

05; 12

© 1992

О РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
ТРИБОРАТА ЛИТИЯ - LiB_3O_5

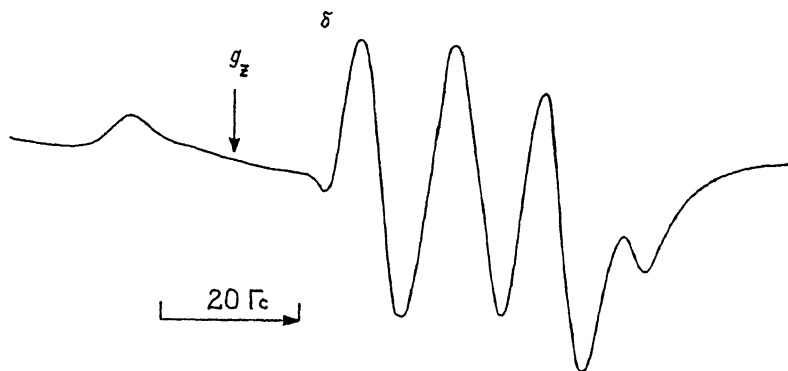
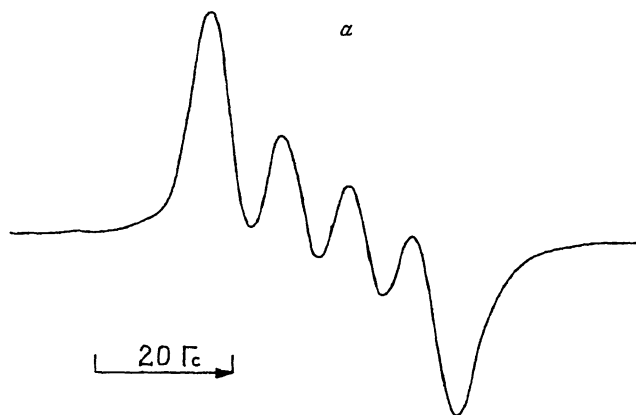
Б.В. А н д р е е в

Монокристаллы трибората лития - LiB_3O_5 (LBO) - являются новым нелинейным оптическим материалом, обладающим уникальным комплексом свойств для высокоэффективного преобразования частот излучения АИГ: Nd-лазеров в УФ-диапазон [1]. К достоинствам LBO можно здесь отнести широкий диапазон прозрачности (от 160 до 2600 нм), высокую нелинейность, высокий порог оптического разрушения, негигроскопичность, химическую стойкость и механическую прочность [2]. Использование LBO в составе излучателей, предназначенных зачастую к эксплуатации в полях ионизирующего излучения различного вида и мощности, предъявляет дополнительные требования к качеству кристаллов, в частности, требование радиационной устойчивости. Настоящая работа представляет первый опыт исследования радиационной стойкости кристаллов LBO .

Исследовались номинально чистые монокристаллы превосходного оптического качества, полученные методом кристаллизации из раствора в расплаве на ориентированную затравку под поверхностью расплава [3]. На наиболее совершенном монокристалле было проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование [4]. Как было установлено, структура LBO характеризуется наличием трех- и четырех-координированных атомов бора (BO_3 и BO_4 группировки) и, как следствие, существенными различиями в длинах связей и углах (O-B-O), что, в частности, и обеспечивает высокие коэффициенты нелинейности. Биаксиальные (отрицательные) орторомбические кристаллы трибората лития с точечной группой симметрии $mm2$ (пр. гр. $Pna2_1$, $Z=4$) при 293 К следующие параметры решетки $a=8.447$ (1), $b=7.3789$ (8), $c=5.1408$ (6) Å [4].

Облучение образцов осуществлялось на γ -установке ^{60}Co , линейном электронном ускорителе У-12 ($E_e=5.5$ МэВ) и с помощью рентгеновской трубки БСВ-2 (Мо-анткатод) при температурах 77 и 300 К в широком диапазоне поглощенных доз - до $1 \cdot 10^8$ Гр. Регистрировались спектры ЭПР (X-диапазон, 77-300 К) и оптического поглощения (200-1000 нм).

Как было установлено, воздействие на LBO γ -квантов ^{60}Co , ускоренных электронов с $E_e=5.5$ МэВ (моноимпульсный и квазистационарный режим облучения) и рентгеновского излучения до поглощенных доз порядка 10^8 Гр при комнатной температуре не приводит к образованию стабильных радиационных парамагнитных центров



Вид спектра ЭПР γ -облученного при 77 К LiB_3O_5 : а) - $H \parallel x$, 77 К; б) - $H \parallel z$ (z - главная ось g -тензора), 77 К.

