

09,04

Длинноволновый край фундаментального поглощения кристаллов боратов лития LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

© И.Н. Огородников

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: i.n.ogorodnikov@urfu.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2022 г.

В окончательной редакции 14 марта 2022 г.

Принята к публикации 15 марта 2022 г.

Выполнено экспериментальное исследование ВУФ-края фундаментального оптического поглощения кристаллов боратов лития LiB_3O_5 (LBO) и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB). Изучены спектры пропускания ($T = 293$ К) и поглощения ($T = 80, 293$ К), определены коротковолновая граница полосы прозрачности (длина волны отсечки) и энергетическое положение края фундаментального поглощения, при котором коэффициент поглощения $k = 50 \text{ cm}^{-1}$. Определен коэффициент температурного сдвига края поглощения $-(3-4.7) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$. Изучена зависимость параметров края поглощения ориентированных кристаллов $\text{LBO} \perp Y$, $\text{LBO} \perp X$. На основании низкотемпературных спектров отражения ($T = 10$ К, $\theta = 17^\circ$, $E = 4-32 \text{ eV}$) методом Крамерса–Кронига осуществлены расчеты спектров оптических постоянных: показателей преломления (n) и поглощения (k), действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также коэффициента поглощения μ . В спектре $\epsilon_2(E)$ исследован наиболее низкоэнергетический пик, обусловленный электронными переходами из вершины валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, определены пороги межзонных переходов (E_g при $T = 10$ К): $8.5-8.6 \text{ eV}$ ($\text{LBO} \perp Y$), $8.6-8.7 \text{ eV}$ ($\text{LBO} \perp X$) и $8.8-8.9 \text{ eV}$ (LTB). Обсуждается природа края фундаментального поглощения боратов лития.

Ключевые слова: триборат лития LiB_3O_5 , тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, край фундаментального поглощения, оптические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52568.314

1. Введение

Бездефектные, нелегированные оптические материалы являются сравнительно прозрачными для фотонов, энергия которых $h\nu$ не превышает некоторую пороговую энергию, связанную с энергетическим порогом межзонных переходов E_g , либо с энергетическим порогом прямого возбуждения свободных экситонов [1]. Так, типичный полупроводник германий в полосе оптической прозрачности может иметь коэффициент поглощения $k < 0.1 \text{ cm}^{-1}$, но когда $h\nu \rightarrow E_g$, то значения k стремительно возрастают до $10^4-10^5 \text{ cm}^{-1}$ в узком энергетическом интервале порядка 0.1 eV [2]. Энергетический интервал резкого возрастания k называется длинноволновым краем фундаментального поглощения или просто краем фундаментального поглощения.

Природа фундаментального поглощения обусловлена индуцированными переходами из валентной зоны в зону проводимости или на экситонные состояния, расположенные вблизи (ниже) дна зоны проводимости. Исследование края фундаментального поглощения дает ценные сведения о границе полосы оптической прозрачности, экситонных состояниях, электронных состояниях дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, а также данные о природе и количественных характеристиках вероятностей оптических переходов. Информация, полученная в результате изучения края фундаментального

поглощения, представляет особую ценность, т.к. именно состояния, непосредственно примыкающие к запрещенной зоне, определяют большую часть оптических, лазерных и электрических характеристик оптического материала.

Низкосимметричные оптические кристаллы широко используются в современной коротковолновой лазерной оптике в качестве нелинейных преобразователей, параметрических осцилляторов и других нелинейно-оптических элементов [3]. С кристаллографической точки зрения такие кристаллы характеризуются сложной элементарной ячейкой, содержащей несколько формульных единиц, что составляет десятки и сотни атомов.

Нелинейно-оптические кристаллы тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) и трибората лития LiB_3O_5 (LBO) с этой точки зрения представляют значительный интерес: они характеризуются широкой полосой оптической прозрачности ($165-5500 \text{ nm}$ и $159-3500 \text{ nm}$ соответственно), коротковолновая граница которой расположена в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), высокой эффективностью нелинейно-оптического преобразования, высокой лучевой стойкостью к действию мощного (GW/cm^2) лазерного излучения. Кристаллы LBO принадлежат орторомбической сингонии ($Pna2_1$) с параметрами решетки $a = 0.8447 \text{ nm}$, $b = 0.7379 \text{ nm}$, $c = 0.5141 \text{ nm}$. Основной структурный мотив — анионная группа — состоит из тетраэдра BO_4 и двух неэк-

вивалентных тригональных структур BO_3 ; элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы (36 атомов). Кристаллы ЛТВ принадлежат тетрагональной сингонии ($I4_1cd$) с параметрами решетки $a = b = 0.9477 \text{ nm}$, $c = 1.0286 \text{ nm}$. Структурный мотив представлен двумя эквивалентными тетраэдрами и двумя эквивалентными тригональными структурами; элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц (104 атома). В обоих кристаллах ЛТВ и ЛВО анионные группы точно стыкуются друг с другом, формируя в каждом из кристаллов непрерывный боро-кислородный каркас. Атомы лития располагаются в пустотах каркаса и выполняют роль стабилизаторов структуры.

