

## ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА KDP, АКТИВИРОВАННЫЙ ИОНАМИ ТАЛЛИЯ

Т.А. Кукетаев, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева, А.С. Балтабеков

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова*

В работе приведены результаты исследования оптических, люминесцентных свойств и термостимулированной люминесценции кристалла KDP, активированный ионами таллия при температуре 80-400К. Установлено, что примесные центры являются центрами малого радиуса. В результате облучения ионы  $Tl^+$  перезаряжаются и радиационно-наведенные примесные дефекты являются центрами рекомбинации

Кристаллы дигидрофосфата калия  $KH_2PO_4$  (KDP) обладают нелинейными оптическими свойствами и широко используются для генерации третьей и четвертой гармоник лазерного излучения. При использовании интенсивных лазерных пучков появляется индуцированное оптическое поглощение, которое существенно лимитирует эксплуатационные характеристики данного соединения. Это наведенное поглощение обусловлено появлением структурных дефектов кристаллической решетки. Анализ литературных данных показал, что ранее исследования проводились в основном для разработки технологии выращивания крупных монокристаллов оптического качества. Интенсивное изучение природы дефектов и их свойств начались только в 90-годах (см., например, [1]). Для KDP противоречива даже информация о ширине запрещенной зоны. Например, в работе [1] сообщается, что край пропускания этих кристаллов находится в области 180 нм (6.9 эВ), а в [2] по результатам изучения экситонов дается оценка ширины запрещенной зоны в 8.5 эВ.

При возбуждении кристаллов вакуумным УФ-светом или рентгеновскими лучами обнаружены ряд полос излучений. В работе [3] обнаружены полосы излучения с максимумами при 2.6 эВ, 3.54 эВ и 4.77 эВ. Две оптические полосы связываются с дефектами Бьерума: первая - с L-дефектами, вторая – с D-дефектами. Коротковолновое излучение связывается авторами [3] с люминесценцией автолокализованных экситонов. Природа всех полос излучения устанавливается только по косвенным данным. Прямых доказательств правильности интерпретации нет.

В кристаллах KDP, в их дейтерированном аналоге и ADP обнаружены парамагнитные дырочные дефекты, которые создаются при облучении ионизирующей радиацией [4]. Они получили название А- и В-радикалов. А-радикал представляет собой дырочный центр захвата и образуется при потере анионной группой  $H_2PO_4^-$  одного протона. Дырка локализована на атоме кислорода, ближайшем к образовавшейся вакансии водорода. Неспаренный спин данного парамагнитного центра взаимодействует с ядром фосфора [4]. При температуре выше 130К данные радикалы отжигаются [5]. В-радикал представляет собой дырку, захваченную анионной группой и является по существу автолокализованной дыркой –  $(H_2PO_4)^0$  [4].

С образованием А- и В-радикалов ранее связывали появление индуцированного поглощения. Однако в [1] это положение подвергается сомнению из-за низкого уровня термической стабильности этих дефектов. В [1] предполагается наличие в исходном кристалле ионов  $PO_3^-$ , которые во время облучения захватывают электроны. Обнаружено пять различных магнитно неэквивалентных центров  $PO_3^{2-}$ . Это предполагает, что протон или калий уходят из одного из пяти неэквивалентных положений около вакансии кислорода. С образованием этих дефектов авторы [1] связывают радиационно-наведенные полосы поглощения.

В работе [6] показано, что в кристаллах KDP образуются дефекты типа  $PO_3^{2-}$  и  $PO_4^{2-}$ . Очевидно, что парамагнитный ион образуется  $PO_4^{2-}$  за счет ионизации аниона. Каждый фосфатный анион связан с двумя водородами. Электронная плотность водородов смещена к

кислородам. В итоге, практически на фосфатном анионе в исходном состоянии имеется заряд  $-3$ . Предполагается, что образование дефекта матрицы типа  $\text{PO}_3^{2-}$  происходит в результате преобразования  $\text{PO}_4^{2-}$  [6].

