

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 553.82:537.226

МНОГОКОМПОНЕНТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ РЕГУЛИРОВАНИЯ ШИРИНЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ КОРУНДА

© 2022 г. В. М. Зайнуллина^{a, b, *}, М. А. Коротин^b

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: veronika@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 27.04.2022 г.

Методом когерентного потенциала выполнены расчеты электронной структуры оксида алюминия α -Al₂O₃ (корунда) в присутствии примесей *s*- (Li, Mg), *p*- (C, N, Si, Ga, Ge, Sn) и *4d*- (Zr, Nb, Mo) элементов и нестехиометрии по обеим подрешеткам α -Al₂O₃. Изучены изменения электронного спектра в окрестности энергетической щели α -Al₂O₃ при однокомпонентном и многокомпонентном легировании корунда. Для моно C-, N-, Zr-, Nb-, Mo-, Si-, Ge-легированных и дефицитного по кислороду составов установлены дополнительные полосы *2p*-, *4d*- и *s*-симметрии внутри энергетической щели корунда в хорошем соответствии с имеющимися экспериментальными данными. На основе результатов расчетов разработаны теоретические принципы конструирования многокомпонентно легированного оксида алюминия с определенными значениями энергетической щели. Даны рекомендации по набору и концентрациям примесей в узлах алюминия и кислорода для обеспечения заранее заданных характеристик электронного спектра в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Предложены составы, перспективные для применения в качестве альтернативных оксидных диэлектриков и фотоактивных материалов.

Ключевые слова: многокомпонентное легирование, корунд, электронная структура, метод когерентного потенциала

DOI: 10.31857/S0015323022080174

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия α -Al₂O₃ (корунд) является наиболее стабильной полиморфной модификацией оксида алюминия с большой шириной энергетической щели $\Delta \sim 8.3$ эВ и высоким значением диэлектрической проницаемости $k = 10$. Благодаря этим свойствам корунд широко используется в электронике и промышленности [1, 2]. Введение примесей *p*- и *d*-элементов в α -Al₂O₃ приводит к существенному изменению его оптических свойств, что находит применение в оптоэлектронике и технике [3–5]. Так, Cr-легированный корунд используется в лазерных установках [3], C-легированный оксид алюминия – в датчиках измерения радиации [5].

В последние годы оксид алюминия, нестехиометрический и легированный примесями Ga, Zr и Nb, активно исследуется в связи с перспективами его использования в новых электронных и оптических устройствах [6–10]. В частности, недавно синтезированные образцы Al_{2-x}Ga_xO₃ с высокими значениями Δ и k [6] рассматривают в качестве перспективного материала для микроэлектроники. С другой стороны, в Nb-легированных образцах ок-

сида алюминия установлена фотопроводимость [8], а в составах, дефицитных по кислороду, – люминесценция с максимумом в видимой области солнечного спектра [10]. Наблюдаемые изменения оптических свойств при легировании корунда зависят, в основном, от состава и концентрации примесей (вакансий), которые по-разному влияют на электронный спектр α -Al₂O₃ в окрестности энергетической щели.

Для понимания оптических свойств легированного оксидного диэлектрика необходимо знание тонкой структуры его электронного спектра в области энергетической щели, включая положение, ширину и заполнение примесных полос. Так, например, для создания приборов, работающих в определенном оптическом диапазоне, берется изолятор с энергетической щелью необходимой величины. Переходы в нем могут осуществляться из занятой валентной полосы (рис. 1 (I) – серая заливка) в свободную (рис. 1 (I) – без заливки) зону проводимости. Для того чтобы изменить или сохранить величину рабочего диапазона прибора, можно использовать разные примеси. Примесные состояния (рис. 1 (II) – красного цвета) могут оказать-

