

## ЭПР дырочного центра в нелинейных кристаллах $\text{LiB}_3\text{O}_5$

© А.В. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, С.Л. Вотяков\*

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

\*Институт геологии и геохимии Российской академии наук,  
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 27 января 1997 г.)

Представлены результаты исследования дырочного  $\text{O}^-$ -центра в кристаллах трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) методом ЭПР. На основании анализа угловых зависимостей спектра ЭПР определены главные значения  $g$ -тензора ( $g_{xx} = 2.032$ ,  $g_{yy} = 2.020$ ,  $g_{zz} = 2.007$ ), модуль изотропной части  $A^2$ -тензора ( $|A| = 12.2 \text{ G}$ ), положение главных осей парамагнитного  $\text{O}^-$ -центра. Наиболее вероятной для  $\text{O}^-$ -центра в кристалле LBO является следующая модель: дырка, захваченная центром, локализуется на  $p$ -орбитали иона кислорода, который соединяет два иона бора, имеющих координацию три и четыре, вблизи отрицательно заряженного стабилизирующего структурного дефекта. При этом характерное сверхтонкое расщепление обусловлено главным образом взаимодействием неспаренного электронного спина с ядром  $^{11}\text{B}$ .

Орторомбические кристаллы трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) (пространственная группа симметрии  $C_{2v}^9 - Pna2_1$ ) являются перспективным оптическим материалом, который находит широкое применение в нелинейной и интегральной оптике, например, в качестве оптических параметрических генераторов, интегральных оптических волноводов и некоторых других элементов оптических систем [1]. К настоящему времени получены первичные данные по основным физическим, химическим [2], нелинейным [3] и люминесцентным [4–6] свойствам LBO, свидетельствующие о том, что кристалл удачно сочетает сравнительно высокие значения нелинейных коэффициентов [7] с повышенной радиационно-оптической устойчивостью. Нами ранее обнаружены и идентифицированы центры в кристалле LBO [8], выполнены экспериментальные [9] и теоретические [10,11] исследования электронной структуры LBO, проведен квантово-химический анализ и определены наиболее вероятные структурные модели для электронного центра [12]. В [13] приведены первичные результаты изучения точечных дефектов LBO методами ЭПР и ДЭЯР. Однако свойства дырочного центра, равно как и его микроскопическая модель, практически не изучены. В данной работе представлены экспериментальные результаты изучения дырочного центра в ориентированных кристаллах LBO методом ЭПР.

### 1. Объекты и методика эксперимента

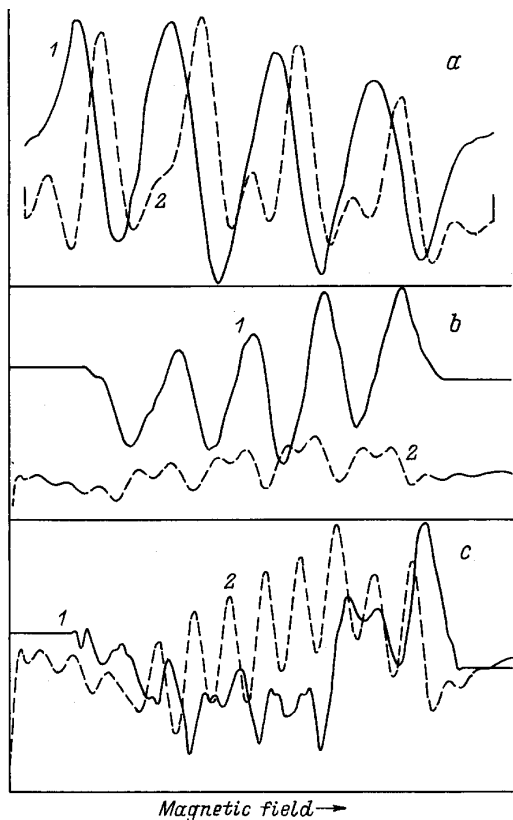
Все исследованные монокристаллы  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  оптического качества были выращены Масловым и Ольховой модифицированным раствор-расплавным методом [14]. Линейные размеры выращенных кристаллов составляли в среднем  $50 \times 40 \times 25 \text{ mm}$ . Основные кристаллографические характеристики полученных кристаллов находятся в хорошем согласии с приведенными в [15]. Для измерений ЭПР использовались образцы в виде полированного цилиндра ( $\varnothing 4 \times 3.5 \text{ mm}$ ) с осью, параллельной одной из кристаллографических осей. Рент-

