

05:07  
©1993**РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ  
В НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛАХ  $\text{LiV}_3\text{O}_5$** *И.Н.Огородников, В.Ю.Иванов, А.А.Маслаков,  
А.Ю.Кузнецов, В.А.Маслов*

Кристаллы  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (LVO) (пространственная группа  $\text{Pna}2_1$ ,  $E_g = 7.78$  эВ) являются новым перспективным материалом нелинейной оптики. Их отличает сочетание большого нелинейного коэффициента с высоким порогом оптического повреждения. Основная сфера перспективного использования LVO: генерация второй гармоники (ВГ) лазера ИАГ: Nd ( $\lambda = 1063$  нм), интегральные оптические волноводы. Одним из лимитирующих факторов практического применения LVO является образование и накопление радиационных дефектов [1-4]. К настоящему времени для кристаллов LVO получены первичные данные по физико-химическим, люминесцентным, радиоспектроскопическим, термостимулированным свойствам. В то же время данные о центрах окраски отсутствуют. В настоящей работе термоактивационным и адсорбционными методами в области температур 77-500 К исследованы оптические характеристики радиационных центров окраски LVO.

Монокристаллы LVO оптического качества выращены модифицированным раствор-расплавным методом [5]. Средний размер выращенных кристаллов  $5 \times 40 \times 25$  мм<sup>3</sup>. Основные кристаллографические параметры LVO соответствуют данным работ [6,7]. Для исследования были подготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластинок  $15 \times 15 \times 1.5$  мм<sup>3</sup> полярного среза.

Спектры наведенного оптического поглощения (ОП) в области 185-900 нм измерены на двухлучевом спектрофотометре Acta-7 (UV-527), оборудованном низкотемпературной (77-500 К) приставкой, в которой поддерживали безмасляный вакуум не хуже  $10^{-3}$  Па. Возбуждение осуществляли при 77 К электронным пучком аппарата МИРА-2Д с параметрами импульса  $E_e \approx 200$  кэВ,  $\tau = 15$  нс и рентгеновским излучением аппарата УРС-55 (40 кВ, Си-антикатод).

Облучение кристаллов LVO рентгеновским излучением при 77 и 290 К ( $5 \cdot 10^4$  Гр) и электронным пучком при 290 К ( $\Phi = 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) не приводит к окрашиванию кристалла,

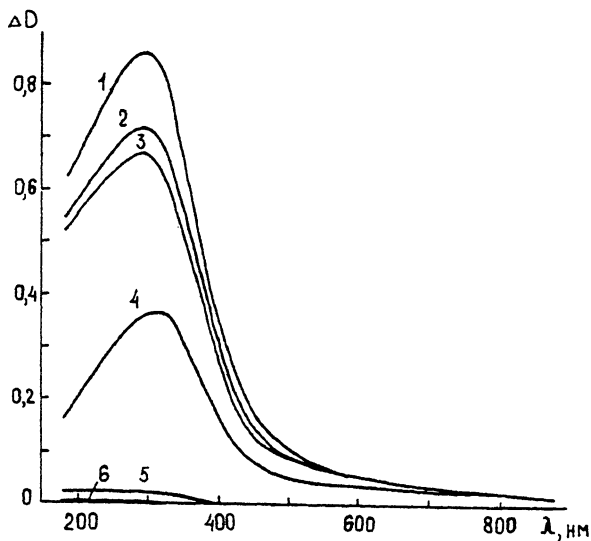


Рис. 1. Спектры наведенного оптического поглощения кристаллов LBO при 77 К после облучения электронным пучком спустя 0 (1), 15 (2) и 30 минут (3) после возбуждения; после отжига до 150 (4), 290 (5) и 350 К (6).

образованию парамагнитных центров. Иная картина наблюдается при возбуждении LBO электронным пучком при 77 К ( $\Phi = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ). Спектр наведенного ОП, измеренный непосредственно после окончания возбуждения представлен широкой полосой ( $\lambda_m = 360 \text{ нм}$ ,  $\Delta D = 0.9$ ) в спектральной области 185–500 нм (рис. 1). Обращает на себя внимание некоторое обесцвечивание LBO при 77 К с течением времени (рис. 1).

Для сопоставления наведенного ОП конкретным радиационным дефектам проведено исследование термического обесцвечивания (ТО) LBO в различных спектральных точках, рис. 2. Из анализа рис. 2 следует, что в температурной области 10–130 К происходит обесцвечивание наведенного ОП во всей спектральной области на 60%. При дальнейшем повышении температуры спектры ОП мало изменяются вплоть до 200 К. Выше этой температуры происходит спад кривой ТО, что свидетельствует об окончательном термическом отжиге центров окраски (рис. 2). Следует отметить, что спектры наведенного ОП в области 77–290 К по своей форме подобны (рис. 1).

Совместный анализ кривых ТО и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) показывает, что термическое обесцвечивание LBO происходит в области основных пи-

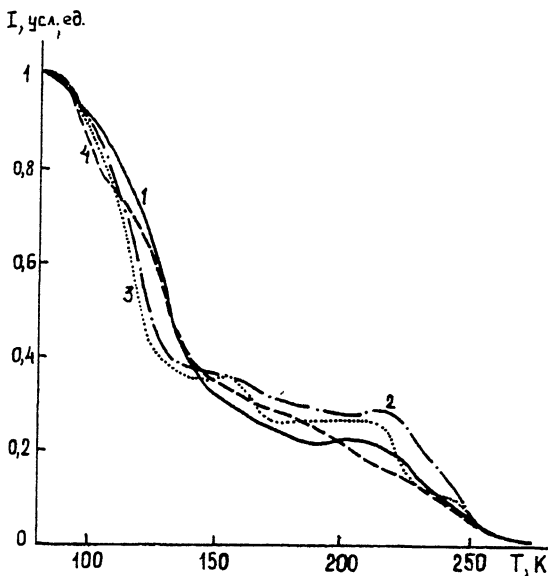


Рис. 2. Кривые термообесцвечивания кристаллов LBO, облученных электронным пучком при 77 К, в спектральных точках при 228 (1), 248 (2), 361 (3) и 540 нм (4).

