

весь диапазон жидкого состояния вплоть до области кипения металлов, и может быть использована для прогноза температурной зависимости вязкости труднодоступных для экспериментального изучения веществ.

4. Полученные данные по вязкости жидких металлов будут гарантировать практическое осуществление процессов, рассчитанных с использованием этих значений при очень высоких температурах, в более надежных оптимальных условиях. Более точное описание поведения вязкости в зависимости от температуры расплавов металлов позволит более надежно проводить физико-химическое обоснование химических и металлургических процессов и будет обеспечивать более обоснованные требования к технологии их производства.

Работа выполнена в рамках гранта "Лучший преподаватель вуза"

### Литература

1. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 247 с.
2. Boltzmann L. Wissenschaftliche Abhandlungen. – Lpz. – 1999. – Bd, 1-3.
3. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Энтропийно-информационные инварианты устойчивости в точках плавления и кипения металлов // Автоматика-Информатика. – 2004. - № 1-2 (14-15). – С. 14-20.
4. Турдукожаева А. М., Кажикенова А. Ш. Вязкость жидких металлов с точки зрения концепции хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. – 2009. – № 5. – С. 81-87.
5. Кажикенова А.Ш. Разработка обобщенной полуэмпирической модели вязкости жидких металлов на основе концепции хаотизированных частиц с учетом степени ассоциированности кластеров: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.08. – Караганда: КарГУ, 2010. – 21 с.
6. Свойства элементов: Справ. изд. - В 2кн. Кн. 1 // Под ред. Дрица М.Е. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд. дом "Руда и металлы", 2003. - 448с.

УДК 535.37:535.34:539.19

Т.Ә. КӨКЕТАЙ, А.С. БАЛТАБЕКОВ\*, И.А. КУДУСОВА,  
А.К. ТУСУПБЕКОВА

### РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ KDP, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТАЛЛИЯ

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,  
Караганда, Казахстан  
E-mail: katkargu@mail.ru

*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 centers  $Tl^{2+}$  are formed.*

Кристаллы дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (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.

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  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  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 –  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$  [4].

Изучение радиационных дефектов в матрице KDP в основном сосредоточено на водородной подсистеме. В [6] 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 [7].

Ионы таллия хорошо изучены в целом ряде матриц [8-10]. 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 [11]. 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 структурой 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 обеих полосах примесного поглощения. Максимум излучения при температуре жидкого азота находится при 275 нм.

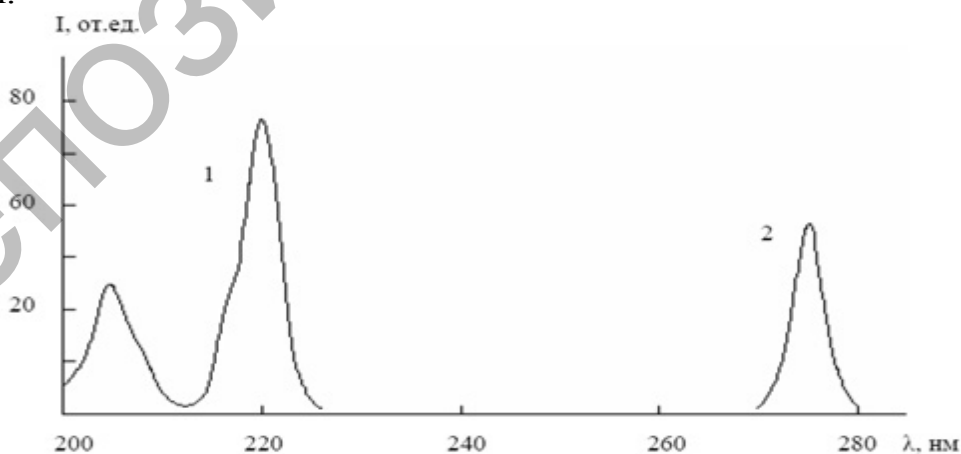


Рисунок 1 - Спектр возбуждения (1) и излучения (2) кристалла KDP, активированного ионами таллия

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.

