

Антонов Егор Александрович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ГРАФИТА,
АЛМАЗА, СУЛЬФИДА СВИНЦА ПО
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМ ПОТЕРЯМ ЭЛЕКТРОНОВ**

01.04.01 – "Приборы и методы экспериментальной физики"

01.04.07 – "Физика конденсированного состояния"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Ижевск-2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Удмуртский государственный университет".

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

Научный консультант: доктор физико–математических наук
Соболев Валентин Валентинович

Официальные оппоненты: доктор физико–математических наук, профессор
Огородников Игорь Николаевич
кандидат физико–математических наук, доцент
Митрохин Юрий Степанович

Ведущая организация: Институт прикладной механики УрО РАН

Защита диссертации состоится "27" января 2012 г. в 15.00 в ауд. 2 четвертого корпуса на заседании диссертационного совета ДМ 212.275.03 в Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, Ижевск, ул. Университетская, 1.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 426034, Удмуртская республика, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета.

Автореферат разослан "20" декабря 2011 г.

Автореферат размещен на официальном сайте Минобрнауки РФ <http://www.mon.gov.ru> и УдГУ http://v4.udsu.ru/science/avtoref_2011_03 "12" декабря 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДМ 212.275.03

к.ф.-м.н., доцент

Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Электронная структура составляет одну из наиболее фундаментальных проблем физики конденсированных сред. Знание параметров энергетических уровней, особенностей их расположения в зоне Бриллюэна (ЗБ) и спектров оптических переходов между ними позволяет с самых общих позиций понять известные физико-химические свойства, предсказать вероятные характеристики веществ и приборов на их основе.

Переходы из валентных зон в зоны проводимости возбуждаются светом или потоком быстрых электронов в виде поперечных или продольных компонент полос, соответственно [1–3]. При этом наиболее полную информацию об электронной структуре кристалла содержит комплекс спектров оптических функций: диэлектрической проницаемости ε ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$), коэффициентов поглощения α и отражения R , показателей преломления n и поглощения k , функции $1/\varepsilon$ (в том числе $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ — функции характеристических объемных потерь энергии электронов) и многих других функций [1]. В широкой области энергии экспериментально измеряют только функции $R(E)$ и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ с помощью методик, использующих в качестве источников возбуждения свет и поток быстрых электронов, соответственно. Все остальные (всего более десятка!) функции моделируются, применяя компьютерные пакеты программ. Этим решается первая фундаментальная задача оптической спектроскопии. Вторая фундаментальная задача оптической спектроскопии заключается в определении параметров полос переходов: 1) энергии максимумов E_i , 2) полуширины H_i , 3) площади S_i и силы осцилляторов f_i и 4) количество полос переходов с заметной интенсивностью.

При оптическом возбуждении информация о непрямых переходах в области непрозрачности кристалла полностью теряется благодаря их ничтож-

ной интенсивности, а измеряемый спектр отражения $R(E)$ и спектры всех остальных оптических функций, моделируемые на его основе, содержат информацию только о прямых переходах.

В отличие от поперечных не прямых переходов, возбуждаемых светом, продольные не прямые переходы, возбуждаемые потоком быстрых электронов, по интенсивности мало отличаются от прямых продольных переходов. Естественно, они хорошо регистрируются в спектрах $-\text{Im}[\varepsilon(\mathbf{q}, E)]^{-1}$, где \mathbf{q} — часть волнового вектора потока быстрых электронов, переданного валентным электронам кристалла. Такие спектры можно экспериментально регистрировать для точек различных направлений ЗБ от прямых переходов с $|\mathbf{q}| \simeq 0$ до очень "косых" переходов с большими значениями $|\mathbf{q}|$. Электронную структуру кристаллов обычно расшифровывают, анализируя энергии максимумов полос переходов. Эти полосы наиболее интенсивны в случае параллельности обеих зон в одном и том же интервале объема зоны Бриллюэна (для прямых переходов) или в разных областях зоны Бриллюэна (для не прямых переходов при возбуждении валентных электронов потоком быстрых электронов в характеристических потерях). В общем случае зоны проводимости, как и зоны валентные, имеют заметную дисперсию в k -пространстве. Поэтому пары зон, связанные с интенсивными переходами, вызывающими проявление структур поглощения, отражения или диэлектрической проницаемости, наблюдаются в ограниченном объеме зоны Бриллюэна, а заметная часть ЗБ ими не охватывается, но может проявляться в не прямых продольных переходах и предоставляет принципиально новую информацию об электронной структуре кристалла.

Экспериментальные спектры потерь энергии электронов $-\text{Im}[\varepsilon(\mathbf{q}, E)]^{-1}$ известны только для графита [4, 5], нитрида бора [5], сернистого свинца [6] и алмаза [7], а из дюжины спектров оптических функций модельно рассчитаны спектры только ε_2 для графита и сернистого свинца.

Цель настоящей работы: 1) решить две фундаментальные задачи спектроскопии не прямых продольных переходов кристаллов графита, сернистого свинца и алмаза в широкой области энергии, т.е. смоделировать комплексы спектров оптических функций не прямых продольных переходов для различных значений переданного волнового вектора потока быстрых электронов трех различных соединений, определить основные параметры полос $\varepsilon_2(E)$ (энергии максимумов и интенсивности), 2) на примере графита применить полученные модельные данные для зондирования его энергетических зон.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Освоение пакетов компьютерных программ моделирования комплексов спектров оптических функций (около десятка).
2. Расчеты комплексов оптических функций и параметров полос переходов.
3. Исследования зависимостей комплексов спектров оптических функций от значений переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ для различных направлений ЗБ трех кристаллов.
4. Определение основных параметров спектров $\varepsilon_2(E, \mathbf{q})$ для различных направлений ЗБ и значений $|\mathbf{q}|$ трех кристаллов.
5. Применение полученных данных с попыткой зондирования энергетических зон графита новым методом.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполненной диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Впервые решена первая фундаментальная задача спектроскопии для различных значений переданного волнового вектора для графита, сер-

нистого свинца и алмаза, т.е. получены их наиболее полные комплексы спектров продольных оптических фундаментальных функций в широкой области энергии 0–40 эВ для графита и сернистого свинца и 0–55 эВ для алмаза.

