

Электронные возбуждения и люминесценция в кристаллах $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$

© И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко*, М. Кирм**, Г. Циммерер**

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* Институт монокристаллов Сибирского отделения Российской академии наук,
630058 Новосибирск, Россия

** II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg,
Luruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Germany

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 3 марта 2000 г.)

Представлены результаты комплексного исследования динамики электронных возбуждений в кристалле $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO), полученные методом низкотемпературной люминесцентной ВУФ-спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением при фотовозбуждении синхротронным излучением. Обнаружена интенсивная широкополосная низкотемпературная фотолюминесценция (ФЛ) кристалла CLBO, получены данные по кинетике затухания ФЛ, спектрам ФЛ с временным разрешением, спектрам возбуждения ФЛ с временным разрешением и спектрам отражения при 9.3 и 295 К; установлен собственный характер ФЛ $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ в области 3.5 eV, обусловленный излучательной аннигиляцией автолокализованного экситона; обсуждаются каналы создания и распада релаксированных и нерелаксированных экситонов в цезий-литиевом борате. Проведена оценка ширины запрещенной зоны CLBO: $E_g \approx 8.5$ eV. Монотонное повышение эффективности возбуждения собственной люминесценции CLBO при энергии возбуждающих фотонов выше 19 eV сопоставлено с процессом фотонного умножения.

Работа поддержана Европейской комиссией (грант IC15CT960721) и частично грантом DFGN 159/4-1.

Кристаллы боратов щелочных и щелочно-земельных металлов представляют значительный интерес с точки зрения генерации и преобразования когерентного УФ излучения в твердотельных системах коротковолновой лазерной техники и интегральной оптики. Они отличаются уникальным сочетанием высокой радиационно-оптической устойчивости и хороших нелинейных характеристик. К числу наиболее известных кристаллов этой группы относятся бета-борат бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) [1,2] и триборат лития LiB_3O_5 (LBO) [3], которые широко применяются для генерации второй и третьей гармоник излучения лазеров ИАГ: Nd или Al_2O_3 : Ti для построения параметрических осцилляторов и интегральных оптических волноводов. Однако из-за принципиальных кристаллофизических ограничений, несмотря на широкую область прозрачности (до 6–7 eV), эти кристаллы практически непригодны для генерации более высоких гармоник [4–7]. Для преодоления этого недостатка был разработан и синтезирован аналог LBO — цезий-литиевый борат $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO), отличающийся целенаправленной дисторсией кристаллической решетки, достигнутой путем замены в элементарной ячейке (ЭЯ) LBO половины атомов лития атомами цезия, имеющими большой ионный радиус [8–10]. Кристалл CLBO оказался эффективным именно для генерации четвертой (266 nm) и пятой (213 nm) гармоник мощных пикосекундных лазеров. Высокая эффективность преобразования, широкий спектральный рабочий диапазон и возможность работы с мощным лазерным излучением (до $26 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ [9]) являются причинами быстрого продвижения этого кристалла в область современных лазерных технологий.

Немаловажным обстоятельством является простая технология выращивания больших кристаллов высокого оптического качества. Например, кристалл CLBO размерами $13 \times 12 \times 10$ см был выращен методом Киропулоса на воздухе при температуре около 848°C всего за 12 дней [8,11–14]. Однако для долговременной стабилизации свойств требуется специальная послеростовая обработка [15,16].

Кристаллы CLBO — бесцветные, имеют область прозрачности 180–2750 nm, принадлежат тетрагональной пространственной группе симметрии ($I4_2d$), элементарная ячейка с параметрами $a = 10.494(1)$, $c = 8.939(2)$ Å содержит четыре формульные единицы (72 атома) [17,18] (табл. 1). Основной борокислородный каркас CLBO, LBO и CsB_3O_5 (CBO) образован анионными группами $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$, состоящими из однотипных структурных единиц на базе трех- и четырехкоординированных атомов бора. CLBO представляет собой шестизлементное боро-кислородное кольцо, в котором находятся один четырехкоординированный и два трехкоординированных атома бора. Эта структурная единица окружена восьмикординированными атомами Cs и четырехкоординированными атомами Li, расположенными в альтернативных позициях в каналах вдоль оси C [19].

Известно значительное число публикаций по технологии выращивания, нелинейным и первичным физико-химическим свойствам CLBO (например, [4–19]). Однако свойства кристалла CLBO, не связанные напрямую с процессом нелинейного преобразования частоты, практически не изучены. Так, для CLBO нет данных ни по электронной структуре, ни по люминесценции, ни по точечным дефектам. В то же время для других

Таблица 1. Кристаллографические и люминесцентные ($T = 9.3$ К) свойства некоторых боратов щелочных и щелочно-земельных металлов

| Параметр | LBO | LTV | CLBO | BBO |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Число формульных единиц в ЭЯ, Z | 4 | 8 | 4 | 6 |
| Число атомов в ЭЯ | 36 | 104 | 72 | 42 |
| Объем ЭЯ, Å ³ | 320.3 | 923.8 | 984.4 | 391.3 |
| Группа симметрии | $Pna2_1$ | $I4_1cd$ | $I\bar{4}2d$ | $R3c$ |
| Анионная группа | [B ₃ O ₇] | [B ₄ O ₉] | [B ₃ O ₇] | [B ₃ O ₆] |
| Максимум люминесценции E_m , eV | 3.6 | 3.7 | 3.45 | 3.5 |
| Край ФП E_a , eV | 7.8 | 7.3 | 6.9 | 6.6 |
| Максимум спектра возбуждения люминесценции E_{ex} , eV | 8.0 | 8.0 | 8.7 | 6.4 |
| $\mu = (E_{ex} - E_m)/E_{ex}$ | 0.550 | 0.538 | 0.604 | 0.470 |
| ΔE_m , meV | +60 | -300 | < 10 | - |
| $\gamma = I(E_{ex}/I(15\text{ eV}))$ | > 40 | 4-5 | 1.2-1.5 | 3.5 |

Примечание. Кристаллографические данные взяты из работ [19–21]; данные по люминесценции LBO и Li₂B₄O₇ (LTV) — из [22]; BBO — из [23]; E_a — энергия в области края фундаментального поглощения (ФП) при $k \approx 50 \text{ cm}^{-1}$; ΔE_m — разность между положениями максимумов σ - и π -полос люминесценции автолокализованного экситона.