генодифракционный анализ показал, что максимальное отклонение в ориентации образцов не превышало  $\pm 2^\circ$ . Спектры ЭПР измерялись при 77 К с использованием модернизированного ЭПР-спектрометра  $X$ -диапазона типа РЭ-1302, оборудованного азотным иммерсионным криостатом и двусосным гониометром. Магнитное поле и микроволновая частота измерялись модернизированным магнитометром Ш-1 и цифровым частотомером ЧЗ-54 с микроволновой приставкой ЯЗЧ-43. Корректировка показаний магнитометра проводилась с использованием эталонного кристалла  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ . Измерения ЭПР выполнялись не позже чем через 30 мин после окончания облучения. Для регистрации экспериментальных данных и управления экспериментом использовался компьютер типа IBM PC/AT, сопряженный через интерфейс в стандарте КАМАК с экспериментальной установкой. Образцы для ЭПР-измерений предварительно были облучены в вакууме при 77 К электронным пучком ( $E_e = 150 \text{ keV}$ ,  $\Phi = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).

Для определения положения центров широких, частично перекрывающихся линий использовался математический метод редукции экспериментальных результатов к идеальному прибору. В рамках данного подхода каждый экспериментальный спектр рассматривался как результат свертки ЭПР-сигнала, представляющего собой суперпозицию линий в форме производной гауссиана, с аппаратной линией спектрометра. Результат редукции определялся из соотношения

$$f = (B^*B + \omega\Sigma)^{-1}\xi, \quad (1)$$

где  $\xi$  — вектор экспериментальных результатов,  $B$  — оператор, описывающий спектральную линию прибора,  $\Sigma$  — ковариационный оператор, учитывающий шум прибора. В качестве  $\Sigma$  использовался ковариационный оператор некоррелированного стационарного шума в виде  $\Sigma = \sigma I$ , где  $\sigma$  — константа,  $I$  — оператор тождественного преобразования. Было установлено, что более сложные варианты расчета, учитывающие постоянную времени спектрометра, не дают заметного улучшения



**Рис. 1.** Спектр ЭПР ( $X$ -полоса) парамагнитного центра  $\text{O}^-$  в кристалле  $\text{LBO}$ , зарегистрированный при 77 К после предварительного облучения электронным пучком при 77 К и термического отжига при 180 К (1); результат редукции спектра  $f$ , указывающий на положение центров линий ЭПР (2). Вектор  $\mathbf{H}$  лежит в плоскости (100), угол между осью [100] и  $\mathbf{H}$  составляет 0 (a), 15 (b) и 165° (c).

сходимости результатов. Стартовое значение параметра  $\omega$  и ширина элементарной линии выбирались интерактивно на основании графического вида результата редукции  $f$  и остатка  $r$

$$r = \left( I - B^*(BB^* + \omega\Sigma)^{-1}B \right) \xi. \quad (2)$$

Данный метод был реализован нами в виде оригинального пакета прикладных программ на входном языке матричного процессора Matlab 4.0, работающего под управлением операционной среды Windows-95. Рис. 1 иллюстрирует результаты обработки спектров ЭПР для трех характерных ориентаций кристалла  $\text{LBO}$  относительно магнитного поля.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Исходные необлученные кристаллы  $\text{LBO}$  не обнаруживают ни полос наведенного оптического поглощения в области прозрачности 200–2000 нм, ни сигналов ЭПР. После электронной бомбардировки в вакууме при 77 К

в кристаллах  $\text{LBO}$  зарегистрирован спектр ЭПР, зависящий от ориентации кристалла в магнитном поле. Спектр сосредоточен вблизи  $g$ -фактора свободного электрона. Анализ результатов измерения ориентационных и температурных зависимостей спектра выявил четыре группы хорошо разрешенных линий, которые можно отнести к различным парамагнитным центрам. Две из этих групп расположены вблизи  $\langle g \rangle = 2.002$  и состоят из септета ( $|A_z| = 42 \text{ G}$ ) и квартета ( $|A_z| = 127 \text{ G}$ ) линий, приписанных сигналам ЭПР от  $^{10}\text{B}^{2+}$ - и  $^{11}\text{B}^{2+}$ -центров соответственно [8,16]. Согласно данным квантово-химических расчетов [12], междоузельный ион бора является наиболее вероятной моделью этих центров в  $\text{LBO}$ .

