

УДК 548:539.12.04

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ *L*-ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ DKDP ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ

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 26 апреля 2010 г.

Исследована зависимость удельной электропроводности монокристаллов KD_2PO_4 (DKDP) от дозы γ -облучения. Установлено, что в интервале доз $3.0 \times 10^2 \div 2.8 \times 10^4$ Гр происходит экспоненциальное уменьшение электропроводности. Температурные зависимости электропроводности подчиняются экспоненциальному закону. Определены значения предэкспоненциального фактора и энергии активации электропроводности для кристаллов, облучённых различными дозами. Анализ дозовых и температурных зависимостей показывает, что радиационно-индуцированное уменьшение величины электропроводности связано с уменьшением концентрации *L*-дефектов в кристаллах. Изменение концентрации происходит в соответствии с законом кинетики первого порядка. Обсуждаются возможные механизмы изменения концентрации *L*-дефектов при γ -облучении кристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монокристаллы DKDP, удельная электропроводность, концентрация *L*-дефектов, γ -облучение, кинетика первого порядка.

Досліджено залежність питомої електропровідності монокристалів KD_2PO_4 (DKDP) від дози γ -опромінення. Встановлено, що в інтервалі доз $3.0 \times 10^2 \div 2.8 \times 10^4$ Гр відбувається експоненційне зменшення електропровідності. Температурні залежності електропровідності підпорядковуються експоненційному закону. Визначено значення експоненційного фактора і енергії активації електропровідності для кристалів, які були опромінені різними дозами. Аналіз дозових і температурних залежностей показує, що радіаційно-індуковане зменшення величини електропровідності пов'язано зі зменшенням концентрації *L*-дефектів в кристалах. Зміння концентрації відбувається відповідно до закону кінетики першого порядку. Обговорюються можливі механізми зміння концентрації *L*-дефектів при γ -опроміненні кристалів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: монокристали DKDP, питома електропровідність, концентрація *L*-дефектів, γ -опромінення, кінетика першого порядку.

The dependence of electrical dc conductivity of KD_2PO_4 (DKDP) single crystals on the dose of γ -irradiation is investigated. The conductivity is found to decrease exponentially in a dosage range of $3.0 \times 10^2 \div 2.8 \times 10^4$ Gy. The temperature dependences of the conductivity are described by the exponential law. The pre-exponential factor and activation energy values of conductivity are determined for the crystals irradiated with various doses. Analysis of the dose and temperature dependences shows that the radiation-induced decrease of the conductivity is associated with the decrease of *L*-defect concentration in the crystal. The concentration changes in accordance with the law of first order kinetics. Possible mechanisms of the *L*-defect concentration changes under γ -irradiation of crystals are discussed.

KEYWORDS: DKDP single crystals, dc electrical conductivity, concentration of *L*-defects, γ -irradiation, first order kinetics.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы дидейтерофосфата калия (KD_2PO_4 , DKDP) широко применяются в лазерной технике в качестве элементов электрооптических затворов, модуляторов, дефлекторов [1]. Кристаллы, используемые в указанных электрооптических приборах, должны обладать достаточно высоким омическим сопротивлением. Поэтому электропроводность является важной характеристикой кристаллов дидейтерофосфата калия. На величину электропроводности оказывают влияние ростовые и радиационные дефекты [2, 3, 4]. Ростовые дефекты образуются в процессе роста кристаллов. Формирование радиационных дефектов происходит при воздействии на кристаллы электромагнитных излучений с высокой энергией кванта. Исследование влияния различных видов излучений на электропроводность DKDP является важным как для нахождения путей улучшения электрофизических характеристик кристаллов, так и для изучения механизмов образования радиационных дефектов.

Кристаллическая структура KD_2PO_4 состоит из катионов K^+ и анионов $D_2PO_4^-$. Фосфат-ионы PO_4^{3-} соединены между собой связями $O-D \cdots O$. При температуре $T > T_c = -50$ °C кристаллы находятся в параэлектрической фазе и имеют тетрагональную симметрию $I\bar{4}2d$ [5]. Кристаллы DKDP являются изоморфными кристаллам дигидрофосфата калия (KDP , KH_2PO_4). Структура кристаллической решётки, типы дефектов и процессы их образования в указанных кристаллах имеют много общего. Поскольку

кристаллы DKDP являются менее исследованными, чем KDP, в данной работе применялись методы, используемые для описания процессов переноса заряда в KDP.

Электропроводность σ в кристаллах типа KDP обусловлена миграцией дейтеронов D^+ , протонов H^+ дейтеронных V_{D^+} и протонных V_{H^+} вакансий (L-дефектов) [6-10]. В DKDP в области температур $T = -25 \div 102$ °C она описывается уравнением [6]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации электропроводности, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. При наличии нескольких механизмов электропроводности в правой части выражения (1) может быть несколько составляющих [6, 7], имеющих соответствующие для каждого из механизмов значения σ_0 и E_a .

В указанных выше работах было обнаружено изменение величины электропроводности при ионизирующем облучении кристаллов. Однако для установления конкретных механизмов влияния облучений на электропроводность необходимо тщательное исследование дозовых и температурных зависимостей, а также исследование изменения концентрации дефектов, влияющих на электропроводность, под воздействием облучений.

