

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ KDP ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ОБЛУЧЕНИЯ

А.Н. Левченко

*Харьковский Национальный Университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61077, Харьков, Украина
тел.: (+38057) 707 53 46, e-mail: Alexander.N.Levchenko@univer.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 14 ноября 2008 г.

С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы процессы образования различных типов радиационных парамагнитных центров в монокристаллах дигидрофосфата калия (KDP) под воздействием ультрафиолетового (УФ), гамма-, электронного, нейтронного и протонного видов облучений. Измерены дозовые зависимости относительной концентрации примесных электронных центров, содержащих ионы мышьяка, и дырочных центров, представляющих собой дырку, локализованную на *p*-орбитали иона кислорода. Проведено сравнение эффектов воздействия различных видов облучения на процессы радиационного дефектообразования.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монокристаллы KDP, УФ, ионизирующее облучение, радиационные центры, ЭПР.

Кристаллы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP) широко применяются в квантовой электронике для генерации гармоник лазерного излучения [1]. Монокристаллы данного типа, допированные различными активаторами, к примеру, ионами Tl^+ , приобретают сцинтилляционные свойства и могут быть использованы для детектирования нейтронов и α -частиц [2]. Указанные применения требуют высокой устойчивости кристаллов к различным видам облучений.

Известно [3-10], что коротковолновое лазерное и различные виды ионизирующего облучения ведут к образованию в KDP радиационных дефектов, которые изменяют физические характеристики кристаллов, а, следовательно, влияют на ресурс работы кристаллических элементов лазерных систем или детекторов элементарных частиц. Для решения задач, связанных с повышением качества кристаллов, возникает необходимость в изучении процессов образования радиационных дефектов.

В настоящее время имеется достаточно большое число работ, в которых определены различные типы дефектов, образующихся в кристаллах типа KDP при облучении [3-13 и др.]. С помощью метода ЭПР установлено [3], что радиационные собственные дефекты в совершенной решетке дигидрофосфата калия при комнатной температуре являются нестабильными. При наличии в KDP примесей и различных несовершенств кристаллической структуры становится возможной стабилизация как примесных, так и собственных дефектов [4-10]. В работах [9, 10] обнаружено, что при γ -облучении происходит трансформация примесных радиационных парамагнитных центров $\text{AsO}_4^{4-} \rightarrow \text{AsO}_3^{2-} \rightarrow \text{AsO}_2^{2-}$. Однако сравнительному влиянию различных видов излучений уделено мало внимания.

Авторы отдельных работ, например, [14, 15], которые исследовали оптические спектры облученных кристаллов KDP, указывают на имеющиеся различия в типах возникающих радиационных дефектов и в характере поведения количества этих дефектов от дозы при различных видах ионизирующего облучения. Однако природа дефектов в этих работах не была установлена.

Недостаточно исследованными остаются процессы образования дефектов под воздействием коротковолнового ультрафиолетового (УФ) и корпускулярных видов излучений.

Цель данной работы – исследование с помощью метода ЭПР характерных особенностей влияния различных видов облучения на процессы образования стабильных при комнатной температуре радиационных парамагнитных центров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кристаллы KDP выращивались с помощью метода рециркуляции растворителя [1]. Для исследования использовались номинально чистые образцы кристаллов размером $3 \times 3 \times 10$ мм³. Содержание примесей химических элементов Pb, Si, Fe, Al, Ca по результатам химического анализа составляло, соответственно, $< 2 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-3}$, 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Количество примеси ⁷⁵As в растворах дигидрофосфата калия по данным работы [16] находилось на уровне $10^{-4} \div 10^{-3}$ мас. %.

Для облучения образцов использовалось электромагнитное (УФ, γ -излучение) и корпускулярное – электроны ($E=8$ МэВ), протоны ($E=30$ МэВ), быстрые нейтроны. УФ облучение образцов проводилось с помощью ртутной лампы тлеющего разряда с дискретным спектром излучения. Длительность экспозиции при УФ облучении варьировалась в интервале $0 \div 162$ часа. В качестве источника γ -излучения использовался радиоактивный изотоп ⁶⁰Co. Дозы γ -облучения изменялись в интервале $10^2 \div 10^6$ Гр. При корпускулярном облучении флюенсы электронов и нейтронов составляли 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} см⁻², а

флюенсы протонов 10^{11} , 10^{12} , 10^{13} см⁻².

