

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 однотипных 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

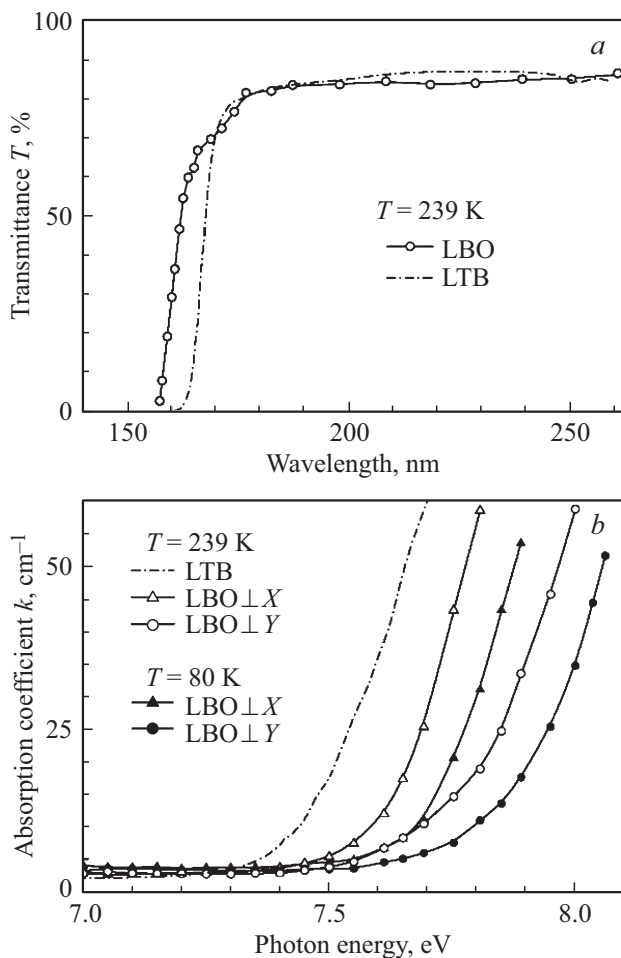


Рис. 1. Спектры оптического пропускания (а) и поглощения (б) кристаллов LTB и LBO, измеренные в ВУФ-области края фундаментального поглощения кристаллов.

при температурах $T = 80$ (LBO) и 293 K (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 K) и 180 meV (80 K) по сравнению с таковым для LBO $\perp X$. Отметим, что в обоих случаях кристаллографическая ось 2_1 была перпендикулярна направлению распространения зондирующего света. Охлаждение кристалла от комнатной температуры до 80 K 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 K , измеренные в широком интервале энергий $7\text{--}35 \text{ eV}$. 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 $9\text{--}10 \text{ eV}$. Абсолютный

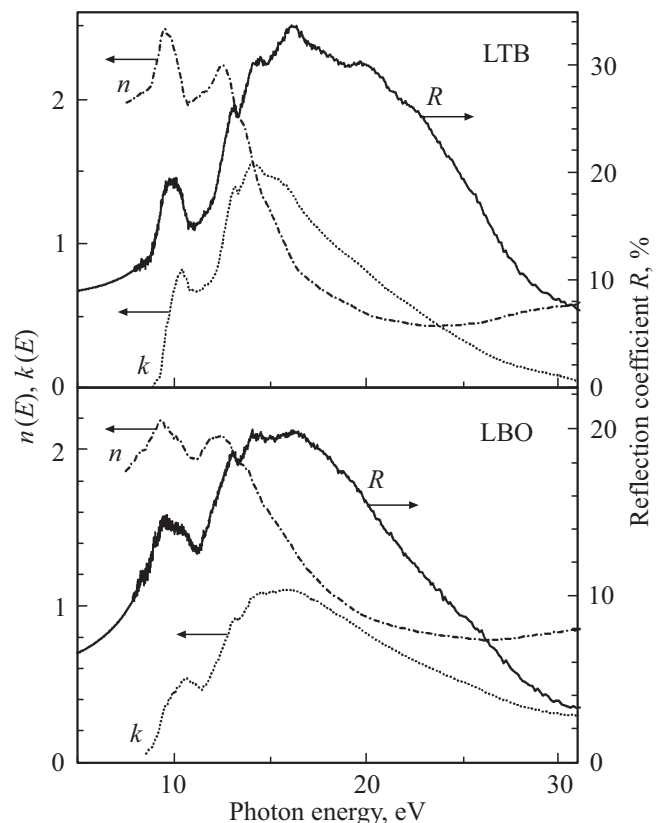


Рис. 2. Спектры отражения (R) кристаллов LTB и LBO ($T = 9.6 \text{ K}$, $\theta = 17^\circ$); расчетные спектры оптических функций n и k , полученные путем обработки $R(E)$ по методу Крамерса–Кронига.

