных форм углерода с использованием экспериментальных данных [2,3,5–8,10,12–15] (и некоторых вспомогательных) получили три (*алмаз*), девять (*графит*), два (*стеклоуглерод*, $g-C$) и три (*аморфный углерод*, $a-C$) вариантов КОФ.

2) Алмаз и графит. Основное отличие спектров *графита* ($\bar{E} \perp \bar{C}$) от *алмаза* – это наличие очень интенсивной полосы в области прозрачности и очень глубокого минимума при *длинноволновом крае собственного поглощения*

(ДВКСП) алмаза, а самый интенсивный пик при ~ 15.1 эВ больше на ~ 2.5 эВ (рис.3а).

$g-C$, $a-C$, $a-C:H$. Длинноволновый пик $a-C$ при ~ 1.4 эВ (ϵ_2 , R) меньше по энергии на ~ 3 эВ и интенсивнее, чем в $g-C$. Вклад свободных носителей есть только у $g-C$ при $E < 1$ эВ. Увеличение доли водорода ($15 \div 60\%$) в $a-C:H$ сдвигает одну полосу $a-C$ к большим (от ~ 1.4 до ~ 6.3 эВ) энергиям и вторую – к меньшим (от ~ 13.6 до ~ 11.3 эВ).

Графит, $g-C$ и $a-C$. Спектры графита ($\bar{E} \perp \bar{C}$) и $g-C$ весьма сходны по общей форме и положению обеих характерных интенсивных полос в областях ~ 4.8 , ~ 15.1 (графит) и ~ 5.0 , ~ 15.5 эВ ($g-C$), а у $a-C$, в отличие от них, длинноволновая полоса меньше на ~ 3 эВ и нет вклада свободных носителей заряда при $E < 1$ эВ.

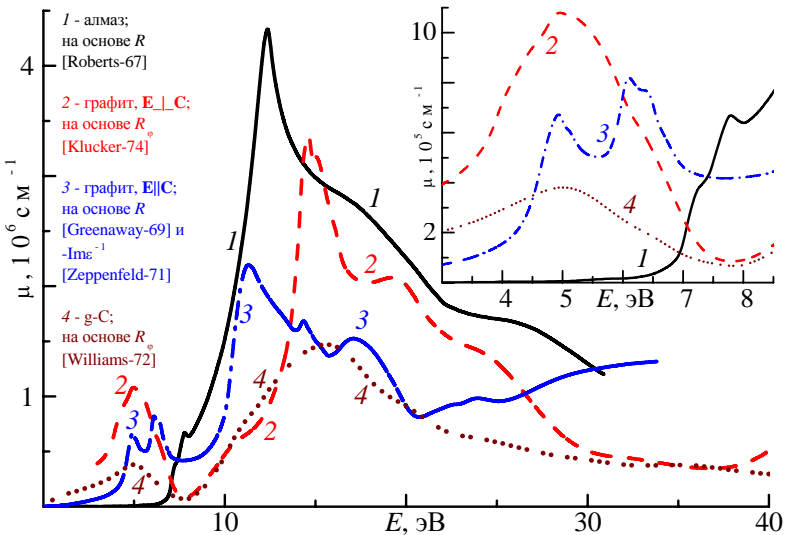


Рис.3а. Расчётные спектры μ трёх модификаций углерода: алмаз (№1, на основе R [3]), графит при $\bar{E} \perp \bar{C}$ (№2, на основе R_ϕ [6]) и $\bar{E} \parallel \bar{C}$ (№3, на основе R [10] и $-Im\epsilon^{-1}$ [7]) и стеклоуглерод $g-C$ (№4, на основе R_ϕ [12])

3) Интегральные спектры ϵ_2 трёх (алмаз), девяти (графит) и четырёх ($g-C$, $a-C$) вариантов КОФ разложили на элементарные компоненты. Вместо трёх-четырёх явно наблюдаемых структур интегральных спектров установили 12 или 13 (алмаз), 14–17 ($\bar{E} \perp \bar{C}$) и 11–15 ($\bar{E} \parallel \bar{C}$) (графит), 10 или 16 ($g-C$), 10 или 12 ($a-C$) полос переходов. Определили их основные важнейшие параметры – энергии и интенсивности. Различия в количестве установленных полос связаны с разной шириной изученной области энергии вариантов расчётов и различиями интегральных спектров.

