

Б.С.Тагаева, А.С.Балтабеков, Т.А.Кукетаев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ KDP-Cu²⁺

Мыс иондары қосылған KDP кристалдарының ТСЛ-ы зерттелді. Мыс иондары активация тәсілдеріне байланысты катиондық түйінді немесе түйінаралығын алмастырады. Алмастырғыш иондар және түйінаралық Cu²⁺ иондары матрицаның ақауларының термиялық тұрақтылығын арттыратындығы және ТСЛ-ң 140 К-гі жаңа шыңының пайда болуынан тағайындалды. KDP кристалдарында алмастырғыш Cu²⁺ иондарының болуы ТСЛ шыңында максимумы 240 К болатын жаңа шыңның пайда болуына әкеледі. Бұл болжам Cu⁺ орталықтарының құрылуымен түсіндіріледі.

It is investigated TL of the crystals KDP doped by cooper ions. The cooper ions occupy cationic units or interstitial depending on a way of activation. It is established, the Cu²⁺ as ions replacement and interstitial increase the thermal stability of a matrix defects and give the new TL peak at 140 K. The presence of replacement ions Cu²⁺ in a lattice KDP results in occurrence of the new peak TL with a maximum at 240 K. It was show, that TL peak at 140 K is connected to disintegration of B-radicals. In pure crystals B-radicals are disintegrated at 100-130 K. The assumption is made, that in irradiated crystals the Cu⁺-centers are formed.

Кристаллы дигидрофосфата калия (KH₂PO₄ или KDP) относятся к группе соединений с нелинейными оптическими свойствами и широко используются в лазерной технике. Анализ литературных данных показал, что в последнее десятилетие существенно возросло число исследований радиационно-стимулированных процессов в этих кристаллах. Это связано с тем, что наблюдается резкое ухудшение эксплуатационных характеристик данного материала, которое обусловлено образованием дефектов кристаллической структуры. Одним из методических подходов изучения процессов радиационного дефектообразования в кристаллах является введение в них примесных ионов. Для кристаллов KDP особый интерес представляют ионы металлов с незаполненной валентной *d*-оболочкой, так называемые переходные металлы. К ним относятся никель, марганец, хром, кобальт, железо. Известно, что ионы марганца входят в кристаллическую решетку дигидрофосфата калия по-разному [1]. Это было установлено методом электронного парамагнитного резонанса. В зависимости от условий допирования матрицы они занимают преимущественно катионные узлы, либо входят в междузелия. Ионы Cu²⁺ имеют валентную оболочку *d*⁹. Следовательно, по своей электронной структуре их можно отнести к переходным металлам.

Выбор в качестве примесных ионов Cu²⁺ обусловлено тем, что они по-разному входят в кристаллическую решетку дигидрофосфата калия. В работе [2] методом ЭПР показано, что при активации KDP нитратом меди Cu(NO₃)₂ ионы Cu²⁺ занимают преимущественно катионные узлы, а при активации с помощью соли CuSO₄ ионы двухвалентной меди занимают междузельные положения. Это позволяет ставить задачи по изучению влияния примесных ионов, занимающих различные положения в кристаллической решетке, на радиационно-стимулированные процессы. Решение подобных задач позволяет получить дополнительную информацию о роли структурного фактора на свойства кристаллов.

Целью данной работы является установление влияния примесных ионов двухвалентной меди на рекомбинационные процессы в кристаллах KDP.

Выход рекомбинационной люминесценции несет информацию о процессах накопления стабильных радиационных дефектов. Известно [3], что дорадиационная дефектность кристаллической решетки может существенно изменить процессы образования и накопления структурных дефектов, возникающих при воздействии ионизирующей радиации. Например, исследования дозиметрических свойств оксида алюминия при сильном искажении стехиометрического состава привели к созданию высокоэффективного термолюминесцентного дозиметра [4].

