

07:09

Спектры отражения кристаллов гидрида (дейтерида) лития в области энергий 4–35 eV

© В.А. Пустоваров

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: vpustovarov@bk.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2014 г.

С применением синхротронного излучения изучены спектры отражения монокристаллов LiH и LiD, сколотых в сверхвысоком вакууме $2.8 \cdot 10^{-10}$ Torr при температуре 8 К. Дана интерпретация электронной структуры гидрида лития в вакуумной ультрафиолетовой области. Предложен экспресс-метод определения изотопного состава смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{(1-x)}$ путем измерения спектров отражения в экситонной области.

Кристаллы гидрида лития состоят из ионов Li^+ и H^- , каждый из которых имеет $1s^2$ электронную конфигурацию. Кристаллы имеют простейшую кристаллическую структуру (типа NaCl, пространственная группа O_h^5), обладают максимальным изотопическим замещением по анионной подрешетке (LiD, LiT) и поэтому считаются модельными объектами. Именно в силу этого еще в 30-е годы они стали одним из первых объектов квантово-механических расчетов электронной структуры твердых тел (см., например, [1]). Однако, несмотря на многочисленные расчеты электронной структуры LiH, экспериментальное изучение спектров оптических констант LiH в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области долгое время успехов не имело, пока не появились работы, выполненные с применением синхротронного излучения [2,3]. Основная трудность изучения оптических спектров LiH в ВУФ-области состоит в высокой реакционной способности кристаллов, в результате которой при взаимодействии с воздухом на поверхности кристалла образуются соединения LiOH, Li_2CO_3 и др. Они формируют тонкую пленку, которая защищает дальнейшее окисление кристалла, но она полностью искажает оптические спектры самого гидрида лития. Особенно это проявляется в ВУФ-области спектра (при энергиях выше 6 eV),

где реализуются межзонные электронные переходы и соответственно коэффициент поглощения этих веществ высок.

Изучение влияния продуктов коррозии на ВУФ-спектры LiH позволило разработать методику сохранения чистой поверхности кристалла, заключающуюся в сколе кристалла в сверхвысоком вакууме непосредственно перед измерениями. Однако было установлено, что скол кристалла в безмасляном вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Torr при $T = 295$ K [2] или даже в вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ Torr при $T = 5$ K [3] не гарантирует сохранения поверхности гидрида лития. В этих работах [2,3] было отмечено, что деградация коэффициента отражения в течение нескольких минут после скола кристалла особенно проявляется в области 7–15 eV. (Оценки показывают, что монослой остаточных газов на свежесколотой поверхности кристалла в вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ Torr образуется примерно за 100 s [4]).

Цель данной работы — получение истинных спектров отражения (СО) кристаллов гидрида (дейтерида) лития, которые могли бы являться основой для расчета спектров оптических констант и определения электронной структуры этих модельных объектов.

В представленной работе измерены спектры отражения кристаллов, сколотых по плоскости [100] в сверхвысоком вакууме $2.8 \cdot 10^{-10}$ Torr при температуре 8 K непосредственно перед измерениями. Измерения выполнены на станции Superlumi в лаборатории HASYLAB (Немецкий электронный синхротрон DESY, Гамбург) [5]. СО были измерены в относительных единицах при угле падающего света 17.5° . Абсолютное значение коэффициента отражения $R(E)$ было получено путем экстраполяции СО в область прозрачности кристалла до энергии 2.54 eV, при которой известен показатель преломления LiH ($n = 2.02$ [1]), и последующей нормировки СО на рассчитанный для этой энергии коэффициент отражения. Кристаллы оптического качества были выращены автором в Уральском федеральном университете методом Чохральского, по методике, описанной в работе [4]. Выращенные монокристаллы имели форму цилиндра (диаметр 2–3 см, высота 6–8 см) и голубую окраску, обусловленную наличием коллоидных частиц лития. Для получения бесцветных прозрачных образцов, улучшения стехиометрии кристаллы в течение нескольких часов отжигались в атмосфере водорода при $T = 550^\circ\text{C}$. Концентрация примесей металлов в образцах не превышала 10^{-4} mol.%, примесей O_2 и N_2 — не более 10^{-3} mol.%. Для установки в криостат из були выкалывались образцы размерами $\approx 8 \times 5 \times 4$ mm

