

05;07;12

Радиационно-стимулированные точечные дефекты в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

© Е.Ф. Долженкова, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев,
В.Н. Баумер, Л.А. Гринь, В.А. Тарасов

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступило в Редакцию 15 апреля 1999 г.

Методами термостимулированной люминесценции, оптического поглощения и рентгеноструктурного анализа установлено, что после облучения бета-частицами (Sr:Y)-90 дозой $7 \cdot 10^5$ Gy в монокристаллах тетрабората лития образуются кислородные вакансии вблизи иона Li, способные захватывать один или два электрона, которые освобождаются при температурах 565 и 630 K соответственно. Показана возможность локализации дырок на ионах кислорода, соединяющих трех- и четырехкоординированные ионы бора вблизи вакансии Li, и их освобождения при 414 K.

Кристалл тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ТБЛ), активированный Cu и Mn, описан как эффективный высокотемпературный дозиметрический материал [1]. В [2] показано, что выходной сигнал термостимулированной люминесценции (ТСЛ) ТБЛ, облученного в интервале доз от 0.5 до 500 Gy, состоит из трех интенсивных максимумов при 433, 533 и 578 K, а также ряда малоинтенсивных пиков. В [3] после облучения ТБЛ потоком электронов с энергией 4 MeV ($\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) на кривой термостимулированной проводимости наблюдали два четких максимума при температурах 423 и 458 K; и сделано предположение, что центрами захвата могут быть кислородные вакансии в различной симметрии окружения, соответственно из окружения трех- и четырехкоординированного ионов бора [4]. Более полная информация о центрах захвата электронных возбуждений в ТБЛ в литературе отсутствует. В настоящем сообщении мы детализируем природу радиационно-стимулированных точечных дефектов в ТБЛ.

Монокристаллы ТБЛ выращивали методом Чохральского. Основные кристаллографические характеристики полученных кристаллов соответствовали данным [5]. Для исследований изготавливали плоскопараллельные пластины полярного среза размерами $10 \times 10 \times 2$ mm.

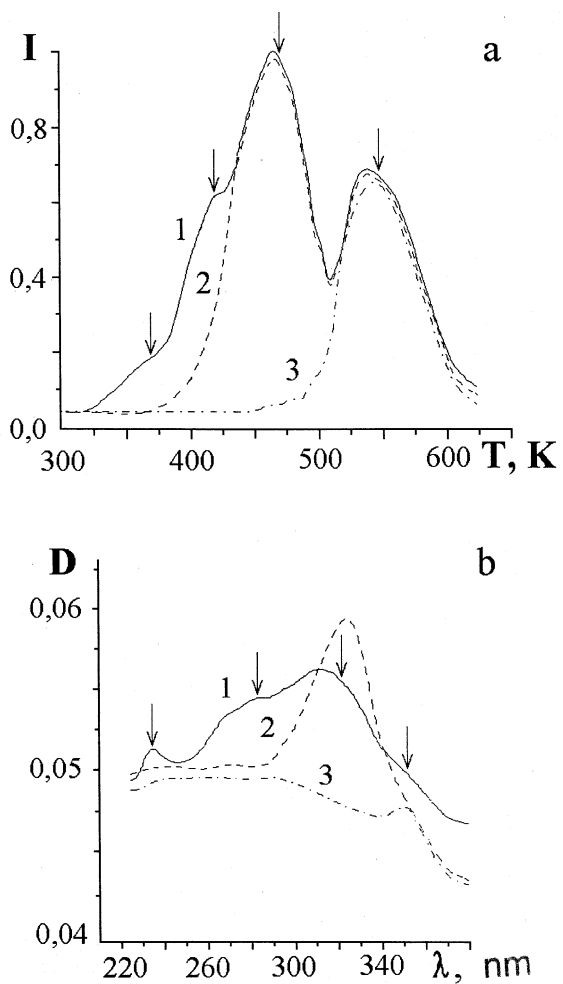


Рис. 1. Нормализованные кривые термостимулированной люминесценции (а) и спектры наведенного оптического поглощения (б) монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: до термического отжига и после отжига в течение 5 min при 2 — 414 К и 3 — 565 К. Стрелками указаны положения максимумов гауссовых составляющих.

Образцы облучали при комнатной температуре бета-частицами от радионуклидного источника стронций-90:иттрий-90 активностью 2 Ci (доза $D = 7 \cdot 10^5$ Gy). Методика измерения ТСЛ приведена в [6,7]. На кривых ТСЛ наблюдали три пика при температурах 414, 473 и 538 К с глубинами уровней захвата 0.83, 0.96 и 1.0 eV соответственно. Для слабого пика при 365 К эта энергия составила 0.73 eV (рис. 1, *a*).