В работе [7] расчеты методом функционала плотности точечных дефектов в водородной подсистеме KDP. В случае возникновения L-дефектов длина связи между ближайшими к вакансии кислородами между двумя фосфатными группами уменьшается. Показано, что при захвате протоном электрона нейтральный атом водорода выталкивается в межузлие с последующим образованием молекулы  $\text{H}_2$ .

Изучение радиационных дефектов в матрице KDP в основном сосредоточено на водородной подсистеме. В [8] рекомбинационные процессы в кристаллах KDP связываются с миграцией атома водорода, который играет роль электронно-избыточного центра.

Таким образом, этот краткий обзор показывает целый ряд противоречивых мнений о природе, свойствах радиационных дефектов и механизмах их образования. Механизмы рекомбинации практически не обсуждаются.

Одним из основных методических подходов изучения радиационно-стимулированных процессов является введение в кристаллы примесных ионов, которые используются как оптические и люминесцентные зонды. Однако свойства активированных KDP изучались эпизодически. Имеются ряд сведений об этих соединениях с примесью ионов марганца, хрома и меди [9].

Ионы таллия хорошо изучены в целом ряде матриц [10-12]. Поэтому они представляются наиболее удобными в качестве люминесцентных зондов. Целью настоящей работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств и рекомбинационной люминесценции KDP, активированных ионами одновалентного таллия.

Кристаллы KDP, выращенные при добавлении в исходный раствор растворимой соли таллия, бесцветны и прозрачны. Для того чтобы установить вхождение примесных ионов металла в кристаллическую решетку, нами были измерены спектры оптического поглощения. Установлено, в УФ-области спектра появляются две полосы оптического поглощения. Максимумы этих полос поглощения при комнатной температуре находятся в области 206 нм и 227 нм. В чистых кристаллах KDP в этой спектральной области нет оптических полос поглощения. Однако, так как образцы активировались с помощью хлорида таллия, можно предполагать, что наблюдаемое поглощение связано с ионами галогена. Для проверки этого был использован кристалл дигидрофосфата калия, выращенного из раствора с добавлением хлорида калия. Измерения спектров поглощения от данного образца показали, что в области 200-250 нм он прозрачен. Следовательно, наблюдаемые полосы связаны с примесными ионами таллия. Результаты по спектрам поглощения, приведенные выше, хорошо согласуются с результатами работы [13]. Авторами данной работы установлено, что в кристаллах KDP с примесью ионов таллия наблюдаются полосы поглощения в области 206-210 нм и 225-230 нм.

Кристаллическая решетка KDP такова, что имеются два неэквивалентных катионных узлов. Появление двух полос поглощения может быть связано с электронной структурной примесных ионов таллия или с формированием в изучаемой матрице двух различных примесных центров. Для решения этого вопроса были измерены спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции. На рисунке 1 приведены полученные результаты. Измерения проводились при температуре жидкого азота. Из рисунка видно, что у изучаемого образца наблюдается одна полоса фотолюминесценции, которая достаточно эффективно возбуждается в обоих полосах примесного поглощения. Максимум излучения при температуре жидкого азота находится при 275 нм.

Ионы одновалентного таллия относятся к группе ртутеподобных, т.е. с энергетической структурой, образованной  $2s$  - электронами типа. В спектрах возбуждения фотолюминесценции, максимумы которых приходятся на 204 нм и 220 нм, при температуре

