

# Длинноволновый край фундаментального поглощения кристаллов цезий-литиевого бората CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>

© И.Н. Огородников

Уральский федеральный университет,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: i.n.ogorodnikov@urfu.ru

Поступила в редакцию 10.08.2022 г.  
В окончательной редакции 11.10.2022 г.  
Принята к публикации 22.10.2022 г.

Выполнено экспериментальное исследование длинноволнового края фундаментального оптического поглощения кристаллов цезий-литиевого бората CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO). Изучены спектры пропускания и поглощения ( $T = 293$  К); определены коротковолновая граница полосы прозрачности (длина волны отсечки) и энергетическое положение края фундаментального поглощения, при котором коэффициент поглощения  $k = 50 \text{ см}^{-1}$ ; определен коэффициент температурного сдвига края поглощения:  $-5.5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ . На основании низкотемпературных спектров отражения ( $T = 10 \text{ К}$ ,  $\theta = 17^\circ$ ,  $E = 7-30 \text{ eV}$ ) методом Крамерса–Кронига выполнены расчеты спектров оптических постоянных: показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ), действительной ( $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\epsilon_2$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также коэффициента поглощения  $\mu$ . В спектре  $\epsilon_2(E)$  исследован наиболее низкоэнергетический пик, обусловленный электронными переходами из вершины валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, при  $T = 10 \text{ К}$  определен порог межзонных переходов  $E_g = 7.95 \text{ eV}$ . Обсуждается природа края фундаментального поглощения CLBO.

**Ключевые слова:** цезий-литиевый борат, CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO), край фундаментального поглощения, оптические свойства.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54096.4011-22

## 1. Введение

Широкозонные кристаллы боратов щелочных и щелочно-земельных металлов представляют практический интерес с точки зрения генерации и преобразования когерентного ультрафиолетового (УФ) излучения в твердотельных системах коротковолновой лазерной техники и интегральной оптики [1–3]. Они отличаются сочетанием высокой радиационно-оптической устойчивости и хороших нелинейных характеристик. К числу наиболее известных кристаллов этой группы относятся бета-борат бария  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) [4,5] и триборат лития LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO) [6], которые широко применяются для генерации второй и третьей гармоник излучения лазеров YAG:Nd или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti, для построения параметрических осцилляторов и интегральных оптических волноводов. Однако в силу принципиальных кристаллофизических ограничений, несмотря на широкую область прозрачности до 6–7 eV, эти кристаллы практически непригодны для генерации более высоких гармоник [7–10]. Для преодоления этого недостатка разработан и синтезирован аналог LBO — цезий-литиевый борат CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO), отличающийся целенаправленной дисторсией кристаллической решетки, достигнутой путем замены в элементарной ячейке LBO половины атомов лития атомами цезия, имеющими больший ионный радиус [11–13]. Кристалл CLBO оказался эффективным именно для генерации четвертой (266 nm) и пятой (213 nm) гармоник мощных пикосекундных лазеров. Высокая эффектив-

ность преобразования, широкий спектральный рабочий диапазон и возможность работы с мощным лазерным излучением (до 26 ГВт·см<sup>-2</sup> [12]) являются причинами быстрого продвижения этого кристалла в область современных лазерных технологий.

Кристаллы CLBO бесцветные, имеют область прозрачности 180–2750 nm, принадлежат тетрагональной пространственной группе симметрии  $I\bar{4}2d$ ; элементарная ячейка с параметрами  $a = 1049.4(1) \text{ pm}$ ,  $c = 893.9(2) \text{ pm}$ ; содержит 4 формульные единицы (72 атома) [14,15]. Несмотря на различия в симметрии кристаллической решетки LBO, CLBO и CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (CBO), борокислородный каркас в каждом из этих кристаллов образован анионными группами [B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>]<sup>5-</sup>, состоящими из однотипных структурных единиц на базе трех- и четырех координированных атомов бора [16].

Электронная структура LBO формируется главным образом борокислородными анионными группами при незначительном вкладе катионов лития [17–22]. В кристаллах боратов с относительно тяжелыми катионами наблюдается диаметрально противоположная ситуация: ионы бария в BBO [4,23] и цезия в CBO [21,24] вносят заметный вклад в формирование электронной структуры этих кристаллов. Известно [25], что парциальный состав состояний вершины валентной зоны (ВЗ) и дна зоны проводимости (ЗП), обуславливающих самые низкоэнергетические электронные переходы и природу края фундаментального поглощения кристалла, является определяющим для многих практических применений

оптического материала. Ранее эти вопросы детально изучались применительно к кристаллам ВВО [26] и LBO [27].

