

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТЕТРАБОРАТЕ ЛИТИЯ ПО ДАННЫМ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г. И. Маловичко, Л. Е. Витрук, Н. Ю. Юрченко, Я. В. Бурак,
В. Г. Грачев, А. О. Матковский, Д. Ю. Сугак

Изучена зависимость концентрации радиационных дефектов в облученных нейтронами монокристаллах тетрабората лития. Показано, что основными механизмами их разрушения являются как взаимная перезарядка электронных и дырочных ловушек, так и взаимоуничтожение выбитых из узлов ионов и их вакансий.

Перспективность практического применения кристаллического и аморфного тетрабората лития (ТБЛ) в качестве радиационных дозиметров [1, 2] и акустоэлектронных устройств [3] стимулирует всестороннее изучение дефектов, возникающих в нем при облучении. В [4, 5] нами было обнаружено, что после облучения ультрафиолетовым светом, γ -квантами источника Co^{60} или низкоэнергетическими электронами радиационные дефекты методами ЭПР и оптической спектроскопии не фиксируются. Однако после облучения быстрыми электронами ($E_e > 1.2$ МэВ при поглощенных дозах свыше 10^7 Гр) или нейтронами ($E_n > 0.1$ МэВ при флюенсах $\Phi_n > 10^{15}$ см $^{-2}$) благодаря появлению смещенных по ударному механизму атомов в концентрации выше, чем 10^{16} см $^{-3}$ [5], были зарегистрированы интенсивное дополнительное поглощение (ДП) в области $55\,000\text{--}15\,000$ см $^{-1}$ и многокомпонентный сигнал ЭПР. Идентифицировано свыше десятка парамагнитных дефектов. Условно их можно разделить на три группы (обозначения см. в [4]): 1) F-подобные центры с $g \approx 2.00$, представляющие собой электрон, захваченный кислородной вакансией (центры K1, K4); 2) центры, представляющие собой комплекс $\text{O}^0\text{--}\text{O}^-$ (или O_2^-) из одного узельного и одного междоузельного кислорода (K5—K8) или двух узельных ионов кислорода вблизи вакансии бора (K2, K9); к ним же, вероятно, относятся центры K3, K12, K13, модели которых не установлены; 3) ионы B^{2+} в различном окружении (K10, K11).

Настоящая работа посвящена исследованию термической стабильности парамагнитных дефектов с помощью ЭПР и оптической спектроскопии.

Выращенные методом Чохральского кристаллы были подвергнуты облучению нейтронами с флюенсом порядка $7 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$.

Измерения спектров ЭПР и оптического поглощения проводились при комнатной температуре на установке 8-мм диапазона длин волн РЭ-1308 и спектрофотометре «Specord MUO» соответственно. Изохронный отжиг осуществлялся на воздухе в течение 10 мин при каждой из выбранных температур в интервале $20\text{--}600$ °С.

На рис. 1 приведены зависимости от температуры изохронного отжига интегральных интенсивностей линий ЭПР (т. е. концентрации) центров первой

группы и $K11$ (а) и центров второй группы (б). Из-за обилия центров и перекрытия их линий точность определения интегральных интенсивностей $\Delta\mathcal{I}/\mathcal{I}$ составляла лишь 10–20%. Однако изменения интенсивностей намного превосходили $\Delta\mathcal{I}/\mathcal{I}$, что позволяет сделать вполне определенные выводы.

Увеличение концентрации центров $K4$ при уменьшении концентрации менее стабильных при $T > 250^\circ\text{C}$ центров $K1$ означает, что в кристалле ТБЛ после облучения имеется, кроме захвативших один электрон кислородных вакансий, некоторая доля вакансий без электрона. В этом случае вылетевший при распаде центра $K1$ электрон может быть захвачен «пустой» вакансией иона кислорода в позиции О (4) (см. рис. 3 в [4]) и образовать более стабильный центр $K4$. Природа центра $K14$ с $g=2.004$, возникающего только при отжиге при $T \approx 300^\circ\text{C}$ и исчезающего при $T > 400^\circ\text{C}$, пока не ясна.

