

Квантово-химическое моделирование радиационно-стимулированных процессов в KDP

Quant-chemical modelling of radiation induced processes in KDP

Балтабеков А.С., Кокетайтеги Т.А., Ким Л.М., Тагаева Б.С., Дустаева А.Е.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: abskargu@mail.ru)

Мақалада KDP кристалдық торындағы сутегі атомдарының көшуі кезіндегі процестерге жүргізілген компьютерлік модельдеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу барысында сутегі атомдарының көшуі үшін тосқауылдар мәндері анықталды. Сутегі мен В-радикалдарының қатысуымен жүретін рекомбинациялық процестердің модельдері ұсынылды. Алынған нәтижелер мен әдеби мәліметтерді талдау 110–130 К аймақтағы рекомбинациялық процесс кемтіктік механизм бойынша жүретінін көрсетті. Екінші сәулелену жолағы L-ақауларға байланысты.

In article are received results by computer modeling of processes migration hydrogen atoms in KDP lattice. As a result of the spent calculations barriers for migration of hydrogen atoms are defined. The models of recombination processes with participation of hydrogen and B-radicals are offered. The analysis of the received results and the literary dates shows that in area 110–130 K recombination. The second band of emission is connected with L-defects.

По литературным данным, в температурной области ниже 140 К наблюдается уменьшение сигнала ЭПР от В-радикалов и межузельных атомов водорода [1]. Изменение интенсивности электронного парамагнитного резонанса с ростом температуры может происходить из-за термического отжига парамагнитных центров или возрастания спин-решеточной релаксации. Измерения спектров радиационно-наведенного поглощения показали, что полосы поглощения с максимумами 2,26, 3,17 и 5,75 эВ термообесцвечиваются в области ниже 140 К [2]. Сопоставление литературных данных по ЭПР и оптических полос поглощения [1, 2] позволяет делать вывод, что в данной температурной области происходит рекомбинация радиационных дефектов $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$ (В-радикал) и $(\text{H}_i)^0$ (межузельный атом водорода). Эти дефекты образуют комплементарную пару, так как образование одного приводит к появлению другого. В-радикал возникает в результате ионизации аниона и является автолокализованной дыркой. Электрон захватывается мостиковым протоном, образующим водородную связь O–H–O. В этом случае атом водорода выталкивается в межузлие, что показано квантово-химическими расчетами [3].

Пик ТСЛ в области 110–130 К имеет спектр излучения, состоящий из двух полос с максимумами при 2,6 и 4,8 эВ. Полоса излучения при 4,8 эВ связывается с люминесценцией экситонов [2]. Она может возникать при термической активации миграции как дырок, так и электронов. Нами установлено, что при перестройке кристаллической решетки KDP в результате полиморфного фазового перехода происходит аномально резкое разгорание рекомбинационной люминесценции, что может быть объяснено уменьшением энергии активации миграции какого-либо из носителей (электронов или дырок). Полиморфный фазовый переход при 123 К в KDP происходит в результате перескока водородов в другие положения. Поэтому наиболее вероятным представляется активация миграции межузельных атомов водорода или дырок по водородной связи.

Нами проведено квантово-химическое моделирование миграции водорода из межузельного положения. Для проверки возможности получения адекватного результата при использовании подобных расчетов методом MNDO для дигидрофосфата калия было проведено сравнение некоторых результатов с известными экспериментальными данными. На рисунке 1 представлена часть кластера, на котором проведен расчет геометрии фосфатного аниона и положений мостиковых водородов. Исходные данные были следующие: решеточные параметры KDP — $a = 1,046$ нм, $b = 1,054$ нм, $c = 0,692$ нм [4]; углы — $\alpha = 29^\circ$, $\beta = 54,6^\circ$, $\gamma = 56^\circ$ [5]. После оптимизации длин всех P–O и O–H были получены результаты, приведенные в таблице.

При проведении расчетов рассмотрены только положения водородов около атомов кислорода O_2 и O_4 . Другие возможные положения для атомов водорода вакантны. В [4] фосфатный анион считается правильным тетраэдром. В [1] упомянуто, что фосфатный анион представляет собой слабо искаженный тетраэдр, однако соответствующие параметры не приводятся. Из данных, приведенных в табли-

це, видно, что выбранная расчетная схема дает результаты, хорошо согласующиеся с литературными. Заряд атомов водорода одинаков и равен $+0,86e$, т.е. электронная плотность существенно смещена к атомам кислорода. Равенство заряда на водородах обусловлено тем, что они эквивалентны, но относительно разных фосфатных анионов.

