

Т.А.Кокетайтеги, Б.С.Тагаева, Г.Н.Нурмаганбетова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСИТОНОВ И ИХ РАСПАДА НА ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ KDP

*KDP кристалдарын ультракүлгін жарықпен сәулелеу кезінде фундаменталды жұту жолағы аймағында ендірілген жұту жолақтары пайда болатыны белгілі. Термиялық кезеңде В-радикалдарының азаюы кезінде А-радикалдарының саны артатыны да анық. Біз В-радикалдарының ыдырауын экситондардың түзілуі арқылы жүреді деп санаймыз. А-радикалдары экситондардың сәуле шығармай ыдырауы нәтижесінде туындайды. Квантты-химиялық модельдеу KDP-дағы аталған ақау құрылу каналының мүмкін екендігін көрсетті.*

*It is known, the induced absorption band arises at an irradiation KDP by UV-light in the field of a fundamental absorption band. It is known, the reduction of B-radicals is observed with increase of A-radicals at thermal stage. We consider that disintegration of B-radicals occurs through formation of excitons. A-radical are formed as result of unemission exciton disintegration. The quantum-chemical modeling shows an opportunity of realization of the given channel of defect formation in KDP.*

Кристаллы KDP (дигидрофосфата калия) обладают свойством генерации высоких гармоник. Поэтому в современной оптике они широко применяются в качестве материала для нелинейного преобразования лазерного излучения. Известно, что при генерации третьей и четвертой гармоник оптические свойства кристаллов KDP деградируют [1]. Это связано с образованием дефектов структуры, которые являются центрами окраски. В настоящее время в дигидрофосфате калия установлены следующие типы радиационно-наведенных дефектов: А-радикалы, В-радикалы, межузельные атомы водорода и ионы  $\text{PO}_3$  [2–3]. В-радикалы представляют собой дырочные центры типа  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$ , т.е. они являются автолокализованными дырками. А-радикалы также являются дырочными центрами, но с водородной вакансией —  $(\text{HPO}_4)^-$ .

По литературным данным в температурной области ниже 110–140 К наблюдается уменьшение сигнала ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) от В-радикалов и межузельных атомов водорода и рост интенсивности сигнала ЭПР, который связан с А-радикалами [3]. Изменение интенсивности электронного парамагнитного резонанса с ростом температуры происходит из-за термического отжига парамагнитных центров или из-за возрастания спин-решеточной релаксации. Измерения спектров радиационно-наведенного поглощения показали, что полосы поглощения с максимумами 2,26 эВ, 3,17 эВ и 5,75 эВ термообесцвечиваются в области ниже 140 К [4]. Сопоставление литературных данных по ЭПР и оптических полос поглощения позволяет утверждать, 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 О–Н–О. В этом случае атом водорода выталкивается в межузлие, что показано квантово-химическими расчетами [5].

А-радикал представляет собой дырочный центр, имеющий водородную вакансию —  $(\text{HPO}_4)^-$ . В литературе рассматриваются два возможных канала образования А-радикалов [6]. Первый связан с ионизацией ростовых L-дефектов, второй — излучение зонных электронов и дырок в кристалле приводит к уходу водорода в междоузлие с захватом электрона. Локализация дырки на ближайшем к образовавшейся вакансии атоме кислорода приводит к возникновению А-радикалов. Первый и второй механизмы образования парамагнитных центров  $(\text{HPO}_4)^-$  реализуются только на радиационной стадии, т.е. в процессе возбуждения кристаллов ионизирующей радиацией. Увеличение концентрации А-радикалов на пострadiационной термической стадии не имеет в литературе адекватного объяснения.

В области 100–130 К происходит распад В-радикалов и в этой же температурной области наблюдается образование новых А-радикалов. Мы считаем, что эти процессы взаимосвязаны. По предложенной ранее модели распад В-радикала происходит в результате «сборки» экситонов [4]. В свою

очередь экситоны имеют два канала дезактивации — излучательный и безызлучательный. Первый дает наблюдаемую люминесценцию.