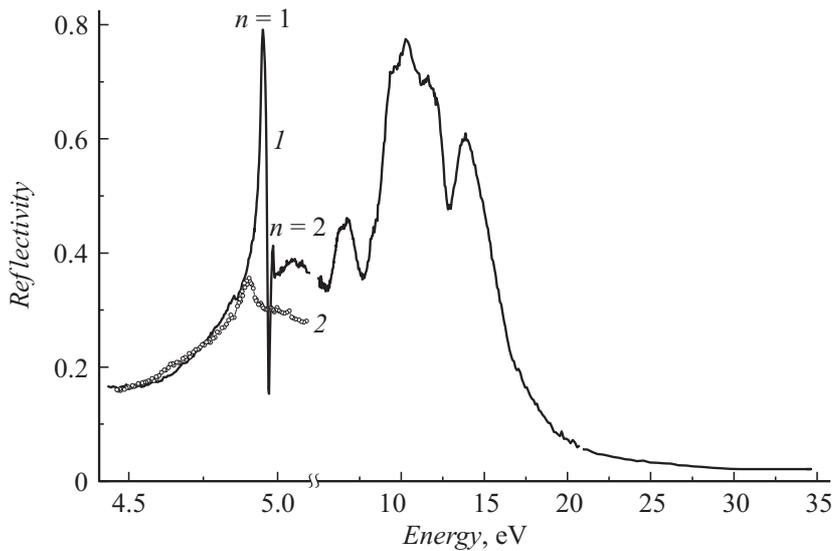


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов LiH при $T = 8$ (1) и 295 К (2). Спектральное разрешение 1.8 \AA (4 meV в области 5 eV).

и ориентировались по плоскости [100] на специально разработанном устройстве для скола кристаллов. Одновременно на кристаллодержатель монтировались 3 образца.

На рис. 1 представлены СО от сколотой зеркальной поверхности кристаллов LiH. Спектр 1 записан в первые минуты после скола при $T = 8$ К. Следует отметить, что спектр не претерпевал никаких изменений с течением времени (время контроля до 3 h). Этот факт указывает на чистоту сколотой поверхности. В низкоэнергетической области интенсивные узкие пики $n = 1$ и $n = 2$ в СО соответствуют проявлению экситонов большого радиуса Ванье–Мотта на границе зоны Бриллюэна в X -точке [4]. Расчет энергии связи экситонов R и минимальной энергии межзонных переходов E_g в этой модели дает значения $R = 45 \text{ meV}$ и $E_g = 4.995 \text{ eV}$. При повышении температуры выше 120 К пик $n = 2$ исчезает, а температурная зависимость энергетического положения пика $n = 1$ хорошо аппроксимируется, как и для экситонов

большого радиуса в полупроводниковых кристаллах, зависимостью [1]

$$E_{n=1}(T) = E(0) - A \coth(\hbar\omega_{eff}/2k_B T), \quad (1)$$

где $E(0)$ — положение пика при $T = 0$; $\hbar\omega_{eff} = 17 \text{ meV}$ — эффективная энергия фононов. Эта энергия соответствует энергии акустических фононов в LiH [1], а зависимость (1) определяется электрон (экситон)-фононным взаимодействием. На линейном участке в области температур 140–300 К величина сдвига $\partial E_{n=1}/\partial T = -2.0 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ типична для экситонов большого радиуса [6].