Кристаллы KDP, активированные ионами двухвалентной меди, были выращены из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения растворителя при 40 °С. Для допирования образцов в исходный раствор добавлялись соли Cu(NO₃)₂ и CuSO₄·5H₂O в количестве 0,2 моль%. Такая концентрация допирующей соли в марочном растворе обеспечивает вхождение ионов меди в кристаллическую решетку KDP преимущественно в катионные узлы или в междузельные положения со-

ответственно. При увеличении концентрации примесей в растворе это нарушается [2]. В результате в обоих случаях были получены монокристаллы KDP, имевшие заметную окраску.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения, измеренные при комнатной температуре. У кристаллов KDP–Cu(NO₃)₂ имеется широкая, практически бесструктурная полоса оптического поглощения, которая начинается ниже 1,5 эВ. В чистых кристаллах дигидрофосфата калия и активированных ионами NO₃⁻ подобной полосы поглощения нет. Следовательно, ее можно связать с примесными ионами Cu²⁺. Широкие бесструктурные полосы поглощения в длинноволновом диапазоне видимого спектра имеются, например, в кристаллах сульфатов щелочных металлов [5]. Появление этих полос поглощения связывают с *d-d*-переходами.

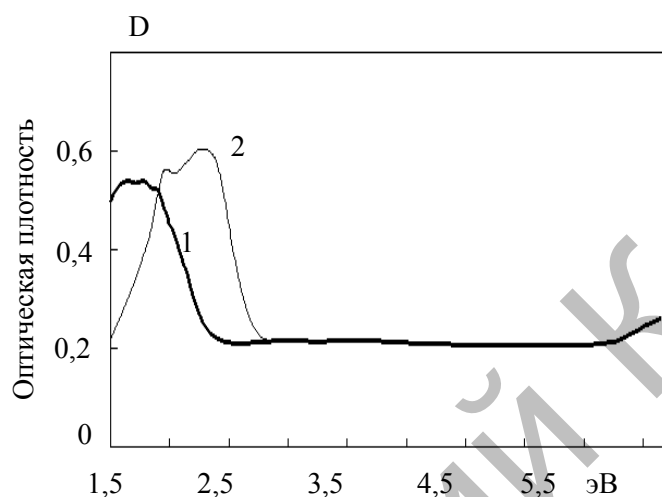


Рис. 1. Спектр поглощения для кристаллов KDP–Cu(NO₃)₂ (1) и KDP–CuSO₄ (2) при комнатной температуре

В кристаллах KDP–CuSO₄ полоса оптического поглощения лежит в диапазоне от 1,5 до 2,5 эВ. Она явно не элементарная. Измерения кристаллов KDP, активированных ионами SO₄²⁻, показали, что эта полоса поглощения также связана с примесными ионами двухвалентной меди. Таким образом, получено: один и тот же примесный ион Cu²⁺ в решетке KDP имеет различные спектры поглощения в зависимости от типа соли, которая использовалась для получения образцов. Следовательно, ионы Cu²⁺ занимают в решетке KDP разные положения. Это согласуется с результатами работы [2].

На рисунке 2 (кривая 1) приведена типичная кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для KDP–CuSO₄. Доза облучения рентгеновскими квантами при 80 К составляла 100 кГр. При сравнении данной кривой ТСЛ с кривой ТСЛ для кристалла KDP–K₂SO₄ [6] получено, что введение ионов двухвалентной меди приводит к появлению одного нового пика ТСЛ. Он проявляется в виде «плеча» на высокотемпературном крыле пика ТСЛ матрицы с максимумом в области 125 К. Изотермический отжиг предварительно облученного образца при 120 К позволяет его выделить явно (кривая 2 рис. 2). Он имеет максимум при 140 К. Его спектральный состав имеет одиночную полосу излучения с максимумом при 2,6 эВ. Подавление накопления светосуммы в пиках ТСЛ матрицы при 180 К и 290 К связано с наличием примесных сульфатных анионов, как и появление пика ТСЛ при температуре 210 К [6]. Пик ТСЛ с максимумом при 125 К имеет в области выше 120 К аномально резкое увеличение выхода рекомбинационной люминесценции. Это явление связывается нами с уменьшением энергии активации рекомбинационного процесса в результате полиморфного фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

На рисунке 3 представлен результат измерения термостимулированной люминесценции для кристалла KDP–Cu(NO₃)₂. Сравнение данной кривой ТСЛ с ТСЛ для кристалла KDP–KNO₃ [6] показывает, что введение ионов меди в этом случае приводит к появлению двух новых пиков ТСЛ. Первый проявляется как «плечо» на высокотемпературном крыле пика ТСЛ с максимумом при 125 К, второй имеет максимум при 240 К. Как и в кристалле KDP–KNO₃ собственные пики рекомбинационной люминесценции при 180 К и 290 К сильно подавлены и имеется пик свечения с максимумом при 195 К, связанный с наличием в образце примесных нитратных анионов [6]. Здесь также наблюдается аномальное возрастание выхода свечения в области температуры Кюри.

