

УДК 535.37:543.429.22:539.1.07

**ПРИМЕСНЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ LiB_3O_5 ,
ПРИРОДА ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiB_3O_5 ,
ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ПОЯВЛЕНИЕ ОКРАСКИ В ПРОЦЕССЕ
ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

А.А. Рядун, В.А. Надолинный, О.В. Антонова, М.И. Рахманова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: spectr@niic.nsc.ru

Статья поступила 16 ноября 2016 г.

С доработки — 7 февраля 2017 г.

Предпринята попытка объяснить причины появления окраски кристаллов LiB_3O_5 после их длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов. Методом ЭПР и оптической спектроскопии изучены примесные и радиационные центры в свежевращенных ("ростовых") кристаллах LiB_3O_5 и в кристаллах, окраска которых появилась после длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов. В ряде "ростовых" кристаллов обнаружено вхождение примеси меди. Определены параметры спектров ЭПР и структурное положение ионов меди Cu^{2+} . Изучены особенности дефектообразования в облученных электронами "ростовых" кристаллах LiB_3O_5 и в областях наибольшей окраски кристаллов отработанных лазерных элементов. Показано, что как в "ростовых" кристаллах, так и в кристаллах после длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов наблюдается один и тот же набор радиационных дефектов: кислород O^- в межузельном положении, дырочный центр O^- в структуре кристалла и электронный центр B^{2+} за счет удаления атома кислорода вблизи литиевой вакансии. Единственным отличием является то, что концентрация этих радиационных дефектов в кристаллах, длительно эксплуатируемых в качестве лазерных элементов, на порядок выше, чем в "ростовых". Полученные результаты позволяют сделать заключение, что причиной появления окраски кристаллов LiB_3O_5 является фотостимулированная диффузия атомов лития и их захват катионными вакансиями в темновой части кристалла, что обеспечивает образование и накопление литиевых вакансий в области прохождения лазерного луча.

DOI: 10.15372/JSC20170505

Ключевые слова: люминесценция, ЭПР спектроскопия, кристаллы трибората лития, катионные вакансии.

ВВЕДЕНИЕ

Орторомбические кристаллы трибората лития LiB_3O_5 являются перспективным оптическим материалом, который широко применяется в силовой коротковолновой лазерной технике, в нелинейной и интегральной оптике, в качестве оптических параметрических генераторов, интегральных оптических волноводов и некоторых других элементов оптических систем [1]. Сочетание сильных ковалентных связей внутри борокислородных анионных групп кристалла и сравнительно слабосвязанной подрешетки катионов лития обуславливают определенную специфику электронной структуры кристаллов, процессов дефектообразования и релаксации электронных возбуждений. Одним из лимитирующих факторов практического применения LiB_3O_5 в качестве оптических элементов является образование и накопление радиационных дефектов.

В работах [2—4] авторы подвергали кристаллы LiB_3O_5 радиационному воздействию и наблюдали появление парамагнитного центра, идентифицированного в результате исследований как центр O^- . Исследования кристаллов LiB_3O_5 показали, что наиболее вероятной для центра O^- является следующая модель: дырка, захваченная центром, локализуется на p -орбитали иона кислорода, который соединяет два иона бора, имеющих координацию 3 и 4 вблизи отрицательно заряженного стабилизирующего структурного дефекта. Наиболее вероятным кандидатом на эту роль является вакансия лития. При исследовании радиационных центров окраски [5] показано, что ими являются преимущественно дырочные центры O^- , термически стабильные до температуры 200 К. Кроме того, авторы считают, что описанные в статье центры окраски могут быть одной из причин старения и деградации оптических изделий из кристаллов LiB_3O_5 .

В статье [6] кристаллы LiB_3O_5 также подвергались обработке рентгеновским излучением, и наряду с дырочным центром был обнаружен электронный центр, который формируется при облучении при низкой температуре, когда свободный электрон локализуется на атоме бора, расположенном рядом с кислородной вакансией. Также в данной работе в некоторых образцах кристаллов LiB_3O_5 были зафиксированы ЭПР спектры от таких примесных ионов, как Ni^+ и Cu^{2+} . Эти ионы имеют конфигурацию $3d^9$ и $S = 1/2$ и хорошо наблюдаются в широком температурном интервале (от 20 до 70 К).