жидкого азота проявляется неэлементарность данных оптических полос. Неэлементарность оптических полос, возбуждение в них одной и той же люминесценции позволяют утверждать, что в кристаллах KDP ионы таллия образуют примесные центры люминесценции одной природы и наблюдаемы оптические полосы в спектрах поглощения или возбуждения связаны с А- и В-полосами. Известно, что у ионов таллия имеются три наиболее низких электронных переходов. С ними связываются А-, В- и С- оптические полосы. Первые два обусловлены частично разрешенными переходами, а С- с полностью разрешенным. В кристаллических полях низкой симметрии, к каковым относятся и решетка KDP, наблюдается полное или частичное снятие вырождение в А- и В-полосах одновалентных ионов таллия. Исходя из всего вышесказанного, наблюдаемые оптические полосы ионов одновалентного таллия в решетке KDP связаны с А- и В-полосами. Образование примесными ионами центров свечения одной природы может быть обусловлено тем, что ионы таллия замещают катионы в узлах кристаллической решетке селективно, или вариация катионного окружения не оказывает существенного влияния на свойства примесных центров.

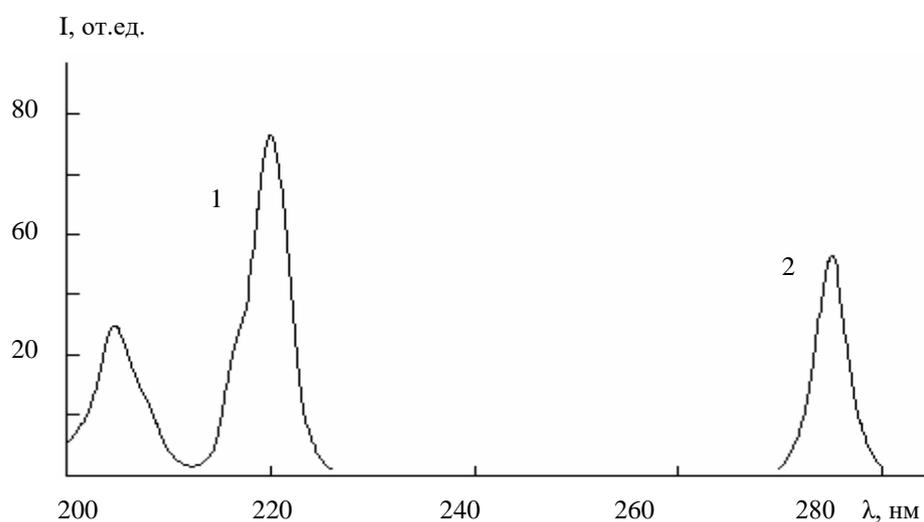


Рис. 1. Спектр возбуждения (1) и излучения кристалла KDP, активированного ионами таллия

Для качественного рассмотрения вопроса о влиянии катионного окружения на свойства примесных центров таллия были проведены ряд измерений спектрально-люминесцентных свойств от температуры.

Из кривой температурного тушения фотолюминесценции установлено, что затухание фотолюминесценции начинается выше 140К. Участок затухания хорошо описывается известной формулой Мотта, что позволило установить энергию активации температурного тушения фотолюминесценции - 120 мэВ. Необходимо отметить, что у кристаллов KDP в области 120К имеется полиморфный фазовый переход. В ряде кристаллов показано, что перестройка кристаллической решетки приводит к существенным изменениям свойств примесных центров свечения [11,12]. Однако его наличие на кривой тушения фотолюминесценции не проявляется. Неэквивалентность катионных узлов в кристаллах KDP связана с вариацией именно водородного окружения. При полиморфном фазовом переходе происходит перераспределение заселения атомов водорода по возможным положениям в

кристаллической решетке. Нечувствительность кривой температурного затухания фотolumинесценции к изменению водородного окружения позволяет предположить, что ионы таллия замещают катионы в обоих типах узлов кристаллической решетки.