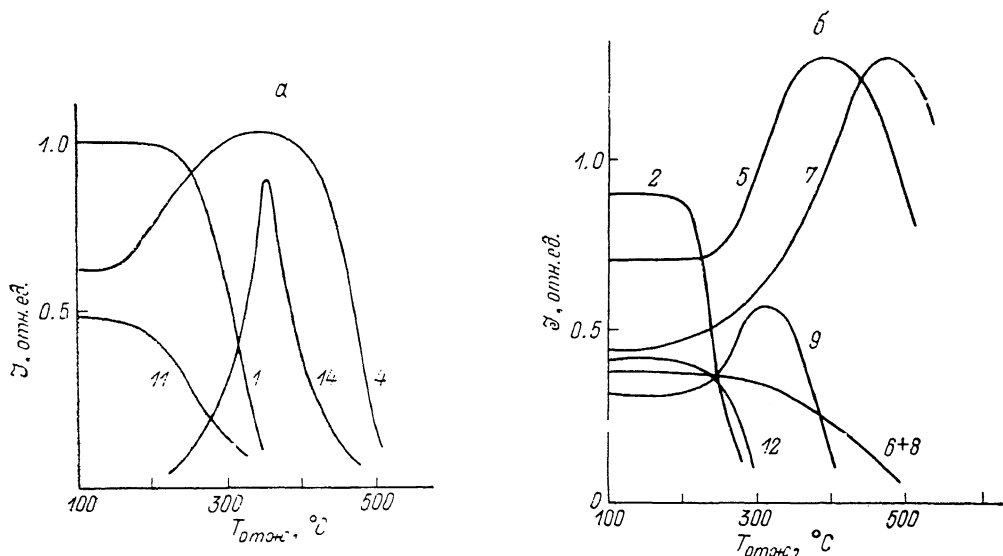


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР радиационных дефектов в ТБЛ от температуры изохронного отжига.

а: 1, 4, 11, 14 — центры $K1$, $K4$, $K11$, $K14$; б: 2, 5, 7, 9, 12 — центры $K2$, $K5$, $K7$, $K9$, $K12$; 6+8 — суммарная интенсивность линий центров $K6$ и $K8$.

Корреляцию изменений интенсивностей центров $K2$, $K9$ и $K11$ можно объяснить двумя процессами. Первый процесс — заполнение ионами V_{Li} ближайших вакансий V^{3+} . При этом два парамагнитных центра $K2$ ($O^0-V_B-O^-$) и $K11$ (V_{Li2+}) исчезают, образуя два немагнитных комплекса $O^2-V^{3+}-O^{2-}$ и V_{Li} . Поскольку концентрация центров $K2$ сразу после облучения оказалась почти вдвое выше, чем $K11$, таким путем уничтожается только половина центров $K2$. Оставшиеся при повышении температуры центры $K2$ превращаются в $K9$ (при этом просто меняется ориентация связи O^0-O^- вблизи вакансии бора: $O(4)-O(2)$ переходит в $O(3)-O(2)$). Это приводит к некоторому увеличению концентрации центров $K9$, уровень залегания которых, судя по температуре их отжига (порядка 330°C), расположен несколько ниже, чем у $K2$.

Более сложна картина трансформации центров $K5-K8$. Наиболее стабильными являются центр $K5$, представляющий собой междоузельный кислород, расположенный на $c/2$ выше $O(4)$ и связанный с $O(3)$, и центр $K7$, содержащий в своем составе кислород (в междоузлии на винтовой оси 4_1 между двумя ионами Li) и протон (см. рис. 3 в [4]). Стабильность $K7$ обусловлена его электронейтральностью, а центра $K5$ — тем, что длина связи $O(c/2)-O(3)$ несколько

меньше, чем $O(c/2) - O(2)$ и $O(c/2) - O(1)$ для центров $K6$, $K8$. Если для объяснения роста концентрации центров $K5$ достаточно учесть только перориентацию связей $O(c/2)$ с ионами $O(1)$, $O(2)$, $O(3)$, то для объяснения накопления при изохронном отжиге центров $K7$ приходится предположить, что в кристалле имеется некоторое количество междоузельных ионов кислорода, не связанных непарными связями с ионами решетки (например, междоузельных OH^- -ионов). Этот вывод согласуется со сделанным ранее допущением о существовании непарамагнитных кислородных вакансий. Стабильность центров,