Кристаллы трибората лития широко применяются в различных приложениях, поэтому достаточно интенсивно исследуются. Но проведенные к настоящему времени исследования отличаются неполнотой и полученные данные зачастую противоречивы. Так, по-видимому, из-за неправильной оценки области образования кристаллов LiB_3O_5 по фазовой диаграмме в банке данных существуют, по крайней мере, четыре структурных модели, полученные методом РСА и отличающиеся структурными параметрами. Также остается неоднозначной ситуация с параметрами спин-гамилтониана наблюдаемых парамагнитных центров, в частности, это относится к параметрам спектров ЭПР и определению структурного положения ионов Cu^{2+} .

Нами предпринята попытка объяснить окрашивание кристаллов LiB_3O_5 после их длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов. Методами ЭПР, оптической спектроскопии и химического анализа исследованы "ростовые" кристаллы трибората лития и кристаллы, подвергавшиеся длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов. Был проведен анализ примесных и собственных дефектов, а также особенностей образования радиационных дефектов в обоих типах кристаллов LiB_3O_5 , и на основании данных о природе радиационных дефектов сделана попытка объяснить деградацию свойств кристаллов трибората лития в этих условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведено исследование методом ЭПР и люминесцентной спектроскопии "ростовых" кристаллов трибората лития LiB_3O_5 , полученных из разных синтезов, и кристаллов после длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов. Синтез кристаллов проводили из раствора-расплава на затравку в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—LiBO}_2\text{—Li}_2\text{MoO}_4$. Электронное состояние, положение парамагнитных примесных ионов и природу структурных дефектов, проявляющихся в виде парамагнитных центров, исследовали методом ЭПР. Спектры ЭПР снимали на спектрометре фирмы Varian E109, оборудованном аналогово-цифровой системой передачи и записи данных, при температурах 77 и 300 К в диапазонах частот X и Q . Моделирование угловой зависимости спектров ЭПР проводили в программной среде MatLab с использованием программных алгоритмов, разработанных Н.В. Чернеем [7]. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции получены на спектрофотометре Cary Eclipse фирмы Varian. Для определения примесного состава проведен химический анализ с помощью лазерного энергомассанализатора ЭМАЛ2 как "ростовых" кристаллов LiB_3O_5 , так и отработанных оптических элементов на основе кристаллов LiB_3O_5 . Для обоих типов кристаллов основными примесями являются углерод (до 2×10^{-2} мас.%) и молибден (\sim до $1 \cdot 10^{-1}$ мас.%). Для выявления структурных дефектов в "ростовых" кристаллах и кристаллах после длительной эксплуатации были проведены эксперименты по их облучению электронами с энергией 3,5 МэВ и дозой 10^{18} е/см². Предполагалось, что такое

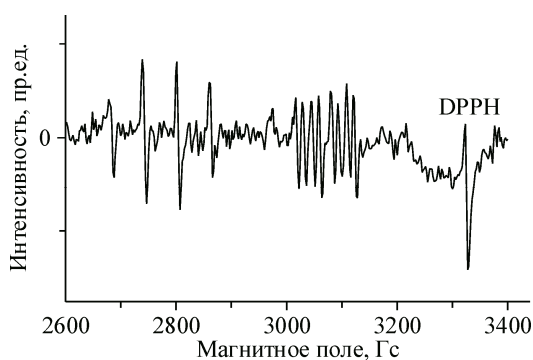


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов меди Cu^{2+} в кристалле LiB_3O_5

воздействие приведет к образованию литиевых и кислородных вакансий, а также парамагнитных состояний межзельного кислорода O^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы LiB_3O_5 выращивали методом Чохральского на затравку вдоль направления c из раствора-расплава, содержащего компоненты Li_2CO_3 , LiBO_2 и Li_2MoO_4 . В соответствии с данными работ [8, 9], кристаллы имеют орторомбическую симметрию $Pna21(33)$ с параметрами решетки: $a = 8,444(5)$, $b = 7,378(4)$, $c = 5,146(3)$ Å, $a/b = 1,1445$, $b/c = 1,4337$, $c/a = 0,6094$, $V = 320,59(32)$ Å³, $Z = 4$.

Проведенный химический анализ примесей показал, что как в выращенных кристаллах LiB_3O_5 , так и в отработанных элементах на их основе содержится до $2 \cdot 10^{-2}$ мас.% углерода и до $1 \cdot 10^{-1}$ мас.% молибдена.