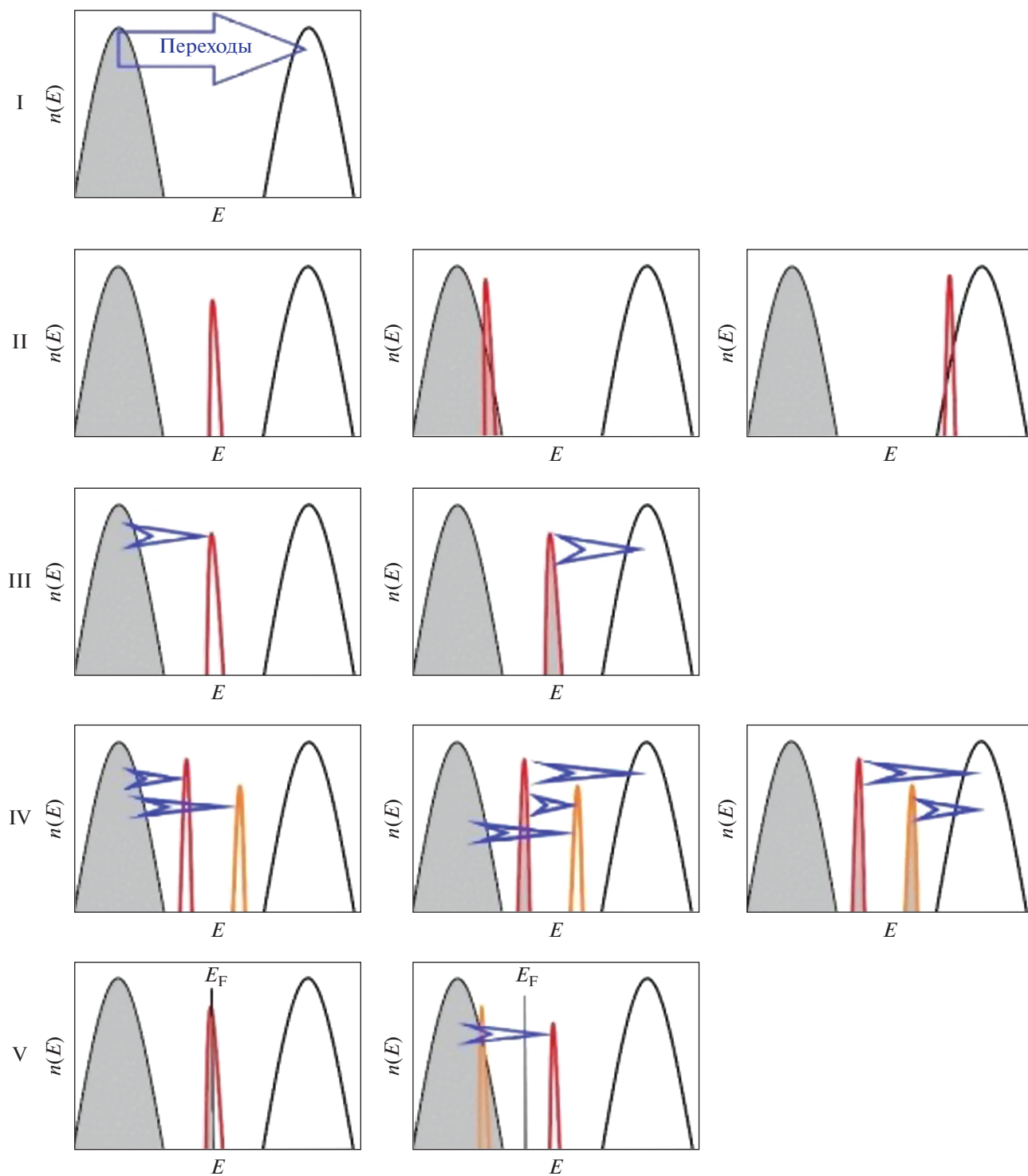


Рис. 1. Схематическое представление эволюции электронного спектра изолятора (I) при однокомпонентном (II и III) и многокомпонентном (IV и V) легировании. Примесные состояния отмечены красным и оранжевым цветом, прогнозируемые электронные переходы – синими стрелками.

ся как внутри энергетической щели (рис. 1 (II), левая панель), так и попадать внутрь заполненной или пустой зоны изолятора (рис. 1 (II), средняя и правая панели). В случае попадания при-

месных состояний внутрь щели в зависимости от того, заполнены примесные состояния или пусты, появляются *дополнительные* переходы, обозначенные на рисунках синими стрелками (рис. 1 (III)).

Такие примеси могут быть использованы для уменьшения величины энергетической щели изолятора. В то же время в случаях расположения примесных состояний внутри заполненной или пустой зоны изолятора дополнительных переходов наблюдаться не будет. Введением таких примесей можно повысить величину диэлектрической проницаемости, подвижности электронных носителей и других характеристик исходного изолятора без существенного изменения его энергетической щели. Картина появления дополнительных переходов становится гораздо богаче в случае использования нескольких примесей одновременно (рис. 1 (IV) – красные и оранжевые состояния) в зависимости от заполнения этих состояний. Однако в отличие от идеализированных случаев, представленных выше, примесные пики внутри щели являются, как правило, не полностью, а лишь частично заполненными (рис. 1 (V), левая панель). Для получения изоляторного состояния можно добавлять примеси, состояния которых попадают внутрь заполненной или пустой зоны: в этом случае они служат «поставщиками» дырок или электронов, сдвигая уровень Ферми с примесного пика внутрь энергетической щели (рис. 1 (V), правая панель). Подобное многокомпонентное легирование также приводит к появлению дополнительных переходов и уменьшению величины энергетической щели изолятора. Представленные выше подходы были использованы нами для конструирования альтернативных оксидных диэлектриков и фотоактивных материалов на основе оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при многокомпонентном легировании примесями *s*- (Li, Mg), *p*- (C, N, Si, Ga, Ge, Sn) и *d*- (Zr, Nb и Mo) элементов.

Настоящая работа посвящена поиску набора примесей, обладающих электронными свойствами, описанными выше; нахождению соотношений концентраций примесей при многокомпонентном легировании для создания фаз на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с заданной величиной энергетической щели.