Природа радиационных дефектов определялась методом ЭПР. Спектры ЭПР измерялись с помощью спектрометра трехсантиметрового диапазона «ИРЭС-1001». Частота высокочастотной модуляции магнитного поля составляла 500 кГц. Величины магнитных полей переходов определялись с помощью измерителя магнитной индукции «Ш1-1» с точностью ± 0.05 мТл. Измерение частоты проводилось частотомером «ЧЗ-54» с преобразователем частоты «ЯЗЧ-88».

Относительная концентрация радиационных парамагнитных центров определялась путем двойного интегрирования кривых поглощения в спектрах ЭПР [17].

Облучение образцов и ЭПР-измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После облучения в спектрах ЭПР появлялись линии, принадлежащие электронным радиационным парамагнитным центрам AsO_4^{4-} (A1), AsO_3^{2-} (A2), AsO_2^{2-} (A3) [9-13] и двум разновидностям дырочного центра O^- (B1 и B2) [4-8]. Типы центров и интервалы доз (флюенсов), при которых измерялись дозовые зависимости концентрации радиационных парамагнитных центров, представлены в таблице 1. Наблюдаемые парамагнитные центры приводятся в таблице в порядке их появления в кристаллах при увеличении дозы облучения.

Таблица 1. Условия облучения и типы наблюдаемых радиационных центров в монокристаллах KDP

| | УФ | γ -кванты | Электроны | Нейтроны ²⁾ | Протоны |
|--|--------------------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Источник излучения | Ртутная лампа | ⁶⁰ Co | Ускоритель | Реактор | Ускоритель |
| Энергия, эВ | < 10 | $1.3 \cdot 10^6$ | $8 \cdot 10^6$ | – | $30 \cdot 10^6$ |
| Ед. измерения длительности экспозиции, дозы, флюенса | с | Гр | см ⁻² | см ⁻² | см ⁻² |
| Длительность экспозиции, доза, флюенс | $1.4 \cdot 10^5 \div 5.8 \cdot 10^5$ | $10^2 \div 10^6$ | $10^{12} \div 10^{15}$ | $10^{12} \div 10^{15}$ | $10^{11} \div 10^{13}$ |
| Типы центров ¹⁾ | A1, A2, B2 | A1, B1, A2, B2, A3 | A1, B1, A2, B2, A3 | A1, B1, A2, B2 | A1 |

Примечания:

¹⁾ Принятые обозначения: A1, A2, A3 – свободные радикалы AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} , AsO_2^{2-} , соответственно; B1 и B2 – две разновидности парамагнитного центра O^- .

²⁾ Дозы сопутствующего γ -облучения при облучении флюенсами нейтронов 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} см⁻² составляли, соответственно, 10, 10^2 , 10^3 , $5 \cdot 10^3$ Гр.

При УФ облучении в кристаллах дигидрофосфата калия происходит образование центров AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} и O^- (B2), количество которых растет с увеличением продолжительности облучения (рис. 1).