ЭПР примесных центров в кристаллах LiB_3O_5 . Исследования ряда "ростовых" кристаллов, состоящих из пяти образцов, вырезанных в виде кубиков размером $3 \times 3 \times 3$ мм с привязкой к кристаллографическим осям, показали, что в четырех кристаллах не обнаружено парамагнитных центров. Однако в одном из кристаллов при температуре 77 К обнаружен анизотропный спектр ЭПР в области g -факторов $g > 2$ (рис. 1).

Анализ спектров ЭПР показал, что парамагнитный центр имеет электронный спин $S = 1/2$ и СТС от одного атома, имеющего два изотопа с ядерным моментом $I = 3/2$. Это исключает наличие в структуре парамагнитного центра атомов лития, которые имеют изотопы ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ с ядерными моментами $I = 1$ и $3/2$ и естественной распространенностью 7,59 и 92,41 %, и атомов бора, которые имеют изотопы ${}^{10}\text{B}$ и ${}^{11}\text{B}$ с ядерными моментами $I = 3$ и $3/2$ с естественной распространенностью 19,9 и 80,1 % соответственно. Таким парамагнитным центром может быть ион Cu^{2+} (${}^{63}\text{Cu}$, $I = 3/2$ с естественной распространенностью 69,17 % и ${}^{65}\text{Cu}$, $I = 3/2$ с естественной распространенностью 30,83 %). Поскольку ширина линий в спектре ЭПР составляла ~ 10 Гс, небольшое различие в константах СТС приводило только к уширению линий. Для определения параметров спектров ЭПР ионов меди и их структурного положения в кристаллической решетке изучены угловые зависимости спектров ЭПР. Проведена съемка спектров при вращении образцов в трех взаимно перпендикулярных плоскостях ZX , ZY и XY с шагом в $2,5^\circ$ (рис. 2). Из анализа угловой зависимости спектров ЭПР от ионов Cu^{2+} следует, что в структуре кристалла имеется два магнитно неэквивалентных положения этого центра. Минимальное и максимальное значения g -фактора лежат в плоскости, перпендикулярной оси b , а угол между двумя магнитно неэквивалентными положениями центра составляет в плоскости (ac) $\varphi = 107^\circ$. Вместе с тем спектр ЭПР для каждого из двух магнитно неэквивалентных положений подрастается на два, что соответствует небольшому искажению структуры вокруг ионов меди, приводящему к отклонению направлений главных значений g и A тензоров на несколько градусов. Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР позволило определить параметры спин-гамильтониана исследуемого центра.

Спектры ЭПР от ионов меди описываются спин-гамильтонианом

$$H = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + A_{xx}I_x S_x + A_{yy}I_y S_y + A_{zz}I_{zz} S_z$$

со следующими параметрами: $S = 1/2$, $I = 3/2$, для ${}^{63}\text{Cu}$ $A_{zz} = 64,4$ Гс, $A_{xx} = 18,1$ Гс, $A_{yy} = 51$ Гс и рассчитанные константы СТС для ${}^{65}\text{Cu}$ $A_{zz} = 68,9$ Гс, $A_{xx} = 19,3$ Гс, $A_{yy} = 54,7$ Гс, $g_{zz} = 2,4637$, $g_{xx} = 2,076$, $g_{yy} = 2,050$.

ЭПР радиационных центров в кристаллах LiB_3O_5 . Предполагая, что облучение высокоэнергетичными электронами приведет к образованию литиевых или кислородных вакансий

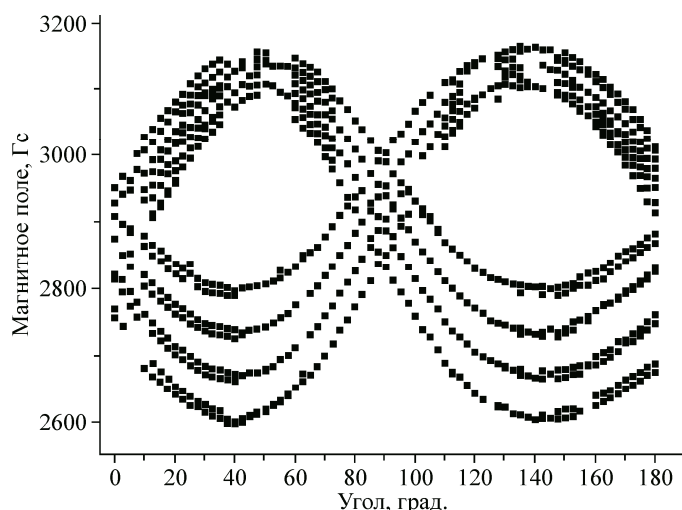


Рис. 2. Угловая зависимость спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в плоскости кристалла LiB_3O_5 , перпендикулярной оси b