Кристаллы CLBO в этом отношении занимают промежуточное положение между боратами лития и цезия, поэтому дискуссионным остается вопрос о вкладе состояний ионов лития и цезия в электронную структуру CLBO и, в частности, в формирование состояний, определяющих природу длинноволнового края фундаментального поглощения CLBO, расположенного в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ).

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование ВУФ-края фундаментального оптического поглощения кристаллов CLBO, получение количественных характеристик методами оптической ВУФ-спектроскопии, включая расчеты оптических постоянных на основании низкотемпературных ( $T = 10$  К) спектров отражения, измеренных в широком интервале энергий фотонов 7–32 эВ.

## 2. Объекты и методы исследования

В работе использовали нелегированные (номинально-чистые) монокристаллы CLBO оптического качества, выращенные в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) методом Чохральского из стехиометрического состава в условиях высокого температурного градиента до 30 К/см [28]. В результате оптимизации режимов выращивания получены кристаллы без трещин, включений, видимых под десятикратным увеличением. Для спектроскопических исследований использовали образцы размерами  $8 \times 8 \times 1$  мм с полированными плоскопараллельными поверхностями, перпендикулярными кристаллографической оси  $C$ .

Оптические измерения были выполнены на экспериментальной установке, включающей в себя вакуумный монохроматор ВМР-2 со сферической решеткой 600 lines/mm, светосильный монохроматор МДР-2 с решеткой 1200 lines/mm; 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; вакуумную оптическую камеру с окнами из  $\text{MgF}_2$ , 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  $T$  представлено в процентах, коэффициент

оптического поглощения  $k$  представлен в обратных сантиметрах.

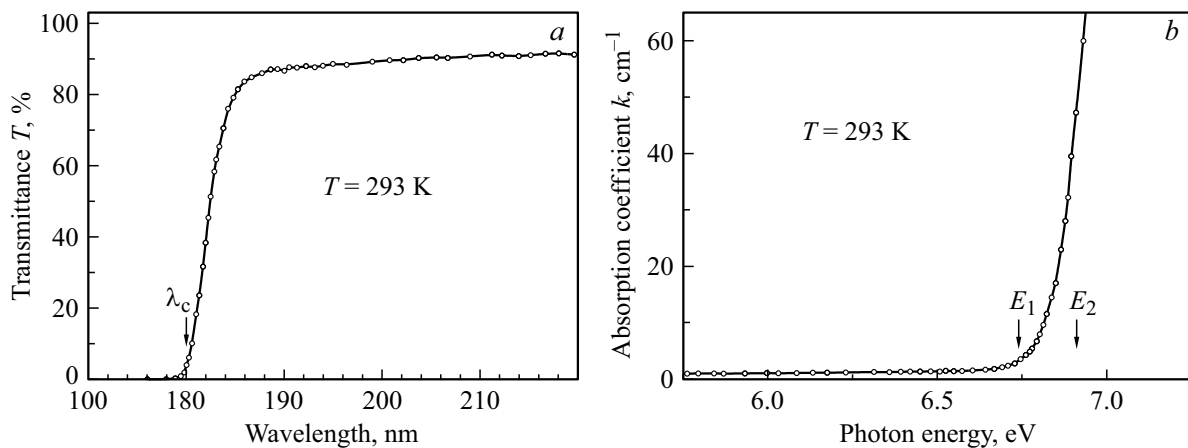
Низкотемпературные спектры отражения ( $T = 10$  К,  $\theta = 17^\circ$ ,  $E = 4\text{--}33$  эВ) были измерены в нашей ранней работе [29] и представлены в ней без привязки к абсолютным значениям коэффициента отражения. В работе [29] приведены все необходимые детали эксперимента, отметим только, что первичный монохроматор с покрытой платиной дифракционной решеткой обеспечивал спектральное разрешение 0.32 nm в энергетическом диапазоне 4–40 эВ. В настоящей работе была выполнена привязка к абсолютным значениям коэффициента отражения по соотношениям Френеля на основе известной дисперсии показателей преломления CLBO в видимой области спектра [14,30].