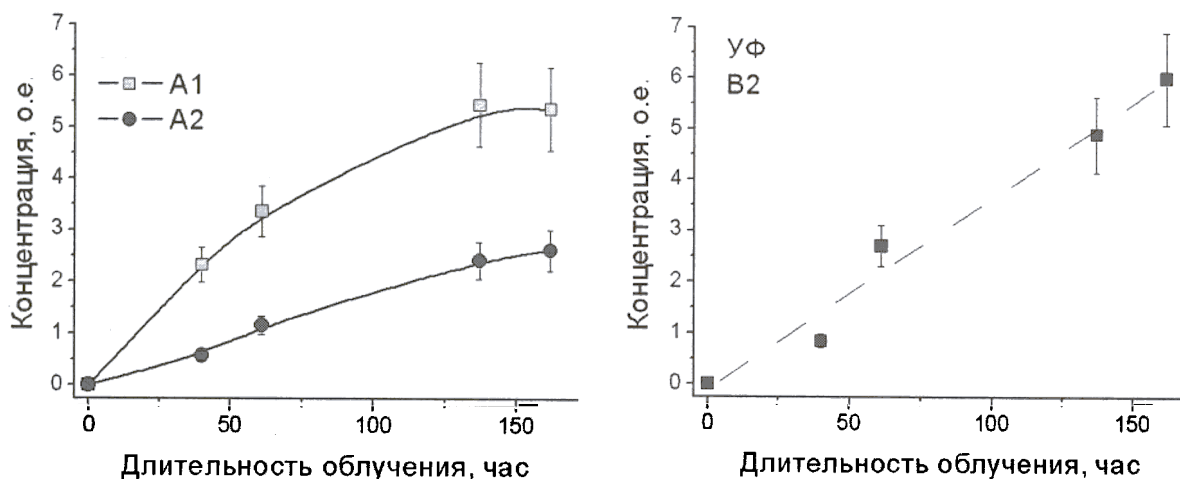


Рис. 1. Изменение концентрации радикалов AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} (слева) и парамагнитных центров O^- (B2) (справа) в зависимости от длительности УФ облучения.

Особенностью процессов дефектообразования при УФ облучении является небольшая концентрация образующихся дефектов, которая на порядок меньше, чем при других видах облучения. При этом в кристаллах были обнаружены только 3 типа радиационных центров. Следует отметить, что в спектрах ЭПР отсутствовали линии дырочного центра В1, которые при электронном, нейтронном и γ -облучении появляются при минимальных дозах одновременно с центром А1.

При γ -, электронном и нейтронном видах облучения существует определенная последовательность появления центров в кристаллах – сначала образуются центры А1 и В1, затем А2 и В2 (рис. 2-4). По мере увеличения дозы облучения меняются соотношения между интенсивностями линий ЭПР от различных центров. Так, при малых дозах γ -облучения ($D < 10^5$ Гр) в спектрах преобладают линии центров А1, В1, а при больших ($D > 10^5$ Гр) – линии А2, В2 (рис. 2). Аналогичные изменения в спектрах ЭПР (уменьшение интенсивностей линий А1, В1, начиная с определенного флюенса частиц, и рост интенсивностей линий центров А2, В2) происходят при электронном и нейтронном видах облучения (рис. 3, 4). При достаточно высоких дозах γ -облучения начинаются процессы образования центров AsO_2^{2-} .

Облучение протонами, несмотря на высокую энергию частиц, приводит к образованию только одного типа центров – радикала AsO_4^{4-} . Количество радикалов имеет тот же порядок величины, как и в случае облучения электронами, нейтронами и γ -квантами и монотонно увеличивается с ростом дозы облучения (рис. 5).

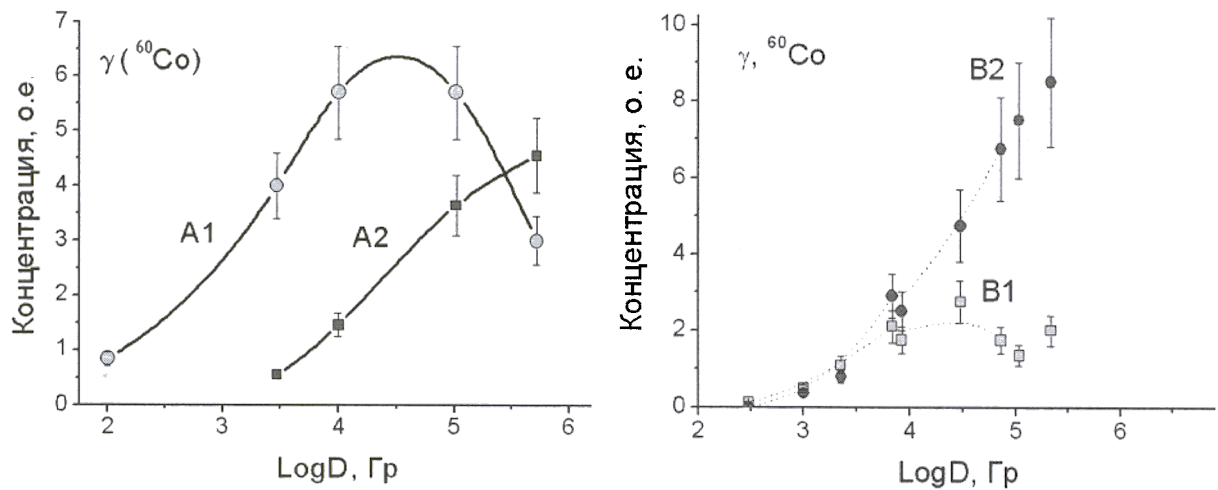


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} (слева) и радиационных центров O^- (В1, В2) (справа) в зависимости от дозы γ -облучения.