окраски (ЦО). Иными словами, в кристаллах $LiBO$, подвергнутых перечисленным воздействиям при $T_{комн}$, не возникает дополнительного оптического поглощения в диапазоне 200–1000 нм, и не возникает никаких сигналов в спектр ЭПР как вблизи g -фактора 2, так и в области малых и больших полей (до 7000 Гс). Это свидетельствует о высокой радиационной устойчивости $LiBO$ по сравнению с такими, например, широко используемыми нелинейными оптическими кристаллами, как KH_2PO_4 (KDP), $KTiOPO_4$ (КТР), $LiNbO_3$ (LN), $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN) и $LiIO_3$ (LI). В каждом из перечисленных материалов при аналогичных воздействиях, но существенно меньших поглощенных дозах (как правило, это дозы

порядка 10^3 Гр), образуется целый спектр долгоживущих РПЦ и ЦО, что, в частности, приводит к заметной деградации рабочих параметров преобразователей частот на их основе, уже начиная с доз $\geq 1 \cdot 10^4$ Гр [5].

С другой стороны, рентгеновское и γ -облучение $LB0$ при 77 К вызывает образование РПЦ, дающих анизотропный спектр ЭПР, который состоит при произвольной ориентации магнитного поля из четырех перекрывающихся квартетов линий. Для ориентации магнитного поля H вдоль кристаллических осей наблюдается только один квартет с линиями равной интенсивности и ширины порядка 5 Гс (см. рисунок). Это позволяет говорить о существовании четырех магнитно-неэквивалентных центров, локализованных в кристаллических позициях с симметрией группы C_{2v}^9 . Наблюдаемая сверхтонкая структура (СТС) спектров свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с одним ядром, имеющим спин $1=3/2$. При некоторых ориентациях магнитного поля СТС исчезает, по-видимому, за счет анизотропии ширины линий спектра и константы сверхтонкого взаимодействия.

Из угловых зависимостей спектров ЭПР получено два крайних значения g -фактора и константы СТС: $g_z = 2.002 \pm 0.005$, $g_x = 2.036 \pm 0.01$; $A_z = 11.5 \pm 0.5$ Гс (≈ 33 МГц), $A_x = 9 \pm 1$ Гс (≈ 25 МГц). Величины g -факторов свидетельствуют о дырочной природе наблюдаемых РПЦ и позволяют идентифицировать их как O^- -центры — известный вид РПЦ для большинства кислородсодержащих матриц [6]. Однако число компонент СТС и величины констант A не позволяют однозначно определить взаимодействующее ядро и получить представление о микроскопической структуре центра. Дело в том, что наблюдаемую СТС могут обуславливать как ядра ^{11}B ($1=3/2$, естественная распространенность — 80.4%), так и ядра 7Li ($1=3/2$, естественная распространенность — 92.6%). Близкие значения гиромагнитных отношений ($\approx 1.04 \cdot 10^{-4}$ для 7Li и $\approx 0.86 \times 10^{-4}$ рад/Гс для ^{11}B) также усложняют идентификацию СТС. Таким образом, вопрос о микроскопической структуре O^- -центров в $LB0$ остается открытым. Данные РПЦ устойчивы при 77 К, но полностью отжигаются (что сопровождается интенсивной синей термолюминесценцией) при нагревании до комнатной температуры.

В заключение отметим, что отсутствие в $LB0$ стабильных (долгоживущих) РПЦ и ЦО делает этот кристалл весьма привлекательным для исследования короткоживущего оптического поглощения и природы соответствующих ЦО методами импульсного радиолиза и флеш-фотолиза. В то же время, именно короткоживущее поглощение будет, вероятно, являться одним из главных ограничивающих факторов при эксплуатации $LB0$ в импульсных режимах. Радиационно-оптическая устойчивость при этом будет определяться параметрами соответствующих ЦО и РПЦ. Исследования в данном направлении будут продолжены.

Автор выражает благодарность В.А. Дьякову за представленные кристаллы $LB0$ и В.Н. Ефимову за помощь в ЭПР-исследовании.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] C h e n C.T., W u Y.C., J i a n g A.D., W u B.C., Y o u G.M., L i K.K., L i n S.J. // J. Opt. Soc. Am. 1989. V. B6. P. 616-621.
- [2] Z h a o S., H u a n g C., Z h a n g H. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 805-810.
- [3] R a d a e v S.F., M a x i m o v B.A., S i m o n o v V.I., A n d r e e v B.V., D' y a k o v V.A. // Acta Cryst. 1992. V. B48. P. 154-160.
- [4] Д ъ я к о в В.А., Л у к а ш е в А.А., П о д ш и в а - л о в А.А., П р я л к и н В.И. // Тез. докл. 14-й Междун. конф. по когерентной и нелинейной оптике. 1991. Т. 3. С. 171.
- [5] А н д р е е в Б.В. // Тез. докл. 3-й Всес. конф. молодых ученых и специалистов „Теоретическая и прикладная оптика“. 1988. С. 460.
- [6] М а р ф у н и н А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., 1975. 327 с.

Институт физической химии
РАН, Москва

Поступило в Редакцию
24 июля 1992 г.