До начала наших работ имелись весьма ограниченные данные по спектрам отражения кристаллов боратов лития. Так, для ЛТВ в диапазоне 6–18 eV измерены спектры отражения при 290 К и методом Крамерса–Кронига рассчитаны оптические постоянные [4,5]; при $T = 10 \text{ K}$ в диапазоне 5–20 eV измерены спектры отражения без привязки к абсолютным значениям [6]. Для ЛВО при 290 К в диапазоне 6–12 eV измерены спектры отражения и на базе осцилляторной модели рассчитаны оптические постоянные [7].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование ВУФ-края фундаментального оптического поглощения кристаллов боратов лития ЛТВ и ЛВО, получение количественных характеристик методами оптической ВУФ-спектроскопии, включая расчеты оптических постоянных на основании низкотемпературных ($T = 10 \text{ K}$) спектров отражения, измеренных в широком интервале энергий фотонов 4–33 eV.

2. Объекты и методы исследования

В работе использовали монокристаллы ЛТВ и ЛВО оптического качества, выращенные в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) раствор-расплавным методом, технология выращивания которых описана в [8]. Для спектроскопических исследований использовали образцы преднамеренно нелегированных (номинально-чистых) кристаллов ЛТВ и ЛВО размерами $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}$ с полированными плоскопараллельными поверхностями. Плоскости образцов ЛВО были перпендикулярны кристаллографическим осям X или Y ($\text{LBO} \perp X$ и $\text{LBO} \perp Y$), образцы ЛТВ не были ориентированы.

Оптические измерения были выполнены на экспериментальной установке, включающей в себя вакуумный монохроматор ВМР-2 со сферической решеткой 600 штрихов/мм, светосильный монохроматор МДР-2 с решеткой 1200 штрихов/мм; фотоэлектронные умножители ФЭУ-106 и ФЭУ-142, работающие в режиме счета фотонов; водородную лампу ВМФ-25 в качестве источника оптического излучения в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ); вакуумную оптическую камеру с окнами из MgF_2 , оборудованную малоинерционным

криостатом со сменными узлами для работы в широкой температурной области от $T = 10$ до 600 К и средства безмаслянной откачки. Спектры оптического пропускания (T) и оптического поглощения (k) получены с использованием следующих соотношений:

$$T(E) = \frac{I(E)}{I_0}; \quad k(E) = -\frac{1}{d} \ln(T), \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность падающего луча; $I(E)$ — интенсивность прошедшего луча; E — энергия фотонов; d — толщина образца в сантиметрах. Оптическое пропускание T является отношением двух одноименных величин и поэтому его представляют в безразмерных единицах, либо в процентах. Оптическое поглощение k имеет размерность cm^{-1} .

Низкотемпературные спектры отражения ($T = 10 \text{ K}$, $\theta = 17^\circ$, $E = 4\text{--}33 \text{ eV}$) были измерены в нашей ранней работе [9] и представлены в ней без привязки к абсолютным значениям коэффициента отражения. В работе [9] приведены все необходимые детали эксперимента, отметим только, что первичный монохроматор с покрытой платиной дифракционной решеткой обеспечивал спектральное разрешение 0.32 nm в энергетическом диапазоне 4–40 eV. В настоящей работе была выполнена привязка к абсолютным значениям коэффициента отражения по соотношениям Френеля на основе известной дисперсии показателей преломления ЛТВ и ЛВО в видимой области спектра [10–12].

3. Результаты эксперимента

3.1. Спектры пропускания и поглощения

На рис. 1, *a* приведены фрагменты спектров пропускания кристаллов ЛТВ и ЛВО при комнатной температуре, измеренные в УФ–ВУФ-области спектра без корректировки на отражение. В области длин волн от 260 до 175 nm спектры пропускания обоих кристаллов представлены ровными, почти горизонтальными линиями без каких-либо провалов. При дальнейшем уменьшении длины волны наблюдается резкое понижение прозрачности кристаллов до нуля, которое начинается примерно при 170 nm для ЛТВ и 165 nm для ЛВО.