Наиболее подходящим для теоретического изучения электронной структуры легированных и/или нестехиометрических твердых тел является приближение когерентного потенциала (ПКП) [11, 12]. В этом приближении предполагается, что атомы примеси/вакансии располагаются неупорядоченно в элементарной ячейке исходного соединения. В ПКП концентрация примеси может быть произвольной. Также это приближение подходит для изучения многокомпонентного легирования (несколькими различными примесями одновременно). Первые попытки расчетов неупорядоченных систем на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПКП предприняты в работах [13–15] для стехиометрического и нестехиометрического корунда, легированного атомами В, С, N и Cr.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Методом когерентного потенциала [12] выполнены расчеты электронных спектров оксида алюминия, легированного одиночной катионной $\text{Al}_{2-x-\gamma}\text{A}_x\text{O}_3$ и анионной $\text{Al}_2\text{O}_{3-y-\delta}\text{B}_y$, примесью (вакансией) и несколькими примесями и вакансиями одновременно $\text{Al}_{2-x-\gamma}\text{A}_x\text{O}_{3-y-\delta}\text{B}_y$, где $\text{A} = \text{Li, Mg, Si, Ga, Ge, Sn, Zr, Nb, Mo}$ и $\text{B} = \text{C}$ и N при их неупорядоченном размещении по соответствующим подрешеткам корунда. Расчетная схема ПКП включала самосогласованное нахождение когерентного потенциала, описывающего эффективную среду, содержащую равномерно распределенную примесь. В вычислениях когерентного потенциала использовали исходные данные, такие как гамильтониан беспримесной системы H_0 и потенциальные параметры $\Delta V(s)$, $\Delta V(p)$ и $\Delta V(d)$, описывающие влияние одиночного атомарного дефекта на состояния атомов алюминия или кислорода исходного оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Гамильтониан H_0 был найден при помощи линейаризованного метода маффин-тин орбиталей (ЛМТО) в приближении сильной связи (СС) [16] с использованием процедуры проектирования [17] гамильтониана беспримесной системы на функциях Ванье для элементарной ячейки Al_4O_6 . Величины $\Delta V(s)$, $\Delta V(p)$ и $\Delta V(d)$ определяли как разность центров *s*-, *p*- и *d*-зон примеси (вакансии) и наиболее удаленного от примеси атома кислорода или атома алюминия, вычисленную из гамильтониана сверхъячейки Al_8O_{12} в базисе функций Ванье. Выбранные функции Ванье состояли из полного набора функций ЛМТО. Набор базисных ЛМТО функций включал: Li, (*2s*, *2p*, *3d*), Al, Mg, Si, $E_r = 1.86$ а.е. (*3s*, *3p*, *3d*), Ga, Ge, $E_r = 1.86$ а.е. (*4s*, *4p*, *4d*), Sn, $E_r = 1.86$ а.е. (*5s*, *5p*, *5d*), Zr, Nb, Mo, $E_r = 1.86$ а.е. (*5s*, *4p*, *4d*) и $E_r = 1.86$ а.е. (*1s*, *2p*, *3d*); O, N, $E_r = 2.2$ а.е. (*2s*, *2p*), $E_r = 2.2$ а.е. (*1s*, *2p*), и $E_r = 1.3$ а.е. (*1s*) состояния. Здесь E – пустая сфера в позиции атома алюминия или кислорода с тем же радиусом, что и исходные атомные сферы и $E_r = 1.3$ а.е. – “псевдоатомы” с базисным набором *s*-состояний, заполняющих пустоты кристаллической решетки корунда. В расчетах использовали параметры ромбоэдрической ячейки оксида алюминия $a = b = c = 5.128$ Å и $\alpha = \beta = \gamma = 55.20^\circ$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, пр. гр. *R-3c*, $Z = 2$) [18]. Тип обменно-корреляционного потенциала – GGA (приближение обобщенного градиента). Вычисленный электронный спектр исходного оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имел трехполосную электронную структуру, состоящую из валентной низкоэнергетической узкой O2s-полосы и широкой гибридной O2p-Al3s,3p-полосы и зоны проводимости Al3s,3p-характера, разделенные энергетической щелью 8.29 эВ. Вычисленный электронный спектр исходного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ хорошо совмещается с экспериментальным рентгеновским фотоэлектронным