Данный вывод косвенно согласуется с результатами изучения электрон-фононного взаимодействия. Установлено, что оптическая полоса в спектре излучения фотolumинесценции хорошо описывается Гауссовой кривой. В этом случае для формы оптических полос можно использовать полуклассическую модель адиабатических потенциальных кривых в гармоническом приближении. Были проведены измерения ширины оптических полос при различных температурах до и выше 120К. На кривой температурной зависимости ширины оптической полосы в области 120К так же нет аномалий, которые можно было бы связать с влиянием полиморфного фазового перехода. Из известной формулы температурной зависимости ширины оптической полосы от температуры в гармоническом приближении была оценена частота колебаний, актуальных в электрон-фононном взаимодействии. Ее оценка составила  $0.31 \cdot 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>. Эти колебания попадают в диапазон оптических мод. Из знания величины стокосовых потерь и частоты активных колебаний был определен параметр Хуанга-Риса, т.е. число фотонов, возникающих в одном акте излучения. Для ионов  $Tl^+$  в решетке KDP данный параметр равен 60-65. Параметр Хуанга-Риса характеризует не только электрон-фононное взаимодействие, но и позволяет качественно судить о степени локализации электронной волновой функции. Согласно [14] величина параметра Хуанга-Риса показывает, что ионы таллия образуют центры малого радиуса. Это согласуется с тем, что водородное окружение влияет на них недостаточно сильно и ионы таллия могут замещать катионы в любых типах катионных узлов.

При воздействии ионизирующих излучений в кристаллах  $KH_2PO_4$  образуются дефекты кристаллической структуры. Из природы установленных радиационных дефектов в данном соединении, описанных выше, следует, что радиационное дефектообразование запускается процессами ионизации. Следовательно, примесные ионы, которые могут быть донорами или акцепторами электронов, должны оказывать влияние на радиационно-стимулированные процессы.

На рисунке 2 представлена кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ), полученная после облучения монокристалла KDP рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота. Доза облучения, определенная с помощью ферросульфатного дозиметра Фрике, составляла 30 кГр. В неактивированном кристалле KDP пики рекомбинационной люминесценции после облучения образца рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота наблюдаются в области 100К, 160-200К и 240К.

В чистом кристалле основная светосумма накапливается в пиках свечения в области 160-200К. Ранее нами установлено, что вид кривой ТСЛ для кристаллов KDP, выращенных из растворов с добавлением хлорида калия, не меняется. Из рисунка видно, что введение ионов таллия приводит к существенным изменениям на кривой ТСЛ: появляется пик с максимумом при 130К, происходит перераспределение накопленной светосуммы в группе пиков при 160-200К и доминирующим пиком свечения становится рекомбинационная люминесценция с максимумом при 330К. Данный высокотемпературный пик ТСЛ в неактивированном кристалле не наблюдается. Следовательно, его появление связано с наличием в образце примесных ионов таллия.

Пик свечения в области 130К по свойствам подобен пику свечения при 100К, который связан с распадом дефектом Бьерума. Это позволяет утверждать, что наличие примесных ионов приводит к повышению уровня термической стабильности собственных радиационных дефектов матрицы, локализованных рядом с ионами таллия. Подобное явление для KDP наблюдалось ранее [8, 9].

Таким образом, примесные ионы таллия приводят к появлению нового рекомбинационного свечения в области 330К и к повышению термической стабильности некоторых дефектов матрицы.