Целью данной работы является исследование кинетики индуцируемых γ -излучением изменений концентрации дефектов, ответственных за электропроводность монокристаллов дидейтерофосфата калия, и определение параметров электропроводности σ_0 и E_a облучённых кристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые образцы кристаллов выращивались методом рециркуляции растворителя со скоростью 1–3 мм/сутки, степень дейтерирования составляла не менее 94.5%, содержание примесей Fe, Mg, Si, Al, Cr в одном из исследуемых образцов составляло, соответственно, $5 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1.5 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-5}$, а Pb, Sr, Sn, Ni, Co, Mo не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Концентрация примесных ионов мышьяка в кристаллах дигидрофосфата а, следовательно, и в выращенных из аналогичного сырья кристаллах дидейтерофосфата калия по данным ЭПР исследований [11] составляет не менее $10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³. По данным работы [12] количество примеси ⁷⁵As в растворах дигидрофосфата калия составляло $10^{-4} \div 10^{-3}$ мас. %.

В качестве источника γ -квантов был использован радиоактивный изотоп ⁶⁰Co. Дозы облучения изменялись в интервале $10^2 \div 1.5 \cdot 10^7$ Гр.

Измерения электропроводности проводилось при величинах напряжённости электрического поля $E = 100 \div 180$ В/см, где вольтамперная характеристика кристалла, как будет показано ниже, является достаточно линейной.

Для получения сведений о механизме электропроводности проводилось исследование температурных зависимостей электропроводности, по которым с помощью метода минимальных квадратов определялись значения σ_0 и E_a . Температурные зависимости электропроводности измерялись в интервале температур $15 \div 60$ °C с помощью тераомметра «Е6-13А» (погрешность прибора $\pm 4\%$). Для получения необходимой температуры использовался термостат с электронагревателем типа 2В-151, в который помещались исследуемые образцы кристаллов. Температура измерялась с помощью дифференциальной медно-константановой термопары. Один (холодный) спай термопары помещался в термостат с температурой 0 °C, а второй спай находился в механическом контакте через тонкую пластинку слюды с исследуемым образцом. Измерения электропроводности проводились по стандартной методике с использованием двухэлектродной схемы. Для измерений использовались образцы кристаллов, имеющих форму параллелепипеда. Две противоположные грани образцов покрывались слоями графита, создающими омические контакты с исследуемым кристаллом и служившими в качестве электродов. Сопротивление образцов R измерялось вдоль $a(b)$ оси кристалла при напряжении 100 В.

Удельная электропроводность кристаллов определялась с помощью выражения:

$$\sigma = R^{-1} \cdot H \cdot S^{-1} \quad (2)$$

где R – сопротивление образца, H – толщина образца, S – площадь покрытых графитом граней образца: $S = A \times B$, где A и B – размеры образца.

Заданная температура во время измерений устанавливалась с точностью ± 0.5 °C. Это приводит к погрешности определения удельной электропроводности кристаллов до $\pm 5.7\%$ при энергиях активации электропроводности $E_a \leq 0.8$ эВ. Среднеквадратичная погрешность измерений электропроводности, включающая погрешности измерений размеров образцов ($\pm 1.6\%$), их сопротивлений и температуры не превышала $\pm 7\%$.

Измерение зависимости электропроводности от дозы γ -облучения (дозовой зависимости) проводилось с использованием трехэлектродной схемы (рис.1) вдоль оси c кристалла при температуре $T=25\pm 0.6$ °С. Для измерений применялись электроды из токопроводящей резины. Величина напряжения источника питания составляла $E = 50$ В, а величина измерительного резистора $R_0 = 10^8$ Ом. Напряжение на измерительном резисторе измерялось с помощью электрометрического вольтметра постоянного тока ВК2-16 (погрешность вольтметра и погрешность определения тока по падению напряжения на измерительном резисторе данного прибора равны, соответственно, $\pm 1.5\%$ и $\pm 10\%$). В качестве источника напряжения использовался стабилизированный источник питания ТЕС20.

Сопротивление образца кристалла R определялось по формуле:

$$R = R_0 \cdot (E \cdot U^{-1} - 1), \quad (3)$$

где E – напряжение источника питания, R_0 – величина сопротивления измерительного резистора, U – падение напряжения на измерительном резисторе.

Удельная электропроводность рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = 4 \cdot H \cdot \pi^{-1} \cdot d_0^{-2} \cdot R^{-1}, \quad (4)$$

где H – толщина образца, $d_0 = (d_1 + d_2)/2$, d_1 – диаметр измерительного электрода, d_2 – внутренний диаметр охранного электрода. Для измерения электропроводности использовались электроды диаметром $d_1 = 1.4$, $d_2 = 1.6$ см, толщина образца составляла $H = 0.278$ см.

Нестабильность температуры при измерении сопротивления ± 0.6 °С при энергии активации электропроводности $E_a = 0.5 \div 0.8$ эВ приводит к погрешности измерений электропроводности $\pm 4.0 \div 6.5\%$. С учётом погрешности определения температуры, размеров и сопротивления образца среднеквадратичная погрешность измерений электропроводности не превышала 11%.