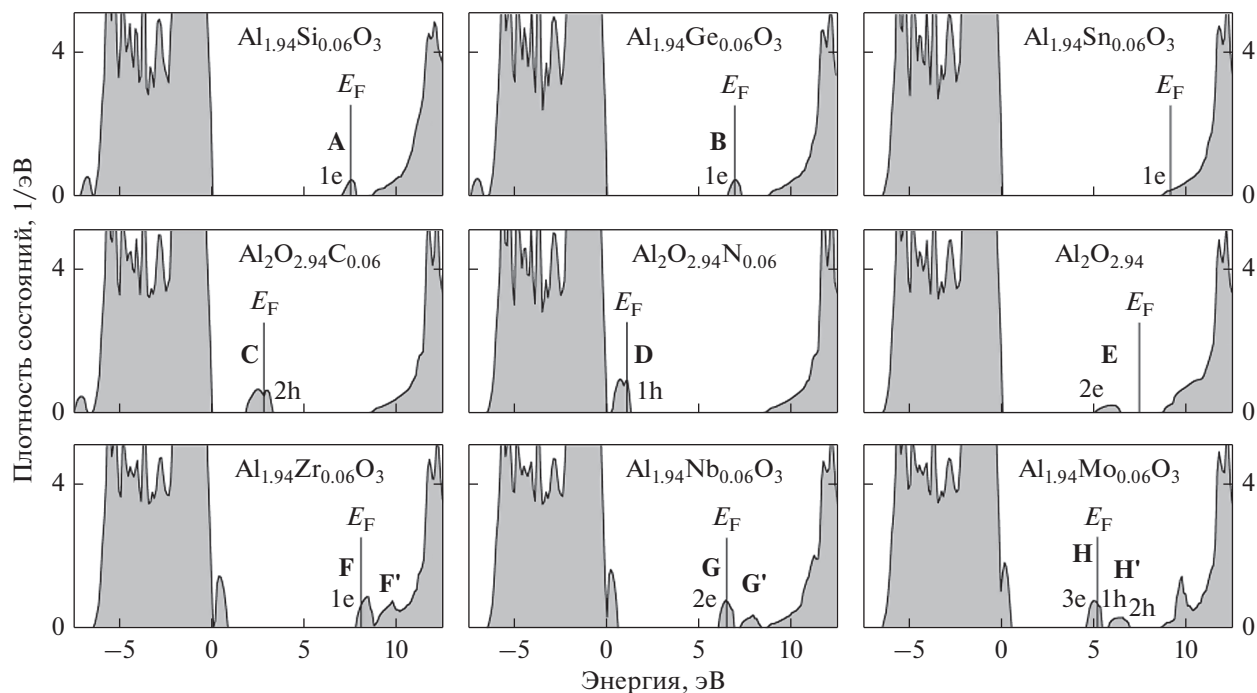


Рис. 2. Полные плотности состояний корунда при однокомпонентном легировании примесями p - (верхняя и средняя панели) и $d4$ - (нижняя панель) элементами по катионной и анионной подрешеткам α - Al_2O_3 . Уровень Ферми обозначен как E_F и показан вертикальными линиями. Число дополнительных электронов (e) и дырок (h), заполняющих А, В, С, D, E, F, F', G, G' и H, H' примесные состояния и состояния дна зоны проводимости, обозначены арабскими цифрами. Ширина энергетической щели исходного α - Al_2O_3 соответствует энергетическому диапазону 0.0–8.3 эВ.

спектром оксида алюминия [19]. Вычисленное значение энергетической щели 8.29 эВ в α - Al_2O_3 близко к экспериментальному значению 8.3 эВ [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полные плотности состояний для неупорядоченных однокомпонентно легированных составов $\text{Al}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_{3-y-\delta}\text{B}_y$, где A = Si, Ge, Sn, Zr, Nb, Mo; B = C, N или кислородная вакансия в окрестности энергетической щели α - Al_2O_3 приведены на рис. 2. Как видно, изоляторное состояние установлено для дефицитного по кислороду состава $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ при произвольных реализуемых экспериментально малых δ (рис. 2, средняя панель справа) и для галлий-легированного корунда $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при любом x в области растворимости $0 < x < 0.16$ (рис. 5, верхняя панель). Остальные легированные составы имеют металлический характер электронного спектра. Вычисленные спектры для легированных $\text{Al}_{1.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_3$ и $\text{Al}_{1.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_3$ и дефицитного по кислороду $\text{Al}_2\text{O}_{2.94}$ составов хорошо совмещаются с ранее установленными экспериментальными рентгеновскими спектрами поглощения и эмиссии [7, 19, 21]. Введение примесей Li, Mg, Sn, Ga и вакансии в позицию Al практиче-

ски не изменяет электронный спектр корунда в окрестности энергетической щели, поскольку s - и p -состояния этих примесей располагаются выше дна зоны проводимости. В качестве примера приводится полная плотность состояний для состава $\text{Al}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$ (рис. 2, верхняя панель справа).

В однокомпонентно легированных составах примеси Si, Ge, Sn, Zr, Nb и Mo в узле алюминия и вакансии в узле кислорода являются *донорами* электронов, тогда как примеси C и N в узле кислорода и примеси Mg, Li и вакансии в узле алюминия являются *акцепторами* электронов (рис. 2).

На основе результатов расчетов предложена следующая **классификация примесей**.

I. Группа примесей и вакансий, введение которых приводит к появлению новых отдельных примесных (вакансионных) пиков (одного или двух) s -, p - или d -симметрии в области энергетической щели корунда.

