

Литература:

1. Котлов Ф.В. Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. М., 1978. С. 183-192
2. Зайцев Г.А., Рубина Е.А. Картографирование равнинного рельефа, изменённого горнодобывающей промышленностью // Вестник Моск. Ун-та. Сер. География, 1987. № 5. С. 40-45.
3. Перельман А.И., Касимов С.Н. Геохимия ландшафтов. Изд. 3-е. М.: Астрель-2000, 1999. 768 с.
4. Горшков С.П. Экзодинамические процессы освоенных территорий. – М.: Изд-во Недр, 1982. – С. 187-208.
5. Акпамбетова К.М. Экзогенные процессы и трансформация рельефа городских территорий // Вестник КазНУ. Сер. география, 2005. - № 2 (21). – С. 68-73.
6. Лукашов А.А., Акпамбетова К.М. Техногенный рельеф районов сосредоточенной добычи минерального сырья в аридных ландшафтах (на примере Центрального Казахстана) // Вестник Карагандинского ун-та. Сер. Биология. Медицина. География, 2012. № 4(68). С. 67-74.
7. Мухаметжанов С.М. Подземные воды южной части бассейнов рек Шидерты и Оленты и перспективы их хозяйственного освоения. Фонды ИГАН, 1953.
8. Фотографии Акпамбетовой К.М.
9. Фотографии Курманалиной Ж.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

Лущик А.Ч., д.ф.-м.н., профессор*;

Көкөтай Т.Ә., д.ф.-м.н., профессор**;

Тусупбекова А.К., магистр физики**; Тагаева Б.С., к.ф.-м.н., доцент**;

Балтабеков А.С., к.ф.-м.н., доктор PhD **; Мусина Г.И., магистрант**;

Байжигитова Б.А., студент**; Нуқыгазы С.А., студент**

*Тартуский университет г. Тарту, Эстонская Республика;

** Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

В работе приведен обзор литературных данных по оптическим свойствам KDP, свойствам ионов переходных металлов в матрице, радиационным дефектам в KDP и в кристаллах с водородными связями. Показано, что для исследуемых соединений подробно изучены нелинейные оптические явления, исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов KDP направлены на практическое применение. Природа возникающих оптических полос и примесных центров люминесценции, процессы дефектообразования в кристаллах KDP остается не установленной.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия (KDP), радиационные свойства, оптические свойства, термостимулированная люминесценция (ТСЛ).

Монокристаллы таких соединений, как дигидрофосфат калия KN_2PO_4 (KDP) дигидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, их дейтерированные аналоги, ниобат лития и т.д., используются для генерации второй, третьей и четвертой гармоник в лазерной технике [1]. Синтез подобных нелинейных кристаллов позволяет создавать источники когерентного излучения ультрафиолетового диапазона на основе каскадной генерации гармоник и сложения частот твердотельных неодимовых лазеров. В кристалле KDP можно осуществить высокоэффективное сложение частот основной и четвертой гармоники лазера на ортоалюминате иттрия с неодимом ($\lambda=1.0796$ мкм). Выполнение условий синхронизма для этого процесса в кристалле KDP возможно вплоть до длины волны первой гармоники лазера на стекле с неодимом ($\lambda=1.0796$ мкм), но, при этом требуется охлаждение кристалла до 193 К [2]. Исследования нелинейных оптических свойств KDP ведется до сих пор, хотя о них известно более полувека. Например, в работе [3] изучена нелинейная угловая дисперсия KDP при генерации третьей гармоники. В работе [4] определены квадратичные электрооптические коэффициенты в дигидрофосфате калия. В этой работе показано, что противоречивые литературные данные связаны с тем, что линейный электрооптический коэффициент вносит вклад в квадратичный отклик даже при идеальных лабораторных условиях.

В связи с тем, что спектрально-люминесцентные свойства ионов ряда переходных металлов (таблица 1) хорошо изучены в различных матрицах, они являются удобными люминесцентными

зондами для изучения различных процессов, в том числе и радиационных. К примеру, ионы таких переходных металлов, как Mn^{2+} , Cu^{2+} широко используются для выявления различных примесных эффектов в кристаллах дигидрофосфата калия (KDP) и могут занимать в кристаллической решетке различные положения. Среди приведенных параметров в табл. 1 можно отметить, что кинетическая постоянная ионов Me^{3+} выше, чем у ионов Me^{2+} .