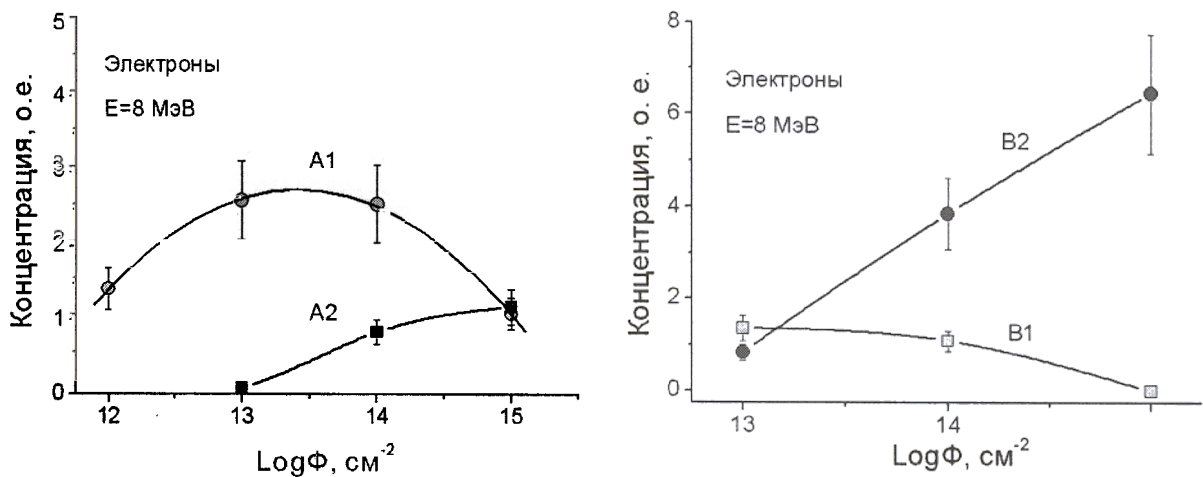


Рис. 3. Изменение концентрации радикалов AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} (слева) и радиационных центров O^- (В1, В2) (справа) в зависимости от флюенса (Φ) электронов.

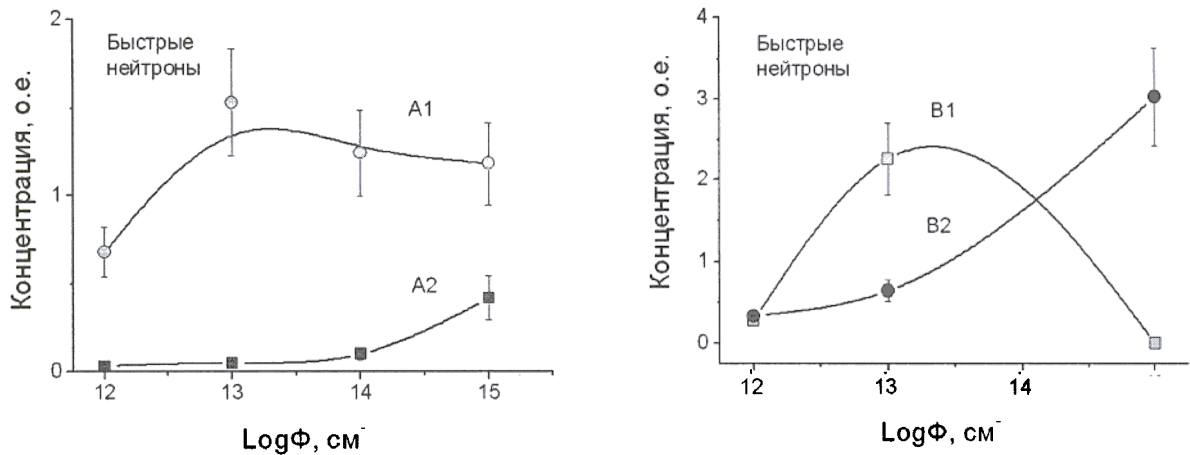


Рис. 4. Изменение концентрации радикалов AsO_4^{4-} , AsO_3^{2-} (слева) и радиационных центров O^- (B1, B2) (справа) в зависимости от флюенса (Φ) нейтронов.