Все установленные компоненты $\varepsilon_2(E)$ алмаза и графита обусловлены междузонными переходами или метастабильными экситонами, а для некристаллического углерода (g-C, a-C) – переходами между максимумами плотностей состояний или метастабильными экситонами. Несмотря на формальное сходство по энергии некоторых переходов разных фаз углерода их природа может быть разной, потому что они очень разные по величине энергии запрещенной зоны.

Графит и алмаз. Два самых интенсивных осциллятора графита при $\bar{E} \parallel \bar{C}$ (~10.5, ~11.8 эВ) и алмаза (~10.8, ~12.3 эВ) близки по энергии, а при $\bar{E} \perp \bar{C}$ (~12.7, ~13.5 эВ) смещены к большим энергиям на ~1–2 эВ (рис.3б).

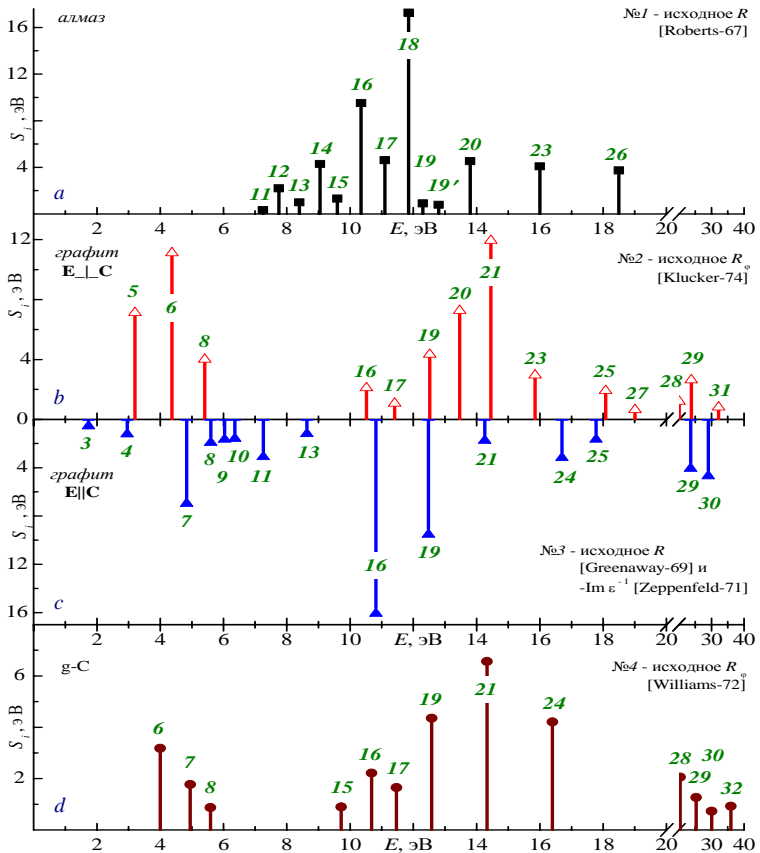


Рис.3б. Спектры площадей S_i полос разложения ε_2 алмаза (№1, на основе R [3]) (a), графита при $\bar{E} \perp \bar{C}$ (№2, на основе R_ϕ [6]) (b) и $\bar{E} \parallel \bar{C}$ (№3, на основе R [10] и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ [7]) (c) и стеклогуглерода g-C (№4, на основе R_ϕ [12]) (d); цифрами обозначены номера i осцилляторов

Другие компоненты *графита* ($\bar{E} \perp \bar{C}$, 10–20 эВ) и *алмаза* (7–20 эВ) по относительному распределению площадей полос формально сходны, но интенсивные осцилляторы *графита* при ~ 3.1 , ~ 4.2 , ~ 4.5 эВ расположены в области прозрачности *алмаза* и слабые при ~ 6.0 , ~ 7.3 , ~ 10.7 эВ – в области его ДВКСП.