Таблица 1 - Параметры некоторых ионов металлов, используемых в качестве примесей в KDP [5]

Параметр	Металлы					
	Al	Fe	Cr	Pb	Mn	Cu
Координационное число	6	6	6	4	4	4
Валентность	3+	3+	3+	2+	2+	2+
Гибридизация	sp^3d^2 (octahedral)	d^2sp^3 (octahedral)	d^2sp^3 (octahedral)	sp^3 (pyramidal)	d^2sp^3 (octahedral)	dsp^2 (square)
Кинетическая постоянная	0.2	0.05-0.1	0.1	0.05	0.05-1	0.05-0.1

В связи с развитием нанопластики и нанотехнологий сегодня активно ведутся исследования нелинейных оптических свойств с использованием наноразмерных частиц. В работе [6] приводятся результаты по генерации второй гармоники в нанопроволоках KDP и нитрита натрия. Нанопроволоки созданы на основе природных асбестовых нанотрубок из расплава или растворов. Показано, что в этом случае вторая гармоника поляризована и ее интенсивность существенно выше, чем у монокристаллов. К примеру, в работе [7] исследованы линейные и нелинейные оптические свойства кристаллов KDP с примесными наночастицами $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (NOA). Оптическая спектроскопия показала наличие полосы поглощения при 270 нм, вызванного NOA наночастицами, входящих в матрицу KDP. На рис. 1 показаны спектры пропускания KDP и KDP:NOA. Образцы NOA вырезали из призматических и пирамидальных секторов кристалла. Спектры всех образцов, вырезанных из секторов {100} имеют полосу поглощения в УФ-области при 270 нм. Появление полосы поглощения в призматическом сектора роста {100} в номинально чистом KDP кристалле неоднократно обсуждалось в литературе и данное явление было обусловлено примесями поливалентных металлов [20-22]. В данном случае, полоса поглощения в области 270 нм в чистом KDP кристалле связана с фоновыми примесями катионов (Fe, Cr, Al, Pb, Mg, Mn и т.д.) в начальном KDP. Сильный пик поглощения определяется концентрацией примеси, и не зависит от типа катионной примеси. Таким образом, общее содержание неконтролируемых примесей поливалентных металлов в растворе KDP определяет присутствие полосы поглощения при 270 нм в номинально чистом кристалле.

В работе [8] рассмотрено влияние значения pH и перенасыщения на кинетику роста пирамидальной (1 0 1) и призматический (1 0 0) граней кристаллов KDP. Обнаружено, что скорость роста (1 0 1), а также (1 0 0) граней имеет максимум при стехиометрическом значении pH 4,2 (при всех рассмотренных переохлаждениях), и уменьшается по обе стороны от этой величины. Более ранние исследования в данном направлении проводились L. N. Rashkovich (1998).

Кристаллы KDP оптически активны (вращение в плоскости поляризации). Установлено, что оптическая активность вдоль направлений «а» и «b» одинакова [9]. В работе [10] проведено исследование оптической активности KDP с примесью ионов K^+ , Rb^+ , NH_4^+ и AsO_4^{3-} . Также показано, что кристаллы с примесными катионами оптически менее активны, чем с примесными анионами.

Если нелинейные явления в кристаллах KDP хорошо изучены и поняты, то электронный спектр данного соединения практически не изучен. Нет общепринятых данных даже по ширине запрещенной зоны для данного кристалла.

В работе [11] по спектру оптического пропускания была рассчитана энергия запрещенной зоны для кристаллов KDP, выращенного методом SR. Ширина запрещенной зоны была равна 3,20 эВ. Оптические константы, такие как коэффициент экстинкции (κ) и отражения (R) свидетельствуют о высокой прозрачности кристалла и подтвердить свою пригодность для изготовления оптического устройства.