2. Впервые решена вторая фундаментальная задача спектроскопии для различных значений переданного волнового вектора для графита, сернистого свинца и алмаза, т.е. определены энергии максимумов и интенсивности продольных полос переходов для различных направлений ЗБ и значений переданных волновых векторов потока быстрых электронов.
3. На примере графита предложена модель зондирования зон проводимости графита с использованием схемы смещения зон на величину переданного волнового вектора потока быстрых электронов.

Научная и практическая значимость

1. Полученные результаты впервые предоставляют полную и детальную информацию о структуре и параметрах непрямых продольных переходов трех классических модельных кристаллов (графит, алмаз, сернистый свинец) в широкой области энергии.
2. Предложен новый метод зондирования энергетических зон, дополнительный к хорошо известному методу в случае возбуждения междозонных переходов светом, примененный на примере графита.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метод определения спектров комплексов продольных оптических фундаментальных функций для различных значений переданного волнового вектора потока быстрых электронов.

2. Беспараметрический метод разложения продольной диэлектрической проницаемости на элементарные компоненты для различных значений переданного волнового вектора потока быстрых электронов.
3. Большие зависимости спектров комплексов продольных оптических функций и параметров продольных полос переходов от значений переданного волнового вектора потока быстрых электронов, направлений ЗБ и природы кристаллов.

Личный вклад автора

Автор выполнил расчеты спектров комплексов оптических функций и провел моделирование разложений интегральных спектров диэлектрической проницаемости на элементарные продольные компоненты полос переходов.

Постановка темы, цели и задач, подбор литературных данных, обсуждение и анализ полученных результатов выполнены совместно с Соболевым В.В. и Соболевым В.Вал.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертационной работы обсуждались и докладывались на 11, 12, 13 Международных конференциях "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии", Ульяновск, 2009–2011 г., VII Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", Санкт-Петербург, 2010 г., IX Всероссийской конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем", Ижевск, 2010 г., VIII Национальной конференции "РСНЭ-НБИК", Москва, 2011.

Публикации

Общее число публикаций — 12. Из них 4 статьи в рецензируемых журналах, 8 публикаций в материалах научно-технических конференций. Список работ приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка цитируемой литературы. Она включает 275 страниц машинописного текста, 127 рисунков, 74 таблицы и библиографию из 60 наименований.

Основное содержание диссертационной работы

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

В первой главе обсуждаются литературные экспериментальные и теоретические спектроскопические данные и данные по моделированию (расчету) электронной структуры графита, алмаза и сернистого свинца. Приведены некоторые общие характеристики материалов. Поставлены цели и задачи.

Во второй главе коротко рассмотрены фундаментальные оптические функции и примененные нами методы моделирования оптических функций.

Наиболее полный *комплекс спектров фундаментальных оптических функций* составляют: коэффициенты отражения R и поглощения α ; реальная ε_1 и мнимая ε_2 части диэлектрической проницаемости ε ; показатели преломления n и поглощения k ; фаза отраженного света θ ; оптическая проводимость σ ; функции объемных $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и поверхностных $-\text{Im} (1 + \varepsilon)^{-1}$ характеристических потерь энергии электронов; функция $\varepsilon_2 E^2$, равная связанной плотности состояний с точностью до постоянного множителя и при постоянстве силы осциллятора; $n_{eff}(E_0)$ — эффективное число валентных электронов, участвующих в переходах до данной энергии E_0 ; $\varepsilon_{eff}(E_0)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость. Если известны и реальная, и мнимая части одной из комплексных функций $\tilde{\varepsilon}$, \tilde{n} , \tilde{r} , $\tilde{\varepsilon}^{-1}$ или $(1 + \tilde{\varepsilon})^{-1}$

(т.е. ε_1 и ε_2 , n и k , R и θ , $\operatorname{Re}\tilde{\varepsilon}^{-1}$ и $\operatorname{Im}\tilde{\varepsilon}^{-1}$ или $\operatorname{Re}(1+\tilde{\varepsilon})^{-1}$ и $\operatorname{Im}(1+\tilde{\varepsilon})^{-1}$), 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 α и σ). Эти формулы просты в наиболее распространенном 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 фундаментальной задачи спектроскопии применены наиболее общепринятые методы, которые основаны на использовании опытных спектров $-\operatorname{Im}\varepsilon^{-1}$ в широкой области энергии собственного поглощения. Для расчета спектров комплексов оптических функций использованы известные соотношения Крамерса–Кронига [1].

Вторую фундаментальную задачу спектроскопии решали однозначно без использования подгоночных параметров с помощью моделирования разложения $\varepsilon_2(E)$ на элементарные компоненты методом объединенных 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:

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

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 — полуширина полосы.

На диаграмме с абсциссой $[\varepsilon_1(E) - 1]$ и ординатой $\varepsilon_2(E)$ изолированная полоса поглощения, связанная с одноосцилляторным переходом соответствует окружности, параметры которой однозначно определяют параметры поло-

сы перехода. Из-за перекрытия полос, опытная кривая $\varepsilon_2(E)$ является интегральной. Поэтому на объединенной диаграмме Арганда материала такое перекрытие полос приводит к перекрытию соответствующих им окружностей. В этом случае, на объединенной 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. Беспараметрическое разложение происходит последовательно, начиная с самой интенсивной.