## 3. Результаты эксперимента

### 3.1. Спектры пропускания и поглощения

На рис. 1 показаны фрагменты спектров оптического пропускания и поглощения CLBO, измеренные в ВУФ-области края фундаментального поглощения кристалла при комнатной температуре без корректировки на отражение. В длинноволновой области спектр пропускания (рис. 1, *a*) представлен ровной почти горизонтальной линией без каких-либо провалов, в коротковолновой области спектра происходит резкое понижение прозрачности кристалла практически до нуля. Характерная длина волны, разделяющая две эти области спектра, называется длиной волны отсечки  $\lambda_c$  и определяется следующим образом: спектр пропускания  $T(\lambda)$  в области резкого снижения прозрачности аппроксимируется прямой линией, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс дает значение  $\lambda = \lambda_c$ . Для кристалла CLBO коротковолновая граница полосы оптической прозрачности характеризуется пороговой длиной волны отсечки  $\lambda_c = 180$  nm (рис. 1, *a*), что согласуется с данными более ранних работ [11,13].

Для обсуждения спектра поглощения использованы две характерные энергетические точки  $E_1$  и  $E_2$ , в которых оптическое поглощение составляет 3 и  $50 \text{ cm}^{-1}$  соответственно (рис. 1, *b*). В области оптической прозрачности CLBO при  $E < E_1 = 6.74$  эВ не было обнаружено каких-либо полос оптического поглощения. При энергиях выше  $E_1$  наблюдается монотонный экспоненциальный рост оптического поглощения, обусловленный фундаментальным поглощением кристалла. Так, при энергии  $E_2 = 6.91$  эВ величина коэффициента поглощения достигает  $k = 50 \text{ cm}^{-1}$ . Значение  $E_2$  может быть принято за энергетическое положение длинноволнового края оптического поглощения CLBO в ВУФ-области спектра. Отметим, что длине волны отсечки  $\lambda_c$  формально соответствует энергия  $6.89 \text{ eV} < E_2$ .



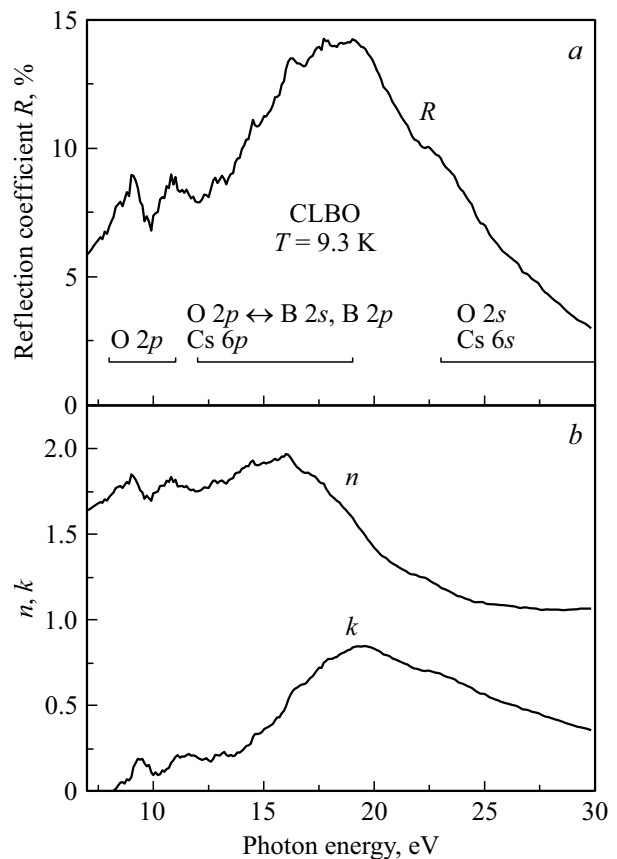
**Рис. 1.** Спектры оптического пропускания (а) и поглощения (б) CLBO, измеренные в ВУФ-области края фундаментального поглощения кристалла.

### 3.2. Спектры оптических констант

Спектры отражения кристалла CLBO были измерены в широком интервале энергий 7–32 eV при  $T = 9.3$  и 293 K. Отметим два важных обстоятельства. Во-первых, ввиду качественной схожести этих спектров далее обсуждается только низкотемпературный спектр отражения ( $T = 9.3$  K), а второй из них ( $T = 293$  K), который оказался качественно похожим на первый, но сдвинутым в низкоэнергетическую область ( $\Delta E = -0.155$  eV в окрестности края поглощения), был использован только для оценки температурного сдвига края фундаментального поглощения (таблица). Во-вторых, для привязки к абсолютным значениям коэффициента отражения экспериментальные спектры (7–30 eV) сопоставляли с низкоэнергетическим спектром отражения (4–7 eV), рассчитанным на основе известной дисперсии показателей преломления CLBO в области прозрачности кристалла [14,30].

