

УДК 541.15 : 666.192

© 1991

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. И. Рябов, Н. С. Стельмах, Г. Н. Пирогова,
Ю. В. Воронин, Б. И. Захаркин

Исследована природа радиационных центров поглощения в нелинейных кристаллах KDP, DKDP и LiIO_3 в диапазоне температур 298—77 К. Полученные данные свидетельствуют об образовании в облученных γ -квантами при 77 К нелинейных кристаллах радиационных дефектов, нестабильных при комнатной температуре. В KDP и DKDP — это дырочные центры на мостиковом кислороде в структурной группировке PO_4 . С ними связана полоса поглощения 460 нм. В LiIO_3 при 77 К возникает дефект IO_3^- , дающий полосу поглощения 350 нм. При больших дозах облучения он трансформируется, захватывая электрон, в $\text{IO}_3^{\cdot-}$. Центр $\text{IO}_3^{\cdot-}$ стабилен и при комнатной температуре.

При воздействии ионизирующего излучения в спектрах нелинейных кристаллов KDP и DKDP появляются широкие полосы поглощения, вызывающие общий рост оптической плотности, причем основные изменения происходят в коротковолновой части спектра 230—350 нм [1-3]. Повышение температуры облучения снижает прирост оптической плотности, практически не сказываясь на спектральном распределении дополнительного поглощения [4]. Радиационно-оптические свойства нелинейных кристаллов при пониженных температурах облучения не изучались.

Цель и новизна настоящей работы состоит в исследовании природы радиационных центров поглощения в нелинейных кристаллах KDP, DKDP и iodata лития в температурном диапазоне 298—77 К.

Исследуемые образцы помещались в специально сконструированный сосуд Дьюара и облучались γ -квантами ^{60}Co мощностью дозы 3 Гр/с. Выходные окна сосуда Дьюара толщиной 2 мм были изготовлены из особо чистого кварцевого стекла КУ-1, устойчивого к воздействию ионизирующего излучения в исследуемом диапазоне доз. Оптическая плотность кристаллов измерялась на спектрофотометре типа Спекорд М-40 при температуре облучения.

Для кристаллов KDP и DKDP результаты исследований представлены на рис. 1, а, б. Видно, что характер изменений оптической плотности обоих кристаллов одинаков. После облучения при 298 К в спектре появляются две полосы 260—270 и 330 нм. Понижение температуры до 213 К лишь несколько увеличивает интенсивность этих полос. Следствием дальнейшего понижения температуры до 77 К являются значительный прирост оптической плотности, а также появление в их спектрах новой полосы поглощения с максимумом на длине волны 460 нм.

Аналогичные спектры поглощения кристалла iodata лития представлены на рис. 2. После γ -облучения при комнатной температуре в спектрах LiIO_3 отчетливо наблюдается лишь одна полоса поглощения 390 нм, которая проявляется при дозе 10^3 Гр [1]. Понижение температуры облучения до 77 К вызывает значительный прирост оптической плотности

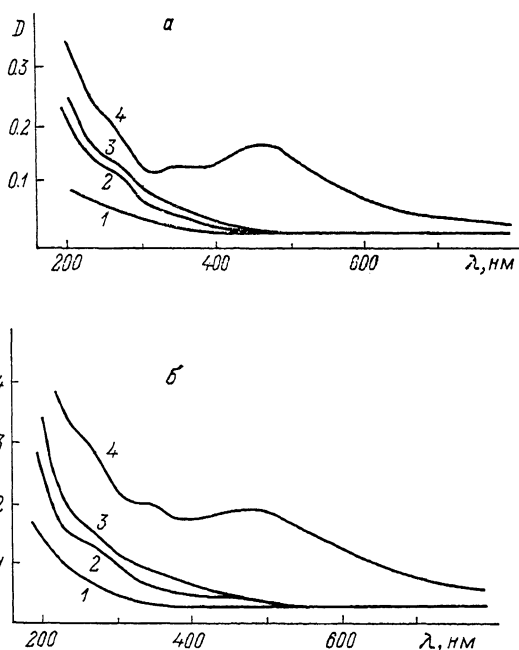
и трансформирует спектр наведенного поглощения. Доминирующей становится полоса 350 нм. Она четко вырисовывается начиная с дозы 10^3 Гр, и ее интенсивность монотонно увеличивается с ростом поглощенной дозы (рис. 3). Полоса 390 нм возникает при дозах $\geq 3 \cdot 10^4$ Гр.

Оптическая плотность кристалла иодата лития, облученного при 77 К и нагретого до 298 К (рис. 3, кривая 5), была практически такой же, как и после облучения той же дозой при комнатной температуре.

Представленные результаты свидетельствуют об образовании в облученных при 77 К кристаллах KDP, DKDP и LiIO_3 радиационных центров окраски, нестабильных при комнатной температуре.

Рис. 1. Спектры оптического поглощения KDP (а) и DKDP (б), облученных γ -квантами дозой 10^4 Гр при 298 (2), 213 (3), 77 К (4).

1 — необлученный образец.



Согласно [5, 6], в кристаллах KDP и DKDP, облученных γ -квантами при комнатной температуре, полоса 260—270 нм является доминирующей и обусловлена центром окраски, представляющим собой вакансию протона, связанную с примесным ионом Fe^{3+} , замещающим K^+ в матрице

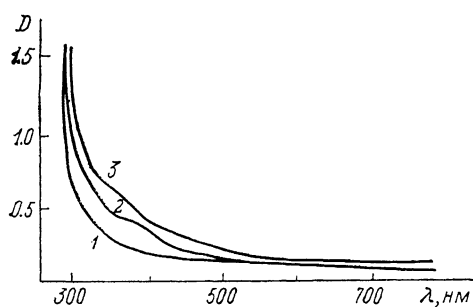


Рис. 2. Спектр оптического поглощения LiIO_3 , облученного γ -квантами дозой 10^4 Гр при 298 (2), 77 К (3).