Использованные компьютерные программы созданы сотрудниками отдела спектроскопии твердых тел УНИ ЭЕ ФГБОУ ВПО "Удмуртский государственный университет" и неоднократно применялись и проверялись.

Главы 3–5 посвящены результатам расчетов спектров комплексов оптических функций для трех кристаллов в широкой области энергии для широкого интервала значений переданного волнового вектора в различных направлениях ЗБ и разложению $\varepsilon_2(E)$ на компоненты. В них также с помощью модели смещенных зон проведен анализ энергетических зон на примере графита. Последовательно и подробно рассмотрены полученные данные расчетов комплексов оптических функций и разложений $\varepsilon_2(E)$, их сравнение для различных значений переданного волнового вектора для нескольких направлений ЗБ. В конце каждой главы приведен краткий вывод.

В главе 3 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров графита. 1) На основе экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ [5] в области 0–40 эВ для двух направлений ЗБ ($\Gamma - P$, $\Gamma - Q$) и четырех значений переданного волнового вектора ($|\mathbf{q}|=0, 0.375, 0.625, 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) рассчитали (смоделировали) восемь вариантов комплексов оптических функций.

Коэффициент поглощения продольных переходов $\alpha(E)$ больше $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о собственной природе всех структур спектров (Рис. 1).

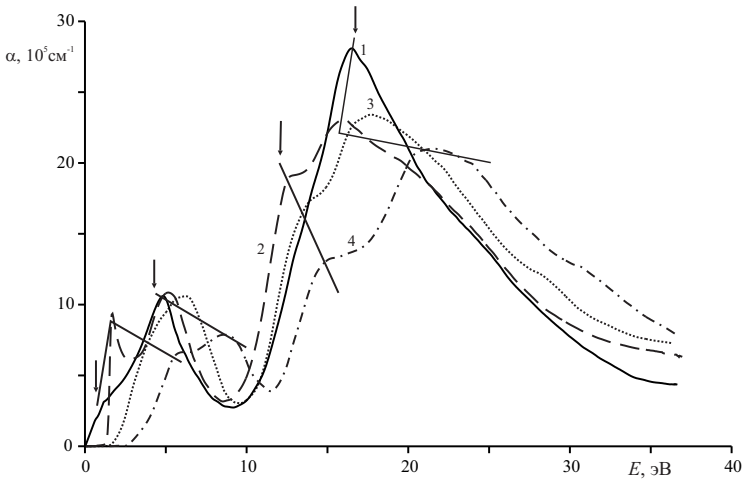


Рис. 1. Расчетные спектры α графита (на основе $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ [5]) для направления ЗБ $\Gamma - P$ и четырех значений переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|=0$ (1), 0.375 (2), 0.625 (3), 1.0 \AA^{-1} (4)

В спектре $\alpha(E)$ для $|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается дублетная структура в области $0-5$ эВ с максимумами при 1.2 и 4.5 эВ. С увеличением $|\mathbf{q}|$ происходит смещение обеих структур в область больших энергий на $\Delta E \approx 0.5$ и 0.8 эВ для $|\mathbf{q}|=0.375 \text{ \AA}^{-1}$, 3.6 и 1.7 эВ для $|\mathbf{q}|=0.625 \text{ \AA}^{-1}$, 4.9 и 4.2 эВ для $|\mathbf{q}|=1 \text{ \AA}^{-1}$, соответственно. Самая интенсивная структура в спектре α для $|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$ проявляется при 17.3 эВ и с увеличением $|\mathbf{q}|$ происходит ее смещение в область меньших энергий и проявление в виде дублетной полосы с максимумами при энергиях 12.9 и 16.2 эВ для $|\mathbf{q}|=0.375 \text{ \AA}^{-1}$. С дальнейшим увеличением $|\mathbf{q}|$ эти полосы смещаются на $\Delta E \approx 1.3$ и 1.5 эВ ($|\mathbf{q}|=0.625 \text{ \AA}^{-1}$); 2.4 и 5.3 эВ ($|\mathbf{q}|=1 \text{ \AA}^{-1}$). Аналогичная ситуация наблюдается и в спектрах других оптических функций.

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ для двух направлений ЗБ и четырех значений переданного волнового вектора комплексов оптических функций разложили на элементарные компоненты (Рис. 2). Вместо 3-7 структур

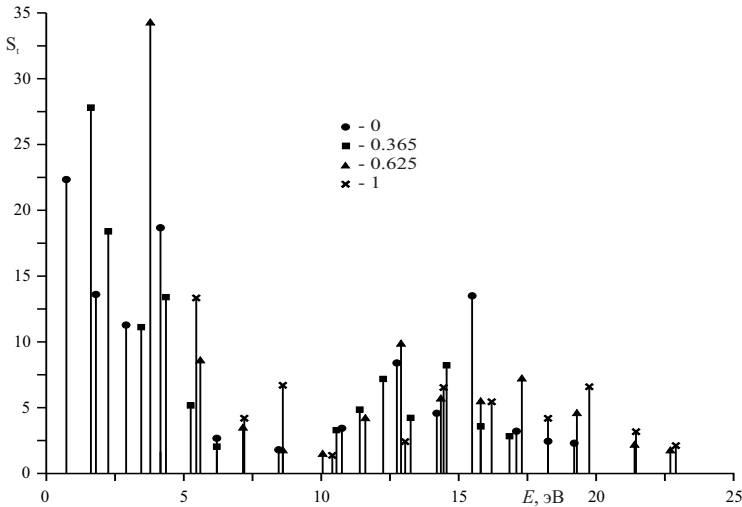


Рис. 2. Площади полос разложений интегральных спектров ε_2 графита, для направления ЗБ $\Gamma-P$ для четырех значений переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$