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 [9]. 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 фотолюминесценции к изменению водородного окружения позволяет предположить, что ионы таллия замещают катионы в обоих типах узлов кристаллической решетки.

При воздействии ионизирующих излучений в кристаллах  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  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 [6, 7]. Таким образом, примесные ионы таллия приводят к появлению нового рекомбинационного свечения в области 330К и к повышению термической стабильности некоторых дефектов матрицы.

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.

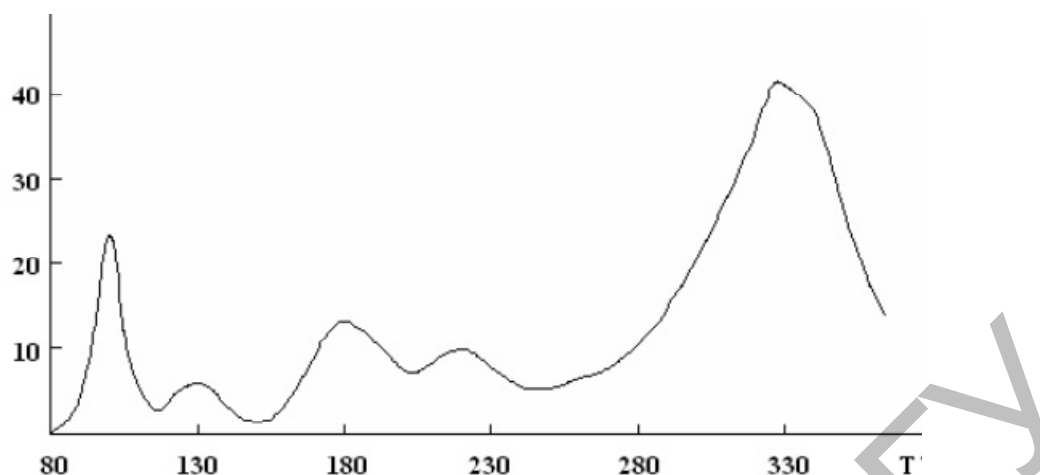


Рисунок 2 - Кривая ТСЛ кристалла KDP-Tl

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 окружение несущественны 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  $Tl^{2+}$ .

## 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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ //ОиС. – 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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ //ОиС. – 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  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ //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  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ // J. Appl. Phys. – 2003. – V.94, N.10. – P.6456-6462.
6. Огородников И.Н. Электронные возбуждения, люминесценция и радиационные дефекты в широкозонных нелинейных оптических кристаллах //Автореф. дис.... докт. наук - Екатеринбург, 2004.-48с.
7. Сатылбадиева М.К. Радиационно-стимулированные эффекты в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ //Автореф. дисс...канд. Наук. - Бишкек, 2002. – 12с.
8. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов А.С. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
9. Кукетаев Т.А. Люминесценция и электронные возбуждения в активированных ионных кристаллах с различной модификацией // Автореф. дис. докт. наук. – Свердловск, 1988. – 45 с.
10. 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.
11. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. – Москва, СССР, 1974. – 336 с.

ӘОЖ 535.37:535.34:539.19

Т.Ә. КӨКЕТАЙ, А.С. БАЛТАБЕКОВ, А.К. ТУСУПБЕКОВА

### КОБАЛЬТ ҚОСПА ИОНДАРЫНЫҢ КАЛИЙ ДИГИДРОФОСФАТЫНЫҢ РАДИАЦИЯЛЫҚ ОРНЫҚТЫЛЫҒЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті,  
Қарағанды қ., Қазақстан  
E-mail: katkargu@mail.ru

*The paper studied the effect of impurities of cobalt ions on radiation processes in the crystals of potassium dihydrogen phosphate. The shape of the low-temperature curve of thermally stimulated luminescence peak at 125 K was assumed that the crystal lattice of the*