Спектры наведенного оптического поглощения (ОП) регистрировали относительно необлученного образца с помощью спектрофотометра SPECORD40. Монокристаллы ТБЛ прозрачны в исследуемом диапазоне длин волн 200–900 nm [7,8]. В спектрах наведенного ОП наблюдали слабую полосу с $\lambda_m = 235$ nm и широкую полосу с отсутствием четко выраженного максимума в области 260–375 nm. Анализ контура полосы ОП позволил выделить четыре гауссиана с $\lambda_m = 235, 285, 321$ и 352 nm (рис. 1, *b*). На рисунке приведены также спектры наведенного ОП ТБЛ, подвергнутого термическому обесцвечиванию (ТО). Как видно, термический распад полос с $\lambda_m = 235$ и 285 nm происходит при температуре 414 К, а полос с $\lambda_m = 321$ и 352 nm — при температурах 565 и 630 К соответственно. Сопоставление ТО и ТСЛ показывает, что термическое обесцвечивание ТБЛ происходит в области основных пиков ТСЛ.

Согласно [9], рассчитанная модель F^+ -центра в кристаллах LiB_3O_5 в виде вакансии на месте атома кислорода из окружения четырехкоординированного иона бора, захватившей электрон, должна иметь полосу поглощения с $\lambda_m = 320$ nm. В облученном кристалле гадолиний-галлиевого граната ответственным за полосу поглощения с $\lambda_m \approx 345$ nm является F-центр [10]. Сходные модели центров наблюдали в щелочно-боратных стеклах [11]: электрон, локализованный на кислородной вакансии вблизи щелочного иона. Поэтому в нашем случае полосы наведенного ОП с $\lambda_m = 321$ и 352 nm могут быть обусловлены одним и тем же дефектом в различном зарядовом состоянии, а именно кислородной вакансией, захватившей один (F^+ -центр) и два электрона (F-центр) соответственно.

Полосы поглощения с $\lambda_m = 235$ и 285 nm, по-видимому, относятся к основному и дополнительному уровням захвата дырочного центра O^- , зафиксированного в кристалле LiB_3O_5 после электронной бомбардировки [12]. Захваченная дырка локализована на *p*-орбитали иона кислорода, соединяющего трех- и четырехкоординированные ионы бора вблизи отрицательно заряженного стабилизирующего дефекта, например вакансии Li [13].

