

05:07
©1993

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiB_3O_5

*И.Н.Огородников, С.В.Кудряков, А.Ю.Кузнецов, В.Ю.Иванов,
А.В.Кружалов, В.А.Маслов, Л.А.Ольховая*

Кристаллы трибората лития (LBO) (пространственная группа $\text{Pna}2_1$) являются относительно новым перспективным материалом нелинейной оптики. Основная область их применения — генерация второй гармоники твердотельных лазеров на основе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ — обусловлена высокими нелинейными коэффициентами и порогом оптического повреждения [1]. Специфика эксплуатации кристалла-преобразователя LBO предполагает совместное воздействие на него экстремальных оптических, радиационных и иных нагрузок. В этой связи вопросы радиационно-оптической устойчивости приобретают для кристаллов LBO первостепенное значение. В то же время число публикаций по этой тематике крайне мало. В работе [2] при радиационных воздействиях наблюдали появление в LBO нового парамагнитного центра (ПЦ), но терморелаксационные процессы остались неизученными. В [3] нами исследованы термостимулированная люминесценция (ТСЛ) и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов LBO в области температур 77–450 К. В настоящем сообщении представлены результаты изучения неизотермической релаксации низкотемпературных ПЦ LBO.

В работе использованы кристаллы LBO оптического качества, выращенные модифицированным раствор-расплавным методом с вытягиванием затравки [4]. Средний размер выращенных кристаллов $50 \times 40 \times 25 \text{ мм}^3$. Основные кристаллографические параметры LBO соответствуют данным [5]. Измерения методом ЭПР выполнены на радиоспектрометре X-диапазона РЭ1302 с низкотемпературной приставкой (77–300 К). ТСЛ изучена на автоматизированной установке, описанной в [6]. Возбуждение образцов LBO осуществляли в вакууме при 77 К электронным пучком аппарата МИРА-2Д ($E_e \cong 200 \text{ КэВ}$).

Необлученные кристаллы LBO диамагнитны. Облучение ионизирующим излучением приводит к появлению при 77 К сигналов ЭПР в области g -фактора свободного электрона. Ориентационные и температурные исследования спектров ЭПР (77–300 К) позволили выделить группы линий, относящиеся к различным ПЦ. На рис. 1 представлен один из спектров ЭПР ($\text{H} \parallel \text{Z}$). Квартет эквидистантных линий A равной интенсивности шириной около 5 Гс ($g_z = 2.022$, $A_z = 12 \text{ Гс}$) может быть сопоставлен с сигналом ЭПР ПЦ, описанного в [2]. В этой работе спектр ЭПР с близкими параметрами приписан дырочному O^- центру, неспаренный электрон которого взаимодействует с одним ядром, имеющим спин $3/2$.

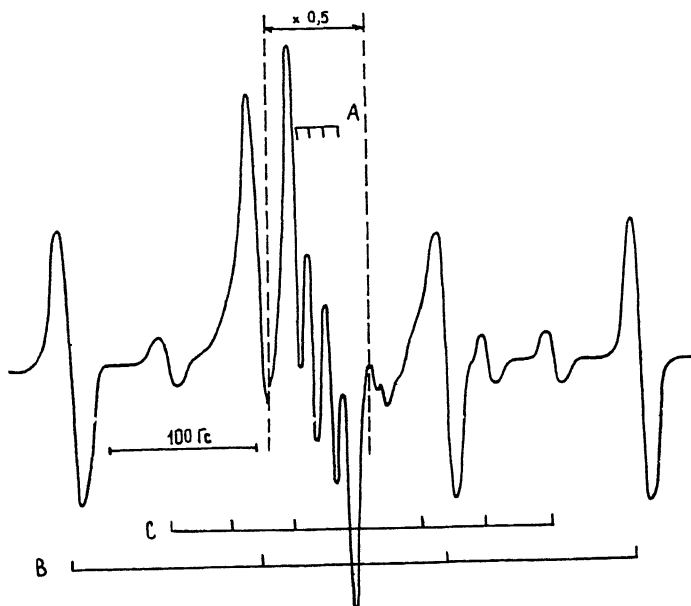


Рис. 1. Спектр ЭПР ($H \parallel Z$, 77 К) кристалла LBO, облученного электронами ($\phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 77 К), состоящий из линии ПЦ O^- (A), $^{11}\text{B}^{2+}$ (B) и $^{10}\text{B}^{2+}$ (C).

Для спектра характерна значительная анизотропия, что затрудняет его интерпретацию. В следующем сообщении нами будут представлены результаты прецизионного исследования угловых зависимостей.

Другая группа линий в ЭПР спектре LBO нами обнаружена впервые (рис. 1). Она состоит из квартета эквидистантных линий одной интенсивности (линии B) и септета эквидистантных линий другой интенсивности (линии C) шириной около 9 Гс ($A_z = 127 \text{ Гс}$ и 42 Гс соответственно), имеющих общий центр вблизи $g = 2.022$. Эти линии предположительно отнесены нами к электронному B^{2+} центру. При этом квартет (B) обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{11}B ($I = 3/2$, естественная распространенность 81.17%), а септет (C) — с ядром изотопа ^{10}B ($I = 3$, 18.83%).