Графит, g-C и a-C. Результаты разложения $\epsilon_2(E)$ у *графита* ($\bar{E} \perp \bar{C}$) и g-C по энергии компонент и общему относительному распределению их интенсивностей весьма близки, но интенсивности основных компонент *графита* существенно больше. В области очень слабых переходов *графита* и g-C (~ 7 –10 эВ) в спектрах a-C есть две интенсивные компоненты (~ 6.7 , ~ 9.6 эВ). При $E < 7$ эВ интенсивность полос в *графите* в несколько раз сильнее, чем у аналогов g-C и a-C. При $E > 10$ эВ самые интенсивные полосы–аналоги *графита* и g-C близки к a-C по энергии, но заметно различаются по интенсивности.

В **главе 7** рассмотрены результаты расчётов КОФ *пористого кремния* (PSi), его *матрицы* (o-Si) и *нанокластеров кремния* (nSi) и моделирования разложения $\epsilon_2(E)$ o-Si. 1) Для них всего определено 31 вариант, полученных с использованием экспериментальных и теоретических спектров: пяти ϵ (пористость $P=19\div 60\%$, электропроводимость p^+ -типа) и трёх ϵ ($57\div 77\%$, p -тип) в области 1.5–5 эВ [17] для PSi и o-Si (по 8 КОФ); одного R (70%, p -тип) (2–27 эВ) [18] для PSi (1 КОФ) и o-Si (2 КОФ) и одного $\epsilon_{теор}$ (0–20 эВ, Si₈₃) [19] для *нанокластера кремния* nSi (1 КОФ); *использовались и некоторые другие опытные* (R (70%, p -тип) в области 1–16 эВ (2 КОФ), ϵ (31, 57%, p^+ -тип; 54, 64%, p -тип) в области 1.5–4.5 эВ (8 КОФ)) и *теоретический спектры* ($\epsilon_{теор}$ (Si₆₀) в области 0–10 эВ (1 КОФ)) для *нанокластера кремния*.

2) Основное влияние пористости образцов PSi [17] обоих типов электропроводности (p - и p^+ -типов) на спектры *матрицы* o-Si всех вариантов КОФ состоит: 1) в сильном “синем” смещении ДВКСП и 2) исчезновении аналога длинноволнового максимума *объёмного кристаллического кремния* c-Si, по-видимому, при $P > 30\%$. Аналогично пористость повлияла на все эффективные спектры PSi.

Установлены очень большие различия спектров o-Si высокопористого образца PSi [18] ($P=70\%$, p -тип) и c-Si в области 0–20 эВ: 1) в области резкого спада интенсивности R и μ образцов c-Si (9–20 эВ) у спектров *матрицы* o-Si находится очень интенсивная, дублетная и широкая полоса, 2) очень интенсивная и дублетная полоса c-Si (5–8 эВ) у o-Si отсутствует, 3) заметное смещение ДВКСП o-Si в область больших энергий относительно c-Si (**рис.4а**). Теоретические спектры *нанокластеров кремния* nSi (Si₈₃) хорошо согласуются с нашими данными o-Si в области 2–6 эВ и, особенно, по положению ДВКСП. Это подтверждает предположения о проявлении квантовых размерных эффектов *матрицы* o-Si.

Спектры теоретических вариантов КОФ двух *нанокластеров* nSi (Si₆₀ и Si₈₃) сильно различаются по интенсивности и форме; например, ДВКСП Si₆₀ на