родственных кристаллов уже получены определенные данные по динамике электронных возбуждений (ЭВ). В работе [22] представлены результаты исследования динамики ЭВ кристаллов LBO и Li₂B₄O₇ (LTV) методом низкотемпературной люминесцентно-оптической спектроскопии с временным разрешением в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Установлено, что в кристаллах LBO и LTV при возбуждении фотонами с энергией выше края фундаментального поглощения (ФП) происходит формирование экситона молекулярного типа (МЭ), представляющего собой возбуждение химической связи в соответствующей анионной группе этих кристаллов. Автолокализация МЭ и последующая излучательная аннигиляция автолокализованного экситона (АЛЭ) обуславливают широкополосную люминесценцию кристаллов LBO и LTV в области 3.6 eV. Для кристалла BBO выполнено исследование люминесценции методом низкотемпературной ВУФ-спектроскопии без временного разрешения [23]. Анализ работ [22,23] выявил как общие черты в динамике ЭВ исследованных кристаллов низкосимметричных боратов, так и существенные различия между ними. С этой точки зрения кристалл CLBO представляет особый интерес, поскольку занимает промежуточное положение: с одной стороны, CLBO имеет такой же борокислородный каркас, как LBO и CBO, с другой стороны, в его состав входит сравнительно тяжелый катион, как это имеет место в CBO и в BBO.

Цель настоящей работы — комплексное исследование динамики электронных возбуждений кристалла CLBO методом низкотемпературной люминесцентно-

оптической ВУФ-спектроскопии с временным разрешением при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением. Данная работа продолжает цикл исследований, начатый авторами в [22].

1. Эксперимент

В работе использованы образцы номинально чистых монокристаллов CLBO, выращенных методом Чохральского из стехиометрического состава в условиях высокого температурного градиента до $30 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$. В результате оптимизации режимов выращивания удалось получить кристаллы без трещин, включений, видимых под десятикратным увеличением. Образцы $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}$ имели полированные плоскопараллельные поверхности лазерного качества, перпендикулярные кристаллографической оси C .

Измерения выполнены на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB, DESY [24]. Детальное описание техники, методики и условий эксперимента приведено в нашей работе [22]. Отметим лишь некоторые параметры эксперимента, отличающиеся от описанных ранее в [22]. В настоящей работе период повторения возбуждающих импульсов синхротронного излучения накопителя DORIS составил 192 ns. Время-разрешенные спектры фотовозбуждения и люминесценции регистрировали одновременно в двух независимых временных окнах шириной $\Delta t_1 = 8.5 \text{ ns}$ (быстрый компонент) и $\Delta t_2 = 158 \text{ ns}$ (медленный компонент), задержанных относительно импульса возбуждения на величину $\delta t_1 = 1.9$ и 19.5 ns соответственно. Первичный монохроматор с дифракционной решеткой, покрытой платиной, имел спектральное разрешение 0.25 nm . Люминесценцию в видимом и ультрафиолетовом диапазонах регистрировали с помощью 0.5 m -монохроматора (схема Черни-Тэрнера) и фотоэлектронного умножителя XP2020Q. Спектры возбуждения люминесценции, приведенные в данной работе, нормированы на равное число падающих фотонов с использованием салицилата натрия. Для анализа кинетики затухания люминесценции применяли метод интеграла свертки при учете аппаратного профиля импульса возбуждения ($FWHM \approx 350 \text{ ps}$). При исследовании кинетики затухания люминесценции в области до 200 ns цена канала составила 214 ps .

2. Результаты эксперимента

При оптическом возбуждении в области прозрачности кристалла люминесцентных проявлений в CLBO не обнаружено. Напротив, фотовозбуждение при энергии фотонов выше края ФП CLBO $E_a = 6.9 \text{ eV}$ (табл. 1) приводит к появлению широкополосной коротковолновой фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом в области $3.3-3.5 \text{ eV}$.

Таблица 2. Спектрально-кинетические параметры фотолюминесценции кристалла CLBO

| Параметр | E_{ex}, eV | | |
|-----------------------------------|--------------|------|------|
| | 7.65 | 24.7 | 24.7 |
| Температура, К | 9.3 | 9.3 | 295 |
| I_1 , усл.ед. | 3627 | 5265 | 5726 |
| I_2 , % от I_1 | 4.4 | 3.5 | 8 |
| I_3 , % от I_1 | 1.2 | 1 | 0.8 |
| I_p , % от I_1 | 21.8 | 45.5 | 1.03 |
| Светосумма Σ , усл.ед. | 342 | 1000 | 46 |
| Вклад "пьедестала" в Σ , % | 95.2 | 98.3 | 53.4 |
| $E_m(\Delta t_1)$, eV | 3.46 | 3.36 | 3.29 |
| $E_m(\Delta t_2)$, eV | 3.44 | 3.37 | 3.28 |
| $FWHM(\Delta t_1)$, eV | 0.95 | 0.88 | 1.07 |
| $FWHM(\Delta t_2)$, eV | 0.90 | 0.91 | 1.00 |

Примечание. E_{ex} — энергия возбуждающих фотонов; I_i — начальная интенсивность i -го компонента ($i = 1, 2, 3$); I_p — высота "пьедестала"; Σ — светосумма под кривой затухания; E_m — положение максимума и $FWHM$ — ширина на полувысоте полосы люминесценции, измеренной во временном окне (Δt_j), $j = 1, 2$.