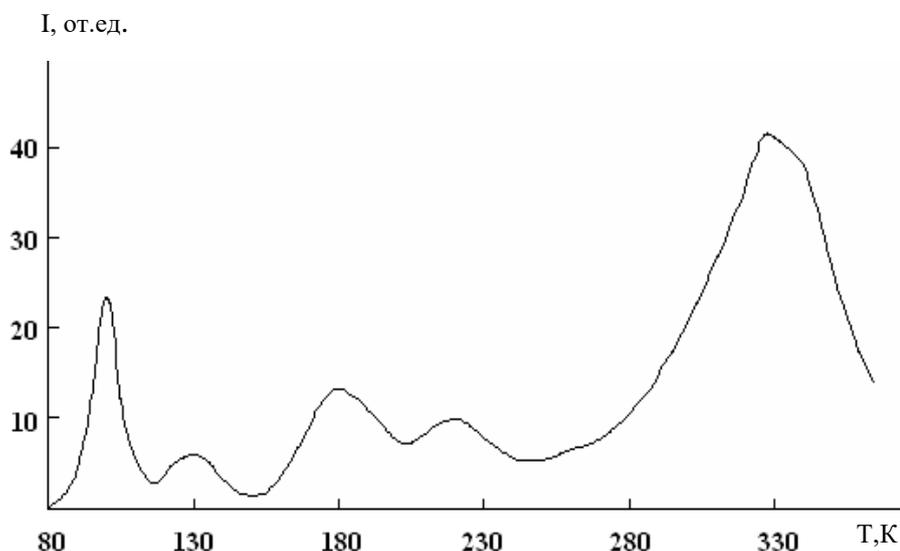


Рис. 2. Кривая ТСЛ кристалла KDP-Tl

Нами подробно изучен пик свечения при 330К. Данный пик рекомбинационной люминесценции имеет затянутое по температуре «крыло» разгорания свечения. При изотермическом отжиге предварительно облученного кристалла при температуре 330К выделяется пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 350К. Следовательно, пик свечения с максимумом при 330К является сложным и его можно разделить на два с максимумами при 320К и 350К. Таким образом, в активированном ионами таллия кристалле KDP, появляются два новых пика рекомбинационного свечения.

Мы измерили кривые ТСЛ на длине волны внутрицентральной люминесценции ионов таллия. Установлено, что свечение примесных ионов наблюдается в области 320-350К, т.е. при температурах появления новых пиков рекомбинационной люминесценции. Следовательно, эти примесные ионы при облучении преобразуются в дефекты, являющиеся центрами рекомбинации. Поскольку в решетке KDP имеются неэквивалентные катионные узлы возможно образование дефектов одной природы, различающиеся уровнем термической стабильности. С этим может быть связано появление двух пиков свечения. Измерения спектров поглощения показывают, что в результате облучения происходит уменьшение оптической плотности в полосах примесного поглощения. Следовательно, имеет место изменение зарядового состояния ионов таллия.

Измерения температурной зависимости оптической плотности предварительно облученного кристалла показали, восстановление концентрации ионов  $Tl^+$  происходит в области 320-350К.

Известно [5], что В-радикалы распадаются в области 160-200К. Введение примесных ионов таллия приводит к относительному подавлению накопления светосуммы в этой температурной области. В-радикалы по своей природе являются дырочными центрами. Подавление накопления дырок может быть обусловлено появлением в активированных

кристаллах дополнительного источника электронов. Предполагается, что в результате облучения таллий ионизируется, т.е. образуются центры типа  $Tl^{2+}$ .

В результате проведенных измерений и их анализа показано, что оптические полосы ионов одновалентного таллия в решетке KDP являются А- и В-полосами. Установлено, что примесные центры являются центрами малого радиуса. Полученные результаты свидетельствуют о том, что вариации водородного окружения не существенны в формировании свойств центров свечения. В результате облучения ионы  $Tl^+$  перезаряжаются и радиационно-наведенные примесные дефекты являются центрами рекомбинации. На основании анализа влияния примесных ионов на накопление радиационных дефектов матрицы сделано предположение, что таковыми являются  $Tl^{2+}$ .