Третья группа линий в спектрах ЭПР представлена интенсивными, близко расположенными линиями. При произвольной ориентации кристаллов  $\text{LBO}$  в магнитном поле при 77 К наблюдается многокомпонентный спектр ЭПР. Для выделенных ориентаций образца относительно магнитного поля этот спектр трансформируется в эквидистантный квартет линий почти одинаковой интенсивности. При этом сверхтонкая структура данной части спектра ЭПР хорошо разрешена, что указывает на взаимодействие неспаренного электронного спина  $S = 1/2$  с соседним ядерным спином  $I = 3/2$ . Наиболее вероятными кандидатами являются изотопы  $^{11}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$ , имеющие спин  $I = 3/2$ . На рис. 1 представлен спектр ЭПР для ориентации  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , при которой указанные особенности наиболее выражены. В этом случае расстояние между соседними линиями составляет около 12.2 Г, ширина линии — около 5 Г, центр квартета приходится на  $\langle g \rangle = 2.010$ . Наличие положительного сдвига  $g$ -фактора и характерного сверхтонкого расщепления позволило интерпретировать данный центр в модели, предполагающей, что дырка локализована на ионе кислорода вблизи отрицательно заряженного стабилизирующего дефекта (так называемый  $\text{O}^-$ -центр [8]). С кристаллографической точки зрения наиболее вероятным стабилизирующим дефектом является вакансия лития. Однако до изучения угловых зависимостей спектров ЭПР это предположение не выходит за рамки гипотезы. Кроме того, вследствие перекрытия спектров ЭПР от электронного и дырочного центров изучение угловых зависимостей спектра ЭПР дырочного центра наталкивается на серьезные трудности. В связи с этим для снижения вклада сигнала от  $\text{B}^{2+}$ -центра в общий спектр ЭПР необходима дополнительная подготовка образца.

Действительно, в [5,8] мы показали, что неизотермическая релаксация парамагнитных центров  $\text{O}^-$  и  $\text{B}^{2+}$  протекает в две стадии: в температурном интервале 120–130 К оба центра демонстрируют спад интенсивности сигналов ЭПР примерно на 50%, что обусловлено рекомбинационными процессами. Термический отжиг парамагнитных центров происходит в интервалах температур 170–190 К ( $\text{B}^{2+}$ -центр) и 190–230 К ( $\text{O}^-$ -центр). С учетом этого облученные при 77 К кристаллы  $\text{LBO}$  перед ЭПР-измерением подвергались отжигу при 180 К. В процессе отжига сигнал от  $\text{O}^-$ -центра не испытывал заметных изменений, тогда как вклад сигнала от  $\text{B}^{2+}$ -центра

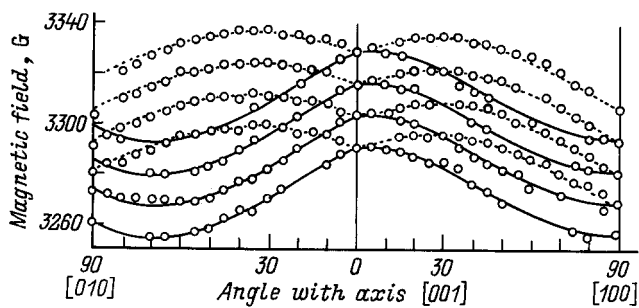


Рис. 2. Угловые зависимости спектра ЭПР  $O^-$ -центра при вращении в плоскостях (100) и (010). Точками обозначены экспериментальные данные, сплошные и пунктирные линии — результаты расчета на основе предложенной модели парамагнитного центра.