При селективном фотовозбуждении фотонами различных энергий в люминесценции CLBO выделены три экспоненциальных компонента с различными начальными интенсивностями (табл. 2). При 9.3 К самый быстрый и интенсивный компонент имеет постоянную времени $\tau_1 < 500$ ps, сопоставимую с длительностью аппаратного профиля импульса возбуждения. Постоянные времени двух других компонентов $\tau_2 = 3.5$ и $\tau_3 = 25$ ns. Основная доля светосуммы сосредоточена в компонентах, постоянные времени которых превышают период следования импульсов возбуждения 192 ns и которые представлены в наших измерениях в виде постоянной составляющей — "пьедестала". Вклад "пьедестала" в общую светосумму оценен по методике [25] и при 9.3 К достигает 98 %.

Анализ таблицы (табл. 2) показывает, что в области края ФП возбуждение люминесценции CLBO менее эффективно по сравнению с областью межзонных переходов. Действительно, при возбуждении фотонами с энергией 24.7 eV начальные интенсивности I_i наблюдаемых экспоненциальных компонентов возрастают на 45 (I_1), 15 (I_2) и 20% (I_3), а высота "пьедестала" и соответственно светосумма — почти в 3 раза. Это обусловлено возрастанием вклада инерционных компонентов микро- и миллисекундного диапазонов, увеличивающих вклад "пьедестала" в светосумму с 95.2 до 98.3%.

Повышение температуры до 295 К не приводит к заметному изменению постоянных времени трех компонентов. Начальная интенсивность первого компонента при этом увеличивается на 9%, а соотношение интенсивностей незначительно изменяется в пользу второго компонента I_2 (табл. 2). В то же время высота "пьедестала" уменьшается почти в 40 раз, обуславливая снижение вклада инерционных компонентов до 53.4% и уменьшение светосуммы почти в 22 раза.

Спектр ФЛ кристалла CLBO при 9.3 К сосредоточен в широкой полосе (FWHM около 1 eV) с максимумом в области 3.3–3.5 eV. Других полос люминесценции в области от 2 eV до края ФП (6.9 eV) не обнаружено. На рис. 2 представлены спектры ФЛ CLBO с временным

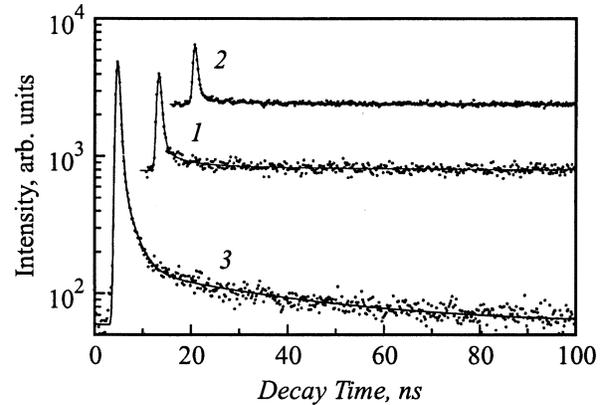


Рис. 1. Кинетика затухания фотолюминесценции кристалла CLBO в максимуме полосы свечения при возбуждении фотонами с энергией 7.65 (1) и 24.7 eV (2, 3) при температурах 9.3 (1, 2) и 295 К (3). Кривые 1 и 2 для наглядности показаны со сдвигом по горизонтали на 10 и 15 ns соответственно.

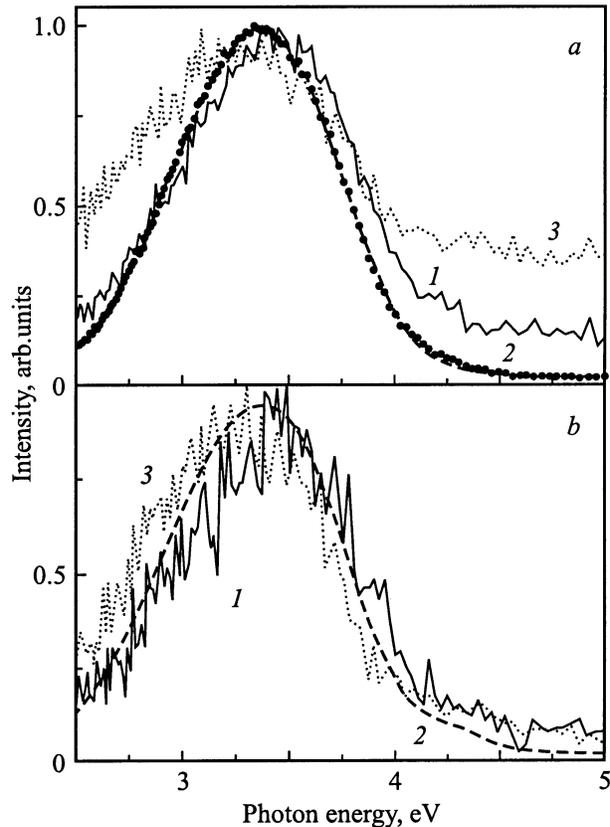


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции с временным разрешением, измеренные во временных окнах Δt_2 (a) и Δt_1 (b) для кристаллов CLBO при 9.3 (1, 2) и 295 К (3) и энергиях возбуждающих фотонов 7.65 (1) и 24.7 eV (2, 3).