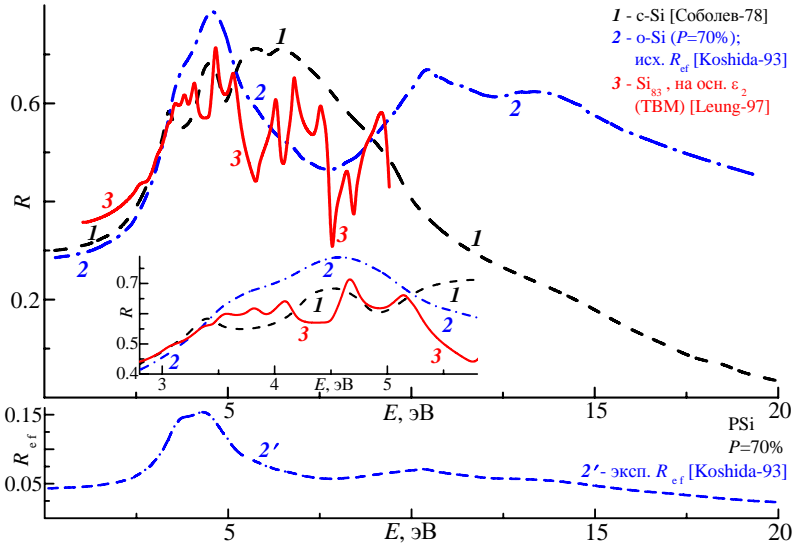


Рис.4а. Опытные спектры R образцов c-Si (№1 [1]) и PSi (№2', $P=70\%$, [18]), расчётные спектры матрицы o-Si (№2, $P=70\%$, на основе R_{ef} PSi [18]) и нанокластера, рассчитанного на основе теоретического ϵ_2 [19] (№3, Si_{83})

~ 1 эВ меньше, чем в c-Si, а в Si_{83} – при больших энергиях. Различие связано, видимо, с типом структурных моделей nSi и методами расчётов.

3) Анализ спектров отражения дополнительных возможных сред (a-Si, a-SiO_x, a-SiH_x) в PSi показал, что влияние этих сред на спектры PSi и o-Si, видимо, слабое.

4) Интегральные спектры ϵ_2 o-Si десяти вариантов КОФ разложены на элементарные компоненты. Вместо двух–трёх явно наблюдаемых структур интегральных спектров установили 6–9 (p^+ -тип) и 3, 7 или 16 (p -тип) компонент. Определены их основные параметры. Т.е. для o-Si впервые решена вторая фундаментальная задача спектроскопии. Количество компонент зависит от ширины изученной области энергии и от пористости.

С увеличением пористости образцов PSi [17] до 31% (p^+ -тип) аналоги самых интенсивных трёх компонент c-Si ($E_1 \sim 3.44$, $E_2 \sim 3.78$ и $E_3 \sim 4.25$ эВ) в o-Si почти неизменны по положению (± 0.04 эВ) относительно c-Si и их интенсивность убывает в ~ 2 раза, а при больших пористостях (до 60%) смещаются в область больших энергий до $\sim 0.1 \div 0.2$ эВ при дальнейшем спаде интенсивности (в ~ 1.5 –2 раза).

Аналоги c-Si ($E_{2,3}$) в o-Si образцов PSi [17] (p -тип) оказались смещёнными в область больших энергий на $\sim 0.10 \div 0.16$ эВ относительно c-Si и E_1 – в область меньших энергий на ~ 0.2 эВ. Их интенсивность в o-Si

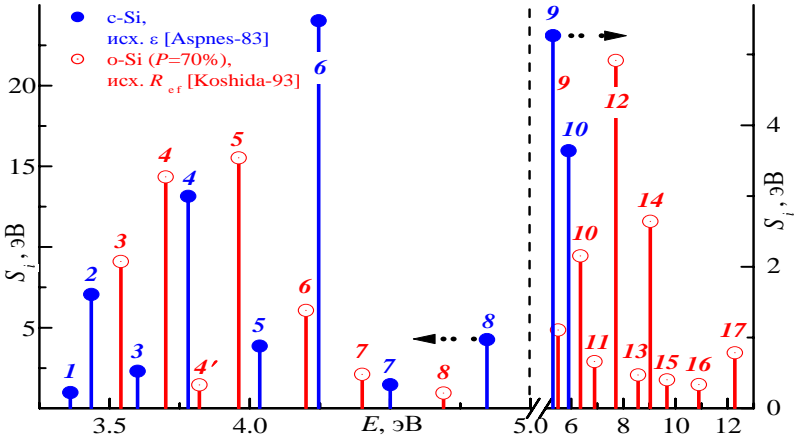


Рис.4б. Спектры площадей S_i полос разложения ϵ_2 образца c-Si (на основе ϵ [20]) и матрицы o-Si ($P=70\%$, на основе R_{ef} PSi [18]); цифрами обозначены номера i осцилляторов

уменьшилась ($E_{1,3}$) в ~ 2 раза при $P=57\div 77\%$ или возросла ($P=57\%$), не изменилась (66%) или уменьшилась (77%) в ~ 10 раз (E_2).

По сравнению с o-Si p^+ -типа (60%), интенсивность аналогов c-Si ($E_{1,2,3}$) в o-Si p -типа (57%) больше в ~ 2.2 (E_1), ~ 3.1 (E_2) и ~ 22 раза (E_3); при этом, компонента E_2 (а не E_3) является самой интенсивной (сильнее в ~ 1.2 раза, чем в c-Si).