1. *Катионные донорные примеси* – катионные примеси Si, Ge, Zr, Nb и Mo с числом валентных электронов (ВЭ) больше, чем число ВЭ замещаемого атома алюминия, формируют *отдельные примесные полосы* ниже дна зоны проводимости α - Al_2O_3 :

а) узкий А пик состояний Si и В пик состояний Ge s симметрии (рис. 2, верхняя левая и средняя

панели), содержат один дополнительный электрон (e) в расчете на один атом примеси в соответствии с замещением типа $\text{Si(IV)} \rightarrow \text{Al(III)}$ и $\text{Ge(IV)} \rightarrow \text{Al(III)}$, где в скобках показано число ВЭ;

б) широкую двухпиковую примесную $\text{Zr}4d$, $\text{Nb}4d$ или $\text{Mo}4d$ полосу с одним, двумя и тремя дополнительными электронами (рис. 2, нижняя панель) при замещениях типа $\text{Zr(IV)} \rightarrow \text{Al(III)}$, $\text{Nb(V)} \rightarrow \text{Al(III)}$ и $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Al(III)}$.

2. *Анионные акцепторные примеси* — анионные примеси С и N с числом ВЭ меньше, чем число ВЭ замещаемого атома кислорода и *донорные примеси* — кислородная вакансия, образующие *изолированные примесные полосы* у краев энергетической щели корунда:

а) широкую акцепторную С-полосу $\text{C}2p$ -состояний с двумя дырками (h) в примесной полосе (рис. 2, средняя панель слева) и D-полосу $\text{N}2p$ -состояний с одной дыркой в примесном пике (рис. 2, средняя панель) при замещении типа $\text{C(IV)} \rightarrow \text{O(VI)}$ и $\text{N(V)} \rightarrow \text{O(VI)}$;

б) широкий, *полностью заполненный* “вакансионный” E-пик состояний s симметрии с кислородными вакансиями, выступающими в роли донора двух электронов (рис. 2, средняя панель справа).

II. Группа примесей, легирование которыми не приводит к появлению дополнительных состояний в области энергетической щели $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1. Катионные примеси s- и p-элементов — Li, Mg, Ga и Sn и вакансия в узле алюминия, электронные состояния которых располагаются *выше* дна зоны проводимости корунда:

а) *акцепторные* примеси — Li(I), Mg(II) и вакансия алюминия (0) с двумя, одной и тремя дырками в частично заполненной валентной полосе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

б) *донорная* примесь — Sn(IV) с дополнительным электроном в зоне проводимости (рис. 2, верхняя правая панель);

в) *изоэлектронная примесь* — Ga(III), слабо изменяющая величину энергетической щели корунда (рис. 5, верхняя панель).

Анализ расчетных данных показывает, что примеси из первой группы могут быть использованы, при соответствующих соотношениях их концентраций, для конструирования фотоактивных материалов, работающих в оптическом диапазоне солнечного спектра, т.е. в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области. Примеси из второй группы могут выступать в качестве донора или акцептора электронов для моделирования альтернативных оксидных диэлектриков.

При конструировании материала на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для оптических устройств следует придержи-

ваться следующих требований. Моделируемый полупроводник должен иметь:

1. Величину энергетической щели в интервале энергий до 2.9 эВ, который соответствует видимой и инфракрасной частям солнечного спектра и составляет примерно 95% от оптического диапазона;

2. Разную симметрию состояний, образующих потолок валентной полосы и дно зоны проводимости, для уменьшения вероятности рекомбинации фото-возбужденных электрон-дырочных пар;

3. Широкие (сильно гибридизованные) примесные полосы в области энергетической щели или в зоне проводимости (валентной полосе), способствующие повышению подвижности возбужденных электронных (дырочных) носителей;

4. Высокое значение диэлектрической проницаемости чистых оксидов, образованных элементами легирующих добавок.

Для этой цели были использованы примеси из первой группы и некоторые примеси из второй группы в качестве доноров (акцепторов) электронов. Благодаря использованию метода когерентного потенциала были разработаны теоретические принципы конструирования многокомпонентно легированного оксида алюминия с величиной энергетической щели 0.4–2.3 эВ при низком парциальном давлении кислорода (в присутствии кислородных вакансий). Показано, что для получения переходов в многокомпонентно легированном корунде в области видимого спектра с величиной 1.9–2.3 эВ необходимо соблюдение следующего соотношения для концентраций примесей c:

$$2c_{\text{vac(O)}} + c_{\text{Si}} + c_{\text{Ge}} + c_{\text{Sn}} = 3c_{\text{vac(Al)}} + 2c_{\text{C}} + c_{\text{N}},$$

в котором число дополнительных электронов на донорных примесях (слева) равно числу дырок на акцепторных примесях (справа). Нет необходимости легирования сразу всеми примесями, обозначенными в формуле: достаточно использование некоторых из них из левой части формулы и некоторых — из правой. Такие материалы могут быть перспективными для фотохимических (фотокатализ) и фотоэлектрохимических (фотолиз воды) приложений (рис. 3).