Для характеристики коротковолновой границы области прозрачности кристаллов будем использовать длину волны отсечки λ_c . Для ее определения спектр $T(\lambda)$ в области резкого снижения прозрачности аппроксимируется прямой линией, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс дает значение $\lambda = \lambda_c$. В наших измерениях были получены следующие значения λ_c : 159 nm ($\text{LBO} \perp X$), 156 nm ($\text{LBO} \perp Y$) и 165 nm (ЛТВ), которые вполне согласуются результатами ранних работ [13–16].

На рис. 1, *b* приведены спектры оптического поглощения исходных необлученных кристаллов боратов лития ЛТВ и ЛВО, измеренные в УФ–ВУФ-области спектра

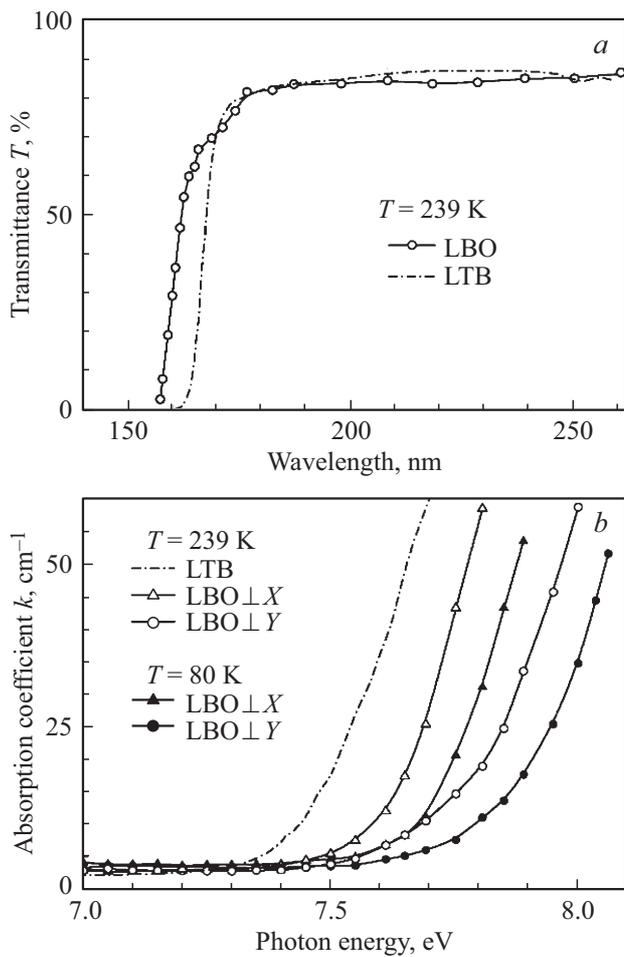


Рис. 1. Спектры оптического пропускания (*a*) и поглощения (*b*) кристаллов LTB и LBO, измеренные в ВУФ-области края фундаментального поглощения кристаллов.

при температурах $T = 80$ (LBO) и 293 К (LBO, LTB). При этом образцы LBO были в различной кристаллографической ориентации: плоскость образца перпендикулярна оси X (LBO $\perp X$) или оси Y (LBO $\perp Y$). В области прозрачности всех образцов (LTB, LBO обеих ориентаций) не было обнаружено каких-либо полос оптического поглощения. Для описания края поглощения использовались два энергетических параметра: E_1 — энергия, при которой коэффициент $k \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ и E_2 — энергия, при которой коэффициент $k \approx 50 \text{ cm}^{-1}$. При $E < E_1$ каждый из спектров демонстрирует неструктурированное фоновое поглощение не превышающее 3 cm^{-1} . При $E > E_1$ наблюдается монотонное экспоненциальное возрастание коэффициента поглощения, происходящее в сравнительно узком интервале изменения энергии. Формальные характеристики этого участка спектра поглощения в каждом из кристаллов сопоставимы с таковыми для ВУФ-края фундаментального поглощения. Для кристалла LBO наблюдается анизотропия ВУФ-края поглощения: на уровне коэффициента поглощения $k(E_2) = 50 \text{ cm}^{-1}$ край поглощения LBO $\perp Y$

смещен в коротковолновую область на 170 meV (293 К) и 180 meV (80 К) по сравнению с таковым для LBO $\perp X$. Отметим, что в обоих случаях кристаллографическая ось z_1 была перпендикулярна направлению распространения зондирующего света. Охлаждение кристалла от комнатной температуры до 80 К также приводит к коротковолновому смещению края фундаментального поглощения LBO на 90 meV (LBO $\perp X$) и 100 meV (LBO $\perp Y$). Отметим, что длина волны отсечки λ_c соответствует энергии, при которой $k \approx 20\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$.