в интегральных спектрах ε_2 установили 14–20 полос переходов для направления $\Gamma-P$ и разных $|\mathbf{q}|$, т.е. в $\sim 3-5$ раз больше и 4–6 структур интегральных спектров ε_2 для направления $\Gamma-Q$ и разных $|\mathbf{q}|$ — 11–17 полос переходов, т.е. в ~ 3 раза больше. Определили их важнейшие параметры — энергии и интенсивности. Энергии максимумов полос переходов зависят от переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ и имеют различную локализацию переходов в точках ЗБ (Табл. 1). Остальные выделенные полосы переходов лишь в несколько раз превышают погрешности.

3) Общепринято, что наиболее интенсивные максимумы полос получают в случае параллельности пар зон, между которыми происходят переходы. На основе этого метода были оценены энергии и локализации возможных интегральных полос переходов в теоретически рассчитанных зонах графита [8] для направлений $\Gamma-P$ (Рис. 3) и $\Gamma-Q$. При этом для большей наглядности

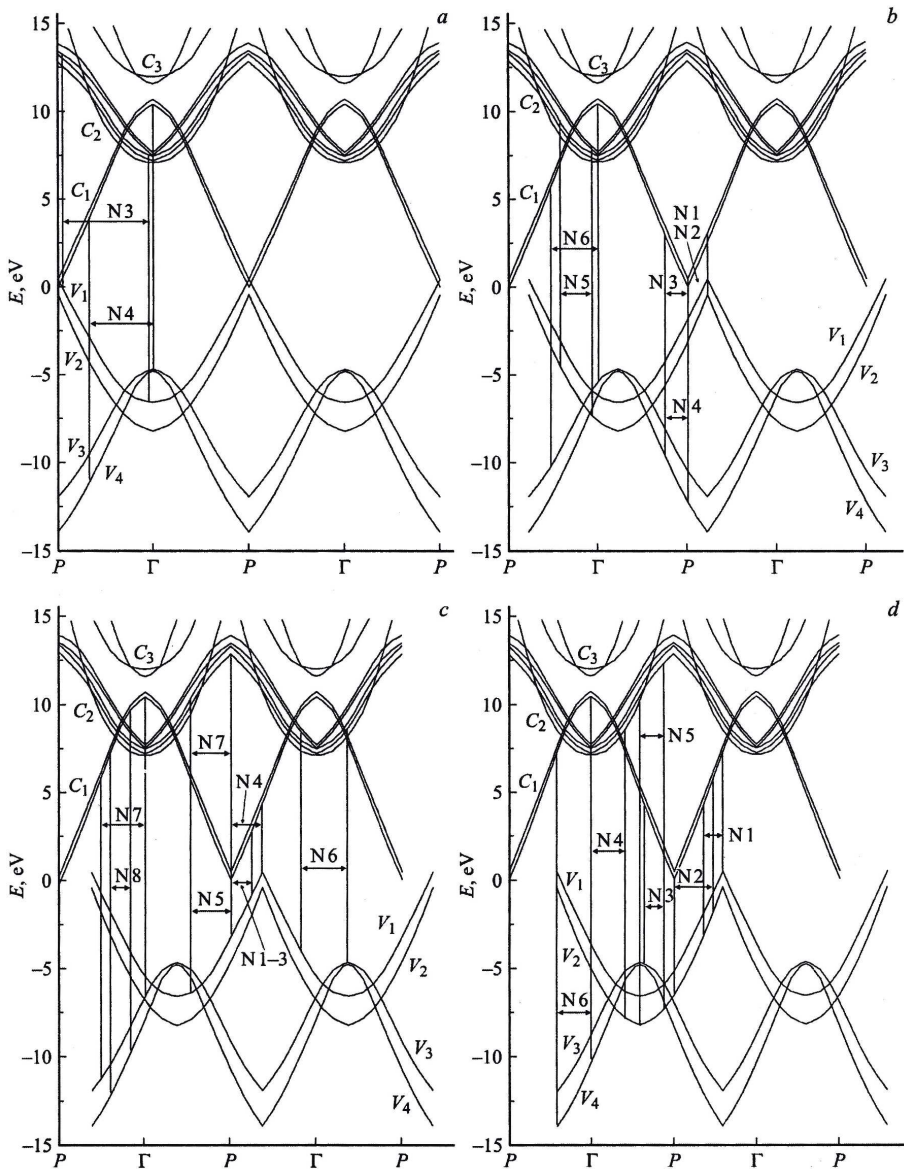


Рис. 3. Схемы зон графита в точках $\Gamma - P$ для $|q|=0$ (a) [8] и смещенных зон на $|q|=0.375$ (b), 0.625 (c), 1.0 \AA^{-1} (d)

Таблица 1. Энергии (эВ) максимумов наиболее интенсивных полос N_i разложений $\varepsilon_2(E)$ графита для четырех $|\mathbf{q}|$

N_i	Направления в ЗБ							
	$\Gamma - P$				$\Gamma - Q$			
$ \mathbf{q} , \text{\AA}^{-1}$	0	0.375	0.625	1.0	0	0.375	0.625	1.0
1	0.7	1.62	3.8	5.5	1.4	1.8	3.6	5.3
2	1.8	2.25	5.6	7.2	2.8	2.8	5.0	9.1
3	2.9	3.45	12.9	14.5	4.9	3.5	7.0	16.0
4	4.2	4.35	17.3	16.2	13.9	4.2	14.8	20.3
5	12.8	12.25	—	19.8	16.4	5.1	17.5	—
6	15.5	14.56	—	—	—	12.8	20.0	—
7	—	—	—	—	—	14.2	—	—