Переход от c-Si к o-Si при большой пористости образцов PSi [18] ($P=70\%$, p -тип) привёл к уменьшению в ~ 11 (E_3) или увеличению в ~ 1.2 –2 раза ($E_{1,2}$) интенсивностей аналогов c-Si ($E_{1,2,3}$) (рис.4б). Другие два аналога c-Si (при ~ 3.6 и ~ 4.0 эВ) в o-Si сильно (в ~ 4 раза) возрастают по интенсивности. Естественно предположить, что основные различия спектров компонент c-Si и o-Si связаны с квантовыми размерными эффектами.

В заключении коротко суммированы выводы глав основного содержания.

В приложении размещены таблицы энергий максимумов спектров (прил.№№3–6), некоторые таблицы и рисунки в их полном варианте (в основном тексте они имеют сокращённый вид; прил.№№1,4), более подробные сведения о методах моделирования (прил. №2) и некоторые общие таблицы (прил.№7).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые решена первая фундаментальная задача спектроскопии алмаза, графита, стеклоглерода (g-C), аморфного углерода (a-C, a-C:H), пористого кремния PSi и его матрицы o-Si: определены наиболее полные комплексы спектров оптических функций (КОФ) в широкой области энергии собственного поглощения. Всего определено 59 вариантов, полученных на

основе экспериментальных и теоретических спектров: трёх R в области 5.5–(24÷31) эВ для алмаза (3 КОФ); одного R (0.006–0.13 эВ) и трёх R , двух $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и двух $\epsilon_{\text{теор}}$ ((0÷3)–(26÷40) эВ) для графита при $\bar{E} \perp \bar{C}$ (7 КОФ); одного R (2–10.5 эВ) и одного R , двух $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и двух $\epsilon_{\text{теор}}$ ((0÷6)–(30÷40) эВ) для графита при $\bar{E} \parallel \bar{C}$ (6 КОФ); одного R (0.006–0.13 эВ) и двух R (0–(26÷82) эВ) для g–C (2 КОФ); одного k и двух $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ ((0÷0.5)–(60÷80) эВ) для a–C (3 КОФ); одного ϵ (1.4–5 эВ) и шести $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ ((0÷0.5)–(60÷80) эВ) для a–C:H (7 КОФ); семи ϵ (пористость $P=19\div60\%$, электропроводимость p^+ -типа) и пяти ϵ (54÷77%, p -тип) (1.5–5 эВ) для PSi и o–Si (по 12 КОФ); двух R (70%, p -тип) ((1÷2)–(16÷27) эВ) для PSi (2 КОФ) и o–Si (3 КОФ) и двух $\epsilon_{\text{теор}}$ (0–(10÷20) эВ) для нанокластеров кремния nSi (2 КОФ).

2) Варианты КОФ сопоставлены для каждого материала и между ними для пяти углеродных фаз. Определены интенсивности и энергии максимумов их спектров, энергии пиков полос объёмных E_{pv} и поверхностных E_{ps} плазмонов. Величины спектров $\mu(E)$ самых интенсивных полос превышают $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$.

Различия спектров всех КОФ связаны, в основном, с качеством поверхности образцов, методами измерения и обработки полученных результатов. Наибольшие их различия: проявились по интенсивности (13–20 эВ, алмаз); структурности и интенсивности аналогов (12–25 эВ, графит, $\bar{E} \perp \bar{C}$), причём, в спектрах КОФ на основе $-\text{Im}\epsilon^{-1}$, в отличие от оптических КОФ (по R), есть дополнительная интенсивная полоса при ~ 14 эВ; при $\bar{E} \parallel \bar{C}$ спектры КОФ на основе $R(E)$, в отличие от трёх КОФ (по $-\text{Im}\epsilon^{-1}$), в области 0–14 эВ сильно занижены по интенсивности; спектры g–C (и a–C) двух КОФ мало различаются по форме.

Энергии плазмонов алмаза определены точнее, чем известно из опытных EELS–данных и меньше их на $\sim 1\text{--}3$ эВ; для графита полученные энергии плазмонов хорошо согласуются с известными опытными; энергии $(\pi+\sigma)$ –плазмонов у g–C на ~ 1 эВ меньше, чем в a–C, которые меньше известных опытных значений на $\sim 2\text{--}4$ эВ.