3.2. Спектры оптических констант

На рис. 2 представлены спектры отражения $R(E)$ кристаллов LTB и LBO при 9.6 К, измеренные в широком интервале энергий 7–35 eV. Для всех полученных спектров отражения обращают на себя внимание сравнительно небольшая величина коэффициента отражения, отсутствие резких интенсивных пиков, характерных для экситонной структуры спектров отражения, а также значительное сходство спектров отражения LTB и LBO. При изменении энергии фотонов от области прозрачности коэффициент отражения обоих кристаллов монотонно возрастает, выше края поглощения достигает первого широкого максимума при 9–10 eV. Абсолютный

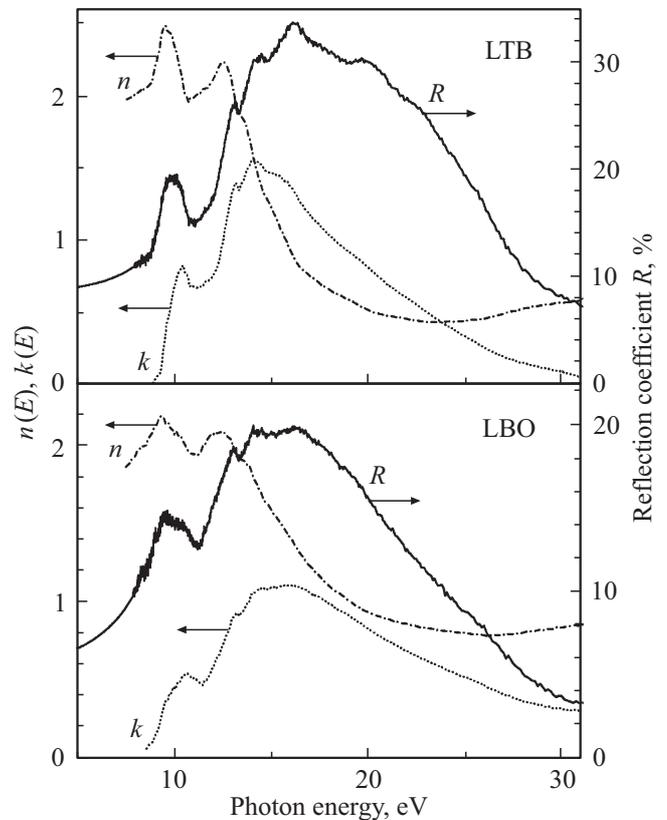


Рис. 2. Спектры отражения (R) кристаллов LTB и LBO ($T = 9.6$ К, $\theta = 17^\circ$); расчетные спектры оптических функций n и k , полученные путем обработки $R(E)$ по методу Крамерса–Кронига.

максимум в спектрах отражения наблюдается в области 15–16 eV, далее при изменении энергии до 30 eV происходит плавный монотонный спад коэффициента отражения.

На основе экспериментальных спектров отражения нами выполнены расчеты спектров оптических констант LTB и LBO с использованием разностного метода интегральных соотношений Крамерса–Кронига, описание которого приведено в классической работе [17]. Отметим, что низкотемпературные спектры отражения $R(E)$ были получены нами для обеих ориентаций кристаллов $\text{LBO} \perp Y$ и $\text{LBO} \perp X$. Расчеты спектров оптических констант также проводились для обеих ориентаций. Однако ввиду значительного качественного сходства всех этих спектров на рис. 2 и рис. 3 представлены спектры только для одной ориентации $\text{LBO} \perp X$, а все количественные различия этих спектров при необходимости обсуждаются в тексте.

На рис. 2 представлены расчетные спектры оптических функций n (показатель преломления) и k (показатель поглощения), полученные путем обработки низкотемпературных спектров отражения $R(E)$ по методу Крамерса–Кронига. Из рис. 2 видно, что в спектре $n(E)$ длинноволновый максимум расположен при 9.5 eV (LTB) и 9.1–9.3 eV (LBO), далее следуют минимум при 10.7–10.8 eV, второй максимум при 12.4–12.5 eV и плечо при 13.8–14.0 eV. Детальное рассмотрение выявило также наличие малоинтенсивного плеча в области 8.4 eV. Представляет интерес определение энергии, при которой спадающее значение $n(E) = 1$. Известно правило сумм [18]:

$$\int_0^{\infty} [n(E) - 1] dE, \quad (2)$$

из которого вытекает, что среднее по всей области энергий значение показателя преломления равно единице, причем части кривой $[n(E) - 1]$ ниже и выше оси абсцисс должны иметь одинаковые площади. Из наших данных (рис. 2) следует, что граничными точками, где $n(E) = 1$, являются 15.7 eV (LTB), 19.0 eV ($\text{LBO} \perp Y$) и 19.4 eV ($\text{LBO} \perp X$).