В работе [12] рассматривается влияние примеси хлорида калия (KCl, 5мол%) в KDP,

определены и сведены в таблицу 2 общие свойства кристаллов KDP-типа. DADP кристаллы проявляют интересные электрооптические свойства. DADP кристалл имеет широкий диапазон прозрачности длин волн от 0,2 до 2,0 мм. DADP кристалл имеет превосходные свойства при 1064 нм, что позволяет использовать его в качестве нового перспективного электрооптического кристалла.

Таблица 2 – Общие свойства кристаллов KDP-типа

Кристалл	KDP	DKDP	ADP	DADP
Коэффициент абсорбции, $\% \text{см}^{-1}$, 1.06 мкм	4.5	1.0	5 – 8	2.8
Напряжение на полувогне, кВ	7.5	3.8	9.2	6.5
Диапазон длин волн, мкм	0.18 – 1.55	0.2 – 2.15	0.18 – 1.5	0.2 – 2.0
Емкость, ГΩсм	6.575	0.696	13.073	2.188
Электрооптическая частота, МГц	10	10	100	100

В работе [13] исследовано влияние примеси калия карбонат (K_2CO_3 , от 1мол% до 10мол%) в KDP. Исследования показывают, что добавление K_2CO_3 увеличивает ширину зоны KDP раствора при всех температурах. Спектр пропускания показывает, что кристалл обладает достаточной пропускной способностью во всей видимой и ИК областях.

В работе [14] изучена адсорбция ионов металлов для KDP. Ионы металлов в растворе показывают сильное влияние примесей на рост кристаллов KDP. Ионы трехвалентного металла (Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+}) в растворе оказывают более сильное влияние на кристалл KDP, чем ионы двухвалентных металлов. В частности, трехвалентные катионы металлов (например, Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+}) адсорбируются не только на гранях (1 0 0), но также сильно тормозят рост кристаллов относительно грани (1 0 0) [2,3,5]. В результате адсорбции иона металла на определенной поверхности кристалла, он становится тоньше. Следует отметить, что ион Al^{3+} сильнее адсорбируется на поверхности кристалла по сравнению с другими трехвалентными ионами металлов (Fe^{3+} и Cr^{3+}) [15].

В последнее время широко исследуются особенности роста и кристаллическая структура чистого и легированного ионами марганца (Mn^{2+}) монокристаллов KDP [16], влияние различных органических примесей на морфологию поверхности кристаллов дигидрофосфата калия. Работы по KDP, выращенные с различными органическими красителями направлены на создание новых лазерных сред. В работе [17] авторами рассмотрено влияние кристаллического фиолетового красителя на оптические, диэлектрические, термические и механические свойства $\langle 0 0 1 \rangle$ граней монокристалла KDP. В работе [18] исследовано влияние органических соединений (этанол, 1-пропанол) на темпы роста монокристаллов KDP.

Комплексные исследования роста кристаллов KDP показали существенное отличие процессов роста на гранях {101} и {100} [19].

Авторы [20] исследовали влияние примеси сульфата на рост и прозрачность кристаллов KDP: ионы SO_4^{2-} могут войти в кристаллическую решетку KDP посредством H-связи и притяжением электронов; при высокой концентрации примеси сульфата ионы SO_4^{2-} имеют большое влияние (паразитные кристаллы, трещины) на рост кристаллов KDP; ионы SO_4^{2-} также влияют на прозрачность кристалла. При высокой концентрации примеси сульфата, коэффициент пропускания кристаллов KDP в ультрафиолетовом диапазоне сильно уменьшается.

Анализ литературных данных показывает, что исследования спектрально-люминесцентных свойств кристаллов KDP носит эпизодический характер и направлены на практическое применение. Природа возникающих оптических полос и примесных центров люминесценции остается не установленной. Также является актуальным решение таких проблем, как исследование механизмов дефектообразования и определение типов центров свечения в кристаллах KDP, исследование электронного спектра данного соединения и изменение ширины запрещенной зоны при внешнем воздействии.