Установлены также соединения с величиной энергетической щели 0.4–2.1 эВ при определенном наборе примесей и соотношении концентраций:

$$c_{\text{Zr}} = 3c_{\text{vac(Al)}}, \quad 2c_{\text{Nb}} = c_{\text{Sn}}, \quad c_{\text{vac(O)}}, \quad c_{\text{Ga}} - \text{любые},$$

которые могут являться перспективными материалами для фотодиодов (рис. 4). При малых концентрациях примесей в оксиде алюминия возможно появление люминесценции, как в случае дефицитного по кислороду состава [10].

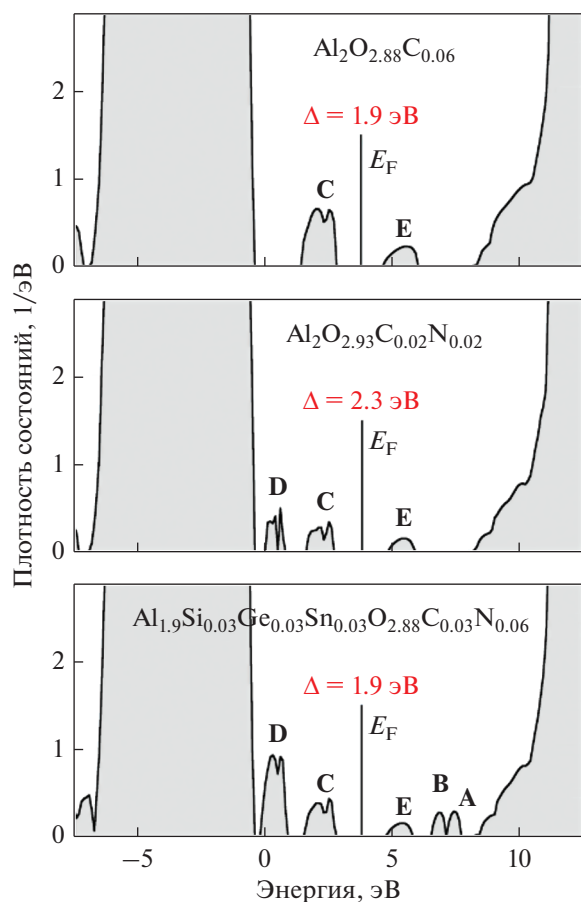


Рис. 3. Полные плотности состояний нестехиометрического корунда, однокомпонентно (верхняя панель) и многокомпонентно (средняя и нижняя панели) легированного p -элементами. Вычисленная величина энергетической щели Δ между валентной полосой и зоной проводимости приведена красным цветом. Уровень Ферми обозначен как E_F и показан вертикальной сплошной линией.

Основные требования, предъявляемые к альтернативным оксидным диэлектрикам для использования их в новых электронных устройствах, включая устройства флэш-памяти, состоят в следующем:

1. Высокое значение диэлектрической проницаемости;
2. Большая ширина энергетической щели ($\Delta > 5$ эВ);
3. Высокая стабильность;
4. Высокая подвижность электронных носителей тока.

В связи с этим были выбраны примеси из второй группы и некоторые из первой, элементы которых образуют оксиды с высоким значением диэлектрической проницаемости: Ga_2O_3 ($k = 32$), SnO_2 ($k = 35$), ZrO_2 ($k = 25$), Nb_2O_5 ($k = 50\text{--}200$),

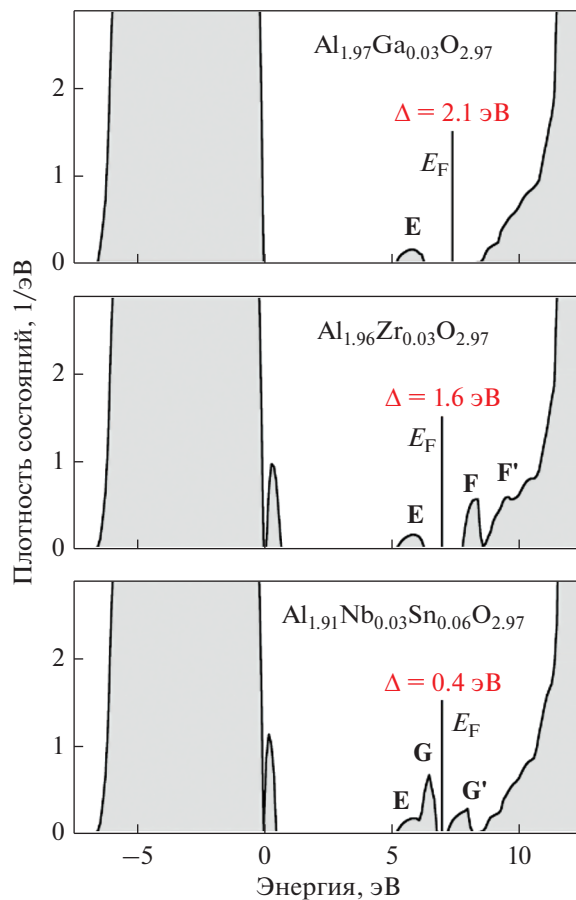


Рис. 4. Полные плотности состояний однокомпонентно (верхняя панель) и многокомпонентно легированного дефицитного по кислороду корунда, легированного p - и $4d$ -элементами, в окрестности энергетической щели $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обозначения – как на рис. 3.