Безызлучательных каналов распада собственных электронных возбуждений тоже два: рождение фононов и распад на структурные дефекты. Наибольший интерес представляет последний. Он наиболее изучен в ЩГК (щелочно-галогидных кристаллах). ЩГК являются соединениями с ярко выраженным ионным характером химической связи. Поэтому энергия связи у этой группы кристаллов достаточно высокая. Однако именно безызлучательный распад автолокализованных экситонов на френкелевские F-, H-пары является одной из основных причин радиационной неустойчивости этих соединений [7]. В работе [7] сформулированы критерии, при выполнении которых может реализоваться экситонный механизм дефектообразования: энергетический и временной. Энергии, аккумулированной в экситоне, должно быть достаточно для разрыва химической связи. Время жизни экситона в узле кристаллической решетки должно быть больше периода решеточных колебаний.

В кристаллах KDP оба этих критерия выполняются. Ширина запрещенной зоны у этих кристаллов лежит в интервале 8,0–8,8 эВ [6]. Энергия водородной связи составляет десятые доли электронвольта. Дырка в кристаллах KDP автолокализуется (В-радикал). Поэтому возможна и автолокализация экситонов. Действительно, в работе [6] полосу излучения с максимумом при 4,75 эВ связывают с автолокализованными экситонами, данная полоса излучения является составной частью спектрального состава излучения пика ТСЛ в области 110–130 К [4].

Таким образом, в KDP выполняются энергетический и временной критерии Ч.Б.Лушика для распада электронных возбуждений на структурные дефекты кристаллической решетки.

Нами было проведено компьютерное моделирование строения и распада экситонов в кристаллах KDP. На рисунке 1 представлен вид кластера, на котором проводились расчеты методом MNDO [8]. Геометрические параметры данного кластера взяты из известных значений длин связей в решетке KDP. Выбор кластера обусловлен стремлением учесть ближайшее окружение центрального фосфатного аниона и связанных с ним атомов водорода. Последние обозначены на рисунке цифрами 1 и 2. Наиболее короткая О-Н связь с водородом номер 2.

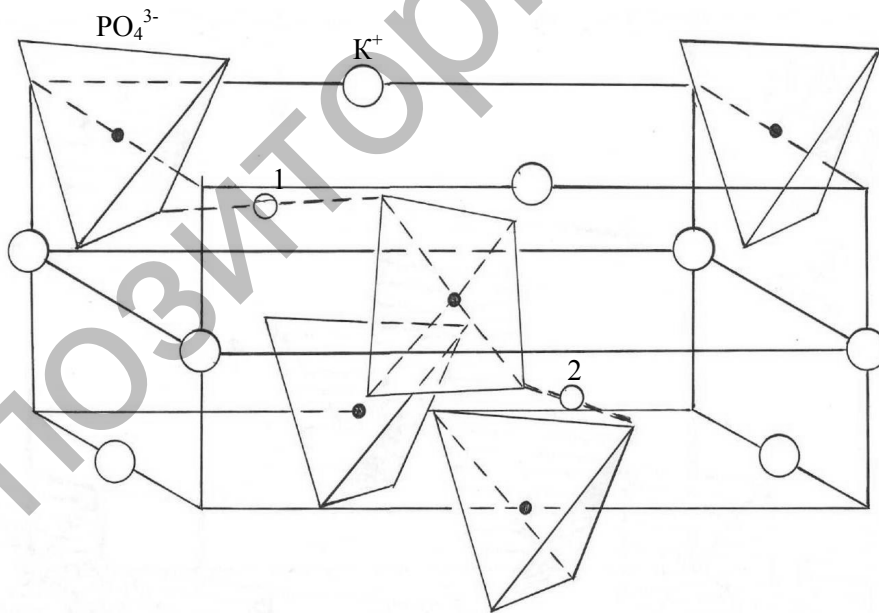


Рис. 1. Вид кластера ( $8K^+ 5PO_4^{3-} 2H^+$ )

Исходная геометрия для расчета была получена оптимизацией по длинам связи В-радикала. Искажение геометрического строения дырочной компоненты отличает экситон от возбужденного аниона в идеальном узле кристаллической решетки.