Литература:

1. Nelson Y. Garces Analysis of Paramagnetic Point Defects in KH_2PO_4 and KTiOPO_4 Crystals. Morgantown, West Virginia, 2000.
2. Kim L.M, Tagaeva B.S. Optical properties the KDP crystals doped by tallium ions// Eurasian physical technical journal. 2007. - С.37-39.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия).-Новосибирск: Россия, 1993. - 287с.
4. Van Khiem T., Nouilhat A. The Free Exciton in KI . II Coexisten Cl with the Self-trapped Exciton // J .Phys. Soc.Japan, 1981. - 50, 1. - P.127-128.
5. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Оразбаев А.Х. Взаимодействие иона кислорода с дефектами анионной подрешетки сульфатов // Научно-технический прогресс – основа развития рыночной экономики: Матери-алы междунар. науч. конф. – Караганда, 1997. – с. 15-17.
6. Jia Wie-yi, Wang H., Shen J., Huang Y., Gu B. Optical rotation and phase transitions of LiKSO_4 crystal//Acta phys.sin., 1984. - 33,12. - P.1765-1770.
7. I.M. Pritula et al./ Optical Materials 35 (2013) 2429–2434.
8. Baltabekov A.S., Kuketaev T.A., Tulegulov A.D., Kim L.M. The feature of defects formation in crystallohydrates by x-ray and UV-light // Mat. the 9 Int. Conf. ICPADM-2009. - Harbin, 2009. – Vol.3. - P. 1248-1249.
9. Baltabekov A.S., Tagaeva B. S., Koketajtegi T.A., Kim L.M. The nature of the color centers in KDP crystals// «International Conference Functional Materials and Nanotechnologies FMNT – 2011». - Рига, 2011. -295 p.
10. Kim L.M, Tagaeva B.S. Influence of copper ions on recombinational processes in KDP // Eurasian physical technical journal. - 2009. - №1. - С.11-15.
11. R. Robert et al. / Physica B 405 (2010) 20–24.
12. G. Li et al. / Journal of Crystal Growth 274 (2005) 555–562.
13. P.V. Dhanaraj et al. / Journal of Crystal Growth 310 (2008) 5341–5346.
14. Y. Asakuma et al. / Applied Surface Science 255 (2009) 4140–4144.
15. Y. Asakuma et al. / Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 851 (2008) 225–231.
16. P. Singh et al. / Optik 124 (2013) 1609– 1613.
17. P. Rajesh A. Silambarasan P. Ramasamy.
18. Y. ENQVIST *et al.* Trans IChemE, Vol 81, Part A, November 2003.
19. V.M. Puzikov, V.I. Salo, M.I. Kolybaeva, et al., KDP/DKDP Single Crystals for Power Lasers. Grown, Property, Applications, Institute for Single Crystals, Kharkov, 2004, pp. 336.
20. J. Zhang et al. Growth habit and transparency of sulphate doped KDP crystal/ Materials Letters 61 (2007) 2703–2706.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА КАЛИЯ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лущик А.Ч., д.ф.-м.н., професор*;

Көкетай Т.Ә., д.ф.-м.н., професор**;

Тусупбекова А.К., магистр физики**; Тагаева Б.С., к.ф.-м.н., доцент**;

Балтабеков А.С., к.ф.-м.н., доктор PhD**; Сыздыкова З.Р.**;

Ибраева А.Д.**; Мусенова Э.К.**; Салькеева А.К.***

*Тартуский университет, г. Тарту, Эстония;

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

*** Карагандинский государственный технический университет

г. Караганда, Республика Казахстан

В работе методами оптической и термоактивационной спектроскопии экспериментально исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов сульфата калия, активированных ионами европия. Исследована природа полосы излучения с максимумом при 3.1 эВ и соответствующей ей полосы возбуждения с максимумами при 3.8 эВ и 4.4 эВ. Экспериментально установлено, что термическая обработка кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ не приводит к перераспределению интенсивностей оптических полос в спектрах излучения и возбуждения фотолюминесценции.

Ключевые слова: кристалл сульфата калия, люминесценция, ионы редкоземельных элементов.

Исследуемые образцы были получены выращиваем монокристаллов из насыщенных водных растворов при добавлении в них нитрата трехвалентного европия $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и посредством