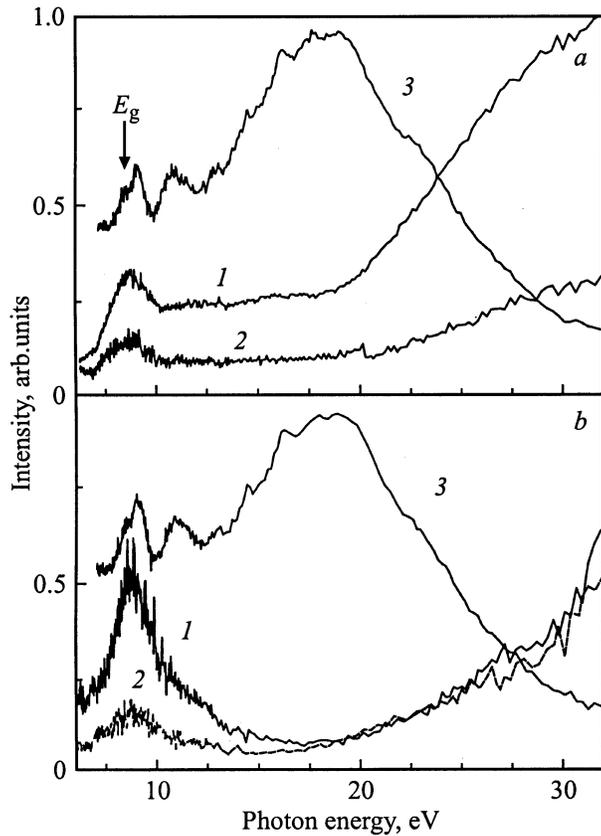


Рис. 3. Спектры возбуждения медленного (1), быстрого (2) компонентов фотолюминесценции в полосе 3.35 eV и спектры отражения (3) кристалла CLBO при 9.3 (a) и 295 K (b).

разрешением. Спектр стационарной ФЛ CLBO совпадает со спектром медленного компонента. Анализ параметров полосы люминесценции при различных экспериментальных условиях (табл. 2) позволяет сделать определенные выводы. Так, различие положений максимумов полос быстрого и медленного компонентов в каждой паре не превышает 10–20 meV и не обнаруживает систематического характера при вариации экспериментальных условий. Это позволяет говорить о практическом совпадении положений этих максимумов. Различие FWHM всех спектров при 9.3 K не превышает 30–50 meV, что предполагает идентичность спектральных профилей полос люминесценции CLBO при 9.3 K для различных условий возбуждения. Следует отметить, что при изменении энергии возбуждающих фотонов с 7.65 до 24.7 eV происходит длинноволновый сдвиг полосы люминесценции примерно на 70–100 meV. При повышении температуры до 295 K происходит некоторое уширение полосы люминесценции, интенсивность падает, а максимум сдвигается на 70–100 meV в длинноволновую область (табл. 2).

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) с временным разрешением для кристалла CLBO при 9.3 K представлены на рис. 3, a. Эффективность фотовозбуждения в спектре медленного компонента плавно на-

растает до 6.9 eV и достигает максимума при 8.7 eV ($FWHM \approx 2$ eV). Далее в СВ наблюдается плавный спад к 10 eV до 72% от максимума. Этот уровень сохраняется практически постоянным до 18 eV. Спектры возбуждения стационарной ФЛ совпадают с СВЛ медленного компонента. Профиль СВЛ быстрого компонента имеет небольшие отличия: эффективность возбуждения выше 10 eV составляет около 60% от таковой в максимуме, а в области 7.5 eV наблюдается небольшой "горб". При повышении температуры до 295 K интенсивность ФЛ CLBO уменьшается в несколько десятков раз. Широкий максимум в СВЛ всех компонентов также наблюдается при 8.7 eV (рис. 3, b), однако падение интенсивности на коротковолновом скате пика СВЛ продолжается до уровня 12–15% при 15 eV. Отметим, что в области энергий, соответствующих коротковолновому скату полосы СВЛ CLBO при 8.7 eV, в спектре отражения наблюдается хорошо выраженный широкий пик (рис. 3). Подобное соответствие пика СВЛ и особенности в спектре отражения наблюдалось нами ранее для кристаллов LBO и LTB [22], где основной низкоэнергетический пик СВЛ был сопоставлен с возбуждением экситона молекулярного типа. Однако выяснение тонкой структуры спектра отражения в этой области требует проведения дополнительных прецизионных измерений с использованием естественных ростовых граней кристалла или поверхностей скола.

3. Обсуждение результатов

Комплекс экспериментальных данных, впервые полученный в настоящей работе, свидетельствует о наличии в кристаллах CLBO широкополосной коротковолновой люминесценции с большим стоксовым сдвигом (около 5 eV) и высоким квантовым выходом ($\eta > 1\%$ при 9.3 K). Она не возбуждается в области прозрачности кристалла, не обнаруживает явной связи с тем или иным типом собственных или примесных дефектов, эффективно возбуждается как на краю ФЛ, где глубина проникновения возбуждающей радиации довольно велика и достигает десятых долей миллиметра, так и во всей исследованной области собственного поглощения кристалла, испытывает разгорание при охлаждении от комнатной температуры до 9.3 K и имеет быстрый экспоненциальный компонент в кинетике затухания.

Известно [26], что в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) подобные свойства присущи люминесценции (АЛЭ). Недавние исследования кристаллов боратов некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов (например, ВВО [23]; LBO и LTB [22]) также выявили в них собственную люминесценцию с похожими свойствами, отнесенную к излучательной аннигиляции АЛЭ, или аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на незначительных искажениях решетки. Качественное сопоставление основных свойств люминесценции кристаллов боратов (табл. 1) позволяет с

большой долей уверенности утверждать, что финальная стадия люминесценции четырех данных боратов, включая CLBO, имеет одну и ту же природу. Это позволяет отнести собственную люминесценцию кристалла CLBO при 3.4–3.6 eV к излучательной аннигиляции АЛЭ, как это имеет место в LBO и LTB.