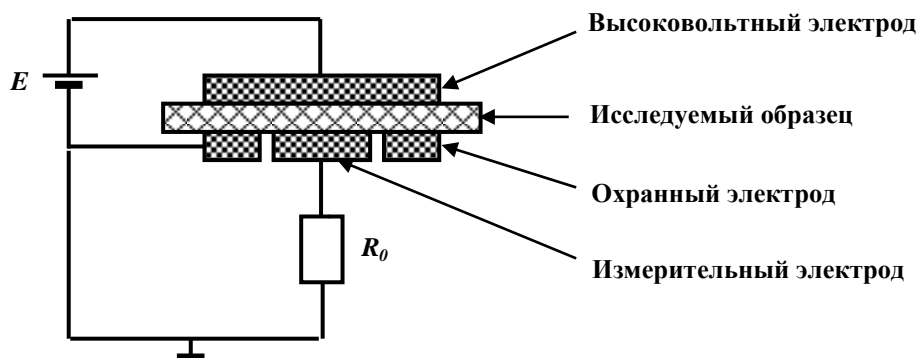


Рис. 1. Трёхэлектродная схема измерения электропроводности кристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольт-амперные характеристики монокристаллов дидейтерофосфата калия. Перед измерением дозовых и температурных зависимостей было проведено исследование вольт-амперных характеристик кристаллов. До облучения и после облучения в интервале доз $3.0 \cdot 10^2 \div 2.8 \cdot 10^4$ Гр вольт-амперные характеристики кристаллов оказались близкими к линейным (рис. 2). Это свидетельствует об омичности контактов и даёт возможность сравнивать результаты измерений электропроводности, полученные при различных прикладываемых электрических напряжениях и толщине исследуемого образца.

Температурные зависимости электропроводности монокристаллов дидейтерофосфата калия. В ряде случаев определение параметров электропроводностей σ_0 и E_a , полученных из анализа температурных зависимостей, позволяет определить конкретные механизмы переноса заряда. В работе [8] показано, что в кристаллах KDP и DKDP $E_{a1} \approx 0.52-0.58$ эВ обычно характерна для процессов миграции протонных и дейтеронных вакансий (L -дефектов), а $E_{a2} > E_{a1}$, $E_{a2} \approx 0.78-1.00$ эВ обычно связана с процессом образования и миграции собственных дефектов в кристалле. В то же время авторы работы [10]

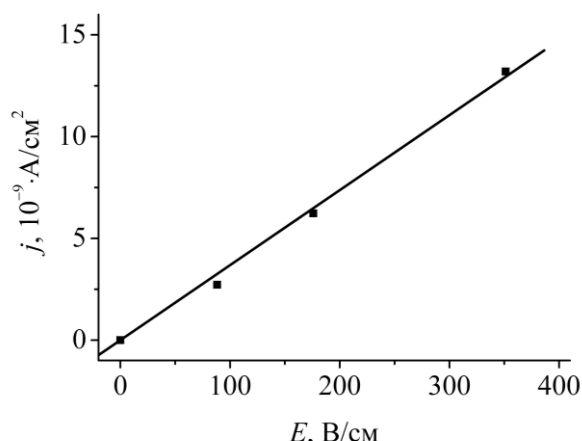


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика монокристалла дидейтерофосфата калия, измеренная после γ -облучения дозой $D = 2.8 \cdot 10^4$ Гр при температуре 25 °С вдоль оси с кристалла; при измерениях применялась трёхэлектродная схема с использованием электродов из токопроводящей резины.

показывают, что при расстехиометрии высокое значение E_a в KDP может быть связано также с миграцией избыточных протонов по междоузлиям. По мнению авторов указанной работы, кристаллы с большей энергией активации являются более совершенными, поскольку высокая E_a свидетельствует в пользу преобладания в кристалле собственного механизма проводимости, для которого $E_a > 0.7$ эВ.

Полученные в данной работе температурные зависимости электропроводности σ_{\perp} облученных образцов кристаллов (рис. 3) представляют собой прямую линию в аррениусовских координатах ($1/T, \lg \sigma_0$). Это указывает на то, что изменение электропроводности кристаллов в зависимости от температуры происходит в соответствии с выражением (1). Значения σ_0 и E_a можно вычислить по наклону кривой к оси абсцисс и отрезку, отсекаемому этой кривой на оси ординат. Результаты вычисления параметров электропроводности кристаллов дидейтерофосфата калия приведены в таблице 1, в которой для сравнения также приведены результаты работ других авторов. Как следует из таблицы, в результате облучения кристаллов параметры электропроводности изменяются в довольно широком интервале значений: $E_a = 0.534 \pm 0.785$ эВ, $\lg \sigma_0 = -0.79 \pm 2.87$ См/см.