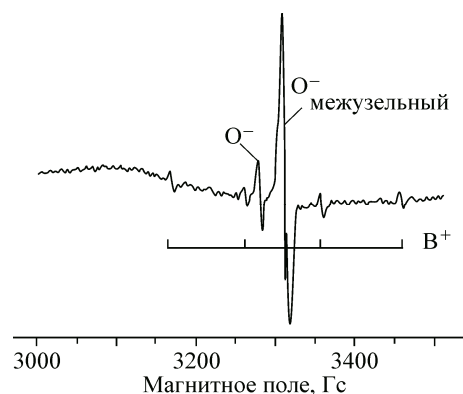


Рис. 3. Спектр ЭПР кристалла LiB_3O_5 , облученного электронами с энергией 3,5 МэВ и дозой 10^{18} e/cm^2

и проявлению их в спектрах ЭПР, было проведено облучение кристаллов LiB_3O_5 электронами с энергией 3,5 МэВ и дозой 10^{18} e/cm^2 при комнатной температуре. После облучения электронами в исследуемых кристаллах как "ростовых", так и после длительной эксплуатации с изменением цветности наблюдали четыре типа парамагнитных центров. Различие спектров ЭПР "ростовых" и отработанных кристаллов заключается только в их интенсивности. При одинаковом объеме образцов и идентичности условий облучения в "ростовом" кристалле ЛВО концентрация радиационных дефектов на порядок ниже по сравнению с кристаллом после длительной эксплуатации в качестве лазерной среды.

На рис. 3 представлен спектр ЭПР при температуре 77 К облученного электронами отработанного кристалла, состоящий из четырех центров. Первый центр ЭПР имеет характерную СТС от атома с ядерным моментом $I = 3/2$ с параметрами $A_{zz} = 188,9$ Гс и $A_{xx} = A_{yy} = 161$ Гс и значениями g -факторов: $g_{zz} = 2,0107$ и $g_{xx} = g_{yy} = 2,0048$. Кроме того, этому спектру сопутствует менее интенсивный спектр со сверхтонкой структурой от одного атома с ядерным моментом $I = 3$. Как показывает анализ параметров СТС и соотношение интенсивностей, оба спектра относятся к проявлению двух изотопов бора ^{10}B и ^{11}B центра B^{2+} . Анализ спиновой плотности неспаренного электрона на атоме бора из данных по СТС дает величину 59,6 %.

Второй радиационный парамагнитный центр в спектре ЭПР относится к проявлению дырочного центра на кислороде O^- . Наблюдаемая анизотропия g -фактора ($g_1 = 2,028$, $g_2 = 2,0465$, $g_3 = 2,0460$) и направления главных значений g -фактора соответствуют положению кислорода в решетке кристалла. Этот центр наблюдается и в "ростовых" кристаллах, и в отработанных лазерных элементах. В отличие от известных в литературе дырочных кислородных центров, в кристаллах LiB_3O_5 для данного центра не наблюдается сверхтонкой структуры от атома лития. Это значит, что вблизи O^- нет ни атомов бора, ни атомов лития. Такая ситуация возможна, если по соседству с O^- находится литиевая вакансия и атом, не имеющий ядерного момента, каким в исследуемых кристаллах является примесный атом углерода.

Третий центр представляет одиночную неоднородно уширенную линию с g -фактором 2,0110. Наличие g -фактора больше 2,0023 отвечает проявлению дырочного центра O^- . Наличие неоднородно уширенной линии, не зависящей от ориентации, позволяет отнести данный спектр к O^- в междуузельном положении.