MoO_3 ($k = 35$). На основе результатов расчетов однокомпонентно и многокомпонентно легированного оксида алюминия при определенных концентрациях примесей были установлены диэлектрики с шириной энергетической щели от 4.3 до 8.1 эВ (рис. 5).

Обобщенное условие для концентраций примесей:

$$\begin{aligned} c_{\text{Sn}} + c_{\text{Zr}} + 2c_{\text{Nb}} + 3c_{\text{Mo}} = \\ = 3c_{\text{vac(Al)}} + 2c_{\text{Li}} + c_{\text{Mg}}, \quad c_{\text{Ga}} - \text{любая.} \end{aligned}$$

Это условие справедливо при высоком парциальном давлении кислорода.

Материалы на основе корунда с набором примесей (Ga, Zr, Sn) (рис. 5, верхняя и средняя панели), обеспечивающих максимально широкий диапазон энергетической щели в 7.2–8.1 эВ, можно рекомендовать для использования в качестве альтернативных оксидных диэлектриков.

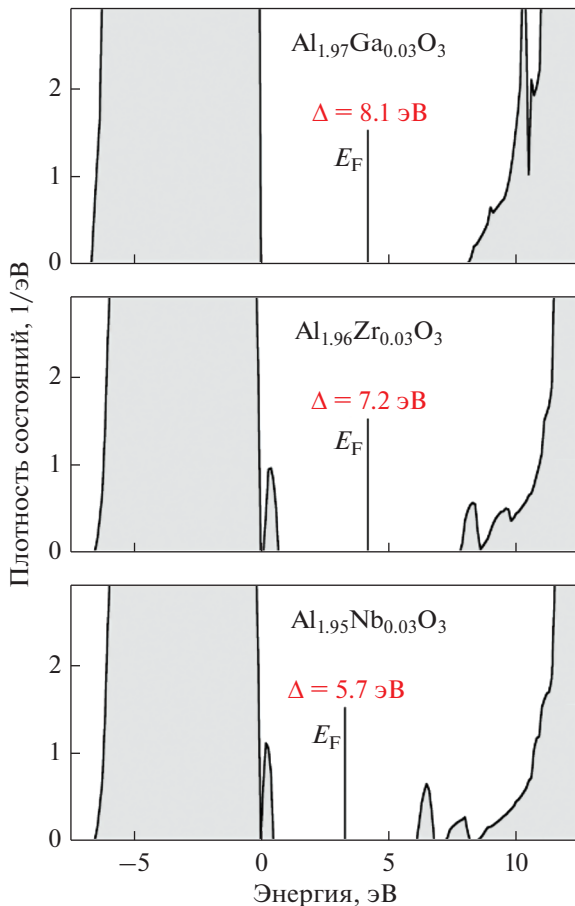


Рис. 5. Полные плотности состояний однокомпонентно (верхняя панель) и многокомпонентно легированного дефицитного по алюминию корунда, легированного p - и $4d$ -элементами, в окрестности энергетической щели α - Al_2O_3 . Обозначения – как на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом когерентного потенциала изучено изменение энергетической щели корунда при многокомпонентном легировании примесями s - (Mg, Li), p - (C, N, Si, Ga, Ge, Sn) и d - (Zr, Nb, Mo) элементов и вакансиями по обеим подрешеткам α - Al_2O_3 .

Установлены дополнительные широкие полосы $2p$ -состояний C и N, $4d$ -состояний Zr, Nb, Mo и s - состояний Si, Ge и кислородных вакансий внутри энергетической щели корунда. Ключевую роль играют кислородные вакансии (кислородная нестехиометрия δ), состояния которых формируют широкую донорную полосу s симметрии примерно на 2 эВ ниже дна зоны проводимости α - Al_2O_3 .

На основе результатов расчета установлены набор примесей и соотношения концентраций этих примесей с учетом кислородной нестехиометрии для создания многокомпонентно легирован-

ных фаз корунда с заданным значением энергетической щели в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазоне солнечного спектра.