Исследования, проведенные в данной работе, показывают, что величина электропроводности в кристаллах типа KDP определяется выражением [7]:

$$\sigma = \sigma_{01} \cdot \exp(-E_{a1}/kT) + \sigma_{02} \cdot \exp(-E_{a2}/kT), \tag{5}$$

где σ_{01}, σ_{02} – предэкспоненциальные факторы, а E_{a1}, E_{a2} – энергии активации соответствующие различным механизмам электропроводности. Первый член выражения (1) представляет собой структурно-зависимую часть электропроводности (зависящую от дефектности структуры и связанную с миграцией L-дефектов), а второй отражает процессы формирования и миграции собственных и, возможно, некоторых типов примесных дефектов и связанную с ними электропроводность.

Для исследованных в данной работе необлученных кристаллах дидейтерофосфата калия $E_{a1} \approx 0.53$ эВ. Это свидетельствует о том, что в необлученных кристаллах при температурах, близких к комнатной, доминирующим является механизм электропроводности, связанный с миграцией L-дефектов. В кристаллах, облученных большими дозами $D = 1.5 \cdot 10^7$ Гр, $E_{a2} = 0.785$ эВ. В этом случае возможным является собственный механизм электропроводности и механизм, связанный с миграцией дейтеронов по междоузлиям.

Дозовые зависимости электропроводности монокристаллов дидейтерофосфата калия. При исследовании влияния γ -облучения на удельную электропроводность σ_{\perp} вдоль кристаллографической оси $a(b)$ было обнаружено уменьшение электропроводности образца №4 (табл. 1) более чем в 3 раза (от $\sigma_{RT} = 1.2 \cdot 10^{-10}$ до $\sigma_{RT} = 3.4 \cdot 10^{-11}$ См/см) после облучения дозой $2.3 \cdot 10^4$ Гр. Значение удельной электропроводности σ_{\perp} аналогичного образца №5 после облучения очень высокой дозой $1.5 \cdot 10^7$ Гр уменьшилось до $\sigma_{RT} = 2.4 \cdot 10^{-11}$.

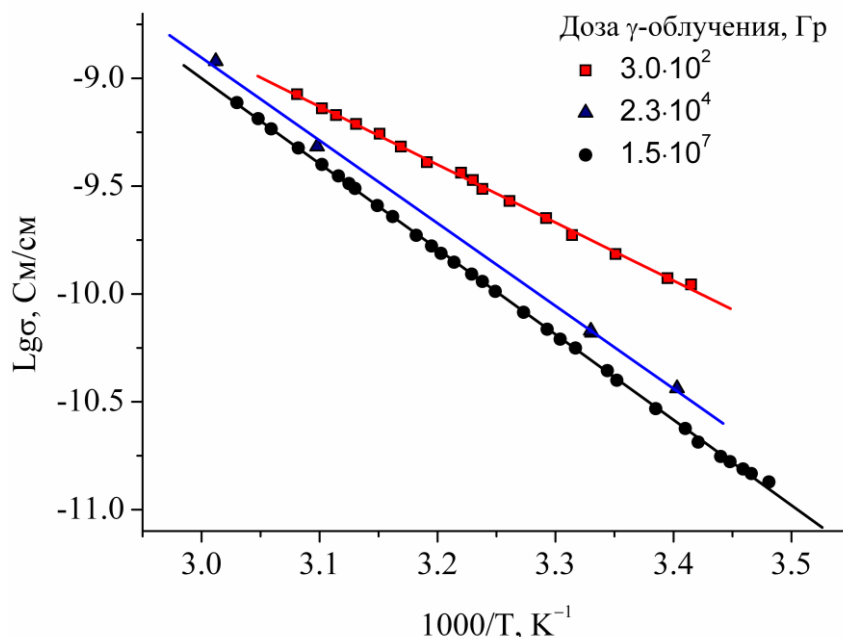


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности облучённых монокристаллов дидейтерофосфата калия.

Таблица 1. Параметры электропроводности монокристаллов дидейтерофосфата калия*.

№ образца	Кристалл	Доза, Гр	E_a , эВ	$\lg \sigma_0$, См/см	σ_{RT} , См/см	σ_{25} , См/см	Примечание
1	DKDP (90% deuterated)	0	0.53±0.01	–	–	–	[6] σ_{\perp} $T < 102$ °C
2	DKDP:0.54% DSO ₄ ⁻	0	–	–	–	6.3·10 ⁻⁹	[6]
3	DKDP	0	0.582±0.020	-0.102	7.8·10 ⁻¹¹	1.2·10 ⁻¹⁰	[9] σ_{\parallel}
4	DKDP (Размеры, см: A=1.01, B=2.13, H=1.45)	3.0·10 ²	0.534±0.006	-0.79±0.10	1.1·10 ⁻¹⁰	1.5·10 ⁻¹⁰	σ_{\perp} $T=20-52$ °C n=16
		2.3·10 ⁴	0.76±0.02	2.6±0.3	3.4·10 ⁻¹¹	5.7·10 ⁻¹¹	σ_{\perp} $T=21-59$ °C n=5
5	DKDP (Размеры, см: A=1.62, B=0.95, H=0.95)	1.5·10 ⁷	0.785±0.002	2.87±0.04	2.4·10 ⁻¹¹	4.0·10 ⁻¹¹	σ_{\perp} $T=14-57$ °C n=31

* Измерения электропроводности проводились по двухэлектродной схеме; используемые значения констант: 1 эВ = 1.6022·10⁻¹⁹ Дж; $k = 1.3807$ Дж·К⁻¹; для исследованных в данной работе образцов №4 и №5 в таблице приведена среднеквадратичная погрешность величин $\lg \sigma_0$ и E_a .