Вместе с тем количественное сопоставление свойств люминесценции (табл. 1) свидетельствует о некоторых различиях в динамике электронных возбуждений рассматриваемых боратов. Так, относительный стоксов сдвиг $\mu = (E_{ex} - E_m)/E_{ex}$ люминесценции возрастает в ряду кристаллов ВВО–LTB–LBO–CLBO от $\mu = 0.470$ (ВВО) до 0.604 (CLBO). Сравним эти значения с литературными данными для других кристаллов. В [27] найдено, что люминесценция АЛЭ в ЩГК характеризуется $\mu_1 = 0.08$ –0.15 (одноголоидные АЛЭ) и $\mu_2 = 0.50$ –0.71 (двугалоидные АЛЭ). Для ЩГК имеет место тенденция $\mu_1 \ll \mu_2$, что обусловлено значительной релаксацией решетки ЩГК при формировании квазимолекулы X_2^- в случае двугалоидного АЛЭ. Однако в широкозонных оксидах значения μ_1 для одноузельных АЛЭ несколько выше: 0.15 и 0.26 для Al_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$ [28]; 0.36 для BeO [29]; 0.42 для Y_2O_3 [30]. Относительный стоксов сдвиг люминесценции всех рассмотренных боратов, и в особенности CLBO, превышает значения μ_1 для известных оксидов. Конечно, этот факт еще не дает никаких оснований для обсуждения возможности двуузельной автолокализации экситона, поскольку количественные критерии в боратах могут оказаться иными, однако он однозначно свидетельствует о весьма существенной релаксации кристаллической решетки боратов при формировании АЛЭ. Для сравнения отметим, что в Y_2O_3 ($\mu_1 = 0.42$) большое смещение иона O^- из регулярного узла решетки при релаксации АЛЭ обнаружено экспериментально методом оптически детектируемого ЭПР [30]. Следствием столь значительной релаксации решетки в кристалле CLBO является, по-видимому, отсутствие наблюдаемых различий в спектральном положении максимумов σ и π -полос люминесценции CLBO (рис. 2).

Другое важное различие следует из сопоставления положений максимума СВЛ E_{ex} и края ФП E_a боратов (табл. 1). Для кристаллов LBO и LTB длинноволновый скат полосы СВЛ представлен круто возрастающей кривой, совпадающей по профилю с экспоненциальным ростом оптической плотности на краю ФП ($E_{ex} - E_a = 0.2$ и 0.5 eV соответственно). Причем максимум полосы СВЛ в LBO и LTB приходится на область коэффициента оптического поглощения $k \approx 50 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует глубине проникновения возбуждающих фотонов около 200 μm . В ВВО максимум СВЛ расположен по энергии ниже ($E_{ex} - E_a = -0.2$) в области, где $k \approx 20 \text{ cm}^{-1}$. По положению края ФП кристалл CLBO занимает промежуточное положение между LTB и ВВО, однако максимум СВЛ CLBO расположен в более коротковолновой области, что в результате дает $E_{ex} - E_a = 1.8 \text{ eV}$.

Причины этого обусловлены особенностями электронного строения потолка валентной зоны (ВЗ) и дна зоны проводимости (ЗП), обуславливающих природу наиболее низкоэнергетических электронных переходов. Эти особенности связаны как с некоторыми различиями боратов по кристаллической структуре, так и со спецификой вклада тяжелых катионов Ва и Cs в электронную структуру ЗП. Обсудим это подробнее. В работе [31] зонным методом линеаризованных присоединенных плоских волн выполнен расчет электронной структуры и линейных оптических свойств кристаллов LBO, CBO и ВВО. Установлено, что кристаллы LBO и CBO имеют качественно схожую структуру ВЗ, образованную одними и теми же анионными группами. В то же время кристаллы CBO и ВВО сходны по структуре ЗП, что является следствием одинакового вклада катионов Cs и Ва в электронную структуру ЗП. Основное состояние низкоэнергетического электронного перехода (потолок ВЗ) в LBO образовано состояниями анионов, а возбужденное состояние (дно ЗП) представляет собой гибридные борокислородные орбитали тригональных анионных групп BO_3 . Состояния лития не только не вносят вклада в парциальный состав дна ЗП, но и не играют сколько-нибудь заметной роли в низкоэнергетических электронных переходах. Поскольку электронный переход в LBO представляет, по существу, внутриаомный (внутриоксианионный) переход, характеризующийся достаточно большой силой осциллятора, то это обуславливает резкое нарастание расчетного коэффициента оптического поглощения на краю ФП. Результаты прямых экспериментальных измерений оптического поглощения в области края ФП [32,33] вполне с этим согласуются.

Иную картину предсказывают для кристаллов CBO и ВВО авторы [31]. Несмотря на то что в парциальном составе дна ЗП доминируют состояния тяжелых катионов Cs и Ва, они по сравнению с состояниями анионных групп оказывают существенно более слабое влияние на оптические переходы ввиду малой силы осциллятора. Поэтому в CBO и ВВО край ФП содержит две области энергий [31]: в начальной области ФП шириной около 1 eV оптическое поглощение нарастает крайне медленно. Это соответствует переходам с потолка ВЗ на состояния дна ЗП, обусловленные орбиталями тяжелых катионов. Поскольку эти переходы межатомные (с переносом заряда), то коэффициент поглощения сравнительно невелик. Когда энергия фотонов превышает край ФП примерно на 1 eV, начинаются переходы на возбужденные состояния ЗП, образованные борокислородными орбиталями (внутриатомные переходы) [31], как это имеет место в LBO. В результате происходит быстрое возрастание коэффициента оптического поглощения. Поэтому наиболее низкоэнергетические оптические переходы между состояниями анионной группы будут наблюдаться примерно на 1 eV выше края ФП, что должно сказаться и на спектрах возбуждения ФЛ и на спектрах отражения этих кристаллов.