3) Заметные отличия теоретических спектров $\epsilon_2(E)$ алмаза и графита от установленных нами данных обусловлены, в основном, некорректным теоретическим расчётом вероятностей переходов. Очень большие расхождения между спектрами матрицы o–Si пористого кремния PSi и объёмного кремния s–Si в области 5–20 эВ и согласие теоретических спектров ϵ_2 нанокластеров кремния с нашими расчётными при $E < 6$ эВ свидетельствует о проявлении в o–Si квантовых размерных эффектов.

4) Впервые интегральные спектры $\epsilon_2(E)$ алмаза, графита, g–C, a–C, a–C:H и o–Si разложены на элементарные компоненты. Вместо двух–трёх максимумов $\epsilon_2(E)$ установлено в несколько раз больше компонент (количество которых зависит от использованной ширины области энергий, различий интегральных спектров и параметров образцов): 12 или 13 (алмаз), 14–17 ($\bar{E} \perp \bar{C}$) и 11–15

($\bar{E} \parallel \bar{C}$) (*графит*), 10 или 16 (g–C), 10 или 12 (a–C), 10–13 (a–C:H), 6–9 (p⁺–тип) и 3, 7 или 16 (p–тип) (o–Si). Определены их важнейшие параметры – энергии и интенсивности (решена вторая фундаментальная задача спектроскопии данных материалов).

5) Все установленные компоненты $\epsilon_2(E)$ алмаза, *графита* и o–Si обусловлены междузонными переходами или метастабильными экситонами и для g–C, a–C, a–C:H – переходами между максимумами плотностей состояний или метастабильными экситонами. Варианты разложения сопоставлены друг с другом. Между ними установлены аналоги по энергии. При этом, общее относительное распределение интенсивности компонент различается слабо, а наибольшие различия некоторых из них, в основном, имеются по интенсивности. Сходство некоторых компонент разложения разных фаз углерода по энергии является формальным. Основные различия спектров компонент c–Si и o–Si связаны, видимо, с квантовыми размерными эффектами.

6) Предложена природа 12–ти (алмаз, 7–24 эВ), 20–ти ($\bar{E} \perp \bar{C}$) и 16–ти ($\bar{E} \parallel \bar{C}$) (*графит*, 4–35 эВ) полос осцилляторов с использованием известных схем пяти теоретических зон, рассчитанных методами OPW, NEPP, HRG FP, FPLMTO и DVMLCAO. Согласно многим схемам зон природа отдельных полос переходов может быть разной, что обусловлено отличием дисперсии зон разных теоретических моделей.

7) Полученные результаты представляют принципиально новую обширную информацию для существенно более глубокого обсуждения электронной структуры алмаза, *графита*, аморфного углерода (g–C, a–C, a–C:H) и нанокристаллов кремния и выполнения новых более корректных теоретических расчётов зон, экситонов и оптических спектров.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев В. В., Немошкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела. Электронная структура полупроводников. – Киев: Наукова думка, 1988. – 423 с.
2. Philipp H.R., Taft E.A. Kramers–Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond// Phys. Rev. A. – 1964. – V. 136. – N 5. – P. 1445–1448.
3. Roberts R.A. Walker W.C. Optical Study of the Electronic Structure of Diamond// Phys. Rev. – 1967. – V. 161. – N 3. – P. 730–735.
4. Hemstreet L.A., Fong J.C.Y., Cohen M.L. Calculation band structure and Optical constants of diamond using nonlocal–pseudopotential method// Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – N 6. – P.2054–2063.
5. Taft E.A., Philipp H.R. Optical properties of graphite// Phys. Rev. A. – 1965. – V. 138. – N 1. – P. 197–202.
6. Klucker R., Skibowski M., Steinmann W. Anisotropy in the optical transitions from the π and σ valence bands of graphite// Phys. stat. sol. (b). – 1974. – V. 65. – P. 703–710.