ков ТСЛ LBO [1]. Ранее нами было показано [4], что пик ТСЛ при 110–130 К обусловлен термическим отжигом электронного  $V^{2+}$  центра, а пик при 240 К обусловлен отжигом дырочного  $O^-$  центра. В этой связи, естественно сопоставить спады кривой ТО при 110–130 К с отжигом  $V^{2+}$ , а при 200–240 К — с отжигом  $O^-$  центров. Однако идентификация центра окраски не выглядит столь однозначной. Действительно, с одной стороны, факт окончательного термического отжига наведенного ОП при 200–240 К безусловно предполагает существенный вклад ОП  $O^-$  центра. С другой стороны, значительное термообесцвечивание LBO в области 110–130 К связано с отжигом  $V^{2+}$  центров, в то время как результаты ТО говорят о доминирующей или лишь одного центра окраски.

Одно из возможных объяснений выглядит следующим образом. Спектр наведенного ОП LBO (рис. 1) обусловлен преимущественно ОП  $O^-$ -центров окраски. В области температур 110–130 К происходит уменьшение их концентрации за счет делокализации электронов  $V^{2+}$  центров и рекомбинации с дырками  $O^-$  центров согласно реакциям



$$O^- + e^- \rightarrow O^2 + h\nu, \quad (2)$$

где  $h\nu$  — дает вклад в термостимулированную люминесценцию ЛВО в данной области температур. При повышении температуры выше 200 К происходит термический отжиг центров окраски:

$$O^- \rightarrow O^{2-} + h^+. \quad (3)$$

Это хорошо согласуется с известным для широкозонных оксидов фактом преимущественного участия в ОП дырочных [8]. Кроме того, кривая неизотермической релаксации парамагнитного центра  $O^-$ , согласно нашим данным [4], качественно соответствует кривой ТО (рис. 2). В этой связи, мы считаем, что индуцированный радиацией низкотемпературный центр окраски ЛВО с термической стабильностью до 200 К представляет собой дырку, локализованную на анионе, неспаренный электрон которого взаимодействует с ядром, имеющим спин  $3/2$  ( ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{11}\text{B}$ ).

Наличие интенсивной полосы ОП, связанной с радиационным дефектом, стимулировало наши поиски люминесцентных проявлений этого дефекта. Однако селективная оптическая стимуляция монохроматическим светом в области 28-540 нм не привела к возбуждению фотолюминесценции. Поэтому обнаруженная нами [1] интенсивная УФ-люминесценция ЛВО ( $\lambda_m = 295$  нм) не обусловлена фотолюминесценцией радиационных дефектов. В то же время, значительное перекрывание полос люминесценции и наведенного ОП должно приводить к их участию в стационарной и термостимулированной люминесценции. Логично предположить, что сложный вид кривой температурной зависимости квантового выхода УФ-люминесценции ЛВО в области 100-240 К [1] обусловлен отжигом центров окраски, реабсорбирующих эту люминесценцию.

Таким образом, изучено низкотемпературное ОП радиационных дефектов в кристаллах ЛВО. Показано, что центрами окраски служат преимущественно дырочные  $O^-$  центры, термически стабильные вплоть до 200 К, а спектр ОП охватывает широкую спектральную область ( $\lambda_m = 360$  нм), имея заметную величину ОП ( $\Delta D = 0.1$ ) в практически важной области ВГ (532 нм). Кроме того, короткоживущее ОП радиационных центров окраски должно простирается до более высоких температур, в связи с чем следует считать, что описанные выше центры окраски могут быть одной из причин "старения" и деградации оптических изделий из велинейного кристалла ЛВО.

Авторы признательны А.В.Кружалову, Л.А.Ольховой, В.А.Пустоварову за помощь и участие в работе.

## Список литературы

- [1] *Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю. и др. // Письма ЖТФ. 1993. В. 2. С. 14-17.*
- [2] *Андреев Б.В. // Письма ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 16. С. 68-71.*
- [3] *Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю., и др. // Письма ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 11. С. 1-5.*
- [4] *Огородников И.Н., Кудряков С.В., Кузнецов А.Ю. // Письма ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 13. С. 77-80.*
- [5] *Maslov V.A., Olkhovaya L.A, Osiko V.V. et al. // 10 Int. Conf. on Cryst. Growth: Oral Present Abstr. San-Diego, USA. 1992. P. 11.*
- [6] *Konig H., Hoppe R. // Z.Anorg. Allg. Chem. 1978. V.439. P. 71-79.*
- [7] *Радаев С.Ф., Сорокин Н.И., Симонов В.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. N 12. С. 3597-3600.*
- [8] *Henderson B., Wertz J.E. Defects in the alkaline earth Oxides. London: Taylor and Francis, 1977. 159 p.*

Уральский государственный  
технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
14 июля 1993 г.

---