Принятые обозначения: σ_{RT} и σ_{25} – удельная электропроводность кристалла, соответственно, при температуре 20 и 25 °C, вычисленная с помощью выражения (1) при значениях величин E_a и σ_0 , представленных в таблице; σ_{\parallel} и σ_{\perp} – значение электропроводности вдоль и перпендикулярно оси c кристалла, соответственно; n – число экспериментальных точек в температурной зависимости электропроводности.

Зависимость электропроводности монокристаллов DKDP $\sigma_{||}$, измеряемой вдоль кристаллографической оси c , от дозы γ -облучения представлена на рис. 4. Как следует из рисунка, уже при сравнительно малых дозах ($D \sim 10^4$ Гр) происходит существенное изменение величины электропроводности. Так, поле γ -облучения дозой $2.8 \cdot 10^4$ Гр электропроводность $\sigma_{||}$ уменьшается в 5.4 раза.

Таким образом, с помощью γ -облучения можно уменьшить каждую из составляющих электропроводности дидейтерофосфата калия $\sigma_{||}$ и σ_{\perp} приблизительно в 5 раз.

Наблюдаемое значительное изменение электропроводности происходит вблизи комнатной температуры, где величины σ_0 и E_a являются чувствительными к дефектности структуры и в области доз γ -облучения, где кристаллическая решетка DKDP устойчива к действию радиации [13]. Это позволяет предположить, что наблюдаемые эффекты в основном определяются процессами видоизменения структуры имеющихся в кристаллах ростовых дефектов.

Из рис. 4 следует, что имеются две составляющие электропроводности, одна из которых существенно зависит от дозы облучения. Анализ дозовых зависимостей электропроводности показывает, что они могут быть представлены в виде:

$$\sigma(D) = \sigma_1(D) + \sigma_2 = \sigma_{10} \cdot \exp(-D/D_0) + \sigma_2, \tag{6}$$

где σ_1 и $\sigma_2 \approx \text{const}$ – две составляющие электропроводности, соответственно, с низким ($E_a \sim 0.5$ эВ) и высоким ($E_a \sim 0.8$ эВ) значением энергии активации; σ_{10} – постоянный множитель, представляющий собой удельную электропроводность σ_1 необлученного кристалла, D – доза γ -облучения, D_0 – постоянная величина, имеющая размерность Гр и численно равная дозе γ -облучения, при которой составляющая электропроводности σ_2 , уменьшается в e раз. Для исследуемого кристалла $\sigma_{10} = (10.6 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ См/см, $\sigma_2 = (2.2 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ См/см, $D_0 = (2.01 \pm 0.20) \times 10^3$ Гр.

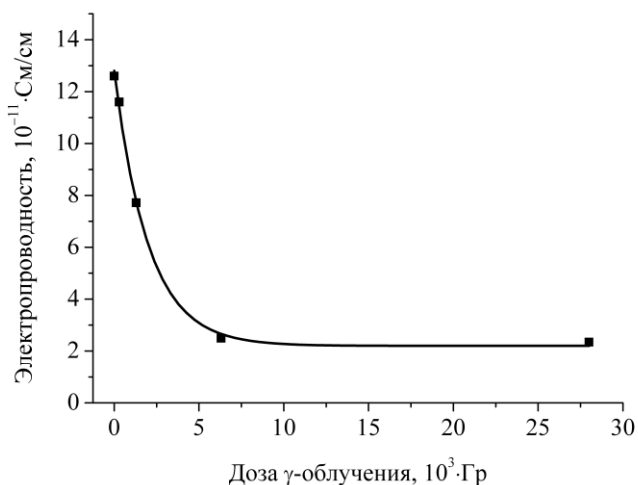


Рис. 4. Изменение удельной электропроводности монокристаллов дидейтерофосфата калия в зависимости от дозы γ -облучения. Измерения электропроводности ($\sigma_{||}$) проводились вдоль оси c кристалла при температуре 25 °С.

Стабильность изменений электропроводности кристаллов дидейтерофосфата калия, вызванных действием радиации. Эффект уменьшения электропроводности монокристаллов после γ -облучения является достаточно устойчивым. При облучении кристалла дозой $D \approx 2.1 \cdot 10^3$ Гр наблюдалось уменьшение его электропроводности в 1.9 раз, а последующая выдержка при температуре 115 ± 5 °С в течение четырёх часов приводила к увеличению электропроводности не более, чем на 25%. При хранении образцов, облучённых дозой $D \approx 2.8 \cdot 10^4$ Гр, при температуре 25 ± 5 °С в течение 10 месяцев их электропроводность оставалась в 2.1 раза меньше, чем необлучённых и незначительно (не более, чем на 20%) изменилась при дальнейшем хранении образцов в течение 2 лет и 8 месяцев.