На основании полученных оптических функций $n(E)$ и $k(E)$ были рассчитаны другие оптические функции: действительная (ε_1) и мнимая (ε_2) составляющие комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, а также коэффициент поглощения $\mu(E)$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \varepsilon_2 &= 2nk, \\ \mu &= 4\pi k/\lambda, \end{aligned} \quad (3)$$

где λ — длина волны падающего света, cm^{-1} .

На рис. 3 представлены спектры оптических функций $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ и $\mu(E)$. Спектр $\varepsilon_2(E)$ — одна из важнейших оптических функций, его структура и форма определяются положением критических точек плотности

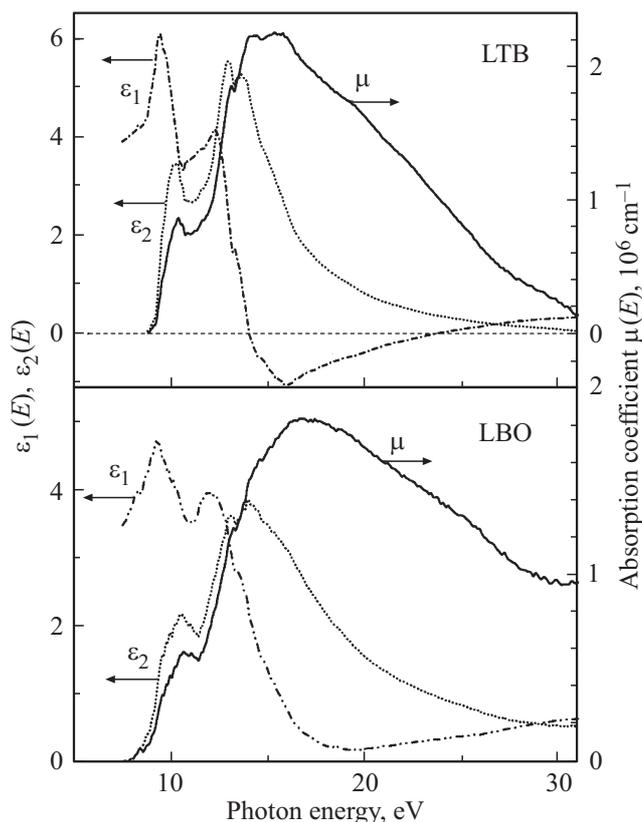


Рис. 3. Расчетные спектры оптических функций ε_1 , ε_2 и μ , полученные путем обработки $R(E)$ по методу Крамерса–Кронига.

состояний. В области фундаментального поглощения спектр характеризуется рядом пиков в области 8–12 eV, широкой полосой в области 12–16 eV. Самый низкоэнергетический выделенный максимум $\varepsilon_2(E)$ в кристаллах LTB и LBO наблюдается около 10.4–10.6 eV, однако в области 9.6–10 eV отмечается плечо. При энергии выше 11.3–11.4 eV имеет место резкий подъем $\varepsilon_2(E)$ с двойным максимумом в области 13–14 eV. В области энергий более 14 eV наблюдается монотонный спад функции $\varepsilon_2(E)$, что соответствует истощению правила сумм и может указывать на возбуждение плазменных колебаний в валентной зоне. Спектр поглощения $\mu(E)$ в области 8.9–14.0 eV (LTB) и 8.9–16.0 eV (LBO) демонстрирует круто возрастающую кривую, структурные особенности которой соответствуют таковым для $\varepsilon_2(E)$. Широкий плоский максимум имеет место в области 14–16 eV (LTB) или 16–17.5 eV (LBO). Коэффициент поглощения в максимуме $\mu(E)$ достигает $2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (LTB) и $1.8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (LBO). Далее наблюдается плавный монотонный спад $\mu(E)$. Полученные нами спектры $n(E)$ и $\mu(E)$ для кристалла LBO (рис. 2 и 3) вполне сопоставимы по профилю и по абсолютным значениям величин с теоретическими спектрами $n(E)$ и $\mu(E)$, рассчитанными в работе [19] на основе данных зонных расчетов электронной структуры LBO.

4. Обсуждение результатов

Результаты многочисленных зонных [19–22] и кластерных [23–25] расчетов электронной структуры LTB и LBO, а также данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии этих кристаллов [20,25,26] однозначно свидетельствуют, что электронная структура валентной зоны боратов лития формируются, главным образом, анионными состояниями. При этом ионы бора дают лишь сравнительно небольшой вклад в формирование состояний валентной зоны и зону проводимости, тогда как состояния ионов лития не дают вклад в электронную структуру валентной зоны кристалла. В этой связи, электронные состояния боратов лития определяются локализованными боро-кислородными связями. Из расчетов следует также, что зоны боратов лития имеют небольшую дисперсию в k -пространстве и, в частности, валентная зона имеет минищели во всем диапазоне изменения волнового вектора. Вследствие этого, эффективная масса носителей заряда достаточно велика и оценивается в $0.73m_e$, $0.89m_e$ и $0.69m_e$ для направлений зоны проводимости $\Gamma - X$, $\Gamma - S$, $\Gamma - Z$ соответственно [22].