Расчеты на приведенном кластере геометрического строения экситона ( $H_2PO_4$ )<sup>-</sup> в возбужденном триплетном состоянии дали результаты, приведенные в таблице. Они также получены в результате оптимизации геометрического строения. При проведении расчетов вариация валентных углов не проводилась.

Геометрические параметры  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  в возбужденном триплетном состоянии

Параметр	Величина, нм
P–O (ближайший к $\text{H}^1$ )	0,158
P–O (ближайший к $\text{H}^2$ )	0,146
остальные P–O	0,154
O– $\text{H}_1$	0,150
O– $\text{H}_2$	0,095
Заряд в единицах «e» на	
$\text{H}^1$	+0,82
$\text{H}^2$	+0,62

Заряд на ближайшем к фосфатному аниону водороде в случае экситона в возбужденном триплетном состоянии составляет  $0,62e$ . Таким образом, в возбужденном триплетном состоянии в комплексе  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  происходит существенное перераспределение электронов по орбиталиям и между смещенным водородом и ближайшим к нему кислородом возникает ковалентная связь. Энергия перехода из возбужденного триплетного в основное синглетное состояние составляет  $9,85$  эВ. Данный результат является завышенным по сравнению с экспериментальной оценкой для ширины запрещенной зоны KDP, приведенной выше. Расчетами установлено, что энергия этого перехода уменьшается при увеличении длины связи H–O. Например, при нахождении водорода в его исходном идеальном положении в кристаллической решетке KDP она составляет  $6,23$  эВ. Приведенные значения энергий переходов по величине не очень хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако из них можно сделать важный качественный вывод: у экситона KDP в триплетном состоянии наблюдается вибронная неустойчивость при возбуждении колебаний на H–O связи. При возбуждении колебаний на O–H связи уменьшается энергия перехода из возбужденного триплетного в основное синглетное состояние. Уменьшение этой энергии увеличивает вероятность безызлучательного перехода в основное состояние. Подобный механизм вибронной неустойчивости при возбуждении сдвиговых мод колебаний лежит в основе современных представлений о механизмах распада электронных возбуждений на структурные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах [7].

На рисунке 2 приведена расчетная кривая зависимости величины энергии перехода из возбужденного триплетного в основное синглетное состояние от длины O– $\text{H}^2$  связи. Водород смещался в направлении, перпендикулярном H–O связи. Из данного рисунка видно, что пороговая энергия отрыва составляет около  $0,35$  эВ.

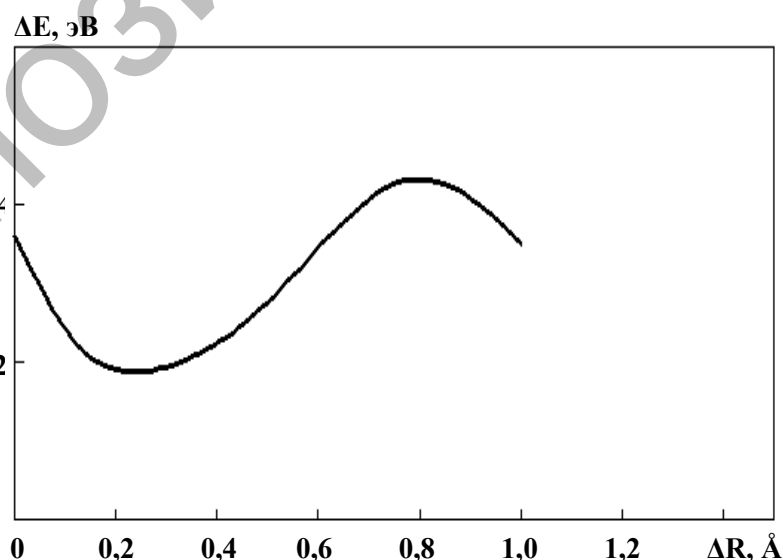


Рис. 2. Потенциальная кривая отрыва атома водорода от комплекса  $[(\text{H}_2\text{PO}_4)^-]^*$  в возбужденном триплетном состоянии