Предложены составы $\text{Al}_{2-x-\gamma}(\text{Ga}, \text{Zr}, \text{Sn})_x\text{O}_3$ (при $\delta = 0$) с величиной энергетической щели $\Delta = 7.2\text{--}8.1$ эВ и нестехиометрические соединения $\text{Al}_{2-x-\gamma}\text{A}_x\text{O}_{3-y-\delta}\text{B}_y$, A = Ga, Ge, Si, Sn и Zr, B = C и N, с величиной $\Delta \leq 2.3$ эВ, перспективные для применений в новых электронных и фотоэлектрических устройствах.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема 0320-2021-0004, № АААА-А19-119031890028-0 и тема “Электрон”, № 122021000039-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilt J., Gong Y., Gong M., Su F., Xu H., Sakidja R., Elliot A., Lu R., Zhao S., Han S., Wu J.Z. Atomically thin Al_2O_3 films for tunnel junctions // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. P. 064022-8.
2. Guo X., Zhu Z., Ekevad M., Bao X., Cao P. The cutting performance of Al_2O_3 and Si_3N_4 ceramic cutting tools in the milling plywood // *Adv. Appl. Ceram.* 2018. V. 117. P. 16–22.
3. Maiman T.H. Stimulated Optical Radiation in Ruby // *Nature*. 1960. V. 187. P. 493–494.
4. Pollnau M., Bradley J.D.B., Optically pumped rare-earth-doped Al_2O_3 distributed-feedback lasers on silicon // *Opt. Express* 2018. V. 26. P. 24164–24189.
5. Umisedo N.K., Yoshimura E.M., Gasparian P.B.R., Yukihara E.G. Comparison between blue and green stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ // *Radiat. Meas.* 2010. V. 45. P. 151–156.
6. Grundmann M., Stralka T., Lorenz M. Epitaxial growth and strain relaxation of corundum-phase $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ thin films from pulsed laser deposition at 1000°C on r-plane Al_2O_3 // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. P. 242102-3.
7. Canulescu S., Jones N.C., Borca C.N., Piamonteze C., Rechendorff K., Gudla V.C., Bordo K., Nielsen L.P., Hoffmann S.V., Almtoft K.P., Ambat R., Schou J. Band gap tuning of amorphous Al oxides by Zr alloying // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 091902-4.
8. Kim M.Ch., Hong S.H., Kim H.R., Kim S., Choi S-H., Elliman R.G., Russo S.P. Nonvolatile memories using deep traps formed in Al_2O_3 by metal ion implantation // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 112110-3.
9. Nigo S., Kubota M., Harada Y., Hirayama T., Kato S., Kitazawa H., Kido G. Conduction band caused by oxygen vacancies in aluminum oxide // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 033711-6.
10. Nasu H., Hirota D., Inoue K., Hashimoto T., Ishihara A. Luminescent properties of amorphous Al_2O_3 prepared by sol-gel method // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2008. V. 116. P. 835–836.
11. Soven P., Coherent-potential model of substitutional disordered alloys // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. P. 809–813.
12. Korotin M.A., Skorikov N.A., Anokhin A.O. Electronic structure and magnetic properties of low-dimensional

- nonstoichiometric rutile // *Phys. B.* 2017. V. 526. P. 14–20.
13. *Korotin M.A., Kurmaev E.Z.* Electronic structure of alumina doped by light elements // *Comput. Condensed Mater.* 2008. V. 15. P. 48–54.
14. *Коротин М.А., Курмаев Э.З.* Электронная структура оксида алюминия с кислородными вакансиями // *ФММ.* 2018. Т. 119. С. 755–760.
15. *Korotin M.A., Zhidkov I.S., Kukhareenko A.I., Cholakh S.O., Kamenetskikh A.S., Gavrilov N.V., Kurmaev E.Z.* Interfacial reactions in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ layers: Electronic structure calculations and X-ray photoelectron spectra // *Thin Solid Films.* 2018. V. 665. P. 6–8.
16. *Andersen O.K., Jepsen O.* Explicit, first-principles tight-binding theory // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 2571–2574.
17. *Anisimov V.I., Kondakov D.E., Kozhevnikov A.V., Nekrasov I.A., Pchelkina Z.V., Allen J.W., Mo S.-K., Kim H.-D., Metcalf P., Suga S., Sekiyama A., Keller G., Leonov I., Ren X., Vollhardt D.* Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 125119–16.
18. *d'Amour H., Schiferl D., Denner W., Schulz H., Holzappel W.B.* High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer // *J. Appl. Phys.* 1978. 49. 4411–4416.
19. *Filatova E.O., Konashuk A.S.* Interpretation of the changing the band gap of Al_2O_3 depending on its crystalline form: Connection with different local symmetries // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 20755–20761.
20. *Lauer J.L., Shohet J.L., Cismaru C., Hansen R.W., Foo M.Y., Henn T.J.* Photoemission and conduction currents in vacuum ultraviolet irradiated aluminum oxide // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 1242–1246.
21. *Jung R., Lee J.-Ch., So Y.-W., Noh T.-W., Oh S.-J., Lee J.-Ch., Shin H.-J.* Bandgap states in transition-metal (Sc, Y, Zr and Nb)-doped Al_2O_3 // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 5226–5228.