На рис. 2, а приведен откалиброванный спектр отражения  $R(E)$  кристалла CLBO для области энергий 7–30 eV. Обращают на себя внимание сравнительно небольшая величина коэффициента отражения, отсутствие резких интенсивных пиков, характерных для экситонной структуры спектров отражения. При изменении энергии фотонов от области прозрачности коэффициент отражения монотонно возрастает, выше края поглощения наблюдается „плечо“ при 8.45 eV и два локальных максимума равной интенсивности при 9.0 и 10.8 eV. В исследованном энергетическом диапазоне абсолютный максимум коэффициента отражения достигается в интервале энергий 17.7–19.0 eV. Далее при изменении энергии до 30 eV происходит плавный монотонный спад коэффициента отражения.

На основе экспериментального спектра отражения (рис. 2, а) нами выполнены расчеты спектров оптических констант CLBO с использованием разностного метода интегральных соотношений Крамерса–Кронига,



**Рис. 2.** Низкотемпературные спектры отражения ( $R$ ) кристалла CLBO ( $T = 9.3$  K,  $\theta = 17^\circ$ ) (а); расчетные спектры оптических функций  $n$  и  $k$ , полученные путем обработки  $R(E)$  по методу Крамерса–Кронига (б).

описание которого приведено в классической работе [31]. В процессе расчета проводили коррекцию фазы коэффициента отражения, теоретические принципы которой сформулированы в основополагающей работе [25].

На рис. 2, *b* 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, *b* видно, что в спектре  $n(E)$  низкоэнергетичный максимум расположен при 9.0 eV, далее следуют минимум при 9.6–9.8 eV, второй максимум при 10.6–10.7 eV и слабоструктурированная область 12.0–16.0 eV, в которой показатель преломления достигает максимального значения  $n = 1.9$ . В области 16–30 eV происходит плавный монотонный спад показателя преломления до значения  $n = 1.05$ . Детальное рассмотрение выявило также наличие малоинтенсивного плеча в области 8.3–8.5 eV.

Спектр  $k(E)$  в области энергий 7–19 eV характеризуется плечом при 8.4–8.6 eV, двумя локальными максимумами при 9.4–9.5 и 11.2–11.6 eV, а также основным широким максимумом при 19.2–19.6 eV. В области 20–30 eV наблюдается плавный монотонный спад показателя поглощения.

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

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

где  $\lambda$  — длина волны падающего света, см.

Спектр поглощения  $\mu(E)$  (рис. 3, *a*) в области 7–14.0 eV демонстрирует кривую, структурные особенности которой соответствуют таковым для  $k(E)$ , а величина коэффициента поглощения не превышает  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . При дальнейшем повышении энергии наблюдается круто возрастающая кривая  $\mu(E)$ , которая в области 19.5–20.0 eV выходит на широкий плоский максимум, где коэффициент поглощения достигает  $1.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . В области 20–30 eV наблюдается плавный спад  $\mu(E)$  до  $1.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 3, *b* представлены спектры оптических функций  $\varepsilon_1(E)$  и  $\varepsilon_2(E)$ . Спектр  $\varepsilon_2(E)$  — одна из важнейших оптических функций, его структура и форма определяются положением критических точек плотности состояний. В области фундаментального поглощения ( $E > 8 \text{ eV}$ ) спектры характеризуются рядом пиков в области 8–16 eV. Самый низкоэнергетический локальный максимум  $\varepsilon_2(E)$  в кристалле CLBO наблюдается при 9.3 eV, однако в области 8.4–8.6 eV отмечается плечо. Второй локальный максимум расположен при 11.0–11.7 eV. При энергии выше 13.5 eV имеет место резкий подъем  $\varepsilon_2(E)$  с широким плоским максимумом в области 17–19 eV. В области энергий 20–30 eV наблюдается монотонный спад функции  $\varepsilon_2(E)$ .