7. Zeppenfeld K. Nichtsenkrechte interbandübergänge in graphit durch unelastische elektronenstreuung// *Z. Phys.* – 1971. – V. 243. – P. 229–243.
8. Venghaus H. Redetermination of the dielectric function of graphite// *Phys. stat. sol. (b).* – 1975. – V. 71. – P. 609–614.
9. Ahuja R., Auluck S., Willis J.M., Alouani M. Optical properties of graphite from first–principles calculations// *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – N 8. – P. 4999–5005.
10. Greenaway D.L., Harbeke G., Bassani F., Tossati E. Anisotropy of the optical constants and the band structure of graphite// *Phys. Rev.* – 1969. – V. 178. – N 3. – P. 1340–1348.
11. Willis R.F., Fitton B., Painter G.S. Secondary–electron emission spectroscopy and the observation of high–energy excited states in graphite: theory and experiment// *Phys. Rev. B.* – 1974. – V. 9. – N 4. – P. 1926–1937.
12. Williams M.W., Arakawa E.T. Optical properties of glassy carbon from 0 to 82 eV// *J. Appl. Phys.* – 1972. – V. 43. – N 8. – P. 3460–3463.
13. Arakawa E.T., Dolfini S.M., Ashley J.C., Williams M.W. Arc–evaporated carbon films: Optical properties and electron mean free paths// *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – N 12. – P. 8097–8101.
14. Xiong F., Wang Y.Y., Chang R.P.H. Complex dielectric function of amorphous diamond films deposited by pulsed–excimer–laser ablation of graphite// *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – N 11. – P. 8016–8023.
15. Curro` G., Neri F., Mondio G., Compagnini G., Foti G. Optical constants of hydrogenated amorphous carbon in range 0–100 eV// *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – N 12. – P. 8411–8417.
16. Fink J., Müller–Heinzerling Th., Pflüger J., Scheerer B., Dischler B., Koidl D., Bubenzer A., Sah R.E. Investigation of hydrocarbon–plasma–generated carbon films by electron–energy–loss spectroscopy// *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 30. – N 8. – P. 4713–4718.
17. Ferriou F., Halimaoui A., Bensahel D. Optical characterization of porous silicon layers by spectrometric ellipsometry in the 1.5–5 eV range// *Solid State Commun.* – 1992. – V. 84. N 3. – P. 293–296.
18. Koshida N., Koyama H., Suda Y., Yamamoto Y., Araki M., Saito T., Sato K., Sata N., Shin S. Optical characterization of porous silicon by synchrotron radiation reflectance spectra analyses// *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63. – N 20 – P. 2774–2776.
19. Leung K., Whaley K.B. Electron–hole interactions in silicon nanocrystals// *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – N 12. – P. 7455–7468.
20. Aspnes D.E., Studna A.A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV// *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27. – N 2. – P. 985–1009.

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

1. Соболев В. В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Тонкая структура диэлектрической проницаемости алмаза// *ФТП.* – 2000. – Т. 34. N 8. – С. 940–946.

2. Соболев В. В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Спектры оптических функций и переходов алмаза// Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т. 88. N 2. – С. 255–259.
3. Соболев В. В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Силы осцилляторов и энергии переходов алмаза// Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т. 88. N 6. – С. 970–974.
4. Соболев В. В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Структура и природа оптических переходов алмаза// Журн. прикл. спектр. – 2000. – Т. 67. N 3. – С. 355–358.
5. Соболев В. В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Спектры характеристических потерь алмаза// ФТТ. – 2000. – Т. 42. N 4. – С. 632–636.
6. Соболев В.Вал., Тимонов А.П., Соболев В. В. Оптические спектры матрицы пористого кремния// Журн. прикл. спектр. – 2003. – Т. 70. N 3. – С. 385–391.
7. Соболев В. Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. Влияние пористости на оптические спектры пористого кремния// Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2002. N 4. – С. 70–74.
8. Соболев В. Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. Зависимость диэлектрической проницаемости пористого кремния от параметра пористости// Конденсированные среды и межфазные границы. – 2002. Т. 4. N 2. – С. 150–153.
9. Соболев В. Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. Оптические спектры пористого кремния// Неорганические материалы. – 2003. Т. 39. N 4. – С. 313–316.
10. Соболев В. Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. Оптические свойства и электронная структура пористого кремния в области 0–20 эВ: Материалы совещания. "Нанопотоника" – Н. Новгород: ИФМ РАН, 2000. – С. 196–199.
11. Соболев В. Вал., Тимонов А. П., Соболев В. В. Квантовые размерные эффекты в пористом кремнии: Труды 7-го междунар. симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ОДРО–2004, Сочи, 2004. – Ростов–на–Дону: изд–во Ростовского гос. пед. ун–та, 2004. – С. 213–216.
12. Соболев В. Вал., Тимонов А. П., Соболев В. В. Диэлектрическая проницаемость пористого кремния в области 3–5 эВ: Труды междунар. конф. "Физико–химические процессы в неорганических материалах (ФХП–9)". – Кемерово: КемГУ, 2004. – Т. 1. С. 445–447.
13. Соболев В. Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. Электронная структура стеклообразного углерода и графита: Труды междунар. конф. "Физические процессы в неупорядоченных полупроводниковых структурах". – Ульяновск: УлГУ, 1999. – С. 80.
14. Соболев В. Вал., Тимонов А. П., Соболев В. В. Влияние пористости на проявление квантовых размерных эффектов в пористом кремнии: Труды междунар. конф. "Оптика, оптоэлектроника и технологии". – Ульяновск: УлГУ, 2001. – С. 115–116.
15. Соболев В.В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Квантовые размерные эффекты пористого кремния: Труды III междунар. конф. "Аморфные и