значительно снижались. Однако следует ожидать, что оставшийся ЭПР-сигнал от  $B^{2+}$ -центра может вносить заметный вклад в спектр ЭПР LBO для выделенных ориентаций кристалла, при которых он сопоставим по амплитуде с сигналом от дырочного центра. В связи с этим всеобъемлющий анализ угловой зависимости ЭПР-спектра LBO при 77 К крайне затруднен.

На рис. 2 приведены угловые зависимости спектра ЭПР от  $O^-$ -центра при вращении в плоскостях (100) и (010). Из этих данных следует, что существуют по крайней мере два типа парамагнитных центров, имеющих одну и ту же структуру, но отличающихся ориентацией относительно магнитного поля. Спин-гамильтониан для  $O^-$ -центра может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \beta Sg\mathbf{H} + IAS, \quad (3)$$

где  $\beta$  — магнетон Бора,  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ . Сверхтонкое расщепление спектра ЭПР не обнаруживает существенного изменения по величине при вращении образца в магнитном поле. В связи с этим в качестве первого приближения  $A^2$ -тензор принят изотропным и равным значению величины этого расщепления для  $\mathbf{H} \parallel [001]$  (т.е.  $|A| = 12.2$  Г). При этих условиях из анализа угловых зависимостей спектра ЭПР получены следующие параметры:  $g_{xx} = 2.032$ ,  $g_{yy} = 2.020$ ,  $g_{zz} = 2.007$ . Численные величины главных значений  $g$ -тензора сопоставимы (по крайней мере в качестве тенденции) с приведенными в [17] для поликристаллического бората лития ( $Li_2O-B_2O_3$ ), где  $g_1 = 2.0020$ ,  $g_2 = 2.0103$ ,  $g_3 = 2.035$ ,  $A_1 = 12.2$ ,  $A_2 = 14.4$  и  $A_3 = 6.8$  Г. Однако сверхтонкого расщепления около 6.8 Г для монокристаллов LBO в наших измерениях обнаружено не было. В то же время оценка эффективного значения  $g$ -фактора для  $\mathbf{H} \parallel [001]$  по нашим данным дает 2.0095, что вполне согласуется с величиной 2.0098, приведенной в [13].

Анализ угловых зависимостей ЭПР-спектра позволил не только оценить главные значения  $g$ -тензора, но и определить направления главных осей  $O^-$ -центра. При этом ось  $X$  центра оказалась почти параллельной кристаллографической оси  $x$ . Оси  $Y$  и  $Z$  взаимно ортогональны и расположены в плоскости, перпендикулярной оси  $x$ .

Угол между кристаллографической осью  $y$  и осью  $Y$  для данного центра составил около  $36^\circ$ . Сопоставление этих результатов с известными данными по кристаллографической структуре [15] позволяет предположить, что наиболее вероятной моделью для  $O^-$ -центра в кристалле LBO является следующая модель: дырка, захваченная центром, локализуется на  $p$ -орбитали иона кислорода, который соединяет два иона бора, имеющих координацию три и четыре, вблизи отрицательно заряженного стабилизирующего структурного дефекта. Наиболее вероятным кандидатом на эту роль является вакансия лития, которая может быть создана как в процессе роста, так и при облучении. Второй канал выглядит более предпочтительным. Действительно, в наших экспериментах по облучению кристаллов LBO рентгеновским излучением ( $U_a = 30$  кэВ)  $O^-$ -центры не были зафиксированы ни в ЭПР-спектрах, ни в спектрах оптического поглощения. В то же время электронная бомбардировка приводит к эффективному созданию таких центров. Однако этот аспект требует дальнейшего экспериментального изучения. Отметим также, что в кристаллической решетке LBO имеются два типа ионов лития в регулярных узлах решетки, которые идентичны с кристаллографической точки зрения, но имеют различную ориентацию относительно внешнего магнитного поля. Следовательно, они могут проявляться в спектрах ЭПР как магнитно-неэквивалентные ядра (рис. 2). Предлагаемая модель не имеет каких-либо противоречий с результатами, полученными ранее в [17] для поликристаллического бората лития и в [13] для кристаллов LBO.