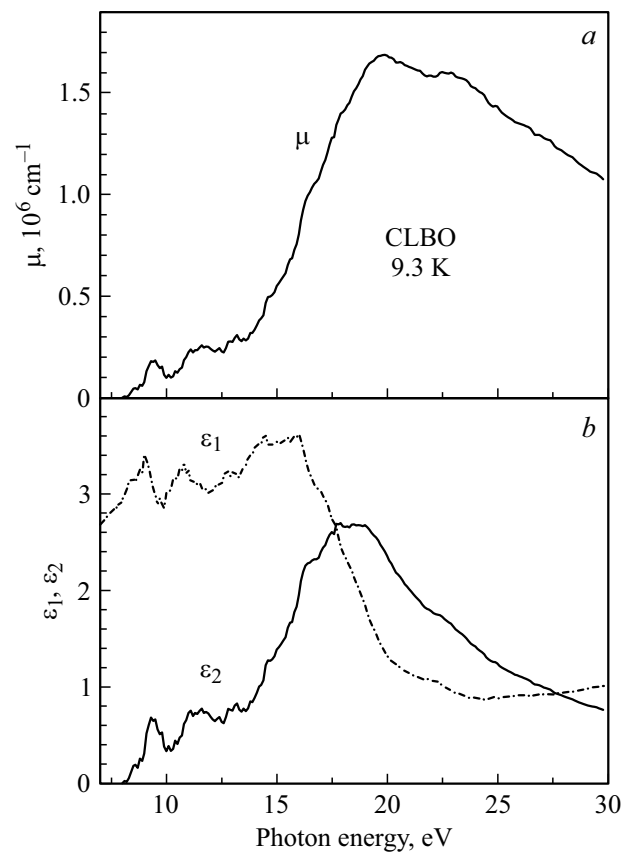


Рис. 3. Расчетные спектры оптических функций  $\mu$  (*a*);  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  (*b*), полученные путем обработки  $R(E)$  по методу Крамерса–Кронига.

#### 4. Обсуждение результатов

Предваряя обсуждение экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе, рассмотрим наиболее важные расчетные данные по электронной структуре CLBO, полученные зонными [32,33] и кластерными [24,34] методами. Несмотря на качественное согласие между большинством расчетных результатов, вопрос о вкладе катионов Li и Cs в электронную структуру CLBO в этих работах остался дискуссионным. За начало отсчета по шкале энергий при обсуждении принят уровень вершины ВЗ.

По данным [33], несмотря на различия в симметрии, зонная структура CLBO ( $I\bar{4}2d$ ) качественно подобна таковой для LBO ( $Pna2_1$ ) и состоит из трех энергетических областей: 1) квазиостовные уровни (ниже  $-15 \text{ eV}$ ), образованные преимущественно  $2s$ -состояниями атомов кислорода с небольшим вкладом  $6s$ -орбиталей Cs; 2) валентная зона (от  $-9$  до  $0 \text{ eV}$ ), плоские состояния которой состоят преимущественно из  $2p$ -орбиталей атомов кислорода, но при  $-5.5 \text{ eV}$  в CLBO имеет место значительный вклад  $6p$ -орбиталей Cs, а верхняя часть ВЗ от  $-3$  до  $0 \text{ eV}$  образована  $2p$ -состояниями атомов кислорода при отсутствии гибридизации состо-

яний В и О; 3) зона проводимости (выше  $E_g$ ) образована преимущественно состояниями гибридных борокислородных орбиталей, в которой зонный расчет выявил энергетический интервал шириной около 1 eV, обусловленный состояниями катионов Cs. Анализ полной и парциальных модельных плотностей состояний свидетельствует [33] о том, что орбитали атомов лития не дают вклада в электронную структуру CLBO; при переходе от LBO к CLBO уменьшается ширина энергетической щели; не обнаружен ожидаемый вклад  $d$ -орбиталей Cs в состояния дна зоны проводимости.

В работе [32] электронная структура CLBO рассчитана зонным самосогласованным методом нелокального псевдопотенциала. Выявлен плоский характер состояний ВЗ и получена расчетная оценка энергетической щели от 6.0 до 6.8 eV.

При квантово-химических расчетах в кластерной модели существенным обстоятельством является выбор моделируемых фрагментов, неоднозначность которого может быть одной из причин наблюдаемых расхождений между результатами различных кластерных расчетов [35].

Так, в расчете [24] использован моделируемый фрагмент решетки CLBO, в котором атомы цезия занимали периферийные позиции кластера. Кластерные расчеты электронной структуры CLBO [24] показали, что состояния катиона Cs дают вклад примерно на 1.6 eV выше дна ЗП, тогда как вклад Cs в ВЗ не был обнаружен. Особо отмечается сугубо ковалентный характер самых низкоэнергетических электронных переходов в CLBO, энергия которых должна быть несколько ниже таковых для LBO. Этот вывод, однако, находится в противоречии с экспериментальными данными по низкотемпературной люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии CLBO [29].