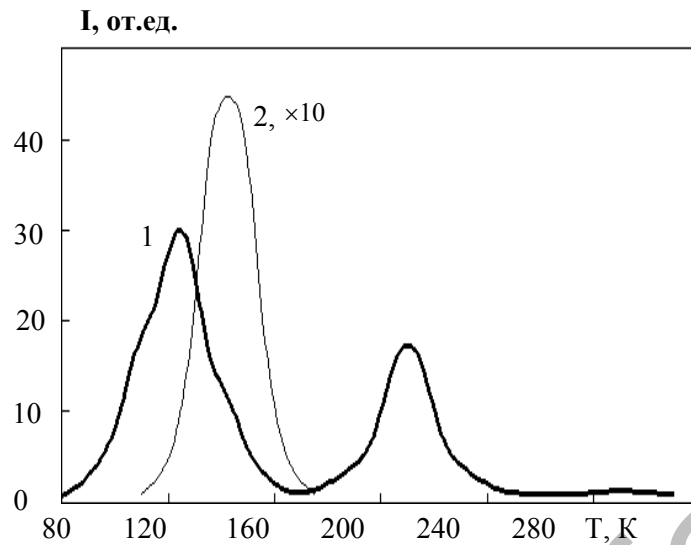


Рис. 2. Кривая ТСЛ для кристалла KDP–CuSO₄. Доза облучения 100 кГр

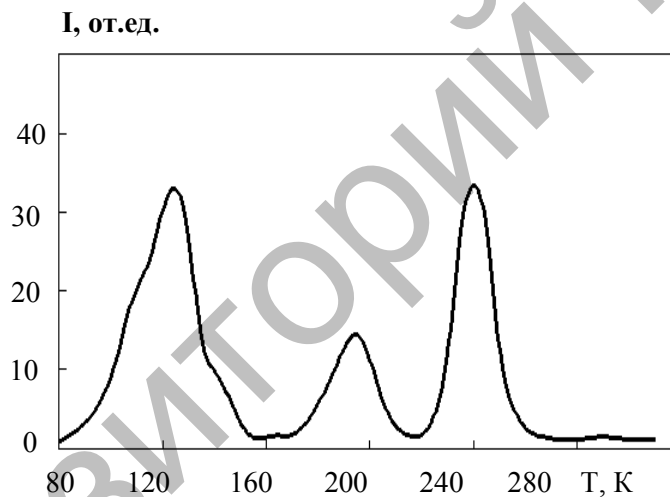


Рис. 3. Кривая ТСЛ для кристалла KDP–Cu(NO₃)₂, доза облучения рентгеновскими квантами составляла 100 кГр

При изотермическом отжиге предварительно облученного рентгеновскими квантами кристалла KDP–Cu(NO₃)₂, проведенного при 125 К, выделяется новый пик рекомбинационного свечения с максимумом при 140 К. Подобный пик ТСЛ был обнаружен в KDP–KSO₄ [6].

Для кристаллов, активированных различными солями меди, было установлено, что пик ТСЛ с максимумом при 140 К имеет одинаковый спектр излучения. Он представляет собой одиночную полосу с максимумом при 2,6 эВ. Таким образом, установлено, что температурное положение этого нового пика ТСЛ и его спектральный состав не зависят от наличия в KDP примесных анионов NO₃⁻ или SO₄²⁻ и от положения примесных ионов Cu²⁺ в кристаллической решетке матрицы. Это позволяет утверждать, что появление пика ТСЛ при 140 К, с одной стороны, связано с наличием примесных ионов двухвалентной меди, с другой — его свойства не зависят от Cu²⁺.