Известно, что дозы γ -облучения $D \sim 10^4$ Гр приводят к трансформации дефектов [11], но не оказывают существенного влияния на совершенство кристаллической структуры DKDP [13]. Поэтому γ -облучение может быть использовано для уменьшения удельной электропроводности кристаллов.

Кинетика изменения концентрации *L*-дефектов в зависимости от дозы γ -облучения. Концентрацию *L*-дефектов в кристаллах KDP можно определить, используя результаты работ [6, 7]. Из указанных работ известно, что концентрация *L*-дефектов изменяется пропорционально концентрации вводимой примеси HSO_4^- [7]. Это связано с тем, что один сульфат-ион HSO_4^- (DSO_4^-), замещающий фосфат-ион H_2PO_4^- (D_2PO_4^-), создаёт в кристаллах типа KDP одну протонную (дейтеронную) вакансию (*L*-дефект). Зная концентрацию вводимых в кристалл сульфат-ионов, можно определить подвижность *L*-дефектов из выражения:

$$\sigma_L = N_L \cdot q \cdot \mu_L, \quad (7)$$

где σ_L – проводимость, обусловленная наличием *L*-дефектов, N_L – количество дефектов в см^3 , q – величина заряда, μ_L – подвижность *L*-дефектов.

Зная подвижность протонных вакансий и, используя выражение (7), можно определить концентрацию *L*-дефектов в кристаллах без специально вводимых примесей. При температуре 25 °С электропроводность кристалла DKDP:0.54% DSO_4^- $\sigma_{25} = 6.3 \cdot 10^{-9}$ См/см [6] (табл. 1). Рассчитанная в данной работе для этого случая подвижность *L*-дефектов равна $\mu = 7.1 \times 10^{-10}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Значение энергии активации в исследуемых в данной работе необлучённых кристаллах, для которых $\sigma_1(0) \gg \sigma_2$, $E_a = 0.53$ эВ. Это свидетельствует о том, что электропроводность $\sigma_1(D)$ в выражении (6) связана с миграцией *L*-дефектов. Поэтому зависимость концентрации *L*-дефектов от дозы γ -облучения $N_L(D)$ будет иметь вид, показанный на рис. 5.

$$N_L(D) = N_{L0} \cdot \exp(-D/D_0), \quad (8)$$

где N_{L0} – концентрация *L*-дефектов в необлучённых кристаллах; D – доза γ -облучения, D_0 – постоянная величина, численно равная дозе γ -облучения, при которой $N_L(D)$ уменьшается в e раз. Для исследуемого кристалла $N_{L0} = 9.3 \times 10^{17}$ см^{-3} , $D_0 = (2.01 \pm 0.20) \times 10^3$ Гр.

Концентрацию *L*-дефектов N_{L0} можно также определить с помощью выражений [14]:

$$\rho_0 = h \cdot q^{-2} \cdot \delta^{-2} \cdot N_{L0}, \quad (9)$$

где $\rho_0 = 1/\sigma_0$, σ_0 – предэкспоненциальный множитель в выражении (1), h – постоянная Планка, q – величина заряда, δ – расстояние между двумя устойчивыми положениями носителя заряда, $\delta \approx 4.6 \cdot 10^{-8}$ см [14].

Значение концентрации $N = 1.16 \times 10^{18}$ см^{-3} , определённое с помощью выражения (9) (которое учитывает суммарный вклад составляющих электропроводности σ_1 и σ_2) при $\lg \sigma_0 = -0.79$ См/см, достаточно хорошо совпадает со значением концентрации N_{L0} , полученным выше из выражения (7). Ещё более точное совпадение значений концентрации носителей заряда, определяемых различными способами, имеет место, если в выражении (7) подставить значение электропроводности необлучённого кристалла при 25 °С $\sigma_{25} = \sigma_1(0) + \sigma_2 = 1.26 \times 10^{-10}$ См/см. В этом случае рассчитанное с помощью выражения (7) значение суммарной концентрации носителей заряда $N = 1.11 \times 10^{18}$ см^{-3} .

Зависимость концентрации от дозы γ -облучения $N_L(D)$, как следует из выражения (8), является моноэкспоненциальной, что соответствует закону кинетики первого порядка. Это можно объяснить тем, что один из компонентов, участвующих в радиационно-химической реакции находится в избытке, т. е. его концентрация больше, чем N_{L0} .

В процессе ионизирующего облучения в кристаллах KDP образуется высокая концентрация вторичных электронов e^- , атомов H^0 ($\sim 10^{18}$ см^{-3}), радикалов $[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$ и $[\text{HPO}_4]^-$ ($\sim 10^{18}$ см^{-3}) [15]. Авторы [3] предполагают, что образование радикала $[\text{HPO}_4]^-$ сопровождается разрывом водородной связи. При этом захват протона H^+ приводит к формированию *D*-дефекта, влияющего на величину электропроводности. Аналогичные процессы происходят в кристаллах DKDP [16-19].