В работе [34] применили стандартный метод самосогласованного потенциала рассеянных волн (ССП-РВ) в модели кластера, внедренного в решетку точечных зарядов [36]. Расчетные данные по структуре ВЗ CLBO были получены в цикле самосогласованных расчетов электронной структуры кластеров  $[B_3O_8]^{7-}$  и  $[CsO_4]^{7-}$  при максимальной параметризации кристалла в целом и сшивке результатов расчета для двух кластеров по спектру однотипных атомов кислорода. Анализ парциальных модельных плотностей состояний с учетом сечений фотоионизации выявил, что потолок ВЗ CLBO (от 0 до  $-4$  eV) сформирован исключительно несвязанными О  $2p$ -молекулярными орбиталями. Область ВЗ от  $-4$  до  $-11$  eV образована Cs  $5p$ -состояниями (пик в области  $-6$  eV) и гибридными О  $2p \leftrightarrow B 2s$ , В  $2p$ -молекулярными орбиталями (ковалентный характер связей В–О). Полученные в работе [34] результаты согласуются с относительным энергетическим положением Cs  $5p$ - и О  $2p$ -состояний в кристаллах CBO [21].

Полученные в настоящей работе спектры  $\varepsilon_2(E)$  мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости

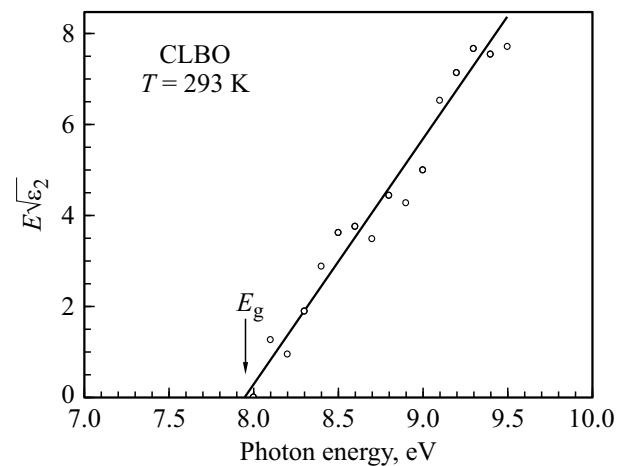


Рис. 4. Край фундаментального поглощения кристаллов CLBO при  $T = 9.3$  К.

CLBO дают основания для более адекватной оценки  $E_g$ . Действительно, самый низкоэнергетический пик в спектре  $\varepsilon_2(E)$  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  $\varepsilon_2(E)$ .

На рис. 4 приведен фрагмент зависимости  $E\sqrt{\varepsilon_2}$  от энергии  $E$ , построенный для области энергии вблизи края поглощения кристалла CLBO. Из рис. 4 видно, что при возрастании энергии фотонов фоновый уровень поглощения сменяется нарастающим поглощением, представленным прямой линией, показывающей, что в этой области энергий имеет место следующая зависимость [37]:

$$E^2\varepsilon_2 \propto (E - E_g)^2. \quad (3)$$

Наблюдаемая зависимость  $\varepsilon_2$  от энергии в окрестности края поглощения указывает на не прямой характер электронных переходов. Экстраполяция прямой линии до ее пересечения с осью абсцисс дает  $E_g = 7.95$  eV. Это значение может быть принято за экспериментальную оценку низкотемпературной ширины запрещенной зоны кристалла CLBO. Все полученные в настоящей работе параметры, характеризующие край поглощения CLBO, подытожены в таблице. Из таблицы видно, что известные оценки  $E_g$  CLBO для теоретических расчетов [24,32] занижены примерно на 1.65–1.7 eV, а для экспериментальной работы [29] — завышены на 0.55 eV.

Представленные в таблице результаты, полученные в настоящей работе, в сочетании с расчетными данными [24,32–34] позволяют высказать обоснованные суждения о природе фундаментального поглощения CLBO в исследованной области энергий до 30 eV. Полагая в первом приближении, что оптические переходы происходят преимущественно на состояния дна зоны проводимости, образованные гибридными борокисло-

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

Параметр	Значение	
	Наши данные	Для сравнения
$E_1$ , nm	180	180 <sup>1,2</sup>
$E_1$ , eV	6.74	
$E_2$ , eV	6.91	
$E_g$ , eV	7.95	6.25 <sup>3</sup> ; 6.31 <sup>4</sup> ; 8.5 <sup>5</sup>
$E_{e2}$ , eV	8.5–9.5	
$\partial E/\partial T$ , eV/K	$-5.5 \cdot 10^{-4}$	
$\Delta T$ , К	10–293	

*Примечание.*  $\lambda_c$  — длина волны отсечки (коротковолновая граница области оптической прозрачности);  $E_1$  и  $E_2$  — энергии, при которых коэффициент поглощения  $k$  составляет 3 и 50 см<sup>-1</sup> соответственно;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $E_{e2}$  — энергетическое положение максимума низкоэнергетического пика в спектре  $\epsilon_2(E)$ ;  $\partial E/\partial T$  — коэффициент температурного сдвига края поглощения, для оценки которого использовались спектры отражения, измеренные на границах интервала температур  $\Delta T$ . Источники данных, приведенных для сравнения: <sup>1</sup> [11], <sup>2</sup> [13], <sup>3</sup> [32], <sup>4</sup> [24], <sup>5</sup> [29].