Действительно, оцененное по спектрам ЭПР отношение концентраций ПЦ, обуславливающих линии B и C, составляет около 4. Примесный B^{2+} центр хорошо известен для ряда диэлектрических кристаллов, например, BeO [7]. В кристалле трибората лития атомы бора (координация 3 и 4 [5]) являются регулярными составляющими матрицы. В этой связи можно предположить, что B^{2+} центр в LBO обусловлен либо ионом бора, перешедшим в результате облучения в междуузлие, либо находящимися в антиструктурной позиции (позиция катиона лития). Кроме того, ион бора, находящийся в регулярной позиции вблизи какого-либо структурного дефекта, при облучении может образовать B^{2+} центр. Уточнение ми-

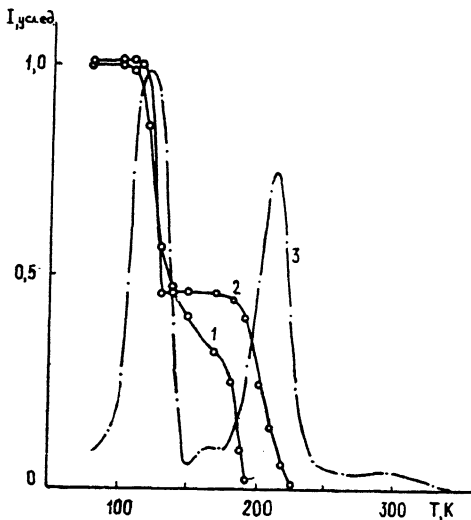


Рис. 2. Неизотермическая релаксация ПЦ V^{2+} (1), O^- (2) и кривая ТСЛ (3) кристалла LBO, облученного электронами при 77 К.

микроскопической модели V^{2+} центра требует дополнительного исследования.

На рис. 2 представлены кривые ТСЛ и неизотермическая релаксация низкотемпературных ПЦ LBO, измеренная методом импульсного отжига. В области 110–130 К происходит уменьшение интенсивности сигнала O^- центра на 50%, который остается далее стабильным вплоть до 180 К. Его термический отжиг происходит в области 190–230 К ($T_a = 210$ К). В этом же температурном диапазоне находится пик ТСЛ при 215 К. Совместный анализ кривой ТСЛ, измеренной при тех же условиях возбуждения и скорости линейного нагрева, равной средней скорости отжига ПЦ, позволяет утверждать, что пик ТСЛ при 215 К обусловлен термической делокализацией носителей заряда O^- центра. Дополнительным подтверждением этого служит сопоставление термоактивационных параметров ТСЛ и отжига ПЦ (таблица). Энергия активации отжига O^- центра определена методом изотермической релаксации ПЦ по спектрам ЭПР при температурах 190 и 200 К по методике [8]. Частотный фактор оценен по известной формуле из кривой неизотермической релаксации:

$$S = (K_b \cdot \beta / E) \cdot \exp(E / K_b \cdot T),$$

где K_b — постоянная Больцмана, β — средняя скорость нагрева.

Параметры рекомбинационного процесса в области 180–230 К для кристаллов LBO, облученных электронами

Метод измерения	Порядок кинетики	Энергия активации, эВ	Предэкспоненциальный множитель, s^{-1}
ТСЛ	2.00	0.56	$1 \cdot 10^{11}$
ЭПР	2.06	0.60	$3 \cdot 10^{10}$

Неизотермическая релаксация ПЦ V^{2+} несколько сложнее (рис. 2). В области 110–130 К происходит уменьшение интенсивности сигнала V^{2+} центра также на 50%. Окончательный термический отжиг происходит при 170–190 К ($T_a = 190$ К), что сопоставимо с пиком ТСЛ при 170 К.

Анализ искажений спектра ЭПР LBO в центральной области (рис. 1), наблюдаемых при различных температурах и ориентациях кристалла, позволяет обсуждать наличие сигнала ЭПР от еще одного ПЦ. Его спектр при 77 К и $H \parallel Z$ (рис. 1) представляет собой одиночную линию с g_z 2.017 и шириной около 80 Гс, частично перекрывающуюся при 77 К с кваттетом (линии А). Численное значение g -фактора и характер формы линии не противоречат предположению о дырочной природе ПЦ. Кривая неизотермической релаксации данного центра совпадет с таковой для V^{2+} центра. Поскольку обсуждаемая модель V^{2+} центра предполагает нарушение регулярной структуры LBO, то не исключена связь дырочного ПЦ с g -фактором 2.017 с дефектами в одной из катионных подрешеток.

Таким образом, совместное использование методов ЭПР и термоактивационной спектроскопии позволили впервые получить обширную информацию о радиационно-стимулированных дефектах в LBO. Надеемся, что дальнейшие исследования моделей ПЦ и динамики электронных возбуждений позволят создать фундамент для существенного повышения лучевой и радиационной стойкости LBO.

Авторы признательны Б.В. Шульгину за внимание и помощь в работе.

Список литературы

- [1] *Chuangtian Chen, Yicheng Wu, Aidong Jaing et al.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 4. P. 616–625.
- [2] *Андреев Б.В.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 16. С. 68–71.
- [3] *Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю. и др.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 2. С. 14–17.
- [4] *Maslov V.A., Olkhovaya L.A., Osiko V.V., Shcherbakov E.A.* // Tenth. Int. Confer. on Crystal Growth. I: Oral Presentation Abstracts. San Diego, USA, 1992. P. 11.
- [5] *Konig H., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 439. P. 71–79.
- [6] *Огородников И.Н., Кулесский А.З., Гиниятулин К.Н.* Химия твердого тела: Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С. 70–77.
- [7] *Reinberg A.R.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 3. P. 850–855.
- [8] *Огородников И.Н.* Алгоритмизация метода изотермического затухания для решения задач термоактивационной спектроскопии центров захвата. Урал. политехн. инст. Свердловск, 1987. Деп. в ВИНТИ, 1987, N 7995–В87.

Уральский Государственный
технический университет
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
10 июня 1993.