- микрористаллические полупроводники". – С.–Петербург: ФТИ РАН, изд–во СПбГПУ, 2002. – С. 160.
16. Соболев В. В., Тимонов А. П., Соболев В. Вал.// Квантовые размерные эффекты пористого кремния: Труды междунар. конф. "Оптика, оптоэлектроника и технологии". – Ульяновск: УлГУ, 2002. – С. 136.
 17. Соболев В. Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В. Тонкая структура диэлектрической проницаемости алмаза: Тез. докл. 4 Рос. Унив.–акад. н.–практ. конференции. – Ижевск: УдГУ, 1999. – Т.7. – С. 133–134.
 18. Тимонов А.П., Соболев В. Вал., Соболев В.В. Тонкая структура диэлектрической проницаемости алмаза: Тез. докл. XIII Урал. междунар. зимней школы. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 1999. – С. 41–42.
 19. Тимонов А.П., Шестаков А.Н., Соболев В. Вал., Соболев В.В. Электронная структура графита и серого олова: Тез. докл. XIII Урал. междунар. зимней школы. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 1999. – С. 52.
 20. Соболев В. Вал., Тимонов А.П. Оптические переходы графита и серого олова: Тез. докл. Всероссийской научной конф. "Физика полупроводников и полуметаллов". – С.–Петербург, изд–во РГПУ им. Герцена, 2002. – С. 196.
 21. Соболев В.В., Тимонов А.П., Соболев В. Вал. Фундаментальные спектры аморфного углерода: Тез. докл. II междунар. конф. "Аморфные и микрористаллические полупроводники". – С.–Петербург: ФТИ РАН, изд–во СПбГТУ, 2000. – С. 9.
 22. Тимонов А.П. Оптические спектры трёх фаз углерода: Тез. докл. III междунар. н.–технической конф. "Фундаментальные и прикладные проблемы физики". – Саранск: Мордов. гос. пед. ин–т, 2001. – С. 99.
 23. Тимонов А.П. Оптические спектры трёх фаз углерода: Тез. докл. 5 Рос. Унив.–акад. н.–практ. конференции. – Ижевск: УдГУ, 2001. – Т.9. – С. 78–79.
 24. Тимонов А.П., Соболев В. Вал., Соболев В.В. Оптические свойства поликристаллов Si и Ge: Тез. докл. II междунар. конф. "Аморфные и микрористаллические полупроводники". – С.–Петербург: ФТИ РАН, изд–во СПбГТУ, 2000. – С. 107.
 25. Соболев В.В., Тимонов А.П., Соболев В. Вал. Оптические свойства пористого кремния: Тез. докл. II междунар. конф. "Аморфные и микрористаллические полупроводники". – С.–Петербург: ФТИ РАН, изд–во СПбГТУ, 2000. – С. 91.

Подписано в печать 27.04.2005 г.

Печать ризографическая.

Отпечатано на ризографе ООО "Управление проектами"

г. Ижевск, ул. Коммунаров, 200.

Тираж 100 экз.