родными орбиталями, низкотемпературные оптические спектры CLBO (рис. 2) следует считать обусловленными главным образом электронными переходами с различных состояний ВЗ: 1) область спектра от  $E_g$  до 11 eV обусловлена переходами с О 2*p*-состояний верхней части ВЗ, для которых практически отсутствует гибридизация состояний бора и кислорода; 2) область спектра от 12 до 19 eV обусловлена переходами с состояний нижней части ВЗ, которые состоят преимущественно из 2*p*-орбиталей атомов кислорода при значительном вкладе Cs 6*p*-орбиталей; 3) область спектра от 23 до 30 eV обусловлена переходами с квазиостовных состояний, которые состоят преимущественно из О 2*s*- и Cs 6*s*-орбиталей.

Низкоэнергетический край фундаментального поглощения CLBO обусловлен оптическими переходами между состояниями потолка ВЗ (О 2*p*-состояния) и состояниями дна ЗП (гибридизованные борокислородные орбитали), т.е. переходами внутри одной и той же анионной группы. В связи с этим возрастание фундаментального оптического поглощения CLBO при энергии фотонов выше  $E_1 = 6.75$  eV следует считать обусловленным возбуждением экситонов в анионной группе, т.е. край фундаментального поглощения CLBO обусловлен экситонным поглощением, тогда как порог межзонных переходов  $E_g$  CLBO расположен выше в энергетической области при 7.95 eV (таблица). Самый низкоэнергетический пик в спектре  $\epsilon_2$  проявляется в области при 8.5–9.5 eV в виде „плеча“ на низкоэнергетическом скате соседнего пика. Экспериментально это проявляется в том, что оптическое поглощение CLBO резко возрастает непосредственно выше края фундаментального поглощения, что заметно контрастирует с некоторыми другими боратами (например, ВВО, СВО), в которых межзон-

ные переходы в экстремальных точках запрещены по симметрии и фундаментальное оптическое поглощение становится наблюдаемым при энергиях заметно выше края поглощения [4]. Детальное рассмотрение края фундаментального поглощения CLBO при различных температурах свидетельствует, что он может быть достаточно хорошо аппроксимирован лоренцевой кривой, а величина оптической плотности в максимуме данной полосы поглощения может достигать 10<sup>4</sup> см<sup>-1</sup>. Это вполне согласуется с экспериментально обоснованными предположениями о существовании вблизи края фундаментального поглощения CLBO экситоноподобных электронных возбуждений [29], которые, вероятно, перекрываются с межзонными переходами. Экситонная природа края фундаментального поглощения CLBO также согласуется с данными для LBO [26,27].

## 5. Заключение

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование ВУФ-края фундаментального оптического поглощения кристаллов цезий-литиевого бората CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO). На основании зарегистрированных спектров оптического пропускания, поглощения и отражения получен комплекс параметров, характеризующих ВУФ-край фундаментального поглощения CLBO: коротковолновая граница полосы прозрачности (длина волны отсечки); энергетическое положение края фундаментального поглощения, при котором коэффициент поглощения  $k = 50$  см<sup>-1</sup>; коэффициент температурного сдвига края поглощения  $-5.5 \cdot 10^{-4}$  eV/K. На основании низкоэнергетических спектров отражения ( $T = 10$  К,  $\theta = 17^\circ$ ,  $E = 7-30$  eV) методом Крамерса–Кронига выполнены расчеты спектров оптических постоянных: показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ), действительной ( $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\epsilon_2$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также коэффициента поглощения  $\mu$ . В спектре  $\epsilon_2(E)$  исследован наиболее низкоэнергетический пик, обусловленный электронными переходами из вершины валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, определен порог межзонных переходов  $E_g$  (при  $T = 10$  К): 7.95 eV. Наиболее низкоэнергетический электронный переход в боратах лития, определяющий порог межзонных переходов  $E_g$ , происходит между состояниями анионной группы, обуславливающими вершину валентной зоны и дно зоны проводимости. В области края фундаментального поглощения CLBO не было идентифицировано никаких экспериментальных проявлений электронных переходов с участием состояний катионов лития или цезия.