В обоих типах кристаллов наблюдается малоинтенсивный спектр ЭПР от центра с электронным спином $S = 1/2$ без сверхтонкой структуры со слабой анизотропией по g -фактору вблизи $g = 1,9407$. Для исследуемых кристаллов причиной появления этого спектра может быть примесь молибдена в состоянии Mo^{5+} [10]. Сверхтонкую структуру от изотопов молибдена

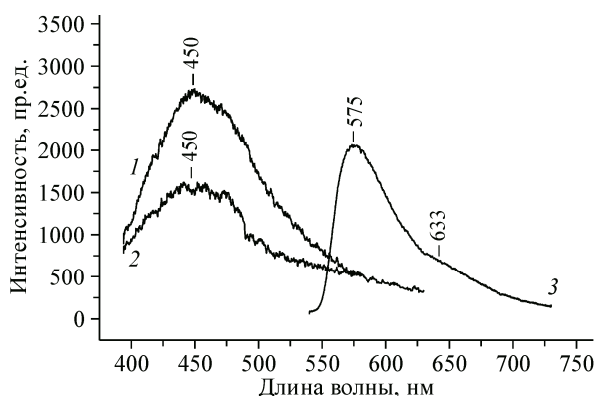


Рис. 4. Спектры люминесценции кристалла LiB_3O_5 (2/1): $\lambda_{\text{возб}}$ 313 нм, $T = 80$ К, $U = 1380$ В (1); $\lambda_{\text{возб}}$ 313 нм, $T = 300$ К, $U = 1380$ В (2); $\lambda_{\text{возб}}$ 532 нм, $T = 80$ К, $U = 1100$ В (3)

с ядерными магнитными моментами $I = 5/2$ (^{97}Mo , 15,9 % и ^{99}Mo , 9,56 %) не удается разрешить из-за плохого соотношения сигнал/шум.

Интенсивность наблюдаемых спектров ЭПР от V^{2+} и двух кислородных дырочных центров в отработанных элементах LiB_3O_5 примерно на порядок больше по сравнению с интенсивностью этих спектров в "ростовых" кристаллах.

Спектры фотолюминесценции кристаллов исследуемой серии снимали при температурах 80 и 300 К (рис. 4). Во всех кристаллах при возбуждении лазером длиной волны $\lambda = 532$ нм при температуре 80 К наблюдается интенсивный спектр фотолюминесценции, являющийся суперпозицией интенсивной широкой полосы с максимумом на $\lambda = 575$ нм и менее интенсивной полосы с максимумом на $\lambda = 633$ нм.

При возбуждении длиной волны $\lambda = 313$ нм в кристалле, для которого в спектре ЭПР наблюдается спектр меди, обнаружена фотолюминесценция с максимумом на длине волны $\lambda = 450$ нм. Интенсивность этой линии при температуре $T = 80$ К возрастает примерно в три раза (см. рис. 4). В остальных кристаллах исследуемой серии интенсивность этой полосы фотолюминесценции на порядок слабее.

После шлифовки срезов кристаллов полоса люминесценции с максимумом 450 нм исчезает. Подобную люминесценцию имеют ионы меди в состоянии Cu^+ [11]. Возможно, при резке кристаллов LiB_3O_5 медь в медных сплавах, используемых в связках режущего инструмента, попадает и взаимодействует с поверхностью среза. При шлифовке эта приповерхностная область, содержащая медь, удаляется и спектр люминесценции исчезает.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим возможные варианты структурного положения иона меди в структуре кристалла LiB_3O_5 . Для атомов бора имеются два варианта кислородного окружения: тетраэдрическое и плоское тригональное. Причем в структуре кристалла реализуются два варианта кислородных тетраэдров, развернутых относительно друг друга, и два варианта тригонального кислородного окружения. В этом случае при замещении бора на ионы меди должно быть гораздо больше магнитно неэквивалентных положений. Другой причиной, исключающей возможность замещения атомов бора на ионы меди, являются очень короткие длины связи бор—кислород в структуре кристалла (1,3643, 1,3948, 1,3487 Å для тригонального окружения и 1,489, 1,4568 Å для тетраэдрического окружения).