Возможные механизмы изменения электропроводности кристаллов дигидрофосфата калия при γ -облучении. Известно [16-19], что γ -облучение кристаллов приводит к двум процессам:



В бездефектных кристаллах свободный электрон e^- , атом дейтерия D^0 и радикалы $[\text{D}_2\text{PO}_4]^0$, $[\text{DPO}_4]^-$ являются нестабильными при комнатной температуре. Однако при наличии примесных ионов они могут принимать участие в процессах образования стабильных радиационных дефектов.

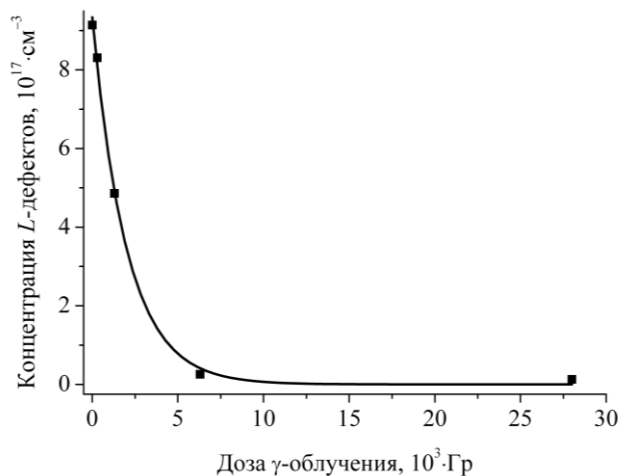


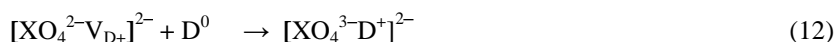
Рис. 5. Зависимость концентрации L-дефектов в кристаллах DKDP от дозы γ -облучения.

Ниже приводятся возможные радиационно-химические процессы, приводящие к уменьшению концентрации L-дефектов и, как следствие, к уменьшению электропроводности кристаллов.

Как было указано выше, химический анализ свидетельствует о существовании Fe, Al, Cr, As и других примесей в исследуемых кристаллах. Известно [17, 20], что многие ионы указанных примесей входят в структуру кристаллов типа KDP, занимая местоположения ионов K^+ и P^{5+} . При вхождении в кристаллическую решётку некоторых примесных ионов образуются протонные (дейтеронные вакансии). К примеру, если в процессе выращивания кристаллов ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} занимают местоположение K^+ , то образуются 2 протонные (или дейтеронные) вакансии V_{H^+} (V_{D^+}), необходимые для локальной компенсации заряда примесного иона. При вхождении ионов As^{5+} в местоположение P^{5+} протонные вакансии не образуются.

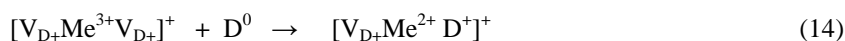
При γ -облучении кристаллов имеют место процессы трансформации имеющихся в кристаллах дефектов [11, 17, 21], вследствие которых их зарядовое состояние изменяется. К примеру, арсенат-ион AsO_4^{3-} , изоморфно замещающий фосфат-ион PO_4^{3-} в кристаллической решетке DKDP, вследствие захвата электрона превращается в парамагнитный центр AsO_4^{4-} , а ион Cr^{6+} превращается в Cr^{5+} .

Процесс исчезновения при γ -облучении дейтеронной вакансии V_{D^+} (L-дефекта), компенсирующей избыточный электрический заряд +1 примесного иона в анионной подрешётке кристалла, может происходить при взаимодействии дефекта с атомом дейтерия или при последовательном захвате электрона и дейтерона:



где D^0 – дейтерий, $[\text{XO}_4^{2-}\text{V}_{\text{D}^+}]^{2-}$ – примесной молекулярный ион, замещающий фосфат-ион PO_4^{3-} в кристаллических решетках KDP и DKDP, к примеру, FeO_4^{2-} [20], SO_4^{2-} [6, 7], CrO_4^{2-} [17], вблизи которого имеется дейтеронная (или протонная) вакансия V_{D^+} . Предположение о существовании вблизи CrO_4^{2-} дейтеронной вакансии следует из работы [22], в которой установлено, что введение в кристаллическую решётку KDP молекулярного иона CrO_4^{2-} приводит к увеличению электропроводности.

В том случае, если дейтеронные вакансии компенсируют избыточный заряд трёхвалентного примесного иона металла Me^{3+} в позиции катиона K^+ , изменение концентрации дейтеронных вакансий можно объяснить с помощью следующих процессов:



где $[\text{V}_{\text{D}^+}\text{Me}^{3+}\text{V}_{\text{D}^+}]^{3+}$ – дефект кристаллической структуры, состоящий из иона примесного химического элемента Me ($\text{Me} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) в местоположении катиона кристаллической решётки K^+ и имеющего электрический заряд +3, и двух дейтеронных вакансий V_{D^+} , компенсирующих его избыточный (+2) положительный заряд.

Некоторые радиационные дефекты, образующиеся путём захвата или потери электрона при облучении кристалла (например, радикал AsO_4^{4-}), стабилизируются при комнатной температуре без локальной компенсации заряда. Процессы их образования также могут оказывать влияние на электропроводность, так как захват или потеря электрона примесным ионом приводит к изменению зарядового состояния других ионов кристалла.