и простоты представления результатов применялся метод смещенных зон, т.е. зоны валентные смещались на величину $|\mathbf{q}|$. Поиск возможных наиболее интенсивных максимумов полос междузонных переходов выполнен методом почти параллельных зон. Этим методом оценены их энергии и локализации в точках направлений ЗБ $\Gamma - P$ (Рис. 3) и $\Gamma - Q$. Для $|\mathbf{q}| > 0$ открывается квазищель графита в широкой окрестности точек около P с возможным набором полос переходов в количестве до четырех между зонами V_1, V_2 и слабо дублетной C_1 . Она достигает величины ~ 2.6 эВ для $|\mathbf{q}| = 1.0 \text{\AA}^{-1}$. С изменением параметра $|\mathbf{q}|$ рассеянных графитом электронов энергия и природа переходов и их локализация меняются. По величине энергии E_i эти теоретически возможные полосы продольных не прямых переходов отличаются от положений структур наших рассчитанных оптических функций ($\varepsilon_2, \alpha, \varepsilon_2 E^2$) на $\Delta E \approx 0.1-1$ ($|\mathbf{q}|=0, 0.375$), $0.5-1$ ($|\mathbf{q}|=0.625$), $0.2-0.6$ эВ ($|\mathbf{q}|=1.0 \text{\AA}^{-1}$). Эти данные свидетельствуют о том, что теоретические расчеты [8] о по-

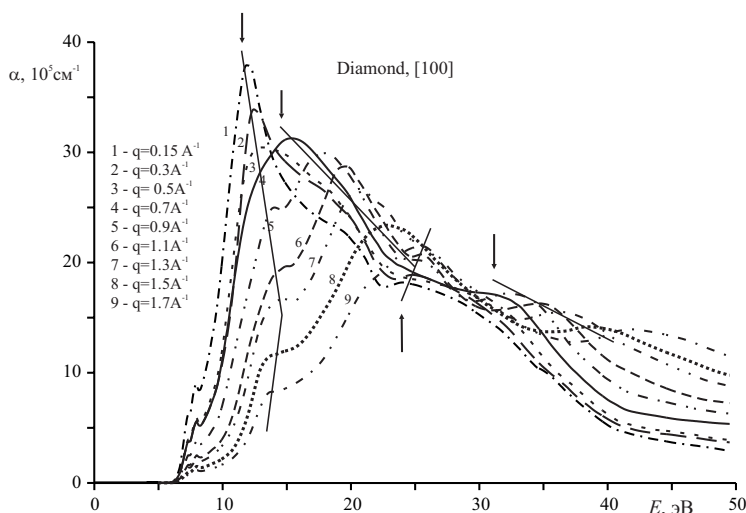


Рис. 4. Расчетные спектры α алмаза (на основе $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ [7]) для направления $\langle 100 \rangle$ и значений переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|=0.15\text{--}1.7 \text{ \AA}^{-1}$

ложении зон и их дисперсия в ЗБ для графита выполнены сравнительно корректно для переходов $N_i=4\text{--}6$ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$), 1, 4–6 ($|\mathbf{q}|=0.375 \text{ \AA}^{-1}$), 1–4 ($|\mathbf{q}|=0.625 \text{ \AA}^{-1}$), 1–5 ($|\mathbf{q}|=1.0 \text{ \AA}^{-1}$) для $\Gamma - P$, $N_i=1$, 3–5 ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$), 1, 4, 6, 7 ($|\mathbf{q}|=0.375 \text{ \AA}^{-1}$), 1, 3–5 ($|\mathbf{q}|=0.625 \text{ \AA}^{-1}$), 1–4 ($|\mathbf{q}|=1.0 \text{ \AA}^{-1}$) для $\Gamma - Q$.

В главе 4 рассмотрены результаты расчетов трех комплексов оптических спектров алмаза. 1) На основе экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ [7] в области 0–55 эВ для трех направлений ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) и девяти значений переданного волнового вектора рассчитали (смоделировали) спектры 23 комплексов оптических функций.

Коэффициент поглощения $\alpha(E)$ превышает $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$ практически во всей области энергии (Рис. 4), что свидетельствует об очень большой интенсивности переходов, т.е. об их собственной природе.

В спектрах различных оптических функций алмаза для направления $\langle 100 \rangle$ выявлено 4–7 полос. В спектре α для $|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$ наиболее интенсивная структура при энергии 11.86 эВ с увеличением $|\mathbf{q}|$ до 0.5 \AA^{-1} смещается на $\Delta E \approx 2 \text{ эВ}$ в область больших энергий. При 0.7 \AA^{-1} эта структура расщепляется на две полосы с энергиями 12.7 и 15.4 эВ и с дальнейшим увеличением $|\mathbf{q}|$ эти полосы смещаются на 1.1 и 10.2 эВ ($|\mathbf{q}|=1.7 \text{ \AA}^{-1}$) в область больших энергий. Также происходит смещение структуры при 24.0 эВ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$) на $\Delta E \approx 1.7 \text{ эВ}$ ($|\mathbf{q}|=1.5 \text{ \AA}^{-1}$). При $|\mathbf{q}|=0.7 \text{ \AA}^{-1}$ проявляется структура при 28.3 эВ, которой не наблюдается при нулевом значении $|\mathbf{q}|$, и с увеличением $|\mathbf{q}|$ до 1.7 \AA^{-1} происходит ее смещение в область больших энергий на $\Delta E \approx 13.6 \text{ эВ}$.