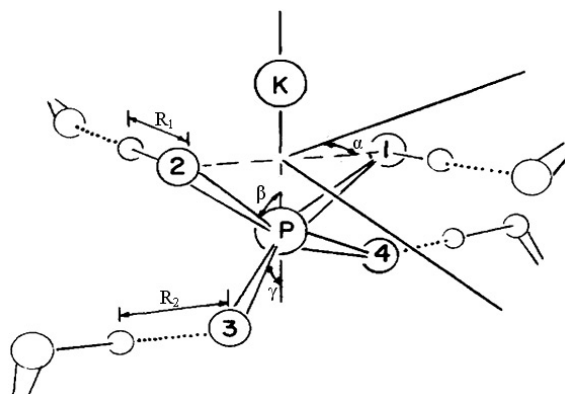


Рис. 1. Вид кластера для моделирования анионов в KDP

Т а б л и ц а

Сравнение результатов расчетов с литературными данными

Длина О–Н связи (нм)		Длина Р–О связи (нм)	
Расчет	Литературные [5]	Расчет	Литературные [4]
$R_1 = 0,109$	$R_1 = 0,107$	$P-O_{1,4} = 0,158$	$P-O = 0,156$
$R_2 = 0,152$	$R_2 = 0,143$	$P-O_2 = 0,152$	
		$P-O_3 = 0,156$	

Полный вид кластера, на котором проводились расчеты, приведенные выше, показан на рисунке 2а. Геометрия кристаллической решетки KDP такова, что наиболее вероятным межузельным положением для атомов водорода представляется положение «А» в плоскости трех катионов K^+ . Приведенный на этом рисунке кластер позволяет учесть ближайшее окружение в исходном и конечном положениях при миграции водорода.

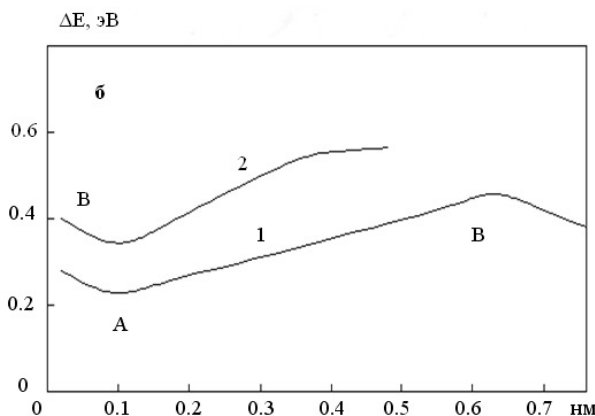
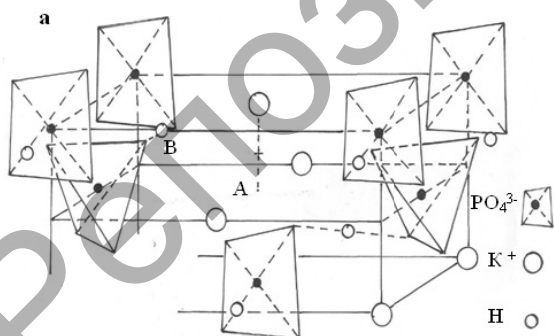


Рис. 2. а — вид кластера для моделирования миграции атома водорода; б — потенциальные кривые изменения энергии при смещении атома водорода из положения А (1) и протона из положения В (2)

На рисунке 2б (кривая 1) представлено рассчитанное сечение потенциальной поверхности миграции атома водорода из положения «А» в «В». Положение «В» представляет собой в данном случае положение водородной вакансии или незанятого водородного узла. Известно [2], что около фосфатного аниона имеется четыре возможных положения для водородов, из которых заняты два.

При миграции атома водорода из положения «А» высота энергетического барьера составляет около 0,25 эВ. Необходимо отметить, что максимум находится при значении координат, соответствующих идеальному положению водорода в решетке KDP. Это согласуется с результатами работы [3], где показано, что положение протона при захвате электрона становится неустойчивым. Кривая 2 на рисунке 2 дает потенциальную кривую движения протона из положения «В» в направлении межузельного положения «А». Эта кривая позволяет определить энергию связи протона с фосфатным анионом. Она составляет порядка 0,21 эВ.