Величина дозы, при которой образуется максимальное количество центров, для каждого из типов радиационных дефектов растет с увеличением количества примеси мышьяка в кристаллах. При этом в

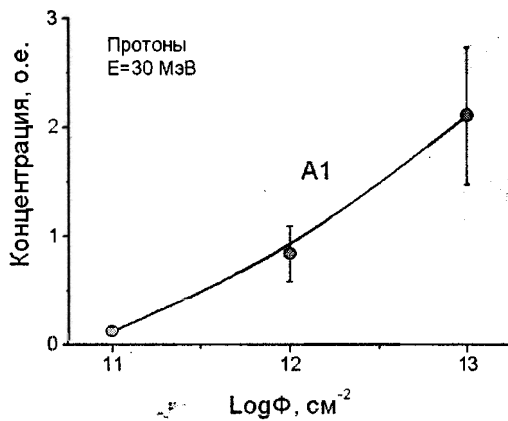


Рис. 5. Изменение концентрации радикалов AsO_4^{4-} в зависимости от флюенса (Φ) протонов.

кристаллах, содержащих большее количество мышьяка, образуется и большее число радикалов. В исследованных образцах KDP с наибольшим количеством примеси мышьяка максимум концентрации центров A1 достигался при дозе γ -облучения $D \approx 3 \cdot 10^4$ Гр, флюенсах электронов и нейтронов $\Phi \approx 3 \cdot 10^{13}$ и $\Phi \approx (1 \div 3) \cdot 10^{13}$ см⁻², соответственно. При протонном облучении максимальное число радикалов образуется при флюенсе $\Phi > 10^{13}$ см⁻².

Общей для всех видов облучения характерной особенностью радиационного дефектообразования является формирование центров A1. Известно [12, 13], что свободный радикал AsO_4^{4-} образуется в KDP путем захвата электрона радикалом-ионом AsO_4^{3-} , протекающего по схеме: $AsO_4^{3-} + e^- \rightarrow AsO_4^{4-}$. Происхождение захватываемого электрона при различных видах ионизирующего облучения может быть различным. Поскольку спектр излучения ртутной

лампы находится в полосе прозрачности KDP, то образование в решетке кристалла электрона при УФ облучении, по-видимому, связано с ионизацией некоторых ростовых микродефектов. Концентрация примесных дефектов в номинально чистых кристаллах очень незначительная, о чем свидетельствуют приведенные выше результаты химического анализа образцов. Поэтому концентрация радиационных центров AsO_4^{4-} в кристаллах дигидрофосфата калия после УФ облучения довольно низкая.

Наибольшее число радикалов AsO_4^{4-} образуется при электронном, нейтронном и γ -облучении. Это связано с тем, что электроны, нейтроны и γ -кванты легко проникают в кристалл. При этом в решетке образуется большое количество вторичных электронов, которые могут быть захвачены примесным центром AsO_4^{3-} .

Протоны являются заряженными частицами, имеющими массу покоя. Они быстро теряют энергию при вхождении в кристаллическую структуру. Наиболее сильные разрушения при данном виде облучения происходят в приповерхностном слое кристалла [14, 18]. Образующиеся вторичные электроны могут достаточно глубоко проникать в решетку кристалла и захватываться примесными центрами AsO_4^{3-} . Поэтому концентрация свободных радикалов AsO_4^{4-} при облучении кристалла протонами имеет тот же порядок величины, как и в случае более проникающих видов облучения. В то же время, общее количество радиационных парамагнитных центров при протонном облучении меньше, чем в случае γ -, электронного и нейтронного видов ионизирующего облучения.

Исследование дозовых зависимостей интенсивностей линий ЭПР, принадлежащих различным радиационным центрам, показывает, что при электронном, нейтронном (реакторном) и γ -облучении в кристаллах KDP, содержащих примесь мышьяка, происходят процессы трансформации примесных дефектов $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{4-} \rightarrow \text{AsO}_3^{2-} \rightarrow \text{AsO}_2^{2-}$. Отсутствие при облучении протонами трансформированных свободных радикалов AsO_3^{2-} и AsO_2^{2-} и более низкая концентрация этих центров при облучении нейтронами, чем при облучении γ -квантами и электронами, а также образование радикала AsO_3^{2-} при УФ облучении (энергия кванта меньше ширины запрещенной зоны кристалла) позволяют предположить, что трансформация центров в большей степени связана с распадом электронных возбуждений, чем с процессами смещения атомов, протекающими по ударному механизму.