В спектрах различных оптических функций алмаза для направления $\langle 110 \rangle$ выявлено от 4 до 8 полос. Для направления $\langle 110 \rangle$ во многих спектрах наблюдается смещение структур с ростом \mathbf{q} в область больших энергий, так самая интенсивная структура в спектре α при 12.21 эВ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$) смещается на $\Delta E \approx 14.1 \text{ эВ}$ и уменьшается по интенсивности в 3 раза для $|\mathbf{q}|=1.7 \text{ \AA}^{-1}$, а структура при 24.38 эВ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$) смещается на $\sim 6 \text{ эВ}$. Также появляются структуры при энергиях 15.4 эВ ($|\mathbf{q}|=1.2 \text{ \AA}^{-1}$); 16.4, 21.5 эВ ($|\mathbf{q}|=1.5 \text{ \AA}^{-1}$), 16.3 и 22.8 эВ ($|\mathbf{q}|=1.7 \text{ \AA}^{-1}$), которые не наблюдаются для малых значений переданного волнового вектора.

Аналогичные расчеты проведены и для направления $\langle 111 \rangle$ алмаза.

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ для трех направлений ЗБ и девяти значений переданного волнового вектора комплексов оптических функций разложили на элементарные компоненты. Вместо 4–7 структур в интегральных спектрах ε_2 установили 20–30 полос переходов для направления $\langle 100 \rangle$, т.е. в ~ 4 –5 раз больше, вместо 4–8 структур интегральных спектров ε_2 для направления $\langle 110 \rangle$ — 14–20 полос переходов и для направления $\langle 111 \rangle$ — 17–21 полос переходов в зависимости от величины $|\mathbf{q}|$, т.е. в ~ 3

Таблица 2. Энергии (эВ) максимумов наиболее интенсивных полос N_i разложений $\varepsilon_2(E)$ алмаза для направления $\langle 100 \rangle$ для девяти $|\mathbf{q}|$

$ \mathbf{q} , \text{Å}^{-1}$	0.15	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7
1	7.31	7.31	7.31	7.31	10.45	11.61	13.01	13.06	13.36
2	7.86	7.86	7.91	7.91	11.20	13.26	14.80	15.10	15.20
3	9.10	9.10	11.36	10.10	12.86	14.80	16.40	19.81	16.50
4	10.76	11.71	13.71	11.51	15.70	16.86	18.41	22.80	20.56
5	11.70	13.40	15.56	13.10	17.40	18.20	19.70	24.70	23.60
6	14.85	14.80	17.41	14.30	18.25	19.00	20.90	26.70	26.20
7	16.10	15.70	19.80	15.71	24.30	20.60	22.30	30.90	31.00
8	17.60	16.70	24.80	16.80	30.80	21.51	25.20	32.80	40.30
9	19.16	17.80	—	17.60	—	25.10	35.30	37.70	—
10	—	24.01	—	18.40	—	29.00	—	—	—
11	—	—	—	23.90	—	34.10	—	—	—
12	—	—	—	31.00	—	—	—	—	—

раза больше. Определили их важнейшие параметры — энергии и интенсивности. Энергии максимумов полос переходов сильно зависят от переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ и имеют различную локализацию переходов в точках ЗБ. Например, для направления $\langle 100 \rangle$ данные наиболее интенсивных полос разложения приведены в Табл. 2.

В главе 5 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров сернистого свинца. 1) На основе экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ [6] в области 0–40 эВ для трех направлений ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) и пяти значений переданного волнового вектора ($|\mathbf{q}|=0, 0.36, 0.6, 0.84, 0.96 \text{ Å}^{-1}$) рассчитали (с моделировали) спектры 15 комплексов оптических функций.

В спектрах оптических функций сернистого свинца для направления $\langle 100 \rangle$ и разных $|\mathbf{q}|$ выявлено 3–5 полос. Самая длинноволновая структура в спектре α при 5.1 эВ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$) с ростом $|\mathbf{q}|$ смещается в область меньших энергий на $\Delta E \approx 2$ эВ ($|\mathbf{q}|=0.96 \text{ \AA}^{-1}$). Структура при 11.1 эВ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$), напротив, с увеличением $|\mathbf{q}|$ смещается в область больших энергий на ~ 1 эВ ($|\mathbf{q}|=0.96 \text{ \AA}^{-1}$). Также во всех спектрах наблюдается дублетная структура в области 18–24 эВ, которая с ростом \mathbf{q} практически не смещается по энергии.

В спектрах оптических функций сернистого свинца для направления $\langle 110 \rangle$ и разных $|\mathbf{q}|$ выявлено от 4 до 6 полос. Основные структуры в спектрах оптических функций для направления $\langle 100 \rangle$ с ростом переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ смещаются в область больших энергий. Так в спектре α структуры при 4.35 и 10.35 эВ ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$) смещаются на $\Delta E \approx 4.6$ и 2.8 эВ, соответственно. Также в α наблюдается дублетная структура в области 18–23 эВ, которая с ростом \mathbf{q} практически не смещается по энергии.

Аналогичные расчеты проведены и для направления $\langle 111 \rangle$ сернистого свинца.