Анализ возможных электронных переходов из верхней валентной зоны в нижнюю зону проводимости показал, что они определяются электронной структурой боро-кислородных групп и эта ситуация типична для боратов лития, а также CsB_3O_5 (CBO) и $\beta\text{-BaB}_4\text{O}_7$ (BBO). Расчет электронной структуры этих кристаллов зонным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [19] показал, что вершина валентной зоны у всех кристаллов образована преимущественно кислородными орбиталями при почти полном отсутствии вклада от ионов бора. При этом наиболее низкоэнергетический электронный переход в боратах лития происходит на состояния, образованные гибридованными орбиталями тригонально координированных ионов бора и кислорода, формирующими дно зоны проводимости.

В отличие от щелочно-галогидных кристаллов [27] и некоторых бинарных оксидов (например, BeO [28]), исследование боратов лития в низкотемпературной ($T = 10$ К) области [9] не выявило каких-либо люминесцентных проявлений этих состояний вблизи края фундаментального поглощения. Такая картина типична для некоторых простых оксидов (например, в MgO , Al_2O_3) и, по-видимому, имеет место в кристаллах BBO [29] и LTB [6]. В пользу такой интерпретации говорит форма спектра возбуждения люминесценции боратов лития, возбуждаемой в области фундаментального поглощения кристалла, которая типична для кристаллов, имеющих экситонный характер свечения, его характерная температурная зависимость, большая ширина полосы эмиссии и значительный стоков сдвиг. В работе [9] люминесценция LBO отнесена к излучательной аннигиляции релаксированных экситоно-подобных электронных возбуждений, как это имеет место в кристаллах BBO [29]

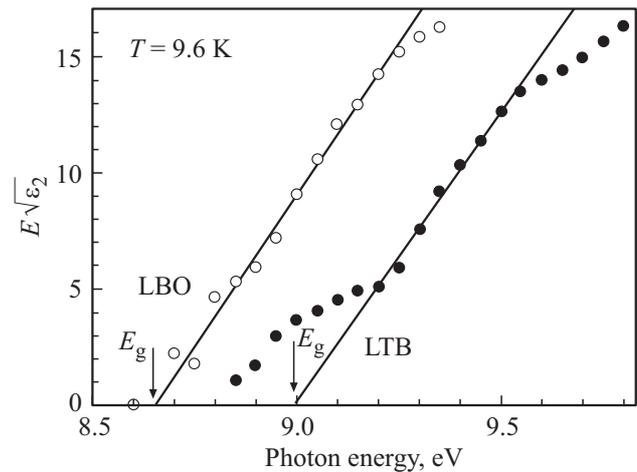


Рис. 4. Край фундаментального поглощения кристаллов LTB и LBO при $T = 9.6$ К.

или LTB [6], или же к излучению релаксированных экситонов, локализованных на незначительных структурных искажениях [30].

Теоретические оценки E_g для боратов лития дают значения $7.75\text{--}7.80$ eV [20,21,23]. В то же время, по данным [22] зонный расчет электронной структуры LBO предсказывает ширину запрещенной зоны 7.37 eV в направлении $\Gamma\text{--}\Gamma$. Расчеты [7,31] на основании анализа спектров отражения LBO, измеренных в области $6\text{--}12$ eV, дают значение 7.3 eV для верхней вакантной орбитали $4a_2$, отнесенной к состояниям дна зоны проводимости. Однако согласно нашим экспериментальным данным (рис. 1) все эти теоретические оценки E_g боратов лития попадают в интервал энергий от E_1 до E_2 , т.е. в область края поглощения, в которой коэффициент поглощения не превышает 50 cm^{-1} . Это не позволяет согласиться с приведенными теоретическими оценками ширины запрещенной зоны боратов лития, т.к. ожидаемое значение коэффициента поглощения в области E_g должно быть значительно выше: $10^4\text{--}10^6\text{ cm}^{-1}$.

Полученные в настоящей работе спектры $\epsilon_2(E)$ мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости боратов лития дают основания для более адекватной оценки E_g . Действительно, самый низкоэнергетический пик в спектре $\epsilon_2(E)$ обычно сопоставляют с самыми низкоэнергетическими электронными переходами с потолка валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, поэтому порог межзонных переходов E_g может быть оценен как энергия отсечки низкоэнергетического пика $\epsilon_2(E)$.