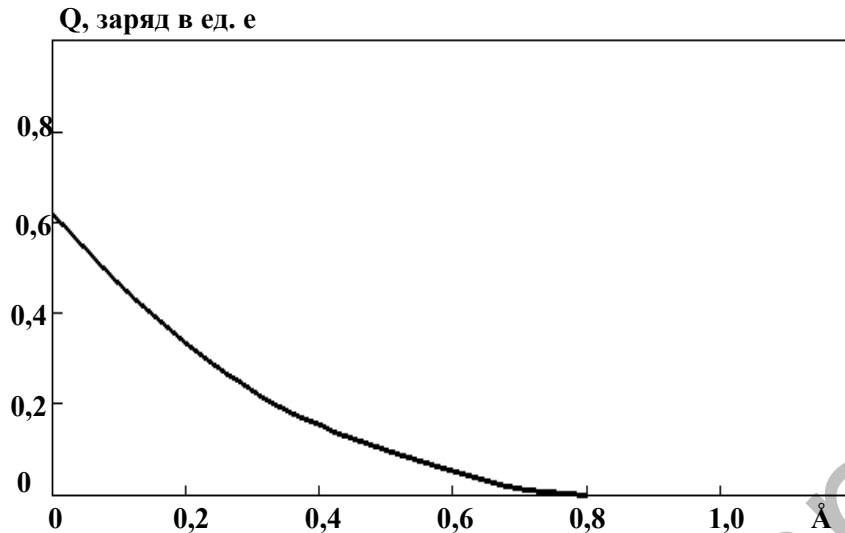
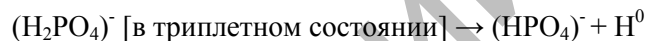


Рис. 3. Зависимость величины заряда на водороде при увеличении длины Н–О связи в экситоне

На рисунке 3 представлена зависимость величины заряда на водороде при изменении длины Н–О связи. Видно, что происходит образование  $H^0$ . Это объясняет вид потенциальной кривой, приведенной на рисунке 3, т.е. при образовании атома водорода включается механизм его неустойчивости в узле кристаллической решетки. В результате предлагается следующий механизм распада экситонов KDP на структурные дефекты:



Изменение длины связи Н–О в экситоне приводит к уменьшению энергии перехода из возбужденного триплетного в основное синглетное состояние. Это увеличивает вероятность безызлучательного распада, так как в одном акте этого процесса должно рождаться меньшее число фононов. Поскольку Н–О связь сильно ангармоническая из-за значительного различия значений осциллирующих масс, существует повышенная вероятность локализации колебательной энергии на этой связи. В результате при безызлучательном распаде экситонов образуются А-радикал и атом водорода, который локализуется в межузлии.

Таким образом, межузельный атом водорода  $H^0$  является комплементарным дефектом не только для автолокализованной дырки (В-радикал), но и может быть таковым к А-радикалу, который возникает при безызлучательном распаде экситона. Экситонный механизм образования А-радикалов позволяет объяснить увеличение их числа на термической пострadiационной стадии в температурном диапазоне отжига В-радикалов.

#### Список литературы

1. Ogorodnikov I.N., Kirm M., Pustovarov V.A. Luminescence of the hydrogen bonded crystals // Radiation Measurements. — 2007. — Vol. 42. — № 4/5. — P. 746–750.
2. Setzler S.D., Stevens K.T., Halliburton L.E. a.o. Self-trapped hole centers in  $KH_2PO_4$  // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57. — № 5. — P. 2643–2647.
3. Chirila M.M., Garces N.Y., Halliburton L.E. a.o. Production and thermal decay of radiation-induced point defects in  $KD_2PO_4$  crystals // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 94. — № 10. — P. 6456–6462.
4. Ким Л.М., Тагаева Б.С. Радиационно-наведенные полосы поглощения в кристаллах KDP // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2008. — № 4. — С. 21–26.
5. Liu C.S., Zhang Q., Kioussis Nicholas a.o. 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.
6. Огородников И.Н., Пустоваров В.А., Шульгин Б.В. a.o. Низкотемпературная люминесцентная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов  $KH_2PO_4$  // ОиС. — 2001. — Т. 91. — № 2. — С. 243–251.
7. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. — М.: Наука, 1989. — 297 с.
8. Кларк Р. Компьютерная химия. — М.: ИЛ, 1989. — 210 с.