Остальные высокоэнергетические максимумы в СО в области 6.5–14 eV соответствуют межзонным переходам в особых точках зоны Бриллюэна. Для их интерпретации обратимся к расчетам зонной структуры (см., например, [7–9]). Значения энергии E_g в расчетах разных авторов отличаются в зависимости от способа учета обменного взаимодействия и электронной поляризации. Если допустить, что эти эффекты приводят к „жесткому сдвигу“ энергетических зон без изменения их дисперсии, и на основе этого привести все энергии электронных переходов к экспериментальному значению $E_g \sim 5.0 \text{ eV}$, то получим, что низкоэнергетические электронные переходы, согласно результатам всех расчетов, группируются при энергиях 6.5, 7–9 и 12–15 eV. Поэтому указанные максимумы в СО, наиболее вероятно, обусловлены прямыми межзонными переходами в различных точках зоны Бриллюэна: $K_1 \rightarrow K_3$, $W_1 \rightarrow W_3$ и $X_1 \rightarrow X'_5$ соответственно. Однако детальная идентификация электронных переходов может быть дана только после анализа расчетов спектров оптических постоянных методом Крамерса–Кронига на основе представленного СО. Далее, существенной особенностью СО гидрида лития является крайне низкое значение коэффициента отражения в области энергий более 17 eV. Это обусловлено „бедной“ структурой заполненных электронных оболочек гидрида лития, содержащих только $1s^2$ -состояния ионов H^- и Li^+ . Электронные переходы из $1s$ -оболочки Li^+ происходят при энергии фотонов больше 58 eV [1].

На рис. 2 представлен фрагмент спектра отражения LiD в экситонной области (в ВУФ-диапазоне СО гидрида и дейтерида лития практически совпадают). Наблюдаются те же самые особенности, но максимумы $n = 1$ (5.043 eV) и $n = 2$ (5.082 eV) сдвинуты в область высоких энергий относительно СО LiH. Расчет энергии связи экситонов R и энергии межзонных переходов E_g в водородоподобной модели

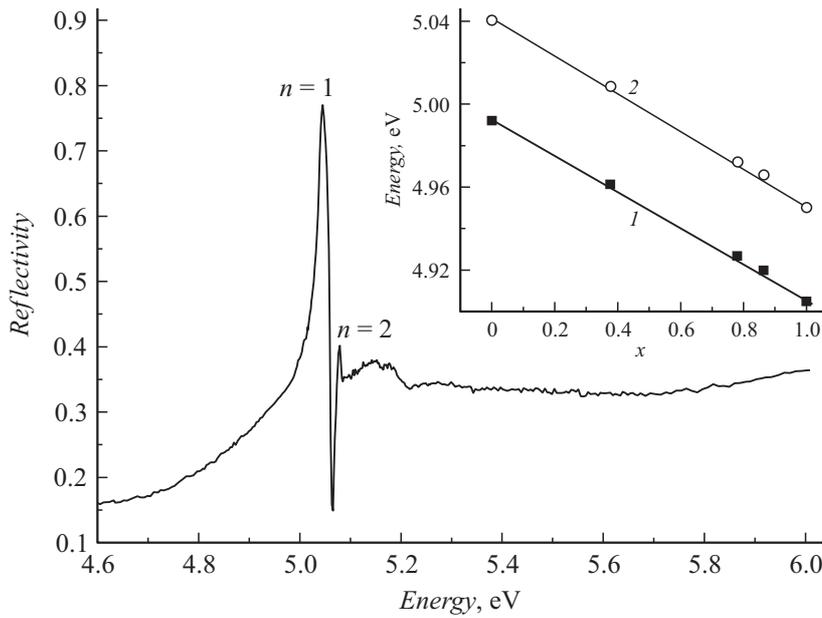


Рис. 2. Фрагмент спектра отражения кристалла LiD при $T = 8$ К. Спектральное разрешение 2 meV. На вставке: зависимость положения пика $n = 1$ при температурах 295 (1) и 80 К (2) от относительной концентрации анионов x в смешанных кристаллах $\text{LiH}_x\text{-LiD}_{(1-x)}$. Прямые линии соединяют точки, соответствующие значениям $x = 0$ и $x = 1$.

экситонов Ванье–Мотта дает значения $R = 52$ meV и $E_g = 5.095$ eV. Температурная зависимость $E_{n=1}(T)$ также описывается выражением (1) с эффективной энергией акустических фононов $\hbar\omega_{eff} = 20$ meV. На линейном участке в области температур $140\text{--}300$ К величина сдвига $\partial E_{n=1}/\partial T = -3.1 \cdot 10^{-4}$ eV/K. То есть изотопический эффект заключается в увеличении энергии межзонных переходов, энергии связи экситонов и в различной температурной зависимости $E_{n=1}(T)$. Подробный анализ изотопических эффектов дан в работе [6].