Действительно, в спектрах отражения кристалла ВВО около края ФП обнаружена узкая полоса при 7.6 eV [23], приписанная созданию экситоно-подобных электронных возбуждений, которые по энергетическому положению смыкаются с межзонными переходами в анионной группе. Отметим, что край ФП ВВО лежит на 1 eV ниже при 6.6 eV (табл. 1). В кристаллах LBO и LTB обнаружены свидетельства существования МЭ, представляющих собой возбуждение химической связи в анионной группе и проявляющихся непосредственно на краю ФП [22]. Именно с возбуждением таких МЭ на краю ФП связывают природу основной полосы СВЛ LBO и LTB [22]. Иная картина имеет место в ВВО: максимум СВЛ ВВО лежит при 6.4 eV, что примерно на 1 eV ниже начала оптических переходов в анионной группе. В этой связи полоса СВЛ ВВО была отнесена к возбуждению осциллятора O–Ba [22].

Нам неизвестны какие-либо зонные расчеты электронной структуры кристалла CLBO. Однако недавно был выполнен ее приближенный расчет кластерным методом при частичном пренебрежении дифференциальным перекрытием [34]. Поэтому проведем качественный анализ электронной структуры CLBO на основе полученных в данной работе экспериментальных спектров возбуждения ФЛ и отражения кристалла CLBO с привлечением результатов расчета [34] и известных литературных данных по другим боратам. Основу кристаллической структуры кристаллов LBO, CBO и CLBO составляет одна и та же анионная группа [B₃O₇]⁵⁻, образующая трехмерный борокислородный каркас — так называемую “триборатную структуру”, состоящую из планарных треугольных элементов BO₃ и тетраэдров BO₄, что предполагает значительное сходство кристаллов LBO, CBO и CLBO с точки зрения структуры B3. Результаты расчетов электронной структуры LBO, CBO [31], CLBO [34], а также LTB [35–37] вполне с этим согласуются и предсказывают, что электронные переходы внутри анионных групп этих кристаллов должны лежать в области 8–15 eV. Поскольку спектры отражения LBO, LTB и CLBO в этой области весьма похожи по структуре, то эту часть спектра отражения CLBO (рис. 3) можно интерпретировать как обусловленную оптическими переходами внутри анионной группы [B₃O₇]⁵⁻. В работе [22] на основе данных расчета электронной структуры наблюдаемые максимумы в спектре отражения ВВО в области 8–15 eV были также приписаны переходам в соответствующей анионной группе.

На основе расчетных данных о структуре ЗП LBO, CBO [31] и CLBO [34] можно заключить, что в CLBO, как и в CBO, состояния Cs вносят существенный вклад в формирование дна ЗП, что должно привести к смещению края ФП в область меньших энергий. Экспериментальные данные (табл. 1) свидетельствуют, что при переходе от LBO к CLBO край ФП действительно смещается на ~ 1 eV в сторону более низких энергий. В этой связи самые низкоэнергетические оптические переходы в CLBO следует отнести к электронным переходам с переносом

заряда между анионной группой и катионом Cs. В то же время в отличие от ВВО в кристалле CLBO максимум полосы СВЛ приходится явно на область электронных переходов анионной группы, а не на область переходов с переносом заряда (табл. 1). С одной стороны, это свидетельствует о том, что в CLBO при поглощении фотона с энергией выше энергии начала оптических переходов в анионной группе происходит формирование экситона молекулярного типа, как это было установлено ранее для кристаллов LBO и LTB [22]. Именно эволюция данного МЭ приводит в конечном итоге к формированию АЛЭ, излучательная аннигиляция которого обуславливает собственную широкополосную люминесценцию CLBO при 3.4 eV. С другой стороны, энергетическое положение максимума СВЛ CLBO в области внутрианионных переходов однозначно свидетельствует о существенной меньшей роли тяжелого катиона Cs в динамике ЭВ CLBO по сравнению с таковой для Ba в ВВО. Значительная роль Ba в динамике ЭВ ВВО обусловлена в первую очередь особенностями кристаллической структуры ВВО: основной мотив структуры ВВО — анионная группа [B₃O₆]³⁻ — представлен только планарными элементами BO₃ и образует лишь двумерный борокислородный слой. Ионы Ba²⁺ не только обеспечивают электронейтральность кристалла в целом, но и “сшивают” соседние слои в трехмерную структуру, играя значительную роль в передаче энергии ЭВ между слоями. В кристаллах LBO, CBO, LTB и CLBO взаимодействие атомов внутри анионной группы гораздо сильнее их взаимодействия с катионами Li или Cs, расположенными в пустотах трехмерного борокислородного каркаса. Очевидно, что основную роль в транспорте энергии ЭВ в этом случае будут играть состояния анионной группы, тогда как роль катионов представляется менее значительной. Именно это, на наш взгляд, обуславливает различие в положениях максимумов СВЛ кристаллов ВВО, LBO и CLBO.

Для кристаллов боратов щелочных металлов отсутствуют экспериментальные данные, необходимые для определения величины E_g : Нет спектров фотопроводимости, спектров возбуждения термостимулированной люминесценции и спектров оптических констант. В то же время для кристалла ВВО величина $E_g = 7.5$ eV для прямого Г–Г-перехода была надежно определена по данным низкотемпературной люминесцентно-оптической ВУФ спектроскопии [23]. Сопоставляя это значение E_g с результатом расчета электронной структуры для ВВО (5.61 [38] и 4.88 eV [31]), можно заключить, что расчеты дают заниженное значение энергетической щели, сопоставимое скорее с коротковолновой границей полосы прозрачности кристалла (см. табл. 1). Подобная ситуация характерна и для других кристаллов: теоретические оценки щели для LBO дают значения 6.95 [31], 7.26 [34] и 7.37 eV [38], а для CLBO — 6.31 eV [34], что сопоставимо с E_a (см. табл. 1). Полагая, что теоретические данные правильно отражают тенденцию изменения величины энергетической щели в ряду кристаллов LBO–CLBO–ВВО и учитывая экспери-

ментальное значение $E_g = 7.5 \text{ eV}$ для ВВО, получим усредненную оценку $E_g = 9.5$ для LBO и 8.5 eV для CLBO. Несмотря на приближенный характер оценки, полученные значения E_g являются необходимыми для анализа СВЛ и спектров отражения кристаллов LBO и CLBO в широкой спектральной области.