Радиационный парамагнитный центр DPO_4^- в (11) является нестабильным при комнатной температуре. Поэтому с его образованием не может быть связано наблюдаемое в данной работе изменение электропроводности. Однако при наличии примесей его исчезновение, по-видимому, может быть связано с формированием стабильных при комнатной температуре радиационных дефектов [2], которые могут оказывать влияние на электропроводность.

ВЫВОДЫ

Температурные зависимости электропроводности кристаллов дидейтерофосфата калия, облучённых γ -квантами, являются экспоненциальными. При облучении DKDP в интервале доз $3.0 \cdot 10^2 \div 1.5 \cdot 10^7$ Гр происходит возрастание энергии активации электропроводности от 0.53 эВ до 0.79 эВ, а логарифм предэкспоненциального множителя от -0.79 до 2.87.

В процессе облучения происходит изменение доминирующего механизма электропроводности. В необлученных и облученных малыми дозами (до $3.0 \cdot 10^3$ Гр) кристаллах доминирует примесный механизм, связанный с миграцией дейтеронных вакансий, а при высоких дозах возможным является собственный механизм, включающий термоактивационные процессы формирования и миграции дефектов и механизм, который связан с миграцией дейтронов по междоузлиям.

Облучение кристаллов DKDP γ -квантами ведет к экспоненциальному уменьшению их электропроводности. Установлено, что радиационно-стимулированное изменение концентрации L-дефектов соответствует закону кинетики первого порядка. Предложены возможные механизмы, объясняющих изменение концентрации L-дефектов и электропроводности кристаллов.

Вызванные γ -облучением изменения электропроводности кристаллов являются стабильными во времени. В связи с этим обработка кристаллов γ -излучением может быть использована для повышения их омического сопротивления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пузиков В. М., Сало В. И., Колыбаева М. И., Пригула И. М., Смирнова О. М., Ткаченко В. Ф., Велихов Ю. Н. Монокристаллы KDP/DKDP для мощных лазеров. Выращивание, свойства, применение. Харьков. «Ин-т монокристаллов». 2004. 336 с.
2. Dalal N. S., Herak J. N., McDowell C. A. // Chem. Phys. Lett. 1976. Vol. 40. No. 1. P. 5-8.
3. Diégues E., Cabrera J. M., Agulló Lopez F. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. No. 8. P. 3369-3374.
4. Levchenko A. N., Gavrik A. M., Pritula I. M., Velikhov Yu. N., Nikolov O. T. // Int. Conf. "Crystal Materials'2005" (ICCM'2005). Kharkov. Ukraine, May 30 – June 2. 2005. Abstracts book. 2005. P.179.
5. Nemes R.J., Tun Z., Kuhs W.F. // Ferroelectrics. 1987. Vol. 71. P. 125-141.
6. O'Keeffe M., Perrino C. T. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. Vol. 28. No. 6. P. 1086-1088.
7. O'Keeffe M., Perrino C. T. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. Vol. 28. P. 211-218.
8. Harris L. B., Vella G. J. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. No 10. P. 4550-4557.
9. Schmidt V. H., Uehling E. A. // Phys. Rev. 1962. Vol. 126. P. 447-457.
10. Yakushkin E. D., Efremova E. P., Baranov A. I. // Crystallography Reports. 2001. Vol. 46. No. 5. P. 830-834.
11. Шульга В. М., Левченко О. М. // Укр. фіз. журн. 1992. Т. 37. №7. С. 1067-1070.
12. Алфимова Л. Д., Велихов Ю. Н., Демирская О. В. // Высокочистые вещества. 1991. №5. С. 153-156.
13. Пешиков Е. В.. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент: ФАН, 1986. 140 с.
14. Алемайкин Ф. М., Ильина Г. И., Полозов Ю. М., Шикин А. М.. Электрические свойства твердых тел и фазовые превращения. Межвуз. тематич. сб. науч. работ. Саранск. Мордовский госуниверситет им. Н.П.Огарева. 1978. С. 11-17.
15. Setzler S. D., Stevens K. T., Halliburton L. E., Yan M., Zaitseva N. P., DeYorio J. J. // Phys. Rev. 1998. Vol. 57. No. 5. P. 2643-2646.
16. McMillan I. A., Clemens J. M. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. No. 8. P. 3627-3631.
17. Müller K. A.. // Ferroelectrics. 1987. Vol. 72. P. 273-304.
18. Chirlla M. M., Garses N. Y., Halliburton L. E., Yan M., Zaitseva N. P., DeYorio J. J., Catella G. C., Luken J. R. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 75. No. 11. P. 1503-1505.
19. Stevens K. T., Garses N. Y., Halliburton L. E., Demos S. G., Land T. A., Radousky H. B. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. No. 10. P. 6455-6462.
20. Garses N. Y., Stevens K. T., Halliburton L. E., Yan M., Zaitseva N. P., DeYorio J. J. // J. Crystal Growth. 2001. Vol. 225. P. 435-439.
21. Левченко О. М. Автореферат. дис...канд. фіз.-мат. наук. Харків, 1998. 17 с.
22. Chowdari B. V. R., Sechar R. J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. Vol. 54. P. 413-419.