Анализ возможного структурного положения ионов меди в решетке кристаллов LiB_3O_5 показывает, что замещение ионами меди атомов бора в тетраэдрическом и тригональном кислородном окружении не объясняет наблюдаемых спектров ни по количеству магнитно неэквивалентных положений, ни по направлению главных значений g и A тензоров, ни по их величинам. Другим вариантом структурного положения ионов меди является замещение ионов лития. В структуре кристалла LiB_3O_5 реализуются два попарно расположенных фрагмента, содержащих литий в тригональном кислородном окружении. Одним из возможных вариантов положения ионов меди в структуре кристаллов LiB_3O_5 является положение, реализуемое при замещении сразу двух атомов лития в фрагменте структуры, представленном на рис. 5. Ион меди располагается в межузельном положении посередине между положениями ионов лития. При этом реализуется искаженная структура ромбически искаженного кислородного октаэдра вокруг иона меди и обеспечивается зарядовая нейтральность кристалла, и расстояние до атомов кисло-

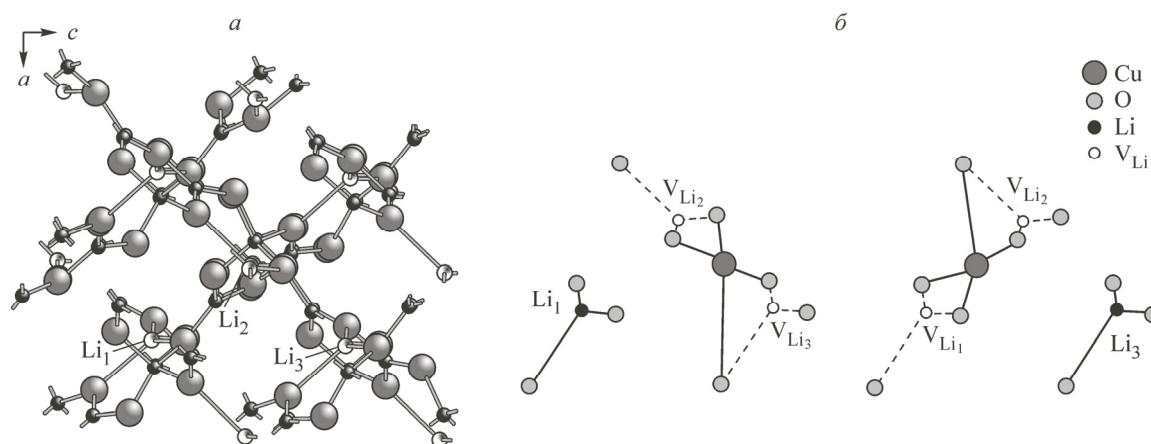


Рис. 5. Фрагмент структуры кристалла LiB_3O_5 в проекции плоскости ac (а) и структурное положение иона Cu^{2+} в межузельном положении между ионами лития $\text{Li}_1\text{—Li}_2$ и $\text{Li}_3\text{—Li}_2$ (б)

рода ближайшего окружения соответствует длине связи Cu—O . В структуре кристалла реализуются четыре магнитно неэквивалентных положения ионов меди, для которых два попарно имеют близкие направления главных значений g и A тензоров. Анализ направлений главных значений A и g тензоров позволяет сделать вывод, что направления A_{zz} и g_{zz} близки направлению Li—Li , а величины главных значений A и g тензоров соответствуют случаю ромбического искажения структуры октаэдра [12, 13].

Если люминесценцию в области 450 нм можно связать с состояниями ионов Cu^+ за счет внесения на поверхность среза кристалла меди от режущего инструмента, то наблюдаемый спектр ЭПР от Cu^{2+} относится к объемному дефекту и обусловлен неконтролируемой примесью меди в ростовой среде.

Создание лазеров на второй гармонике [14, 15] требует увеличения мощности накачки и после длительной эксплуатации приводит к появлению окраски лазерных элементов и их деградации [16, 17]. Для кристаллов с ионной проводимостью (КТР, КТА) появление так называемых серых треков связывают с подвижностью катионов щелочных металлов и образованием большого количества катионных вакансий в области прохождения лазерного луча по кристаллу [18, 19].