Следует отметить, что анализ искажений профиля линии в центральной части спектра ЭПР позволяет предположить наличие сигнала ЭПР еще от одного парамагнитного центра неизвестной природы. Спектр центра при 77 К ( $\mathbf{H} \parallel [001]$ ) представлен единственной ЭПР-линией шириной приблизительно 80 Г с  $g = 2.017$ . Линия частично перекрывается с центральным квинтетом ЭПР-сигналов от  $O^-$ -центра. Положительный сдвиг  $g$ -фактора не противоречит гипотезе о дырочной природе данного радиационного дефекта. Термическая стабильность центра превышает таковую для  $O^-$ -центра и простирается до 240 К. Поскольку существующая модель  $B^{2+}$ -центра предполагает нарушение решетки LBO, парамагнитный центр с  $g = 2.017$  может быть приписан дефекту в одной из катионных подрешеток. С другой стороны, это искажение может быть объяснено сверхтонким взаимодействием неспаренного электронного спина с ядром лития.

Таким образом, результаты изучения угловых зависимостей спектров ЭПР для кристаллов LBO дают основание считать, что наиболее вероятная модель для дырочного  $O^-$ -центра может быть следующей. Дырка, захваченная центром, локализуется на  $p$ -орбитали иона кислорода, который соединяет два трех- и четырехкратно координированных иона бора, вблизи отрицательно заряженного стабилизирующего структурного дефекта. Наиболее вероятным кандидатом на эту роль является вакансия лития.

Авторы признательны В.А. Сазоновой за проведение рентгенодифракционного анализа образцов LBO, А.Ю. Кузнецову за помощь и участие в работе. Все исследованные кристаллы  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  были предоставлены в наше распоряжение В.А. Масловым.

## Список литературы

- [1] C. Chen, Y. Wu, A. Jaing, B. Wu, G. You, S. Lin. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **6**, 4, 616 (1989).
- [2] Z. Shuqing, H. Chaoen, Z. Hongwu. *J. Cryst. Growth* **99**, 805 (1990).
- [3] T. Ukashi, R.J. Lane, W.R. Bosenberg, G.L. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 10, 980 (1990).
- [4] V.Yu. Ivanov, A.Yu. Kuznetsov, I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **359**, 339 (1995).
- [5] I.N. Ogorodnikov, A.Yu. Kuznetsov, A.V. Kruzhalov, V.A. Maslov. *Radiat. Measurements* **24**, 4, 423 (1995).
- [6] I.N. Ogorodnikov, A.Yu. Kuznetsov, A.V. Kruzhalov. *Proc. Int. Conf. "Inorganic scintillators and their applications, SCINT95"* (Delft, The Netherlands, Aug. 28–Sept. 1, 1995) / Ed. P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Delft University Press. (1995). P. 212.
- [7] Lin Wei, Dal Guiqing, Huang Qingzhen, Zhen An, Liang Jing. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 8, 1073 (1990).
- [8] И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.Ю. Кузнецов, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. *Письма в ЖТФ* **19**, 13, 77 (1993).
- [9] А.Ю. Кузнецов, М.В. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. *ФТТ* **36**, 3, 726 (1993).
- [10] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. *ФТТ* **36**, 5, 1517 (1993).
- [11] A.Yu. Kuznetsov, A.B. Sobolev, I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov. *Rad. Eff. Defect. Sol.* **134**, 69 (1995).
- [12] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. *ФТТ* **36**, 12, 3530 (1994).
- [13] M.P. Scripsick, X.H. Fang, G.J. Edwards, L.E. Halliburton, J.K. Tyminski. *Appl. Phys.* **73**, 3, 1114 (1993).
- [14] V.A. Maslov, L.A. Olkhovaya, V.V. Osiko, E.A. Shcherbakov. Presented at the 10th Int. Conf. on Crystal Growth (San Diego, USA, 1992). *Book of Abstracts* (1992). P. 11.
- [15] С.Ф. Радаев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. *ФТТ* **33**, 12, 3597 (1991).
- [16] I.N. Ogorodnikov, A.Yu. Kuznetsov, A.V. Kruzhalov, V.A. Maslov. *Rad. Eff. Defect. Sol.* **136**, 233 (1995).
- [17] D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware, P.J. Bray. *J. Chem. Phys.* **48**, 5158 (1968).