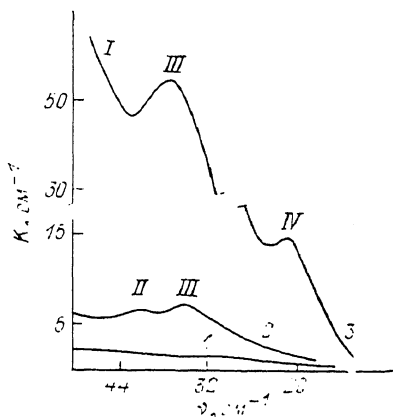
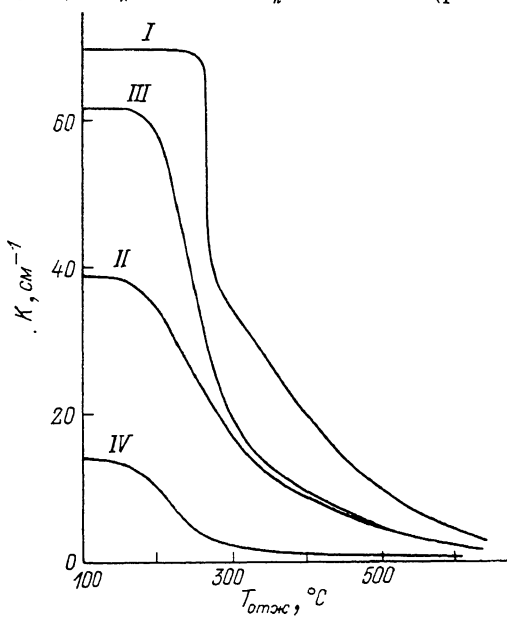


Рис. 2. Спектры оптического поглощения ТБЛ до (I) и после нейтронного облучения флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ (2) и $6.7 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$ (3).

содержащих междоузельный кислород, вплоть до $500^\circ C$ косвенно подтверждает также механизм суперионной проводимости ТБЛ [6] — движение ионов (или вакансий) лития при неподвижности кислородного каркаса.

Заметные изменения оптического поглощения ТБЛ появляются после облучения флюенсом $\Phi_n = 10^{15}$ $см^{-2}$ (рис. 2). При $\Phi_n = 5 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ в спектре ДП



четко проявляются два максимума: $42\ 000$ и $33\ 000$ $см^{-1}$ (полосы II и III). При флюенсах выше 10^{17} $см^{-2}$ происходит значительное уширение фундаментального края, перекрывающее полосу III, и появление максимума ДП в области $21\ 000$ $см^{-1}$ (полоса IV). Температурные зависимости разрушения наведенного поглощения приведены на рис. 3.

Сопоставляя друг с другом рис. 1, а, б и 2, легко увидеть, что начальные участки спада оптических полос I—IV коррелируют с убыванием concentra-

Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в полосах I ($\nu > 50\ 000$ $см^{-1}$), II ($42\ 000$ $см^{-1}$), III ($34\ 000$ $см^{-1}$) и IV ($21\ 000$ $см^{-1}$) от температуры отжига облученного ТБЛ.

ции центров $K1$, $K2$, $K12$. Пологие «хвосты» температурных зависимостей отражают тот факт, что полосы I—IV являются составными и содержат вклады от поглощения света различными центрами. В их число могут входить как изученные нами с помощью ЭПР центры, так и непарамагнитные радиационные дефекты.

Синхронное уменьшение линий сразу нескольких дефектов означает, что

основными механизмами их разрушения являются как взаимная перезарядка электронных и дырочных ловушек, так и взаимоуничтожение выбитых из узлов ионов и их вакансий.

При $T_{отж} \approx 400 \div 450$ °С кристалл практически обесцвечивается, однако ДП в области выше $45\ 000\ \text{см}^{-1}$ частично сохраняется. В то же время в нем еще наблюдаются интенсивные спектры ЭПР центров $K4$, $K5$, $K7$. Это означает, что уровни их энергии лежат глубоко в запрещенной зоне.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Hübner K., Prokert K., Vizoso S., Borolin M. // Kernenergie. 1983. V. 26. N 5. P. 118—120.
- [2] Kutomi Y., Takeuchi N. // J. Material Science Letters. 1986. V. 5. P. 51—53.
- [3] Зеленка Н. Пьезокристаллические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах. М.: Мир, 1990. 584 с.
- [4] Маловичко Г. И., Грачев В. Г., Матковский А. О. // ФТТ. 1991. Т. 31. № 7. С. 1966—1972.
- [5] Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Бурак Я. В. и др. // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. 1989. № 6. С. 20—24.
- [6] Бурак Я. В., Лысейко И. Т., Гаранин И. В. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 2. С. 226—228.

Институт проблем материаловедения АН Украины
Киев
НИИ материалов
Львов

Поступило в Редакцию
26 августа 1991 г.