Детальный анализ СВЛ в широкой области энергий требует учета спектров оптических констант, и в первую очередь спектра коэффициента поглощения $k(E)$. В частности, спектр отражения (рис. 3) свидетельствует о значительных изменениях коэффициента поглощения в исследованной области, что может сказываться на наблюдаемом профиле СВЛ. Анализ этих вопросов будет проведен в отдельной работе. Однако некоторые выводы можно сделать уже на основе имеющихся данных.

В области энергий $10\text{--}20 \text{ eV}$ эффективность возбуждения люминесценции при 9.3 K остается постоянной на уровне 72% от максимальной при 8.7 eV (рис. 3). Из общих соображений и анализа спектра отражения следует, что в этой области энергий коэффициент поглощения должен увеличиваться на несколько порядков, обуславливая соответствующее уменьшение глубины проникновения возбуждающих фотонов и возрастание поверхностных потерь энергии (ППЭ) при наличии ЭВ с высокой подвижностью. Очевидно, что при уменьшении подвижности влияние ППЭ должно снижаться, приводя к уменьшению зависимости выхода свечения от энергии возбуждающих фотонов. Проследим эту зависимость на примере кристаллов LBO и CLBO. При внедрении атомов цезия возрастает степень "рыхлости" решетки, которую грубо оценим как средний объем, приходящийся на один атом. Из табл. 1 следует, что этот параметр изменяется от 8.90 (LBO) до 13.67 \AA^3 (CLBO). Естественным следствием является ослабление взаимодействия между атомами анионной группы, уменьшение подвижности соответствующих ЭВ и тем самым уменьшение ППЭ и энергетической зависимости СВЛ. В табл. 1 приведен параметр γ — отношение интенсивности люминесценции при возбуждении фотонами с энергией E_{ex} к интенсивности при возбуждении в области межзонных переходов при 15 eV . Отметим, что $E = 15 \text{ eV}$ находится ниже предполагаемого порога начала фотонного умножения для рассматриваемых боратов. Уменьшение параметра γ при прочих равных условиях может свидетельствовать об уменьшении подвижности ЭВ. Из табл. 1 следует, что действительно параметр γ изменяется от $\gamma > 40$ (LBO) до $\gamma \sim 1.5$ (CLBO). Кристаллы LTB и ВВО по этому параметру занимают промежуточное положение (табл. 1). Имея в виду общность природы люминесценции и общие черты структуры трехмерного борокислородного каркаса, можно говорить об уменьшении подвижности ЭВ (молекулярного экситона) в ряду кристаллов LBO–LTB–CLBO при низких температурах. При нагреве кристалла CLBO до 295 K параметр γ возрастает до $\gamma \approx 8$. В общем случае наблюдаемая температурная зависимость может быть обусловлена различными причинами. Однако из

числа наиболее вероятных и заслуживающих дальнейшего детального рассмотрения можно, на наш взгляд, назвать следующие: движение молекулярного экситона по механизму прыжковой диффузии и наличие рекомбинационного механизма возбуждения люминесценции. С ростом температуры в первом случае увеличивается подвижность МЭ, а во втором — возрастает вклад термостимулированных рекомбинационных процессов. Учитывая значительное (в несколько десятков раз) падение квантового выхода люминесценции CLBO при нагреве от 9 K до комнатной температуры, первый механизм представляется весьма вероятным. Действительно, в кристалле LBO, где обнаружен рекомбинационный канал возбуждения, в аналогичных температурных условиях наблюдается не падение интенсивности люминесценции, а наоборот, происходит ее рост в $20\text{--}25$ раз [33].

Монотонное повышение эффективности возбуждения низкотемпературной люминесценции при энергии выше 19 eV (рис. 3, а) может быть сопоставлено с процессом фотонного умножения, как это обнаружено ранее для некоторых других широкозонных оксидов, например, для ВВО [23] или Al_2O_3 [39]. Однако этот аспект требует отдельного детального рассмотрения.

Таким образом, впервые в широких спектральной и температурной областях проведены измерения кинетики затухания ФЛ с субнаносекундным временным разрешением, спектров ФЛ с временным разрешением, времяразрешенных спектров возбуждения ФЛ и спектров отражения кристалла $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением. На основе полученных экспериментальных данных установлено, что в кристалле CLBO происходит возбуждение нерелаксированного экситона молекулярного типа, основными каналами распада которого являются: миграция с последующим безызлучательным распадом и автолокализация; установлены собственный характер широкополосной коротковолновой люминесценции CLBO с максимумом в области $3.3\text{--}3.5 \text{ eV}$, обусловленный излучательной аннигиляцией автолокализованного экситона, а также уменьшение подвижности электронных возбуждений (молекулярный экситон) в ряду кристаллов LBO–LTB–CLBO при низких температурах. Проведена оценка ширины запрещенной зоны CLBO $E_g \approx 8.5 \text{ eV}$. Монотонное повышение эффективности возбуждения собственной люминесценции CLBO при энергии возбуждающих фотонов выше 19 eV сопоставлено с процессом фотонного умножения.