Очевидно, что В-радикалы возникают в результате радиационной ионизации фосфатных анионов. Свободные электроны захватываются мостиковыми протонами. Другим возможным каналом стока свободных электронов являются ионы $(\text{PO}_3)^-$, которые представляют собой ростовые дефекты KDP. Этот механизм образования электронно-избыточных ионов $(\text{PO}_3)^{2-}$ был предложен в работе [6].

Таким образом, одними из комплементарных радиационных дефектов для В-радикалов являются межузельные атомы водорода. Центры типа $(\text{H}_i)^0$ хорошо изучены в щелочно-галогидных кристаллах [7]. Они имеют полосы поглощения в области 5,0–5,8 эВ в зависимости от природы анионов. Поскольку полоса поглощения с максимумом при 5,75 эВ испытывает термообесцвечивание в том же температурном диапазоне, что и радиационно-наведенные полосы поглощения с максимумами при 2,26 и 3,17 эВ, которые связаны с автолокализованными дырками, вполне обоснованным выглядит предположение о связи данной полосы поглощения с центрами типа $(\text{H}_i)^0$. Дополнительным аргументом в пользу данного вывода является поведение спектра ЭПР центров $(\text{H}_i)^0$ [1].

Рентгеновские кванты в кристаллах взаимодействуют в основном с электронной подсистемой, поэтому образование В-радикалов происходит в результате ионизации анионов. Свободный электрон захватывается протоном, образующим между двумя кислородами соседних фосфатных комплексов водородную связь, и в межузлия выталкивается атом водорода.

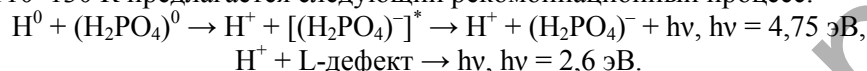
Таким образом, можно предположить, что в области 110–130 К идет рекомбинационный процесс с участием радиационных дефектов $(\text{H}_i)^0$ и $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$. Действительно, спектральный состав пика ТСЛ в области 110–130 К содержит полосу излучения с максимумом при 4,75 эВ. Этот результат хорошо согласуется с приведенным в работе [8]. При температуре 7 К обнаружена люминесценция с максимумом при 4,77 эВ, которую авторы работы [8] связывают с люминесценцией экситонов. При переносе электрона с мигрирующего атома водорода на В-радикал происходит «сборка» экситона. Его излучательный распад дает наблюдаемую в области 110–130 К люминесценцию. Люминесценция экситонов испытывает температурное тушение, начиная с 20 К [8]. При измерении рентгенолюминесценции нами установлено: полоса излучения с максимумом при 4,75 эВ выше 140 К практически не наблюдается. В чистых кристаллах KDP пики рекомбинационной люминесценции находятся при 110–130, 180 и 290 К. Основная светосумма накапливается в двух последних пиках рекомбинационной люминесценции. С температурным тушением свечения экситонов можно связать небольшую светосумму в пике ТСЛ при 110–130 К.

Однако в данной температурной области идут процессы более сложные, чем описано выше. Кроме полосы излучения с максимумом при 4,75 эВ в области 110–130 К наблюдается вторая полоса излучения, с максимумом при 2,6 эВ. Ранее подобная полоса излучения наблюдалась в спектрах рентгенолюминесценции при 7 К [8]. В этой работе ее связывают с ориентационным *L*-дефектом Бьерума. *L*-дефект представляет собой вакансию водорода в подсистеме водородной связи. Основанием для подобной интерпретации авторы считают увеличение выхода люминесценции с максимумом при 2,6 эВ в кристаллах KDP, активированных гетеровалентными примесными ионами. Считается, что введение гетеровалентных примесей приводит к появлению дополнительных вакансий в положении мостиковых водородов для компенсации избыточного заряда. В работе [8] установлено, что фотолюминесценция с максимумом при 2,6 эВ возбуждается в оптической полосе с максимумом при 5,8 эВ при температуре 7 К. Ранее [2] установлено, что радиационно-наведенная полоса поглощения с максимумом при 5,75 эВ при температуре 80 К термообесцвечивается одновременно с полосами поглощения при 2,26 и 3,17 эВ, которые по всем данным связаны с В-радикалами. Таким образом, полосу поглощения при 5,75 эВ можно связать с межузельным атомом водорода. Автолокализованная дырка и межузельный атом водорода являются генетически связанными радиационными дефектами в кристаллической решетке KDP [9].