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ для трех направлений ЗБ и пяти значений переданного волнового вектора комплексов оптических функций разложили на элементарные компоненты. Вместо 3–5 структур в интегральных спектрах ε_2 установили 5–6 полос переходов для направления $\langle 100 \rangle$, наиболее интенсивные из них: 4.3, 6.6, 9.6 ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$); 3.9, 6.0, 9.5, 10.8 ($|\mathbf{q}|=0.36 \text{ \AA}^{-1}$); 1.6, 3.1, 8.0 ($|\mathbf{q}|=0.6 \text{ \AA}^{-1}$); 1.0, 1.8, 4.0, 7.0 ($|\mathbf{q}|=0.84 \text{ \AA}^{-1}$); 2.5, 5.0, 10.6 эВ ($|\mathbf{q}|=0.96 \text{ \AA}^{-1}$), вместо 4–5 структур интегральных спектров ε_2 для направления $\langle 110 \rangle$ — 5–7 полос переходов, наиболее интенсивные: 3.3, 5.6, 8.8 ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$); 4.3, 6.8, 10.3 ($|\mathbf{q}|=0.36 \text{ \AA}^{-1}$); 6.3, 12.0 ($|\mathbf{q}|=0.6 \text{ \AA}^{-1}$); 7.7, 12.5 ($|\mathbf{q}|=0.84 \text{ \AA}^{-1}$); 7.8, 12.6 эВ ($|\mathbf{q}|=0.96 \text{ \AA}^{-1}$) и для направления $\langle 111 \rangle$ — 5–7 полос переходов, наиболее интенсивные из них: 1.7, 3.0, 7.9 ($|\mathbf{q}|=0 \text{ \AA}^{-1}$); 2.2, 4.6, 11.0 ($|\mathbf{q}|=0.36 \text{ \AA}^{-1}$); 6.9, 12.0 ($|\mathbf{q}|=0.6 \text{ \AA}^{-1}$); 7.4, 12.7 ($|\mathbf{q}|=0.84 \text{ \AA}^{-1}$);

6.5, 12.5 эВ ($|\mathbf{q}|=0.96 \text{ \AA}^{-1}$). Определили их важнейшие параметры — энергии и интенсивности. Энергии максимумов полос переходов сильно зависят от переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ и имеют различную локализацию переходов в точках ЗБ.

В главе 6 рассмотрены результаты расчетов оптических спектров интеркалированного графита [9, 10] и углеродных нанотрубок [11]. 1) На основе экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов рассчитали (смоделировали) полные комплексы оптических функций для интеркалированного графита (KC_8 и KC_{24}) в области 0–5 эВ для четырех значений переданного волнового вектора в интервале $|\mathbf{q}|=0.1\text{--}0.4 \text{ \AA}^{-1}$, с включением FeCl_3 в области 0–10 эВ для шести значений переданного волнового вектора в интервале $|\mathbf{q}|=0.1\text{--}0.56 \text{ \AA}^{-1}$, углеродных нанотрубок в области 0–9 эВ для девяти значений переданного волнового вектора в интервале $|\mathbf{q}|=0.1\text{--}0.6 \text{ \AA}^{-1}$.

2) Интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ для интеркалированного графита (KC_8 и KC_{24}) в области 0–5 эВ для четырех значений переданного волнового вектора в интервале $|\mathbf{q}|=0.1\text{--}0.4 \text{ \AA}^{-1}$, с включением FeCl_3 в области 0–10 эВ для шести значений переданного волнового вектора в интервале $|\mathbf{q}|=0.1\text{--}0.56 \text{ \AA}^{-1}$, углеродных нанотрубок в области 0–9 эВ для девяти значений переданного волнового вектора в интервале $|\mathbf{q}|=0.1\text{--}0.6 \text{ \AA}^{-1}$ разложили на элементарные компоненты и определили их основные параметры полос: энергии максимумов и интенсивности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые решена первая фундаментальная задача спектроскопии продольных не прямых переходов алмаза, графита, сернистого свинца: определены наиболее полные комплексы спектров оптических функций в широкой области энергии 0–40 эВ для точек направлений ЗБ ($\Gamma - P$,

$\Gamma-Q$) и четырех значений переданного волнового вектора потока быстрых электронов ($|\mathbf{q}|=0-1 \text{ \AA}^{-1}$) для графита, в области 0–55 эВ для направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и девяти значений переданного волнового вектора ($|\mathbf{q}|=0.15-1.7 \text{ \AA}^{-1}$) для алмаза, в области 0–40 эВ для направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и пяти значений переданного волнового вектора ($|\mathbf{q}|=0-1 \text{ \AA}^{-1}$) для сульфида свинца.

2. Впервые решена вторая фундаментальная задача спектроскопии продольных непрямых переходов алмаза, графита, сернистого свинца: интегральные спектры диэлектрической проницаемости непрямых продольных переходов алмаза, графита, сернистого свинца разложены на элементарные компоненты; определены их основные параметры — энергии максимумов полос и площади полос (интенсивности переходов) для точек направлений ЗБ ($\Gamma-P$, $\Gamma-Q$) и четырех значений переданного волнового вектора потока быстрых электронов ($|\mathbf{q}|=0-1 \text{ \AA}^{-1}$) для графита, для направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и девяти значений переданного волнового вектора ($|\mathbf{q}|=0.15-1.7 \text{ \AA}^{-1}$) для алмаза, для направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и пяти значений переданного волнового вектора ($|\mathbf{q}|=0-0.96 \text{ \AA}^{-1}$) для сульфида свинца.
3. Установлены основные особенности полученных модельных спектров комплексов оптических функций трех популярных в теории и практике материалов в широкой области энергии: 0–40 эВ для графита в направлениях ЗБ $\Gamma-P$ и $\Gamma-Q$ и интервале значений переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|=0-1 \text{ \AA}^{-1}$, алмаза в области 0–55 эВ в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и интервале значений $|\mathbf{q}|=0.15-1.7 \text{ \AA}^{-1}$, сернистого свинца в области 0–40 эВ в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и интервале $|\mathbf{q}|=0-0.96 \text{ \AA}^{-1}$.
4. Установлены основные особенности параметров полос спектров разло-

жения $\varepsilon_2(E)$ на элементарные компоненты для графита для направлений в ЗБ ($\Gamma - P$, $\Gamma - Q$) и четырех значений переданного волнового вектора, алмаза для трех направлений ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) и для девяти значений переданного волнового вектора, сульфида свинца для трех направлений ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) и для пяти значений переданного волнового вектора.