Мы предполагаем, что примесные ионы меди повышают термическую стабильность радиационных дефектов матрицы, которые распадаются в температурной области 100–130 К, т.е. пики ТСЛ с максимумами при 125 К и 140 К обусловлены рекомбинационными процессами одной природы. В работе [7] утверждается, что при введении в кристаллическую решетку ионов Mn²⁺ происходит увеличение уровня термической стабильности у части дефектов Бьерума. К сожалению, в данной работе

не описано, каким образом были получены монокристаллы KDP, активированные ионами двухвалентного марганца. Известно [1], ионы марганца могут входить в кристаллическую решетку дигидрофосфата калия как примесь замещения, так и как межзельные примесные ионы. Ионы марганца относятся к группе ионов переходных металлов. К этой же группе, как указывалось выше, можно отнести ионы двухвалентной меди. Поэтому предположение о повышении термической стабильности у некоторых дефектов матрицы ионами меди представляется достаточно обоснованным.

В кристалле $\text{KDP-Cu(NO}_3)_2$ пик ТСЛ с максимумом при 240 К имеет ту же полосу излучения, что и собственный пик рекомбинационного свечения чистого KDP при 180 К и пик в KDP, активированного ионами NO_3^- , при 195 К [6]. Это позволяет утверждать, что ионы Cu^{2+} являются ловушками для электронов в KDP. На рисунке 4 приведены спектры поглощения для кристалла $\text{KDP-Cu(NO}_3)_2$, измеренные при температуре жидкого азота до и после облучения образца рентгеновскими лучами.

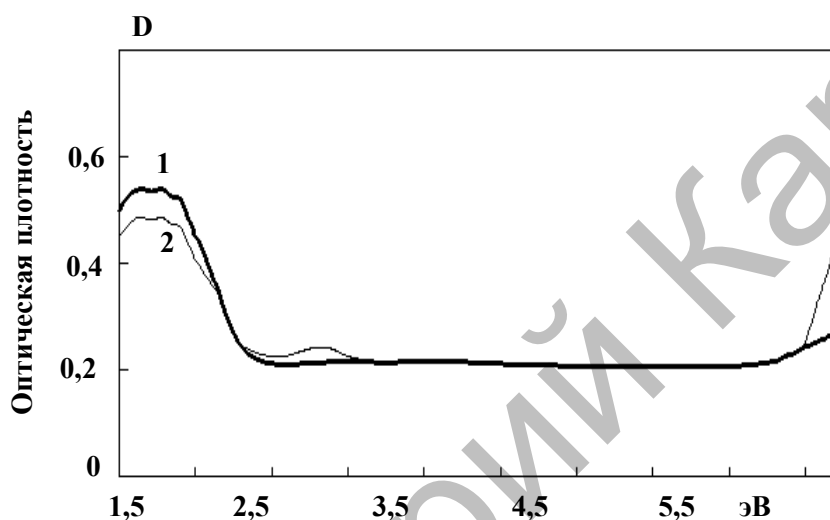


Рис. 4. Спектры поглощения при 80 К для кристалла $\text{KDP-Cu(NO}_3)_2$ до (1) и после (2) облучения рентгеновскими квантами. Кривая 2 измерена после изотермического отжига при 140 К

Из рисунка видно, что после облучения ионизирующим излучением оптическая плотность полос примесного поглощения уменьшается. Эта полоса поглощения связана с $d-d$ переходами в ионах Cu^{2+} . Уменьшение поглощения имеет единственное объяснение: возбуждение образцов высокоэнергетическими квантами приводит к изменению зарядового состояния у части примесных ионов. Кроме того, в области выше 6 эВ появляется новая полоса оптического поглощения, край которой нами наблюдался. В кристаллах KDP-KNO_3 после облучения радиационно-наведенных полос поглощения в области выше 6 эВ нет. Следовательно, данная полоса поглощения связана с радиационно-наведенными примесными центрами, образующимися в результате перезарядки ионов Cu^{2+} .

На рисунке 5 представлены кривые зависимости оптической плотности предварительно облученного рентгеновскими квантами кристалла $\text{KDP-Cu(NO}_3)_2$ при 80 К в полосах примесного поглощения и радиационно-наведенной полосе поглощения от температуры нагревания. Образец после облучения нагревался до определенной температуры и охлаждался до исходной температуры жидкого азота и т.д. Таким образом, все измерения спектров поглощения проводились при одной и той же температуре, что позволило исключить температурные эффекты. Из полученных результатов видно, что восстановление концентрации двухвалентных ионов меди и отжиг радиационно-наведенной полосы поглощения происходят синхронно в одном и том же температурном диапазоне 230–250 К. Следовательно, пик ТСЛ с максимумом при 240 К обусловлен термической активацией распада радиационно-наведенных примесных центров.