Спектральный состав пика ТСЛ при 110–130 К в кристаллах KDP–Tl, активированных ионами таллия, не меняется [2]. Если бы рекомбинационный процесс был связан с термической активацией миграции дырок, то при «сборке» экситонов должна была бы возникать люминесценция ионов Tl^+ .

Известно [10], что внутрицентровая люминесценция ионов одновалентного таллия имеет максимум при 4,51 эВ. Одним из механизмов передачи энергии примесным центрам при создании электронных возбуждений матрицы является миграция экситонов. Экситоны эффективно передают энергию ионам таллия, например, в щелочно-галогидных кристаллах и галоидах аммония [11, 12]. Считается, что в кристаллах KDP эффективный перенос энергии реализуется по водородным связям [8]. Однако в области 110–130 К люминесценции ионов таллия при рекомбинационных процессах не наблюдается. Следовательно, можно сделать вывод о том, что рекомбинационный процесс в области 110–130 К в кристаллах KDP имеет электронный механизм. В этой температурной области происходит термическая активация миграции электронно-избыточного центра $(H_i)^0$. При его взаимодействии с В-радикалом происходит перенос электрона с последующим излучательным и безызлучательным распадом экситонов. Возникающий протон либо занимает положение водородной вакансии, либо локализуется на занятой водородной связи, образуя D-дефект Бьерума. Первый процесс, по сути, представляет собой рекомбинацию с распадом L-дефектов.

В области 110–130 К предлагается следующий рекомбинационный процесс:



Результаты проведенных расчетов показывают, что миграция межузельного атома водорода может быть легко термически активирована.

Спектральные составы пиков ТСЛ при 125 и 180 К показывают, что в области 110–130 К рекомбинационный процесс дырочный, т.е. подвижная дырка рекомбинирует с межузельным атомом водорода. В противном случае при активации миграции H^0 в рекомбинационных процессах участвовали бы все дырочные центры.

Таким образом, квантово-химические расчеты показывают возможность миграции атомарного водорода, который локализуется в межузлии. С этим процессом может быть связана его рекомбинация с А-радикалами.

Косвенным доказательством реализации рекомбинационного процесса являются результаты измерения кривых ТСЛ и спектрального состава рекомбинационной люминесценции области 110–130 К для кристаллов KDP, подвергнутых частичной дегидратации. Выше упоминалось, что при нагревании дегидратация кристаллов KDP происходит в две стадии [13]. При температуре 250 °С данное соединение теряет половину воды, а выше 350 °С KDP трансформируется в метафосфат калия.

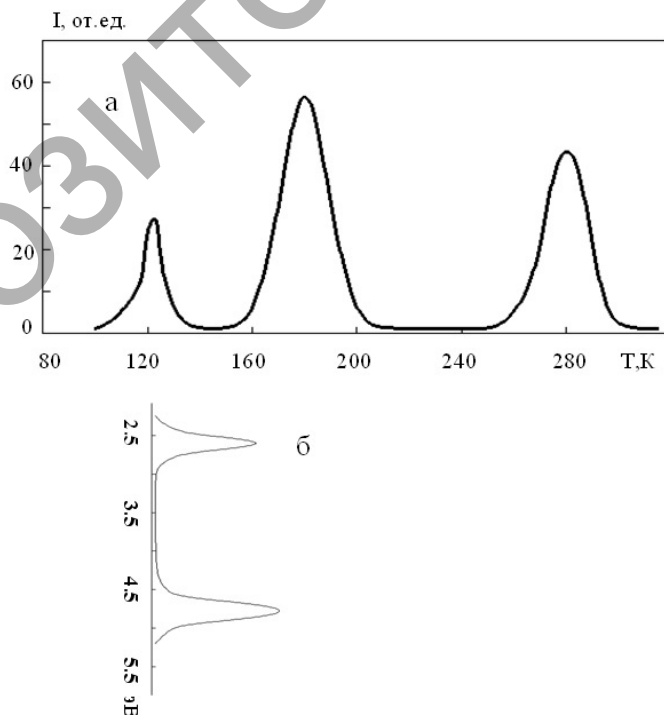


Рис. 3. Кривые ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 125 К после термической обработки

На рисунке 3 представлены кривые ТСЛ и спектральный состав пика рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 125 К после термической обработки образцов. Видно, что кривая ТСЛ качественно не изменяется после обработки KDP при 250 °С. Уход из образца половины кристаллической воды приводит только к изменению распределения светосумм по пикам рекомбинационного свечения. Сравнение с кривыми ТСЛ чистого дигидрофосфата калия показало существенное возрастание интеграла пика ТСЛ в области 125 К после термической обработки.