*Работа выполнена по гранту № ФИ-4.7/2007 Министерства образования и науки РК.*

## Литература

1. Garces N.Y., Stevens K.T., Halliburton L.E., Demos S.G., Radousky H.B., Zaitseva N.P. Identification of electron and hole traps in  $KH_2PO_4$  crystals// J. Appl. Phys. – 2001. – V.83, N.1. – P.47-52.
2. Огородников И.Н., Кирм М., Пустоваров В.А., Черемных В.С. Низкотемпературная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия автолокализованных экситонов в кристаллах  $KH_2PO_4//OиС$ . – 2003. – Т.95, в.3. – С.436-440.
3. Огородников И.Н., Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Куанышев В.Т., Сатылбадиева М.К. Низкотемпературная люминесцентная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов  $KH_2PO_4//OиС$ . – 2001. – Т.91, в.2. – С.243-251.
4. Stevens K.T., Garces N.Y., Halliburton L.E., Yan M., Zaitseva N.P., DeYoreo J.J., Catella G.C., Luken J.R. Identification of the intrinsic self-trapped hole center in  $KD_2PO_4//Appl. Phys. Let.$  – 1999. – V.75, N.11. – P.1503-1505.
5. Chirila M.M., Garces N.Y., Halliburton L.E., Demos S.G., Land T.A., Radousky H.B. Production and thermal decay of radiation-induced point defects in  $KD_2PO_4// J. Appl. Phys.$  – 2003. – V.94, N.10. – P.6456-6462.
6. Турдалиев И.К. Радиационно-химические процессы в монокристаллах дигидрофосфатов щелочных металлов и дигидрофосфата-гидросульфата калия с примесью меди //Автореф. дисс... канд. наук – Бишкек, 1993. – 18с.
7. Liu C.S., Zhang Q., Kioussis N., Demos S.G., Radousky H.B. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defects in  $KH_2PO_4// Phys. Rev. B.$  - 2003. - V.68, N.22. – P. 224107/1-224107/11.
8. Огородников И.Н. Электронные возбуждения, люминесценция и радиационные дефекты в широкозонных нелинейных оптических кристаллах //Автореф. дис.... докт. наук - Екатеринбург, 2004.-48с.
9. Сатылбадиева М.К. Радиационно-стимулированные эффекты в кристаллах  $KH_2PO_4$  и  $NH_4H_2PO_4//Автореф. дисс...канд. наук - Бишкек, 2002. – 12с.$
10. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов А.С. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
11. Кукетаев Т.А. Люминесценция и электронные возбуждения в активированных ионных кристаллах с различной модификацией // Автореф. дис. докт. наук. – Свердловск, 1988. – 45 с.
12. Сагындыкова Г.Е. Оптические и радиационные свойства кристаллов  $LiKSO_4$ , активированных ртутеподобными ионами//Автореф. дис.канд. наук. – Караганда, 2004. – 21с.

13. Воронов А.П., Выдай Ю.Т., Сало В.И., Бондаренко С.И. Кристаллы KDP-ADP легированные таллием для регистрации ионизирующих излучений// Тез. XII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2006. – С.228.

14. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. – Москва, СССР, 1974. – 336 с.

### **ТАЛЛИЙ ИОНДАРЫМЕН АКТИВТІРІЛГЕН KDP ОПТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ РАДИАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

**Т.А. Көкетайтегі, Л.М. Ким, Б.С. Тағаева, А.С. Балтабеков**

Бұл жұмыста таллий иондарымен активтендірілген KDP кристалының 80-400К температура аралығындағы оптикалық, люминесценттік қасиеттеріне және термостимулденген люминесценциясына зерттеулер жүргізілді. Зерттеулер нәтижесінде қоспа иондарының кіші радиусты орталықтар екендігі тағайындалды. Сәулелену кезінде олар зарядтық күйін өзгертіп  $Tl^{2+}$  орталығын құрады.

### **THE OPTICAL AND RADIATING PROPERTIES KDP ACTIVATED BY IONS OF THALLIUM**

**T.A. Koketayev, L.M. Kim, B.S. Tagaeva, A.S. Baltabekov**

In this work the study of optical, luminescent properties and thermoluminescence of crystals KDP doped by thallium ions in a temperature range 80-400K is carried out. It is established that the impurity ions are the centres of small radius. At irradiation they change the charging condition and the centres  $Tl^{2+}$  are formed.