Мы считаем, что в результате облучения возникают ионы Cu^+ . У ионов Cu^+ валентная оболочка образована десятью d -электронами, т.е. d -оболочка полностью заполнена. Электронные переходы в наиболее низкое s -состояние запрещены. Разрешены переходы в более высоколежащие электронные состояния. Поэтому полосы поглощения ионов Cu^+ , например, в щелочно-галоидных кристаллах, лежат в области больше 5,8 эВ [8]. Кроме того, экспериментально установлено, что ионы замещения Cu^{2+} существенно увеличивают скорость накопления светосуммы в низкотемпературном пике ТСЛ

матрицы. Спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 240 К имеет одну полосу излучения с максимумом 3,6 эВ. Это совпадает с излучением в пике ТСЛ матрицы при 180 К. Поскольку в области 240 К происходит распад радиационно-наведенных примесных центров, нельзя считать, что ионы двухвалентной меди стабилизируют дефекты матрицы, которые ответственны за пик ТСЛ с максимумом при 180 К. Предположение о том, что примесные ионы замещения Cu^{2+} в KDP являются ловушками для электронов, не противоречит всей совокупности имеющихся фактов.

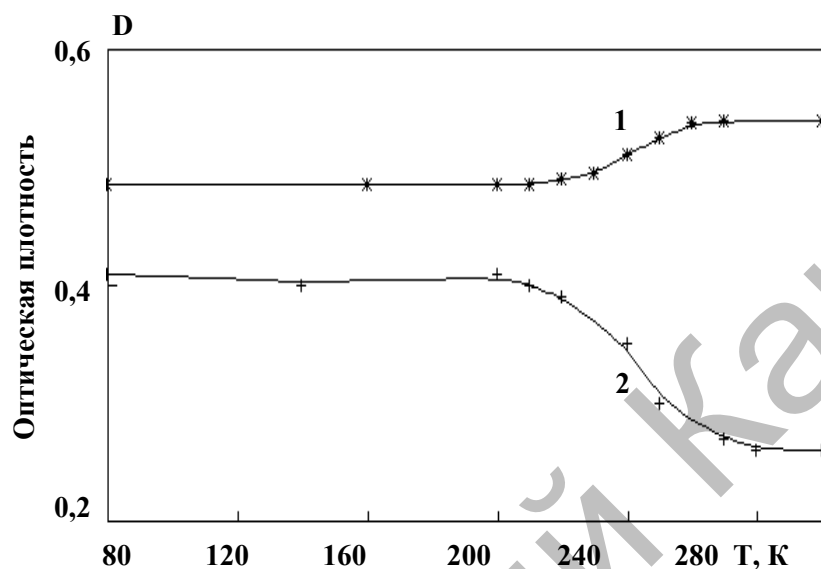


Рис. 5. Температурная зависимость оптической плотности в полосе поглощения 1,75 эВ (1) и 6,15 эВ (2)

Таким образом, ионы замещения и межузельные ионы Cu^{2+} повышают термическую стабильность дефектов матрицы, распад которых в чистых кристаллах дает свечение в области 100–130 К. Кроме того, наличие ионов замещения Cu^{2+} в решетке KDP приводит к появлению нового пика ТСЛ с максимумом при 240 К. Сделано предположение, что это связано с образованием центров Cu^+ .

Список литературы

1. Koga H., Hukuda K. ESP of KDP crystals doped by Mn^{2+} // J. Phys. Soc. Jap. — 1968. — Vol. 25. — P. 630–635.
2. Otani A., Makishima S. ESP of KDP crystals doped by Cu^{2+} // J. Phys. Soc. Jap. — 1969. — Vol. 26. — P. 85–91.
3. Эланго М.А. Элементарные неупругие процессы — М: Наука, 1988. — 152 с.
4. Соловьев С.В. Спектральные особенности ТЛ в кристаллах анион-дефектного корунда Al_2O_3 // Исык-Кульская междунар. науч. шк. и науч. конф. по радиационной физике (SCORPh-2008) — Бишкек, 2008. — С. 39.
5. Alybakov A.A., Gubanov V.A., Kudabaev K., Sharsheev K. Optical absorption and EPR spectra of Cu^{2+} ions in LiKSO_4 single crystals // Phys. Status. Solidi (b). — 1988. — Vol. 146. — K135–K139.
6. Тагаева Б.С. Термостимулированная люминесценция активированных кристаллов KDP // Вестник КарГУ. Сер. Физика. — 2005. — № 1. — С. 20–23.
7. Огородников И.Н. Электронные возбуждения, люминесценция и радиационные дефекты в широкозонных нелинейных оптических кристаллах / Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Екатеринбург, 2004. — 48 с.
8. Кукетаев Т.А. Люминесценция кристаллов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1981. — 96 с.