5. Предложена новая модель зондирования энергетических зон кристаллов, позволяющая получить новые сведения об электронной структуре, дополнительные к данным спектров поперечных компонент переходов, проявляющихся при облучении кристалла светом.
6. Перспективность и преимущества этой модели продемонстрированы на примере графита. Рассмотренный метод зондирования нижних зон проводимости графита применим особенно для кристаллов с заметной дисперсией зон проводимости и наименее информативен для материалов с плоскими зонами.
7. Полученные результаты представляют принципиально новую обширную информацию для более глубокого обсуждения электронной структуры алмаза, графита, сернистого свинца.

Список цитируемой литературы

1. Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка, 1988. 423 с.
2. Raether H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 58 p.

3. Egerton R.F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. New York: Plenum Press, 1996. 485 p.
4. Zeppenfeld K. Nichtsenkrechte Interbandübergänge in Graphit durch unelastische Elektronenstreuung // Z.Physik. 1971. V.243. № 1. pp.229–243.
5. Buchner U. Wave-Vector Dependence of the Electron Energy Losses of Boron Nitride and Graphite // Phys.Stat.Sol.(b). 1977. V.81. № 1. pp.227–234.
6. Buchner U. Wave-Vector Dependence of the Electron Energy Losses of PbS, PbSe, and PbTe // Phys.Stat.Sol.(b). 1977. V.83. № 2. pp.493–500.
7. Waidmann S., Knupfer M., Arnold B., Fink J., Fleszar A., Hanke W. Local-field effects and anisotropic plasmon dispersion in diamond // Phys.Rev.B. 2000. V.61. № 15. pp.10149–10159.
8. 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. № 4. pp.1926–1937.
9. Ritsko J.J. Valence- and core-electronic excitations in potassium-intercalated graphite // Phys.Rev.B. 1982. V.25. № 10. pp.6452–6459.
10. Ritsko J.J., Rice M.J. Plasmon Spectra of Ferric-Chloride-Intercalated Graphite // Phys.Rev.Lett. 1979. V.42. № 10. pp.666–669.
11. Pichler T., Knupfer M., Golden M.S., Fink J. Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes // Phys.Rev.Lett. 1998. V.80. № 21. pp.4729–4732.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Соболев В.В. Антонов Е.А., Соболев В.Вал. Зондирование нижних зон проводимости графита по характеристическим потерям электронов // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т.11. №3. сс.391–397.
2. Соболев В.В., Антонов Е.А., Соболев В.Вал. Непрямые междузонные переходы графита с большой энергией квазищели // ФТП. 2010. V.44. №9. сс.1206–1211.
3. Соболев В.В. Антонов Е.А., Соболев В.Вал. Характеристические потери энергии электронов и оптические свойства сульфида свинца // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т.13. №2. сс.276–288.
4. Соболев В.В., Антонов Е.А., Соболев В.Вал. Спектры характеристических потерь энергии быстрых электронов и оптических функций для различных значений их переданного волнового вектора // Изв.Вузов. Физика. 2011. №5. сс.70–74.
5. Антонов Е.А., Соболев В.В., Соболев В.Вал. Зависимость оптических спектров графита от волнового вектора быстрых электронов при их характеристических потерях // 11 Междун.конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии". Ульяновск: УлГУ, 2009. с.66.
6. Антонов Е.А., Соболев В.В., Соболев В.Вал. Новый метод зондирования зон проводимости кристаллов на примере графита // 12 Междун. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии". Ульяновск: УлГУ, 2010. с.51.
7. Антонов Е.А., Соболев В.В., Соболев В.Вал. Квазифазовый переход полуметалл-полупроводник графита с большой энергией квазищели в

случае заметного переданного импульса быстрых электронов в спектрах их характеристических потерь // Труды VII межд. конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". Санкт-Петербург: ФТИ им. Иоффе РАН. 2010. с.153.

8. Антонов Е.А., Соболев В.Вал., Соболев В.В. Квазифазовый переход полуметалл-полупроводник тонких слоев графита // Физикохимия Ультрадисперсных (нано) систем (ФХУДС-IX). Ижевск, 2010. сс.217-218.
9. Антонов Е.А., Соболев В.Вал., Соболев В.В. Новый метод зондирования зон проводимости алмаза // 13 Междун. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии". Ульяновск: УлГУ, 2011. с.58.
10. Антонов Е.А., Соболев В.Вал., Соболев В.В. Характеристические потери энергий электронов однослойных углеродных нанотрубок для разных переданных волновых векторов и их диэлектрическая проницаемость // 13 Междун. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии". Ульяновск: УлГУ, 2011. с.71.
11. Антонов Е.А., Соболев В.В., Соболев В.Вал. Синхротронные спектры потерь электронов и расчеты оптических функций алмаза // РСНЭ-НБИК: VIII Национальная конференция, 2011. с.428.
12. Соболев В.Вал., Соболев В.В., Антонов Е.А. Характеристические потери энергии электронов однослойных углеродных нанотрубок для разных переданных волновых векторов и их диэлектрическая проницаемость // РСНЭ-НБИК: VIII Национальная конференция, 2011. с.209.