На рис. 2-4 можно заметить сходство в поведении дозовых зависимостей концентрации центров A1 и B1, а также A2 и B2. Этот результат указывает на взаимосвязь процессов образования соответствующих примесных и собственных радиационных центров при γ -, электронном и нейтронном видах ионизирующего облучения.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования определены типы радиационных парамагнитных центров, образующихся в кристаллах KDP, при ультрафиолетовом, γ -, электронном, нейтронном и протонном видах облучения.

Установлено, что в кристаллах KDP не образуется специфических для конкретного вида облучения радиационных парамагнитных центров. В то же время при используемых в работе видах облучения наблюдаются различия в количестве типов центров и их концентрации.

Получены зависимости относительной концентрации радиационных парамагнитных центров от дозы облучения. Поведение дозовых зависимостей при γ -, электронном и нейтронном видах облучения можно объяснить процессами радиационно-индуцированной трансформации свободных радикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пузиков В. М., Сало В. И., Колыбаева М. И., Пritула И. М., Мирнова О. М., Ткаченко В. Ф., Велихов Ю. Н. Монокристаллы KDP/DKDP для мощных лазеров. Выращивание, свойства, применение. Харьков. «Ин-т монокристаллов». 2004. 336 с.
- Воронов А. П., Сало В. И., Пузиков В. М., Ткаченко В. Ф., Выдай Ю. Т. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 739-744; Voronov A. P., Salo V. I., Puzikov V. M., Tkachenko V. F. and Vydaĭ Yu. T. // Crystallography Reports. 2006. Vol. 51. No 4. P. 696-701.
- Jeffers F., Wigen P. E. and Coven J. A. // Bull. Am. Phys. Soc. 1961. Vol. 6. P. 118.
- Dalal N. S., Herak J. N., McDowell C. A. // Chem. Phys. Lett. 1976. Vol. 40. No 1. P. 5-8.
- Шульга В. М., Левченко А. Н., Кобылжа Т. А. // Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюз. конф., 22-24 июня 1988 г. Казань, 1988. Ч. 2. С. 120.
- Levchenko A. N., Pritula I. M., Shulga V. M., Nikolov O. T., Velikhov Yu. N., Kostyuk V. V. // Proc. of 1st Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL'2003). Alushta, Ukraine, September 16-20, 2003. P. 178-180. Garcés N. Y., Stevens R. T., Halliburton L. E., Demos S. G., Radousky H. B., Zaitseva N. P. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 47-52.
- Левченко А. Н., Шульга В. М., Пritула И. М., Велихов Ю. Н., Николов О. Т. // Вісник Харківського національного ун-ту ім. В. Н. Каразіна 2004. № 646: Радіофізика та електроніка. Випуск 2'. 2004. С. 67-71
- Шульга В. М., Левченко О. М. // Укр. фіз. журн. 1992. Т. 37. № 7. С. 1067-1070.
- Shulga V. M., Levchenko A. N. // Magnetic Resonance and Related Phenomena: Extended abstracts of the 27th Congress Ampere, Kazan, 21-28 aug. 1994. Kazan. 1994. Vol. 1. P. 515-516
- Gaillard J., Constantinescu, O. Lamotte B. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. P. 5447-5452.
- Dalal N. S., McDowell C. A., Srinivasan R. // Chem. Phys. Lett. 1969. Vol. 4. P. 97-100.
- Dalal N. S., Disckinon J. R., McDowell C. A. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. P. 4254-4265.
- Азаров В. В., Данилейко Ю. К., Забродский Ю. Р. и др. М. 1985. 31 с. (Препр. 115/АН СССР. Ин-т общ. Физики. Лаб. физики взаимодействия когерентных излучений с веществом).
- Пирогова Г. Н., Воронин Ю. В., Крицкая В. Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1986. Т. 20. №1. С. 115-119.
- Алфимова Л. Д., Велихов Ю. Н., Демирская О. В. // Высокочистые вещества. 1991. №5. С. 153-156.
- Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практическое приложение метода ЭПР. М. Мир, 1975. 548 с.
- Вахидов Ш. А., Ибрагимов Ж. Д., Нуритдинов И., Хатамов К. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 288. №2. С. 348-350.

Автор выражает благодарность академику НАН Украины профессору Шульге В. М. за критические замечания и сотрудникам «Института монокристаллов» за предоставленные образцы кристаллов и их облучение частицами высокой энергии.