1 — необлученный образец.

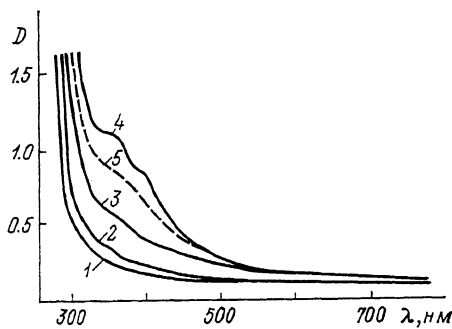


Рис. 3. Спектр оптического поглощения LiIO_3 , облученного γ -квантами дозой 10^3 (2), 10^4 (3), $3 \cdot 10^4$ (4) при 77 К.

1 — необлученный образец, 5 — условия 4 после нагрева до 298 К.

кристалла. Эти центры образуются при потере структурной группировкой H_2PO_4^- протона, ближайшего к примесному иону железа. Такие дефектные комплексы могут присутствовать как в исходном кристалле, о чем свидетельствует наличие в спектре полосы 260—270 нм, так и возникать в процессе облучения при радиолитическом разрыве водородных связей и изменении валентного состояния примесного железа [6, 7]. По всей вероятности, такова же природа центра окраски, вызывающего появление в спектрах KDP и DKDP полосы 260—270 нм при пониженных температурах облу-

чения. Различие состоит лишь в том, что часть образующихся дефектных комплексов не успевает стабилизироваться и при нагревании быстро разрушается. Об этом говорит частичный отжиг полосы поглощения 260—270 нм в образцах, облученных при пониженных температурах и нагретых до 298 К.

Новую полосу поглощения 460 нм можно отнести к дырочному центру окраски на немостиговом кислороде в структурной группировке PO_4 . Такие центры являются основными дефектами в γ -облученных при 77 К кристаллах KDP и DKDP. Как показали исследования радиационно-оптических свойств различных фосфатов и фосфатных стекол, дырочным центрам окраски на немостиговом кислороде в составе группировки PO_4 соответствуют полосы поглощения в области 450—520 нм [8—10]. Эти радикалы являются нестойкими и вследствие большой подвижности протонов быстро отжигаются уже при температурах >150 К.

Наблюдаемые закономерности изменения оптической плотности подата лития также свидетельствуют об образовании в них в процессе облучения нестабильных при комнатной температуре центров окраски. В работах [3, 11] высказано предположение, что в спектре подата лития, γ -облученного при комнатной температуре, основная полоса 390 нм обусловлена центром окраски IO_3^{2-} , образующимся в результате захвата электрона пирамидальной группировкой IO_3 . Эта реакция сопровождается изменением валентного состояния ионов железа — основной примеси в кристаллах подата лития: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$. Тем самым обеспечивается локальная компенсация избыточного отрицательного заряда, что делает центр IO_3^{2-} стабильным при комнатной температуре.

Во время облучения при 77 К в спектре поглощения при дозе 10^3 Гр появляется полоса 350 нм, тогда как полоса 390 нм возникает лишь при дозе облучения, большей на порядок (рис. 3). Если образование стабильных центров окраски IO_3^{2-} протекает по реакции $IO_3 + e^- \rightarrow IO_3^{2-}$, то полосу нестабильного поглощения 350 нм можно связать с дефектом IO_3 . Такие центры окраски могут возникать как в первичных актах взаимодействия ионизирующего излучения с матрицей кристалла, так и при разложении включений иодноватой кислоты HIO_3 , которая практически всегда присутствует в кристаллах α - $LiIO_3$, выращенных из водных растворов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Пирогова Г. Н., Воронин Ю. В., Крицкая В. Е., Рябов А. И., Малов Н. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1986. Т. 22. № 1. С. 115—119.
- [2] Азаров В. В., Атрощенко Л. В., Богданова Т. И., Островская Е. М., Ходеева Н. В., Щербина Е. В. // Укр. физ. журн. 1990. Т. 32. № 8. С. 1245—1248.
- [3] Жоллыбеков Б. Р., Бектурганов К., Рез И. С. // Изв. УзССР, сер. физ.-мат. наук. 1988. № 1. С. 72—74.
- [4] Пирогова Г. Н., Воронин Ю. В., Рябов А. И., Малов Н. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1987. Т. 23. № 5. С. 477—480.
- [5] Tsuchida K., Abe R. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 40. N 1. P. 204—211.
- [6] Dieguez E., Cintas A., Hernandez P., Cabrera J. M. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 73. N 1. P. 193—195.
- [7] Бредихин В. И., Киселева Н. В., Королихин В. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1986. Т. 22. № 1. С. 112—114.
- [8] Subramanian S., Symons M. C. R., Wardale H. W. // J. Chem. Soc. A. 1970. V. 5. N 8. P. 1239—1242.
- [9] Tsuchida K., Abe R., Naito M. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 35. N 37. P. 806—809.
- [10] Стелвелс Ж. М. // Стекло и огнеупоры. 1967. Т. 21. № 4. С. 279—288.
- [11] Meilman M. L., Marov J. N., Shukov V. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 68. N 2. P. 791—795.

Институт физической химии
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
3 апреля 1991 г.