Список литературы

- [1] R. French, J. Ling, F. Ohuchi, C. Chen. Phys. Rev. B: Cond. Matter **44**, 16, 8496 (1991).
- [2] F. Huang, L. Huang. Appl. Phys. Lett. **61**, 15, 1769 (1992).
- [3] C.T. Chen, Y.C. Wu, A.D. Jiang, B.C. Wu, G.M. You, R.K. Li, S.J. Lin. J. Opt. Soc. Am. B–Opt. Physics **6**, 4, 616 (1989).
- [4] Y. Mori, S. Nakajima, A. Miyamoto, M. Inagaki, T. Sasaki, H. Yoshida, S. Nakai. Proc. SPIE **2633**, 299 (1995).

- [5] Y. Mori, S. Nakajima, A. Taguchi, A. Miyamoto, M. Inagaki, T. Sasaki, H. Yoshida, S. Nakai. AIP Conference Proceedings **369**, 1, 998 (1996).
- [6] L.B. Sharma, H. Daido, Y. Kato, S. Nakai, T. Zhang, Y. Mori, T. Sasaki. Appl. Phys. Lett. **69**, 25, 3812 (1996).
- [7] T. Sasaki, Y. Mori. Proc. SPIE **3244**, 88 (1998).
- [8] T. Sasaki, I. Kuroda, S. Nakajima, S. Watanabe, Y. Mori, S. Nakai. OSA Proc. on Advances solid-state lasers **24**, 91 (1995).
- [9] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, A. Tayuchi, T. Sasaki, S. Nakai. J. Cryst. Growth **156**, 3, 307 (1995).
- [10] Y. Mori, T. Sasaki. Proc. SPIE **2700**, 20 (1996).
- [11] G. Ryu, C. Yoon, T. Han, H. Gallagher. J. Cryst. Growth **191**, 3, 492 (1998).
- [12] K. Bai, S. Jung. J. Cryst. Growth **186**, 4, 612 (1998).
- [13] Y. Yap, T. Inoue, H. Sakai, Y. Kagebayashi, Y. Mori, T. Sasaki, K. Deki, M. Horiguchi. Optics Letters **23**, 1, 34 (1998).
- [14] Y. Yap, K. Deki, N. Kitatochi, Y. Mori, T. Sasaki. Optics Letters **23**, 13, 1016 (1998).
- [15] Y. Yap, M. Inagaki, S. Nakajima, Y. Mori, T. Sasaki. Optics Letters **21**, 17, 1348 (1996).
- [16] Y. Yap, S. Haramura, A. Taguchi, Y. Mori, T. Sasaki. Opt. Commun. **145**, 1–6, 101 (1998).
- [17] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai. Appl. Phys. Lett. **67**, 13, 1818 (1995).
- [18] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai. Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2, **34**, 3A, L296 (1995).
- [19] T. Sasaki, Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe. Acta Crystallogr. **C51**, 2222 (1995).
- [20] С. Радаев, Л. Мурадян, Л. Малахова, Я. Бурак, В. Симонов. Кристаллография **34**, 6, 1400 (1989).
- [21] С. Радаев, Е. Генкина, В. Ломонов, Б. Максимов, Ю. Писаревский, М. Челокоев, В. Симонов. Кристаллография **36**, 6, 1419 (1991).
- [22] И. Огородников, В. Пустоваров, А. Кружалов, Л. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. ФТТ **42**, 3, 454 (2000).
- [23] V. Kisand, R. Kink, M. Kink, J. Maksimov, M. Kirm, I. Martinson. Physica Scripta **54**, 542 (1996).
- [24] G. Zimmerer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **A308**, 178 (1991).
- [25] T. Matsumoto, T. Kawata, A. Miyamoto, K. Kan'no. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 11, 4229 (1992).
- [26] Ch. Lushchik. In: Excitons / Ed. by E.I. Rasba, M.D. Sturge. Vol. 2. North-Holland Publ. Conf. Amsterdam e.a. (1982). P. 505.
- [27] Ч. Лущик, А. Лущик, Е. Васильченко, Ф. Савихин. ФТТ **37**, 2, 525 (1995).
- [28] M. Kirm, A. Lushchik, C. Lushchik, G. Zimmerer. In: Physics and Chemistry of Luminescent Materials / Ed by C. Ronda. / Pennington, NJ (2000). Vol. PV 99–40 of The Electrochemical Society Proceedings Series, in press.
- [29] И. Огородников, В. Иванов, А. Кружалов. ФТТ **36**, 11, 3287 (1994).
- [30] W. Hayes, M. Kane, O. Salminen, A. Kuznetsov. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 14, L383 (1984).
- [31] J. Li, C.-G. Duan, Z.-Q. Gu, D.-S. Wang. Phys. Rev. B: Cond. Matter **57**, 12, 6925 (1998).
- [32] I. Ogorodnikov, E. Radzhabov, L. Isaenko, A. Kruzhalov. In: Excitonic Processes in Condensed Matter / Ed by R. Williams, W. Yen. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1998). Vol. PV 98–25, p. 426.
- [33] И. Огородников, Е. Раджабов, Л. Исаенко, А. Кружалов. ФТТ **41**, 2, 223 (1999).
- [34] W.-D. Cheng, J.-T. Chen, Q.-S. Lin, Q.-E. Zhang, J.-X. Lu. Phys. Rev. B: Cond. Matter **60**, 16, 11 747 (1999).
- [35] Я. Бурак, Я. Довгий, И. Китык. ФТТ **31**, 9, 275 (1989).
- [36] W. Cheng, J. Chen, J. Huang, Q. Zhang, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 24, 5073 (1996).
- [37] А. Кузнецов, Л. Исаенко, А. Кружалов, И. Огородников, А. Соболев. ФТТ **41**, 1, 57 (1999).
- [38] Y.-N. Xu, W. Ching, R. French. Phys. Rev. B: Cond. Matter **48**, 24, 17695 (1993).
- [39] M. Kirm, G. Zimmerer, E. Feldbach, A. Lushchik, C. Lushchik, F. Savikhin. Phys. Rev. B: Cond. Matter **60**, 1, 502 (1999).