Имеющиеся данные по радиационным дефектам в кристаллах LiB_3O_5 в основном относятся к дефектам, образующимся в этой структуре при облучении низкоэнергетическими электронами и рентгеном. Результатом таких воздействий являются дырочные кислородные центры O^- и электронные центры B^{2+} , образующиеся за счет смещения ионов лития в межузельное положение и захвата электронов и дырок на атомах бора и кислорода. Большинство изученных парамагнитных центров наблюдается после облучения при низких температурах и отжига при температурах выше 200 К. Одним из предполагаемых механизмов образования таких центров является переход лития в межузельное положение и перестройка структуры образующихся дефектов [20]. Если дырочные центры O^- объясняются образованием литиевой вакансии с уходом в межузельное положение нейтрального атома лития, то наблюдаемые парамагнитные центры с локализацией электрона на атоме бора (B^{2+}) и отсутствие спектров ЭПР от межузельных центров Li^0 говорят о переносе электрона с межузельных атомов лития на атомы бора.

Использование более высокоэнергетического облучения электронами позволяет создать не только литиевые, но и кислородные вакансии. При этом кислородные атомы вокруг литиевой вакансии являются кандидатами номер один для смещения в межузельное положение, так как в решетке они связаны только с одним атомом бора. Наличие катионных (литиевых) вакансий в "ростовых" кристаллах может быть связано с входением в структуру кристалла неэквивалентных примесных атомов. Отсутствие парамагнитных центров в этом случае отвечает тому условию, что все атомы кислорода вокруг литиевой вакансии имеют зарядовое состояние O^{2-} .

При радиационном воздействии связь $>B^{3+}-O^{2-}$ вблизи таких дефектов разрывается, переводя кислород в межузельное положение, и в спектрах ЭПР должны наблюдаться парамагнитные состояния $>B^{2+}$ и O^- .

Известно, что кристаллы LiB_3O_5 обладают хорошей ионной проводимостью вдоль направления кристаллографической оси c . В перпендикулярной плоскости ионная проводимость на два порядка ниже. Рассмотрим ситуацию с вхождением углерода и молибдена в решетку кристаллов LiB_3O_5 . Отсутствие спектров ЭПР в необлученных кристаллах говорит о том, что при замещении бора углеродом для компенсации заряда необходимо организовать одну литиевую вакансию, а для иона молибдена, замещающего атом бора в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, нужна компенсация либо тремя катионными вакансиями лития, либо одной вакансией бора. Вместе с тем молибдену гораздо выгоднее занимать положение лития в структуре кристалла, так как именно в этом структурном положении расстояние $Li-O \approx 2 \text{ \AA}$, что соответствует длине связи $Mo-O$.

Известно, что такие слабосвязанные атомы щелочных металлов, как литий и калий, в кристаллах с ионной проводимостью могут двигаться в решетке, диффундируя вдоль пучка возбуждающего света [21]. Если по оси, вдоль которой проявляется ионная проводимость, из-за кулоновских сил возможен возврат иона лития в исходное положение, то при захвате иона лития катионной вакансией вблизи атома углерода в темновой зоне в перпендикулярном направлении к оси c литий может стабилизироваться в этом положении из-за низкой подвижности в плоскости, перпендикулярной оси c . Но при этом он также будет обеспечивать компенсацию заряда в решетке кристалла, т.е. в области пучка света вдоль всего кристалла (при наличии литиевых вакансий в исходном кристалле) должно уменьшаться количество атомов лития, увеличивая в этой области кристалла концентрацию литиевых вакансий.

Рассмотрим случай, когда в отработанных кристаллах в области прохождения лазерного луча создается повышенное содержание литиевых вакансий. В этом случае в этой области кристалла LiB_3O_5 имеет место большое количество слабо связанного кислорода вблизи литиевой вакансии. При взаимодействии с высокоэнергетическими электронами такие атомы кислорода могут выбиваться в межузельное положение. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый спектр в виде одиночной неоднородно уширенной линии обусловлен наличием кислорода в межузельном положении. Что же касается борсодержащего центра B^{2+} , то его образование происходит за счет ухода ближайшего атома кислорода между бором и литиевой вакансией в межузельное положение.

Подтверждением того, что анизотропный спектр ЭПР от кислородного дырочного центра O^- ($g_1 = 2,028$, $g_2 = 2,0465$, $g_3 = 2,0460$) относится к кислороду, находящемуся вблизи атома углерода и по соседству с литиевой вакансией, является отсутствие сверхтонкого взаимодействия с атомом бора и с атомом лития.