Для каждого из кристаллов LTB и LBO на рис. 4 приведен фрагмент зависимости $E\sqrt{\epsilon_2}$ от энергии E , построенный для области энергии вблизи края поглощения соответствующего кристалла. Из рис. 4 видно, что при возрастании энергии фотонов фоновый уровень поглощения сменяется нарастающим поглощением, представленным прямой линией, показывающей,

Параметры края фундаментального ВУФ-поглощения при $T = 293$ К и оценка низкотемпературной ширины запрещенной зоны E_g при $T = 10$ К

Кристалл	λ_c , nm	E_1 , eV	E_2 , eV	E_g , eV	E_{ε_2} , eV	$\partial E/\partial T$, 10^{-4} eV/K	ΔT , К
LBO $\perp Y$	156	7.40	7.95	8.5–8.6	9.6–10	–4.7	80–293
LBO $\perp X$	159	7.30	7.78	8.6–8.7	9.6–10	–4.3	80–293
LTB	165	7.25	7.65	8.8–8.9	9.6–10	–3.0	10–293

Примечание. λ_c — длина волны отсечки (коротковолновая граница области оптической прозрачности); E_1 и E_2 — энергии при которых коэффициент поглощения k составляет 3 и 50 cm^{-1} соответственно; E_g — ширина запрещенной зоны; E_{ε_2} — энергетическое положение максимума низкоэнергетического пика в спектре $\varepsilon_2(E)$; $\partial E/\partial T$ — коэффициент температурного сдвига края поглощения, измеренный в интервале температур ΔT .

что в этой области энергий имеет место следующая зависимость [32]:

$$E^2 \varepsilon_2 \propto (E - E_g)^2. \quad (4)$$

Наблюдаемая зависимость ε_2 от энергии в окрестности края поглощения указывает на непрямой характер электронных переходов. Экстраполяция прямой линии до ее пересечения с осью абсцисс дает $E_g = 8.6–8.7$ eV для LBO и $E_g = 8.8–8.9$ eV для LTВ. Эти значения могут быть приняты за экспериментальную оценку низкотемпературной ширины запрещенной зоны кристаллов LTВ и LBO. Все полученные в настоящей работе параметры, характеризующие край поглощения каждого из кристаллов LTВ и LBO, подытожены в таблице.

Возрастание оптического поглощения боратов лития при энергии фотонов выше 7.5 eV следует считать обусловленным краем фундаментальным поглощением соответствующего кристалла. В то же время порог межзонных переходов E_g боратов лития расположен выше в энергетической области от 8.5 до 8.9 eV (таблица). Самый низкоэнергетический пик в спектре ε_2 проявляется в области при 9.6–10 eV в виде „плеча“ на низкоэнергетическом скате соседнего пика. Экспериментально это проявляется в том, что оптическое поглощение LBO резко возрастает непосредственно выше края фундаментального поглощения, что заметно контрастирует с некоторыми другими боратами (например, ВВО, СВО), в которых межзонные переходы в экстремальных точках запрещены по симметрии и фундаментальное оптическое поглощение становится наблюдаемым при энергиях заметно выше края поглощения [20]. Детальное рассмотрение края фундаментального поглощения боратов лития при различных температурах (рис. 1) свидетельствует, что он может быть достаточно хорошо аппроксимирован лоренцевой кривой, а величина оптической плотности в максимуме данной полосы поглощения может достигать 10^4 cm^{-1} . Это вполне согласуется с экспериментально обоснованными предположениями о существовании вблизи края фундаментального поглощения боратов лития экситоно-подобных электронных возбуждений [9,33], которые, вероятно, перекрываются с межзонными переходами.

5. Заключение

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование ВУФ-края фундаментального оптического поглощения кристаллов трибората лития LiB_3O_5 двух кристаллографических ориентаций (LBO $\perp Y$, LBO $\perp X$) и неориентированных кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTВ). Получен комплекс параметров, характеризующих ВУФ-край фундаментального поглощения боратов лития. На основании зарегистрированных спектров пропускания ($T = 293$ К) и поглощения ($T = 80, 293$ К) определены коротковолновая граница полосы прозрачности (длина волны отсечки); энергетическое положение края фундаментального поглощения при котором коэффициент поглощения $k = 50 \text{ cm}^{-1}$; коэффициент температурного сдвига края поглощения $-(3–4.7) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$. Изучена зависимость параметров края поглощения LBO от кристаллографической ориентации. На основании низкотемпературных спектров отражения ($T = 10$ К, $\theta = 17^\circ$, $E = 4–32$ eV) методом Крамерса–Кронига осуществлены расчеты спектров оптических постоянных: показателей преломления (n) и поглощения (k), действительной (ε_1) и мнимой (ε_2) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также коэффициента поглощения μ . В спектре $\varepsilon_2(E)$ исследован наиболее низкоэнергетический пик, обусловленный электронными переходами из вершины валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, определены пороги межзонных переходов (E_g при $T = 10$ К): 8.5–8.6 eV (LBO $\perp Y$), 8.6–8.7 eV (LBO $\perp X$) и 8.8–8.9 eV (LTВ). Наиболее низкоэнергетический электронный переход в боратах лития, определяющий порог E_g начала межзонных переходов, происходит между состояниями соответствующей анионной группы, обуславливающими вершину валентной зоны и дно зоны проводимости. В области края фундаментального поглощения боратов лития не было идентифицировано никаких экспериментальных проявлений электронных переходов с участием состояний катионов лития.