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 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, а также коэффициент поглощения $\mu(E)$:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \epsilon_2 &= 2nk, \\ \mu &= 4\pi k/\lambda, \end{aligned} \quad (3)$$

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

На рис. 3 представлены спектры оптических функций $\epsilon_1(E)$, $\epsilon_2(E)$ и $\mu(E)$. Спектр $\epsilon_2(E)$ — одна из важнейших оптических функций, его структура и форма определяются положением критических точек плотности

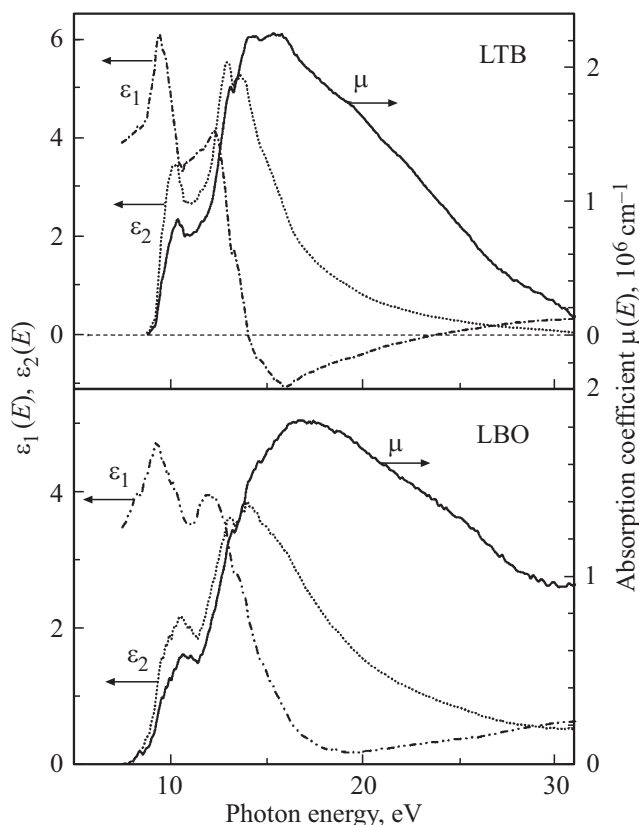


Рис. 3. Расчетные спектры оптических функций ϵ_1 , ϵ_2 и μ , полученные путем обработки $R(E)$ по методу Крамерса–Кронига.

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 $\epsilon_2(E)$ 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 $\epsilon_2(E)$ с двойным максимумом в области 13–14 eV. В области энергий более 14 eV наблюдается монотонный спад функции $\epsilon_2(E)$, 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 $\epsilon_2(E)$. 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 линейаризованных 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-галлоидных 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]

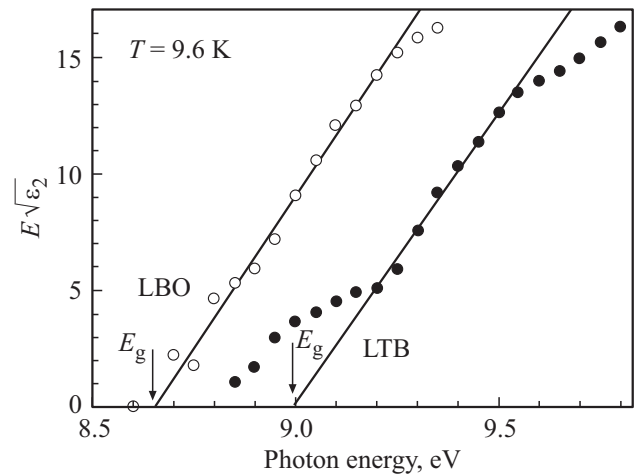


Рис. 4. Край фундаментального поглощения кристаллов LTB и LBO при $T = 9.6$ К.

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