Отметим, что аномальный рост выхода рекомбинационной люминесценции в области температуры фазового перехода наблюдается явно. Это связано с тем, что для данного образца светосумма в пике ТСЛ в области 110–130 К значительно больше, чем в KDP до термической обработки.

Более важным представляется результат, полученный при изучении спектрального состава пика ТСЛ при 125 К. Как и ранее, он состоит из двух полос излучения с максимумами при 2,6 и 4,75 эВ. Установлено, что отношение интенсивностей излучения в этих оптических полосах не меняется от температуры и длительности термической обработки и совпадает. Частичный уход молекул воды приводит к значительному возрастанию дорадиационной дефектности кристаллов. В том числе увеличивается концентрация *L*-дефектов. Независимо от этого соотношение интенсивностей в полосах рекомбинационного излучения не меняется. Это показывает взаимосвязь двух рекомбинационных процессов, дающих данные полосы излучения, что и предлагается в модели.

В результате проведенных расчетов показано, что атом водорода может выполнять роль электронно-избыточного центра в кристаллах KDP. Его взаимодействие с дырочными центрами (В- и А-радикалами) приводит к возникновению термостимулированной люминесценции в области 110–130 и 180 К.

Работа выполнена по гранту Фонда фундаментальных исследований МОН РК.

References

1. *Chirila M.M., Garces N.Y. et al.* Production and thermal decay of radiation-induced point defects in KD_2PO_4 crystals // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 94. — № 10. — P. 6456–6462.
2. *Tagaeva B.S.* Mechanisms of disintegration of radiating defects and recombination luminescences in crystals KDP: The dissertation abstract on competition of a scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences: 01.04.07. — Almaty, 2010. — 16 p.
3. *Liu C.S., Zhang Q.* Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defect in KH_2PO_4 // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — № 22. — P. 224107/1–224107/11.
4. *Strukov P.A., Levanjuk A.P.* Physical basis of ferroelectric phenomena in crystals. — M.: Science, 1995. — 301 p.
5. *Wells J.W., Budzinski E., Box H.C.* ESR and ENDOR studies of irradiated potassium dihydrogen phosphate // *Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 85. — № 11. — P. 6340–6346.
6. *Garces N.Y., Stevens K.T. et al.* Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals // *Appl. Phys.* — 2001. — Vol. 89. — № 11. — P. 47–52.
7. *Stouhlem A.M.* The theory of defects in firm bodies: electronic structure of defects in dielectrics and semiconductors. — M.: World, 1978. — Vol. 2. — 224 p.
8. *Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A. et al.* Low temperature luminescent time-resolved vacuum ultra-violet spectroscopy of crystals KH_2PO_4 luminescent time-resolved vacuum ultra-violet spectroscopy of crystals KH_2PO_4 // *OS.* — 2001. — Vol. 91. — № 2. — P. 243–25.
9. *Kim L.M., Kuketaev T.A. et al.* Features recombination processes in KDP in a temperature range 100–130 K // *Vestnik of ENU of L.V.Gumilev.* — 2009. — № 2 (69). — P. 91–95.
10. *Voronov A.P., Vyday Yu.T. et al.* Influence of thallium doping on scintillation characteristics of mixed KDP/ADP crystals // *Radiation Measurements.* — 2007. — Vol. 42. — № 4/5. — P. 553–556.
11. *Aluker E.D., Lasis D.J., Chernov A.S.* Electronic excitation and a radio luminescence of alkali halide crystals. — Riga: Zinatne, 1979. — 252 p.
12. *Kuketaev T.A.* Luminescence and electronic excitation in the activated ionic crystals with various updating: the author's abstract on competition of a scientific degree of the doctor of physical and mathematical sciences: 01.04.10. — Sverdlovsk, 1988. — 45 p.
13. *Lepilina R.G., Smirnova N.M.* Thermograms of inorganic phosphatic connections. — Leningrad: Science, 1984. — 70 p.