Благодарности

Автор признателен Л.И. Исаенко за предоставление кристаллов для исследования, В.А. Пустоварову — за интерес к работе и помощь в проведении измерений в ВУФ-области спектра.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. Введение в спектроскопию диэлектриков. Янус-К, М. (2000). 415 с.
- [2] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.
- [3] T.T. Tran, H. Yu, J.M. Rondinelli, K.R. Poeppelmeier, P.S. Halasyamani. Chem. Mater. **28**, 5238 (2016).
- [4] Я.В. Бурак, Я.О. Довгий, И.В. Китык. Оптика и спектроскопия **69**, 1183 (1990).
- [5] Я.В. Бурак, Я.О. Довгий, И.В. Китык. ФТТ **31**, 275 (1989).
- [6] В.Н. Колобанов, Дж. Бекер, С. Доунс, Б.И. Заднепровский, И.А. Каменских, А. Карл, В.В. Михайлин, В.А. Нефедов, М. Рунне, Д. Тихан, И.Н. Шпиньков, Г. Циммерер. Твердотельные детекторы ионизирующих излучений. 1-ый Всероссийский симпозиум ТТД-97. Екатеринбург (1997). С. 94.
- [7] T.-J. Chen, R. Tao, J.C. Rife, W.R. Hunter. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **15**, 47 (1998).
- [8] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. Chem. Sust. Dev. **8**, 213 (2000).
- [9] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. ФТТ **42**, 454 (2000).
- [10] Я.В. Бурак, Г.М. Гишкайло, И.Т. Лысейко, Н.С. Пидзырайло, И.В. Стефанский. Укр. физ. журн. **32**, 1509 (1987).
- [11] B. Wu, N. Chen, C. Chen, D. Deng, Z. Xu. Opt. Lett. **14**, 1080 (1989).
- [12] K. Kato. IEEE J. Quantum Electron. **26**, 1173 (1990).
- [13] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R.K. Li, S. Lin. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **6**, 616 (1989).
- [14] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.А. Маслаков, А.Ю. Кузнецов, В.А. Маслов. Письма в ЖТФ **19**, 42 (1993).
- [15] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. ФТТ **41**, 223 (1999).
- [16] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Ida, T. Fukuda, K. Yamanouchi. Appl. Phys. Lett. **70**, 3492 (1997).
- [17] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 424 с.
- [18] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах. Мир, М. (1965). 382 с.
- [19] J. Li, C.-G. Duan, Z.-Q. Gu, D.-S. Wang, Phys. Rev. B: Condens. Matter **57**, 6925 (1998).
- [20] R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, C.T. Chen. Phys. Rev. B: Condens. Matter **44**, 8496 (1991).
- [21] W.Y. Hsu, R.V. Kasowski. J. Appl. Phys. **73**, 4101 (1993).
- [22] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B: Condens. Matter **41**, 5471 (1990).
- [23] А.Б. Соболев. ФТТ **36**, 2926 (1994).
- [24] А.Б. Соболев, А.Ю. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 1517 (1994).
- [25] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. ФТТ **41**, 57 (1999).
- [26] А.Ю. Кузнецов, М.В. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. ФТТ **36**, 845 (1994).
- [27] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [28] I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, V.A. Pustovarov, A.V. Krushalov. J. Lumin. **72–74**, 703 (1997).
- [29] V. Kisand, R. Kink, M. Kink, J. Maksimov, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Scripta **54**, 542 (1996).
- [30] D. Visser, G.C. Verschoor, D.J.W. IJdo. Acta Crystallogr. **B36**, 28 (1980).
- [31] T.-J. Chen, R.N. Zitter, R. Tao, W.R. Hunter, J.C. Rife. Phys. Rev. B: Condens. Matter **52**, 13703 (1995).
- [32] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Phys. Status Solidi B **15**, 627 (1966).
- [33] О.Т. Антоняк, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко, Н.С. Пидзырайло, З.А. Хапко. Оптика и спектроскопия **61**, 550 (1986).

Редактор Ю.Э. Кутаев