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им.Е.А.Букетова

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Мақалада қатты денелердің беттік зерттеудің теориялық әдістеріне шолу жасалған. Металдар, изоляторлар, полимерлер және тағы басқалардың көптеген физикалық параметрлерінің жалпы заңдылықтары анықталған. Беттік күйдің құрылуының моделі ұсынылған. Теорияның нәтижелері экспериментпен салыстырылған.

The superficial phenomena take place in any heterogeneous system consisting of two or several phases. In essence all material world — from space objects before submicroscopic formations — heterogeneous. Therefore the role of the superficial phenomena in natural and technological processes is extremely great. In the present work new models of some superficial phenomena are offered. On the basis of these models the way of definition of a superficial tension of firm ph is offered.

Введение

Недавно вышла фундаментальная монография японских и российских физиков [1], посвященная «введению в физику поверхности», где рассмотрены практически все современные экспериментальные методы исследования поверхности и некоторые теоретические методы ее исследования. Эта монография значительно отличается от последней на эту тему обобщающей монографии Д.Вудрафа и Т.Дечлара «Современные методы исследования поверхности», выпущенной издательством «Мир» в 1989 г. [2]. Это связано в первую очередь с появлением уникальных методов исследования и бурного развития нанофизики, нанохимии и т.д.

Начало развития современной физики поверхности датируется началом шестидесятых годов прошлого столетия, хотя исследования явлений на поверхности твердых тел начались задолго до этого, а многие базовые теоретические понятия к тому моменту были уже разработаны. Прорыв наступил благодаря прогрессу в сверхвысоковакуумной технике, появлению методов атомной силовой и туннельной спектроскопии, мощных быстродействующих компьютеров и ряду других факторов.

С чисто физической точки зрения изучение поверхности представляется принципиально важным. Поверхность — двумерная система, и не только ее структура, но и многие явления выглядят на ней совсем не так, как в объеме. Имеются и такие, аналогов которых нет в трехмерных структурах, например, квантовый эффект Холла. За это открытие немецкому физики Клаусу фон Клитцингу была присуждена Нобелевская премия 1985 г. по физике.

В настоящей работе мы попытаемся перекинуть мост между уже сложившимися представлениями с результатами, вытекающими из наших моделей.

Немного истории

Одним из первых ученых, подробно исследовавших свойства поверхностей разрыва между различными телами, был выдающийся американский физик и математик Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903). В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ», ставшей впоследствии основой современной термодинамики, Гиббс впервые рассмотрел поверхность как самостоятельную подсистему, отличную от разделяемых ею термодинамических фаз. Этот поверхностный слой хотя и имеет очень малую толщину, но представляет собой, согласно Гиббсу, вполне определенную «фазу», т.е. состояние вещества с присущими ему энергией, энтропией и другими термодинамическими величинами. Такой подход позволил Гиббсу создать макроскопическую теорию поверхностных явлений и количественно объяснить адсорбцию, т.е. способность поверхностей поглощать молекулы из окружающей среды.

Дело в том, что поверхность постоянно испытывает многочисленные столкновения с атмосферными атомами и молекулами, которые быстро на нее налипают, образуя что-то вроде неровной корки из чужеродных веществ. Чтобы в отношении поверхности можно было задавать содержательные физические вопросы, например, как ведут себя на ней электроны или как располагаются поверхностные атомы, требуется вакуум не хуже, чем $10^{-10} \dots 10^{-11}$ мм ртутного столба. Достижение и измерение таких низких давлений — нелегкая техническая задача, и поэтому проводить эксперименты с чистыми поверхностями в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума стало возможным сравнительно