То, что отжиг кристаллов приводит к исчезновению окраски и восстанавливает их до исходного состояния соответствует модели существования в этих кристаллах литиевых вакансий за счет вхождения неизовалентных примесей, таких как углерод и молибден.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования кристаллов LiB_3O_5 показали возможность вхождения в структуру примесных атомов углерода, молибдена и меди. Для ионов меди рассчитаны параметры спин-гамильтониана и определено положение в структуре кристалла — межузельное положение между двумя литиевыми вакансиями. Отсутствие спектров ЭПР в необлученных кристаллах при вхождении примеси углерода говорит о том, что при замещении бора на углерод для компенсации заряда происходит образование одной литиевой вакансии.

Проведенные исследования показали, что при облучении высокоэнергетическими электронами в "ростовых" кристаллах и кристаллах, использованных в качестве лазерных элементов, образуется однотипный набор радиационных дефектов, концентрация которых в отработанных лазерных элементах оказалась на порядок выше. При облучении электронами образуются че-

тыре типа стабильных радиационных центра: электронный центр V^{2+} , междузельный кислород O^- , дырочный кислородный центр O^- вблизи примеси углерода и ион молибдена Mo^{5+} .

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что причиной появления окраски кристаллов LiV_3O_5 является фотостимулированная диффузия атомов лития и их захват катионными вакансиями в темновой части кристалла, что обеспечивает образование и накопление литиевых вакансий в области прохождения лазерного луча. Поэтому для увеличения лучевой стойкости кристаллов LiV_3O_5 необходимо уменьшить содержание примесных элементов, неизоэлектронно замещающих основные элементы структуры кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen C., Wu Y., Jaing A., Wu B., You G., Lin S.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. – 1989. – **6**. – P. 616.
2. *Огородников И.Н., Кудяков С.В., Кузнецов А.Ю., Иванов В.Ю., Кружалов А.В., Маслов В.А., Ольховая Л.А.* // Письма в ЖТФ. – 1993. – **19**, № 13. – P. 77.
3. *Портников А.В., Огородников И.Н., Кудяков С.В., Кружалов А.В., Вотяков С.Л.* // ФТТ. – 1997. – **39**. – P. 1380.
4. *Андреев Б.В.* // Письма в ЖТФ. – 1992. – **18**, № 16. – P. 68.
5. *Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Маслаков А.А., Кузнецов А.Ю., Маслов В.А.* // Письма в ЖТФ. – 1993. – **19**, № 16. – P. 42.
6. *Hong Wei, Garces N.Y., Chirila M.M., Halliburton L.E.* // Proc. SPIE. – 2003. – **4932**. – P. 309.
7. *Черней Н.В., Надолинный В.А.* // Завод. лаб. – 2006. – **72**. – С. 20.
8. *Shepelev Yu.F., Bubnova R.S., Filatov S.K., Sennova N.A., Pilneva N.A.* // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**, № 10. – P. 2987.
9. *Hénaff C.Le., Hansen N.K., Protas J., Marnier G.* // Acta Cryst. – 1997. – **B53**. – P. 870.
10. *Маров И.Н., Костромина Н.А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.
11. *Головина А.П., Иванова И.М.* // Журн. аналит. химии. – 1985. – **40**. – С. 1010.
12. *Burns P.C., MacDonald D.J., Hawthorne F.C.* // Canad. Mineral. – 1994. – **40**. – P. 153.
13. *Машковцев Р.И., Смирнов С.З., Шугли Дж.Е.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 259.
14. *Nikogosyan D.N.* // Appl. Phys. A. – 1994. – **58**. – P. 181.
15. *Nikogosyan D.N.* // Appl. Phys. A. – 1991. – **52**. – P. 359.
16. *Blachman R., Bordui P.F.* // Appl. Phys. Lett. – 1994. – **64**. – P. 1318.
17. *Edwards G.J., Scripsick M.P., Hallibarton L.E., Belt R.F.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**. – P. 6884.
18. *Murk V., Denks V., Dudelzak A., Prolux P.P., Vassiltzenko V.* // Nuc. Inst., Meth. Phys. Res. B. – 1998. – **141**. – P. 472.
19. *Loiacono G.M., Loiacono D.N., McGee T., Babb M.* // J. Appl. Phys. – 1992. – **72**. – P. 2705.
20. *Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Исаенко Л.И.* // ФТТ. – 2003. – **45**. – С. 803.
21. *Furusawa S.I., Hayasi H., Ishibashi Y., Miyamoto A., Sasaki T.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 1993. – **62**, N 1. – P. 183.