## 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] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* (Berlin, New York, 1999), 413 p.
- [2] А.А. Блистанов. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики* (МИИСиС, М., 2000), 432 с.
- [3] Ю.Н. Денисюк, А. Андреев, М.А.С. Потенза. *Опт. и спектр.* **89**, 125 (2000).
- [4] R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, C.T. Chen. *Phys. Rev B: Cond. Matter*, **44**, 8496 (1991).
- [5] F. Huang, L. Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1769 (1992).
- [6] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R.K. Li, S. Lin. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Physics*, **6**, 616 (1989).
- [7] Y. Mori, S. Nakajima, A. Miyamoto, M. Inagaki, T. Sasaki, H. Yoshida, S. Nakai. *Proc. SPIE*, **2633**, 299 (1995).
- [8] Y. Mori, S. Nakajima, A. Taguchi, A. Miyamoto, M. Inagaki, T. Sasaki, H. Yoshida, S. Nakai. *AIP Conference Proceedings*, **369**, 998 (1996).
- [9] L. Sharma, H. Daido, Y. Kato, S. Nakai, T. Zhang, Y. Mori, T. Sasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3812 (1996).
- [10] T. Sasaki, Y. Mori. *Proc. SPIE*, **3244**, 88 (1998).
- [11] T. Sasaki, I. Kuroda, S. Nakajima, S. Watanabe, Y. Mori, S. Nakai. *OSA Proc. on Advanced solid-state lasers*, **24**, 91 (1995).
- [12] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, A. Taguchi, T. Sasaki, S. Nakai. *J. Cryst. Growth*, **156**, 307 (1995).
- [13] Y. Mori, T. Sasaki. *Proc. SPIE*, **2700**, 20 (1996).
- [14] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1818 (1995).
- [15] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, Pt. 2, L296 (1995).
- [16] T. Sasaki, Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe. *Acta Crystallogr. C*, **51**, 2222 (1995).
- [17] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, R.H. French. *Phys. Rev. B: Cond. Matter*, **48**, 17695 (1993).
- [18] А.Б. Соболев, А.Ю. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. *ФТТ*, **36**, 1517 (1994).
- [19] A.Yu. Kuznetsov, A.B. Sobolev, I.N. Ogorodnikov, A.V. Krzhalov. *Radiat. Eff. Defect. Solid.*, **134**, 69 (1995).
- [20] W.-D. Cheng, J.-T. Chen, J.-S. Huang, Q.-E. Zhang. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 5073 (1996).
- [21] J. Li, C.-G. Duan, Z.-Q. Gu, D.-S. Wang. *Phys. Rev. B: Cond. Matter*, **57**, 6925 (1998).
- [22] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. *ФТТ*, **41**, 57 (1999).
- [23] W.-D. Cheng, J.-S. Huang, J.-X. Lu. *Phys. Rev. B: Cond. Matter*, **57**, 1527 (1998).
- [24] W.-D. Cheng, J.-T. Chen, Q.-S. Lin, Q.-E. Zhang, J.-X. Lu. *Phys. Rev. B: Cond. Matter*, **60**, 11747 (1999).
- [25] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. *Введение в спектроскопию диэлектриков* (Янус-К, М., 2000), 415 с.
- [26] R.K. Li. *Advanced Photonics Research*, **2**, 2100041 (2021).
- [27] И.Н. Огородников. *ФТТ*, **64**, 830 (2022).
- [28] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. *Chem. Sust. Develop.*, **8**, 213 (2000).
- [29] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. *ФТТ*, **42**, 1800 (2000).
- [30] Y.K. Yap, S. Haramura, A. Taguchi, Y. Mori, T. Sasaki. *Opt. Commun.*, **145**, 101 (1998).
- [31] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Наукова думка, Киев, 1988), 424 с.
- [32] I.V. Kityk, P. Smok, J. Berdowski, T. Lukasiewicz, A. Majchrowski. *Phys. Lett. A*, **280**, 70 (2001).
- [33] Z. Lin, J. Lin, Z. Wang, C. Chen, M.-H. Lee. *Phys. Rev. B: Cond. Matter*, **62**, 1757 (2000).
- [34] A.Yu. Kuznetsov, A.B. Sobolev, L.I. Isaenko. *Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (1st Intern. Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials, V. 1)*. (Tomsk, 2000). P. 444.
- [35] В.А. Лобач, А.Б. Соболев, Б.В. Шульгин. *Журн. структурной химии*, **27**, 3 (1986).
- [36] А.Б. Соболев, С.М. Ерухимович, В.С. Старцев, О.А. Кеда. *Журн. структурной химии*, **32**, 17 (1991).
- [37] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi B*, **15**, 627 (1966).