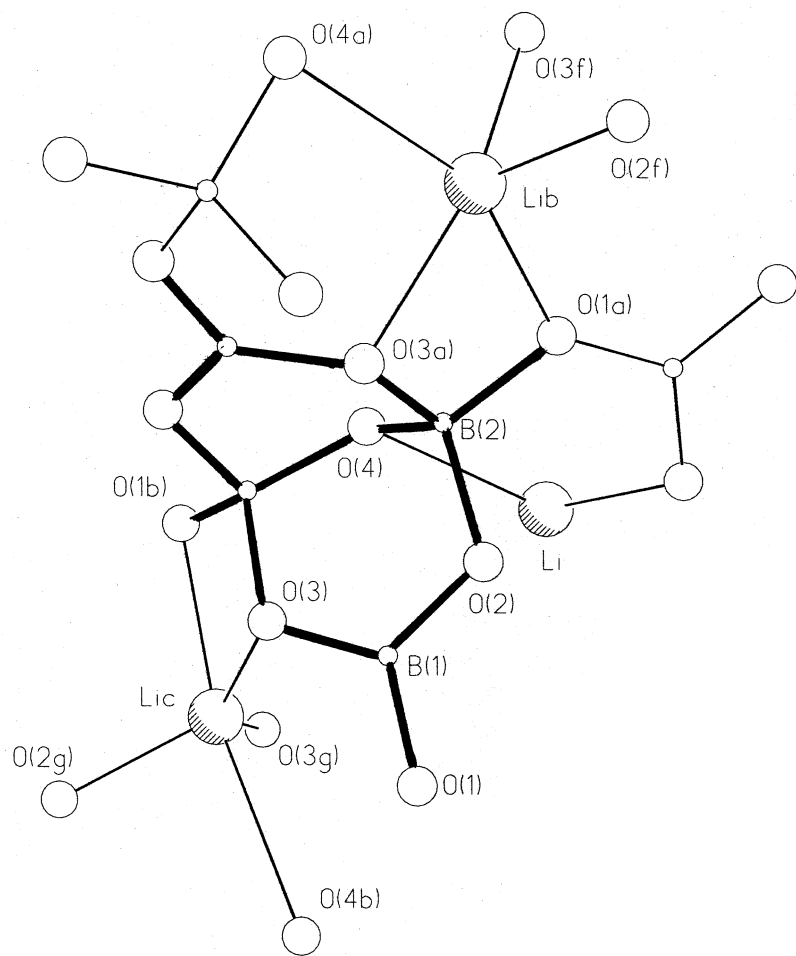


Рис. 2. Структура $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Выделен фрагмент (B_4O_9) .

Дополнительным соответствием полос поглощения с $\lambda_m = 321$ и 365 nm соответственно F^+ и F-центрам является характер температурной зависимости их интенсивности (рис. 1, *b*). Известно, что в кристаллах BeO в области термического распада дырочного центра

происходит уменьшение концентрации F-центров: $F + e^+ \rightarrow F^+$, что приводит к увеличению числа F^+ -центров [14]. В нашем случае характер обесцвечивания полос с $\lambda_m = 352 \text{ nm}$ и с $\lambda_m = 321 \text{ nm}$ аналогичен и, следовательно, может происходить за счет захвата F-центрами дырок, освобожденных в результате термического распада O^- -центра.

Рентгеноструктурные исследования кристаллов ТБЛ были выполнены на дифрактометре D500 "SIEMENS P3/PC" в монохроматизированном Mo-излучении, обработка результатов выполнена с помощью пакета программ SHELXL-PLUS. Наблюдаемые в облученном кристалле в разностном синтезе Фурье наиболее сильные пики (до $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$) вблизи ионов O(1), O(2), O(3) свидетельствуют о том, что кислородные вакансии возникают на месте этих ионов (рис. 2). Указанные ионы O, соединяющие трех- и четырехкоординированные ионы бора, являются ближайшими соседями иона Li. Коэффициент заселенности, уточненный при расчете структуры облученных кристаллов ТБЛ, показал недостаток атомов O(1) в своих кристаллографических позициях — $K = 0.986$. Поэтому наиболее вероятным кандидатом для образования кислородной вакансии является атом O(1), соединяющий соседние структурные блоки. Дырочный центр может реализовываться на атомах O(1)–O(3). О такой возможности свидетельствует наличие в облученных кристаллах ТБЛ вакансий Li ($K = 0.929$).

Список литературы

- [1] *Thermoluminescent Materials* / Ed. D.R. Vij. PRT Prentice-Hall, Inc. 1993 P. 452.
- [2] *Kutomi Y., Kharita M.H., Durrani S.A.* // *Radiat. Meas.* 1995. V. 24. N 4. P. 407–410.
- [3] *Бурак Я.В., Конко Б.Н., Лысейко И.Т.* и др. // *Неорг. матер.* 1989. Т. 25. № 7. С. 1226–1228.
- [4] *Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Малахова Л.Ф.* и др. // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. № 6. С. 1400–1407.
- [5] *Nazarenko B.P., Dolzhenkova E.F., Levin A.B.* et al. // *Functional materials.* 1994. V. 1. N 1. P. 146–149.
- [6] *Dubovik M.F., Shekhovtsov A.N., Grin' L.A.* et al. // *Proceedings of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium.* 27–29 May, 1998. Pasadena, USA. P. 766–769.
- [7] *Baumer V.N., Grin' L.A., Dolzhenkova E.F.* et al. // *Functional materials.* 1999. V. 6. N 1. P. 154–156.

- [8] Антоняк О.Т., Бурак Я.В., Лысейко И.Т. и др. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. № 3. С. 550–553.
- [9] Кузнецов А.В., Соболев А.Б., Огородников И.Н., Кружалов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 12. С. 3530–3536.
- [10] Костишин В.Г., Летюк Л.М., Бугакова О.Е., Сендерзон Е.Р. // Неорг. матер. 1997. Т. 33. № 7. С. 853–857.
- [11] Arafat S., Bishay A. // Phys. Chem. Glasses. 1969. V. 10. N 5. P. 192–197.
- [12] Огородников И.Н., Поротников А.В., Кружалов А.В. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 11. С. 2008–2014.
- [13] Огородников И.Н., Поротников А.В., Кудряков С.В. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 9. С. 1535–1537.
- [14] Горбунов С.В., Гиниятулин К.Н., Кружалов А.В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 606–608.