Для смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{-LiD}_{(1-x)}$ вид СО в экситонной области похож на СО кристаллов LiH и LiD, но позиции пиков $n = 1$ и $n = 2$ зависят от концентрации дейтерия. Его концентрация в выращенных смешанных кристаллах определялась следующим образом. Образец помещался в вакуумную камеру и подвергался термическому

разложению при $T = 900^\circ\text{C}$. Выделяющийся газ собирался, и его состав анализировался на масс-спектрометре. Определенная таким методом концентрация дейтерия для всех исследованных образцов оказалась ниже, чем вводимая его концентрация при выращивании кристаллов. Методом рентгеновской дифракции в работе [10] показано, что смешанные кристаллы $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{(1-x)}$ образуют непрерывный ряд твердых растворов с линейно изменяющейся постоянной решетки в зависимости от относительной концентрации анионов в соответствии с известным законом Вегарда. Определенные нами экспериментальные зависимости положения пика $n = 1$ от концентрации анионов x при комнатной температуре и $T = 80\text{ K}$ показаны на вставке рис. 2. Эти зависимости практически линейные. Отклонение связано с точностью определения концентрации вышеописанным методом. Установленные зависимости позволяют предложить экспресс-метод определения относительной концентрации анионов в смешанных кристаллах $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{(1-x)}$ без разрушения кристалла вместо трудоемкого масс-спектрометрического или рентгеновского дифракционного анализа. Причем измерения CO можно проводить при температуре 295 или 80 K после скола кристалла даже в атмосфере сухого воздуха, поскольку влияние продуктов коррозии на энергетическое положение экситонной линии $n = 1$ в CO не так существенно. Это подтверждается также результатами работ [1,4,6]. Погрешность метода зависит от спектрального разрешения установки, температуры кристалла, при которой проводятся измерения. Так, при $T = 80\text{ K}$ и реальном спектральном разрешении 2 meV погрешность метода не превышает $\pm 1\%$.

Таким образом, в работе с применением синхротронного излучения изучены истинные спектры отражения монокристаллов LiH и LiD , сколотых в сверхвысоком вакууме $2.8 \cdot 10^{-10}\text{ Torr}$ при температуре 8 K. На основе результатов зонных расчетов, представленных в работах [7–9], дана предварительная интерпретация электронной структуры гидрида лития в ВУФ-области. Предложен экспресс-метод определения изотопного состава смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{(1-x)}$ путем измерения спектров отражения в экситонной области.

Автор благодарен М. Кирму за помощь в экспериментах, С.О. Чолаху за поддержку исследований.

Работа частично поддержана лабораторией HASYLAB (проект № П-20080019), а также Министерством образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания).

Список литературы

- [1] Луцик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С., Плеханов В.Г., Чолах С.О. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М.: Наука, 1985. 215 с.
- [2] Завт Г.С., Чолах С.О., Пустоваров В.А., Полиенко А.Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 2. С. 588–590.
- [3] Kink R.A., Kink M.F., Soovik T.A., Stankevich V.G., Zabelin A.V., Svechnikov N.Yu., Kolmakov A.A., Cholakh S.O., Pustovarov V.A., Polienko A.N. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 1987. V. 261. P. 138–140.
- [4] Пустоваров В.А., Жуков В.М., Пилипенко Г.И., Чолах С.О., Шульгин Б.В. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах гидрида и дейтерида лития. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 323 с.
- [5] Zimmerer G. // Radiation Measurem. 2007. V. 42. P. 859–864.
- [6] Плеханов В.Г. // УФН. 1997. Т. 67. В. 6. С. 577–604.
- [7] Kunz A.B., Mikish D.J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 4. P. 1700–1704.
- [8] Grosso G., Parravicini G.P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 6. P. 2366–2372.
- [9] Nolan S.J., Gillan M.J., Alfe D., Allan N.L., Manby F.R. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 165 109.
- [10] Zimmerman W.B. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 12. P. 4704–4707.